

Prednášky z Modernej fyziky

Peter Bokes, zima 2006.

Prosím, ak nájdete chyby/preklepy, dajte mi vedieť na peter.bokes@stuba.sk. Spolu s odprednášaným materiálom sa bude dokument rozrastať.

Posledná aktualizácia: 29. júna 2018

Obsah

1	Klasická fyzika koncom 19.storočia	2
1.1	Pohybové rovnice látky a poľa	2
1.1.1	Mikroskopická škála, bez vonkajšieho poľa	3
1.1.2	Mikroskopická škála so slabým vonkajším poľom (poruchou)	4
1.1.3	Makroskopická škála	6
1.2	Prepis Maxwellových a Newtonových rovníc do krajšej formy: skalárny a vektorový potenciál.	8
1.2.1	Coulombická kalibrácia	8
1.2.2	Lorentzova kalibrácia	9
1.2.3	Vyžarovanie elektromagnetických vln	10
1.3	Hamiltonove rovnice	13
2	Kvantová mechanika	15
2.1	Vlnová podstata hmoty	15
2.2	Schrödingerova rovnica (1)	16
2.2.1	Normalizácia vlnovej funkcie a stredná hodnota veličín	16
2.2.2	Periodické okrajové podmienky	17
2.2.3	Rozklad do úplného systému funkcií	18
2.2.4	Pravdepodobnosť pre hybnosť, stredná hodnota hybnosti	19
2.2.5	Schrödingerova rovnica	22
2.2.6	Všeobecné vlastnosti Schrödingerovej rovnice	24
2.2.7	Rovnica kontinuity pre pravdepodobnosť	25
2.2.8	Separácia premenných	26
2.3	Stacionárne stavy Schrödingerovej rovnice	27
2.3.1	Nekonečne hlboká potenciálová jama	27
2.3.2	Pokračovanie s nekonečne hlbokou...	29
2.3.3	Všeobecné vlastnosti stacionárnej SchR	30
2.3.4	Harmonický oscilátor	32
2.3.5	Atóm vodíka (Sféricky-symetrický potenciál)	35
2.3.6	Rotácie a operátor momentu hybnosti	38
2.3.7	Sférické harmonické funkcie	41
2.3.8	Potenciálová bariéra/jama v jednom rozmere, tunelovanie	45
2.4	Približné metódy riešenia SchR	50
2.4.1	Variačná metóda	50
2.4.2	Stacionárna poruchová metóda	52
2.4.3	Poruchová metóda pre časovo-premenné procesy	58
2.5	Kvantová mechanika mnohých častíc - základné myšlienky	59

1 Klasická fyzika koncom 19.storočia

1.1 Pohybové rovnice látky a poľa

Látku v klasickej teórii popisujeme Newtonovými rovnicami ako sústavu veľkého počtu (N) hmotných bodov

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = q_i \mathbf{e}(\mathbf{r}_i, t) + q_i \mathbf{v}_i \times \mathbf{b}(\mathbf{r}_i, t), \quad i = 1, \dots, N \quad (1)$$

kde m_i je hmotnosť i -tej častice, q_i jej náboj, $\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}$ a $\mathbf{a}_i(t) = \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}$ jej polohový vektor, vektor rýchlosti a vektor zrýchlenia. Toto predstavuje systém N diferenciálnych rovníc druhého rádu s jednoznačným riešením ak zadáme N počiatočných polôh a rýchlostí. Samozrejme, predpokladáme pri tom že poznáme elektrické a magnetické pole $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$ a $\mathbf{b}(\mathbf{r}, t)$. Tieto posledné sú na druhej strane riešeniami *mikroskopických* Maxwellových rovníc

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{b} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (4)$$

$$\nabla \times \mathbf{e} = -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} \quad (5)$$

Tieto formálne komplikovanejšie rovnice dávajú jednoznačné riešenia pre polia $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$ a $\mathbf{b}(\mathbf{r}, t)$ ak zadáme *počiatočné podmienky* pre polia v čase $t = 0$: $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t = 0)$ a $\mathbf{b}(\mathbf{r}, t = 0)$ a okrajové podmienky pre tieto polia v ľubovoľnom čase (typicky $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t), \mathbf{b}(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0$ pre $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ ak im zadáme nábojovú hustotu a prúdovú hustotu ako funkcie času. Tieto pritom môžeme získať z Newtonových rovníc hmotných častíc nasledovným spôsobom.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (6)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_i q_i \mathbf{v}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)), \quad (7)$$

kde $\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t)$ popisujú riešenia Newtonových rovníc a $\delta(\mathbf{r})$ je tzv. Diracova delta funkcia daná vlastnosťou

$$\int_{\Omega} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3 r = \begin{cases} 1 & \mathbf{r}_i \text{ sa nachádza v oblasti } \Omega \\ 0 & \mathbf{r}_i \text{ je mimo oblasti } \Omega \end{cases} \quad (8)$$

Uvážením tejto definície nám výrazy (6) a (7) evidentne dávajú nábojovú a prúdovú hustotu nakoľko napríklad

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}, t) d^3 r = N_{\Omega}, \quad (9)$$

kde N_{Ω} je počet častíc nachádzajúcich sa v objeme Ω ¹.

¹Príklady:(1) Ukážte si, že pri integrovaní takto definovanej hustoty cez objem Ω obsahujúci N častíc dostaneme tento počet častíc, tak ako sa na hustotu patrí, (2) Ak všetkých N častíc má rovnakú rýchlosť $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}$, potom sa presvedčte že platí známy vzťah $\mathbf{j} = \mathbf{v}\rho$, (3) Ukážte, že vyššie zavedená prúdová hustota spĺňa rovnicu continuity $-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{j}$, (4) Nájdite Coulombov potenciál od bodového náboja riešením Poissonovej rovnice s nábojovou hustotou $\rho(\mathbf{r}) = e\delta(\mathbf{r})$ v sférických súradniciach. Použite pri tom fakt, že vo sférických súradniciach platí pre radiálnu časť Laplaceovho operátora $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$. Rovnicu riešime priamou integráciou. Zavedenou definíciou delta-funkcie si pritom uvedomme, že pri prechode do sférických súradníc musíme použiť prepis $\delta(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r)$.

Dôležitým dôsledkom vyššie uvedenej definície delta-funkcie je nasledovná integrálna vlastnosť

$$\int dx f(x) \delta(x - x_0) dx = \int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} f(x) \delta(x - x_0) dx \quad (10)$$

$$= \int_{x_0 - \varepsilon}^{x_0 + \varepsilon} (f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)) \delta(x - x_0) dx \quad (11)$$

$$= f(x_0) + \mathcal{O}(\varepsilon^3) = f(x_0) \quad \text{pre } \varepsilon \rightarrow 0 \quad (12)$$

kde $f(x)$ je ľubovoľná diferencovateľná funkcia.

Z tohto pohľadu predstavujú rovnice (1),(2-5) systém rovníc, ktoré by sme chceli riešiť spolu. Predstavuje spolupôsobenie pohybu látky a elektromagnetického poľa - úloha ktorá popisuje prakticky každý problém súčasnej elektrotechniky - od molekulárnej elektroniky cez pracovný režim poľom riadeného tranzistora až po charakteristiky optického vlákna. Pre efektívne riešenie takéhoto diapazónu problémov je potrebné si úlohu rozdeliť na menšie kroky, ktorých pochopenie a spracovanie je prakticky možné. Budeme rozdeľovať nasledovné škály:

1. Mikroskopická škála, bez vonkajšieho poľa.
2. Mikroskopická škála so slabým vonkajším poľom (poruchou).
3. Makroskopická škála

1.1.1 Mikroskopická škála, bez vonkajšieho poľa

V tomto prípade máme na zreteli problémy viazania jednotlivých častíc látky a typicky postačí k riešeniu uváženie prvej Maxwellovej rovnice (elektrostatiky). Toto môžeme vidieť z nasledovnej rozmerovej úvahy; kým sily pôsobiace na elektrón v dôsledku elektrického poľa sú rádovo

$$f_e \sim ql \frac{\rho}{\varepsilon},$$

kde l je charakteristická vzdialenosť medzi dvoma elektrónmi, sily v dôsledku magnetického poľa sú rádovo

$$f_b \sim qvl\mu_0 j \sim qlv^2\mu_0\rho,$$

kde v je charakteristická rýchlosť, a teda pre ich pomer je

$$\frac{f_b}{f_e} \sim \mu_0\varepsilon_0 v^2 = \frac{v^2}{c^2}.$$

Keďže typické atomárne rýchlosti elektrónov sú $\sim 10^5 \text{ms}^{-1}$ je $f_b/f_e \sim 10^{-7}$ a na začiatok môžeme tieto sily zanedbať. Neskôr sa dajú jednoducho zarátať tzv. poruchovým výpočtom ak je takáto presnosť potrebná.

Naša úloha predstavuje nájsť rovnovážny stav charakterizovaný nábojovou hustotou $\rho^0(\mathbf{r})$, nachádzajúci sa v mikroskopickom rovnovážnom poli $e^0(\mathbf{r})$ danom rovnicou (2). Ich typická veľkosť je rádovo $\sim 10^{10} \text{V/m}$ a v priestore prudko oscilujú na atomárnych rozmeroch. Výpočet takejto (self-konzistentnej) hustoty musí byť adresovaný kvantovou mechanikou, akýkoľvek pokus o klasický prístup havaruje. Pre dostatočne ťažké jadrá (napr. zlato) je dokonca nevyhnutný relativistický kvantovo-mechanický popis pretože rýchlosti elektrónov v tesnej blízkosti ťažkých jadier môžu ľahko nadobúdať i relativistické hodnoty. Prirodzene, v tomto prípade treba prehodnotiť aj vyššie spomenuté zanedbanie magnetického poľa.

Dôležitou vlastnosťou rovnovážneho mikroskopického poľa je, že hoci je silné, je zároveň prudko oscilujúce (od atómu k atómu). Ak sa snažíme takéto polia makroskopicky merať, naše sondy typicky

zaberajú 10^9 atómov a viac a preto nami merané polia zodpovedajú poliam spriemereným cez dostatočne veľký objem Ω_r v okolí miesta \mathbf{r} ²

$$\mathbf{E}^0(\mathbf{r}, t) = \langle e^0(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\Omega_r} \int_{\Omega_r} d^3r' e^0(\mathbf{r} + \mathbf{r}'). \quad (13)$$

V rovnováhe je látka celkovo neutrálna a preto sú tieto rovnovážne ustrednené polia nulové, t.j.

$$\mathbf{E}^0 = 0. \quad (14)$$

1.1.2 Mikroskopická škála so slabým vonkajším pol'om (poruchou)

Často nás zaujíma ako sa správa látka ak je vložená do elektromagnetického pol'a. Táto úloha zahŕňa nie len statickú odozvu na stacionárne polia (napr. polarizácia látky alebo tok elektrického prúdu v elektrostatickom poli) ale aj optickú odrazivosť či absorpciu. Pre teoretický popis možno túto skupinu problémov formulovať nasledovne.

Predpokladajme, že vzdialené externé zdroje $\rho^{ext}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}^{ext}(\mathbf{r}, t)$ (slovom “externé” prízvukujeme ten fakt, že nábojové a prúdové hustoty sú predpísané funkcie času a priestoru niekde mimo našej skúmanej látky a nepozerala sa na ne ako na dynamické veličiny, ako v prípade nábojovej a prúdovej hustoty v skúmanej látke) sú zapnuté v čase $t = 0$, aká bude odozva nami skúmaného systému?

V dôsledku externých zdrojov sa celkové pole zmení $e^0(\mathbf{r}) \rightarrow e^0(\mathbf{r}) + \delta e(\mathbf{r}, t)$ a $\mathbf{b}^0(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{b}^0(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{b}(\mathbf{r}, t)$. Z linearity Maxwellových rovníc ľahko dostaneme že zmeny polí $\delta e(\mathbf{r}, t)$ a $\delta \mathbf{b}(\mathbf{r}, t)$ budú tiež spĺňať Maxwellove rovnice

$$\nabla \cdot \delta e = \frac{\delta \rho + \rho^{ext}}{\epsilon_0}, \quad (15)$$

$$\nabla \times \delta \mathbf{b} = \mu_0(\delta \mathbf{j} + \mathbf{j}^{ext}) + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \delta e}{\partial t}, \quad (16)$$

$$\nabla \cdot \delta \mathbf{b} = 0, \quad (17)$$

$$\nabla \times \delta e = -\frac{\partial \delta \mathbf{b}}{\partial t}. \quad (18)$$

P.B. Aby som to veľmi nenaťahoval, tak asi tu skočím na rovnice (22), (23) napísané priamo pre ustrednené veličiny a potom rovno napíšem makroskopické rovnice (33)-(36) a tam môžem pokračovať. Za predpokladu že tieto zmeny sú dostatočne malé (t.j. napr. $\delta e(\mathbf{r}, t) \ll$

²Cvičenie: Spriemerovanie v 1D modeli kryštalickej látky. Predstavme si že mikroskopická hustota má tvar

$$\rho(x) = \sum_n e \delta(x - na) - e/a,$$

kde $-e/a$ predstavuje homogénnu hustotu delokalizovaných elektrónov a delta funkcie reprezentujú náboj lokalizovaných jadier. a je vzdialenosť medzi dvomi “atómami”. Spriemerovanie možno previesť pomocou funkcie

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l} e^{-x^2/l^2}, \int dx F(x) = 1$$

Táto reprezentuje meracie makroskopické zariadenie, ktoré spriemeruje hustotu na rozmeroch $\sim l$, pričom vzdialenejšie príspevky majú slabšiu váhu (Gausián klesá k nule). Prirodzene, l zodpovedá v 3D v texte spomenutému objemu $\Omega_r \sim l^3$. Spriemerovanú (makroskopickú) hustotu pomocou $F(x)$ dostaneme ako

$$\langle \rho(x) \rangle = \int dx' \rho(x - x') F(x')$$

Presvedčte sa, že spriemerená hustota je, až na malé fluktuácie, nulová ak $l \gg a$. Ako by ste zovšeobecnil tento príklad pre diskusiu ustrednenia elektrického pol'a?

$e^0(\mathbf{r})$) bude časový vývoj nábojovej $\delta\rho(\mathbf{r},t)$ a prúdovej hustoty $\delta\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$ pre $t > 0$ lineárne závislý od zmien polí. Časový vývoj, získateľný priamym riešením Newtonových rovníc, môžeme formálne vyjadriť pomocou tzv. *funkcií lineárnej odozvy*

$$\delta\rho(\mathbf{r},t) = \int d^3r' \int_{-\infty}^t dt' (\chi_{\rho,e}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t-t') \cdot \delta\mathbf{e}(\mathbf{r}',t') + \chi_{\rho,b}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t-t') \cdot \delta\mathbf{b}(\mathbf{r}',t')) \quad (19)$$

$$\delta\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \int d^3r' \int_{-\infty}^t dt' \left(\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t-t') \cdot \delta\mathbf{e}(\mathbf{r}',t') + \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\chi}}_{j,b}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t-t') \cdot \delta\mathbf{b}(\mathbf{r}',t') \right) \quad (20)$$

Jednotlivé funkcie odozvy nie sú úplne nezávislé - spája ich rovnica kontinuity pre elektrický náboj

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho(\mathbf{r},t) = -\nabla \cdot \delta\mathbf{j}(\mathbf{r},t), \quad (21)$$

takže napríklad $\chi_{\rho,e}$ a $\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t-t')$ spĺňajú identitu

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi_{\rho,e}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t) = -\nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r},\mathbf{r}';t) \quad (22)$$

Použitím rovníc (19,20) pre Maxwellove rovnice (15-18) dostávame úplný systém rovníc pre časovo závislé polia $\delta\mathbf{e}(\mathbf{r},t)$ a $\delta\mathbf{b}(\mathbf{r},t)$, pričom dynamika častíc (v tomto prípade Newtonove rovnice) vstupujú iba implicitne do výpočtu funkcií lineárnej odozvy. Toto ale nie je formulácia, ktorá vedie ku veličinám tradične používaným v makroskopickej elektrodynamike. V nej sa zavádzajú veličiny ako polarizácia $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ či magnetizácia $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$. Ukážeme, ako tieto súvisia z funkciami odozvy zavedenými vyššie.

Začnime s polarizáciou. Jej najvšeobecnejšia definícia je motivovaná priamo rovnicou kontinuity (21) z ktorej vidíme že mikroskopickú zmenu v hustote možno získať ako

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho(\mathbf{r},t) = -\nabla \cdot \delta\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = -\nabla \cdot \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\mathbf{r},t), \quad (23)$$

kde sme zaviedli mikroskopickú polarizáciu $\mathcal{P}(\mathbf{r},t)$ vzt'ahom

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\mathbf{r},t) = \delta\mathbf{j}(\mathbf{r},t) - \nabla \times \mathcal{M}(\mathbf{r},t), \quad (24)$$

kde \mathcal{M} je zatiaľ ľubovoľná vektorová funkcia (lebo $\nabla \cdot (\nabla \times \mathcal{M}) = 0$ vždy). Formálne, rovnice (23) a (24) nám napomôžu zbaviť sa mikroskopickej nábojovej a prúdovej hustoty

$$\delta\rho = -\nabla \cdot \mathcal{P}, \quad (25)$$

$$\delta\mathbf{j} = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\mathbf{r},t) + \nabla \times \mathcal{M}(\mathbf{r},t), \quad (26)$$

na úkor zavedenia dvoch nových veličín - mikroskopickej polarizácie a magnetizácie. Samotné vzt'ahy (23) a (24) nám ale neurčujú tieto dve veličiny jednoznačne, nakoľko zavedenie nových

$$\mathcal{P}' = \mathcal{P} + \nabla \times \mathbf{F} \quad (27)$$

$$\mathcal{M}' = \mathcal{M} - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{F} \quad (28)$$

vedie na identické hustoty náboja a prúdu. Túto ľubovôľu možno odstrániť zavedením špeciálnej voľby zodpovedajúcej v jednoduchých limitných prípadoch objemovej hustote elektrických a magnetických dipólov, známych zo základného kurzu fyziky.

Táto voľba je formálne založená na rozdelení vektorového prúdového poľa na jeho rotačnú a nerotačnú časť³:

$$\delta \mathbf{j} = \delta \mathbf{j}_{\parallel} + \delta \mathbf{j}_{\perp}, \quad \nabla \times \delta \mathbf{j}_{\parallel} = 0, \quad \nabla \cdot \delta \mathbf{j}_{\perp} = 0 \quad (29)$$

a identifikáciou polarizácie s nerotačnou a magnetizácie s rotačnou zložkou:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \delta \mathbf{j}_{\parallel}(\mathbf{r}, t), \quad \nabla \times \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (30)$$

$$\nabla \times \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) = \delta \mathbf{j}_{\perp}(\mathbf{r}, t) \quad (31)$$

Posledné dve rovnice predstavujú definície polarizácie a magnetizácie. Všimnime si, že polarizácia je definovaná až na časovo nezávislú funkciu, t.j. zmysel má pýtať sa iba na zmenu polarizácie látky pri zmene jej stavu. Toto pozorovanie bolo jasne formulované až v 90 rokoch 20-teho storočia v rámci modernej teórie polarizácie. Fyzikálny zmysel takto definovanej polarizácie je jasný - ide o mieru celkového pretečeného prúdu cez dané miesto. Magnetizácia na druhej strane pochádza od rotujúcej časti prúdovej hustoty - opäť pozorovanie známe zo základného kurzu fyziky. Aby jej definícia bola jednoznačná treba ešte pridať podmienku $\nabla \cdot \mathcal{M} = 0$.

1.1.3 Makroskopická škála

Substitúciou definičných vzťahov (24) do Maxwellových rovníc (15-18) a ustrednením makroskopicky malý no mikroskopicky veľký objem Ω_r v okolí všetkých bodov r

$$\langle f(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{\Omega_r} \int_{\Omega_r} d^3 r' f(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \quad (32)$$

s uvážením že poradie spriemerovania a derivovania možno zameniť, t.j. napr.

$$\langle \nabla f(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{\Omega_r} \int_{\Omega_r} d^3 r' \nabla_{r'} f(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \quad (33)$$

$$= \frac{1}{\Omega_r} \int_{\Omega_r} d^3 r' \nabla_r f(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \quad (34)$$

$$= \nabla \langle f(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (35)$$

dostávame *makroskopické Maxwellove rovnice*

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho^{ext}, \quad \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (36)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}^{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (37)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (38)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (39)$$

pričom sme zaviedli nasledovné ustrednené (makroskopické) veličiny

$$\mathbf{E} = \langle \mathbf{e}^0 + \delta \mathbf{e} \rangle = \langle \delta \mathbf{e} \rangle \quad (40)$$

$$\mathbf{B} = \langle \mathbf{b}^0 + \delta \mathbf{b} \rangle = \langle \delta \mathbf{b} \rangle \quad (41)$$

$$\mathbf{P} = \langle \mathcal{P} \rangle, \quad \mathbf{M} = \langle \mathcal{M} \rangle. \quad (42)$$

³Cvičenie: Uvážením, že prúdová hustota mimo látky musí byť nulová sa presvedčte, že takéto rozdelenie je jednoznačné.

Ustrednením mikroskopickej polarizácie a magnetizácie teda konečne dostávame polarizáciu a magnetizáciu, s ktorými sa pracuje v makroskopickej elektrodynamike. Aby bol systém rovníc (36)-(39) úplný, treba nájsť vzťahy medzi polarizáciou, magnetizáciou a poliami \mathbf{E} a \mathbf{B} . Tieto možno získať kombináciou definičných vzťahov (30) a (31) s rovnicami lineárnej odozvy pre prúdovú hustotu (20). V konečnom výsledku, uvažovaním množstva zjednodušujúcich predpokladov, prídeme ku lineárnym vzťahom⁴

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \alpha(\mathbf{r}, t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t'), \quad (43)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \kappa(\mathbf{r}, t - t') \mathbf{B}(\mathbf{r}, t') \quad (44)$$

platiacim ale iba v typických prípadoch. Všimnime si napríklad, že pôvodne priestorovo nelokálny vzťah medzi mikroskopickou prúdovou hustotou a elektrickým poľom prešiel na priestorovo lokálny vzťah medzi polarizáciou a ustredneným elektrickým poľom. Tento prechod, hoci typický pre bežné materiály pri bežných teplotách, nenastáva ak sledujeme systémy so silne prejavujúcimi sa kvantovo-mechanickými javmi, ako sa to stáva pri veľmi nízkych teplotách.

Takto zavedená polarizácia súhlasí aj s jej zavedením pomocou objemovej hustoty dipólového momentu, ako je to robené v úvodných kurzoch elektriny a magnetizmu. Začneme z mikroskopickej rovnice, definujúcej dipólový moment na jednotku objemu pre N častíc nachádzajúcich sa v malom objeme dV lokalizovanom v mieste \mathbf{r} ,

$$\mathbf{P}'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{dV} \sum_i^N \mathbf{r}_i(t) q_i \quad (45)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{dV} \sum_i^N \mathbf{v}_i(t) q_i = \langle \delta \mathbf{j} \rangle \quad (46)$$

čo je totožné s vyššie použitou rovnicou, pokiaľ je mikroskopická prúdová hustota bez rotácie (t.j. potom $\mathbf{P}' = \mathbf{P}$).

Podobne sa dá ukázať že

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\Omega_r} \int d^3 r' \mathcal{M}(\mathbf{r}') = \frac{1}{2} \int_{\Omega_r} d^3 r' \mathbf{r}' \times \mathbf{j}_{\perp}(\mathbf{r}') \quad (47)$$

a teda že \mathbf{M} zodpovedá objemovej hustote magnetického momentu v látke.⁵

Na konci 19-teho storočia bolo na základe klasických výpočtov jasné, že klasické odvádzanie materiálových vzťahov (43), (44) alebo ich mikroskopických ekvivalentov (19), (20) pokrívajú, ba niekedy až havaruje. Napríklad, tzv. Bohr-van Leeuwenov teorém ukazuje, že v rámci klasickej fyziky diamagnetizmus ani paramagnetizmus, t.j. $\kappa \neq 0$ v (44) nemôže existovať. Experimentálne merania polarizovateľnosti $\alpha(\omega)$ (dielektrickej relatívnej permitivity $\epsilon_r(\omega) = 1 + \alpha(\omega)/\epsilon_0$) v optickej oblasti mali komplikovanú štruktúru lokálnych maxím a miním, Drudeho teória pracovala s modelom elektrónov viazaných na jadrá harmonickým potenciálom ktorého tuhosť mala nejasný pôvod. Navrch, klasicky mali tieto viazané elektróny kontinuálne vyžarovať a padať pri tom na jadro. Vyriešenie všetkých problémov poskytla až kvantová teória a v niektorých prípadoch aj uvažovanie špeciálnej teórie relativity. Samotné Maxwellove rovnice však pracovali spoľahlivo, ak sa materiálne vzťahy, ako je napríklad rovnica (43), našli fenomenologicky z experimentov. Hlavným podozrivým boli teda Newtonove pohybové rovnice vedúce ku chybným funkciám lineárnej odozvy.

⁴Cvičenie: nájdite tvar týchto vzťahov vo frekvenčnom obraze, t.j. preved'te Fourierovou transformáciou vzhľadom na čas.

⁵Cvičenie: ukážte, že pre prípad prúdu tečúceho po kružnici sa posledný výraz v (47) redukuje na magnetický moment slučky, $m = IS$ kde I je celkový prúd a S je plocha slučky.

1.2 Prepis Maxwellových a Newtonových rovníc do krajšej formy: skalárny a vektorový potenciál.

Maxwellove rovnice, hoci mimoriadne užitočné pre inžinierske aplikácie, sú zbytočne komplikované akonáhle sa chceme zaoberať dynamikou (mnohých) častíc na mikroskopickú úroveň. Všimnime si, že hoci zdrojmi elektromagnetického poľa je nábojová a prúdová hustota, t.j. jedno skalárne a jedno vektorové pole, Maxwellove rovnice nám dávajú dve vektorové polia a teda by sa mohlo zdať, že je tam istá redundancia. Toto je naozaj tak. Veličiny, ktoré sú ekonomickejšie práve v tomto zmysle a pritom rovnako dobre popisujú elektromagnetické pole sú skalárny a vektorový potenciál - $\phi(\mathbf{r}, t)$ a $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ - zavádzané vzťahmi⁶,

$$\mathbf{e}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (48)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (49)$$

ktorými dosiahneme automatické splnenie dvoch z Maxwellových rovníc: (4) a (5). Takáto substitúcia nijako neobmedzuje počet riešení pre polia \mathbf{e} a \mathbf{b} , naopak, viaceré kombinácie polí ϕ a \mathbf{A} vedú k rovnakým elektromagnetickým poliam. Konkrétne nasledovná *kalibračná* (gauge) transformácia s ľubovoľnou skalárnou funkciou $f(\mathbf{r}, t)$,

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad (50)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (51)$$

nemení tvar elektromagnetického poľa⁷. Táto vlastnosť potenciálov sa elegantne využíva vyberaním takej voľby (kalibrácie), aby rovnice boli čo najjednoduchšie, ako si hneď ukážeme.

Prvé dve Maxwellove rovnice (2) a (3) nám dajú rovnice, ktoré musia potenciály spĺňať:

$$-\Delta\phi - \frac{\partial}{\partial t}\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (52)$$

$$-\Delta\mathbf{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} + \nabla\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{A}\right) = \mu_0\mathbf{j}. \quad (53)$$

Tieto rovnice sa dajú zjednodušiť ak sa rozhodneme vziať konkrétnu *kalibráciu*. Najužitočnejšie sa ukázali byť tri: Coulombická, Lorentzova a jedna bez názvu ktorej sa budeme venovať iba v rámci cvičenia⁸

1.2.1 Coulombická kalibrácia

Coulombickú kalibráciu definujeme podmienkou

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (54)$$

V prípade ak pracujeme v inej kalibrácii \mathbf{A}' , prechod ku Coulombickej môžeme previesť kalibračnou transformáciou (50), (51) použitím $f(\mathbf{r}, t)$ pre ktorú platí

$$\Delta f = \nabla \cdot \mathbf{A}'$$

⁶Tieto budeme zavádzať iba v rámci mikroskopických Maxwellových rovníc no napriek tomu vektorový potenciál budeme označovať veľkým tlačným písmenom, aby sme sa pridržiali štandardnej konvencie.

⁷Cvičenie: ukážte, že homogénne statické magnetické pole v smere osi z môžeme reprezentovať vektorovým potenciálom $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = Bx\mathbf{j}$ ale aj potenciálom $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{B}{2}(x\mathbf{j} - y\mathbf{i})$ kde $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$. Aká kalibračná funkcia $f(\mathbf{r})$ ich spája?

⁸Cvičenie: Nájdite kalibračnú transformáciu, ktorá prevedie Coulombickú kalibráciu na kalibráciu v ktorej je $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$. Aký má zmysel rozklad vektorového potenciálu na rotačnú a nerotačnú časť v tejto kalibrácii? Táto kalibrácia je výhodná v teórii lineárnej odozvy, kde stačí hľadať jedinou funkciou lineárnej odozvy - a to odozvu prúdovej hustoty na ľubovoľný vektorový potenciál.

ako sa ľahko presvedčíme substitúciou kalibračnej transformácii do podmienky (54).

Uvážením podmienky (54) tiež ľahko nájdeme pohybové rovnice, ktoré musia spĺňať potenciály v tvare

$$-\Delta\phi = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (55)$$

$$-\Delta\mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mu_0 \mathbf{j}_\perp. \quad (56)$$

Toto predstavuje nesmierne zjednodušenie oproti plným Maxwellovým rovniciam! Prvá rovnica predstavuje obyčajnú Poissonovu rovnicu - teraz platnú i pre ľubovoľné časovo závislé hustoty. Toto je mimoriadne dôležité pozorovanie, nakoľko práve toto sa používa v drvivej väčšine problémov kvantovej teórie popisu tuhých látok. Jej (partikulárne) riešenie nájdeme triviálnou analógiou rovnice (55) z Poissonovou rovnicou v elektrostatike vedúcej ku Coulombickému potenciálu

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (57)$$

Druhá rovnica je komplikovanejšia⁹, no substitúciou sa môžeme presvedčiť že partikulárne riešenie má tvar

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3r' \frac{\mathbf{j}_\perp(\mathbf{r}', t_r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad t_r = t - \frac{1}{c} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (58)$$

Fyzikálny zmysel *retardovaného času* t_r je ten, že vektorový potenciál v mieste \mathbf{r} a čase t je determinovaný (bezdivergenčnou, t.j. rotačnou) časťou prúdovej hustoty v mieste \mathbf{r} v skoršom čase t_r , pričom rozdiel týchto časov je práve interval potrebný pre svetlo (elektromagnetický signál) na prekonanie vzdialenosti $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Podrobná analýza ukazuje, že práve táto zložka elektromagnetického poľa je zodpovedná za existenciu elektromagnetického vyžarovania časovo premennou prúdovou hustotou¹⁰. Pre krátkosť času sa klasickou teóriou vyžarovania nebudeme zaoberať, hoci ide o veľmi peknú a aj prakticky dôležitú oblasť elektromagnetizmu. Motivovaným študentom odporúčam monografiu od Heitlera[1] alebo Jacksona[2], stručná a jasná diskusia sa dá nájsť aj v úvodnej kapitole knihy od Sakurai-a[3].

1.2.2 Lorentzova kalibrácia

Lorentzova kalibrácia je zaujímavá najmä z dôvodov špeciálnej teórie relativity. Pohl'adom na všeobecne platné pohybové rovnice potenciálov vidíme, že ak zvolíme takú kalibráciu že bude identicky platiť tzv. Lorentzova podmienka

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (59)$$

docielime peknú symetriu pohybových rovníc pre oba potenciály

$$-\Delta\phi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (60)$$

$$-\Delta\mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mu_0 \mathbf{j}. \quad (61)$$

⁹Konstruktívny postup nájdenia riešenia vyžaduje zavedenie Greenovej funkcie pre túto rovnicu, použitie Fourierovej transformácie vzhľadom na čas a priestor a použitie vety o rezíduách pri spätnej transformácii

¹⁰Presnejšie len jej rotačnou časťou. S touto sme sa už stretli pri definícii magnetizácie. Všimnime si zdanlivý paradox, že polarizácia nevedie ku vyžarovaniu, hoci dobre poznáme pojmy ako dipólové žiarenie antény. Toto súvisí s faktom, že v prípade antény ide nie o objemovú hustotu dipólov, ale o jeden konečný dipól. Dá sa ukázať, že časovo premenný lokalizovaný dipól má aj rotačnú zložku prúdovej hustoty ktorá ho tvorí.

V tejto kalibrácii sú vektorový aj skalárny potenciál retardované, ako ľahko nahliadneme pomocou analógie s rovnicou (56) a jej riešením (58) a teda nemožno jednoznačne určiť pôvodcu vyžarovania. Cenou za peknú symetriu rovníc je strata triviálneho rozšírenia elektrostatického potenciálu na časovo závislý potenciál splňajúci Poissonovu rovnicu ako aj jasná separácia rotačnej časti prúdovej hustoty.

1.2.3 Vyžarovanie elektromagnetických vln

- Budeme hľadať riešenie polí vo voľnom priestore pričom zdrojom bude priestorovo lokalizovaná nábojová a prúdová hustota (obrázok s označením polohových vektorov nábojov a miesta kde hľadáme pole). Riešiť budeme v Coulombickej kalibrácii.
- Prejdime Fourierovou transformáciou od času ku frekvencii ω , t.j. $\mathbf{A}(t) \rightarrow \mathbf{A}(\omega)$ tak že

$$\mathbf{A}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\omega) \quad (62)$$

$$\mathbf{A}(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \mathbf{A}(t) \quad (63)$$

Ako je ľahko vidieť, podobne ako pri Fourierových radoch, aj tu máme pravidlo, že časová derivácia funkcie zodpovedá násobeniu s $-i\omega$ (iba ak funkcia $\mathbf{A}(t) \rightarrow 0$ pre $t \rightarrow \pm\infty$).

Alternatívne, a asi pre študentov prijateľnejšie, možno pre periodické deje zaviesť rozvoj do Fourierovho radu.

- Transformácia rovnice pre vektorový potenciál

$$\Delta \mathbf{A} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{j}_\perp(\mathbf{r}, \omega) \quad (64)$$

- Pozorovanie 1 - stačí vyriešiť pre jednu zložku (skalárna rovnica), zaved' me $A_x(\mathbf{r}, \omega) = \phi(\mathbf{r}, \omega)$, pravú stranu $f(\mathbf{r}, \omega)$, a veľkosť vlnového vektora $k = \frac{\omega}{c}$ t.j.

$$\Delta \phi + k^2 \phi = -f. \quad (65)$$

- Pozorovanie 2 - ak budeme poznať riešenie $\phi = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ pre rovnicu

$$\Delta G + k^2 G = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (66)$$

potom riešenie rovnice s pravou stranou bude

$$\phi(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) f(\mathbf{r}'; \omega) \quad (67)$$

(t.j. lineárna kombinácia riešení s delta-funkciou na pravej strane) Riešenie rovníc s delta-funkciou na pravej strane nazývame Greenové funkcie danej rovnice.

- Presvedčíme sa že

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (68)$$

teda riešenie (65) je

$$\phi(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \frac{f(\mathbf{r}', \omega) e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (69)$$

a teda nakoniec

- riešenie (64) je

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \frac{\mathbf{j}_\perp(\mathbf{r}', \omega) e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (70)$$

Spätnou Fourierovou transformáciou k času dostaneme retardovaný potenciál (58).

- zostaneme v frekvenčnom obraze. Pre $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ veľmi veľké a $|\mathbf{r}'|$ malé môžeme písať

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx r - \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}' + \dots \quad (71)$$

$$1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx 1/r \quad (72)$$

$$e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \approx e^{ikr} e^{-k\frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{r}'} = e^{ikr} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (73)$$

potom pre pole na veľkých vzdialenostiach dostaneme

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' \mathbf{j}_\perp(\mathbf{r}', \omega) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (74)$$

- Objavujeme 3D Fourierovu transformáciu vzhľadom na priestor $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{k}$

$$\mathbf{j}_\perp(\mathbf{k}, \omega) = \int d^3 r' \mathbf{j}_\perp(\mathbf{r}', \omega) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (75)$$

$$\mathbf{j}_\perp(\mathbf{r}, \omega) = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{j}_\perp(\mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (76)$$

Podobne ako k časovej derivácii patrí násobenie s ω tak v 3D FT platí

$$\nabla \times \rightarrow i\mathbf{k} \times \quad (77)$$

$$\nabla \cdot \rightarrow i\mathbf{k} \cdot \quad (78)$$

preto

$$\mathbf{j}_\perp(\mathbf{k}, \omega) = -\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{j}(\mathbf{n}, \omega)) = \mathbf{j} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}), \quad (79)$$

kde $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ je jednotkový vektor v smere \mathbf{k} . Vidíme, že rotačnú časť prúdovej hustoty vyjadríme obyčajným vektorovým násobením.

- Pre získanie elektrického a magnetického pola použijeme vzťahy (48) a (49) pritom ale uvažíme, že priestorové derivovanie menovateľa v $1/r$ vedie ku členom $\sim 1/r^2$ a teda sú na veľkých vzdialenostiach zanedbateľné (neskôr uvidíme že tieto nevedú ku vyžarovaniu energie) Dostaneme

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} i\mathbf{k} \times \mathbf{j} \quad (80)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \mathbf{n} \times (\mathbf{j} \times \mathbf{n}) = -c\mathbf{n} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \quad (81)$$

Posledná rovnosť je vlastnosť známa z TEIII pre rovinné elektromagnetické vlny.

- Poyntingov vektor hovorí o toku energii jednotkovou plochou. Tu máme (násobenie a preto musíme písať v čase a nie frekvencii)

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}/\mu_0 = -\frac{c}{\mu_0} (\mathbf{n} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} \quad (82)$$

$$= \frac{c}{\mu_0} (\mathbf{n}B^2 - \mathbf{B}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{B})) \quad (83)$$

Pre celkovú vyžiarenú energiu v smere \mathbf{n} dostaneme

$$\bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{n} \quad (84)$$

$$= \frac{c}{\mu_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} |\mathbf{B}|^2 \quad (85)$$

- Dipólové žiarenie. Prúdovú hustotu vezmeme v tvare ($d \ll 1/k$)

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) = \int d^3r z_0 I(\omega) \delta(x) \delta(y) (\theta(z+d/2) - \theta(z-d/2)) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx z_0 I(\omega) d$$

kde z_0 je jednotkový vektor v smere osi z . Cez periódu ($T = 2\pi/\omega$) ustrednený Poyntingov vektor v smere \mathbf{n}

$$\bar{\mathbf{S}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{E}^* \times \mathbf{B}) \quad (86)$$

$$= \frac{c}{2\mu_0} \mathbf{n} \frac{\mu_0^2}{16\pi^2} \frac{k^2 I^2 d^2 \sin^2(\theta)}{r^2} \quad (87)$$

a preintegrovaním cez sféru dostaneme celkový vyžiarený výkon P

$$P = \int dA \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) = \frac{I^2 k^2 d^2}{12\pi} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = \frac{I^2 \pi}{3} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \left(\frac{d}{\lambda}\right)^2 \quad (88)$$

$\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \approx 377\Omega$ je impedancia vákua.

- Pre oscilujúci náboj (vid aj Feynmann, Vol. 1, kap. 32) $z(t)$ je prúd

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) = \int d^3r z_0 q \dot{z} \delta(x) \delta(y) \delta(z - z(t)) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx z_0 q \dot{z}(t)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) = -i\omega z(\omega) z_0$$

a pre celkový vyžiarený výkon nájdeme

$$P = \frac{q^2 \omega^4 z(\omega)^2}{12\pi c^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (89)$$

Ak je náboj budený vonkajším poľom $\mathbf{E}(t) = z_0 E_0 e^{-i\omega t}$ potom odozva oscilátora bude

$$z(\omega) = \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)},$$

kde ω_0 je vlastná frekvencia oscilátora, m je jeho hmotnosť. Rozptýlený výkon bude teda (Thomsonov rozptyl, dôvod pre modrú oblohu a červené slnko pri západe lebo $\omega_0 \ll \omega$ v optickej oblasti.)

$$P = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \frac{8\pi}{3} \frac{q^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 c^4} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2} \quad (90)$$

1.3 Hamiltonove rovnice

Je síce pekné, že sa nám podarilo zjednodušiť Maxwellove rovnice no kým do Newtonových rovníc vstupujú polia e a b , príliš veľa práce sme si neušetrili. Pokúsme sa preto upraviť Newtonove pohybové rovnice tak, aby v nich namiesto elektrického a magnetického poľa vystupovali potenciály.

Uvažujme jednu časticu s hmotnosťou m a nábojom q . Jej Newtonova rovnica pre všeobecný prípad časovo premenlivých polí má tvar

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{e} + q\mathbf{v} \times \mathbf{b}. \quad (91)$$

tieto upravíme použitím vzťahov (48) a (49) nasledovne:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(-\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}) + q\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}) \quad (92)$$

$$= q(-\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}) + q(\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A}) \quad (93)$$

$$= -\nabla(q\phi - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - q \frac{d\mathbf{A}}{dt}, \quad (94)$$

kde sme použili vzťah pre úplnú deriváciu¹¹

$$\frac{d\mathbf{A}(\mathbf{r}(t), t)}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}(t), t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}(t), t) \quad (95)$$

Na tomto mieste by sme mohli skončiť pretože sa nám podarilo nájsť pohybové rovnice využívajúce iba potenciály. My však zavedieme ešte pár nových pojmov, ktoré budú centrálné pre výklad kvantovej mechaniky v neskorších prednáškach.

Z vyššie uvedenej rovnice (94) sa nám núka zaviesť novú veličinu¹²

$$\mathbf{p}(t) = m\mathbf{v}(t) + q\mathbf{A}(\mathbf{r}(t), t) \quad (96)$$

nazývanú *zovšeobecnená hybnosť*, použitím ktorej dostaneme

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla(q\phi - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}). \quad (97)$$

ktorej hneď prvá vlastnosť nám ozrejmuje jej zmysel - pre elektromagnetické potenciály nezávisiac-e od absolútnej polohy v priestore r sa táto veličina v čase nemení, t.j. sa zachováva, tak ako sme zvyknutý pre zvyčajnú hybnosť.

Pomocou definičnej rovnice (96) sa možno zbaviť rýchlosti v pohybovej rovnici (97), treba pritom dať pozor na fakt, že operátor ∇ v (97) neoperuje na \mathbf{v} a teda ani na vektorový potenciál vstupujúci na toto miesto prostredníctvom (96). Ako výsledok dostávame

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla(q\phi - \frac{q}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A}) + \frac{q^2}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{A} \quad (98)$$

$$= -\nabla \left(\frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} + q\phi \right) \quad (99)$$

Výraz pod operátorom nabla sa nazýva *Hamiltonovou funkciou*¹³

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} + q\phi(\mathbf{r}, t) \quad (100)$$

¹¹Úplná derivácia, nazývaná aj hydrodynamická derivácia, má zmysel zmeny poľa a v čase ako ju vníma častica pohybujúca sa po dráhe $\mathbf{r}(t)$. V protiklade k tomu stojí parciálna derivácia $\frac{\partial}{\partial t}$, ktorá hovorí ako sa mení pole v čase na fixovanom mieste \mathbf{r} .

¹²Všimnime si, že *zovšeobecnená hybnosť* sa mení pre zmene kalibrácie poľa!

¹³Tak ako *hybnosť*, ani *Hamiltonova funkcia* nie je nemenná vzhľadom na zmenu kalibrácie!

príčom ju vždy budeme chápať ako funkciu polohy a zovšeobecnenej hybnosti (častice) a času. Rýchlosť častice môžeme z Hamiltonovej funkcie získať derivovaním podľa hybnosti pričom poloha bude konštantná

$$\nabla_{\mathbf{p}}H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{m} = \mathbf{v}, \quad (101)$$

kde sme použili definičný predpis (96). Vidíme, že pomocou Hamiltonovej funkcie (100) môžeme pohybové rovnice častice vo všeobecnom elektromagnetickom poli napísať vo veľmi elegantnom tvare¹⁴

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}}H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (102)$$

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}}H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (103)$$

Fyzikálny zmysel Hamiltonovej funkcie nájdeme, ak budeme uvažovať jej celkovú zmenu v čase pozdĺž trajektórie častice

$$\frac{dH}{dt} = \nabla_{\mathbf{r}}H \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \nabla_{\mathbf{p}}H \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{d\mathbf{p}}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (104)$$

Prvé pozorovanie - ak je elektromagnetické pole v čase nemenné, bude pozdĺž trajektórie nemenná aj Hamiltonova funkcia. Presne takto sa v mechanike chová energia - zachováva sa.

Toto podozrenie - že Hamiltonova funkcia zodpovedá energii častice - si potvrdíme ak uvažujeme aj časovo premenlivé polia.

$$\frac{dH}{dt} = -q\mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial t} = q\mathbf{v} \cdot (\mathbf{e} + \nabla\phi) + q \frac{\partial \phi}{\partial t} = q\mathbf{v} \cdot \mathbf{e} + q \frac{d\phi}{dt} \quad (105)$$

Idúc späť ku totálnej derivácii Hamiltonovej funkcie, a integrujúc ju pozdĺž nejakej konkrétnej trajektórie dostaneme

$$\frac{dH}{dt} = q\mathbf{v} \cdot \mathbf{e} + q \frac{d\phi}{dt}, \quad \Big| \int_1^2 dt \quad (106)$$

$$\Delta H = H(\mathbf{r}(t_2), \mathbf{p}(t_2), t_2) - H(\mathbf{r}(t_1), \mathbf{p}(t_1), t_1) = q \int_1^2 dt \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}(t), t) + q\Delta\phi, \quad (107)$$

čo nám hovorí že zmena energie častice sa rovná súčtu zmeny jej kinetickej energie ($q \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}$) a zmeny potenciálnej energie medzi koncovými bodmi ($\Delta\phi$)¹⁵.

Najmä z hľadiska neskoršieho súvisu s kvantovou teóriou je zaujímavé uvažovať časovú zmenu ľubovolnej vlastnosti častice, $f(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, získateľnej na základe znalosti jej polohy \mathbf{r} a hybnosti \mathbf{p} (Např. jej kinetická energia $E_K = \frac{p^2}{2m}$):

$$\frac{df(\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t))}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}}f \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \nabla_{\mathbf{r}}f \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \nabla_{\mathbf{r}}f \cdot \nabla_{\mathbf{p}}H - \nabla_{\mathbf{p}}f \cdot \nabla_{\mathbf{r}}H \quad (108)$$

$$= \{f, H\} = -\{H, f\} \quad (109)$$

kde sme zaviedli tzv. *Poissonove zátvorky* $\{.,.\}$.

V našom prístupe sme našli zovšeobecnenú hybnosť iba pre jednu časticu. Zovšeobecnenie na mnoho častíc je priamočiare - stačí oindexovať polohové vektory a hybnosti indexom prebiehajúcim cez všetky častice a zaviesť Hamiltonovu funkciu ako funkciu celkovej energie systému vyjadrenej pomocou hybností a polôh. Tento formalizmus môže byť formulovaný ešte všeobecnejšie, ale vyžaduje to zavedenie aj tzv. Lagrangeovej funkcie čomu sa my tu nebudeme venovať. Zaujímavých sa študentov radšej odkážeme na prvých pár kapitol knihy L. D. Landau a E. M. Lifšic, *Mechanika*[4].

¹⁴Cvičenie: Presvedčte sa že Hamiltonove rovnice sú kalibračne invariantné.

¹⁵Aby sme si odobrali prílišnú vieru v absolútny zmysel energie uvedomme si, že Hamiltonova funkcia sa mení pri kalibračnej transformácii ak táto zavádza časovú závislosť např. cez vektorový potenciál.

2 Kvantová mechanika

2.1 Vlnová podstata hmoty

Túto patriu som zatiaľ nemal čas napísať...

1. Čo nám prinieslo spektrum zo slnka: Spojité pozadie - Planckov vyžarovací zákon $E(\omega) = n\hbar\omega$, $p = n\hbar k$ (1900), tmavé čiary - diskrétné prechody v atónoch vodíka $E = -Ry(1/n^2 - 1/m^2)$.
2. Fotoefekt (1905) $\hbar\omega - A = \frac{1}{2}mv^2$, [zabudol som odprednášať]
3. de Broglie: vlny hmoty
4. Niels Bohr - $\int p dl = 2\pi n \rightarrow E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$
5. Difrakcia (elmag (Young 1805), elektróny (Davisson Germer 1927))
6. \Rightarrow Pravdepodobnostná interpretácia vlnovej funkcie
7. Vlnový balík a princíp neurčitosti: Uvažujeme voľnú časticu s energiou $E = \frac{p^2}{2m}$ pričom na základe de-Broglie-ho hypotézy máme $E = \hbar\omega$ a $p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$. Pritom nesmieme zabúdať že na základe $E = \frac{p^2}{2m}$ platí aj $\omega = \omega_k = \hbar \frac{k^2}{2m}$ a $\frac{d\omega_k}{dk} = \hbar v$.

V priestore lokalizovaný vlnový balík môžeme vytvoriť lineárnou (integrálom) kombináciou rovinných vln s blízky m vlnovým číslom k .

$$\Psi_{k,\Delta k}(x,t) = \int_{k-\Delta k/2}^{k+\Delta k/2} dk' A e^{i(k'x - \omega_{k'}t)} \quad (110)$$

Za predpokladu že $k' - k \ll k$ môžeme písať

$$\omega_{k'} = \omega_k + \frac{d\omega_k}{dk}(k' - k) + (|k' - k|^2) \quad (111)$$

a teda jednoduchým integrovaním získame

$$\Psi_{k,\Delta k}(x,t) = A e^{i(kx - \omega_k t)} \frac{2i \sin(\frac{\Delta k}{2}(x - vt))}{i(x - vt)} \quad (112)$$

Pre pravdepodobnosť dostaneme

$$P(x) = 4|A|^2 \frac{\sin^2(\frac{\Delta k}{2}(x - vt))}{(x - vt)^2} \quad (113)$$

Táto funkcia má najväčšiu amplitúdu pre $|\frac{\Delta k}{2}(x - vt)| < \pi$, t.j. v intervale $\Delta x \sim 2\pi/\Delta k$ okolo polohy $\langle x \rangle = vt$.

Máme teda tvrdenie $\Delta x \Delta p \sim 2\pi\hbar$. Tento princíp - *Heisenbergov princíp neurčitosti* - má väčšiu platnosť ako si momentálne dokážeme uvedomiť, ale k jeho všeobecnej platnosti sa ešte neskôr vrátíme.

2.2 Schrödingerova rovnica (1)

2.2.1 Normalizácia vlnovej funkcie a stredná hodnota veličín

V poslednej kapitole sme sa oboznámili s pojmom vlnovej funkcie, ako komplexnej funkcie 4 premenných - x, y, z a času t . Videli sme že zmysel kvadrátu jej absolútnej hodnoty je pravdepodobnosť nachádzania sa častice v danom čase v danej oblasti priestoru, t.j.

$$P(\mathbf{r}, t) d^3 r = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r. \quad (114)$$

Vlnová funkcia musí teda prirodzene spĺňať podmienku *normalizácie*

$$\int d^3 r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r = 1 \quad (115)$$

nakoľko pravdepodobnosť, že sa častica nachádza kdekoľvek v priestore musí byť rovná 1. Normalizáciou nášho balíka špecifikujeme absolútnu hodnotu konštanty A .¹⁶

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx 4A^2 \frac{\sin^2(\frac{\Delta k}{2}(v - vt))}{(x - vt)^2} = 4A^2 \frac{\Delta k}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\sin^2(y)}{y^2} \quad (116)$$

$$= 4A^2 \frac{\Delta k}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{\sin(z)}{z} = 4A^2 \frac{\Delta k}{2} \pi \quad (117)$$

t.j.

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k}} \quad (118)$$

Táto nezávisí od času ako aj má, t.j. pre otázky normalizácie sme mohli položiť $t = 0$ hneď na začiatku.

Ak poznáme pravdepodobnosť častice, že má tú-ktorú súradnicu, potom pre strednú hodnotu polohy musí platiť

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x, t) x dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t), \quad (119)$$

kde konkrétne poradie členov v poslednom výraze je momentálne irelevantné, ale neskôr uvidíme, že má formu všeobecného predpisu ktorý budeme neskôr používať pre strednú hodnotu ľubovoľnej veličiny.

V prípade normalizácie rovinatej vlny narazíme na problém:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx A^2 e^{-ikx} e^{ikx} = A^2 \times \infty. \quad (120)$$

čo vidíme aj z výsledku pre balík ak položíme $\Delta k \rightarrow 0$. Toto nepredstavuje problém pri mnoho-elektrónových systémoch kde používame normalizáciu na hybnosť, čo je vysvetlené v nasledovnej poznámke (pokročilo) a v nasledujúcej kapitole pomocou periodických okrajových podmienok (jednoduchšie).

Poznámka: Uvažujme N elektrónov, každý v inom balíkovom stave i v čase $t = 0$:

$$\psi_{k_i, \Delta k}(x), i = 1, \dots, N; \quad k_{i+1} = k_i + \Delta k; \quad k_0 = 0 \quad (121)$$

Tieto budú vytvárať v mieste x elektrónovú hustotu

$$n(x) = \sum_{i=1}^N \psi_{k_i, \Delta k}^*(x) \psi_{k_i, \Delta k}(x) \quad (122)$$

¹⁶V integrácii pri prechode $y \rightarrow z$ sme použili raz *per partes*.

Pre *elektrónový plyn*, t.j. elektróny nachádzajúce sa v makroskopickom objeme V s priemernou hustotou $n = N/V$, môžeme previesť limitu $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V \rightarrow n$. Ak budeme voliť $\Delta k \rightarrow 0$ potom pre hustotu môžeme písať

$$n = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\pi\Delta k} \int_{k_i-\Delta k/2}^{k_i+\Delta k/2} dk' e^{ik'x} \int_{k_i-\Delta k/2}^{k_i+\Delta k/2} dk'' e^{-ik''x} \approx \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\pi\Delta k} (\Delta k)^2 e^{ik_i x} e^{-ik_i x} \quad (123)$$

$$\approx \int \frac{dk}{2\pi} \quad (124)$$

pričom integrujeme cez interval zahŕňajúci všetky uvažované k_i . Identický výsledok by sme dostali, ak by sme od začiatku uvažovali (nenormovateľné) vlnové funkcie v tvare

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad (125)$$

a celkovú hustotu počítali integrovaním cez všetky elektrónmi obsadené hodnoty k

$$n = \int dk \phi_k^*(x) \phi_k(x) \quad (126)$$

(porovnaj s $n = \sum_i \psi_i^*(x) \psi_i(x)$). V tomto zmysle hovoríme o vlnovej funkcii v (125) ako normovanej na vlnový vektor k (alebo hybnosť ak používame jednotky v ktorých $\hbar = 1$).

Úplne analogicky môžeme prísť k strednej hodnote akejkol'vek veličiny, napr. pre kinetickú energiu na jednotku dĺžky (L) pre takýto plyn máme

$$E_k = \frac{1}{L} \int_0^L dx \int dk \phi_k^*(x) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right\} \phi_k(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{dk}{2\pi} k^2. \quad (127)$$

2.2.2 Periodické okrajové podmienky

Namiesto neohraničeného priestoru sa obmedzíme na konečný priestor s rozmerom¹⁷ L , pričom jeho začiatok $x = -L/2$ stotožníme s jeho koncom $x = L/2$, ani čoby sme žili na "kružnici". Dôležité pritom bude aby akýkoľvek fyzikálne relevantný rozmer bol oveľa menší ako L , t.j. priestorová delokalizácia balíka, alebo dráha ktorú prejde za sledovaný čas t . Dá sa ukázať, že za týchto predpokladov zavedenie periodických okrajových podmienok nevlplyva na získané výsledky.

Stotožnenie priestoru pre $x = -L/2$ a $x = L/2$ nazývame vo fyzike aj *periodické okrajové podmienky* nakoľko na rovinné vlny prípustné v takomto priestore to kladie podmienku

$$\psi(x = -L/2) = \psi(x = L/2), \quad \text{t.j. } e^{-ikL/2} = e^{ikL/2} \quad (128)$$

čo spĺňajú len vlny s diskretnými hodnotami vlnového čísla

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (129)$$

Takéto rovinné vlny potom možno normovať

$$\int_{-L/2}^{L/2} A^2 e^{-ik_n x} e^{ik_n x} dx = LA^2 = 1, \quad \text{t.j. } \psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x} \quad (130)$$

je už korektné normovaný stav. Uvedomme si, že periodické okrajové podmienky nám v tomto prípade žiadne reálne kvantovanie nezavádzajú, lebo pre naše účely je L makroskopicky veľké a teda jednotlivé k_n sú veľmi blízke a v limite $L \rightarrow \infty$ spojitý.

¹⁷Pre jednoduchosť sa budeme baviť iba o závislosti od x , t.j. akoby jedno-rozmernom probléme. Rozšírenie do 3D je triviálne ak si uvedomíme že rovinná vlna má tvar súčinu $e^{k \cdot r} = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$.

2.2.3 Rozklad do úplného systému funkcií

V tejto súvislosti sa nám ponúka zaujímavá paralela s Fourierovými radmi. Vieme, že ľubovoľnú funkciu $f(x)$, ktorá je periodická na intervale $(0, L)$, alebo pre naše účely na $(-L/2, L/2)$, možno rozvinúť do Fourierovho radu

$$f(x) = \sum_n f_n e^{ik_n x}, \quad k_n = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (131)$$

pričom pre koeficienty f_n máme

$$f_n = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} f(x) e^{-ik_n x} dx \quad (132)$$

Ak si zavedieme nové koeficienty $f(k_n) = \sqrt{L}f_n$ dostaneme

$$f(x) = \sum_{k_n} f(k_n) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x}, \quad k_n = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (133)$$

$$f(k_n) = \int_{-L/2}^{L/2} f(x) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ik_n x} dx \quad (134)$$

Rovnica (133) jednoducho tvrdí, že ľubovoľnú vlnovú funkciu možno napísať v tvare rozkladu do rovinných vln s koeficientami rozvoja danými nasledujúcim vzťahom (134).

Aby táto ľubovoľná vlnová funkcia $f(x)$ bola normovaná, musí pre koeficienty platiť

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx |f(x)|^2 = \sum_{k_n, k_m} f^*(k_n) f(k_m) \int_{-L/2}^{L/2} dx \frac{e^{i(k_m - k_n)x}}{L} dx = \sum_{k_n} |f(k_n)|^2, \quad (135)$$

(“Parsevalova” identita) kde sme použili tzv. *ortonormalitu rovinných vln*

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx \frac{e^{-ik_n x}}{\sqrt{L}} \frac{e^{ik_m x}}{\sqrt{L}} = \delta_{n,m}, \quad (136)$$

kde

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases} \quad (137)$$

je Kronekerov symbol. Vidíme že fyzikálne zavedená normalizácia je špeciálnym prípadom ortonormality (136) pre $n = m$.

Na druhej strane, fakt že ak ľubovoľnú funkciu rozvieme do rovinných vln podľa (133) tak že ich poskladaním podľa (134) dostaneme identickú funkciu je zaručená tzv. *úplnosťou systému všetkých rovinných vln*:

$$\sum_{k_n} \frac{e^{-ik_n x}}{\sqrt{L}} \frac{e^{ik_n x'}}{\sqrt{L}} = \delta(x - x'). \quad (138)$$

O potrebe tejto identity sa presvedčíme dosadením (134) do (133) a o fakte že toto rovinné vlny spĺňajú priamym výpočtom geometrického radu (138).

Limitu pre $L \rightarrow \infty$ možno previesť nasledovne: Pre veľmi veľké L máme pre vzdialenosť medzi dvoma nasledovnými hodnotami k_n

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \Delta n$$

(pričom $\Delta n = 1$ ale zámerne to držíme v tomto tvare). Potom sumu cez diskkrétne hodnoty k_n môžeme písať ako

$$\frac{1}{L} \sum_{k_n} \Delta n = \frac{1}{L} \sum_{k_n} \frac{L}{2\pi} \Delta k \rightarrow \int dk \frac{1}{2\pi}$$

kde sme zámerné zaviedli faktor $1/L$ aby sme prišli ku od veľkosti-nezávislému výsledku. Aby sme túto limitu mohli previesť aj v rozvoji (133) a (134), musíme opäť zaviesť nové koeficienty

$$f(k) = \sqrt{\frac{L}{2\pi}} f(k_n)$$

čím prichádzame k Fourierovej transformácii

$$f(x) = \int dk f(k) \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \quad (139)$$

$$f(k) = \int dx f(x) \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} \quad (140)$$

Ortonormalita aj úplnosť rovinných vln potom nadobúda symetrickú formu

$$\int \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}} dx = \delta(k - k') \quad (141)$$

$$\int \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{ikx'}}{\sqrt{2\pi}} dk = \delta(x - x') \quad (142)$$

Môžeme teda odľahčene povedať, že v limite $L \rightarrow \infty$ prechádza normovací faktor $1/\sqrt{L}$ na $1/\sqrt{2\pi}$ a Kronekerov symbol na delta-funkciu.

2.2.4 Pravdepodobnosť pre hybnosť, stredná hodnota hybnosti

Už je nám známe, že rovinná vlna má presne danú hybnosť $p = \hbar k$ a na druhej strane, vlnový balík túto vlastnosť nemá, a namiesto toho je jeho hybnosť neurčitá a daná približne vzťahom neurčitosti $\Delta p \sim 2\pi\hbar/\Delta x$.

Pre polohu sme už našli predpis pre pravdepodobnosť danej polohy a výraz pre výpočet strednej polohy $\langle x \rangle$. Prirodzene sa preto núka otázka, aká je pravdepodobnosť že častica má istú hybnosť, ak je popísaná vlnovou funkciou ψ , resp. ako vypočítame jej strednú hybnosť?

Uvažujme dva balíky, líšiace sa hybnosťou okolo ktorej integrujeme:

$$\psi_{k_1}(x) = \int_{k_1 - \Delta k/2}^{k_1 + \Delta k/2} dk' \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k}} e^{i(k'x - \omega_k t)} \quad (143)$$

$$\psi_{k_2}(x) = \int_{k_2 - \Delta k/2}^{k_2 + \Delta k/2} dk' \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k}} e^{i(k'x - \omega_k t)} \quad (144)$$

Oba sú normované a ich intervaly integrovania cez k' nech sú disjunktné. Potom aj ich lineárna kombinácia

$$\psi(x) = c_1 \psi_{k_1}(x) + c_2 \psi_{k_2}(x) \quad (145)$$

Bude normovaná ak $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Výslednú vlnovú funkciu môžeme napísať ako jeden integrál

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk' C(k') \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k'x - \omega_k t)}, \quad (146)$$

kde

$$C(k') = \begin{cases} \frac{c_1}{\sqrt{\Delta k}} & k' \in (k_1 - \Delta k, k_1 + \Delta k) \\ \frac{c_2}{\sqrt{\Delta k}} & k' \in (k_2 - \Delta k, k_2 + \Delta k) \end{cases} \quad (147)$$

V čase $t = 0$ je pravdepodobnostné rozdelenie v priestore dané kvadrátom vlnových funkcií ψ_1, ψ_2 aj ψ rovnaké. Pre $t > 0$ sa ale začne vlnová funkcia rozpadat' na dva rôzne idúce balíky, ktoré budú pre dostatočne veľký čas dobre priestorovo separované. Pravdepodobnosť, že má častica istú hybnosť $p = \hbar k$, $P(p)$, môžeme potom nájsť ako pravdepodobnosť, že v čase t ju nájdeme v mieste $x = \frac{p}{m}t$ ak sa v čase $t = 0$ nachádzala v $x = 0$. Matematicky,

$$P(p, t) = P(x = \frac{p}{m}t, t) / P(x = 0, t = 0). \quad (148)$$

V prípade nášho balíka ľahko uvidíme, že musí platiť

$$P(p, t) \sim |C(k)|^2, \quad k = \frac{p}{\hbar}. \quad (149)$$

Na základe Parsevalovej identity vieme že

$$\int dk |C(k)|^2 = 1 \quad (150)$$

a teda pravdepodobnosť normovaná na 1 je

$$P(p, t) dp = \frac{1}{\hbar} |C(p/\hbar)|^2 dp. \quad (151)$$

V tomto tkvie fyzikálny zmysel rozvojových koeficientov. Ak máme ľubovoľnú vlnovú funkciu $f(x)$, potom jej koeficienty rozvoja do rovinných vln (funkcie s presne definovanou hybnosťou) udávajú *amplitúdu pravdepodobnosti*, že častici popísanej touto vlnovou funkciou nameriame hybnosť $p = \hbar k$.

Predpokladajme, že chceme spočítať strednú hodnotu hybnosti, $\langle p \rangle$, vo vyššie uvedenej vlnovej funkcii $\psi(x, t)$.

$$\langle p \rangle = \hbar \int dk |C(k)|^2 k = \hbar \int dk \int dx' \frac{e^{ikx'}}{\sqrt{2\pi}} \psi^*(x') \int dx \frac{e^{-ikx}}{\sqrt{2\pi}} \psi(x) k \quad (152)$$

$$= \hbar \int dx' \int dx \psi^*(x') \left(i \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x') \right) \psi(x) = \int dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right) \quad (153)$$

V kvantovej mechanike budeme výraz $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ nazývať operátorom x -súradnice hybnosti a označovať ho ako \hat{p}_x . Pre operátor hybnosti celkovo evidentne máme

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla. \quad (154)$$

Všimnime si tiež zaujímavú vlastnosť -

$$\hat{p} e^{ik \cdot r} = p e^{ik \cdot r}, \quad (155)$$

čo silne pripomína problém vlastných vektorov a čísel: rovinná vlna je vlastnou vlnovou funkciou operátora hybnosti, s vlastnou hodnotou hybnosti p .

V súvislosti s hybnosťou sa prvý krát stretávame s reprezentovaním fyzikálnej veličiny *operátorom*. Operátor je objekt, \hat{f} , ktorý jednej komplexnej funkcii priradí inú komplexnú funkciu $\hat{f}\phi_1 = \phi_2$. Najdôležitejšie vlastnosti operátorov s ktorými sa stretávame v kvantovej mechanike budú (pre ľubovoľné komplexné funkcie ϕ_1, ϕ_2)

1. **Lineárnosť**: Operátor \hat{f} nazývame lineárnym ak

$$\hat{f}(\phi_1 + \phi_2) = \hat{f}\phi_1 + \hat{f}\phi_2$$

2. **Stredná hodnota v stave (vlnovej funkcii) $\phi_1(x)$**

$$\langle \hat{f} \rangle = \int dx \phi_1^*(x) \hat{f} \phi_1(x).$$

3. **Hermitovský združený operátor** Hermitovský združený operátor (ozn. \hat{f}^\dagger) ku operátoru \hat{f} nazývame operátor pre ktorý platí

$$\int dx [\hat{f} \phi_1(x)]^* \phi_2(x) = \int dx \phi_1(x)^* \hat{f}^\dagger \phi_2(x)$$

4. **Hermitovskosť** Operátor \hat{f} je Hermitovský ak platí

$$\hat{f} = \hat{f}^\dagger$$

Operátor každej fyzikálnej veličiny musí byť Hermitovský aby jeho stredná hodnota v ľubovoľnej vlnovej funkcii bolo reálne číslo. Dôkaz...

5. **Nekomutatívnosť** Dva operátory \hat{f} a \hat{g} spolu nekomutujú ak

$$\hat{f} \hat{g} \phi_1 \neq \hat{g} \hat{f} \phi_1$$

Operátor

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f}$$

nazývame ich *komutátor*.

Overme si že operátor x-zložky hybnosti je lineárny, Hermitovský a nekomutuje s operátorom polohy (obyčajné násobenie s x).

2.2.5 Schrödingerova rovnica

If something is like a wave then it's got to fulfill a wave-equation. [P. Debye]

Schrödinger hľadal diferenciálnu rovnicu, ktorú by vlnová funkcia spĺňala. Inými slovami, ak chceme nájsť vlnovú funkciu, akú rovnicu musíme riešiť pre tú ktorú konkrétnu situáciu? Nakoľko sme už intenzívne využívali princíp superpozície, v prvom rade je nevyhnutné aby to bola lineárna diferenciálna rovnica. Mimo to, doteraz sme zistili, že vlnová funkcia pre daný okamih času obsahuje v sebe nie len pravdepodobnosti polohy ale i pravdepodobnosti hybností. Zdá sa, že vlnová funkcia obsahuje všetko čo len sa dá a teda sa dá predpokladať, že obsahuje v sebe aj informáciu o tom, ako sa bude meniť v nasledujúci moment, t.j. jej časová derivácia je vypočítateľná z vlnovej funkcie samotnej

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{X} \psi(x, t)$$

kde \hat{X} je operátor o ktorom zatiaľ veľa nevieme. Skúsme uhádnuť jeho tvar.

Zoberme si voľnú časticu s vlnovou funkciou

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{p}{\hbar}x - i\frac{E}{\hbar}t} \quad (156)$$

Vidíme že časová derivácia nám dáva identitu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = E \psi(x, t)$$

Na druhej strane,

$$E \psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t).$$

a teda pre voľnú časticu musí platiť

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t)$$

Operátor časového vývoja teda súvisí z jej kinetickou energiou. Pre časticu v potenciály $V(x)$ to bude hádam jej celková energia, resp. jej Hamiltonova funkcia, pričom pre hybnosť musíme použiť predpis $\hat{p} = -i\hbar \nabla$, t.j. Schrödingerova rovnica má tvar

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(-i\hbar \nabla, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (157)$$

Táto rovnica tvorí základ úspešného popisu mikrosвета v oblasti nerelativistických stredných rýchlostí častíc.

Fundamentálnejšie motivovanie (a vzt'ah ku Hamiltonovej formulácii)

Pretože norma vlnovej funkcie sa musí zachovávať, musí pre časový vývoj platiť

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 0 = \int ([\hat{X} \psi(x, t)]^* \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \hat{X} \psi(x, t)) dx \quad (158)$$

$$= \int \psi^*(x, t) [\hat{X}^\dagger + \hat{X}] \psi(x, t) dx, \quad (159)$$

t.j. \hat{X} musí byť anti-hermitovský

$$\hat{X}^\dagger = -\hat{X}$$

Pre časovú deriváciu strednej hodnoty ľubovoľnej veličiny f (polohy, hybnosti) dostaneme

$$\frac{d\langle f \rangle}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x,t) \hat{f} \psi(x,t) dx = \int \psi^*(x,t) (\hat{X}^\dagger \hat{f} + \hat{f} \hat{X}) \psi(x,t) dx \quad (160)$$

$$= \int \psi^*(x,t) (-\hat{X} \hat{f} + \hat{f} \hat{X}) \psi(x,t) dx = \int \psi^*(x,t) [\hat{f}, \hat{X}] \psi(x,t) dx \quad (161)$$

$$= \langle [\hat{f}, \hat{X}] \rangle \quad (162)$$

kde $[\cdot, \cdot]$ je takzvaný komutátor dvoch operátorov. Na veľké prekvapenie, je antisymetrický, rovnako ako klasické Poissonove zátvorky a celá štruktúra silne pripomína časovú zmenu ľubovoľnej veličiny v Hamiltonovej formulácii. Nakoľko ale \hat{X} musí byť anti-Hermitovský, musí platiť $\hat{X} \sim i\hat{H}(\hat{p}, x)$. Konštantu úmernosti môžeme určiť porovnaním s rovnicou pre časovú zmenu strednej hodnoty hybnosti:

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \int \psi^*(x,t) [-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, i\alpha \hat{H}] \psi(x,t) dx = \int \psi^*(x,t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} i\alpha \hat{H} \right) \psi(x,t) dx \quad (163)$$

kde v druhej rovnici chápeme že derivovanie pôsobí iba na Hamiltonián. Porovnaním s klasickou Hamiltonovou rovnicou

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

potom usudzujeme $\alpha = -\frac{1}{\hbar}$ a teda nachádzame Schrödingerovu rovnicu v tvare

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\hat{p}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (164)$$

Uvedomme si, že týmto postupom jasne vidíme že korektný postup pri kvantovaní je priradiť operátor $-i\hbar \nabla$ zovšeobecnenej hybnosti a nie "kinetickej" hybnosti.

2.2.6 Všeobecné vlastnosti Schrödingerovej rovnice

V porovnaní kvantovej a Hamiltonovej mechaniky sme teda dospeli ku Schrödingerovej rovnici (SchR)

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (165)$$

alebo explicitne použitím tvaru operátora hybnosti

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (166)$$

Z kapitoly o klasickej Hamiltonovej formulácii tiež vieme, že vo všeobecnom prípade častice v elektromagnetickom poli máme

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{(\hat{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} \psi(\mathbf{r}, t) + q\phi(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (167)$$

pričom si uvedomíme, že operátorom $-i\hbar\nabla$ nahradzujeme zovšeobecnenú hybnosť \mathbf{p} a nie kinetickú hybnosť $m\mathbf{v}$. Tento všeobecný predpis sa nazýva *kánonické kvantovanie* nakoľko Hamiltonove rovnice sa zvyknú tiež nazývať kánonickými pre ich vysokú “estetickú hodnotu”. Kánonické kvantovanie zaviedol P. Dirac až pár rokov po objavení samotnej SchR Erwinom Schrödingerom.

Operátor na pravej strane, konštruovaný z Hamiltonovej funkcie nazývame *Hamiltonovým operátorom* a budeme ho označovať \hat{H} .

SchR predstavuje parciálnu diferenciálnu rovnicu. Z hľadiska časovej premennej ide o *počiatočnú úlohu*, t.j. zo znalosti vlnovej funkcie pre $t = 0$ dokážeme nájsť ako sa bude táto vlnová funkcia meniť v čase. Vlnovú funkciu v čase $t = 0$: $\psi(\mathbf{r}, t = 0) = \psi_0(\mathbf{r})$ nazývame aj *počiatočnou podmienkou* pre riešenie. Mimo to, je nevyhnutné špecifikovať aj tzv. *okrajové podmienky* ktoré špecifikujú charakter vlnovej funkcie na hranici priestorovej oblasti v ktorej daný problém študujeme. Najčastejšie pôjde o podmienku

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0 \quad \text{pre} \quad \mathbf{r} \rightarrow \infty,$$

ktorú spĺňali aj vlnové balíky ktoré sme už študovali. Uvidíme že toto nie je jediný typ okrajovej podmienky. Uvedomme si že na rozdiel od počiatočnej podmienky, musí byť okrajová podmienka splnená v každom okamžiku času.

Časový vývoj je taký, že zachováva *normu* vlnovej funkcie ktorú, ako sme už diskutovali pri vlnových balíkoch, nastavujeme pre každé riešenie na 1

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1$$

Napriek tejto podmienke je vlnová funkcia nejednoznačná nakoľko ľubovoľné pre násobenie s faktorom $e^{i\alpha}$ vedie opätovne k riešeniu vlnovej rovnice. Takýto faktor je ale nepostrehnuteľný ani operátorom polohy ani operátorom hybnosti

$$\int d^3r e^{-i\alpha} \psi^* \mathbf{r} e^{i\alpha} \psi = \int d^3r \psi^* \mathbf{r} \psi \quad (168)$$

$$\int d^3r e^{-i\alpha} \psi^* \nabla e^{i\alpha} \psi = \int d^3r \psi^* \nabla \psi \quad (169)$$

a teda, predpokladá sa, že ani žiadnym iným operátorom inej fyzikálnej veličiny. vlnové funkcie líšiace sa iba komplexným faktorom s veľkosťou 1 budeme teda považovať za identické stavy častice.

Prítomnosť Laplaciánu spôsobuje že pre ohraničené priebehy potenciálnej energie musí byť vlnová funkcia *spojitá a mať spojitú deriváciu v každom bode uvažovanej oblasti* riešenia, ako sa presvečíme

integrováním pozdlíž infinitezimálne krátkych odsekov orientovaných v smeroch x, y a z prechádzajúcich bodom \mathbf{r} v ktorom študujeme diferencovateľnosť, napr.

$$i\hbar \int_{r-\varepsilon i}^{r+\varepsilon i} dx \frac{\partial \psi(\mathbf{r}', t)}{\partial t} = - \int_{r-\varepsilon i}^{r+\varepsilon i} dx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(\mathbf{r}', t)}{dx'^2} + \int_{r-\varepsilon i}^{r+\varepsilon i} dx \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dy'^2} + \frac{d^2}{dz'^2} \right) + V(\mathbf{r}', t) \right\} \psi(\mathbf{r}', t)$$

$$\mathcal{O}(\varepsilon) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi(\mathbf{r} + \varepsilon \mathbf{i}, t)}{dx} - \frac{d\psi(\mathbf{r} - \varepsilon \mathbf{i}, t)}{dx} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon), \quad (170)$$

t.j. $\frac{d\psi(\mathbf{r} + \varepsilon \mathbf{i})}{dx} - \frac{d\psi(\mathbf{r} - \varepsilon \mathbf{i})}{dx} \sim \mathcal{O}(\varepsilon)$. čo v limite dá spojitost' derivácie v smere x . Podobne ukážeme pre smery y, z t.j. aj pre deriváciu v ľubovoľnom smere

$$\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} = \mathbf{n} \cdot \nabla \psi.$$

Tento fakt sa často používa, ako uvidíme napríklad pri hľadanií stacionárnych stavov častice v konečnej potenciálovej jame.

2.2.7 Rovnica kontinuity pre pravdepodobnosť

Predstavme si že častica má v čase $t = 0$ istú pravdepodobnosť že sa nachádza v danej nemennej časti priestoru Ω ,

$$P_{\Omega}(t) = \int d^3r P(\mathbf{r}, t), \quad (171)$$

zaujíma nás, ako môžeme spočítat' túto zmenu priamo pomocou vlnovej funkcie? Použitím SchR nájdeme

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi = \frac{1}{i\hbar} ((\hat{H} \psi^*) \psi - \psi^* \hat{H} \psi) = \frac{\hbar}{i2m} ((\Delta \psi^*) \psi - \psi^* \Delta \psi) \quad (172)$$

$$= -\nabla \cdot \frac{-i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (173)$$

$$= -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (174)$$

kde sme zaviedli prúdovú hustotu pravdepodobnosti

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{-i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{1}{m} \Re \{ \psi^* (-i\hbar \nabla) \psi \} \quad (175)$$

Rovnica (174) hovorí že pravdepodobnosť sa lokálne zachodáva: jej pokles v oblasti Ω je rovný prítoku pravdepodobnosti cez plochu uzatvárajúcu danú oblasť ω - tvrdenie evidentné ak použijeme Gaussovu vetu na rovnicu kontinuity (174).

Samotný výraz pre prúdovú hustotu možno taktiež vyjadriť v tvare kvantovo-mechanickej strednej hodnoty nasledovne:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int \psi^*(\mathbf{r}', t) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (176)$$

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}}') = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}}' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + (\hat{\mathbf{p}}' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}))^\dagger \right) \quad (177)$$

Všimnime si zaujímavú paralelu s klasickou fyzikou. Operátor $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ má evidentne zmysel operátora hustoty častíc v mieste \mathbf{r} a operátor $\frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}$ má, ako je nám už známe, zmysel operátora rýchlosti častice. V klasickej fyzike je prúdová hustota daná práve súčinom hustoty častíc a ich rýchlostí v mieste \mathbf{r} :

$$\mathbf{j}^{classic}(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$$

V kvantovej mechanike objavujeme výraz pre prúdovú hustotu ako operátor zodpovedajúci tomuto súčinu, ale spriemernený so svojim Hermitovskym združeným operátorom tak, aby výsledný operátor bol Hermitovský a teda aby jeho stredná hodnota bola vždy reálnym číslom.

2.2.8 Separácia premenných

Pri riešení parciálnych diferenciálnych rovníc sa často môžeme oprieť o metódu separácie premenných. Predpoklad tejto metódy je že rovnicu môžeme prepísať do takého tvaru, že premenné vyskytujúce sa na pravej strane sa vôbec nevyskytujú na ľavej strane a naopak. V prípade SchR túto metódu použijeme viac krát; v tejto kapitole na odseparovanie časovej závislosti.

Pre použiteľnosť tejto metódy musíme predpokladať, že Hamiltonov operátor nezávisí explicitne od času, t.j. že potenciálna energia $V(\mathbf{r})$ nie je funkciou času. Potom hľadaním riešenia v tvare¹⁸

$$\psi(\mathbf{r}, t) = f(t)\phi(\mathbf{r})$$

možno SchR prepísať do tvaru

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \hat{H}\phi(\mathbf{r}). \quad (178)$$

Keďže ľavá strana je závislá iba od t a pravá iba od \mathbf{r} , a to pre každé \mathbf{r}, t , musia sa obe tieto strany rovnať od \mathbf{r} a t nezávislej konštanty, ktorú budeme písať E . Dostaneme preto dve rovnice

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t), \quad \hat{H}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (179)$$

Prvá z týchto rovníc je jednoducho riešiteľná:

$$f(t) = f_E e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (180)$$

kde f_E je vo všeobecnosti ľubovoľná komplexná konštanta ktorá môže byť rôzna pre rôzne E .

Druhá rovnica je stále parciálnou diferenciálnou rovnicou a predstavuje tzv. *vlastnú úlohu* pre operátor \hat{H} . Táto spočíva v nájdení *vlastných funkcií* operátora $\hat{H} - \phi_n(\mathbf{r})$ - s *vlastnou hodnotou* E_n takých, že pôsobenie operátorom \hat{H} na túto funkciu dostaneme tú istú funkciu, pre násobenú obyčajným číslom E_n . Tieto indexujeme pomocou n nakoľko, ako uvidíme, vlastných funkcií konkrétneho Hamiltonovho operátora môže byť "dost' veľa". Pre nájdenie vlastných funkcií musíme špecifikovať aj *okrajové podmienky* ktoré musí každá vlastná funkcia spĺňať.

Vlastný problém Hamiltonovho operátora sa často nazýva aj *stacionárna SchR* pretože celkové riešenia zostavené z vlastných funkcií \hat{H}

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = f_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \phi_n(\mathbf{r}) \quad (181)$$

majú časovo nezávislú pravdepodobnosť. Takéto riešenie ale spĺňa veľmi špeciálnu počiatočnú podmienku, a to

$$\psi_n(\mathbf{r}, t = 0) = f_n \phi_n(\mathbf{r}),$$

t.j. na počiatku bola častica vo vlastnom stave.

Vo všeobecnosti, aby sme mohli štartovať z takej počiatočnej podmienky ako potrebujeme (napr. nalietajúci vlnový balík na atóm), musíme brať najvšeobecnejšie možné riešenie SchR, a to je lineárna kombinácia rôznych riešení

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n f_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \phi_n(\mathbf{r}), \quad (182)$$

kde f_n sú ľubovoľné komplexné čísla nastaviteľné tak aby riešenie spĺňalo požadovanú počiatočnú podmienku. K možnosti spĺňať *ľubovoľnú* počiatočnú podmienku sa ešte detailne vrátíme v nasledujúcej kapitole.

¹⁸Priestorovú časť vlnovej funkcie $\phi(\mathbf{r})$ si nebudeme pliesť so skalárnym potenciálom ktorý tiež označujeme tým istým písmenom.

2.3 Stacionárne stavy Schödingerovej rovnice

2.3.1 Nekonečne hlboká potenciálová jama

Uvažujme časticu uväznenú v potenciáli

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I, I: -a/2 < x < a/2, -b/2 < y < b/2, -c/2 < z < c/2 \\ +\infty & \mathbf{r} \in (\mathbb{R}^3 - I) \end{cases} \quad (183)$$

Matematicky to môžeme tiež napísať ako

$$U(x, y, z) = \infty \times (u_a(x) + u_b(y) + u_c(z)), \quad u(\xi) = \theta(x - a/2) + \theta(-a/2 - x) \quad (184)$$

Potenciálna energia je nezávislá od času a preto môžeme previesť separáciu časovej premennej.

Okrem toho, môžeme previesť aj separáciu premennej x pretože $(\phi(x, y, z) = \phi(x)Y(y)Z(z))$ zo SchR pre $\mathbf{r} \in I$:

$$-\frac{1}{\phi(x)} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = E + \frac{1}{Y(y)Z(z)} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) Y(y)Z(z) = e \quad (185)$$

takže ako prvý dielčí problém musíme riešiť vlastnú úlohu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = e\phi(x), \quad x \in (-a/2, a/2) \quad (186)$$

Okrajové podmienky sú

$$\psi(x = \pm a/2) = 0$$

pretože pravdepodobnosť že častica má nekonečne vysokú energiu musí byť rovná nule, t.j. vlnová funkcia musí byť nulová mimo oblasti I . Spojitosť vlnovej funkcie potom vyžaduje aby táto išla k nule pre $x \rightarrow \pm a/2$.

Všeobecné riešenia (neuvažujúc okrajové podmienky) vlastne poznáme z matematicky ekvivalentného problému - klasického harmonického oscilátora. Vo všeobecnosti riešenie má tvar

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{alebo} \quad C \cos(kx + \alpha) \quad \text{alebo...}$$

kde

$$k = \sqrt{2me/\hbar^2}. \quad (187)$$

Následne vyžadujeme súčasné splnenie okrajových podmienok:

$$C \cos(ka/2 + \alpha) = 0, \quad C \cos(-ka/2 + \alpha) = 0 \quad (188)$$

čo predstavuje dve rovnice pre dve neznáme - k a α . Koeficient C je fixovaný normalizáciou a ľubovольnosťou fázy. Rovnice sú splniteľné ak

$$ka/2 + \alpha = \frac{\pi}{2} 2l + 1, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (189)$$

$$-ka/2 + \alpha = \frac{\pi}{2} 2m + 1, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (190)$$

Spočítaním a odpočítaním týchto rovníc dostaneme

$$\alpha = \frac{\pi}{2}(l + m + 1) \quad (191)$$

$$ka = \pi(l - m) \quad (192)$$

Pre $l + m$ párne a výsledné α jednoducho mení funkciu $\cos()$ na $\pm \sin()$. Ak je $l + m$ nepárne tak efekt α je iba $\pm \cos()$. Prípustné hodnoty k sú potom jednoducho

$$k_n = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (193)$$

pretože napríklad pre $l = 1$ a $m = 3$ je $l - m = -2$ čo je až na znamienko (fázu) identická funkcia ako funkcia s $n = 2$. $n = 0$ nie je riešenie lebo nespĺňa okrajové podmienky.

Výsledne teda máme:

$$\phi_n(x) = C_n \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nepárne} \\ \sin(k_n x) & n \text{ párne} \end{cases}, \quad k_n = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (194)$$

Vlastné energie sú dané jednoznačne ak poznáme vlnové číslo pomocou rovnice (187), t.j.

$$e_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (195)$$

Prirodzené číslo n nám indexuje kvantové vlastné stavy častice v jame a jej vlastné energie.

Poznámka: K riešeniam by sme prišli oveľa ľahšie ak by sme zvolili interval $x \in (0, a)$. Vlnové funkcie by boli iba funkcie $\sin(k_n x)$ pričom vlnové čísla by ostali (samozrejme) identické. Pre pedagogické účely som zvolil túto trochu komplikovanejšiu cestu. V nasledovnom ale posunieme os x o $a/2$ a budeme teda pracovať iba so sínusmi.

Konštanty C_n určíme normalizáciou

$$|C_n|^2 \int_0^a dx \sin^2(k_n x) = |C_n|^2 \int_0^a dx \frac{1 - \cos(2k_n x)}{2} = |C_n|^2 \frac{a}{2}, \quad (196)$$

t.j.

$$C_n = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Naviac, priamym výpočtom sa môžeme presvedčiť že vlastné stavy zodpovedajúce rôznym n sú navzájom ortonormované, t.j.

$$\int_0^a \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{n,m} \quad (197)$$

a že tento systém funkcií je úplný, t.j.

$$\sum_n \phi_n^*(x) \phi_n(x') = \delta(x - x') \quad (198)$$

Toto nám silne pripomína prípad Fourierovho radu - s tou výnimkou že tu máme iba rozklad funkcií spĺňajúcich nulové okrajové podmienky.

2.3.2 Pokračovanie s nekonečne hlbokou...

Zaujímavé pozorovania:

1. Energia základného stavu sa dá ľahko odhadnúť z princípu neurčitosti.
2. Ortonormalita vlnových funkcií je zaručená postupným zvyšovaním počtu uzlov (nulových bodov vlastných funkcií). Toto spôsobuje že vlnové funkcie majú viac oscilujúci charakter čo vedie k nárastu kinetickej energie.
3. Symetria: vidíme že vlastné funkcie sú buď symetrické alebo anti-symetrické vzhľadom na stred jamy. Ak si zavedieme operátor *parity* \hat{P} ktorý vo funkcii na ktorú pôsobí spraví transformáciu

$$\hat{P}f(x) = f(-x)$$

potom vidíme že

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0 \quad (199)$$

$$\hat{P}\phi_n(x) = \pm\phi_n(x) \quad (200)$$

Inými slovami, komutujúce operátory majú spoločné vlastné funkcie. Ak by sme to vedeli pre hľadáním vlastných stavov \hat{H} , táto informácia by nám pomohla pri ich hľadaní, napr. tým že jedine $\alpha = 0$ alebo $\pi/2$ je všeobecné riešenie aj vlastným stavom operátora parity.

4. Na druhej strane ak by sme zvolili $x \in (0, a)$, riešenie by sme našli obratom ruky nakoľko iba $\sin()$ spĺňa okrajovú podmienku v $x = 0$. Stratíme ale symetriu problému čo je v komplikovanejších potenciáloch veľká nevýhoda.

3D. Ak teraz použijeme vyššie získané riešenie pre jednotlivé odseparované riešenia pre y a z dostaneme vlastné funkcie a energie v tvare

$$E_{nml} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right), \quad (201)$$

$$\phi_{nml}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \left\{ \begin{array}{l} \cos(k_n^x x) \\ \sin(k_n^x x) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \cos(k_m^y y) \\ \sin(k_m^y y) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \cos(k_l^z z) \\ \sin(k_l^z z) \end{array} \right\} \quad (202)$$

$$k_n^x = \frac{\pi}{a}n, \quad k_m^y = \frac{\pi}{b}m, \quad k_l^z = \frac{\pi}{c}l \quad (203)$$

Degenerácia. Všimnime si teraz zaujímavú situáciu keď $a = b$. V tomto prípade stavy $n = 1, m = 2, l$ a $n = 2, m = 1, l$ majú rovnakú energiu aj keď ich vlnové funkcie sú odlišné - t.j. ortogonálne. Tieto dva stavy ale, ako sa ľahko presvedčíme, prechádzajú jeden na druhý pri operácii otočenia potenciály o $\pi/2$ okolo osi z , $\hat{O}_z(\pi/2)$. Prirodzene, táto operácia komutuje s Hamiltoniánom

$$[\hat{O}_z(\pi/2), \hat{H}] = 0$$

V takejto situácii hovoríme že *degenerácia je vynútená symetriou*. Z komutácii totiž vyplýva že oba operátory musia mať spoločné vlastné stavy. No keď že náš stav ϕ_{12l} evidentne vlastným stavom $\hat{O}_z(\pi/2)$ nie je, musí existovať iný stav s tou istou energiou s ktorým keď vytvoríme lineárnu kombináciu dostaneme vlastné stavy aj $\hat{O}_z(\pi/2)$ aj \hat{H} .

2.3.3 Všeobecné vlastnosti stacionárnej SchR

Na predchádzajúcom príklade sme si uvedomili viacero všeobecných vlastností:

1. Vlastné funkcie Hamiltonovho operátora majúce rôzne vlastné energie sú ortogonálne, t.j.

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) = \delta_{n,m}$$

Dôkaz:

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n, \quad \int \phi_m^* \quad (204)$$

$$\int \phi_m^* \hat{H}\phi_n = E_n \int \phi_m^* \phi_n \quad (205)$$

$$\int (\hat{H}\phi_m)^* \phi_n = E_m \int \phi_m^* \phi_n \quad (206)$$

$$E_m \int \phi_m^* \phi_n = E_n \int \phi_m^* \phi_n \quad (207)$$

No keďže sme predpokladali $E_m \neq E_n$, a teda musí platiť

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) = 0$$

.

2. Ak existuje konečný počet N degenerovaných lineárne nezávislých vlastných funkcií potom vieme nájsť ich N kombinácii ktoré budú tiež ortogonálne.

Dôkaz: Nech $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ sú uvažované degenerované stavy a

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j$$

je ich tzv. *prekryvová matica*. Táto matica $N \times N$ je Hermitovská a preto môžeme nájsť jej N vlastných vektorov a čísiel, inými slovami, vieme ju zdiagonalizovať

$$U^{-1} S U = \lambda, \quad \lambda_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}, \quad [U^{-1}]_{ij} = U_{ji}^* \quad (208)$$

Potom vlnové funkcie

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r}) U_{ji} \quad (209)$$

sú evidentne ortogonálne pretože

$$\int \chi_i^* \chi_j = \sum_{mn} \int U_{mi}^* \phi_m^* \phi_n U_{nj} = \sum_{mn} U_{mi}^* S_{mn} U_{nj} \quad (210)$$

$$= \lambda_i \delta_{ij} \quad (211)$$

Nakoniec normalizáciou nastavíme $\lambda_i = 1$.

3. Kombináciou posledných dvoch bodov vidíme že všetky vlastné funkcie daného Hermitovského operátora tvoria ortonormálny systém funkcií.
4. Systém vlastných stavov Hamiltoniánu je úplný na množine vlnových funkcií spĺňajúcich dané okrajové podmienky. Toto neplatí pre ľubovoľný Hermitovský operátor a je to skôr fyzikálne motivovaný predpoklad: Z hľadiska časového vývoja nemáme dôvod klásť na počítačové podmienky žiadne iné obmedzenia ako okrajové podmienky. Preto ľubovoľná funkcia sa musí dať napísať ako lineárna kombinácia vlastných funkcií Hamiltoniánu.

5. Z úplnosti vyplýva nasledovný mimoriadne dôležitý *variálny princíp* pre systém s zdola ohraničeným potenciálom (t.j. $V(\mathbf{r}) \geq V_0$ pre $\forall \mathbf{r}$).

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \phi \hat{H} \phi \geq E_0 \quad (212)$$

pre ľubovoľnú vlnovú funkciu spĺňajúcu požadované okrajové podmienky.

Dôkaz: (1) ľubovoľnú funkciu môžeme rozvinúť do vlastných funkcií

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r})$$

Potom

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{nm} c_m^* c_m \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m = \sum_{nm} c_m^* c_m E_m \int \phi_n^* \phi_m \quad (213)$$

$$= \sum_{nm} c_m^* c_m E_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 E_n \quad (214)$$

(2) Že existuje minimálne $E_0 > V_0$:

$$\int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \int d^3r \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + |\psi(\mathbf{r})|^2 V(\mathbf{r}) \right) \geq V_0 \quad (215)$$

6. Pre potenciál pre ktorý platí že $0 > V(\mathbf{r}) \geq -V_0$ pre $\mathbf{r} \in \Omega$ kde Ω je ohraničená oblasť a $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ pre $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ (typická reálna situácia), má Hamiltonián diskkrétne vlastné hodnoty pre $E \in (-V_0, 0)$ a spojito veľa vlastných hodnôt (spojité spektrum) pre $E > 0$.
7. Nech \hat{P} je operátorom symetrie daného Hamiltoniánu, t.j.

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0.$$

Potom (1) ak ψ je vlastná funkcia \hat{H} potom aj $\hat{P}\psi$ je vlastná funkcia \hat{H} s rovnakou vlastnou energiou.

operátora symetrie.

Okrem toho, (2a) nedegenerované vlastné stavy \hat{P} sú aj vlastnými stavmi \hat{H} . (2b) Z N degenerovaných vieme vyrobiť N lineárne závislých ktoré sú aj vlastnými stavmi \hat{H} .

Dôkaz:(1)

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (216)$$

$$\hat{P}\hat{H}\psi = \hat{P}E\psi \quad (217)$$

$$\hat{H}\hat{P}\psi = E\hat{P}\psi \quad (218)$$

(2a)

$$\hat{P}\psi = \lambda\psi \quad (219)$$

$$\hat{H}\hat{P}\psi = \hat{P}\hat{H}\psi = \lambda\hat{H}\psi \quad (220)$$

$$(221)$$

ale pretože ψ je nedegenerovaná vlastná funkcia \hat{P} musí platiť že

$$\hat{H}\psi \sim \psi, t.j. \hat{H}\psi = E\psi. \quad (222)$$

(2b) urob si sám...

8. Vlastné vlnové funkcie reálneho Hamiltoniánu sa dajú vždy zvoliť ako reálne funkcie.

Dôkaz:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \|\ast \quad (223)$$

$$\hat{H}\psi^* = E\psi^* \quad (224)$$

ak je ψ nedegenerované, potom $\psi^* \sim \psi$, t.j. vhodnou voľbou fázy dosiahneme $\psi^* = \psi$, t.j. je reálna. Ak je degenerované, potom v princípe ψ^* je nezávislá od ψ , ale s rovnakou energiou, a teda kombinácie

$$\chi_1 = \psi + \psi^*, \quad \chi_2 = i(\psi - \psi^*)$$

predstavujú dva nové lin. nezávislé stavy, ktoré sú už evidentne reálne funkcie.

2.3.4 Harmonický oscilátor

Motivácia Predstavme si že atóm vodíka je pevne viazaný na konci istej molekuly. Keďže je v rovnovážnej polohe, ak rozvineme potenciálnu energiu v okolí rovnovážnej polohy, v ktorej nadobúda minimum, do Taylorovho radu dostaneme vo všeobecnosti (lineárne členy v okolí minima nie sú)

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \frac{1}{2} A_{ij} r_i r_j + \dots, \quad A_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right|_{\mathbf{r}=0} \quad (225)$$

kde r_i sú súradnice polohového vektora \mathbf{r} . Matica A_{ij} je symetrická reálna matica a preto sa dá nájsť jej vlastné vektory a vlastné čísla, t.j. vieme ju zdiagonalizovať

$$U^{-1}AU = KU, \quad K_{ij} = k_i \delta_{ij} \quad (226)$$

kde stĺpce matice U sú vlastné vektory matice A . Potom, transformáciou súradníc

$$r_i = \sum_j U_{ij} x_j \quad (227)$$

prejde SchR do tvaru

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \sum_i k_i x_i^2 \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad (228)$$

kde $\Delta = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$. Rovnica je separovateľná na tri nezávislé rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \psi^i(x_i) + \frac{1}{2} k_i x_i^2 \psi^i(x_i) = E^i \psi^i(x_i), \quad i = 1, 2, 3 \quad (229)$$

pričom

$$E = E^1 + E^2 + E^3 \quad (230)$$

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi^1(x_1) \psi^2(x_2) \psi^3(x_3) \quad (231)$$

V nasledujúcom budeme riešiť rovnicu typu (229) pre $i = 1$ no index i nebudeme vypisovať explicitne.

Podobne sa postupuje pre celé molekuly, pričom potenciálna energia je funkciou súradníc všetkých jadier $r_i, i = 1, \dots, 3N$ kde N je počet atómov v molekule, a diagonalizovať musíme maticu

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \delta_{ij} + \frac{1}{2} A_{ij} \quad (232)$$

pretože rôzne jadrá môžu mať rôzne hmotnosti a našim cieľom je separácia celej SchR, nie len “potenciálnej energie”. Týmto spôsobom sa dajú počítať *vibračné spektrá* molekúl.

Riešenie harmonického oscilátora Budeme sa pridržať štandardného postupu z Pišúta [5].

1. Zavedieme bezrozmernú vzdialenosť $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \xi$ kde $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \left(\lambda - \frac{\xi^2}{2} \right) \psi = 0, \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega_0}$$

2. Riešenie v blízkosti okrajových podmienok $\xi \rightarrow \pm\infty$

$$\psi(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}$$

3. Riešenie hľadáme v tvare

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi), \quad H(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n \xi^n$$

4. $H(\xi)$ spĺňa rovnicu

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} - H + 2\lambda H = 0$$

5. Podmienka na koeficienty

$$u_{n+2} = \frac{2n+1-2\lambda}{(n+1)(n+2)} u_n$$

konečné ak $2\lambda = 2n_{max} + 1$ toto sú Hermiteove polynómy (ak $u_0 = 1, u_1 = 0$ alebo $u_0 = 0, u_1 = 2$, existujú rekurzívne vzťahy, tabuľky, vzorce. V prípade ak by rad nebol konečný tak pre pomer následných členov dostaneme

$$u_{n+2}/u_n \sim 2/n$$

čo je podobný rozvoj ako má e^{ξ^2} a teda by sme prišli na nenormovateľný výsledok.

6. Pár prvých vlastných funkcií, striedanie parity, klasická limita.

$$H_0(\xi) = 1, H_1(\xi) = 2\xi, H_3(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

Normovanie (cez $d\xi$ na 1)

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n n!}}$$

Všimnime si opäť paritu riešení - z hľadiska symetrie ide o prípad identický s potenciálovou jamou.

7. Kvantovanie energie

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, 2, \dots$$

- Planckova hypotéza pre elektromagnetické oscilátory, Einsteinov model kmitov v tuhej látke vysvetlil merné skupenské teplo (viď štatistická fyzika), infračervené spektrá molekúl. Až na nulové kmity - energia základného stavu, tento výsledok potvrdzuje užitočnosť semi-klasického kvantovania použitím ktorého sme získali podobný výsledok.

8. Nulové kmity - minimum energie konzistentné s princípom neurčitosti.

Konstruktívny prístup k Hermiteovým polynómom a fonóny Rovnicu harmonického oscilátora môžeme napísať¹⁹

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \frac{\xi^2}{2} \psi = \lambda \psi \quad (233)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \psi = \left(\lambda - \frac{1}{2}\right) \psi \quad (234)$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \psi = \left(\lambda - \frac{1}{2}\right) \psi \quad (235)$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \quad (236)$$

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} = 1 \Rightarrow [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad (237)$$

Fakt, že operátory \hat{a} a \hat{a}^\dagger dávajú v súčine Hamiltonián a zároveň spĺňajú komutačný vzťah (237) vedie na nasledovnú mimoriadne dôležitú vlastnosť: Ak stav ψ_n je n -tým vlastným stavom Hamiltoniánu harmonického oscilátora s energiou λ_n , potom stav

$$\hat{a}^\dagger \psi_n$$

je stavom s energiou $\lambda_n + 1$ pretože

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger \psi_n) = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \psi_n = (\lambda_n + 1) (\hat{a}^\dagger \psi_n) \quad (238)$$

Podobne, stav

$$\hat{a} \psi_n$$

je stavom s energiou $\lambda_n - 1$. Harmonický potenciál je zdola ohraničený a preto musí existovať stav z najmenšou vlastnou energiou - λ_0 - pre ktorý musí platiť

$$\hat{a} \psi_0 = 0 \quad (239)$$

a teda z (??) $\lambda_0 - \frac{1}{2} = 0$, t.j. $\lambda_0 = \frac{1}{2}$. Poslednú rovnicu môžeme priamo riešiť

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \psi_0 = 0 \Rightarrow \quad (240)$$

$$\psi_0(\xi) = N e^{-\xi^2/2}, N = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}}} \quad (241)$$

Následne pomocou operátora \hat{a}^\dagger môžeme získať všetky vlastné stavy s energiou vždy o 1 vyššou, ako sme našli aj v predošlom prístupe, takže n -tý stav je jednoducho

$$N_n [\hat{a}^\dagger]^n \psi_0 \quad (242)$$

s vlastnou hodnotou (ktorej zmysel je jednoducho jeho poradie, pričom energia $\frac{E_n}{\hbar\omega_0} = \lambda_n$ je daná $\lambda_n = n + \frac{1}{2}$)

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_n = n \psi_n, \quad (243)$$

¹⁹L'avú stranu druhej rovnice by sme mohli napísať aj v tvare $\frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right) \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)$, t.j. v opačnom poradí zátvoriek. V tomto prípade by sme prišli k nenormovateľným riešeniam tvaru $\sim e^{\xi^2/2}$.

kde normovaciu konštantu N_n nájdeme nasledovne

$$N_{n+1}^2 = \int \psi_{n+1}^* \psi_{n+1} = \int [\hat{a}^\dagger \psi_n]^* \hat{a}^\dagger \psi_n \quad (244)$$

$$= \int \psi_n^* \hat{a} \hat{a}^\dagger \psi_n = \int \psi_n^* (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \psi_n = (n+1) \int \psi_n^* \psi_n \quad (245)$$

$$= (n+1) N_n^2 \quad (246)$$

t.j.

$$N_{n+1} = \sqrt{n+1} N_n = \sqrt{(n+1)!} \quad (247)$$

pretože $N_0 = 1$. Opäť použitím explicitného tvar operátora \hat{a}^\dagger môžeme napr. dostať

$$\psi_1(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}}} e^{-\xi^2/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2}} 2\xi e^{-\xi^2/2} \quad (248)$$

čo je v súhlase s druhým Hermiteovým polynómom $H_1(\xi)$ uvedeným prv.

Toto riešenie navádza na nasledovnú interpretáciu: kvantový oscilátor sa môže nachádzať v stavoch s rôznym počtom (n) fonónov, každý s energiou $\hbar\omega_0$, t.j. celková energia je $n\hbar\omega_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0$. Energia nulových kmitov sa pritom pripočítava vždy - aj keď nieto ani jediného fonónu. Na získanie stavu v $n+1$ fonónmi, t.j. na vytvorenie ďalšieho fonónu musíme na daný stav pôsobiť operátorom \hat{a}^\dagger a preto tento nazývame *kreačným operátorom*; analogicky operátor \hat{a} nazývame *anihilačným operátorom* nakoľko tento jeden fonón zničí. Tento formalizmus predstavuje základ kvantovej teórie elektromagnetického poľa (ktoré sa dá popísať ako súbor oscilátorov s rôznymi frekvenciami) ale aj kvantovej teórie mnohých častíc.

2.3.5 Atóm vodíka (Sféricky-symetrický potenciál)

Potenciálna energia elektrónu v poli kladného jadra

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (249)$$

má závislosť iba od radiálnej vzdialenosti. Preto, pre dosiahnutie separability SchR musíme prejsť k sférickým súradniciam

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi) \quad (250)$$

$$y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \quad (251)$$

$$z = r \cos(\theta) \quad (252)$$

Laplaceov operátor v sférických súradniciach nadobúda tvar

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (253)$$

$$= \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \phi} \quad (254)$$

Normovanie a ortogonalita v sférických súradniciach

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3 r = \int \psi_i^*(r, \phi, \theta) \psi_j(r, \phi, \theta) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi = \delta_{ij} \quad (255)$$

s použitím tzv. váhovacej funkcie (pôvod v Jakobiáne) $r^2 \sin(\theta)$.

Atómové jednotky Prevedením substitúcie $r \rightarrow ra_B$, kde $a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2}$ je tzv. Bohrov polomer a $E \rightarrow EHa$, kde $Ha = \frac{me^4}{\hbar^2 16\pi^2\epsilon_0^2}$ je atómová jednotka energie, tzv. Hartree dostaneme SchR v tvare

$$-\frac{1}{2}\Delta\phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{r}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (256)$$

Predbežné odbavenie uhlovej závislosti Prevedením separácie $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\phi, \theta)$ dostaneme pre uhlovú časť od potenciálu nezávislú rovnicu

$$-\Delta_{\phi, \theta} Y(\phi, \theta) = l(l+1)Y(\phi, \theta), \quad (257)$$

kde vlastnú hodnotu uhlovej časti Laplaceovho operátora zapíšeme v tvare $l(l+1)$ nakoľko, ako si ukážeme, tieto vlastné hodnoty sa dajú napísať práve v takomto tvare pričom tzv. orbitálne kvantové čísla $l = 0, 1, 2, \dots$ a predstavujú vlastné čísla operátora kvadrátu momentu hybnosti elektrónu. Každá vlastná hodnota l je pritom $2l+1$ krát degenerovaná. Tieto kvantové čísla už poznáme z viacerých chemických súvislostí ako funkcie s pre $l=0$, p pre $l=1$ a.t.d'. Degenerácia každého orbitálneho kvantového čísla l súvisí s tzv. magnetickým kvantovým číslom $m = +l, +l-1, \dots, -l$. Túto dôležitú problematiku si detailne preberieme neskôr.

Riešenie radiálnej SchR Radiálna časť potom má tvar

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R(r) - \frac{1}{r} R(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} R(r) = ER(r) \quad (258)$$

Vidíme, že vlastná hodnota $l(l+1)$ je parametrom tohto vlastného problému. Radiálne vlastné funkcie budú ortogonálne v zmysle

$$\int_0^\infty r^2 R_i^*(r) R_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (259)$$

Ukazuje sa výhodné včleniť Jakobián symetricky k vlastným funkciám a teda hľadať radiálne funkcie $u(r) = rR(r)$. Substitúciou ľahko nájdeme novú radiálnu rovnicu

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} u(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} u(r) = Eu(r) \quad (260)$$

Asymptotický charakter pre $r \rightarrow \infty$ - hľadáme viazané stavy s $E < 0$.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = Eu(r) \quad (261)$$

t.j. $u(r) \sim e^{-\sqrt{2|E|r}}$

Asymptotický charakter pre $r \rightarrow 0$

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} u(r) = 0 \quad (262)$$

Ponúka sa homogénna funkcia $u(r) \sim r^\alpha$:

$$-\frac{1}{2} \alpha(\alpha-1) r^{\alpha-2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} r^\alpha = 0 \quad (263)$$

$$-\alpha(\alpha-1) + l(l+1) = 0 \quad (264)$$

s jediným riešením konečným pre $r=0$ daným $\alpha = l+1$.

Celkové riešenie teda budeme hľadať v tvare

$$u(r) = e^{-\sqrt{2|E|r}}L(r), \quad L(r) = r^{l+1} \sum_{n_r=0}^{\infty} L_{n_r} r^{n_r} \quad (265)$$

Pomocou výrazu pre druhú deriváciu

$$\frac{du}{dr} = e^{-\sqrt{2|E|r}}L'(r) - \sqrt{2|E|}e^{-\sqrt{2|E|r}}L(r) \quad (266)$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = e^{-\sqrt{2|E|r}}L''(r) - 2L'(r)\sqrt{2|E|}e^{-\sqrt{2|E|r}} + 2|E|e^{-\sqrt{2|E|r}}L(r) \quad (267)$$

Ďalšie nájdeme rovnicu ktorú musí spĺňať $L(r)$:

$$-\frac{1}{2}L''(r) + \sqrt{2|E|}L'(r) - \frac{1}{r}L(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}L(r) = 0 \quad (268)$$

Dosadením mocninného rozvoja dostaneme

$$\sum_{n_r} \left(-\frac{1}{2}(l+1+n_r)(l+1+n_r-1)L_{n_r}r^{l+1+n_r-2} + \sqrt{2|E|}(l+1+n_r)L_{n_r}r^{l+1+n_r-1} \right. \quad (269)$$

$$\left. -L_{n_r}r^{l+1+n_r-1} + \frac{l(l+1)}{2}L_{n_r}r^{l+1+n_r-2} \right) = 0 \quad (270)$$

a teda pre člen pri mocnine r^{l+1+n_r-2} dostaneme

$$(l+1+n_r)(l+1+n_r-1)L_{n_r} - 2\sqrt{2|E|}(l+1+n_r-1)L_{n_r-1} + 2L_{n_r-1} - l(l+1)L_{n_r} = 0 \quad (271)$$

čiže pre koeficienty dostávame rekurzívny vzťah

$$L_{n_r} = 2L_{n_r-1} \frac{\sqrt{2|E|}(l+n_r) - 1}{(l+1+n_r)(l+n_r) - l(l+1)} \quad (272)$$

Opätovne, tento rad bude mať konečný normovateľný súčet iba ak bude konečný t.j. existuje také n_r^{max} že $L_{n_r^{max}+1} = 0$ čo je ekvivalentné podmienke

$$\sqrt{2|E|}(l+n_r^{max}+1) - 1 = 0 \quad (273)$$

$$E = -\frac{1}{2} \frac{1}{(l+n_r^{max}+1)^2} \quad (274)$$

Celé kladné číslo $n = l + n_r^{max} + 1$ má zmysel počtu uzlových bodov radiálnej funkcie $u(r)$ a jednoznačne určuje vlastnú energiu

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} \left(\times \frac{me^4}{\hbar^2 16\pi^2 \epsilon_0^2} \text{ v S.I.} \right)$$

a preto ho nazývame *hlavným kvantovým číslom* stavov elektrónu v atóme vodíka. Toto je výsledok ktorý sme pôvodne našli Bohrovým semi-klasickým odvodením a súhlasí s absorpčnými čiarami. Energia s hlavným kvantovým číslom n bude vo všeobecnosti degenerovaná pretože

$$n = l + n_r^{max} + 1 = (l-1) + (n_r^{max} + 1) + 1 = \dots = (l-l) + (n_r^{max} + l) + 1$$

pričom každé l je $2l + 1$ krát degenerované a teda celkovo je n

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

krát degenerované.

K týmto energiám patria vlnové funkcie typu

$$u_{n,l}(r) = N_{n,l} r^{l+1} L_{n-l-1}(r) e^{-\sqrt{2|E_n|}r}, \quad (275)$$

z ktorej vidieť že so stúpajúcim hlavným kvantovým číslom n rastie efektívna vzdialenosť elektrón od jadra principiálne diktovaná exponenciálnym faktorom. Ten klesá na $1/e$ na vzdialenosti

$$\frac{1}{\sqrt{2|E_n|}} \times a_B = n \times a_B.$$

Vidíme že vybraná jednotka vzdialenosti - Bohrov polomer a_B - zodpovedá efektívnej vzdialenosti elektrónu od jadra v najnižšom stave vodíka.

Podobne ako pri Harmonickom oscilátory, aj tu sú funkcie $L_{n_r}(r)$ v blízkom vzťahu s istými špeciálnymi funkciami, no pre praktické výpočty úplne stačí skonštruovať prvých pár pomocou nami odvodených vzorcov a následným normovaním. Toto predstavuje priamočiaru aj keď zdĺhavú úlohu. Nakoniec nájdeme napr.

$$R_{n=1,l=0}(r) = \frac{2}{a_B^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_B}}, \quad (276)$$

$$R_{n=2,l=0}(r) = \frac{1}{(2a_B)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}}, \quad (277)$$

$$R_{n=2,l=1}(r) = \frac{1}{(2a_B)^{3/2}} \frac{r}{a_B \sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_B}}. \quad (278)$$

Spojením radiálnej závislosti s uhlovou dostaneme nasledovné vlastné stavy Hamiltoniánu, v ktorých sa môže elektrón nachádzať:

$$\psi_{n,l,m}(r, \phi, \theta) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\phi, \theta), n = 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, \dots, n - 1; m = -l, -l + 1, \dots, +l \quad (279)$$

$$E_{n,l,m} = -\frac{1}{2n^2} Ha \quad (280)$$

2.3.6 Rotácie a operátor momentu hybnosti

V predchádzajúcej časti sme veľmi stroho vybavili uhlovú závislosť vlnových funkcií stavov elektrónu v atóme vodíka. Uviedli sme iba že uhlové funkcie sú vlastnými funkciami rovnice

$$-\Delta_{\phi, \theta} Y(\phi, \theta) = l(l + 1) Y(\phi, \theta). \quad (281)$$

Hoci by sme mohli postupovať podobne ako v prípade parciálnych diferenciálnych rovníc doteraz, ukazuje sa výhodnejším začať z úvah o symetrii našej úlohy. Hamiltonián elektrónu v poli kladného jadra má evidentne úplnú sférickú symetriu. Znamená to že pootočením sústavy o ľubovoľný uhol

$$x, y, z \rightarrow x', y', z' \quad (282)$$

vedie na identický Hamiltonián, vyjadrený v nových súradniciach. Operátor zodpovedajúci tejto symetrii najdeme nasledovne: Namiesto súradníc budeme otáčať samotnú funkciu. Pre otočenie o infinitezimálny uhol $d\alpha$ okolo osi danej jednotkovým vektorom \mathbf{n} to znamená že funkcia $f(\mathbf{r})$ prejde na

$$f'(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - d\alpha \mathbf{n} \times \mathbf{r}).$$

čo môžeme zapísať ako pôsobenie operátora

$$\hat{O}_{d\alpha} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - d\alpha \mathbf{n} \times \mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) - \nabla f(\mathbf{r}) \cdot (d\alpha \times \mathbf{r}) + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (283)$$

$$= f(\mathbf{r}) - d\alpha \cdot \mathbf{r} \times \nabla f(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (284)$$

t.j.

$$\hat{O}_{d\alpha} = 1 - d\alpha \cdot \mathbf{r} \times \nabla + \dots \quad (285)$$

Zmenu funkcie pri infinitezimálnom otočení okolo fixovanej osi teda môžeme napísať ako

$$\hat{O}_{d\alpha} f(\mathbf{r}) = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \times \nabla f(\mathbf{r}) d\alpha \quad (286)$$

čo môžeme formálne zintegrovat' do tvaru

$$\hat{O}_{\alpha} f(\mathbf{r}) = e^{-\alpha \cdot \mathbf{r} \times \nabla} f(\mathbf{r}) \quad (287)$$

Nakoľko α je iba číslo (nezahrňujúc konštantný smer \mathbf{n}), môžeme hľadať vlastné funkcie operácie symetrie ako vlastné funkcie operátora

$$\hat{L}_{\mathbf{n}} = -i\hbar \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \times \nabla. \quad (288)$$

takto zavedený operátor je Hermitovský (dôvod pre včlenenie faktora i) a navyše z pohľadu kánonického kvantovania zodpovedá operátoru priemetu momentu hybnosti do smeru \mathbf{n} (dôvod pre včlenenie faktora \hbar). Naše úvahy poukazujú na úzky vzťah medzi operáciou rotácie a operátorom hybnosti. V tejto súvislosti sa operátor momentu hybnosti v danom smere nazýva aj *generátorom rotácií*.

Z všeobecných vlastností stacionárnej SchR vieme, že pomocou vlastných funkcií operátora symetrie daného Hamiltoniánu vieme ľahšie hľadať vlastné funkcie Hamiltoniánu. Keďže tento je symetrický vzhľadom na ľubovoľné otočenie, mali by sme sa zaujímať o vlastné funkcie priemetov momentu hybnosti do všetkých troch smerov: $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. Tieto ale, podobne ako rotácie okolo rôznych osí v 3D, nekomutujú,

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (289)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad (290)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (291)$$

a preto nemôžu mať ani spoločné vlastné funkcie. Musíme si teda vybrať iba jeden z týchto operátorov pre konštrukciu vlastných stavov Hamiltoniánu. Konvencia je \hat{L}_z .

Okrem priemetov, z klasickej mechaniky vieme že aj veľkosť momentu hybnosti je pre sféricky-symetické problémy konštantná. Pretože ide o skalárny operátor, je evidentné že bude komutovať s \hat{L}_z a teda môžeme hľadať ich spoločné vlastné funkcie. Operátor kvadrátu momentu hybnosti je

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (292)$$

ktorý možno pomocou operátorov

$$\hat{L}^+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (293)$$

$$\hat{L}^- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (294)$$

napísať v tvare

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_\pm \hat{L}_\mp + \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z \quad (295)$$

Operátory $+$ a $-$ spĺňajú komutačné vzťahy

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \hbar \hat{L}^+ \quad (296)$$

$$[\hat{L}^-, \hat{L}_z] = \hbar \hat{L}^- \quad (297)$$

ktoré nám pomôžu nájsť vlastné funkcie operátorov L_z a L^2 .

$$\hat{L}^2 |\lambda, m\rangle = \hbar^2 \lambda |\lambda, m\rangle \quad (298)$$

$$\hat{L}_z |\lambda, m\rangle = \hbar m |\lambda, m\rangle \quad (299)$$

$$\lambda \geq m^2 \quad \text{lebo} \quad (300)$$

$$\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \frac{1}{2} (LL^+ + L^+L) \quad (301)$$

$$\langle \hat{A}\hat{A}^\dagger \rangle \geq 0 \quad (302)$$

$$(303)$$

$$L^+ |\lambda, m\rangle = C_+(\lambda, m) \hbar |l, m+1\rangle \quad (304)$$

$$L^- |l, m\rangle = C_-(\lambda, m) \hbar |l, m-1\rangle \quad (305)$$

pretože $\lambda \geq m^2$, musí existovať maximálne $m_{max} = l$ pre ktoré

$$L^+ |\lambda, l\rangle = 0 \quad (306)$$

Potom

$$L^- L^+ |\lambda, l\rangle = (\lambda - l^2 - l) \hbar^2 |\lambda, l\rangle = 0$$

t.j.

$$\lambda = l(l+1) \quad (307)$$

Preto budeme v ďalšom písať pre vlastné stavy $|l, m\rangle$, t.j. miesto λ l , a pamätať si že pritom vlastná hodnota \hat{L}^2 je $l(l+1)\hbar^2$. Kvantové číslo l , ktoré, ako sme pri riešení radiálnej rovnice môže pre atóm vodíka nadobúdať hodnoty $l = 0, 1, \dots, n-1$ pre dané n nazývame aj orbitálnym kvantovým číslom pretože určuje veľkosť celkového momentu hybnosti elektrónu na danej orbite", t.j. pre dané n .

Podobne musí existovať $m_{min} = l'$ pre ktoré platí

$$L^- |l, l'\rangle = 0$$

t.j.

$$L^+ L^- |l, l'\rangle = (l(l+1) - (l')^2 + l') \hbar^2 |l, l'\rangle = 0$$

čo má dve riešenia

$$l' = -l \text{ a } l' = l + 1$$

pričom iba prvé spĺňa podmienku že je to minimálna hodnota m_{min} .

Vidíme teda, že pre danú vlasntú hodnotu kvadrátu momentu hybnosti $\hbar^2\lambda = l(l+1)\hbar^2$, máme $m = l, l-1, \dots, -l$, t.j. $2l+1$ rôznych stavov s vlastnými hodnotami priemetu momentu hybnosí na os z . No na to, aby sme sa dostali z $m = l$ do $m = -l$ po jednotkovom kroku, musí platiť že číslo číslo l musí byť celočíselný násobok $\frac{1}{2}$. Napr.

$$l = 1 \quad ; \quad m = +1, 0, -1 \quad (308)$$

$$l = 2 \quad ; \quad m = +2, +1, 0, -1, -2 \quad (309)$$

$$l = \frac{1}{2} \quad ; \quad m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (310)$$

$$l = \frac{3}{2} \quad ; \quad m = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \quad (311)$$

Samotné koeficienty $C_+(l, m)$ a $C_-(l, m)$ určíme z normy

$$|C_+(l, m)|^2 \langle l, m+1 | l, m+1 \rangle = \langle l, m | L^- L^+ | l, m \rangle = \langle l, m | \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z | l, m \rangle \quad (312)$$

$$= \hbar^2(l(l+1) - m^2 - m) = \hbar^2(l-m)(l+m+1) \quad (313)$$

Keďže vlnové funkcie sú určené až na faktor $e^{i\alpha}$ môžeme tieto zvoliť tak že

$$C_+(l, m) = \hbar \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \quad (314)$$

Podobne nájdeme

$$C_-(l, m) = \hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)} \quad (315)$$

Všetky doteraz odvodené vlastnosti sú úplne všeobecné, vyplývajúce čisto z komutačných vzťahov medzi generátormi rotácií. Konkrétnu *reprezentáciu* vlastných funkcií získame ak budeme požadovať že tieto operátory majú pôsobiť na vlnové funkcie jednej častice (teoreticky to môžu byť aj vlnové funkcie viac častíc alebo vôbec nie funkcie ale konečno-rozmerné matice).

2.3.7 Sféricke harmonické funkcie

Najjednoduchší prístup k vlastným funkciám operátora L_z a L^2 jednej častice je ak vyjadríme posledné v sférických súradniciach. Pre tento účel musíme najprv napísať v sférických súradniciach operátor gradientu

$$\nabla = e_r \frac{\partial}{\partial r} + e_\phi \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} + e_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (316)$$

kde e_r, e_ϕ a e_θ sú tri ortogonálne jednotkové vektory v bode r, ϕ, θ orientované v smere zmeny relevantných súradníc. Tieto ľahko vyjadríme pomocou kartézskych jednotkových vektorov i, j, k

$$e_r = \cos(\phi) \sin(\theta) i + \sin(\phi) \sin(\theta) j + \cos(\theta) k \quad (317)$$

$$e_\phi = -\sin(\phi) i + \cos(\phi) j \quad (318)$$

$$e_\theta = \cos(\phi) \cos(\theta) i + \sin(\phi) \cos(\theta) j - \sin(\theta) k \quad (319)$$

Pomocou ktorých nájdeme prepis zložiek operátora gradientu v kartézskych zložkách ale v sférických súradniciach

$$\frac{\partial}{\partial x} = i \cdot \nabla = \cos(\phi) \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\phi)}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos(\phi) \cos(\theta)}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (320)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = j \cdot \nabla = \sin(\phi) \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\phi)}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin(\phi) \cos(\theta)}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (321)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = k \cdot \nabla = \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\theta)}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (322)$$

Pre získanie priemetov operátorov momentou hybnosti do osí x, y, z nakoniec musíme vyjadriť

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla \quad (323)$$

t.j.

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (324)$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(-\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos(\phi) \cos(\theta)}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (325)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left(\cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos(\theta) \sin(\phi)}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (326)$$

a teda z posledného dostaneme pre operátory L^+ a L^-

$$\hat{L}^+ = -i\hbar \left(ie^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \cotg(\theta) e^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \hbar \left(e^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotg(\theta) e^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (327)$$

$$\hat{L}^- = -i\hbar \left(-ie^{-i\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \cotg(\theta) e^{-i\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \hbar \left(-e^{-i\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotg(\theta) e^{-i\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (328)$$

Z vyššie uvedených výraz sa môžeme presvedčiť že

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (329)$$

a teda zodpovedá uhlovej časti Laplaceovho operátora, a teda identifikácia jej vlastných hodnôt v tvare $\hbar^2 l(l+1)$ je plne v zhode s výsledkami získanými v tejto časti.

Ukážeme si ako nájdeme pomocou týchto predpisov konkrétny tvar vlastných funkcií. Z tvaru operátora L_z evidentne vyplýva že vlastné funkcie \hat{L}_z majú tvar

$$\Phi_m(\phi) = \langle \phi | l, m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (330)$$

Pretože vlnová funkcia musí byť jednoznačnou funkciou priestorových súradníc, musí platiť že pre uhly $\phi = 0$ a $\phi = 2\pi$ musí nadobúdať tú istú hodnotu, t.j.

$$\Phi_m(0) = \Phi_m(2\pi)$$

z čoho vyplýva kvantovanie možných hodnôt m :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (331)$$

Znamená to že z teoreticky prípustných hodnôt najdených v predchádzajúcej časti sa v prípade vlnových funkcií jednej častice realizujú iba celočíselné a nie aj pol-a-celočíselné hodnoty.

Spoločné vlastné funkcie musia mať teda tvar

$$Y_{l,m}(\phi, \theta) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (332)$$

Operátor \hat{L}^+ pôsobiaci na stav $\langle \phi, \theta | l, m = l \rangle$ musí dať nulu a preto

$$\hbar \left(e^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cotg(\theta) e^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\phi} \Theta_{ll}(\theta) = 0 \quad (333)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cotg(\theta) \right) \Theta_{ll}(\theta) = 0 \quad (334)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - \frac{l}{x} \right) \Theta_{ll}(x) = 0, \quad x = \sin(\theta) \quad (335)$$

t.j.

$$\Theta_{ll}(x) = \text{const} \times x^l \quad (336)$$

Konštantu normovania určíme z podmienky

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\pi \sin(\theta) d\theta Y_{ll}^*(\phi, \theta) Y_{ll}(\phi, \theta) = 1 \quad \text{t.j.} \quad (337)$$

$$\int_0^\pi \sin(\theta) \Theta_{ll}^*(\theta) \Theta_{ll}(\theta) d\theta = 1 \quad (338)$$

$$\int_0^\pi \text{const}^2 \times \sin^{2l+1}(\theta) d\theta = 1 \quad (339)$$

$$\text{const} = N_l = \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2} \frac{1}{2^l l!}}, \quad (340)$$

Riešenie s maximálnym $m = l$ je teda

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = \frac{N_l}{\sqrt{2\pi}} e^{il\phi} \sin^l(\theta) \quad (341)$$

Stavy s $m = l-1, l-2, \dots, -l$ dostaneme následným pôsobením operátora \hat{L}^- .

Namiesto všeobecných vzťahov získame aspoň najdôležitejšie funkcie s $l = 0, 1$ príp. 2. Prirodzene, $l = 0$ je

$$Y_{00}(\phi, \theta) = \frac{1}{4\pi}, \quad (342)$$

t.j. nezávislé od smeru. Znamná to že vlastné funkcie s kvantovým číslom $l = 0$ majú plnú sférickú symetriu.

$$Y_{11}(\phi, \theta) = -\frac{e^{i\phi}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(\theta) \sim \frac{1}{r}(x+iy) \quad (343)$$

$$Y_{1,0}(\phi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{L}^- Y_{1,1}(\phi, \theta) = e^{-i\phi} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} \right) Y_{11}(\phi, \theta) \quad (344)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos(\theta) \sim \frac{z}{r} \quad (345)$$

$$Y_{1,-1}(\phi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{L}^- Y_{1,1}(\phi, \theta) = \frac{e^{-i\phi}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(\theta) \sim \frac{1}{r}(x-iy) \quad (346)$$

Ak by sme takto postupovali aj pre $l = 2$ zistili by sme že funkcie s $l = 2, m = 2, 1, 0, -1, -2$ sú lineárnou kombináciou polynómov xy, xz, yz, x^2, y^2 t.j. všetkých možných homogénnych polynómov rádu 2 s vylúčením jedného - $x^2 + y^2 + z^2$. Tento posledný je totiž sféricky symetrický a teda predstavuje funkciu s $l = 0$. Ide teda o lineárny priestor s dimenziou 5, presne ako naše abstraktné úvahy naznažovali - $m = 2, 1, 0, -1, -2$. Podobne sa ľahko presvedčíme že pre $l = 3$ máme

$$\binom{3+l-1}{l} = \frac{5!}{2!3!} = 10$$

rôznych homogénnych polynómov 3-tieho stupňa, z toho 3

$$r^2x, r^2y, r^2z$$

tvoria funkcie s $l = 1$ a teda funkcií s $l = 3$ je $10-3=7$, presne ako sme dostali z $m = -3, -2, \dots, 3$.

Na tabuli nakreslím ako takéto funkcie vyzerajú...

V molekulovej a atómovej fyzike sa tiež nazývajú funkcie typu *s, p, d a f* pre $l = 0, 1, 2$ a 3 .

Týmto sme našli aj uhlovú závislosť vlnových funkcií Hamiltoniánu pre elektrón v atóme vodíka. Všimnime si že identické uhlové funkcie bude mať akýkoľvek centrálny symetrický potenciál čo je dôvod prečo funkcie Y_{lm} sú mimoriadne dôležité aj pre viac-elektrónové atómy.

2.3.8 Potenciálová bariéra/jama v jednom rozmere, tunelovanie

Posledný kvantovo-mechanický systém ktorému sa budeme venovať je popis častice pri pohybe v potenciály nezávislom od y a z pričom jeho závislosť od x je daná predpisom

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x \in (0, a) \\ 0 & x \in (-\infty, 0) \text{ a } (a, \infty) \end{cases} \quad (347)$$

Premenné y a z môžeme teda jednoducho odseparovať, pričom celková vlnová funkcia nadobudne tvar

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L_y L_z}} e^{i(k_y y + k_z z)} \psi_\varepsilon(x) \quad (348)$$

E celková vlastná energia

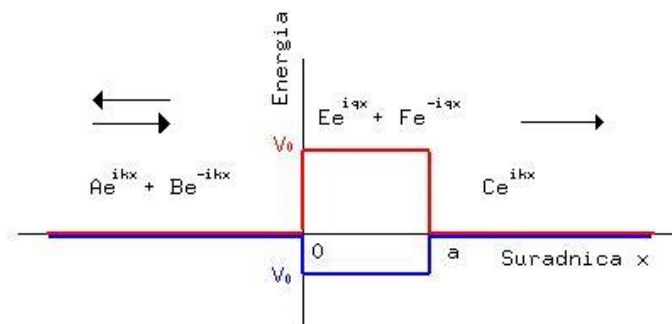
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2) + \varepsilon \quad (349)$$

Nasledovný postup je obsahom nasledujúceho problému:

Rozptyl častice na modelovom potenciále

Zadanie:

Riešte rozptyl voľnej častice na bariére s potenciálom $V(x)$, kde $V(x) = V_0 > 0$ pre $0 \leq x \leq a$ a $V(x)=0$ inde, t.j. príslušnú Schrödingerovu rovnicu s okrajovou podmienkou $\psi(x \rightarrow -\infty) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ a $\psi(x \rightarrow \infty) = Ce^{ikx}$ (viď obr.(1)). Vlna s A reprezentuje dopadajúcu časť vlnovej funkcie, B odrazenú a C prechádzajúcu. Ako závisí situácia od rozdielu energie častice ε a potenciálom V_0 ? Ako sa zmení situácia, pre $V_0 < 0$ a ako to súvisí z lokalizovanými stavmi na takejto potenciálovej jame?



Obr. 1: Situácia pri rozptyle častice na bariére (jame).

Kvalitatívnou úvahou (pomocou princípu neurčitosti) odhadnite pre akú bariéru (ako vysokú, ako širokú) je pravdepodobnosť tunelovania častice relatívne veľká, porovnajte s presnými výsledkami.

Riešenie:

Rozptyl budeme riešiť hľadaním riešení stacionárnej Schrödingerovej rovnice s okrajovými podmienkami danými v zadaní, t.j. rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \quad (350)$$

Okrajová podmienka vľavo nám fixuje energiu častice na $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, t.j. energiu voľnej častice s hybnosťou $p = \hbar k$. Tá je daná okrajovou podmienkou - pre stav reprezentujúci časticu nalietajúcu zľava požadujeme

aby ďaleko vpravo stav reprezentoval časticu pohybujúcu sa iba do prava, t.j. pre $x \rightarrow \infty$ požadujeme $\psi(x) \sim Ce^{ikx}$. Hľadáme teda vlastný stav operátora energie s energiou danou vopred. Ako uvidíme, pre ľubovoľnú $\varepsilon \geq 0$ takýto stav existuje.

Rozdelme celú os x na tri regióny I. $x \in (-\infty, 0)$; II. $x \in (0, a)$ a III. $x \in (a, +\infty)$, kde v každom z nich je potenciál $V(x)$ spojitou, dokonca konštantnou funkciou. V takomto prípade riešenie SchR v týchto regiónoch je triviálne:

$$\text{I. } \psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar},$$

$$\text{II. } \psi_{II}(x) = Ee^{iqx} + Fe^{-iqx}, q = \frac{\sqrt{2m(\varepsilon - V_0)}}{\hbar},$$

$$\text{III. } \psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}, k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}.$$

kde A, B, C, D, E, F sú ľubovoľné komplexné čísla. Okrajové podmienky určujú veľkosť k a teda aj energiu ε , a diktujú že musí byť $D = 0$. Zmysel komplexných konštánt sa najlepšie ozrejní pomocou rovnice kontinuity pre pravdepodobnosť, vyplývajúcu z časovej SchR:

$$\frac{\partial \psi^*(x)\psi(x)}{\partial t} + \text{div}(j) = 0; \quad j = \frac{1}{m} \text{Re} \left\{ \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) \right\}, \quad (351)$$

kde j má zmysel hustoty toku častíc. Použitím tvaru vlnovej funkcie pre $x \rightarrow \pm\infty$ dostaneme

$$j_{-\infty} = A^*A \frac{\hbar k}{m} + B^*B \left(-\frac{\hbar k}{m} \right) \quad (352)$$

$$j_{+\infty} = C^*C \frac{\hbar k}{m} \quad (353)$$

Toto dáva zmysel výrazom pre relatívny počet častíc, ktoré prešli z $-\infty$ do $+\infty$ v tvare $P \sim C^*C/A^*A$, ktorý bude použitý ďalej. Z rovnice kontinuity sa dá tiež použiť z nej vyplývajúca podmienka pre zachovávanie toku j : $A^*A + B^*B = C^*C$ napr. pre výpočet B^*B (viď neskôr).

Jednotlivé riešenia treba teraz zošit' podmienkami spojitosti a diferencovateľnosti v bodoch $x = 0$ a a . Tie dajú:

V bode $x = a$:

$$Ee^{iqa} + Fe^{-iqa} = Ce^{ika} \quad (354)$$

$$qEe^{iqa} - qFe^{-iqa} = kCe^{ika} \quad (355)$$

V bode $x = 0$:

$$A + B = E + F \quad (356)$$

$$kA - kB = qE - qF \quad (357)$$

Elimináciou C z (354) a (355) dostaneme

$$F = \frac{q-k}{q+k} e^{2iqa} E, \quad (358)$$

čo dáva amplitúdu odrazenej vlny ako funkciu amplitúdy dopadajúcej vlny. Dosadením (358) resp. jej inverznej rovnici do (354) dostaneme priamo E a F ako funkcie C :

$$E = C \frac{(q+k)e^{i(k-q)a}}{2q} \quad (359)$$

$$F = C \frac{(q-k)e^{i(k+q)a}}{2q} \quad (360)$$

Obr. 2: Pravdepodobnosť prechodu/tunelovania cez bariéru ako funkcia E/V_0 pre rôzne hodnoty V_0 .

Po vynásobení (356) s k , dosadení (359) a (360) spočítaním (356) a (357) dostaneme amplitúdu prechádzajúcej vlny ako funkciu dopadajúcej vlny:

$$C = A \frac{4kqe^{-ika}}{(q+k)^2 e^{-iqa} - (q-k)^2 e^{iqa}} \quad (361)$$

Podobne, použitím (356) s dosadenými (359), (360) a do nich (361) dostaneme amplitúdu odrazenej vlny od bariéry ako funkciu amplitúdy dopadajúcej vlny:

$$B = A \left(-1 + 2k \frac{(q+k)e^{-iqa} + (q-k)e^{iqa}}{(q+k)^2 e^{-iqa} - (q-k)^2 e^{iqa}} \right). \quad (362)$$

Analýza výsledkov

Nech najprv $E \geq V_0, E \geq 0$. Potom k, q sú reálne čísla (vid'. ich zavedenie), a pravdepodobnosť prechodu cez bariéru $P \sim \frac{CC^*}{AA^*}$. Úpravou (361) dostaneme:

$$\begin{aligned} P &\sim \frac{16k^2 q^2}{(q+k)^4 + (q-k)^4 - (q+k)^2 (q-k)^2 (e^{2iqa} + e^{-2iqa})} \\ &= \frac{16k^2 q^2}{(q+k)^4 + (q-k)^4 - 2(q+k)^2 (q-k)^2 (1 - 2\sin^2(qa))} \\ &= \frac{16k^2 q^2}{16k^2 q^2 + 4(q+k)^2 (q-k)^2 \sin^2(qa)} \\ &= \left(1 + \frac{(q^2 - k^2)^2}{4k^2 q^2} \sin^2(qa) \right)^{-1} \end{aligned}$$

Použitím vzťahov pre k, q nakoniec máme

$$P \sim \left(1 + \frac{V_0^2 \sin^2(qa)}{4E(E - V_0)} \right)^{-1}, \quad q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (363)$$

Táto závislosť je ukázaná na obr. (2), pre $E/|V_0| > 1$, pre tri rôzne sily bariéry $\frac{2ma^2}{\hbar^2} V_0 = \pm 0.5, \pm 3.0$ ²⁰ pričom záporné znamienka zodpovedajú rozptylu na potenciálnej jame, keď je $V_0 < 0$. Zaujímavá je tu nasledovná skutočnosť; aj keď je energia častice väčšia ako potenciál bariéry, môže nastať odraz späť - klasicky neprípustná situácia. Energie, pre ktoré je spätný odraz najsilnejší su dané situáciou, keď je menovateľ v (363) maximálny. Tieto energie nesú informácie o tvare potenciálu (najmä jeho šírke a) Toto sa aj prakticky využíva v 3D rozptyloch na zisťovanie charakteru interakcií medzi časticami.

Teraz sa pozrime na situáciu $V_0 > E > 0$. V tomto prípade sa q stáva komplexným číslom, tak si zavedieme:

$$\delta = -iq = -i \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} > 0 \quad (364)$$

²⁰Všimnime si že tuto ide vlastne o zavedenie prirodzených jednotiek, takých že súradnica je meraná v násobkoch dĺžky bariéry a energia v násobkoch $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$.

Z (361) potom okamžite máme

$$C = A \frac{4ki\delta e^{-ika}}{(i\delta + k)^2 e^{\delta a} - (i\delta - k)^2 e^{-\delta a}} \quad (365)$$

a pre pravdepodobnosť prechodu (tunelovania)

$$\begin{aligned} P &\sim \frac{16k^2\delta^2}{((k^2 - \delta^2)(e^{\delta a} - e^{-\delta a}) + 2i\delta k(e^{\delta a} + e^{-\delta a})) \times C.C.} \\ &= \frac{16k^2\delta^2}{(k^2 - \delta^2)^2 4 \sinh^2(\delta a) + 16\delta^2 k^2 \cosh^2(\delta a)} \\ &= \left(\frac{(k^2 - \delta^2)^2 + 4k^2\delta^2}{4k^2\delta^2} \sinh^2(\delta a) + 1 \right)^{-1} \\ &= \left(1 + \frac{(k^2 + \delta^2)^2}{4k^2\delta^2} \sinh^2(\delta a) \right)^{-1} \end{aligned}$$

Čo po dosadení k, δ dá

$$P \sim \left(1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(\delta a)}{4E(V_0 - E)} \right)^{-1}, \quad \delta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (366)$$

V prípade dlhej bariéry je $a\delta \gg 1$ a ľahko dostaneme približný vzorec

$$P \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\delta a}. \quad (367)$$

Najsilnejšia závislosť od energie častice (exponenciálna) pochádza od faktoru

$$P \sim e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V_0 - E)} dx}. \quad (368)$$

Tento výsledok možno zovšeobecniť na približný odhad pravdepodobnosti tunelovania cez potenciálovú bariéru $V(x)$ v tvare

$$P \sim e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)} dx} \quad (369)$$

kde $x = a$ a $x = b$ sú dané bodmi obratu klasickej častice $V(a) = V(b) = E$. Tento vzorec sa často používa napr. pre odhad tunelovacieho prúdu v tunelovacích diódach.

Odhad energie pre ktorú bude pravdepodobnosť prechodu dostatočne veľká sa dá urobiť aj na základe klasických predstáv spojených s princípom neurčitosti. Predpokladajme že častica nalietajúca na bariéru o veľkosti V_0 a dĺžke a nie je vo vlastnom stave Hamiltoniánu ale v stave vlnového balíka s energiou E a neurčitosťou energie δE . S tou súvisí aj neurčitosť hybnosti

$$\delta p = \frac{dp}{dE} \delta E = \frac{m\delta E}{\sqrt{2mE}} \quad (370)$$

pričom pre hybnosť samotnú máme v oblasti mimo bariéry $p = \sqrt{2mE}$. Toto ale platí iba ak $\delta E/E \ll 1$. Náš približný odhad (368) platí ak $E \ll V_0$ a teda neplatí $\delta E = 2(V_0 - E) \ll E$. V prípade $E \ll V_0$ t.j. $\delta E \gg E$ môžeme urobiť odhad neurčitosti hybnosti ako

$$\delta p \sim \sqrt{2m\delta E} \sim \sqrt{2m(V_0 - E)}. \quad (371)$$

Princíp neurčitosti nám potom hovorí že pre balík musí platiť

$$\sqrt{2m\delta E}\delta x \geq \hbar \quad (372)$$

Ak je neurčitosť energie väčšia ako $V_0 - E$ potom pravdepodobnosť, že bariéru prejde je signifikantná, nakoľko je signifikantná pravdepodobnosť, že má častica energiu väčšiu ako V_0 . Na druhej strane, ak je balík rozmazaný v priestore na väčšej a väčšej vzdialenosti $\delta x \geq a$, pričom energia balíka E a výška bariéry V_0 sú konštantné, potom prechod je viac a viac pravdepodobný, pretože pravdepodobnosť, že sa častica bude nachádzať v zakázanej oblasti (kde by mala zápornú kinetickú energiu) bude menšia a menšia. V sumáre teda, zväčšovanie $\delta x > a$ aj $\delta E > 2(V_0 - E)$ zvyšuje pravdepodobnosť prechodu. Hraničný prípad, konzistentný s princípom neurčitosti (372), nás vedie k podmienke

$$\sqrt{2m(V_0 - E)}a \sim \hbar, \quad (373)$$

konzistentnej s výsledkom (368).

Singularita v odozve ako indikátor vlastných stavov. Nakoniec sa pozrime, čo nám povie riešenie (361) pre $0 > E > V_0$. Táto situácia je totožná s príkladom na viazané (lokalizované) stavy takejto potenciálovej jamy. Od tiaľ vieme, že existuje iba konečný počet diskretných energií E_n , pre ktoré riešenie existuje. To isté by malo vyjsť aj teraz.

Nakoľko k je imaginárne, zavedieme nové označenie

$$\kappa = -ik = -i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} > 0 \quad (374)$$

Na rozdiel od predchádzajúcich situácií budeme analyzovať priamo rovnicu odozvy (361). Pre k imaginárne predstavuje vlna s koeficientom C pre $x > 0$ klesajúcu exponenciálu, čo by prichádzalo pre viazaný stav do úvahy. Vlna s koeficientom A je však exponenciálne narastajúca pre $x < 0$ a preto by sme mali požadovať $A = 0$. Fyzikálne to znamená, hľadať nenulové riešenie ($C \neq 0$) s tým, že žiadna častica nedopadá ($A = 0$), t.j. zrejme viazaný stav. Toto sa dá dosiahnuť iba ak zlomok na pravej strane rovnice odozvy (361) je singulárny, t.j. jeho menovateľ nulový:

$$\begin{aligned} (q + i\kappa)^2 e^{-iqa} - (q - i\kappa)^2 e^{iqa} &= 0 \\ (q + i\kappa) e^{-iqa/2} &= \pm (q - i\kappa) e^{iqa/2} \\ \frac{e^{-iqa/2} \mp e^{iqa/2}}{e^{-iqa/2} \pm e^{iqa/2}} &= -i\kappa \end{aligned}$$

A teda,

$$\begin{aligned} q \operatorname{tg}(qa/2) &= \kappa, \text{ pre horné znamienka} \\ q \operatorname{cotg}(qa/2) &= -\kappa, \text{ pre dolné znamienka} \end{aligned}$$

Toto sú presne rovnice pre vlastné energie symetrických a antisymetrických stavov jednorozmernej kvantovej jamy.

Rovnicu (361) môžeme chápať ako odozvu systému na dopadajúcu rovinnú vlnu (s amplitúdou A), pričom odozva je, že vlnu odrazí (s koeficientom B) a čiastočne prepustí za bariéru (s koeficientom C). Singularita v odozve systému je veľmi všeobecná indikácia o jeho vlastných stavoch (módoch) nie len v kvantovej mechanike, ale aj napr. v teórii elektrických obvodov alebo rezonancii mechanických sústav.

2.4 Približné metódy riešenia SchR

2.4.1 Variačná metóda

- jej základom je variačný princíp

$$\delta \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d^3r = 0, \quad \int |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (375)$$

ukážeme si ekvivalenciu s SchR minimalizovaním pomocou metódy Lagrangeových multiplikátorov. (Je možné že ju nepoznáme a preto ju motivujeme hľadaním minima funkcie dvoch premenných $f(x, y)$ s reštrikciou $g(y, x) = 0$.)

- dôležité - flexibilná (dostatočný počet variačných parametrov), no fyzikálnu podstatu vystihujúca vlnová funkcia.
- nelineárne parametre - numerická optimalizácia. Napr. pre

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0(1 + A_0 \exp(-\beta_0 x))\theta(x) + V_1(1 - A_1 \exp(\beta_1 x))\theta(-x),$$

$V_0 \gg V_1$, vyskytujúci sa v polovodičových heteroštruktúrach na rozhraní polovodiča a kovu, kde môžeme hľadať viazané stavy v tvare

$$\phi(x) = N x e^{\gamma x} \theta(-x)$$

kde γ je “nelineárny” parameter. Presnejší výsledok (a nižšiu energiu) by sme dostali komplikovanejšou funkciou napr.

$$\phi(x) = N_1(x - b)e^{\gamma x} \theta(-x) + M e^{-\gamma x} \theta(x)$$

- lineárne parametre - algebraické riešenie (LCAO, Linear combination of atomic orbitals)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i^N c_i \chi_i(\mathbf{r}), \quad \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) = S_{ij} \quad (376)$$

$$\delta \left(\sum_{ij} c_i^* (H_{ij} - E S_{ij}) c_j \right) = 0 \quad (377)$$

$$\sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j, \quad (378)$$

čo predstavuje zovšeobecnený vlastný problém. Má vo všeobecnosti N vlastných vektorov $\{c^\alpha\}_{\alpha=1}^N$ a vlastných čísel $\{E^\alpha\}_{\alpha=1}^N$ z ktorých ten s najnižšou energiou E^0 minimalizuje energiu. Ostatné sú aproximáciami excitovaných stavov.

Príklad: Molekula H_2^+ . Nech protóny sú v miestach \mathbf{r}_1 a $\mathbf{r}_2 = -\mathbf{r}_1$, $|2\mathbf{r}_1| = d$

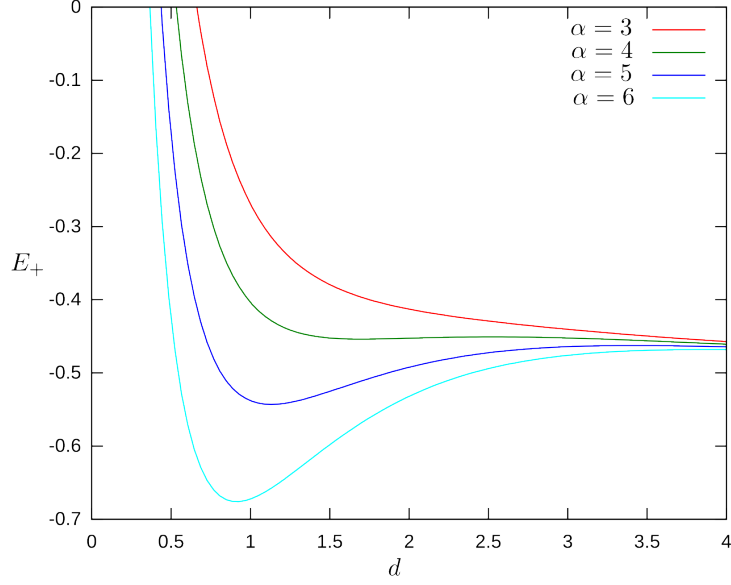
$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \quad (379)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1 \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + c_2 \psi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_2), \quad \psi_{1s}(\mathbf{r}) = 2e^{-|\mathbf{r}|} \quad (380)$$

$$H_{11} = H_{22} = \epsilon_0 + \Delta, \quad \Delta < 0, \Delta \sim -\frac{1}{d+1} \quad (381)$$

$$H_{12} = H_{21} = \Gamma, \quad \Gamma < 0, \Gamma \sim \left(\epsilon_0 - \frac{\alpha}{d+1}\right) e^{-d} \quad (382)$$

$$S_{11} = S_{22} = 1, \quad S_{12} = S_{21} \sim e^{-d} \quad (383)$$



Obr. 3: Závislosť energie molekuly H_2^+ od vzdialenosti protónov. pre $\alpha = 5, 6$ ide o väzbový stav a pre $\alpha = 3$ už viazaný stav neexistuje.

$$\begin{vmatrix} \epsilon_0 + \Delta - E & (\epsilon_0 - \frac{\alpha}{d+1})e^{-d} - Ee^{-d} \\ (\epsilon_0 - \frac{\alpha}{d+1})e^{-d} - Ee^{-d} & \epsilon_0 + \Delta - E \end{vmatrix} = 0 \quad (384)$$

$$E_{\pm} = \epsilon_0 + \Delta \pm (\epsilon_0 - \frac{\alpha}{d+1} - E_{\pm})e^{-d} \quad (385)$$

$$E_{\pm} = (1 \pm e^{-d})^{-1} \left(\epsilon_0 + \Delta \pm (\epsilon_0 - \frac{\alpha}{d+1})e^{-d} \right) \quad (386)$$

$$E_{\pm} = \epsilon_0 - \frac{1 \pm \alpha e^{-d}}{(d+1)(1 \pm e^{-d})} \quad (387)$$

Aj zo symetrie možno vidieť že pre E_+ je $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ pričom v tomto prípade ide o *väzbový stav* nakoľko evidentne $E_+ < \epsilon_0$. Druhý, stav je tzv. *anti-väzbový*, nakoľko tento nevedie na stabilnú molekulu.

Je zaujímavé, že pre isté hodnoty parametra α výsledok vedie k vzdialenosti d_{min} , pre ktorú je energia E_+ minimálna, t.j. k rovnovážnej geometrii. Presné určenie tohto parametra je možné numerickým výpočtom²¹. Pre sledovanie závislosti energie od vzdialenosti musíme k elektrónovej energii, ktorú sme práve našli pridať aj repulziu jadier

$$V_{ee} = 1/d$$

Ako podmienku minima potom dostaneme

$$\frac{d}{dd}(E_- + V_{ee}) = 0 \rightarrow d_{min} = \dots \quad (388)$$

Namiesto výpočtu si pozrime aspoň závislosť $E(d, \alpha)$ na obrázku. Závislosť energie anti-väzbového stavu nemá minimum pre tieto hodnoty parametra α , čo demonštruje pôvod názvu pre tento stav.

Rozvojom $E_+(d)$ v okolí $d = d_{min}$ do Taylorovho radu by sme mohli nájsť frekvenciu vibrácií molekuly H_2^+ v zmysle našej diskusii v súvislosti s Harmonickým oscilátorom. Pridanie nulových kmitov k

²¹Presnejšie povedané, upresňujúce číselné faktory nám povyskakujú kade-tade, napr. aj v prekryvovom integrále či v ostatných maticových elementoch. Tu úlohu všetkých týchto kvalitatívne simulujeme iba týmto jediným parametrom α .

celkovej energii základného stavu môže v princípe zmeniť napr. väzobný stav na rezonanciu či na celkom neviazaný.

2.4.2 Stacionárna poruchová metóda

Pri riešení mnohých problémov sa často stretávame so situáciou keď častica sa nachádza v potenciály, ktorý sa len málo líši od potenciálu pre ktorý sme už úlohu pred tým vyriešili. Najjednoduchším, ale pri tom mimoriadne dôležitým príkladom je prítomnosť atómu vodíka v makroskopickom elektrickom alebo magnetickom poli, ktorých sila je podstatne menšia ako typické energie v probléme samostatného vodíka. Experimentálne sa v absorpčných spektrách plynov pozoruje, že energetické hladiny sa v poli štiepia a posúvajú. Podobné posuny vidno aj v absorpčných spektrách tuhých látok a aj keď ide o komplikovanejší systém, podstata týchto javov je podobná.

Celkový Hamiltonián \hat{H} si rozdelíme na tzv. neporušený Hamiltonián \hat{H}_0 , o ktorom predpokladáme že jeho vlastné stavy a energie poznáme

$$\hat{H}_0 |n, 0\rangle = E_{n,0} |n, 0\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (389)$$

a tzv. *poruchu* $\Delta\hat{H}$, od ktorej predpokladáme že je "malá" v porovnaní s \hat{H}_0 . "Malosť" pre operátory môžeme chápať v tom zmysle že

$$\langle \phi | \Delta\hat{H} | \phi \rangle \ll \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle$$

pre fyzikálne relevantnú množinu stavov $|\phi\rangle$ (napr. $\{|n, 0\rangle\}$). Túto "malosť" typicky reprezentuje istý bezrozmerný parameter, $\lambda \ll 1$, v zmysle

$$\langle \phi | \Delta\hat{H} | \phi \rangle \sim \lambda \text{ alebo } \Delta\hat{H} \sim \lambda \quad (390)$$

Zavedieme konvenciu že faktor λ budeme písať explicitne t.j. poruchu budeme písať ako

$$\lambda\Delta\hat{H}.$$

Pre riešenie celého problému

$$\hat{H}_0 + \lambda\Delta\hat{H} |m\rangle = E_m |m\rangle \quad (391)$$

budeme hľadať riešenie v tvare rozvoja do mocnín bezrozmerného parametra λ

$$|m\rangle = |m, 0\rangle + \lambda |m, 1\rangle + \lambda^2 |m, 2\rangle + \dots \quad (392)$$

$$|m, i\rangle = \sum_n c_{mn}^{(i)} |n, 0\rangle \quad (393)$$

$$E_m = E_{m,0} + \lambda E_{m,1} + \lambda^2 E_{m,2} + \dots \quad (394)$$

Dosadením týchto rozvojov do rovnice (391) dostaneme pre $\lambda = 0$ (čo predstavuje naozaj slabú poruchu...)

$$\hat{H}_0 |m, 0\rangle = E_{m,0} |m, 0\rangle \quad (395)$$

t.j. vidíme že $c_{mn}^{(0)} = \delta_{mn}$ a $E_{m,0} = E_{n,0}$. T.j. v nultom ráde dostávame neporušené stavy a energie.

Derivovaním podľa λ a položením $\lambda = 0$ získame členy do prvého rádu vzhľadom na λ :

$$\hat{H}_0 |m, 1\rangle + \Delta\hat{H} |m, 0\rangle = E_{m,0} |m, 1\rangle + E_{m,1} |m, 0\rangle \quad (396)$$

Násobením zľava s $\langle m, 0|$ a integrovaním, a uvažovaním že

$$\langle m|m\rangle = \langle m, 0|m, 0\rangle + \lambda(\langle m, 0|m, 1\rangle + \langle m, 1|m, 0\rangle) + \lambda^2(\langle m, 1|m, 1\rangle + \langle m, 0|m, 2\rangle + \langle m, 2|m, 0\rangle) + \dots = 1$$

z čoho vyplýva napr.

$$\langle m, 0 | m, 1 \rangle = 0$$

dostaneme korekciu prvého rádu

$$\lambda E_{m,1} = \langle m, 0 | \lambda \Delta \hat{H} | m, 0 \rangle \quad (397)$$

Ak namiesto toho násobíme s $\langle n, 0 |$, $n \neq m$ dostaneme

$$E_{n,0} c_{mn}^{(1)} + \langle n, 0 | \Delta \hat{H} | m, 0 \rangle = E_{m,0} c_{mn}^{(1)} \quad (398)$$

$$c_{mn}^{(1)} = \frac{\langle n, 0 | \Delta \hat{H} | m, 0 \rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}} \quad (399)$$

a pomocou týchto koeficientov nájsť vlnovú funkciu korektnú v prvom ráde vzhľadom na λ .

Pre získanie korekcie druhého rádu musíme derivovať rovnicu (391) podľa λ dva krát a položiť $\lambda = 0$. Získame

$$\hat{H}_0 |m, 2\rangle + \Delta \hat{H} |m, 1\rangle = E_{m,0} |m, 2\rangle + E_{m,1} |m, 1\rangle + E_{m,2} |m, 0\rangle \quad (400)$$

Prenásobením s $\langle m, 0 |$ zľava a preintegrovaním dostaneme

$$E_{m,2} = \langle m, 0 | \Delta \hat{H} | m, 1 \rangle = \sum_{n \neq m} \frac{\langle m, 0 | \Delta \hat{H} | n, 0 \rangle \langle n, 0 | \Delta \hat{H} | m, 0 \rangle}{E_{m,0} - E_{n,0}} \quad (401)$$

t.j. pre korekciu do druhého rádu dostaneme

$$\lambda^2 E_{m,2} = \lambda^2 \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m, 0 | \Delta \hat{H} | n, 0 \rangle|^2}{E_{m,0} - E_{n,0}} \quad (402)$$

Druhý rád je mimoriadne dôležitý - často je korekcia prvého rádu nulová a práve korekcia druhého rádu nám dá relevantnú fyzikálnu veličinu.

Poruchový počet a elektrické pole

Napríklad pri aplikovaní elektrického poľa a môžeme za bezrozmerný parameter vziať veličinu

$$\lambda = \mathcal{E}_z \frac{e a_B}{H a} \quad (403)$$

kde zlomok je obrátená intenzita poľa od kladného jadra vo vzdialenosti a_B od jadra a \mathcal{E}_z je z-zložka externého elektrického poľa. Poruchovým počtom potom dostaneme pre energiu (napr. vodíka) v základnom stave

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \approx E_0 - p_z^0 \mathcal{E}_z - \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}_z^2 \quad (404)$$

Ako je nám (snád') známe, prvá derivácia energie podľa poľa je dipólový moment p_z ²²:

$$p_z = - \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_z} \quad (405)$$

$$p_z(\mathcal{E}_z) = p_z^0 + \alpha \mathcal{E}_z \quad (406)$$

²²Cvičenie: Ukážte, použitím výsledku poruchového počtu v 1. ráde, kde porucha je daná externým skalárnym potenciálom $q\phi(\mathbf{r})$ a q je náboj častice a potenciál sa len veľmi málo mení na atomárnej úrovni, t.j. v priestore kde je vlnová funkcia nenulová, že vzťah (405) je konzistentný s definíciou dipólového momentu

$$p_z = \int d^3 r r \rho(\mathbf{r})$$

kde $\rho(\mathbf{r})$ je hustota elektrického náboja.

Ak máme plyn atómov vodíka (predpokladajme že vodíky nereagujú - čo je úplne mimo reality ale nateraz žiaden iný atóm počítať nevieme) s hustotou n . Na základe symetrie sa ľahko presvedčíme že $p_z^0 = 0$, t.j. korekcia v prvom ráde je nula. Toto súvisí s tým že atóm vodíka nemá v základnom stave elektrický dipólový moment. Potom *polarizovateľnosť* α priamo vedie na výpočet statickej dielektrickej konštanty v dôsledku elektrónovej polarizácie v druhom ráde:

$$D_z = \epsilon_r \epsilon_0 \mathcal{E}_z = \epsilon_0 \mathcal{E}_z + P_z \quad (407)$$

$$P_z = np_z(\mathcal{E}_z) = n\alpha \mathcal{E}_z \quad (408)$$

$$\epsilon_r = 1 + n \frac{\alpha}{\epsilon_0} \quad (409)$$

Vidíme teda, že poruchový počet možno použiť pre výpočet dielektrických fyzikálnych vlastností plynov.

Zmena energetických hladín pri zmene elektrického poľa sa nazýva *Stark-ovým javom*. Fakt, že atóm vodíka nemení energiu základného stavu pri aplikovaní externého elektrického poľa priamo súvisí z faktom, že priestorová hustota stavu $1s$ je symetrická vzhľadom na inverziu voči počiatku a že tento stav je nedegenerovaný. Dá sa ukázať že ak základný stav je degenerovaný, napr. ak by bol najnižší stav $2p$, potom použitím tzv. *poruchovej metódy pre degenerované stavy*, možno ukázať že tieto tri stavy sa energeticky rozštiepia pričom toto rozštiepenie je úmerné \mathcal{E}_z . Tri stavy zodpovedajú stavom s dipólovým momentom v protismere \mathcal{E}_z (s minimálnou energiou), v smere kolmom na \mathcal{E}_z (bez posunu energie) a v smere \mathcal{E}_z s najväčšou energiou. Na rozdiel od klasickej predstavy, existujú iba 3 orientácie dipólového momentu vzhľadom na externé elektrické pole. Bohužiaľ, pre detailnejší výklad poruchovej metódy pre degenerované stavy nemáme čas.

Poruchová metóda, magnetické pole a spin elektrónu Statické homogénne magnetické pole \mathbf{B} môžeme reprezentovať vektorovým potenciálom

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad (410)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{2} \nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{r}) = \mathbf{B} \quad (411)$$

Hamiltonián má tvar daný kanonickým kvantovaním

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (412)$$

$$= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{q}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2}{2m} |\mathbf{A}|^2 \quad (413)$$

$$= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2}{8m} |\mathbf{B}|^2 (\mathbf{r} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{B} / B)^2 \quad (414)$$

Pretože člen lineárny vzhľadom na magnetické pole môžeme napísať ako

$$\lambda \Delta \hat{H} = -\frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}, \quad (415)$$

kde $\hat{\mathbf{L}}$ je nám už známy operátor momentu hybnosti, môžeme za malý parameter λ vziať bezrozmerné číslo

$$\lambda = \frac{\hbar q}{2m} |\mathbf{B}| \frac{1}{Ha} \quad (416)$$

Pretože $r^2 \sim a_B^2 = \left(\frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{mq^2}\right)^2$, vidíme, že kvadratický člen je približne

$$\sim \frac{q^2}{8m} |\mathbf{B}|^2 a_B^2 = \frac{1}{2} \lambda^2 \times Ha$$

a teda je naozaj druhého rádu (Všimnime si že tento člen vytvára harmonický potenciál v rovine kolmej na B a teda vedie k lokalizácii častíc v priestore, ekvivalentnému krúženiu klasických častíc po kružniciach. Jeho úloha je dominantná v tzv. kvantovom Hallovom jave.) a pre dosť malé magnetické polia ho môžeme zanedbať.

Uvažujme atóm vodíka: korekcia k energii stavu n, l, m v prvom ráde, k vôli magnetickému poľu bude potom ($q = -e$)

$$E_{nlm,1} = \frac{\hbar e}{2m} Bm \quad (417)$$

t.j. stav s pôvodne $2l + 1$ degenerovanými stavmi s daným l sa rozštiepi na hladiny s rozstupom daným $\Delta E = \frac{\hbar e}{2m} B$.

Objavenie a zavedenie spinu Jedným z prejavov takéhoto štiepenia je štiepenie v absorpčných čiarach pri prechodoch medzi $1s$ a $2p$ stavmi. Iný dôležitý prejav je rozštiepení trajektórií atómov z daným l pri prelete magnetickým poľom - na atóm s daným m bude pôsobiť stredná sila

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = -\nabla \langle \hat{H} \rangle = -\frac{\hbar e m}{2m_e} \nabla B_z$$

ktorá má opačné znamienko pre $m = l$ a $m = -l$. Ak sa teda bude meniť magnetické pole v smere x , budú sa lúče letiacich atómov od seba odkláňať v smere x .

Toto naozaj aj pozorovali Stern a Gerlach v roku 1921 pre atómy striebra, ktoré majú najmenej viazaný elektrón v stave $5s1$, a napriek tomu videli štiepenie na dva lúče - ani čo by m nadobúdalo iba dve hodnoty. Podobne, štiepenie na dve hladiny indikovali aj spektroskopické merania čo viedlo Uhlenbecka a Goudsmita k zavedeniu *spinu* elektrónu, ako vnútorného momentu hybnosti ktorého priemet na os z môže nadobúdať dve hodnoty

$$m_s = \sigma = +\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2} \quad (418)$$

kde σ je konvenčné označenie pre kvantové číslo priemetu spinu na os z . Pol-číselnosť je konzistentná s algebrou všeobecného operátora momentu hybnosti. Musíme teda zaviesť nový operátor spinu, $\hat{s} = \hat{s}_x \hat{i} + \hat{s}_y \hat{j} + \hat{s}_z \hat{k}$, ktorého komponenty spĺňajú komutačné vzťahy

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar \hat{s}_z \text{ a pod...} \quad (419)$$

pričom vlastnými funkciami operátora \hat{s}_z sú stavy s priemetom spinu na os $z \pm \hbar/2$

$$\hat{s}_z |\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle, \quad \hat{s}_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle. \quad (420)$$

a samotné vlastné vektory sú pritom, ako každé vlastné vektory Hermitovského operátora, ortonormované

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \quad (421)$$

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0 \quad (422)$$

Ako sme videli v časti o vlastných funkciách operátora momentu hybnosti, pol-celé vlastné hodnoty nie sú reprezentovateľné komplexnou vlnovou funkciou a teda ide o novú vnútornú vlastnosť elektrónu ktorá nemá v klasickej teórii analógiu. Okrem toho, kým kvadrát orbitálneho momentu môže nadobúdať ľubovoľne veľkú hodnotu $\hbar^2 l(l+1)$, $l = 0, 1, \dots$, kvadrát spinu elektrónu nadobúda len jedinú hodnotu

$$\langle \hat{s}^2 \rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \hbar^2 \frac{3}{4} \quad (423)$$

Vo všeobecnosti sa môže elektrón nachádzať v lineárnej kombinácii oboch možností, t.j. so spinom hore aj dole čo popíšeme pomocou tzv. spinorej vlnovej funkcie

$$\psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) |\uparrow\rangle + \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) |\downarrow\rangle = \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) |\sigma\rangle, \quad (424)$$

úplne danej “koeficientami” $\psi_\sigma(\mathbf{r})$, ktorá má dve zložky dávajúce amplitúdy pravdepodobnosti že spin elektrónu má priemet $+\frac{1}{2}\hbar : |\psi_\uparrow(\mathbf{r})|^2$ alebo $-\frac{1}{2}\hbar : |\psi_\downarrow(\mathbf{r})|^2$ na os z , keď sa nachádza v mieste \mathbf{r} . Zo spinoru ich získame skalárnym násobením s $\langle\sigma'|\mathbf{r}$. Normalizácia prirodzene bude vyžadovať

$$\int d^3r (|\psi_\uparrow(\mathbf{r})|^2 + |\psi_\downarrow(\mathbf{r})|^2) = \int d^3r \sum_\sigma |\psi_\sigma(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (425)$$

Na druhej strane, ak máme dve ortogonálne spinorové funkcie $\psi_\uparrow(\mathbf{r})|\uparrow\rangle + \psi_\downarrow(\mathbf{r})|\downarrow\rangle$ a $\phi_\uparrow(\mathbf{r})|\uparrow\rangle + \phi_\downarrow(\mathbf{r})|\downarrow\rangle$

$$0 = \sum_{\sigma,\sigma'} \langle\sigma'|\phi_{\sigma'}^*(\mathbf{r})\psi_\sigma(\mathbf{r})|\sigma\rangle d^3r \quad (426)$$

$$= \int d^3r \sum_\sigma \phi_\sigma^*(\mathbf{r})\psi_\sigma(\mathbf{r}) \quad (427)$$

Vidíme teda že index σ môžeme používať presne ako 4. priestorovú súradnicu vlnovej funkcie ktorá ale nadobúda len dve hodnoty a tam, kde pre priestorovú premennú použijeme integrovanie, pre spin použijeme sumáciu.

Koeficienty $\psi_\sigma(\mathbf{r})$ nám postačia aj pri uvažovaní pôsobenia operátora \hat{s} : napr. pre \hat{s}_z máme

$$\hat{s}_z \sum_\sigma \psi_\sigma(\mathbf{r})|\sigma\rangle = \hat{s}_z \sum_{\sigma'} |\sigma'\rangle \langle\sigma'|\sum_\sigma \psi_\sigma(\mathbf{r})|\sigma\rangle = \sum_{\sigma'} \hat{s}_z |\sigma'\rangle \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}). \quad (428)$$

Ak nás bude iba zaujímať rozvojový koeficient $\phi_\sigma(\mathbf{r})$ výsledného spinoru skalárne násobíme s $\langle\sigma|\mathbf{r}$ a dostaneme

$$\phi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'} \langle\sigma|\hat{s}_z|\sigma'\rangle \phi_{\sigma'}(\mathbf{r}) \quad (429)$$

operátor \hat{s}_z potrebujeme vedieť iba ako maticu 2×2 .

Samotný stav $|\uparrow/\downarrow\rangle$ zodpovedá abstraktnému stavu $|l = \frac{1}{2}, m = \pm\frac{1}{2}\rangle$ študovanom v časti o operátore momentu hybnosti a všetky tam nájdené identity, napríklad maticové elementy, platia i tu, t.j.

$$\langle\sigma|\hat{s}_z|\sigma'\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (430)$$

$$(431)$$

$$\langle\sigma|\hat{s}^+|\sigma'\rangle = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \langle\sigma|\hat{s}^-|\sigma'\rangle = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (432)$$

$$\langle\sigma|\hat{s}_x|\sigma'\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x \quad (433)$$

$$, \quad \langle\sigma|\hat{s}_y|\sigma'\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y \quad (434)$$

$$(435)$$

Maticy σ_x, σ_y a σ_z sa nazývajú **Pauliho matice** a vidíme nekomutujú, posuvné operátory posúvajú a.t.d'.

Na základe experimentov vieme, že operátor spinu nám do Hamiltoniánu vchádza identicky ako moment hybnosti, t.j.

$$\Delta\hat{H}_s = \frac{eg_s}{2m_e} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (436)$$

Na základe meraní veľkosti rozštiepenia degenerovaných hladín sa ukazuje, že pre spin je nutné zaviesť tzv. *gyromagnetický faktor* $g_s = 2$. Uvedomme si že $g = 1$ pre orbitálny moment.

Spin, nakoľko je vnútornou vlastnosťou elektrónu, reaguje aj na magnetické pole generované relatívnym pohybom kladného jadra “okolo” elektrónu. Ako je známe z elektrodynamiky, v dôsledku transformácii polí do pohybujúcej sa sústavy pohybujúcej sa rýchlosťou v , bude na časticu v jej pokojovej sústave pôsobiť magnetické pole [2]

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B} - \frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E} \quad (437)$$

a preto pre uváženie spinu treba ešte uviesť aj tzv. *spin-orbitálnu interakciu*

$$\Delta\hat{H}_{sl} = -\frac{eg'_s}{2m_e^2c^2}(\hat{\mathbf{p}} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (438)$$

Pre atómy, resp. pre elektróny pohybujúce sa v sféricky symetrických potenciáloch $\phi(r)$ máme

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r}\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}\mathbf{r} \quad (439)$$

a spin-orbitálna interakcia nadobúda tvar

$$\Delta\hat{H}_{sl} = -\frac{eg'_s}{4m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (440)$$

ktorý jasne poukazuje na pôvod názvu tohto člena v Hamiltoniáne. Hoci ide o komplikovaný člen v Hamiltoniáne, často ho možno zarátať poruchovo nakoľko napr. pre atóm vodíka máme

$$\Delta\hat{H}_{sl} \sim \frac{1}{m_e c^2} \frac{e}{m_e} \times \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_B^3} \hbar^2 \sim \frac{Ry}{m_e c^2} Ry \sim 10^{-4} Ry, \quad (441)$$

a teda ide o člen malý v porovnaní s typickou kinetickou a potenciálnou energiou elektrónu v atóme vodíka.

Akoby “na potvoru” v prípade spin-orbitálnej interakcie sa ukazuje že gyromagnetický faktor by mal byť opäť len 1. Celý tento zmätok s g_s poukazuje na fakt že teórii niečo chýba. Už z výskytu člena $\sim \frac{1}{c^2}$ sa dá usúdiť že je pre uspokojivú teóriu treba seriózne uvážiť špeciálnu teóriu relativity pri konštrukcii Hamiltoniánu. Toto sa podarilo P. Diracovi, ktorý sformuloval relativisticky korektnú teóriu elektrónu z ktorej existencia spinu ako aj “premieňavý” gyromagnetický faktor vyjde automaticky.

Celkový moment hybnosti Vráťme sa späť k nulovému magnetickému polu. V dôsledku existencie spin-orbitálnej interakcie nekomutuje Hamiltonián s \hat{L}_z a \hat{s}_z samostatne, inými slovami, keď otáčame systém musíme točiť nie len polohu elektrónu ale aj jeho spin naraz. Preto sa namiesto kvantových čísel l, m, σ zavádza reprezentácia v ktorej sú vlastné stavy vlastnými stavmi operátorov $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2$ a \hat{J}_z , kde \hat{J} je operátor celkového momentu hybnosti

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{s} \quad (442)$$

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{s} \cdot \hat{L} \quad (443)$$

Posledný predpis explicitne ukazuje, že spin-orbitálna interakcia a teda celý Hamiltonián komutuje s operátormi $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{J}^2$ a \hat{J}_z a teda že tieto môžu byť vzaté pre konštrukciu vlastných stavov Hamiltoniánu.

Dá sa ukázať že energetické hladiny určené celkovým magnetickým momentom J sa v magnetickom poli štiepia na podhladiny podobne ako je to v prípade jednoduchého orbitálneho momentu

$$E_{J,M_J} = \frac{e\hbar g_J}{2m} B M_J, M_J = J, J-1, \dots, -J$$

kde g_J je tzv. Landého faktor ²³

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + s(s+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Vo všeobecnosti je jeho výpočet komplikovaný a závislí od typu atómu a aj okolo-rozprestierajúcich sa mikroskopických polí. Toto je s výhodou používa v magnetickej rezonančnej spektroskopii pre identifikáciu atómov v tuhých látkach či štúdium štruktúry a kompozície molekúl. Pri použití magnetických polí rádovo $B \sim 10^{-2}\text{T}$ je rozdiel medzi nasledovnými energetickými hladinami $\Delta E \sim \hbar \times 10^9\text{Hz}$,

2.4.3 Poruchová metóda pre časovo-premenné procesy

Tak toto v 2006 nestíham...

- časovo-závislá porucha v Hamiltoniáne
- interakčný rozvoj do 1. rádu
- Fermiho zlaté pravidlo
- elektromagnetická vlna ako porucha
- pravdepodobnosť prechodu - absorpcia

²³Príklad: Nájdite tvar pre Landého faktor použitím tvaru interakčného Hamiltoniánu $\Delta\hat{H} = \frac{e}{2m}\mathbf{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{s}) = \frac{e}{2m}\mathbf{B} \cdot (\hat{J} + \hat{s})$ použitím identity $\hat{L}^2 = (\hat{J} - \hat{s})^2 = \hat{J}^2 + \hat{s}^2 - \hat{J} \cdot \hat{s} - \hat{s} \cdot \hat{J}$.

2.5 Kvantová mechanika mnohých častíc - základné myšlienky

Pre kvantovomechanický popis mnoho-časticového systému musíme zaviesť vlnovú funkciu systému ako celku, t.j. pre častice so súradnicami $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) \quad (444)$$

ktorá nám bude dávať pravdepodobnosť že častica 1 sa nachádza v objeme Ω_1 , častica 2 v objeme Ω_2 ... a častica N v objeme Ω_N pomocou integrovania jej kvadrátu, t.j. pomocou výrazu

$$\int_{\Omega_1 \times \Omega_2 \times \dots \times \Omega_N} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)|^2 \quad (445)$$

Podobne ako v prípade jednej častice je časový vývoj takejto mnoho-časticovej vlnovej funkcie daný Schroedingerovou rovnicou

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}; t) = \hat{H} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \quad (446)$$

kde

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_i(\mathbf{r}_i, t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (447)$$

Operátor hybnosti je podobne ako v prípade jednej častice daný pomocou operátora gradientu

$$\hat{p}_i = -i\hbar \nabla_i, \quad \nabla_i = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_i} \quad (448)$$

pričom okrem potenciálnej energie každej častice, $V_i(\mathbf{r}_i)$ sme zaviedli aj interakciu medzi rôznymi časticami $u_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ ktorá typicky závisí od vzdialenosti týchto častíc. Ako príklad si môžeme predstaviť Hamiltonián dvoch elektrónov v atóme He. V tomto prípade

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{2e(-e)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \quad \text{potenciálna energia elektrónu } i \text{ v poli jadra s nábojom } +2e \quad (449)$$

$$u_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{ee}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \text{Coulombická repulzia 1. a 2. elektrónu} \quad (450)$$

V prípade jednej častice sme videli že okrem súradníc častice majú ešte jeden - čisto kvantovomechanický stupeň voľnosti - spin σ_i , ktorý treba tiež zaviesť ako súradnicu vlnovej funkcie. V kvantovej mechanike sa často používa zjednodušené značenie

$$\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i) \quad (451)$$

ktorého sa budeme pridržiavať aj my. Zmysel integrovania cez \mathbf{x} je potom

$$\int d\mathbf{x} = \sum_{\sigma=-s}^{-s} \int d^3r_i \quad (452)$$

pričom sumujeme cez všetky prípustné hodnoty priemetu spinu $\sigma = s, s-1, s-2, \dots, -s$. Pre elektróny, ktorých spin je $1/2$ ide o sumu len cez dve hodnoty, $+1/2, -1/2$.

Ako prvý krok v riešení Schroedingerovej rovnice môžeme pre časovo nezávislé externé potenciály previesť separáciu časovej premennej od priestorových, čím prídeme ku stacionárnej SchR, resp. rovnici pre vlastné stavy Hamiltoniánu mnoho-časticového problému

$$\hat{H} \Phi_E(\mathbf{x}) = E \Phi_E(\mathbf{x}) \quad (453)$$

Vlastný stav s energiou E bude mať už veľmi jednoduchú závislosť od času

$$\Phi_E(\mathbf{x}, t) = \Phi_E(\mathbf{x})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (454)$$

v úplnej analógii so situáciou pre jednu časticu.

V prípade že by člen vzájomnej interakcie nebol prítomný, mohli by sme vyššie uvedenú vlastnú rovnicu rozseparovať pre jednotlivé častice.

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (455)$$

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\dots\phi_N(\mathbf{x}_N) \quad (456)$$

$$\frac{\hat{p}_i^2}{2m}\phi_i(\mathbf{x}_i) + V_i(\mathbf{x}_i)\phi_i(\mathbf{x}_i) = E_i\phi_i(\mathbf{x}_i) \quad (457)$$

príčom v poslednej rovnici si musíme dať pozor že indexy nepočítajú rôzne vlastné stavy a energie jednej častice ale označujú vlastné stavy rôznych častíc. Kým $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ predstavuje mnohočasticový stav, $\phi_i(\mathbf{x})$ predstavujú tzv. *jednočasticové stavy*.

V súčinovej vlnovej funkcii si všimnime nesmiernu degeneráciu stavov pre N identických častíc. Je jedno, či je argument \mathbf{x}_1 v funkcii $\phi_1()$ alebo $\phi_i()$. Evidentne, máme k dispozícii $N!$ degenerovaných stavov. Ponúka sa otázka - zodpovedajú všetky tieto stavy reálne odlišným stavom systému?

Vezmime si najprv stav úplne symetrický vzhľadom na ľubovoľnú zámenu dvoch častíc

$$\Phi^S(x_1, \dots, x_N) = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\dots N_N!}{N!}} \sum_{perm} \phi_1(x_{i_1})\phi_2(x_{i_2})\dots\phi_N(x_{i_N}) \quad (458)$$

potom, nakoľko je Hamiltonián symetrický vzhľadom na ľubovoľnú zámenu dvoch častíc, bude aj vlnová funkcie Φ^S symetrická vzhľadom na zámenu častíc v ľubovoľnom neskoršom čase ak bola symetrická v $t = 0$. Častice s touto vlastnosťou nazývame bozóny a ukazuje sa že ich vnútorný moment hybnosti - spin - nadobúda celo-číselné hodnoty. Predstaviteľmi sú fotón (elektromagnetické pole), gluón (silná interakcia), W-bozón (slabá interakcia).

Na druhej strane, ak prevedieme úplne anti-symetrizovaný súčin, dostaneme vlnovú funkciu

$$\Phi^A(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (459)$$

Podobne, pretože Hamiltonián N častíc je symetrický vzhľadom na ľubovoľnú zámenu, tak aj bola súčinová funkcia anti-symetrická pre $t = 0$ potom takou zostane aj pre ľubovoľné $t > 0$. Častice popísané takouto vlnovou funkciou nazývame fermióny a ukazuje sa že ich vnútorný spin nadobúda pol-celočíselné hodnoty. Typickým predstaviteľom je elektrón ale aj taký kvark, oba so spinom $1/2$, pričom posledné v trojiciach tvoria neutrón alebo protón.

Z mnoho-časticovej funkcii v tvare determinanu jednočasticových funkcií vyplýva pre neinteragujúce fermióny tzv. Pauliho vylučovací princíp: neexistuje stav ktorý by obsahoval dva fermióny v tom istom jedno-časticovom stave. Priblíženie neinteragujúcich elektrónov pre popis elektrónového obalu viac-elektrónových atómov nám potom ponúka obraz, že v každom vodíku-podobnom stave s daným n, l, m a σ je práve jeden elektrón. Napr. atóm uhlíka s 6 elektrónmi má štruktúru C: $1s^22s^22p^2$. Samozrejme toto je naozaj len orientačné a pre presnejší prístup treba použiť rôzne numerické mnoho-elektrónové metodiky.

Literatúra

- [1] W. Heitler, “The quantum theory of radiation”, Dover, New York (1984).
- [2] J. D. Jackson, “Classical Electrodynamics”, John Wiley and Sons, New York (1962).
- [3] J. J. Sakurai, “Advanced Quantum Mechanics”, Addison-Wesley Pubs., Redwood City (1985).
- [4] L. D. Landau E. M. Lifšic, “Mechanika”, Nauka (1938) alebo v skrátenej preloženej verzii “Úvod do teoretickej fyziky I.”.
- [5] J. Pišút, L. Gomolčák, V. Černý, “Úvod do kvantovej mechaniky” Alfa (1983). K dispozícii aj z webu: <http://www.ddp.fmph.uniba.sk/pisut/qm/qm.htm>
- [6] L. D. Landau E. M. Lifšic, “Úvod do teoretickej fyziky II.” alebo v plnej verzii, “Kvantovaja mechanika”, Nauka (1942).
- [7] J. Krempaský, “Fyzika”, Alfa, Bratislava (1982).
- [8] R. P. Feynman, R. B. Leighton a M. Sands, “Feynmanove prednášky z fyziky 4”, Alfa, Bratislava (1989).
- [9] I. I. Rabi, “Stories from the early days of quantum mechanics”, Physics Today **59**, 36 (2006).