

Otázka 17 – Spektra fyzikálních veličin, základní případy s kvantovanou energií

(potenciálová jáma, oscilátor, atom vodíku)

Fyzikální veličiny jsou v matematickém formalismu kvantové mechaniky reprezentovány **operátory**, které musí být **lineární** a **hermitovské** (bližší zdůvodnění a příklady konkrétních operátorů u otázky 16, postuláty 2 a 3). Podle postulátu o kvantování pak můžeme při reálném experimentu naměřit pouze takové hodnoty fyzikální veličiny, jež jsou **vlastními čísly** příslušného operátoru!

Množina všech vlastních čísel se nazývá **spektrum operátoru**. Určení hodnot, jichž daná veličina může nabývat, je tak vlastně úlohou o vlastních číslech operátorů. Nejčastěji nás zajímá určení energetického spektra systému. Operátor celkové energie se jmenuje (analogie s klasickou fyzikou, viz otázka 8) **Hamiltonův operátor**. Pro jeho výpočet platí v souladu se vztahem $T = \frac{p^2}{2 \cdot m}$ platným v klasické fyzice pro kinetickou energii T a hybnost p a s tvarem operátoru vektoru hybnosti $\hat{p} = -i \cdot h_s \cdot \nabla$, jež uveden u otázky 16, následující výpočet (operátor \hat{V} odpovídá potenciální energii):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2 \cdot m} + \hat{V} = \frac{(-i \cdot h_s \cdot \nabla)^2}{2 \cdot m} = -\frac{h_s^2 \cdot \Delta}{2 \cdot m} + \hat{V}.$$

Při hledání energetického spektra systému pak řešíme úlohu o vlastních číslech, kterou můžeme zapsat v následujícím tvaru:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \left(-\frac{h_s^2 \cdot \Delta}{2 \cdot m} + \hat{V} \right) \psi = E\psi.$$

Vlastní čísla E_n udávají příslušné energetické hladiny, odpovídající vlastní funkce ψ_n poté vlnové funkce odpovídající těmto hladinám!! Může se stát, že jedné energetické hladině odpovídá více vlastních funkcí, pak hovoříme o tzv. **degeneraci spektra**. Ta nastává především u problémů vykazujících určitou míru symetrie (např. 3D potenciálová jáma tvaru krychle).

Uvedený vztah pro vlastní čísla hamiltoniánu není nic jiného než bezčasová **Schrödingerova rovnice**. **Řešit tuto rovnici tak neznamená v reálu nic jiného, než najít pro daný systém spektrum jeho Hamiltonova operátoru!** Bohužel se ukazuje, že tato úloha je matematicky velmi komplikovaná a analyticky ji je možné řešit je u těch nejjednodušších systémů. V ostatních případech je třeba použít nějaké přibližné metody jako je třeba poruchový počet (viz otázka 18) či Ritzova variační metoda.

K fyzikálně významným systémům, u nichž je analytické řešení možné, patří **potenciálová jáma (1D a 3D), lineární harmonický operátor či atom vodíku**.

1) 1D potenciálová jáma

Uvažujme jednorozměrný systém, u něhož je potenciální energie v intervalu $(0, a)$ rovna nule, zatímco všude jinde je tato energie nekonečná. Naším úkolem bude najít energetické hladiny tohoto systému E_n a odpovídající vlnové funkce ψ_n .

Především je jasné, že všude mimo interval $(0, a)$ bude vlnová funkce rovna konstantně nule, protože se tam částice díky nekonečné hodnotě potenciální energie nemůže dostat. Budeme proto řešit Schrödingerovu rovnici pro uvedený interval (jde o úlohu o hledání vlastních čísel!), kde je potenciální energie rovna nule a operátor \hat{V} se tedy vůbec neuplatní. Proto bude platit:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \frac{-h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \cdot \psi \Rightarrow \frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E \cdot \psi = 0.$$

Při výpočtu se využije skutečnosti, že v 1D se Laplaceův operátor redukuje na obyčejnou druhou parciální derivaci: $\Delta \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}$. Uvedený vztah je vlastně obyčejnou diferenciální rovnicí 2. řádu stejného typu jako se objevuje třeba u netlumeného kmitání oscilátoru. Budeme ji řešit tak, že si označíme $\omega^2 = \frac{2 \cdot m \cdot E}{h_s^2}$, čímž rovnici převedeme do tvaru:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \omega^2 \cdot \psi = 0.$$

Parciální derivace můžeme nahradit obyčejnými, protože funkce závisí jen na souřadnici x . Uvedená diferenciální rovnice má řešení ve tvaru:

$$\psi(x) = A \cdot \cos \omega x + B \cdot \sin \omega x.$$

Nyní je potřeba z vlastností vlnové funkce stanovit konstanty A, B a rovněž určit, jakých hodnot může nabývat výraz ω , z něhož budeme vypočítávat energie systému. Vlnová funkce musí být spojitá na krajích potenciálové jámy, z čehož okamžitě plynou podmínky:

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(a) = 0.$$

První z těchto podmínek můžeme splnit jedině tak, že se vynuluje konstanta A . Platí tedy, že $A = 0$. Z druhé podmínky dostáváme (funkce sinus je nulová v celočíselných násobcích čísla π):

$$\sin \omega a = 0 \Rightarrow \omega a = n \cdot \pi \Rightarrow \omega = \frac{n \cdot \pi}{a} \Rightarrow \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot E}}{h_s} = \frac{n \cdot \pi}{a} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot h_s^2}{2 \cdot m \cdot a^2}.$$

Z podmínky na spojitost vlnové funkce v bodě a jsme tak dokázalo získat možné hodnoty energií částice v potenciálové jámě. n je libovolné přirozené číslo (udává pořadí energetické hladiny). Pro základní energetický stav platí, že $n = 1$ a jeho energie je tedy

$$E_1 = \frac{\pi^2 \cdot h_s^2}{2 \cdot m \cdot a^2}.$$

Nyní již musíme jen nalézt konstantu B , abychom byli schopni napsat odpovídající vlnové funkce ψ_n . To provedeme pomocí normovací podmínky pro vlnovou funkci! Pro provedení výpočtu se zjistí, že

$$\int_0^a (\psi(x))^2 dx = 1 \Rightarrow \int_0^1 (B \cdot \sin \omega x)^2 dx \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Pro vlnové funkce částice v 1D potenciálové jámě pak můžeme psát:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot E_n}}{h_s} \cdot x\right).$$

Tím je případ 1D potenciálové jámy definitivně vyřešen. Energie je, v souladu s očekáváním, kvantována, jedné energetické hladině odpovídá právě jedna vlastní vlnová funkce. Spektrum je tak v tomto případě nedegenerované.

2) 3D potenciálová jáma

Úloha je podobná jako v předchozím případě, jediný rozdíl je v tom, že nulová potenciální energie je v oblasti tvaru kvádrů o délkách hran a, b, c . Všude jinde je potenciální energie nekonečná, a vlnová funkce tudíž nulová. Naším úkolem je najít energetické hladiny systému E_n a odpovídající vlnové funkce $\psi_n(x, y, z)$. Operátor potenciální energie \hat{V} v uvažované oblasti vymizí, takže Schrödingerovu rovnici (úlohu pro vlastní čísla Hamiltonova operátoru) můžeme psát ve tvaru:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \left(-\frac{h_s^2 \cdot \Delta}{2 \cdot m}\right)\psi = E\psi \Rightarrow \frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + E\psi = 0.$$

Tato rovnice se řeší tzv. Fourierovou metodou založenou na tom, že řešení lze vyjádřit ve tvaru součinu funkcí závislých vždy jen na jedné proměnné:

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \cdot \psi_y(y) \cdot \psi_z(z).$$

Navíc očekáváme, že energie lze vyjádřit jako součet energií odpovídajících jednotlivým složkám. Platí tedy:

$$E = E_x + E_y + E_z.$$

Finta je v tom, že tento předpoklad vede k tomu, že se nám rovnice pro 3D potenciální jámu rozpadne na 3 rovnice pro 1D potenciální jámu, které jsme řešili v části a)! Platí tedy:

$$\frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + E_x \cdot \psi_x = 0, \quad \frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial x^2} + E_y \cdot \psi_y = 0, \quad \frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial x^2} + E_z \cdot \psi_z = 0.$$

Po vyřešení těchto rovnic (stejně jako v části 1) dostaneme pro n-tou energetickou hladinu hodnotu:

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi^2 \cdot h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{l^2}{a^2} + \frac{\pi^2 \cdot h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{m^2}{b^2} + \frac{\pi^2 \cdot h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{n^2}{c^2} = \frac{\pi^2 \cdot h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right)$$

Platí, že l, m, n jsou přirozená čísla, základní energetický stav dostáváme pro $l = m = n = 1$.

Při vyjádření odpovídajících vlnových funkcí se pak ukazuje, že pro situaci $a = b = c$ (to znamená, že jde o krychli!) nastane situací, kdy jedné energetické hladině odpovídá více vlnových funkcí! Dochází tedy k degeneraci spektra. Ta se projeví velmi často právě u systému vykazujících určitou symetrii (tato skutečnost se dokazuje pomocí teorie grup)

3) Lineární harmonický oscilátor

Uvažujme kvantovou analogii klasického jednorozměrného harmonického oscilátoru. Jeho potenciální energie je v klasické fyzice dána vztahem $V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$. Odpovídající operátor potenciální energie tedy bude v kvantové mechanice dán výrazem $\hat{V} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \hat{x}^2$. Příslušnou Schrödingerovu rovnici tedy můžeme v souladu s tím, co je uvedeno na začátku otázky zapsat ve tvaru:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow (\hat{T} + \hat{V})\psi = E\psi \Rightarrow \left(\frac{-h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 \right) \psi = E \cdot \psi.$$

Jedná se o diferenciální rovnici 2. řádu, vlnová funkce závisí, vzhledem k tomu, že jde o 1D problém, pouze na souřadnici x . Naším úkolem je najít možné energetické hladiny systému E_n a jim odpovídající vlnové funkce ψ_n .

Bohužel se ukazuje, že řešení této úlohy je sice analyticky možné, ale velmi komplikované. Lze jej provést buď klasicky, v tzv. souřadnicové reprezentaci, nebo v tzv. **Fockově** reprezentaci využívající tzv. **kreačních** a **anihilačních** operátorů! Tyto operátory hrají velkou roli v tzv. **2. kvantování**, které je základem pro přechod od kvantové mechaniky ke **kvantové teorii pole**.

Po provedení všech příslušných výpočtů zjistíme, že energetické hladiny jsou dány následujícím vzorcem:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot h_s \cdot \omega.$$

Frekvence harmonického oscilátoru ω je přitom stejně jako v klasickém případě dána vzorcem $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Odpovídající vlastní vlnové funkce ψ_n jsou vyjádřeny velmi složitým způsobem pomocí tzv. **Hermitových polynomů**. Důležité je, že jedné energetické hladině odpovídá jedna vlnová funkce, spektrum harmonického oscilátoru je tedy **nedegenerované!**

Zajímavé je, že pro nulovou hladinu $n=0$ dostáváme nenulovou energii oscilátoru $E_0 = \frac{h_s \cdot \omega}{2}$. To je v příkrém rozporu s klasickým případem, kde je samozřejmě dosažení nulové energie možné (při nulové výchylce)! Dán se dokázat, že tato skutečnost souvisí s **Heisenbergovými relacemi neurčitosti**.

Lineární harmonický oscilátor hraje velkou roli především proto, že jeho pomocí jdou v první aproximaci vyjádřit jakékoliv kmity soustavy v případě, že mají malou amplitudu (viz otázka 7). Z tohoto důvodu se uvedené výsledky kvantové mechaniky používají třeba při popisu vibrací dvouatomové molekuly nebo při vyvozování tepelné kapacity ve fyzice pevných látek.

4) Atom vodíku

Asi nejvýznamnějším systémem, kde lze analyticky určit energetické hladiny a odpovídající vlnové funkce, je atom vodíku. Ten je vlastně složen z protonu a elektronu, které na sebe působí Coulombovskou interakcí. Jde tedy v podstatě o kvantovou analogii problému dvou těles známého z klasické mechaniky. Při výpočtu se zanedbává spin elektronu i jádra, zkoumá se relativní pohyb elektronu a jádra. Hamiltonián systému je poté dán následujícím vztahem:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \Delta - \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hat{r}^2}.$$

Druhý člen zachycuje právě Coulombickou interakci protonu a elektronu. Odpovídající Schrödingerovu rovnici poté lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$\left(-\frac{h_s^2}{2 \cdot m} \cdot \Delta - \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hat{r}^2} \right) \psi = E \psi.$$

Úkolem je, jako již tradičně, stanovit energetické hladiny systému E_n a odpovídající vlastní funkce ψ_n . Řešení rovnice je velmi náročné a zdlouhavé. Je založeno na využití sférické symetrie a převodu rovnice do sférických souřadnic. Následně se separuje vlnová funkce na radiální část $R(r)$ a sférickou část $Y_{lm}(\varphi, \vartheta)$.

Z podmínek kladených na kvantování momentu hybnosti v centrálním poli následně vyplyne existence dvou kvantových čísel l (**vedlejší kvantové číslo**) a m (**magnetické kvantové číslo**). Příslušná energetická hladina je pak popsána **hlavním kvantovým číslem** n .

Hlavní kvantové číslo nabývá hodnot z množiny přirozených čísel a v kvantové mechanice jednoznačně udává energii příslušného stavu. Pro ni se dá po provedení výpočtu odvodit vztah:

$$E_n = \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2 \cdot a_b \cdot n^2}.$$

Symbol a_b udává tzv. Bohrov poloměr atomu, hodnota tohoto poloměru je $a_b = 0,53 \cdot 10^{-10}$ m. Energie základního stavu atomu vodíku je:

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}.$$

Vedlejší kvantové číslo nabývá hodnot $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Magnetické kvantové číslo pak může mít hodnoty $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Existence těchto čísel, a jejich možné hodnoty, vychází přímo z kvantově mechanického výpočtu. Ukazuje se, že ještě existuje čtvrté kvantové číslo, jež vychází z existence spinu elektronu. Toto tzv. **spinové kvantové číslo** může nabývat hodnot $s = \pm \frac{1}{2}$.

Spin je relativistickým efektem, v rámci nerelativistické kvantové mechaniky je třeba jeho existenci postulovat. V relativistickém zobecnění jeho existence vyplyne z řešení tzv. **Diracovy rovnice**.

Důležité je, že jedné energetické hladině odpovídající danému hlavnímu kvantovému číslu n odpovídá větší množství stavů lišících se jinými kvantovými čísly (přesně jich je $2 \cdot n^2$). Spektrum vodíku je tedy **degenerované!** Přesnější výpočet atomu vodíku vysvětlující mimo jiné i jemnou a hyperjemnou strukturu spektrálních čar tohoto prvku, dává relativistická kvantová mechanika.

Vlnové funkce ψ_n odpovídající energetickým hladinám E_n jsou dosti komplikované, především ve svých sférických částech. Jejich vypočtením je možné získat představu o tom, jaká je v jednotlivém stavu pravděpodobnost nalezení elektronu v dané oblasti. Na základě toho vznikají tzv. orbitály jako oblasti s vysokou pravděpodobností výskytu elektronu.

Použitá literatura:

[1] Lubomír Skála: Úvod do kvantové mechaniky, Academia, 2005

[2] Jarmila Dlouhá: Kvantová mechanika pro posluchače studia učitelství fyziky, SPN, 1979

[3] Radomír Kuchta: Kvantová teorie, přednášky pro studenty ZČU