1 Přibližné metody v kvantové mechanice

1.1 WKB aproximace

Této metody[1] se v matematické fyzice užívá při hledání přibližného tvaru spektra a vlastních funkcí hamiltoniánu jednorozměrného systému v x-reprezentaci. Předpokládáme tedy

$$\mathscr{H} = L^2(\mathbb{R}, dx), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\times .$$

Spektrum hamiltoniánu $\hat{H}$ je určeno hodnotami E splňujícími

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \tag{1.1}$$

Uvažujme nyní konkrétní hodnotu E nejprve jako klasickou hodnotu energie systému. Řešení rozdělíme na tři části:

I. klasická oblast, ve které $E \gg V(x)$, tedy $T = E - V(x) \gg 0$,

II. klasicky nedostupná oblast, kde $V(x) \gg E$,

III. přechodová oblast, kde hodnota energie je s potenciálem srovnatelná.

Očekávání je takové, že v oblasti *I* se bude částice chovat semiklasicky, jako superpozice postupných vln odpovídajících klasické (lokální) hodnotě hybnosti. V oblasti *II* by měl být výskyt potlačen a případy *III* by měly obě situace hladce napojovat. Potenciálových jam *I*, oddělených potenciálovými valy, můžeme uvažovat i více, prozatím zůstaneme u jedné. Toto rozdělení pro jednu potenciálovou jámu ilustruje obrázek 1.

Klasická oblast

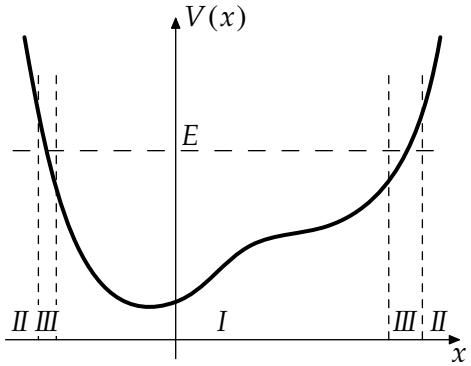
Při hledání vlastní funkce hamiltoniánu užitím WKB aproximace začneme na oblasti *I*, kde řešení předpokládáme tvaru vlny

$$\psi(x) = A(x)e^{i\varphi(x)}.$$

O amplitudě $A(x) \in \mathbb{R}$ budeme předpokládát, že je na uvažovaném intervalu nenulová a kladná, aby fáze $\varphi(x) \in \mathbb{R}$ mohla být všude dobře definována. Dosazením do (1.1) dostáváme pro naše veličiny rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(A'' + 2iA'\varphi' - A\varphi'^2 + iA\varphi''\right) = (E - V)A,$$

[1] WKB metoda je pojmenována po jejích autorech (G. Wentzel, H. Kramers, L. Brillouin), již ji společně v roce 1926 vyvinuli pro přibližné řešení diferenciálních rovnic. Kvantová teorie ji jen aplikuje.



Obrázek 1: Rozdělení souřadné osy x na intervaly klasické, klasicky nedostupné a přechodové oblasti podle hodnot potenciálové funkce $V(x)$ a volby energetické hladiny E.

v níž si všimneme, že veškerá závislost na φ vystupuje ve tvaru vazeb pro jeho derivace. Označíme proto

$$\varphi'(x) =: k(x) \quad : \quad \varphi(x) = \int k(x)dx,$$

pak

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(A'' + 2iA'k - Ak^2 + iAk'\right) = (E - V)A. \tag{1.2}$$

Díky omezení na reálné hodnoty $A(x)$ a $\varphi(x)$ můžeme rovnici (1.2) rozdělit na reálnou a imaginární část. Vyřešíme nejprve imaginární:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\left(2A'k + Ak'\right) &= 0 \\ \frac{A'}{A} &= -\frac{k'}{2k} \\ A(x) &= Ck(x)^{-1/2} \end{aligned} \tag{1.3}$$

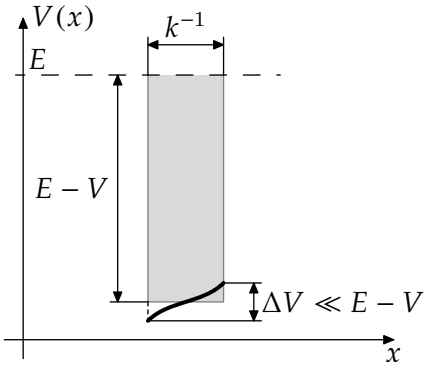
Tato vazba je za předpokladu, že vlnová funkce na intervalu I neprotne nulu, přesná.

Reálná část má tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(A'' - Ak^2\right) = (E - V)A. \tag{1.4}$$

Sem bychom mohli dosadit z (1.3) a zkoušet řešit čistě pro $k(x)$. Rovnice se však výrazně zjednodušuje pro potenciály, které se v proměnné x příliš prudce nemění. Konkrétně budeme předpokládat, že na rozměrové škále dané okamžitou hodnotou $1/k(x)$ ($k(x)$ má funkci vlnového čísla) se dostupná kinetická energie $E - V(x)$ změní zanedbatelně vůči své střední hodnotě (viz obrázek 2) a tento předpoklad přeneseme i na $A(x)$ s tím, že platnost tohoto kroku oprávníme zpětně po dořešení. V j-tém řádu Taylorova rozvoje

$$A^{(j)}(x)\left(\frac{1}{k(x)}\right)^j \ll A(x), \tag{1.5}$$



Obrázek 2: Ilustrace předpokladu pomalého vývoje $V(x)$ (přesněji efektivní kinetické energie $E - V(x)$) vzhledem ke $k(x)$. Jestliže platí $\Delta V \ll E - V$, můžeme potenciál na intervalu délky k^{-1} nahradit konstantou.

konkrétně pro druhý řád

$$\frac{A''(x)}{k(x)^2} \ll A(x). \tag{1.6}$$

To nám umožní v (1.4) zanedbat první člen a zbytek rovnice lze vykrátit A. To ponechá jen triviální rovnost

$$k(x)^2 = \frac{2M}{\hbar^2}(E - V(x)). \tag{1.7}$$

Potřebujeme ale oprávnit poslední předpoklad pro $A(x)$, který nám toto zanedbání umožnil. Vyjádříme-li $A(x)$ pomocí (1.3) a (1.7), získáváme $A''(x)$ ve tvaru

$$A'' = \left(\frac{V''}{4(E-V)} + \frac{V'^2}{4(E-V)} + \frac{V'^2}{4^2(E-V)^2} \right) A,$$

vidíme tedy, že pokud srovnání tvaru (1.5) platí pro funkci $E - V(x)$, tedy pro $j = 1$ a pro $j = 2$

$$\frac{V'}{k} \ll E - V, \quad \frac{V''}{k^2} \ll E - V,$$

plyne odsud také (1.6).

Rovnice (1.7) tedy spolu s (1.3) určují vlnovou funkci na intervalu I, která se chová jako postupná vlna, jejíž vlnové číslo odpovídá de Broglieho vlnovému číslu pro hybnost spočítanou z kinetické energie $E - V(x)$,

$$k_{\mathrm{dB}} = \frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{dB}}} = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2M(E-V)},$$

a jejíž amplituda je vyšší (nižší) v místech pomalejší (rychlejší) oscilace.[2] Nezapomínejme, že (1.7) má dvě řešení lišící se znaménkem, které dávají postupné vlny ve dvou

[2] To je intuitivní: hustota pravděpodobnosti se chová jako převrácená hodnota $k(x)$, tedy přeneseně jako převrácená hodnota rychlosti, kterou by klasická částice daným bodem procházela.

směrech. Obecné řešení I díky linearitě (1.1) bude libovolná jejich superpozice

$$\psi_I(x) = \frac{C_1}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(i \int k(x)dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(-i \int k(x)dx\right) \tag{1.8}$$

či ekvivalentně

$$\psi_I(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int k(x)dx + \varphi_0\right) \tag{1.9}$$

pro

$$k(x) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2M\big(E - V(x)\big)}.$$

Klasicky nedostupná oblast

V oblasti II použijeme analytické prodloužení dřívějších výsledků. Vyjdeme z rovnice (1.7), která pro $V(x) > E$ přiřazuje $k(x)$ ryze imaginární hodnotu. Přeznačíme tedy

$$\kappa(x)^2 = -k(x)^2 = \frac{2M}{\hbar^2}\big(V(x) - E\big) \quad (> 0)$$

a do vzorce (1.3) dosadíme $k(x) = i\kappa(x)$. Tím okamžitě dostáváme exponenciálně rostoucí nebo klesající řešení

$$\psi_{II}(x) = \frac{\tilde{C}_1}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(\int \kappa(x)dx\right) + \frac{\tilde{C}_2}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int \kappa(x)dx\right) \tag{1.10}$$

Přechodová oblast

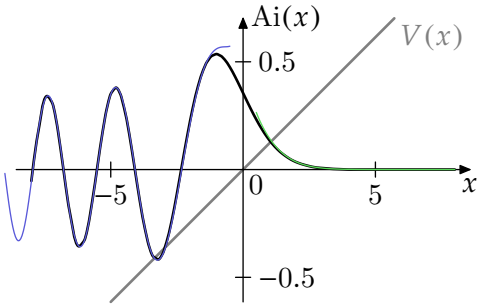
Stejný trik nemůžeme využít v oblasti III, protože v ní nemůže být splněna podmínka $|\Delta V(x)| \ll |E - V(x)|$ (situaci dále nenapomáhá, že amplituda i vlnová délka divergují, jak $V(x) \to E^-$). Pro dořešení úlohy na těchto kritických úsecích potřebujeme uvažovat $V(x)$ včetně jeho změn podél x.

WKB aproximace předpokládá, že rozdělení na oblasti I, II, III lze provést tak, že v přechodových oblastech lze potenciál $V(x)$ dobře aproximovat úsečkou. Vyřešme tedy „kanonický“ tvar

$$-\psi''(x) + x\psi(x) = 0.$$

do kterého se vhodnou transformací nezávislé proměnné dá (1.1) vždy převést.[3]

[3] Je potřeba trasformací $x \mapsto x - x_0$ bod obratu posunout do $x = 0$, volbou hladiny nulové energie $E = 0$ posunout odpovídajícím způsobem vertikálně potenciálovou funkci $V(x)$ a nakonec škálováním $x \mapsto \alpha x$ opravit konstanty. Hodnota neznámé funkce $\psi(x)$ zůstane zachována. Pozor na to, že v jednom bodě obratu bude potřeba $\alpha > 0$ a ve druhém $\alpha < 0$.



Obrázek 3: Graf Airyho funkce $\mathrm{Ai}(x)$ a jejích aproximací pro kladná a záporná x. Slabší čarou potenciálová funkce (v nesouvisejících jednotkách; voleno $E = 0$), jíž by takové řešení odpovídalo.

Tuto rovnici řeší libovolná lineární kombinace speciálních **Airyho funkcí** $\mathrm{Ai}(x)$ a $\mathrm{Bi}(x)$. Obrázek 3 ukazuje graf funkce $\mathrm{Ai}(x)$ a jejích dvou aproximací platných pro $x \ll 0$ a $x \gg 0$:

$$\begin{aligned} \mathrm{Ai}(x) &\overset{x\to-\infty}{\approx} \frac{1}{\sqrt{\pi}(-x)^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}(-x)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right), \\ \mathrm{Ai}(x) &\overset{x\to+\infty}{\approx} \frac{1}{2\sqrt{\pi}x^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}\right). \end{aligned} \tag{1.11}$$

Druhá bázová funkce má podobné chování pro záporná x, ale na kladné poloose se chová jako kladná exponenciála a diverguje.

Vidíme, že limitní tvary Airyho funkce jsou aplikovatelné již velmi blízko nuly, tedy přechodovou oblast stačí volit relativně úzkou. Srovnejme navíc tvary aproximací (1.11) s řešeními (1.9) a (1.10) pro odpovídající „potenciál“

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2M}x.$$

a $E = 0$. Tehdy pro $x < 0$, resp. $x > 0$ získáváme

$$k(x) = \sqrt{-x}, \quad \text{resp.} \quad \kappa(x) = \sqrt{x}.$$

Odpovídající integrály vystupující v (1.9), resp. (1.10) dávají

$$\int k(\tilde{x})d\tilde{x} = -\frac{2}{3}(-x)^{\frac{3}{2}} + c, \quad \int \kappa(\tilde{x})d\tilde{x} = \frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}} + c,$$

což jsou členy objevující se na stejných pozicích v (1.11), dokonce i faktor $1/\sqrt{k(x)} = (-x)^{-1/4}$, resp. $1/\sqrt{\kappa(x)} = x^{-1/4}$ souhlasí. Vidíme tedy, že vhodnou volbou konstant C, $\tilde{C}_1$, $\tilde{C}_2$, φ_0 bude i v obecném případě snadné řešení oblastí *I* i *II* na odpovídajícím způsobem posunutou a protaženou funkci $\mathrm{Ai}(x)$ hladce napojit.

Airyho funkce si pro většinu praktických výpočtů nemusíme pamatovat, postačí z pozorování výše vyextrahovat **propojovací formule**:

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}}\exp\left(-\int_{x_o}^{x}\kappa(x)dx\right) \quad \leftrightarrow \quad \frac{2}{\sqrt{k(x)}}\sin\left(\int_{x}^{x_o}k(x)dx+\frac{\pi}{4}\right) \tag{1.12a}$$

a podobně z asymptotiky Bi bychom získali

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}}\exp\left(+\int_{x_o}^{x}\kappa(x)dx\right) \quad \leftrightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{k(x)}}\cos\left(\int_{x}^{x_o}k(x)dx+\frac{\pi}{4}\right). \tag{1.12b}$$

(Oba vzorce platí pro potenciál rostoucí napravo od bodu obratu x_o, v opačném případě platí s obrácenými mezemi všech integrálů.)

Napojení vzorců a vznik kvantizační podmínky

Od řešení bezčasové Schrödingerovy rovnice (1.1), aby byla vlastními funkcemi hamiltoniánu, vyžadujeme, aby byla normalizovatelná. Limitně tedy pro $x \to \pm\infty$ musí klesat k nule, což pro první klasicky nedostupnou oblast z obrázku 1 umožňuje pouze člen (1.10) s kladnou exponenciálou a pro druhou se zápornou. Podívejme se, co to bude znamenat při napojování částečných řešení *I*, *II*, *III* do úplného řešení:

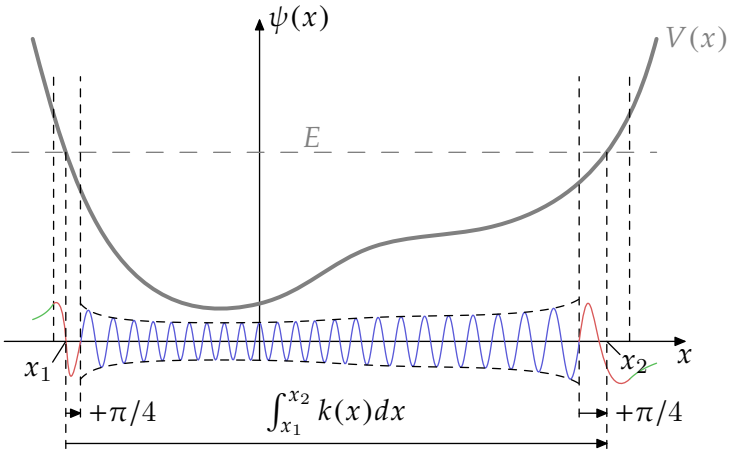
Začneme v první nedostupné oblasti, kde volíme v (1.10) $\tilde{C}_2 = 0$. Poté použijeme propojovací vzorec (1.12a) (s obrácenými mezemi) a napravo od bodu obratu získáváme asymptotiku

$$\frac{2\tilde{C}_1}{\sqrt{k(x)}}\sin\left(\int_{x_1}^{x}k(\tilde{x})d\tilde{x}+\frac{\pi}{4}\right)$$

v důsledku relací (1.11). Ve střední oblasti *I* tedy volíme $C = 2\tilde{C}_1$ a $\varphi_0 = \pi/4$. Přechod mezi exponenciálním a sinusovým řešením je (oproti integraci od bodu obratu x_1) doprovázen fázovým zpomalením o $\pi/4$. Stejnou funkci pak budeme chtít ve druhém bodě obratu x_2 napojit opět na exponenciálu klesající do $x \to +\infty$, na čemž dojde k dalšímu zpomalení o $\pi/4$. Na intervalu $\langle x_1, x_2\rangle$ vlnová funkce získá celkovou fázi

$$\int_{x_1}^{x_2}k(x)dx + 2\times\frac{\pi}{4},$$

která musí být celočíselným (a zřejmě přirozeným) násobkem π, aby nějaký (kladný nebo záporný) násobek pravé strany (1.11) šel se získanou funkcí v oblasti *I* dát do rovnosti. Vzhledem k tomu, že součástí předpisu (1.7) pro funkci $k(x)$ je energie E, dostáváme podmínku, která může platit jen pro některé speciální hodnoty volby E a pro ostatní vede k nenormalizovatelné funkci $\psi(x)$ – tedy *kvantizační podmínku* uvažovaného systému. Příklad správného navázání pro vhodně zvolenou energii E ukazuje obrázek 4.



Obrázek 4: Příklad vlnové funkce nalezené WKB aproximací pro potenciálovou funkci z obrázku 1. Modrý, resp. zelený, resp. červený graf ukazují části sinusového, resp. exponenciálního, resp. přechodového řešení. Vytažena je také amplitudová část řešení (1.9) klasické oblasti. Vzorce ve spodní části ukazují příspěvky k fázi oscilací v celém intervalu mezi body obratu x_1 a x_2.

Věnujme se významu integrálu

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x)dx = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}\big(E - V(x)\big)}\,dx = \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p(x)dx,$$

kde $p(x)$ je klasická hybnost vymezená kinetickou energií zbývající částici z celkové energie E v místě x po odečtení potenciální složky $V(x)$. Integrál této veličiny mezi body obratu známe z Teoretické fyziky jako polovinu **redukované akce** S_0. Podmínku

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x)dx + \frac{\pi}{2} = n\pi, n \in \mathbb{N}, \quad \text{příp.} \quad \int_{x_1}^{x_2} k(x)dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi, n \in \mathbb{N}_0, \qquad (1.13)$$

tedy můžeme ekvivalentně psát jako

$$S_0 = (2n+1)\pi\hbar = \left(n + \frac{1}{2}\right)h,$$

což je přesnější verze historické **Bohr–Sommerfeldovy** kvantizace (oproti které je navíc oprava $\frac{1}{2}$ k násobku Planckovy konstanty), používané k odhadům energetických spekter před vyvinutím dnešní podoby kvantové mechaniky. WKB aproximace tedy tento vzorec nejen opravňuje, navíc přidává tuto opravu a především doplňuje i o přibližný tvar vlnových funkcí odpovídajících získaným energiím.

Příklad. Mějme částici hmotnosti M v nekonečně hluboké potenciálové jámě. Určete WKB aproximací možné hodnoty energie. Srovnejte je s přesným výsledkem ze zimy.

Uvažujme potenciál $V(x)$ definovaný

$$V(x) = \begin{cases} 0 & -a < x < a, \\ +\infty & \text{jinde.} \end{cases}$$

Body obratu částice jsou pochopitelně $x_1 = -a$ a $x_2 = a$. Dle (1.13) přípustné hodnoty energie E_n splňují

$$\int_{-a}^{a} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}\left(E_n - V(\tilde{x})\right)}\, d\tilde{x} = \int_{-a}^{a} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2} E_n}\, d\tilde{x} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi,$$

což po integraci dává

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8Ma^2}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Energetické hladiny jsme dostali nesprávné, oproti přesnému výsledku ze zimy

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8Ma^2} n^2 \tag{1.14}$$

přebývá $\frac{1}{2}$ přičtená k n. To má snadné odůvodnění. Přesně tento faktor je oprava přidaná WKB aproximací k Bohr–Sommerfeldově tvaru kvantovací podmínky za přechodové oblasti, nicméně v našem případě žádné přechodové oblasti neexistují. Řešení musí přejít ze sinusového tvaru na $(-a, a)$ okamžitě na nulu (kterou by připravené vzorce předpověděly ve tvaru $e^{-\infty}$). Správná kvantovací podmínka tedy pro tuto situaci zní

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x)\, dx = n\pi, \quad n \in \mathbb{N}_0$$

a dává skutečně výsledek (1.14).

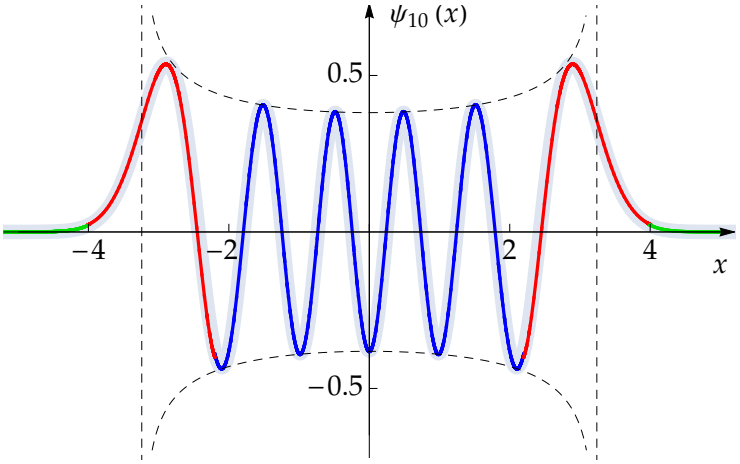
Příklad. Mějme částici hmotnosti M v poli jednorozměrného harmonického oscilátoru. Určete možné hodnoty energie WKB aproximací a porovnejte je s přesnými hodnotami.

Z klasického hamiltoniánu jednorozměrného harmonického oscilátoru nejprve určíme body obratu:

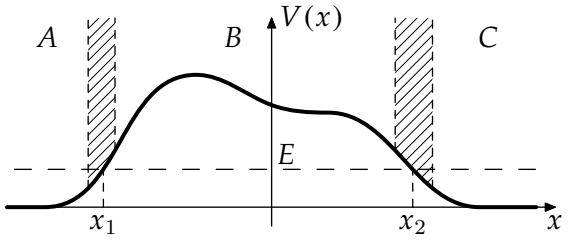
$$H(p, x) = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2 x^2 \quad \Rightarrow \quad x_{1,2} = \pm\sqrt{\frac{2E}{M\omega^2}},$$

Vyjdeme opět z (1.13), kde po dosazení integračních mezí a potenciálu dostáváme pro možné hodnoty energie E_n rovnost

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2}\left(E_n - \frac{M\omega^2}{2}\tilde{x}^2\right)}\, d\tilde{x} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$$



Obrázek 5: Vlnová funkce získaná WKB aproximací pro 10. excitovaný stav kvantového harmonického oscilátoru. Barevné označení navázaných částí odpovídá obrázku 4. V pozadí širším tahem pro srovnání přesné řešení pomocí Hermitova polynomu. Vyznačena je též amplituda řešení v klasické oblasti a klasické body obratu.



Obrázek 6: Situace uvažovaná při studiu tunelového jevu

a po integraci

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

což přesně souhlasí s velmi pracně získaným výsledkem ze zimy. Srovnání vlnových funkcí ukazuje obrázek 5. Aproximace pro vlnové funkce funguje nejlépe pro vyšší excitace, pro nízké hodnoty n vychází energie správně, ale napojení nefunguje velmi hladce v důsledku nepříliš zřetelného oddělení oblastí *I* a *III* blízko dna paraboly.

Příklad. (Tunelový jev)

Mějme systém jako na obrázku 6, kde $E = \frac{p_0^2}{2M}$. Potenciál $V(x)$ má limity 0 v obou nekonečnech, takže umožňuje rovnoměrný pohyb s hybností p_0, v jisté oblasti však překračuje hodnotu E. Jedná se tak o situaci přesně opačnou k potenciálové jámě, tentokrát jsou klasicky dostupné oblasti A a C na krajích a klasicky nedostupná oblast B mezi nimi.

Abychom ukázali, že kvantová částice může bariérou protunelovat, a spočetli, s jakou pravděpodobností, budeme hledat stacionární řešení, které se asymptoticky bude

chovat v sektoru A jako lineární superpozice dopadající a odražené vlny

$$\psi_A(x) = Ae^{\frac{ip_0x}{\hbar}} + RAe^{\frac{-ip_0x}{\hbar}} \tag{1.15a}$$

a v sektoru C jako vlna prošlá

$$\psi_C(x) = TAe^{\frac{ip_0x}{\hbar}}. \tag{1.15b}$$

V sektoru B nepožadujeme žádnou asymptotiku.

Budeme postupovat zprava doleva: na pravé straně od potenciálové bariéry budeme postulovat řešení tvaru (1.8) s $C_2 = 0$ a vhodným fázovým posunem (integrační konstantou), které se asymptoticky (když $V \to 0$) chová jako

$$\psi_C(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(i\int_{x_2}^{x} k(x) + i\frac{\pi}{4}dx\right) \approx C\sqrt{\frac{\hbar}{p_0}}e^{\frac{ip_0x}{\hbar}+i\varphi_0} = \text{const.}\, e^{\frac{ip_0x}{\hbar}},$$

a kosinovou a sinovou část tohoto řešení navážeme dle propojovacích formulí (1.12a) a (1.12b) (s ozrcadlenými mezemi) na sektor B:

$$\psi_B = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}}\left(\exp\left(\int_x^{x_2}\kappa(x)dx\right) + \frac{i}{2}\exp\left(-\int_x^{x_2}\kappa(x)dx\right)\right).$$

Z hlediska bodu x_1 je integrály v exponentech možné přepsat jako

$$\int_x^{x_2}\kappa(x)dx = \underbrace{\int_{x_1}^{x_2}\kappa(x)dx}_{\text{const.}} - \int_{x_1}^{x}\kappa(x)dx,$$

tedy

$$\psi_B = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}}\left(Q\exp\left(-\int_{x_1}^{x}\kappa(x)dx\right) + \frac{i}{2Q}\exp\left(\int_{x_1}^{x}\kappa(x)dx\right)\right),$$

kde

$$Q = \exp\left(\int_{x_1}^{x_2}\kappa(x)dx\right).$$

Tento zápis je připraven k opětovnému použití propojovacích formulí, tektokrát k přechodu přes bod x_1 do oblasti A:

$$\psi_A(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}}\left(2Q\sin\left(\int_x^{x_1}k(x)dx + \frac{\pi}{4}\right) + \frac{i}{2Q}\cos\left(\int_x^{x_1}k(x)dx + \frac{\pi}{4}\right)\right)$$

Nakonec opět uvažujeme asymptotickou oblast $x \to -\infty$, kde $V \to 0$:

$$\psi_A(x) \approx C\sqrt{\frac{\hbar}{p_0}}\left(2Q\sin\left(-\frac{p_0x}{\hbar} + \varphi_0'\right) + \frac{i}{2Q}\cos\left(-\frac{p_0x}{\hbar} + \varphi_0'\right)\right).$$

Převodem sin, cos zpět na exponenciální tvar a porovnáním nalezených tvarů $\psi_A(x)$, $\psi_C(x)$ s (1.15) dostaneme koeficienty průchodu a odrazu pro amplitudy

$$T = -ie^{i(\varphi_0+\varphi_0')}\frac{4Q}{1+4Q^2}, \quad R = e^{2i\varphi_0'}\frac{1-4Q^2}{1+4Q^2}.$$

Intenzita tedy projde s transmitivitou

$$\mathcal{T} = T^2 = \left|\frac{4Q}{1+4Q^2}\right|^2.$$

Tento vzorec funguje dobře hlavně pro potenciály s pozvolnými a dobře definovanými lineárními přechodovými oblastmi (podmínky WKB aproximace). Dále pro $Q \gg 1$ (velmi vysoká a/nebo široká bariéra) dostáváme

$$T \approx Q^{-2} = e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2M(V(x)-E)}d\tilde{x}},$$

tedy exponenciální snižování koeficientu průchodu se šířkou bariéry.

1.2 Ritzova variační metoda

Variační metody nacházejí použití v situacích, kdy jiné přibližné metody hledání spektra nebo vlastních funkcí hamiltoniánu selžou. Zde se seznámíme s Ritzovou variační metodou. Její základní myšlenka je založena na prostém faktu, že střední hodnota libovolné veličiny nemůže být menší, než nejnižší hodnota ze spektra jejich hodnot. Ritzovu metodu ukážeme pro Hilbertovy prostory spočetné dimenze s hamiltoniány s čistě bodovým spektrem.

Je-li E_0 energie základního stavu systému popsaného hamiltoniánem $\hat{H}$, můžeme princip Ritzovy variační metody vystihnout nerovností

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}, \tag{1.16}$$

platnou pro všechny nenulové vektory $|\psi\rangle \in \mathscr{H}$. Buď $(|\psi_i\rangle)_{i\in\mathbb{N}_0}$ ortonormální soubor vlastních vektorů $\hat{H}$ splňujících

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle, \quad E_0 \leq E_1 \leq \ldots, \quad \sum_{i\in\mathbb{N}_0}|\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \mathbb{1}.$$

Potom

$$\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \sum_{i,j}\frac{\langle\psi|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle\langle\psi_j|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \sum_i E_i\frac{\langle\psi|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0,$$

přičemž rovnost nastává pro $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$.

Minimalizace funkcionálu vystupujícího na pravé straně nerovnosti (1.16) není na celém $\mathscr{H}$ úlohou o nic snazší, než řešení vlastních hodnot operátoru $\hat{H}$. Proto se v praxi provádí výběr n-parametrické třídy vektorů $|\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)\rangle$ a minimalizuje se výraz

$$E(\alpha_1,\ldots,\alpha_n) = \frac{\langle\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)|\hat{H}|\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)\rangle}{\langle\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)|\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)\rangle}. \tag{1.17}$$

Je-li výraz na pravé straně spočitatelný, jedná se o hledání minima funkce n proměnných, tudíž řešíme

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i}(\alpha_1,\ldots,\alpha_n) = 0, \quad i = 1,\ldots,n,$$

odkud nalezneme bod $(\alpha_1^0,\ldots,\alpha_n^0)$, v němž funkce $E(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)$ nabývá minima. Hledaná aproximace energie základního stavu $E_0^{(\mathrm{var})}$ je potom rovna $E_0^{(\mathrm{var})} = E(\alpha_1^0,\ldots,\alpha_n^0)$. Jí přísluší vlastní vektor $|\psi_0^{(\mathrm{var})}\rangle = |\psi(\alpha_1^0,\ldots,\alpha_n^0)\rangle$.

Aproximaci prvního excitovaného stavu určíme rovněž hledáním minima funkce (1.17), nyní však s dodatečnou vazbou

$$\langle\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)|\psi_0^{(\mathrm{var})}\rangle = 0.$$

Řešením této úlohy získáme bod $(\alpha_1^1,\ldots,\alpha_n^1)$, energii 1. excitovaného stavu $E_1^{(\mathrm{var})} = E(\alpha_1^1,\ldots,\alpha_n^1)$ a příslušný vlastní vektor $|\psi_1^{(\mathrm{var})}\rangle = |\psi(\alpha_1^1,\ldots,\alpha_n^1)\rangle$. Do vyšších excitovaných hladin postupujeme analogicky.

Poznámka. Obecně lze ukázat, že nejen základní, ale i obecně k-tá nejnižší energie $E_k^{(\mathrm{var})}$ získaná variační metodou je větší nebo rovna k-té nejnižší energii ze spektra hamiltoniánu $\hat{H}$.

Poznámka. V závislosti na charakteru zvolené třídy vektorů řešení úlohy pro vyšší excitované stavy může a nemusí existovat, například se může stát, že množina neobsahuje *žádnou* dvojici vzájemně ortogonálních nenulových vektorů.

Častá volba třídy vektorů je lineární obal n pevně zvolených lineárně nezávislých vektorů $(|\varphi_1\rangle,\ldots,|\varphi_n\rangle)$ (nemusí tvořit ortonormální soubor). Potom volíme

$$|\psi(\alpha_1,\ldots,\alpha_n)\rangle = \alpha_1|\varphi_1\rangle + \ldots + \alpha_n|\varphi_n\rangle.$$

Definujme podprostor

$$W = [|\varphi_1\rangle,\ldots,|\varphi_n\rangle]_\lambda$$

a kanonickou inkluzi

$$P_W : W \to \mathscr{H} : x \mapsto x.$$

Sdružené zobrazení $P_W^\dagger : \mathscr{H} \to W$ je ortogonální projekce na podprostor W. Minimum funkce (1.17) je potom nejmenší vlastní hodnotou hermitovského operátoru $\hat{H}_W$, definovaného

$$\hat{H}_W = \hat{P}_W^\dagger \hat{H} \hat{P}_W, \tag{1.18}$$

na konečněrozměrném prostoru W. Problém hledání spektra $\hat{H}$ je tím převeden na hledání spektra matice $\hat{H}_W$ v libovolné bázi.

Uvedeme zde bez důkazu větu, jež dává do souvislosti vlastní hodnoty $\hat{H}$ a $\hat{H}_W$.[4]

Věta 1.1. Buďte $E_0 \leq E_1 \leq \ldots \leq E_{n-1}$ n nejmenších vlastních hodnot operátoru $\hat{H}$ (každou vlastní hodnotu je třeba započítat tolikrát, kolik je její degenerace). Označme $e_0 \leq e_1 \leq \ldots \leq e_{n-1}$ vlastní hodnoty operátoru $\hat{H}_W$ definovaného dle (1.18). Potom

$$E_j \leq e_j, \quad j = 0, 1, \ldots, n-1.$$

Poznámka. Povšimněme si, že v tomto případě dá variační metoda vždy tolik hodnot, jakou jsme zvolili dimenzi podprostoru.

Matici $\hat{H}_W$ může být nesnadné zkonstruovat. V bázi $(|\varphi_k\rangle)_{k=1}^n$ by její (k,l)-tý element H_{kl} splňoval

$$\begin{aligned}\hat{H}_W|\varphi_l\rangle &= \sum_{k=1}^{n} H_{kl}|\varphi_k\rangle, \\ \hat{H}|\varphi_l\rangle &= \sum_{k=1}^{n} H_{kl}|\varphi_k\rangle + \text{členy ortogonální na } W,\end{aligned}$$

Typicky máme pouze přístup k maticovým elementům daným vzorci

$$\langle\varphi_j|\hat{H}|\varphi_l\rangle = \sum_{k=1}^{n}\langle\varphi_j|\varphi_k\rangle H_{kl},$$

které, uspořádané do matice, odpovídají matici $(H_{kl})_{k,l=1}^n$ operátoru $\hat{H}_W$ vynásobené zleva Gramovou maticí G naší báze. Podmínku vlastních čísel

$$\det(\hat{H}_W - \lambda\mathbb{1}) = 0$$

tedy rovněž vynásobíme $\det G$ a získáme ekvivalentní tvar

$$\det\Big(\langle\varphi_j|\hat{H}|\varphi_l\rangle - \lambda\langle\varphi_j|\varphi_l\rangle\Big) = 0,$$

ve kterém se vlastní energie nejčastěji hledají.

Poznámka. Je obtížné odhadnout chybu této aproximace. Pokud např. pro jednorozměrný harmonický oscilátor s bází vlastních funkcí $(|n\rangle)_{n\in\mathbb{N}_0}$ zvolíme nepříliš vhodnou parametrizaci

$$|\psi(\alpha_1, \ldots, \alpha_5)\rangle = \alpha_1|10\rangle + \ldots + \alpha_5|14\rangle,$$

je zřejmé, že Ritzovou variační metodou získáme hodnotu energie základního stavu $E_0^{(\mathrm{var})} = \hbar\omega(10 + 1/2)$ místo skutečné hodnoty $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$.

[4] Neplést s dřívější poznámkou, která mluví o jiném srovnání.

Než přestoupíme k příkladu, dokážeme si kvantovou obdobu viriálového teorému. Buďte T resp. $V(\vec{x})$ kinetická resp. potenciální energie soustavy. Viriálem v klasické mechanice rozumíme funkci

$$\vec{x} \cdot \nabla V(\vec{x}),$$

přičemž platí, že časová střední hodnota viriálu je rovna dvojnásobku časové střední hodnoty kinetické energie, tj.

$$\langle \vec{x} \cdot \nabla V(\vec{x}) \rangle = 2\langle T \rangle.$$

Očekáváme obdobu v kvantové mechanice.

Věta 1.2 (Viriálový teorém)**.** Nechť hamiltonián $\hat{H} \neq \hat{H}(t)$ má tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} + \hat{V}(\vec{x}).$$

Buď $|\psi\rangle$ jeho stacionární stav splňující $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. Označme $\hat{T} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M}$. Potom platí

$$2\langle \hat{T} \rangle_{|\psi\rangle} = \langle \hat{\vec{X}} \cdot \nabla \hat{V}(\vec{x}) \rangle_{|\psi\rangle}. \tag{1.19}$$

Důkaz. Ze zimy víme, že časový vývoj střední hodnoty pozorovatelné $\hat{A} \neq \hat{A}(t)$ ve stavu $|\psi\rangle$ je určen rovnicí

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_{|\psi\rangle}.$$

Navíc pro stacionární stav $|\psi\rangle$ a operátor $\hat{A} \neq \hat{A}(t)$ platí

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{|\psi\rangle} = 0,$$

protože $|\psi\rangle$ se vyvíjí pouze ve fázi a na té střední hodnota nezávisí (vyzkoušejte si).

Buď $\hat{A} = \hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{X}}$ a $|\psi\rangle$ stacionární stav z předpokladů věty. Určili jsme tedy

$$\left\langle \left[\hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{X}}, \hat{H} \right] \right\rangle_{|\psi\rangle} = 0. \tag{1.20}$$

Užitím komutačních relací (**??**) a (**??**) určíme komutátor na levé straně (1.20)

$$\left[\hat{\vec{P}} \cdot \hat{\vec{X}}, \hat{H} \right] = \hat{P}_i \left[\hat{X}_i, \hat{H} \right] + \left[\hat{P}_i, \hat{H} \right] \hat{X}_i = \hat{P}_i \left[\hat{X}_i, \frac{\hat{P}_j \hat{P}_j}{2M} \right] + \left[\hat{P}_i, \hat{V}(\vec{x}) \right] \hat{X}_i =$$

$$= \frac{i\hbar}{M} \hat{\vec{P}}^2 - i\hbar \nabla \hat{V}(\vec{x}) \cdot \hat{\vec{X}}$$

a dosazením získaného výsledku do (1.20)

$$i\hbar \left(2\langle \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} \rangle_{|\psi\rangle} - \langle \hat{\vec{X}} \cdot \nabla \hat{V}(\vec{x}) \rangle_{|\psi\rangle} \right) = 0.$$

Tím je však formule (1.19) dokázána. □

Příklad. Užití Ritzovy variační metody k určení energie základního stavu atomu helia.

Atom helia je ve velmi dobré aproximaci možno považovat za systém tvoření dvěma elektrony nacházejícími se v coulombickém poli jádra. Hamiltonián zkoumaného systéme má tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2_{(1)}}{2M} + \frac{\hat{\vec{P}}^2_{(2)}}{2M} - \frac{Z\tilde{e}^2}{|\hat{\vec{X}}_{(1)}|} - \frac{Z\tilde{e}^2}{|\hat{\vec{X}}_{(2)}|} + \frac{\tilde{e}^2}{|\hat{\vec{X}}_{(1)} - \hat{\vec{X}}_{(2)}|}, \tag{1.21}$$

kde v případě helia klademe $Z = 2$. Dále jsme zavedli označení $\tilde{e}^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$. Buď $\hat{H}_0$ hamiltonián bez posledního členu, $\hat{H}'$ buď poslední člen, zprostředkovávající vzájemnou interakci elektronů. Ze zimy známe explicitní tvar vlnové funkce ψ_{100} popisující základní stav elektronu v iontu He^+

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{\frac{-Zr}{a}}, \tag{1.22}$$

kde a představuje Bohrův poloměr

$$a = \frac{\hbar^2}{M\tilde{e}^2}.$$

V základním stavu $|\psi\rangle$ atomu helia se nacházejí oba elektrony ve stavu $\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi)$, kam se „vejdou“ ve shodě s Pauliho vylučovacím principem díky rozdílnému spinu (spin i vylučovací princip pro účely nynějšího výpočtu zcela odignorujeme). Vlnová funkce $|\psi\rangle \in L^2(\mathbb{R}^6, d^3x_{(1)}d^3x_{(2)})$, jež je vlastní funkcí $\hat{H}_0$ příslušející energii základního stavu $E_0^{(0)}$, má tvar

$$|\psi\rangle = \psi_{100}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)\psi_{100}(r_2, \vartheta_2, \varphi_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{\frac{-Z}{a}(r_1+r_2)}. \tag{1.23}$$

Energie $E_0^{(0)}$ je určena výrazem

$$E_0^{(0)} = \frac{-\tilde{e}^2Z^2}{a}. \tag{1.24}$$

V zimě jsme rovně určovali energii základního stavu atomu helia pomocí poruchové teorie do 1. řádu s uvážením poruchového členu $\hat{H}'$. Příslušná oprava energie $E_0^{(1)}$ vyšla

$$E_0^{(1)} = \langle\psi|\hat{H}'|\psi\rangle = \frac{5}{8}\frac{\tilde{e}^2Z}{a}, \tag{1.25}$$

kde $|\psi\rangle$ je vlastní funkce (1.23) operátoru $\hat{H}_0$. Pro energii základního stavu jsme tak dostali

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -108.8 + 34.0 = -74.8eV. \tag{1.26}$$

Nyní použijeme Ritzovu variační metodu k získání jiného odhadu. Užijeme přitom jednoparametrickou třídu zkušebních vektorů popsaných vlnovými funkcemi

$$|\varphi(r_1, \varphi_1, \vartheta_1, r_2, \varphi_2, \vartheta_2, \xi)\rangle = \frac{1}{\pi}\xi^3 e^{-\xi(r_1+r_2)}, \tag{1.27}$$

kde variujeme hodnotu vystupující na místě zlomku Z/a ve výrazu (1.23). (Povšimněme si, že při volbě $\xi = Z/a$ přechází (1.27) na (1.23).) Pro $\forall \xi \in \mathbb{R}$ jsou vlnové funkce (1.27) normalizované k jedničce. Dle (1.17) hledáme minimum funkce

$$E(\xi) = \langle\varphi(\xi)|\hat{H}|\varphi(\xi)\rangle = \langle\varphi(\xi)|\hat{H}_0|\varphi(\xi)\rangle + \langle\varphi(\xi)|\hat{H}'|\varphi(\xi)\rangle. \tag{1.28}$$

Druhý skalární součin na pravé straně poslední rovnosti získáme přímo z (1.25) záměnou $Z/a \mapsto \xi$, neboť operátor $\hat{H}'$ je na Z nezávislý, tj.

$$\langle\varphi(\xi)|\hat{H}'|\varphi(\xi)\rangle = \frac{5}{8}\tilde{e}^2\xi. \tag{1.29}$$

První skalární součin na pravé straně (1.28) je možno vyřešit rovněž bez počítání integrálu. Operátor $\hat{H}_0$ je však třeba rozdělit, neboť v jeho potenciální části explicitně vystupuje závislost na Z. Abychom mohli při pevném Z provést pro $\forall \xi \in \mathbb{R}$ záměnu $Z/a \mapsto \xi$, musíme operátor $\hat{H}_0 = \hat{H}_0(Z)$ rozepsat jako

$$\hat{H}_0(Z) = \hat{T} + \hat{V}(Z) = \hat{T} + \frac{Z}{\xi a}\hat{V}(\xi a), \tag{1.30}$$

kde operátor kinetické energie $\hat{T}$ je představován prvními dvěma členy formule (1.21), v níž druhé dva členy reprezentují operátor $\hat{V}(Z)$.

Viriálový teorém (1.19) v případě našeho potenciálu má podobu

$$2\langle\hat{T}\rangle_{|\varphi(\xi)\rangle} = -\langle\hat{V}\rangle_{|\varphi(\xi)\rangle}.$$

Navíc z (1.24) musí platit

$$(\hat{T} + \hat{V}(\xi a))|\varphi(\xi)\rangle = -\tilde{e}^2\xi^2 a|\varphi(\xi)\rangle.$$

Z posledních dvou formulí je možno získat

$$\langle\hat{T}\rangle_{|\varphi(\xi)\rangle} = \tilde{e}^2\xi^2 a, \quad \langle\hat{V}\rangle_{|\varphi(\xi)\rangle} = -2\tilde{e}^2\xi^2 a.$$

Na základě rovnosti (1.30) musí být

$$\langle\varphi(\xi)|\hat{H}_0(Z)|\varphi(\xi)\rangle = \tilde{e}^2\xi(\xi a - 2Z)$$

což ve spojení s předchozím výsledkem (1.29) dává

$$E(\xi) = \tilde{e}^2\xi(\xi a - 2Z + \frac{5}{8}). \tag{1.31}$$

Tato funkce nabývá minima v bodě $\xi_0 = \frac{1}{a}\left(Z - \frac{5}{16}\right)$ a hledaná hodnota energie je rovna

$$E_0^{(\mathrm{var})} = E(\xi_0) = \frac{-\tilde{e}^2}{a}\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \cong -77.5eV, \tag{1.32}$$

Což s experimentální hodnotou $E_0^{(\mathrm{exp})} = -78.9eV$ souhlasí podstatně lépe, než výsledek (1.26).

Získaný výsledek (1.32) je možno chápat (se zpětným pohledem na (1.24)) jako energii základního stavu, kde odpudivá síla mezi elektrony způsobila odstínění části náboje každého z nich.

1.3 Nestacionární poruchová teorie

Předpokládejme hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon\hat{V}(t), \tag{1.33}$$

kde $\hat{H}_0$ nezávisí na čase.[5] Jak tvar hamiltoniánu napovídá, budeme dále užívat Diracovy reprezentace. Předpokládejme, že v počátečním čase t_0 máme systém ve stavu $|\psi(t_0)\rangle$ a že jeho časový vývoj umíme vyřešit v případě $\varepsilon = 0$. Pro tento případ je časový vývoj stavu $|\psi(t_0)\rangle$ možno popsat Diracovým evolučním operátorem $\hat{U}_0(t, t_0)$, zavedeným v kapitole **??** rovností (**??**)

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}_0(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \tag{1.34}$$

V dalším se budeme zabývat úlohou, v níž máme zadán stav systému $|\psi(t_0)\rangle$ v čase t_0 a zajímá nás, s jakou pravděpodobností přejde systém po provedení měření v čase t_f do stavu $|\psi_f\rangle$, tedy určením výrazu

$$|\langle\psi_f|\psi(t_f)\rangle|^2. \tag{1.35}$$

Zaveďme za tímto účelem evoluční operátor ve Schrödingerově reprezentaci $\hat{U}(t, t_0)$ zohledňující celý hamiltonián (1.33) (v dalším operátory a stavy bez dodatečných indexů znamenají Schrödingerovu reprezentaci)

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \tag{1.36}$$

Podobně pro vývoj stavů v Diracově reprezentaci zavedeme operátor $\hat{U}^D(t, t_0)$ splňující[6]

$$|\psi^D(t)\rangle = \hat{U}^D(t, t_0)|\psi^D(t_0)\rangle. \tag{1.37}$$

[5] Nestacionární poruchová teorie se liší od poruchové teorie zavedené v zimě závislosti poruchového členu $\hat{V} = \hat{V}(t)$ na čase, ale také účelem – nezkoumáme stacionární stavy, ale časový vývoj.

[6] Máme tedy už celkem 3 evoluční operátory: $\hat{U}_0(t, t_0)$, $\hat{U}(t, t_0)$ a $\hat{U}^D(t, t_0)$. Připomeňme, že všechny jsou unitární.

Vztah mezi stavy v Diracově a Schrödingerově reprezentaci popisuje rovnice (**??**)

$$|\psi^D(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t,t_0)|\psi(t)\rangle.$$

Za předpokladu $|\psi(t_0)\rangle = |\psi^D(t_0)\rangle =: |\psi_0\rangle$ (tedy že obě reprezentace se v čase t_0 shodují), můžeme poslední rovnost užitím (1.36) přepsat jako

$$|\psi^D(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t,t_0)\hat{U}(t,t_0)|\psi_0\rangle,$$

odkud srovnáním s (1.37) získáváme rovnost mezi zavedenými evolučními operátory

$$\hat{U}_0^\dagger(t,t_0)\hat{U}(t,t_0) = \hat{U}^D(t,t_0). \tag{1.38}$$

Dále na základě rovnosti (**??**) popisující časový vývoj stavů v Diracově reprezentaci musí platit

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi^D(t)\rangle = \varepsilon\hat{V}^D(t)|\psi^D(t)\rangle,$$

odkud dosazením z (1.37) dostáváme diferenciální rovnici pro operátor $\hat{U}^D(t,t_0)$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}^D(t,t_0) = \varepsilon\hat{V}^D(t)\hat{U}^D(t,t_0). \tag{1.39}$$

Vraťme se nyní k výrazu (1.35) a dosaďme do něj z (1.36) a (1.38)

$$|\langle\psi_f|\psi(t_f)\rangle|^2 = |\langle\psi_f|\hat{U}(t_f,t_0)|\psi_0\rangle|^2 = |\langle\psi_f|\hat{U}_0(t_f,t_0)\hat{U}^D(t_f,t_0)|\psi_0\rangle|^2.$$

Protože

$$\langle\psi_f|\hat{U}_0(t_f,t_0) = \left(\hat{U}_0(t_f,t_0)^\dagger|\psi_f\rangle\right)^\dagger = |\psi_f^D\rangle^\dagger,$$

převedli jsme původní úlohu na hledání maticových elementů[7]

$$\langle\psi_f|\psi(t_f)\rangle = \langle\psi_f^D|\hat{U}^D(t_f,t_0)|\psi_0\rangle \tag{1.40}$$

operátoru $\hat{U}^D(t_f,t_0)$, který se budeme snažit získat na základě rovnosti (1.39). Předpokládejme poruchový rozvoj $\hat{U}^D(t_f,t_0)$ ve tvaru

$$\hat{U}^D(t_f,t_0) = \sum_{n=0}^{+\infty}\varepsilon^n\hat{U}^{D^{(n)}}(t_f,t_0). \tag{1.41}$$

Členy rozvoje $\hat{U}^{D^{(n)}}(t_f,t_0)$ určíme dosazením poslední rovnosti do diferenciální rovnice (1.39) a porovnáním členů se stejnými mocninami ε. Člen s nultou mocninou ε se vyskytuje pouze na levé straně, tedy

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}^{D^{(0)}}(t,t_0) = 0$$

[7] Díky rovnosti reprezentací stavu v čase t_0 jsou všechny komponenty získaného výrazu v Diracově obraze.

a protože $\hat{U}^{D^{(0)}}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$, také

$$\hat{U}^{D^{(0)}}(t_f, t_0) = \mathbb{1}.$$

Dále porovnáním členů úměrných ε, resp. ε^2 atd. získáváme pro další členy rozvoje (1.41) rovnice

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}^{D^{(1)}}(t, t_0) = \hat{V}^D(t) \hat{U}^{D^{(0)}}(t, t_0) = \hat{V}^D(t),$$

resp.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}^{D^{(2)}}(t, t_0) = \hat{V}^D(t) \hat{U}^{D^{(1)}}(t, t_0),$$

a dále dle stejného vzoru, které mají okamžité řešení

$$\hat{U}^{D^{(1)}}(t_f, t_0) = \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_f} \hat{V}^D(t_1)\, dt_1, \tag{1.42a}$$

$$\hat{U}^{D^{(2)}}(t_f, t_0) = \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_f} \hat{V}^D(t_2) \hat{U}^{D^{(1)}}(t_2, t_0)\, dt_2 = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t_f} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \hat{V}^D(t_2) \hat{V}^D(t_1), \tag{1.42b}$$

atd. Obecně pro n-tý člen rozvoje (1.41)

$$\begin{aligned} \hat{U}^{D^{(n)}}(t_f, t_0) &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t_f} dt_n \cdots \int_{t_0}^{t_3} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \hat{V}^D(t_n) \ldots \hat{V}^D(t_2) \hat{V}^D(t_1) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int\int \cdots \int_{t_0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_n < t_f} dt_1 dt_2 \ldots dt_n \hat{V}^D(t_n) \ldots \hat{V}^D(t_2) \hat{V}^D(t_1). \end{aligned} \tag{1.42c}$$

V literatuře je možno potkat operátor $\hat{U}^{D^{(n)}}(t_f, t_0)$ zapsaný pomocí formálního operátoru časového uspořádání $\hat{T}$.

Definice 1.3. Buď $\hat{A} = \hat{A}(t)$ jednoparametrická třídá operátorů, buďte t_1, t_2 libovolné časy. **Časově uspořádaný součin** operátorů $\hat{A}(t_1)$ a $\hat{A}(t_2)$ definujeme jako

$$\hat{T}\left[\hat{A}(t_1)\hat{A}(t_2)\right] = \begin{cases} \hat{A}(t_1)\hat{A}(t_2), & \text{když} \quad t_1 \geq t_2, \\ \hat{A}(t_2)\hat{A}(t_1), & \text{když} \quad t_1 < t_2. \end{cases}$$

Analogicky definujeme časově uspořádaný součin libovolného počtu operátorů $\hat{A}(t_1) \cdot \ldots \cdot \hat{A}(t_N)$.

Věnujme pozornost následujícímu integrálu:

$$\int_{t_0}^{t_f} dt_2 \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \hat{T}\left[\hat{A}(t_1)\hat{A}(t_2)\right] = \underbrace{\int_{t_0}^{t_f} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \hat{A}(t_2)\hat{A}(t_1)}_{t_2 \geq t_1} + \underbrace{\int_{t_0}^{t_f} dt_2 \int_{t_2}^{t_f} dt_1 \hat{A}(t_1)\hat{A}(t_2)}_{t_2 < t_1}. \quad (1.43)$$

Formální záměnou $t_1 \leftrightarrow t_2$ ve druhém integrálu

$$\int_{t_0}^{t_f} dt_1 \int_{t_1}^{t_f} dt_2 \hat{A}(t_2)\hat{A}(t_1)$$

a následnou záměnou integračního pořadí zjistíme, že oba integrály na pravé straně (1.43) se shodují. Dostáváme tak

$$\int_{t_0}^{t_f} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \hat{A}(t_2)\hat{A}(t_1) = \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \int_{t_0}^{t_f} dt_2 \hat{T}\left[\hat{A}(t_1)\hat{A}(t_2)\right].$$

Nahrazením explicitních mezí na levé straně celým integračním rozsahem (t_0, t_f) a časovým uspořádáním součinu v integrandu jsme započítali každou dvojici časů (t_x, t_y), $t_x > t_y$ dvakrát (jednou jako (t_x, t_y) a jednou jako (t_y, t_x)) a to je zřejmě třeba opravit vydělením integrálu dvojkou. Obecně pro vyšší řády můžeme integrovat přes celý rozsah ve všech proměnných a dělit počtem permutací proměnných:

$$\int_{t_0}^{t_f} dt_n \cdots \int_{t_0}^{t_3} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \hat{A}(t_n) \ldots \hat{A}(t_1) = \frac{1}{n!} \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \int_{t_0}^{t_f} dt_2 \ldots \int_{t_0}^{t_f} dt_n \hat{T}\left[\hat{A}(t_1) \ldots \hat{A}(t_n)\right].$$

Rozvoj operátoru $\hat{U}^D(t_f, t_0)$ (1.41) je pak možno elegantněji zapsat

$$\hat{U}^D(t_f, t_0) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\varepsilon^n}{n!} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \int_{t_0}^{t_f} dt_2 \ldots \int_{t_0}^{t_f} dt_n \hat{T}\left[\hat{V}^D(t_1) \ldots \hat{V}^D(t_n)\right], \quad (1.44)$$

což je řada připomínající rozvoj exponenciály. Zaveďme formálně

$$\hat{T} \exp\left\{\int_{t_0}^{t_f} d\tilde{t} \hat{A}(\tilde{t})\right\} = \mathbb{1} + \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \hat{A}(t_1) + \frac{1}{2!} \int_{t_0}^{t_f} dt_1 \int_{t_0}^{t_f} dt_2 \hat{T}\left[\hat{A}(t_1)\hat{A}(t_2)\right] + \ldots$$

Vyjádření (1.44) je pak možno převést do finálního tvaru

$$\hat{U}^D(t_f, t_0) = \hat{T} \exp\left\{-\frac{i\varepsilon}{\hbar} \int_{t_0}^{t_f} \hat{V}^D(\tilde{t}) d\tilde{t}\right\}.$$

Poznámka. Srovnejte tvar tohoto zápisu řešení (1.39) s řešením (**??**) rovnice (**??**) s konstantním operátorem $\hat{H}_0$.

V dalším předpokládejme nejhrubší možnou aproximaci operátoru $\hat{U}^D(t_f, t_0)$, tedy

$$\hat{U}^D(t_f, t_0) \approx \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\varepsilon \int_{t_0}^{t_f} \hat{V}^D(t_1) dt_1. \tag{1.45}$$

Dále buď $\hat{H}_0|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$ a $\hat{H}_0|\psi_f\rangle = E_1|\psi_f\rangle$, takže

$$|\psi_f^D\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_1(t_f - t_0)}|\psi_f\rangle.$$

Tvar maticového elementu ve výrazu (1.40) budeme řešit zvlášť pro $\langle\psi_f|\psi_0\rangle = 0$ a $\langle\psi_f|\psi_0\rangle = 1$. Uvažujme nejprve první z případů a dosaďme předpokládaný tvar řešení (1.45) do (1.40). Dostáváme

$$\begin{aligned}\left|\langle\psi_f^D|\hat{U}^D(t_f, t_0)|\psi_0\rangle\right|^2 &= \left|\langle\psi_f|\hat{U}^D(t_f, t_0)|\psi_0\rangle\right|^2 \approx \\ \approx \left|\langle\psi_f|\psi_0\rangle - \frac{i}{\hbar}\varepsilon\langle\psi_f|\int_{t_0}^{t_f}\hat{V}^D(t_1)dt_1|\psi_0\rangle\right|^2 &= \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\left|\langle\psi_f|\int_{t_0}^{t_f}\hat{V}^D(t_1)dt_1|\psi_0\rangle\right|^2,\end{aligned}$$

kde je možno převést operátor $\hat{V}^D(t_1)$ do Schrödingerovy reprezentace užitím (**??**) a zaměnit pořadí integrace a vytknout konstanty ze skalárního součinu. Výsledkem je

$$\left|\langle\psi_f^D|\hat{U}^D(t_f, t_0)|\psi_0\rangle\right|^2 = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\left|\int_{t_0}^{t_f} e^{\frac{i}{\hbar}(t_1 - t_0)(E_1 - E_0)}\langle\psi_f|\hat{V}(t_1)|\psi_0\rangle dt_1\right|^2. \tag{1.46}$$

(Je nutné si uvědomit, že i ket $|\psi_0\rangle$ je v Diracově obraze, proto je v předchozím členu v exponenciále i E_0.) Při nejhrubší aproximaci musí pro ortogonální stavy platit, že pravděpodobnost, že částice, jež byla v čase t_0 ve stavu $|\psi_0\rangle$, bude po provedení měření v čase t_f převedena do stavu $|\psi_f\rangle$, je stejná jako pravděpodobnost, že měření v čase t_f převede částici, jež byla v čase t_0 ve stavu $|\psi_f\rangle$, do stavu $|\psi_0\rangle$, tj. invariantní vůči časové inverzi.

Vezměme si nyní případ $\langle\psi_f|\psi_0\rangle = 1$ a zkoumejme stejným způsobem výraz

$$\left|\langle\psi_f^D|\hat{U}^D(t_f, t_0)|\psi_0\rangle\right|^2 \approx \left|\langle\psi_f|\psi_0\rangle - \frac{i\varepsilon}{\hbar}\langle\psi_f|\int_{t_0}^{t_f}\hat{V}^D(t_1)\,dt_1|\psi_0\rangle\right|^2.$$

Výraz na pravé straně je ≥ 1, neboť reálná část výrazu v absolutní hodnotě je tvořena pouze $\langle\psi_f|\psi_0\rangle$ a je rovna jedné. K ní přispěje ryze imaginární druhý člen,[8] a tak hodnota posledního výrazu musí být ≥ 1. V tomto případě je třeba v rozvoji $\hat{U}^D(t_f, t_0)$ uvažovat členy úměrné alespoň ε^2, abychom získali smysluplný výsledek.

Vraťme se k případu $\langle\psi_f|\psi_0\rangle = 0$. Zde se může v nejhrubší aproximaci stát, že pravděpodobnost přechodu $\left|\langle\psi_f|\psi(t_f)\rangle\right|^2$ je malá v porovnání s pravděpodobnostmi přechodů do jiných stavů $|\psi'_f\rangle$. Pro nejhrubší smysluplnou aproximaci může být třeba započítat i členy vyššího řádu rozvoje. Podívejme se, jak dopadne aproximace do ε^2. Užitím explicitního vyjádření $\hat{U}^{D(2)}(t_f, t_0)$ (1.42b) dostáváme

$$\left|\langle\psi_f|\hat{U}^D(t_f,t_0)|\psi_0\rangle\right|^2 \approx \left|\langle\psi_f|\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_{t_0}^{t_f}\hat{V}^D(t_1)dt_1 - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t_f}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\hat{V}^D(t_1)\hat{V}^D(t_2)\right)|\psi_0\rangle\right|^2.$$

Uvažujme libovolnou ortonormální bázi $(|\psi_k\rangle)_k$, potom lze poslední výraz upravit

$$\left|\langle\psi_f| - \frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_{t_0}^{t_f}\hat{V}^D(t_1)dt_1 - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t_f}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\hat{V}^D(t_1)\left(\sum_k|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\right)\hat{V}^D(t_2)|\psi_0\rangle\right|^2 =$$

$$= \left|-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_{t_0}^{t_f}\langle\psi_f|\hat{V}^D(t_1)|\psi_0\rangle dt_1 - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t_f}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\sum_k\langle\psi_f|\hat{V}^D(t_1)|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\hat{V}^D(t_2)|\psi_0\rangle\right|^2. \tag{1.47}$$

Pokud byla do prvního řádu poruchového rozvoje $\hat{U}^D(t_f, t_0)$ pravděpodobnost přechodu $\left|\langle\psi_f|\hat{U}^D(t_f,t_0)|\psi_0\rangle\right|^2$ „malá“, bude v posledním výrazu převažovat člen s dvojným integrálem. Ten je možno chápat jako přeskok přes mezistav, který umožnil systému dostat se v důsledku našeho měření v čase t_f do finálního stavu $|\psi_f\rangle$. Nejsme totiž schopni rozlišit, zda systém v nějakém mezistavu byl či nikoliv. Za povšimnutí rovněž stojí, že uvnitř absolutní hodnoty se sčítají amplitudy pravděpodobnosti – tím pádem může docházet k interferenci. Je snadno uvěřitelné, že při započítání vyšších členů rozvoje (1.41) zohledníme více možných přeskoků přes mezistavy.

Příklad. Interakce elektromagnetického záření s látkou

Předpokládejme záření popsané klasicky, tedy Maxwellovými rovnicemi pomocí vektoru intenzity elektrického pole $\vec{E}$ a vektoru magnetické indukce $\vec{B}$. Abychom tento předpoklad ospravedlnili, budeme uvažovat záření s dlouhými vlnovými délkami v porovnání s rozměry atomů (vzpomeňme na Comptonův rozptyl). Dále předpokládejme,

[8] Dle uvažovaného předpokladu je $|\psi_f\rangle = |\psi_0\rangle$ a integrál zachovává samosdruženost integrandu $\hat{V}^D(t_1)$. Skalární součin ve druhém členu je tedy střední hodnotou samosdruženého operátoru, a proto reálný.

že záření neinteraguje s jádry – tedy že dochází ke změně pouze v atomových obalech (excitace, deexcitace). Jelikož $\vec{E}$ má na náboje urychlující, resp. zpomalující účinek, zatímco $\vec{B}$ pouze natáčí směr pohybu náboje, budeme v prvním přiblížení zkoumat vliv pouze $\vec{E}$. Hamiltonián jednoho atomu zapíšeme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{k=1}^{n} e\vec{E}(t)\hat{\vec{X}}_{(k)},$$

kde $\hat{H}_0$ popisuje elektrony vázané v coulombickém potenciálu jádra, zatímco suma na pravé straně popisuje jejich interakci s vnějším elektrickým polem (dopadajícím zářením).

Zavedeme operátor celkového elektrického dipólového momentu všech elektronů $\hat{\vec{D}}$ vztahem

$$\hat{\vec{D}} = \sum_{k=1}^{n} e\hat{\vec{X}}_{(k)}.$$

Za předpokladu, že dopadající EM záření je lineárně polarizované, lze volbou soustavy souřadnic docílit, aby $\vec{E}(t)||\hat{D}_1$. Interakční člen $\hat{V}(t)$ je možno zapsat

$$\hat{V}(t) = E(t)\hat{D}_1.$$

Zabývejme se nyní otázkou, s jakou pravděpodobností $W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1)$ v prvním řádu nestacionárního poruchového rozvoje přejde systém, jenž byl v čase t_0 ve stavu $|\psi_0\rangle$, do ortogonálního stavu $|\psi_1\rangle$ v čase t_1. Za tímto účelem předpokládejme $\hat{H}_0|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$, $\hat{H}_0|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle$. Dle (1.46), kde klademe $\varepsilon = 1$, je hledaná pravděpodobnost

$$W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)(E_1-E_0)}\langle\psi_1|\hat{D}_1E(t)|\psi_0\rangle dt\right|^2 =$$

$$= \left|\langle\psi_1|\hat{D}_1|\psi_0\rangle\right|^2 \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)(E_1-E_0)}E(t)dt\right|^2 \tag{1.48}$$

Z klasické elektrodynamiky je znám vzorec pro energii $I(\nu)$ EM záření dopadajícího na jednotku plochy na jednotkový rozsah frekvencí kolem ν za čas $t_1 - t_0$

$$I(\nu) = \frac{c\varepsilon_0}{2\pi}\left|\int_{t_0}^{t_1} e^{2\pi i\nu(t-t_0)}E(t)dt\right|^2,$$

kde $E(t)$ v integrandu představuje intenzitu kolmo dopadající složky elektrického pole. Označíme-li $\nu = \frac{|E_1-E_0|}{h}$, je možno užitím poslední rovnosti zjednodušit výraz (1.48) do finální podoby

$$W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1) = \frac{2\pi}{c\varepsilon_0\hbar^2}\left|\langle\psi_1|\hat{D}_1|\psi_0\rangle\right|^2 I(\nu).$$

Pravděpodobnost excitace (resp. deexcitace) $E_0 \leftrightarrow E_1$ je tedy úměrná členu $\left|\langle\psi_1|\hat{D}_1|\psi_0\rangle\right|^2$ (jejž je třeba brát jako konstantu) a hustotě energie složky EM vlnění o frekvenci blízké $\nu = \frac{|E_1 - E_0|}{h}$.

Příklad. Poruchový rozvoj v nejnižším řádu pro potenciál $\hat{V} \neq \hat{V}(t)$ (v Diracově obraze může být $\hat{V}^D = \hat{V}^D(t)$)

Budeme postupovat obdobně jako v předchozím příkladu. Mějme systém v čase t_0 ve stavu $|\psi_0\rangle$. V čase t_1 provádíme měření. Zajímá nás pravděpodobnost $W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1)$, že jím převedeme systém do stavu $|\psi_1\rangle$. Hamiltonián má tvar $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, přičemž předpokládáme $\langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0$, $\hat{H}_0|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$, $\hat{H}_0|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle$. Hledaná pravděpodobnost je dle (1.46), kde klademe $\varepsilon = 1$, po jednoduché úpravě rovna

$$W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle\psi_1|\hat{V}|\psi_0\rangle\right|^2 \left|\int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_0)t} dt\right|^2 .$$

Poslední integrál je možno spočítat[9] s výsledkem

$$W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1) = \frac{4\left|\langle\psi_1|\hat{V}|\psi_0\rangle\right|^2}{(E_1 - E_0)^2} \sin^2\left(\frac{E_1 - E_0}{2\hbar}(t_1 - t_0)\right).$$

Zavedeme-li označení

$$I_T(\omega) = \frac{4}{\omega^2}\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega T\right), \tag{1.49}$$

(viz graf na obrázku 7), pak

$$W_{|\psi_0\rangle\to|\psi_1\rangle}(t_0, t_1) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle\psi_1|\hat{V}|\psi_0\rangle\right|^2 I_{t_1 - t_0}\left(\frac{E_1 - E_0}{\hbar}\right). \tag{1.50}$$

Tohoto výsledku využijeme v následujícím příkladě. Povšimněme si výrazného potlačení posledního výrazu pro velké rozdíly energií $E_1 - E_0$. Rovněž je možno nalezený výraz odhadnout shora hodnotami $\frac{4\left|\langle\psi_1|\hat{V}|\psi_0\rangle\right|^2}{(E_1 - E_0)^2}$ či $\frac{\left|\langle\psi_1|\hat{V}|\psi_0\rangle\right|^2}{\hbar^2}(t_1 - t_0)^2$.

Příklad. Nabitá částice v krabici.

Mějme částici o hmotnosti M a náboji e v krabici $(0, a) \times (0, b) \times (0, c)$ v počátečním stavu $|qrs\rangle$. V čase $t = 0$ zapneme elektrické pole $\vec{E} = (E, 0, 0)$ a v čase T jej vypneme. S jakou pravděpodobností po změření energie v čase $t > T$ najdeme částici ve stavu $|QRS\rangle$, přičemž $(Q, R, S) \neq (q, r, s)$?

[9] Výpočet se provede buď exaktně matematicky s rozdělením integrandu na reálnou a imaginární část, nebo podstatně rychlejšími barbarskými fyzikálními způsoby okamžitou integrací, při níž i představuje jen symbol. Rozhodnutí nechávám na vkusu počtáře. Obě cesty vedou ke stejnému cíli.

Předpokládejme, že částice nemůže z krabice uniknout. Pracujeme tedy na $\mathscr{H} = L^2((0,a)\times(0,b)\times(0,c), d^3x)$. Částici v krabici je možno chápat jako částici v nekonečně hluboké trojrozměrné potenciálové jámě. V případě částice v *jednorozměrné* nekonečně hluboké potenciálové jámě, kde $V(x) = 0$ pro $x \in (0,a)$, mají vlastní funkce $\psi_q(x)$ tvar

$$\psi_q(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi q x}{a}\right). \tag{1.51}$$

Pro $q \in \mathbb{N}$ tvoří tyto funkce ortonormální soubor. Očekáváme, že vlastní funkce částice v krabici budou tvaru

$$|qrs\rangle = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{\pi q x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi r y}{b}\right) \sin\left(\frac{\pi s z}{c}\right) \tag{1.52}$$

a pro $q, r, s \in \mathbb{N}$ budou rovněž tvořit ON soubor, tedy $\langle qrs|QRS\rangle = \delta_{qQ}\delta_{rR}\delta_{sS}$. Označme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \qquad \hat{H}_0 = \frac{-\hbar^2}{2M}\Delta, \quad \hat{V} = -eEx\cdot.$$

K řešení úlohy využijeme výsledku předchozího příkladu (1.50). Budeme potřebovat vlastní hodnoty E_{qrs} hamiltoniánu $\hat{H}_0$. Jeho působení na ket $|qrs\rangle$ je triviální. Platí

$$\hat{H}_0|qrs\rangle = \frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{\pi q}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi r}{b}\right)^2 + \left(\frac{\pi s}{c}\right)^2\right]|qrs\rangle = E_{qrs}|qrs\rangle. \tag{1.53}$$

Dále bude třeba určit výraz $\langle QRS|\hat{V}|qrs\rangle$. Užitím tvaru vlnových funkcí (1.52) a dosazením za operátor $\hat{V} = -eEx\cdot$ dostáváme

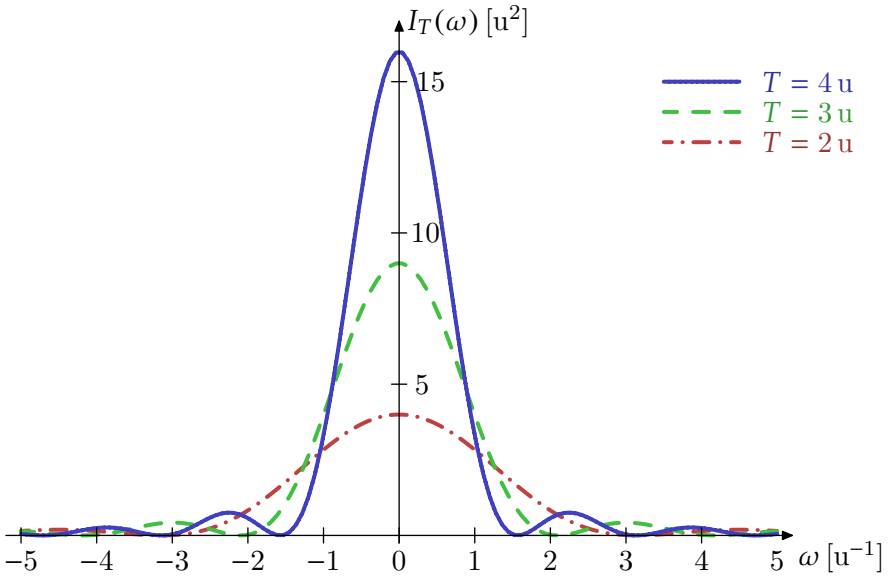
$$\langle QRS|\hat{V}|qrs\rangle = \frac{-8eE}{abc}\int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \Bigg\{ x \sin\left(\frac{\pi q x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi Q x}{a}\right) \times \\ \sin\left(\frac{\pi r y}{b}\right)\sin\left(\frac{\pi R y}{b}\right)\sin\left(\frac{\pi s z}{c}\right)\sin\left(\frac{\pi S z}{c}\right)\Bigg\}.$$

Využitím ortonormality vlastních funkcí (1.51) se integrál zjednoduší na

$$\frac{-2eE}{a}\delta_{rR}\delta_{sS}\int_0^a x \sin\left(\frac{\pi q x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi Q x}{a}\right) dx.$$

Po ručním zintegrování zbytku se výsledek rozpadne na dva podpřípady

$$\langle QRS|\hat{V}|qrs\rangle = \begin{cases} 0 & \text{pro } (q+Q) \text{ sudé,} \\ \delta_{rR}\delta_{sS}\frac{-8aeE}{\pi^2}\frac{qQ}{(Q^2-q^2)^2} & \text{pro } (q+Q) \text{ liché.} \end{cases} \tag{1.54}$$



Obrázek 7: Průběh $I_T(\omega)$ pro různé hodnoty T. u je vhodná jednotka času, například μs. Pro delší interakční časy popisuje $I_T(\omega)$ užší spektrum energií.

Výsledná pravděpodobnost $W_{|qrs\rangle\to|QRS\rangle}(T)$, že částici, jež byla na počátku ve stavu $|qrs\rangle$ převedeme měřením provedeném po čase T do stavu $|QRS\rangle$, je dle (1.50) rovna

$$W_{|qrs\rangle\to|QRS\rangle}(T) = \left(\frac{8aeE}{\pi^2\hbar}\right)^2 \left(\frac{qQ}{(Q^2-q^2)^2}\right)^2 I_T\left(\frac{E_{QRS}-E_{qrs}}{\hbar}\right)\delta_{rR}\delta_{sS},$$

přičemž musí navíc $q \neq Q$, $(q+Q)$ liché. V 1. řádu poruchové teorie může systém přeskočit pouze do stavů s Q lišícím se o liché číslo. Přeskok do zbylých stavů by se objevil ve vyšším řádu poruchové teorie (viz (1.47)), kde by byl reprezentován dvěma přeskoky.

Věnujme chvíli pozornost funkci $I_T(\omega)$ definované (1.49). Tato funkce nabývá maxima pro $\omega = 0$, přičemž nulové hodnoty nabývá v bodech $\omega_T = \frac{2\pi k}{T}$, kde $k \in \mathbb{Z}\backslash\{0\}$. Průběh pro $T = 2, 3, 4$ je na obrázku 7.

Z grafu vidíme, že pro T malé je $I_T(\omega)$ dost široké, tj. nezanedbatelné pro velký počet možných energií. Naproti tomu pro T velké je $I_T(\omega)$ nezanedbatelné pouze v malé oblasti kolem nuly. Čím delší tedy je působení pole, tím menší bude rozptyl nalézaných energií cílového stavu. Toto je možno chápat jako projev principu neurčitosti energie: Při měření trvajícím čas T jsme schopni určit energii E s přesností maximálně řádu $\hbar/T$.

1.4 Náhlá změna hamiltoniánu

V poslední ze zde probíraných přibližných metod budeme uvažovat systém, jež je v čase $t_0 < 0$ popsán hamiltoniánem $\hat{H}_-$. V čase $t = 0$ dojde ke změně v systému. Systém je v čase $t > 0$ popsán novým hamiltoniánem $\hat{H}_+$ (může se jednat o chemickou reakci,

změnu parametrů HO, rozpad jádra...). Budeme se zabývat otázkou, s jakou pravděpodobností při měření energie v čase $t > 0$ naměříme energii E_+, pokud byl systém v čase $t_0 < 0$ ve stacionárním stavu $|\psi_-\rangle$: $\hat{H}_-|\psi_-\rangle = E_-|\psi_-\rangle$.[10]

Předpokládejme, že známe spektrum i vlastní vektory operátorů $\hat{H}_-$, $\hat{H}_+$. Časový vývoj počátečního stacionárního stavu $|\psi_-\rangle = |\psi_-(t_0)\rangle$ je pro čas $t < 0$ určen rovnicí

$$|\psi_-(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_-(t-t_0)}|\psi_-(t_0)\rangle.$$

Pro čas $t = 0$ potom

$$|\psi_-(0)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}E_-t_0}|\psi_-(t_0)\rangle. \tag{1.55}$$

Za předpokladu, že vlastní funkce operátoru $\hat{H}_+$ tvoří ON bázi $\mathscr{H}$ $(|\varphi_j\rangle)_{j\in\mathscr{I}}$: $\hat{H}_+|\varphi_j\rangle = E_j|\varphi_j\rangle$, je možno zapsat vývoj počátečního stavu $|\psi_-(t_0)\rangle$ v čase $t > 0$ pomocí rozkladu vektoru (1.55) do báze vlastních funkcí $\hat{H}_+$, jejichž časový vývoj známe:

$$|\psi_-(t)\rangle = \sum_{j\in\mathscr{I}} e^{\frac{-i}{\hbar}E_jt}\langle\varphi_j|\psi_-(0)\rangle\,|\varphi_j\rangle. \tag{1.56}$$

Předpokládejme, že v čase $t_1 > 0$ provádíme měření energie a zajímá nás, s jakou pravděpodobností $W_{|\psi_-\rangle\to|\psi_+\rangle}(t_0,t_1)$ převedeme systém do stacionárního stavu $|\psi_+\rangle = |\varphi_1\rangle$. Dle očekávání je tato pravděpodobnost rovna

$$W_{|\psi_-\rangle\to|\psi_+\rangle}(t_0,t_1) = |\langle\psi_-(t_1)|\psi_+\rangle|^2 = |\langle\psi_-(t_1)|\varphi_1\rangle|^2,$$

kam dosazením za $|\psi_-(t_1)\rangle$ z (1.56) a (1.55) a využitím ortonormality báze $(|\varphi_j\rangle)_{j\in\mathscr{I}}$ dostaneme

$$\begin{aligned} W_{|\psi_-\rangle\to|\psi_+\rangle}(t_0,t_1) &= \left|\sum_{j\in\mathscr{I}} e^{\frac{i}{\hbar}E_jt_1}e^{\frac{i}{\hbar}E_-t_0}\langle\psi_-|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\varphi_1\rangle\right|^2 = \left|e^{\frac{i}{\hbar}E_1t_1+\frac{i}{\hbar}E_-t_0}\langle\psi_-|\varphi_1\rangle\right|^2 = \\ &= |\langle\psi_-|\varphi_1\rangle|^2 = |\langle\psi_-|\psi_+\rangle|^2. \end{aligned} \tag{1.57}$$

Výsledný vztah byl obdržen za velmi zjednodušujících podmínek – především jsme požadovali znalosti spekter i vlastních funkcí obou hamiltoniánů $\hat{H}_-$, $\hat{H}_+$. Získaný výsledek nicméně užijeme v následujících příkladech.

Příklad. Nekonečně hluboká jednorozměrná potenciální jáma šířky a, tj. $x \in (0,a)$, zdvojnásobí v čase $t = 0$ svou šířku, tj. $x \in (-a,a)$. S jakou pravděpodobností najdeme systém, který v čase $t < 0$ byl v základním stavu, v základním stavu v čase $t > 0$?

Tvar vlnových funkcí je na základě (1.51) následující:

$$|\psi_-\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{\pi qx}{a}\right), \quad |\psi_+\rangle = \sqrt{\frac{1}{a}}\sin\left(\frac{\pi qx}{2a}\right).$$

[10] Jedná se o přibližnou metodu z důvodu předpokladu okamžité změny hamiltoniánu v čase $t = 0$. Vhodnější by bylo předpokládat, že ke změně hamiltoniánu dochází v časovém intervalu $(-\varepsilon,\varepsilon)$.

Základní stav $|\psi_{-0}\rangle$, resp. $|\psi_{+0}\rangle$ získáme při volbě $q = 1$. Jelikož $|\psi_{-0}\rangle$ není na $(-a, 0)$ definováno, bude hledaná pravděpodobnost $W_{|\psi_{-0}\rangle\to|\psi_{+0}\rangle}(t)$ dána dle (1.57) výrazem

$$W_{|\psi_{-0}\rangle\to|\psi_{+0}\rangle}(t) = |\langle\psi_{-0}|\psi_{+0}\rangle|^2 = \frac{\sqrt{2}}{a}\int_0^a \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right),$$

což po integraci dává

$$W_{|\psi_{-0}\rangle\to|\psi_{+0}\rangle}(t) = \frac{32}{9\pi^2} \cong 36\%.$$

Příklad. Mějme atom tricia s elektronem v základním stavu. V čase $t = 0$ dojde k β-rozpadu

$${}^3_1\mathrm{H} \xrightarrow{\beta} {}^3_2\mathrm{He}^+.$$

Určete pravděpodobnost, že po rozpadu nalezneme elektron v obalu ${}^3_2\mathrm{He}^+$ v základním stavu. S jakou pravděpodobností v prvním excitovaném stavu?

Normalizované vlastní funkce pro elektron v základním stavu atomu vodíku $|\psi_0^{\mathrm{H}}\rangle$ resp. kationtu helia $|\psi_0^{\mathrm{He}}\rangle$ mají tvar (viz (1.22))

$$\psi_0(r, \varphi, \vartheta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \tag{1.58}$$

kde v případě vodíku klademe $Z = 1$, v případě helia $Z = 2$. a_0 zde představuje Bohrův poloměr pro atom vodíku. Pravděpodobnost $W_{|\psi_0^{\mathrm{H}}\rangle\to|\psi_0^{\mathrm{He}}\rangle}$, že elektron v heliovém iontu nalezneme v základním stavu, je dle (1.57) rovna

$$W_{|\psi_0^{\mathrm{H}}\rangle\to|\psi_0^{\mathrm{He}}\rangle} = \left|\langle\psi_0^{\mathrm{H}}|\psi_0^{\mathrm{He}}\rangle\right|^2.$$

Dosazením explicitního tvaru vlnových funkcí (1.58) a po určení skalárního součinu dostáváme

$$W_{|\psi_0^{\mathrm{H}}\rangle\to|\psi_0^{\mathrm{He}}\rangle} = \frac{512}{719} \cong 70\%.$$

Přechod do 1. excitovaného stavu je komplikovanější z důvodu degenerace 1. excitovaného stavu atomu He^+. Díky Wigner–Eckartově teorému[11] ale systém může z $|\psi_{100}^{\mathrm{H}}\rangle$ přejít pouze do

$$|\psi_{200}\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}, \tag{1.59}$$

kde opět v případě iontu He^+ klademe $Z = 2$. Pravděpodobnost přechodu se rovná

$$W_{|\psi_0^{\mathrm{H}}\rangle\to|\psi_1^{\mathrm{He}}\rangle} = \frac{1}{4} = 25\,\%.$$

[11] Skalární součin $\langle\psi_{2lm}^{\mathrm{He}}|\psi_{100}^{\mathrm{H}}\rangle$, v pravděpodobnosti přechodu vystupující, lze interpretovat jako maticový element skalárního operátoru $\mathbb{1}$. Kvantová čísla l a m se tedy musejí shodovat s ketem, aby součin mohl být nenulový.

Předpokládejme dále, že máme rovnováhu mezi β-rozpadem tricia a deexcitací elektronů v obalu atomu helia $|\psi_1^{\mathrm{He}}\rangle \to |\psi_0^{\mathrm{He}}\rangle$. V důsledku této deexcitace je vyzářen foton o energii $40,8\,\mathrm{eV}$ (spadá do UV světla). Tento foton je možno absorbovat jiným materiálem a převést tak jeho energii ve viditelné světlo (předpokládejme, že se tak děje s účinností 100 %). Poločas rozpadu tricia je $T_{1/2} = 13.3\,\mathrm{let}$. Určete, kolik tricia je třeba k získání zdroje světla o světelném výkonu 1 W.

Postup nechám na bujné fantazii počtáře. Výsledek by měl být kolem 1.85 kg.