

Elektrónová štruktúra látok

(dokument ku prednáške a cvičeniam; na konci dokumentu je [obsah](#))

Martin Konôpka

Oddelenie fyziky, ÚJFI, FEI STU v Bratislave, martin.konopka@stuba.sk

najnovšia aktualizácia: 28. decembra 2022

Takmer všetky bežne vnímané prejavy hmoty nejako súvisia s elektrónmi nachádzajúcimi sa v obaloch atómov, v molekulách alebo v kryštáloch:

- **Vidíme predmety okolo seba.** Na to treba svetlo. Fotón (kvantum energie svetla) je emitovaný z atómu (popr. molekuly alebo kryštálu). Nesie so sebou nejakú energiu. Túto energiu musel atóm nejakou stratíť. Fyzici začiatkom 20. storočia zistili, že atóm sa skladá z malého ťažkého kladne nabitého jadra a z ľahkých záporne nabitých elektrónov pohybujúcich sa okolo jadra. Elektróny pohybujúce sa v poli jadra majú istú energiu. Táto energia sa môže znížiť aj vyžiarením fotónu. Takže **to, ako objekty vizuálne vnímame či meriame optickými prístrojmi, súvisí s elektrónovou štruktúrou atómov, molekúl a tuhých látok.**
- **Mechanické vlastnosti látok** (pružnosť, tvrdosť, viskozita, atď). Môžu samozrejme závisieť aj od hmotnosti atómov. Predovšetkým sú však ovplyvňované charakterom interakcií a síl pôsobiacich medzi atómami a molekulami. Tieto interakcie súvisia s rozložením elektrónov v látke. Jadrá atómov do popisu týchto vlastností zvyčajne vstupujú efektívne len ako bodové (klasické) častice s istými hmotnosťami, nábojmi a prípadne aj s vnútornými momentami hybnosti (spinmi jadier).
- **Chemické reakcie.** Sú jedinečným príkladom, kde možno pozorovať veľmi bohaté prejavy elektrónovej štruktúry atómov, iónov, molekúl aj radikálov. Niektoré látky spolu reagujú, iné nie. Závisí to od ich schopnosti vytvoriť chemickú väzbu a táto schopnosť závisí od konkrétnych vlastností elektrónových obalov atómov a molekúl v látke.
- **Elektrická vodivosť.** Typickými vodičmi sú kovy. Ich elektrická vodivosť je spôsobovaná prítomnosťou vodivostných elektrónov, ktoré sa vplyvom naloženého elektrického poľa (teda napätia) môžu pohybovať. To, či nejaký materiál obsahuje vodivostné elektróny alebo iné nosiče náboja (napr. diery), závisí aj od druhu atómov (a počtu elektrónov v nich), teda od toho, akú elektrónovú štruktúru vytvárajú.

Keďže fyzikou sveta elektrónov, atómov, molekúl a kryštálov je kvantová fyzika, táto prednáška ju bude hojne využívať.

1 Pripomenutie základných postulátov kvantovej mechaniky

Aj keď niektorí z vás už absolvovali predmet Kvantová mechanika (QM), bude najprv vhodné v nejakej kondenzovanej podobe si pripomenúť a zhrnúť to, čo budeme z neho potrebovať. V tejto úvodnej prednáške si stručne prebehneme postuláty QM. Sú to postuláty *vlnovej* QM, teda QM zapisovanej vo formalizme vlnových funkcií, a kvôli jednoduchosti len pre jednočasticovú sústavu. Postup bude výberom a kondenzátom najmä podľa [1].

1.1 Prvý postulát kvantovej mechaniky

Elektróny v látkach, podobne aj iné objekty mikrosвета s pomerne malými energiami sa vo všeobecnosti nedajú dobre popisovať pomocou klasických pojmov polohy a hybnosti. Namiesto toho používame vlnové funkcie a aj istý štatistický aparát.

Hustotu pravdepodobnosti výskytu častice v istom mieste $\vec{r}$ definujeme formulou

$$\rho(\vec{r}, t) = \frac{dP}{dV}$$

A tu je ten postulát:

Každému stavu častice je priradená komplexná funkcia $\psi(\vec{r}, t)$, ktorá tento stav dokonale charakterizuje (úplne popisuje). Kvadrát modulu tejto funkcie (nazývanej vlnová funkcia) je rovný hustote pravdepodobnosti výskytu častice v čase t v mieste $\vec{r}$, t. j.

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

Teda platí

$$dP(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) dV$$

Dôsledok 1: Pre konečnú priestorovú oblasť Ω platí

$$P(\Omega, t) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}, t) d^3r$$

Dôsledok 2: Keďže častica sa musí niekde nachádzať, platí

$$\int \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r = 1$$

Z tohoto získavame dve podmienky pre ψ :

(1) Aby tento integrál existoval (konvergoval), musí platiť:

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \psi = 0$$

(2) ψ musí byť také, aby celý ten integrál nezávisel na čase (hoci $\psi^* \psi$ na čase môže závisieť).

1.2 Druhý postulát kvantovej mechaniky

Tento postulát sa týka určovania stredných hodnôt fyzikálnych veličín. Skôr než ho vyslovíme, musíme si zaviesť niektoré pojmy a prebrať niektoré poznatky o operátoroch v QM.

1.2.1 Stredné hodnoty súradníc. Čistý kvantový súbor

Merané veličiny v kvantovo-mechanických sústavách zvyčajne nadobúdajú náhodné hodnoty. Preto má zmysel pýtať sa na ich priemerné (stredné) hodnoty. Na úvod uvažujme príklad z bežnej štatistiky [1]: máme vrece s mincami rôznych hodnôt:

N_1 mincí s hodnotou h_1 , N_2 mincí s hodnotou h_2 , ..., N_n mincí s hodnotou h_n .

Celkový počet mincí je

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N$$

Celková hodnota mincí je

$$N_1 h_1 + N_2 h_2 + \dots + N_n h_n = h$$

Priemerná hodnota jednej mince je

$$\bar{h} = \frac{h}{N} = \frac{N_1}{N} h_1 + \frac{N_2}{N} h_2 + \dots + \frac{N_n}{N} h_n$$

Predpokladajme, že všetky mince majú rovnaké rozmery aj hmotnosti. Vreco poriadne zatrasíme a vyberieme jednu náhodne zvolenú mincu. Aká je pravdepodobnosť, že má hodnotu h_1 ? No samozrejme

$$P_1 = \frac{N_1}{N}; \text{ a obdobne ďalšie: } P_2 = \frac{N_2}{N}, \dots, P_n = \frac{N_n}{N}$$

Priemernú hodnotu jednej mince preto vieme vyjadriť formulou

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^n P_i h_i \quad (1)$$

Teraz obráťme pozornosť na časticu, pre jednoduchosť pohybujúcu sa len po úsečke. Predstavme si, že poznáme hustotu pravdepodobnosti $\rho(x)$ výskytu tejto častice v hociktorom mieste x . [Nemusí to byť kvantovo-mechanická (QM) častica, potrebujeme len takú, ktorej pohyb má z akéhokoľvek dôvodu náhodný charakter.] Aká je stredná (priemerná) súradnica takej častice? Na rozdiel od príkladu s mincami tu máme spojitú množinu možných hodnôt, teda aj nekonečnú. Aj tak však vieme prísť ku výsledku, že

$$\bar{x} = \int_a^b dx \rho(x) x$$

A teraz poďme do QM. Vieme, že hustota pravdepodobnosti výskytu QM častice je $\rho(x, t) = \psi^*(x, t)\psi(x, t)$. Preto

$$\bar{x}(t) = \int_a^b \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx$$

Dalo sa to zapísať aj kompaktnejšie, ale uvidíme, že má zmysel to takto natiahnuť. Oproti predošlým príkladom nám tu pribudol aj čas, pretože ρ sa môže v čase meniť. Ale ten čas tam vystupuje len ako triviálny parameter. (Neintegruje sa cezeň a ten istý čas, čo je na pravej strane, je aj na ľavej)

Čo vlastne máme na mysli pod strednou hodnotou (napr. súradnice) v QM? Napr. by sme chceli merať priemernú polohu elektrónu v atóme vodíka nachádzajúcom sa v istom kvantovom stave (majúcom istú vlnovú funkciu). Alebo, čo by sa dalo ľahšie realizovať, priemernú polohu elektrónu nachádzajúceho sa v potenciálovej jame, najjednoduchšie jednorozmernej.¹ Vo všeobecnosti však ide o trojrozmerný problém, takže v takom prípade by sme chceli zistiť nielen $\bar{x}$, ale aj $\bar{y}$ a $\bar{z}$. V princípe by sme postupovali takto: Identickým spôsobom by sme pripravili veľké množstvo atómov vodíka, takže všetky by boli popísané takou istou vlnovou funkciou $\psi(\vec{r}, t)$. Taký súbor (množina sústav s tou istou vlnovou funkciou) sa nazýva **čistý kvantový súbor**. Ku každému atómu by sme dali miniatúrny merací prístroj schopný na povel v čase t zaznamenať polohu elektrónu. Zo získaných polohových vektorov z jednotlivých atómov by sme potom vypočítali priemernú hodnotu. Tú by sme prehlásili za kvantovomechanickú strednú hodnotu.

Keď už vieme, čo rozumieť pod strednou hodnotou polohového vektora v QM, poďme ho vyjadriť pomocou vlnovej funkcie. V troch rozmeroch už musíme písať napr.

$$dP = \rho(\vec{r}, t) dx dy dz = \rho(\vec{r}, t) d^3r$$

a často sa pre objemový element d^3r používajú aj iné označenia. Ale inak bude formula pre strednú hodnotu mať tú istú štruktúru:

$$\bar{x}(t) = \int \psi^*(\vec{r}, t) x \psi(\vec{r}, t) d^3r \quad (2)$$

pričom sa integruje cez celý (nekonečný) priestor; v takomto prípade (keď ide o viacrozmerné integrály) býva zvykom písať len jeden symbol integrálu a hranice integrovania nepísať. Samozrejme, úplne obdobne by sme napísali formuly pre y -ovú a z -ovú súradnicu.

1.2.2 Stredná hodnota x-ovej zložky hybnosti

Toto nebudeme odvodzovať, len pripomenieme, čo by ste už mali vedieť:

$$\bar{p}_x(t) = \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{p}_x \psi(\vec{r}, t) d^3r \quad (3)$$

kde

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (4)$$

a obdobne by sme to napísali pre $\hat{p}_y$ a $\hat{p}_z$.

¹V skutočnom experimente by to znamenalo, že jeden rozmer – dĺžka – takej štruktúry by bol omnoho väčší než zvyšne dva rozmery. Takáto ryha by sa technologicky dala na povrchu pevného materiálu alebo na rozhraní povrchov vytvoriť. Na povrchu by sa dala vytvoriť aj dvojrozmerná štruktúra, teda dvojrozmerná potenciálová jama.

1.2.3 Operátory polohy, hybnosti a ďalšie

Teraz už môžeme naznačiť, čo bude hovoriť 2. postulát: každej fyzikálnej veličine F zodpovedá v QM nejaký operátor, ktorý označíme symbolom $\hat{F}$, taký, že

$$\bar{F}(t) = \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d^3r$$

Neskôr tento postulát ešte spresníme. Aby sme to mohli spraviť, budeme musieť najprv preskúmať vlastnosti operátorov používaných v QM. Niektoré ďalšie QM operátory si teraz definujeme na základe **korešpondencie s klasickou mechanikou**.

$$\hat{\vec{p}} = \vec{e}_x \hat{p}_x + \vec{e}_y \hat{p}_y + \vec{e}_z \hat{p}_z = -i\hbar \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (5)$$

Preto

$$\boxed{\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}} \quad (6)$$

Operátor momentu hybnosti:

$$\boxed{\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}} \quad (7)$$

Operátor kinetickej energie:

$$\boxed{\hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}}}{2m}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (8)$$

Operátor potenciálnej energie bodového náboja q vo vonkajšom elektrickom poli s intenzitou $\vec{E}(\vec{r}) = -\text{grad } U(\vec{r})$:

$$\boxed{\hat{V}(\vec{r}) = q U(\vec{r})} \quad (9)$$

Je to jednoduchý operátor v tom zmysle, že je vyjadrený bežným číslom; nie je tam napr. derivovanie. Napr. pre coulombové pole vytvárané (nehybným) nábojom Q máme $U(\vec{r}) = Q/(4\pi\epsilon_0 r)$.

1.2.4 Vlastnosti operátorov používaných v QM [1, 2, 3, 4]

Definícia 1: Nech D_1 a D_2 sú dve množiny funkcií (nie nevyhnutne rôzne). Operátorom $\hat{A}$ nazývame predpis, ktorý každej funkcii $f \in D_1$ priradí funkciu $g \in D_2$, čo symbolicky zapisujeme $g = \hat{A}f$.

Definícia 2: Operátor $\hat{A}$, definovaný na množine D , nazývame lineárny, ak platí

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2, \quad \forall f_1, f_2 \in D, \quad \forall c_1, c_2 \in \mathbb{C} \quad (10)$$

Definícia 3: Nech je daný operátor $\hat{A}$. Ak existuje taký operátor $\hat{A}^\dagger$, že platí

$$\int f^* \hat{A} f d\tau = \int (\hat{A}^\dagger f)^* f d\tau \quad \text{pre } \forall f \in D \quad (11)$$

potom operátor $\hat{A}^\dagger$ nazývame hermitovsky združeným k operátoru $\hat{A}$.

Definícia 4: Ak $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, potom hovoríme, že $\hat{A}$ je hermitovský operátor.²

Príklad 1: Operátor násobenia komplexnou konštantou: $\hat{A} = c$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^* c f dx = \int_{-\infty}^{\infty} (c^* f)^* f dx$$

Z toho vidíme, že $c^\dagger = c^* \neq c$. To znamená, že násobenie komplexnou konštantou vo všeobecnosti nie je hermitovský operátor. Mohol by byť jedine ak by to c malo nulovú imaginárnu časť.

²V anglicky písanej literatúre možno nájsť dve varianty tohto prídavného mena: *hermitian* aj *hermitean*. Prvá z nich je omnoho častejšia, ale napr. v knihe [3] sa používa druhá.

Príklad 2: Operátor derivovania podľa súradnice: $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$. Predpokladáme, že pôsobí na množinu funkcií, pre ktoré nižšie písané integrály existujú a funkcia f pre $x \rightarrow \pm\infty$ ide k nule. Integrovaním per partes potom dokážeme, že

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^* \frac{\partial}{\partial x} f \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right)^* f \, dx$$

Preto

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger = -\frac{\partial}{\partial x}$$

a teda operátor derivovania tiež nie je hermitovský.

Príklad 3: Operátor $\hat{x} = x$ (teda násobenie súradnicou, čo je reálna veličina). Z postupu ako v príklade 1 vidíme, že tentoraz konečne máme hermitovský operátor:

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

Príklad 4: Operátor $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Postupom podobným ku príkladu 2 zistíme, že

$$\hat{p}_x^\dagger = \hat{p}_x$$

čiže aj operátor x -ovej zložky hybnosti je hermitovský (napriek tomu, že obsahuje deriváciu; obsahuje ale aj i , čo je podstatné). Vidíme, že operátory fyzikálnych veličín x a p_x sú hermitovské. Uvidíme, že to nie je náhoda, ale má to hlbší a širší zmysel.

Veta 1: *Veličina F má v každom (kvantovom) stave reálnu strednú hodnotu práve vtedy, keď je počítaná ako stredná hodnota z nejakého hermitovského operátora (ktorý si označíme $\hat{F}$).*

Poznámka: Aj keď v tejto vete spomíname „veličinu“ a „kvantový stav“, je to čisto matematická veta (s dôsledkami pre fyziku).

Dôkaz:

(A) Nech $\bar{F} = (\bar{F})^*$. Treba z tohoto východiska dokázať, že $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$. Musíme samozrejme predpokladať, že operátor $\hat{F}^\dagger$ existuje, inak by sme nemali čo dokazovať. Máme

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau = \int (\hat{F}^\dagger \psi)^* \psi \, d\tau$$

a tiež

$$\bar{F}^* = \left(\int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau \right)^* = \int (\hat{F} \psi)^* \psi \, d\tau$$

Keďže $\bar{F} = (\bar{F})^*$, musí platiť

$$\int (\hat{F}^\dagger \psi)^* \psi \, d\tau = \int (\hat{F} \psi)^* \psi \, d\tau$$

a to pre ľubovoľnú funkciu ψ , ktorá spadá do množiny uvažovaných funkcií. Posledná rovnosť sa dá dosiahnuť, len ak $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$, čo bolo treba dokázať.

(B) Teraz ešte treba spraviť dôkaz opačným smerom: z východiska $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ dokázať, že platí $\bar{F} = (\bar{F})^*$. Je to podobne jednoduché, môžete si to spraviť na domácu úlohu.

Keďže hocijaká fyzikálna veličina môže nadobúdať len reálne hodnoty, tak podľa práve dokázanej vety jej musí v QM zodpovedať hermitovský operátor.

Veta 2: *Nech k operátoru $\hat{A}$ existuje hermitovsky združený operátor $\hat{A}^\dagger$. Nech $\hat{A}$ je lineárny operátor. Potom pre všetky $f_1, f_2 \in D$ platí*

$$\int f_1^* \hat{A} f_2 \, d\tau = \int (\hat{A}^\dagger f_1)^* f_2 \, d\tau \quad (12)$$

Toto tvrdenie platí aj opačným smerom.

Dôkaz: Dá sa pozrieť v knihách [2, 3, 4] (ale na skúške ho netreba vedieť).

Rovnica v posledne formulovanej vete sa dá ešte prehľadnejšie zapísať

$$\left(\int f_1^* \hat{A} f_2 d\tau \right)^* = \int f_2^* \hat{A}^\dagger f_1 d\tau \quad (13)$$

Ďalšie definície a vety si prebehneme len stručne; podrobnejšie znenia a dôkaz sa dajú pozrieť v literatúre [2, 3, 4].

Definícia 5: (Súčin operátorov.) Pod súčinom dvoch operátorov rozumieme operátor $\hat{C} = \hat{B}\hat{A}$ taký, že platí

$$\hat{C}f = \hat{B}(\hat{A}f)$$

Veta 3: Ak $\hat{C} = \hat{B}\hat{A}$ a ak ku $\hat{A}$ a $\hat{B}$ existujú hermitovsky združené operátory, tak

$$\hat{C}^\dagger = \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger$$

Dôkaz: Spravili sme ho ako cvičenie s využitím Vety 2.

Definícia 6: Výraz

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

nazývame komutátorom operátorov $\hat{A}$, $\hat{B}$.

Na predmete Kvantová mechanika ste sa naučili, že napr.

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

1.2.5 Vlastné funkcie a vlastné hodnoty operátorov

Majme nejaký operátor $\hat{A}$ (nemusí byť hermitovský). Ak jeho pôsobením na nejakú funkciu f dostaneme tú istú funkciu, nanajvýš prenasobenú konštantou, funkciu f nazývame **vlastnou funkciou** operátora $\hat{A}$:

$$\hat{A}f_a = af_a$$

a je prislúchajúca **vlastná hodnota** operátora; funkcii sme pridali index a , aby bola zvýraznená jej príslušnosť ku vlastnej hodnote a .

Množinu všetkých vlastných hodnôt operátora nazývame **spektrum** operátora. Operátor môže mať veľa vlastných funkcií a vlastných hodnôt. Ak je množina VH spočítateľná, operátor má **diskrétné** spektrum. Ak je nespočítateľná, má **spojité** spektrum. Napr. pre operátor $\hat{p}_x$ platí

$$\hat{p}_x \exp\left(\frac{i}{\hbar}ax\right) = a \exp\left(\frac{i}{\hbar}ax\right)$$

pre hocikaké reálne a . Preto vlastnými hodnotami operátora $\hat{p}_x$ sú všetky reálne čísla, čiže má **spojité** spektrum.

Spojité spektrum reálnych vlastných hodnôt má aj operátor x -ovej súradnice:

$$\hat{x}f = xf$$

Mnoho operátorov má zasa diskrétné spektrá, napr. operátor $\hat{L}_z$ a ďalšie. A sú aj operátory, ktoré majú zmiešané spektrum: časť je diskrétna a časť spojitá. Takým je hamiltonián atómu vodíka a aj mnoho ďalších tiež veľmi dôležitých operátorov.

Kvôli jednoduchosti zápisu a matematického aparátu budeme viaceré veci z aparátu kvantovej teórie formulovať len pre operátory s diskrétnym spektrom. V prípade spojitých a zmiešaných spektier sú postupy niekedy podobné,

len si treba predstaviť, že príslušný „index“ nadobúda hodnoty zo spojitaj alebo po častiach spojitaj množiny. Spojité spektrá však prinášajú aj netriviálne komplikácie, ako napr. nemožnosť normovať vlastné funkcie; napr. pokus nájsť normu vlastnej funkcie operátora hybnosti skončí takto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \exp \left(\frac{i}{\hbar} ax \right) \right|^2 dx \rightarrow \infty$$

čiže ten integrál neexistuje.

Veta 4: *Vlastné hodnoty hermitovského operátora, príslušné k normovateľným vlastným funkciám, sú reálne čísla [2].*

Dôkaz: Priamo vyplýva z Vety 1. Dá sa nájsť aj v citovaných knihách.

Často na jednu vlastnú hodnotu pripadá viac vlastných funkcií:

$$\hat{A}f_{j,\alpha} = \Lambda_j f_{j,\alpha}, \quad \alpha \in \{1, 2, \dots, g\}$$

Vtedy hovoríme, že operátor má *degenerované* spektrum, alebo že vlastná hodnota je degenerovaná (ak $g = 2$, tak 2-násobne, ak $g = 3$, tak 3-násobne, a pod).

Veta 5: *Vlastné funkcie príslušné k rôznym vlastným hodnotám hermitovského operátora sú navzájom ortogonálne [2, 3, 4].*

Poznámka 1: To znamená, že platí $\int f_m^* f_n d\tau \propto \delta_{mn}$. Ak sú vlastné funkcie normovateľné, t. j. ak príslušné integrovania konvergujú, tak zvyčajne normujeme vlastné funkcie tak, aby $\int f_m^* f_n d\tau = \delta_{mn}$.

Poznámka 2: Z tejto vety nevyplýva ortogonalnosť lineárne nezávislých vlastných funkcií $f_{n,j}$ odpovedajúcich tej istej vlastnej hodnote (ktorá je teda degenerovaná).

Dôkaz: Dá sa nájsť v citovaných knihách.

1.2.6 Formulácia 2. postulátu kvantovej mechaniky

Každaj fyzikálnej veličine F zodpovedá v kvantovej mechanike lineárny hermitovský operátor $\hat{F}$ taký, že stredná hodnota $\bar{F}(t)$ tejto veličiny v čase t v stave popísanom vlnovou funkciou $\psi(\vec{r}, t)$ je daná výrazom

$$\bar{F}(t) = \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \psi(\vec{r}, t) d^3r \quad (14)$$

Fyzikálna veličina F môže nadobúdať len také hodnoty, ktoré sú vlastnými hodnotami operátora $\hat{F}$. Platí

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

a obdobne pre y-ové a z-ové zložky. Operátory ostatných fyzikálnych veličín, ktoré majú klasický analóg, sú určené v súlade s vyjadrením klasických veličín pomocou zložiek súradníc a hybností.

Poznámka 1: Že F môže nadobúdať len hodnoty vlastné pre príslušný operátor, treba rozumieť tak, že každé individuálne meranie tej veličiny na konkrétnej kvantovo-mechanickej sústave môže ako výsledok poskytnúť len niektorú vlastnú hodnotu operátora $\hat{F}$. Stredná hodnota môže samozrejme byť aj iná. Je to tak ako s tými mincami, ktoré náhodne vyberáme z vreca (odsek 1.2.1): Pri každom siahnutí do vreca po náhodnú jednu mincu nutne vyberieme len takú peňažnú hodnotu, aká býva razená na minciach, napr. 50 centov (čo v našom prirovnaní zodpovedá jednej z vlastných hodnôt). Ale keď spravíme priemer z mnohých vytiahnutí, priemerná finančná hodnota môže byť napr. 73 centov, čo je hodnota, akú nemá ani jedna individuálna minca. Ďalšia súvisiaca podporná argumentácia pre 2. postulát je uvedená v Dodatku A.1 a možno si o nej prečítať aj v literatúre, napr. v [2].

Poznámka 2: Pre viacčasticovú sústavu by sme v (14) mali integrovania aj cez súradnice ďalších častíc sústavy.

1.3 Tretí postulát kvantovej mechaniky

Ak existuje stav popísaný vlnovou funkciou $\psi_1(\vec{r}, t)$ a tiež stav popísaný pomocou $\psi_2(\vec{r}, t)$, tak v princípe je možný aj stav

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1\psi_1(\vec{r}, t) + c_2\psi_2(\vec{r}, t), \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C} \quad (15)$$

Tento postulát sa nazýva **princíp superpozície**. Či je ten-ktorý superpozičný stav aj experimentálne realizovateľný, je však druhá vec. Tu máme na mysli to, že v teórii môžeme s hocíjakými takými superpozičnými stavmi pracovať.

1.4 Štvrtý postulát kvantovej mechaniky

Podľa 2. postulátu QM vieme skonštruovať operátor energie častice vo vonkajšom poli. Nazveme ho Hamiltonov operátor, stručne hamiltonián. Ak je častica vo vonkajšom poli s potenciálnou energiou $V(\vec{r}, t)$, tak jej hamiltonián je

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}, t) \quad (16)$$

Potenciálna energia môže teda byť aj časovo závislá. Typickou takouto situáciou je atóm umiestnený do poľa elektromagnetickej (EM) vlny. Vyššie sme zasa mali príklad časovo nezávislej potenciálnej energie $V(\vec{r}) = qU(\vec{r})$, pozri (9).

Štvrtý postulát QM hovorí toto:

Pohybovou rovnicou pre stavovú vlnovú funkciu je Schrödingerova rovnica

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)} \quad (17)$$

kde $\hat{H}$ je hamiltonián danej kvantovomechanickej sústavy.

To znamená, že ak poznáme stavovú vlnovú funkciu $\psi(\vec{r}, t_0)$ (v istom čase t_0), tak vyriešením Schrödingerovej rovnice (SchR) vieme nájsť stavovú vlnovú funkciu $\psi(\vec{r}, t)$ v ľubovoľnom neskoršom čase t .

Dá sa ľahko presvedčiť o tom, že SchR je konzistentná s princípom superpozície: Ak sú vlnové funkcie $\psi_1(\vec{r}, t)$ a $\psi_2(\vec{r}, t)$ riešením SchR, tak jej riešením je aj ich ľubovoľná lineárna kombinácia [pozri aj (15)].

2 Stacionárne stavy (stručné pripomenutie)

Uvažujme fyzikálnu sústavu s hamiltoniánom $\hat{H}$ nezávislým na čase. Nech $u_n(\vec{r})$ je niektorá vlastná funkcia tohoto hamiltoniánu a E_n jej zodpovedajúca vlastná hodnota, čiže vlastná energia:

$$\hat{H}u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r}) \quad (18)$$

Predstavme si, že QM sústavu pripravíme v čase $t = 0$ práve v tomto stave:

$$\psi(\vec{r}, 0) = u_n(\vec{r})$$

Ako sa potom bude stav sústavy vyvíjať v čase? Dosadením do časovej SchR (17) sa ľahko presvedčíme, že funkcia

$$\psi(\vec{r}, t) = u_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (19)$$

je jej riešením. To znamená, že až na periodicky oscilujúci fázový faktor $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$ (ktorého absolútna hodnota sa nemení) je stav stále ten istý: $u_n(\vec{r})$. Vlastné stavy hamiltoniánu danej fyzikálnej sústavy preto nazývame *stacionárne stavy*. Ich práve uvedený (v podstate triviálny) časový vývoj nazývame *voľný časový vývoj*. Rovnica (18) sa často nazýva aj *bezčasová Schrödingerova rovnica*, alebo aj *stacionárna SchR*. Jej riešenie, i keď vo verzii pre mnoho-elektrónové sústavy, je základnou teoretickou úlohou pre porozumenie elektrónovej štruktúry látok. Je to zároveň aj základnou úlohou v našom predmete.

3 (Ne)komutujúce operátory a vzťah neurčitosti

Už vieme, že klasickým veličinám, ako sú napr. polohový vektor či hybnosť, priradujeme v QM operátory (princíp korešpondencie). Samotné číselné hodnoty veličín dostávame v QM pomocou ustrednenia, ako napr.

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{x} \psi(x) dx, \quad \bar{p}_x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{p}_x \psi(x) dx \quad (20)$$

Zatiaľ čo čísla medzi sebou pri násobení komutujú, u operátorov to tak nemusí byť:

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

Poznáme aj pojem *komutátor*: napr. $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$. Naučili sme sa aj, že vlastné funkcie a vlastné hodnoty operátorov (takých, čo prislúchajú fyzikálnym veličinám) sú v QM dôležité, pretože experimentálne meranie nejakej veličiny nám môže ako výsledok poskytnúť len jednu z vlastných hodnôt príslušného operátora. Napr. pre vlastné energie nejakej danej sústavy máme operátor a rovnicu

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

V nasledujúcej podčasti pohovoríme o komutujúcich operátoroch a v ďalšej stručne aj o nekomutujúcich.

3.1 Spoločné vlastné funkcie komutujúcich operátorov

Cieľom tohoto odseku bude (aspoň čiastočne) dokázať veľmi dôležité tvrdenie v zmysle, že komutujúce operátory majú spoločné vlastné funkcie (nie hodnoty). Túto vlastnosť využijeme napr. pri hľadaní vlastných funkcií Hamiltonovho operátora pre atóm vodíka a jemu podobné ióny. Dôkaz tohoto tvrdenia si ukážeme aspoň pre jednoduchú situáciu, keď sú spektrá operátorov nedegenerované.

Prípad nedegenerovaných spektier

Veta 6: *Nech operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ komutujú a majú nedegenerované spektrá. Potom každá vlastná funkcia operátora $\hat{A}$ je aj vlastnou funkciou operátora $\hat{B}$ a naopak.*

Dôkaz: Nech $Af = af$. Pôsobme zľava operátorom B :

$$B(Af) = B(af); \text{ komutujú } \Rightarrow A(Bf) = a(Bf)$$

To znamená, že funkcia

$$Bf \equiv f' \quad (21)$$

je tiež vlastnou funkciou operátora A ,

$$Af' = af'$$

a dokonca prislúcha tej istej vlastnej hodnote ako funkcia f . Keďže operátor A má podľa predpokladu nedegenerované spektrum, tak f' sa od f môže líšiť nanajvýš triviálne, t. j. o nepodstatný konštantný násobok:

$$f' = cf \quad (22)$$

f a f' je teda v podstate jedna a tá istá vlastná funkcia operátora A . Spojením rovníc (21) a (22) dostávame

$$Bf = cf$$

čiže funkcia f je vlastnou aj pre operátor B , čo bolo treba dokázať.

Poznámka: Komutujúce operátory teda majú spoločné vlastné *funkcie*, nie vlastné hodnoty.

Prípád degenerovaných spektier

Teraz by sme obdobu vyššie napísanej vety mali dokázať pre všeobecný prípad, t. j. keď $\hat{A}$ aj $\hat{B}$ môžu mať degenerované spektrá.

Veta 7: Ak operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ komutujú, tak potom je možné skonštruovať úplnú sústavu ich vlastných funkcií tak, že sú spoločnými vlastnými funkciami pre oba tieto operátory. Platí aj tvrdenie obráteným smerom: Ak operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ majú spoločné vlastné funkcie a ak tieto tvoria úplný systém, potom operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ komutujú [2, 3].

Pod úplnou sústavou spoločných vlastných funkcií tej dvojice operátorov sa myslí taká množina funkcií, že ak by sme skonštruovali akúkoľvek ďalšiu vlastnú funkciu buď jedného alebo druhého z tých operátorov alebo spoločnú vlastnú pre oba, bola by už len lineárnou kombináciou funkcií z tej úplnej sústavy. A samotná úplná sústava má už zo svojej definície tú vlastnosť, že všetky vlastné funkcie v nej sú navzájom lineárne nezávislé. (Aby to proste obsahovala nejakú minimálnu množinu funkcií takú, že ich lineárnymi kombináciami vieme vytvoriť aj akúkoľvek inú vlastnú funkciu hociktorého z tých dvoch operátorov.)

Dôkaz Vety 7 nie je ťažký na pochopenie, len je zdĺhavejší a využíva niektoré poznatky z algebry. V podstate prebieha tak, že spoločné vlastné funkcie skonštruujeme. Nebudeme ho robiť, len si obsah tej vety zapamätáme.

3.2 Vzťah neurčitosti

Len zopakujeme, čo by ste mali vedieť z predmetu *Kvantová mechanika*.

Nech F a G sú fyzikálne veličiny, ktorým prislúchajú operátory $\hat{F}$ a $\hat{G}$. V prípade, že komutátor operátorov $\hat{F}$ a $\hat{G}$ je nenulový, potom tie dve veličiny sú nekompatibilné, t. j. nemôžeme ich naraz zmerať s ľubovoľnou presnosťou.

Napr. platí

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (23)$$

Toto je principiálna nerovnosť, ktorá sa dá odvodiť pomocou úvah o vlnových balíkoch, alebo aj formálnejším a všeobecnejším spôsobom [2, 3]. Preto vzťah neurčitosti (23) nemôžeme chápať v zmysle akejsi nedokonalosti experimentálnych aparátúr, ale ako základnú vlastnosť častíc. Táto vlastnosť sa pravdaže nedá postrehnúť na nejakých pomerne ťažkých čiastočkách hmoty, akou je napr. zrnko piesku, ale u veľmi ľahkých častíc mikrosвета, akou je napr. elektrón, je táto neurčitosť výrazná.

Ak dva operátory komutujú, ako napr. $\hat{p}_x$ a $\hat{p}_y$, tak potom je v princípe možnosť zmerať príslušné veličiny s ľubovoľnou presnosťou, teda s nulovými neurčitosťami (ak odhliadneme od nedokonalostí meracích aparátúr). Aj formálne sa pre takéto (komutujúce) operátory dá odvodiť nerovnosť [2]

$$\Delta p_x \Delta p_y \geq 0 \quad (24)$$

ktorá očividne nijako neobmedzuje (samozrejme vždy nezáporné) neurčitosti Δp_x , Δp_y .

4 Moment hybnosti v kvantovej mechanike

Moment hybnosti (MH) je dôležitou veličinou už v klasickej mechanike. To preto, že patrí medzi integrály pohybu, čo sú veličiny, ktoré nemenia svoju hodnotu (pokiaľ je sústava uzavretá). Integrálmi pohybu (v klasickej mechanike) sú celková mechanická energia sústavy, celková hybnosť sústavy a celkový moment hybnosti. Ako uvidíme, v QM je MH ešte dôležitejšou veličinou, preto sa ním patrí zaoberať. Poznatky o MH budú odrazovým mostíkom aj pre štúdium pohybu častice vo sféricky symetrickom silovom poli – napr. atóm vodíka. V ďalšej kapitole budeme chcieť nájsť vlastné funkcie hamiltoniánu takej častice. Kvôli motivácii kúsok na chvíľku teda predbehnime výklad a povedzme si, že hamiltonián pre sféricky symetrické pole komutuje s operátormi popisujúcimi moment hybnosti. Preto ak nájdeme vhodné vlastné funkcie napr. pre operátor štvorca MH, tak by mohli byť zároveň aj vlastnými funkciami pre tú časticu vo sféricky symetrickom poli.

4.1 Definičné vyjadrenia a základné komutačné vzťahy

Moment hybnosti jednej klasickej častice je

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (25)$$

Podľa princípu korešpondencie potom skonštruujeme príslušný QM operátor

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (26)$$

Jeho karteziánske zložky sú (podrobne rozpíšeme z-ovú)

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (27)$$

Sú to všetko hermitovské operátory, o čom sa dá ľahko presvedčiť na základe Vety 3 a toho, že napr. $[\hat{y}, \hat{p}_z] = 0$. Ako **cvičenie** budeme mať ukázané, $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ navzájom nekomutujú a že ich komutátory sú

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (28)$$

Fyzikálnym dôsledkom podľa vzťahu neurčitosti potom je, že nemôžeme súčasne presne poznať dve karteziánske zložky MH. Matematickým dôsledkom podľa Vety 7 vyslovenej vyššie je zasa to, že sa nedá nájsť úplná sústava spoločných vlastných funkcií napr. pre pár operátorov $\hat{L}_x$ a $\hat{L}_y$; taká sústava funkcií neexistuje. Ohľadom MH je však zaujímavá aj jeho veľkosť. V klasickej mechanike by sme počítali hodnotu $L \equiv |\vec{L}|$. V QM sa ukazuje praktickejšie počítať druhú mocninu veľkosti MH. Zavedieme teda operátor štvorca momentu hybnosti:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (29)$$

A skúmame, aké sú jeho komutačné vlastnosti. Na **cvičení** dokazujeme, že

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (30)$$

Pre pár operátorov $\hat{L}^2, \hat{L}_x$ teda existuje úplná sústava spoločných vlastných funkcií. A takisto aj pre páry $\hat{L}^2, \hat{L}_y$ a $\hat{L}^2, \hat{L}_z$. Budeme ich hľadať; bude stačiť pre $\hat{L}^2, \hat{L}_z$. Neskôr sa ukáza ako veľmi dôležité aj pri hľadaní stacionárnych (vlastných) stavov atómu vodíka a pod. Nájdeme aj príslušné vlastné hodnoty, ktoré nám povedia, aké sú možné hodnoty napr. $\bar{L}_z$ alebo $\bar{L}^2$.

4.2 Sféricke súradnice

Uvidíme, že s operátormi MH a príslušnými vlastnými funkciami sa často pracuje ľahšie, keď sú vyjadrené pomocou sférickej súradnice ϑ, φ, r . Pripomeňme príslušné transformačné vzťahy:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad (31a)$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad (31b)$$

$$z = r \cos \vartheta \quad (31c)$$

$$\vartheta = \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \quad (32a)$$

$$\varphi = \text{atan2}(y, x) \quad (32b)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (32c)$$

4.3 Vlastné funkcie a hodnoty operátora $\hat{L}_z$

Zoberme si ľubovoľnú diferencovateľnú funkciu $f = f(\vec{r})$ a skúsme ju derivovať podľa φ :

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \frac{\partial f}{\partial x} \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \varphi}}_{-y} + \frac{\partial f}{\partial y} \underbrace{\frac{\partial y}{\partial \varphi}}_x + \frac{\partial f}{\partial z} \underbrace{\frac{\partial z}{\partial \varphi}}_0$$

Podľa (27) potom

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (33)$$

Rovnicu pre vlastné funkcie a hodnoty (vlastnú sústavu) operátora $\hat{L}_z$ zapíšeme

$$\hat{L}_z \Phi_a(\varphi) = a \Phi_a(\varphi) \quad (34)$$

kde a musí podľa Vety 4 byť reálne číslo. Dosadením za $\hat{L}_z$ nám vznikne diferenciálna rovnica (DR)

$$\frac{d\Phi_a}{d\varphi} + \frac{a}{i\hbar} \Phi_a = 0 \quad (35)$$

Jej riešením (nájdenným na cvičení) je

$$\Phi_a(\varphi) = c \exp\left(\frac{i}{\hbar} a \varphi\right) \quad (36)$$

kde c je ľubovoľná komplexná konštanta. O tom riešení sa ľahko môžeme presvedčiť dosadením. Vzhľadom na geometrický význam uhla φ budeme ďalej pre Φ_a požadovať podmienku

$$\Phi_a(\varphi + 2\pi) = \Phi_a(\varphi) \quad (37)$$

Jej využitím dostávame

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} a 2\pi\right) = 1$$

Z toho $a = m\hbar$, kde $m \in \mathbb{Z}$. Vidíme teda, že z -ová zložka MH môže nadobúdať len hodnoty, ktoré sú celočíselným násobkom $\hbar$. To isté samozrejme platí aj pre x -ovú a y -ovú zložku. (Sú to osi rovnocenné so z ; stačí premenovať osi, a máme zo z x , napríklad. A hodnoty fyzikálnych veličín nemôžu závisieť od pomenovania osí.) Ako tiež vidno, vlastné hodnoty operátorov $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, a $\hat{L}_z$ sú **nedenegerované**.

Hodnotu konštanty c konvenčne volíme zvyčajne tak, aby bolo splnené normovanie

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1 \quad (38)$$

čo dáva (ak chceme reálnu kladnú konštantu) $c = 1/\sqrt{2\pi}$. Zhrňme:

$$\boxed{\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = m\hbar \Phi_m(\varphi)}, \quad \text{kde} \quad \boxed{\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}}, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (39)$$

Vlastné hodnoty operátora $\hat{L}_z$ sú teda nede degenerované. Tiež sa môžeme ľahko presvedčiť, že príslušné vlastné funkcie sú – ako to má byť aj podľa Vety 5 – navzájom ortogonálne (overené na cvičení):

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'} \quad (40)$$

Ku koncu tejto časti sa ešte hodí povedať, že keď už máme nájdenné vyjadrenie (39) vlastných funkcií pre $\hat{L}_z$, tak je ľahké ho pomocou Eulerovej formuly a vzťahov (31a), (31b), (31c) medzi sférickými a karteziánskymi súradnicami prepísať do karteziánskych súradníc (odvodené na cvičení):

$$\Phi_m(\varphi) \equiv f_m^{(z)}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{x + iy}{x - iy} \right)^{m/2} \quad (41)$$

Vyjadrenia vlastných funkcií pre $\hat{L}_x$ a $\hat{L}_y$ pomocou karteziánskych súradníc už teraz okamžite vieme získať cyklickou zámennou premenných v (41).

Sférické súradnice medzi sebou nemajú takú symetriu alebo rovnocennosť ako karteziánske. Preto vlastné funkcie operátorov $\hat{L}_x$ a $\hat{L}_y$ nebudú mať vo sférických súradniciach vyjadrenie tej istej formy ako pre operátor $\hat{L}_z$. Nájsť vyjadrenie operátorov $\hat{L}_x$ a $\hat{L}_y$ vo sférických súradniciach by však bolo jednoduché, keďže z cvičenia poznáme ich vyjadrenia typu (41) v karteziánskych súradniciach.

4.4 Spoločné vlastné funkcie operátorov $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ (časť 1). Separácia premenných vo sférických súradniciach

Hľadanie vlastných funkcií súvisí s hľadaním vlastných hodnôt a preto nám pomôže zistiť aj to, aká môže v QM byť veľkosť momentu hybnosti (alebo jej 2. mocnina). V tejto časti však len naznačíme jeden postup, taký základný, založený na riešení diferenciálnej rovnice, oproti inej metóde trochu „ľarbavý“ a zároveň menej všeobecný.

Využijeme komutáciu

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (42)$$

z ktorej buď podľa Vety 6 alebo podľa Vety 7 vyplýva, že tieto dva operátory majú spoločné vlastné funkcie. Takže najprv skúsme, či náhodou funkcie $\exp(im\varphi)$, ktoré sú vlastné pre $\hat{L}_z$, nebudú vlastné aj pre $\hat{L}^2$. K tomu nám posluží vyjadrenie operátora $\hat{L}^2$ vo sférických súradniciach (bude vysvetlené **na cvičení**):

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \quad (43)$$

Všimnime si, že toto vyjadrenie neobsahuje súradnicu r . To znamená, že vlastné funkcie operátora $\hat{L}^2$ nebudú musieť závisieť od r . $\hat{L}^2$ však závisí od oboch sférických uhlov, ϑ a φ , a preto aj jeho vlastné funkcie budú vo všeobecnosti od oboch z nich závisieť. Preto jednoduché funkcie $\exp(im\varphi)$ (závisiace len od φ) nebudú pre $\hat{L}^2$ vlastnými funkciami. No ako tomu rozumieť vediac, že operátory $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ komutujú? Jediné možné vysvetlenie (vzhľadom na Vetu 6) je také, že $\hat{L}^2$ **má** (o čom sa aj podrobne presvedčíme) **degenerované spektrum**. Ale na druhej strane, dokázali sme, že akákoľvek vlastná funkcia pre $\hat{L}_z$ musí obsahovať faktor $\exp(im\varphi)$. Takže vlastné funkcie pre $\hat{L}_z$ také, aby mohli byť zároveň vlastnými aj pre $\hat{L}^2$, musia mať tvar

$$K(r, \vartheta) e^{im\varphi} \quad (44)$$

kde $K(r, \vartheta)$ je nejaká zatiaľ neznáma funkcia svojich dvoch premenných, pričom jej závislosť od r nie nutná, lebo r sa nenachádza ani vo vyjadrení $\hat{L}_z$ ani $\hat{L}^2$. Všimnime si, že výraz (44) je vlastnou funkciou operátora $\hat{L}_z$ pri akejkoľvek funkcii $K(r, \vartheta)$. O tom sa dá ľahko presvedčiť dosadením (44) do (34). Uhol ϑ tam však musí vo všeobecnosti byť, keďže operátor $\hat{L}^2$ tento uhol obsahuje. Treba teda riešiť rovnicu tvaru

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \lambda_{lm} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (45)$$

spolu s už šťastie vyriešenou rovnicou

$$\hat{L}_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (46)$$

pre zatiaľ neznáme spoločné vlastné funkcie, o ktorých však podľa (44) už vieme, že sa musia dať písať v separovanom tvare:³

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \Theta_l^m(\vartheta) \Phi_m(\varphi) \quad (47)$$

Aby nedošlo ku omylu: m v Y_l^m a v Θ_l^m nie je exponent, ale horný index. λ_{lm} sú zatiaľ úplne neznáme vlastné hodnoty; len vieme, že musia byť reálne. Indexu m rozumieme; súvisí s premennou φ . Index l zatiaľ nijak nešpecifikujeme, ale keďže nám pribudla premenná ϑ , zrejme bude nejaký index potrebný aj v súvislosti s ňou. Tak nech je to ten l a treba ho napísať ku funkcii Θ . Napísali sme k nej aj index m ; ešte nevieme, či bude potrebný, či teda Θ bude od neho závisieť (bude). Keby aj nebol potrebný, nič by sme nepokazili tým, že sme ho tam teraz napísali.

Ako sa dá ľahko presvedčiť a už sme to medzi (44) a (45) naznačili, zápis (47) by sme mohli skomplikovať vynásobením ľubovoľnou funkciou závislou od r a stále by predstavoval spoločnú vlastnú funkciu pre operátory $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ (keďže premenná r je vzhľadom na tieto operátory len konštantou; neobsahujú derivovanie podľa r ani r samotné). Spomínané násobenie ľubovoľnou funkciou závislou od r by teda nateraz bolo len zbytočnou komplikáciou; teraz sa snažíme nájsť čo najjednoduchšie spoločné vlastné funkcie operátorov $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$. Preto sme upustili od funkcie $K(r, \vartheta)$, ktorá má aj premennú r a nahradili sme ju funkciou $\Theta_l^m(\vartheta)$, ktorá má len tú jednu nevyhnutnú priestorovú premennú ϑ .

³V niektorej literatúre, napr. v [2], sa pre tieto funkcie používa aj označenie Y_{lm} . Vo väčšine súčasných zdrojov a literatúry sa však používa označenie Y_l^m , zatiaľ čo symbol Y_{lm} sa rezervuje pre úzko súvisiace tzv. reálne sférické harmoniky, čo sú v podstate reálne a imaginárne zložky funkcií Y_l^m .

Riešenia (vlastné funkcie) tvaru (47) sú súčinom dvoch funkcií, z ktorých jedna závisí len od premennej ϑ a druhá len od φ . Je to teda **faktorizovaný** tvar riešenia. Premenné sú v ňom oddelené. Preto hovoríme o **separácii premenných**.

Keď dosadíme tvar (47) do (45), dostaneme diferenciálnu rovnicu (DR)

$$\text{ani ju nejdeme písať} \quad (48)$$

Túto rovnicu by sme teraz mali riešiť, aby sme dostali Θ_l^m a následne hľadané vlastné funkcie operátora $\hat{L}^2$. Takýto priamočiary postup je vhodný najmä pri prvom zoznamovaní sa s QM; využíva riešenie DR pomocou aparátu matematickej analýzy a je dosť zdĺhavý. Na tomto predmete si radšej ukážeme elegantný a oveľa všeobecnejší algebraický postup, ako nájsť vlastné hodnoty λ_{lm} operátora $\hat{L}^2$. Pritom tiež uvidíme, že od indexu m nebudú závisieť, čo znamená, že budú degenerované [lebo pre jednu vlastnú hodnotu λ_l bude mať operátor $\hat{L}^2$ vo všeobecnosti viacero vlastných funkcií $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$]. Samotný fakt, že budú *nejakým* spôsobom degenerované, sme už vlastne dokázali vyššie úvahou využívajúcou Vety 6 a 7. V ďalšom odseku si na všeobecnejšej úrovni ukážeme, ako presne sú degenerované.

4.5 Vlastné hodnoty operátorov momentu hybnosti

Ukazuje sa, že komutačné vzťahy tvaru (28) platia nielen pre orbitálny moment hybnosti,⁴ ale aj pre všetky iné momenty hybnosti, napr. spin. Preto v QM rozlišujeme, o aký MH ide: napr. operátor (26) je **orbitálny** operátor MH. Spinu častice zodpovedá (tu bližšie nešpecifikovaný) **spinový** operátor MH. Súčet orbitálneho a spinového MH je **celkový** MH a aj ten má svoj operátor. Týmto sa teraz nejdeme zaoberať. Nasledujúcu analýzu však spravíme tak, že budeme *predpokladať* platnosť komutačných vzťahov typu (28) a takmer len z tohoto predpokladu odvodíme dôsledky. Namiesto symbolov ako napr. $\hat{L}_x$ budeme používať označenia $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, aby sme zvýraznili, že nemusia ísť len o orbitálny MH. Tieto tri operátory teda budú tvoriť vektorový operátor $\hat{\vec{J}}$. Pre jednoduchosť ho budeme uvažovať bezrozmerný. Dosiahneme to položením $\hbar = 1$ (alebo vynechávaním $\hbar$). Aj v mnohej literatúre, ak je to možné, sa Planckova konštanta $\hbar$ kladie rovná 1 a ani sa nepíše.

Komutačné vzťahy. Uvažujme teda lineárne hermitovské operátory, pre ktoré platia komutačné vzťahy [2, 3]

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hat{J}_y \quad (49)$$

Tieto vzťahy sa často berú za definíciu toho, čo v QM považujeme za moment hybnosti. Definujme operátor

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (50)$$

Presne tým postupom, ako sme mali vyššie [pozri (30)], aj tu sa dá čisto na základe vzťahov (49) dokázať, že

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (51)$$

To podľa Vety 7 znamená, že vlastné funkcie pre operátory $\hat{J}_z, \hat{J}^2$ sa dajú zostrojiť tak, aby boli spoločné pre oba tieto operátory. Našou úlohou teraz však bude nájsť najmä vlastné hodnoty pre $\hat{J}_z$ a $\hat{J}^2$ a niečo sa dozvedieť aj o spomínaných vlastných funkciách. Namiesto vlastných funkcií značených Y_l^m však budeme používať všeobecnejšie použiteľné značenie $|j, m\rangle$ a tento abstraktný symbol budeme nazývať vlastný vektor. Zatiaľ to berme len ako značenie [2, 3]. Máme teda riešiť dvojúlohu [porovnaj s dvojicou rovníc (45) a (46)]

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = \eta_j|j, m\rangle \quad (52)$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = m|j, m\rangle \quad (53)$$

O vlastnej hodnote m zatiaľ nepredpokladáme nič, len vieme, že má byť reálna kvôli vyššie predpokladanej hermitovosti. Tak isto η_j . Index j pokladáme za akúsi všeobecnejšiu obdobu indexu l zo state 4.4 o orbitálnom momente hybnosti. V značení zavedenom v rovniciach (52) a (53) už (inšpirovaní skorej získanými poznatkami) anticipujeme,

⁴Orbitálny MH je ten bežný MH, ktorý sa v klasickej fyzike počíta ako $\vec{r} \times \vec{p}$ a v kvantovej pomocou operátora $\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$.

že vlastné hodnoty η_j operátora $\hat{J}^2$ nebudú závisieť od m . Túto uhádnutú vlastnosť však riešením overíme; nezos-tane teda pri hádaní. Nezávislosť vlastných hodnôt η_j operátora $\hat{J}^2$ od m je na všeobecnejšej úrovni tým istým, čím bude pre operátor $\hat{L}^2$ nezávislosť jeho vlastných hodnôt λ_{lm} od m . Tú sme na konci odseku 4.4 už, síce bez dôkazu, ale predsa len s dostatočnou motiváciou, tiež spomenuli. Nezávislosť η_j od m znamená, že vlastné hodnoty operátora $\hat{J}^2$ (a teda aj $\hat{L}^2$) budú degenerované. Pri riešení danej úlohy to naozaj dokážeme a jednoduchý symbol η_j (teda bez m) volíme už na začiatku preto, že je to praktické značenie a nebude ho neskôr treba meniť.

Zvyšovací a znižovací operátor. Definujme teraz dvojicu operátorov (kvôli jednoduchosti zápisu prestávame písať striešky)

$$J_+ = J_x + iJ_y, \quad J_- = J_x - iJ_y \quad (54)$$

Očividne sú to nehermitovské operátory, ale to nevadí. Je užitočné poznať ich komutačné vlastnosti, napr. okamžite odvoditeľné

$$[J^2, J_+] = [J^2, J_-] = 0 \quad (55)$$

ako aj ďalšie:⁵

$$[J_z, J_+] = J_+, \quad [J_z, J_-] = -J_-, \quad [J_+, J_-] = 2J_z \quad (56)$$

Ako uvidíme, potrebné budú ešte aj identity⁶

$$J_+J_- = J^2 - J_z^2 + J_z \quad (57a)$$

$$J_-J_+ = J^2 - J_z^2 - J_z \quad (57b)$$

Skúmame teraz pôsobenie operátorov $J_{\pm}$ na neznáme vlastné vektory $|j, m\rangle$.

$$J_+|j, m\rangle \stackrel{\text{ozn.}}{=} |j, m\rangle_+, \quad J_-|j, m\rangle \stackrel{\text{ozn.}}{=} |j, m\rangle_- \quad (58)$$

Vyskúšajme (a počítajme) najprv toto:

$$J^2|j, m\rangle_+ = J^2J_+|j, m\rangle = J_+J^2|j, m\rangle = J_+\eta_j|j, m\rangle = \eta_j|j, m\rangle_+$$

A obdobne

$$J^2|j, m\rangle_- = \eta_j|j, m\rangle_-$$

Aj vektory $|j, m\rangle_+$ a $|j, m\rangle_-$ sú teda vlastnými vektormi operátora J^2 , pričom vlastnou hodnotou je v oboch prípadoch tá istá η_j , ako pre vlastný vektor $|j, m\rangle$.

(59)

Vyskúšajme aj operáciu

$$\begin{aligned} J_z|j, m\rangle_+ &= J_zJ_+|j, m\rangle = (J_+ + J_+J_z)|j, m\rangle = |j, m\rangle_+ + J_+m|j, m\rangle = \\ &= (1+m)|j, m\rangle_+ \end{aligned}$$

a obdobne aj

$$J_z|j, m\rangle_- = (-1+m)|j, m\rangle_-$$

Vektory $|j, m\rangle_{\pm}$ sú teda aj vlastnými vektormi operátora J_z , pričom vlastné hodnoty sú $m \pm 1$.

(60)

Z vyššie uvedeného už vidíme, že operátor J^2 má **degenerované spektrum**, lebo napr. tri rôzne vlastné vektory $|j, m\rangle_-$, $|j, m\rangle$ a $|j, m\rangle_+$ prislúchajú tej istej vlastnej hodnote η_j . Čo sa týka J_z , prepokladajme nedegenerovanosť jeho spektra. Máme na to dobrú motiváciu, lebo jeho konkrétny prípad, L_z , má nedegenerované spektrum. Neskôr sa o správnosti tohoto predpokladu aj pre všeobecný MH presvedčíme. Na základe dvoch vyššie zarámovaných výsledkov potom možno povedať, že $|j, m\rangle_+$ je až na konštantu zhodný s $|j, m+1\rangle$ a obdobne pre $|j, m\rangle_-$. Zapišeme to takto:

$$|j, m\rangle_+ \equiv J_+|j, m\rangle = C_{jm}^{(+)}|j, m+1\rangle \quad (61a)$$

$$|j, m\rangle_- \equiv J_-|j, m\rangle = C_{jm}^{(-)}|j, m-1\rangle \quad (61b)$$

⁵Dajú sa dokázať ľahko s využitím (54) a (49) ľahko. Napr. $[J_z, J_+] = [J_z, J_x + iJ_y] = iJ_y + i(-i)J_x = J_x + iJ_y = J_+$.

⁶Aj tieto sa dajú dokázať ľahko: $J_+J_- = (J_x + iJ_y)(J_x - iJ_y) = J_x^2 + iJ_yJ_x - iJ_xJ_y + J_y^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z$.

kde $C_{jm}^{(+)}$ a $C_{jm}^{(-)}$ sú zatiaľ bližšie neurčené konštanty. V značení pomocou bežných funkcií by sme toto zapísali rovnicami

$$\begin{aligned} Y_{j,m}^{(+)} &\equiv J_+ Y_j^m = C_{jm}^{(+)} Y_j^{m+1} \\ Y_{j,m}^{(-)} &\equiv J_- Y_j^m = C_{jm}^{(-)} Y_j^{m-1} \end{aligned}$$

Operátory $J_{\pm}$ teda menia vlastné stavy $|j, m\rangle$ tak, že zvyšujú alebo znižujú vlastnú hodnotu m : napr. pôsobením J_+ vyrobíme zo stavu $|j, m\rangle$ stav $|j, m+1\rangle$ (až na málo podstatnú konštantu). Preto sa J_+ nazýva **zvyšovací** operátor a J_- **znižovací** operátor.

Určenie konštant $C_{jm}^{(\pm)}$. Skúsme vyjadriť druhú mocninu normy funkcií $Y_{j,m}^{(+)}$, teda skalárny súčin⁷ $\langle Y_{j,m}^{(+)} | Y_{j,m}^{(+)} \rangle$:

$$\int [Y_{j,m}^{(+)}]^* Y_{j,m}^{(+)} d\tau = \int [C_{jm}^{(+)} Y_j^{m+1}]^* C_{jm}^{(+)} Y_j^{m+1} d\tau = |C_{jm}^{(+)}|^2$$

Pritom predpokladáme, že funkcie Y_j^m (aj vektory $|j, m\rangle$) sú normované na 1. Uvedený skalárny súčin sa dá napísať aj takto:

$$\int [Y_{j,m}^{(+)}]^* Y_{j,m}^{(+)} d\tau = \int [J_+ Y_j^m]^* J_+ Y_j^m d\tau = \int (Y_j^m)^* J_+^\dagger J_+ Y_j^m d\tau = \int (Y_j^m)^* J_- J_+ Y_j^m d\tau$$

Využili sme, že operátory J_+ a J_- sú jeden k druhému hermitovsky združené (navzájom hermitovsky združené) – známe **z cvičenia**. Preto platí

$$|C_{jm}^{(+)}|^2 = \int (Y_j^m)^* J_- J_+ Y_j^m d\tau$$

V abstraktnom formalizme Diracových bra a ket vektorov to pomocou vektorov $|j, m\rangle$ zapíšeme takto (a rovno už aj pre $C_{jm}^{(-)}$, čo sa by sme odvodili úplne obdobne):

$$|C_{jm}^{(+)}|^2 = \langle j, m | J_- J_+ | j, m \rangle, \quad |C_{jm}^{(-)}|^2 = \langle j, m | J_+ J_- | j, m \rangle \quad (62)$$

Poznáme už operátorové identity (57a) a (57b). S ich pomocou dostávame

$$\begin{aligned} |C_{jm}^{(+)}|^2 &= \langle j, m | J^2 | j, m \rangle - \langle j, m | J_z^2 | j, m \rangle - \langle j, m | J_z | j, m \rangle = \eta_j - m^2 - m \\ |C_{jm}^{(-)}|^2 &= \eta_j - m^2 + m \end{aligned}$$

Čiže zisťujeme, že platia vzťahy

$$|C_{jm}^{(+)}|^2 = \eta_j - m(m+1) \quad (63a)$$

$$|C_{jm}^{(-)}|^2 = \eta_j - m(m-1) \quad (63b)$$

Ich ľavé strany jednoznačne hovoria, že tieto výrazy musia byť nezáporné. Preto ($\wedge$ – a zároveň)

$$\boxed{\eta_j \geq m(m+1)} \quad \wedge \quad \boxed{\eta_j \geq m(m-1)}, \quad \forall m \quad (64)$$

Z toho vyplývajú ohraničenia na m pri danom η_j ; hodnoty m musia byť ohraňované zhora aj zdola.

⁷Skalárny súčin S funkcií f a g je definovaný výrazom $S = \int f^* g d\tau$, pričom sa integruje cez celý rozsah premennej τ , na akom sú funkcie f a g definované. V Diracovom formalizme sa tento skalárny súčin zapíše $S = \langle f | g \rangle$. Samotné $\langle f |$ sa nazýva *bra* a $|g\rangle$ *ket* (zo slova *brackets* – zátvorky).

Ohraničenie zhora. Genericky však platí vzťah [pozri (61a)]

$$J_+|j, m\rangle = C_{jm}^{(+)}|j, m+1\rangle$$

ktorý by chcel zvyšovať m neohraničene. Aby sa toto zvyšovanie zastavilo, musí pre isté $m_{\max}$ byť $C_{j,m_{\max}}^{(+)} = 0$. Z rovnice (63a) potom vyplýva, že $\eta_j = m_{\max}(m_{\max} + 1)$. Všimnime si, že symbol j zatiaľ využívame len v zmysle indexu, jednak vo vlastných hodnotách η_j a aj vo vlastných funkciách Y_j^m (a v prípade abstraktného zápisu vo vlastných vektorech $|j, m\rangle$). Žiadnu hodnotu sme však zatiaľ indexu j nepriradili; sám osebe zatiaľ nikde nevystupuje, čiže je to zatiaľ nevyužitý symbol. Tak ho začneme používať namiesto zdĺhavého $m_{\max}$:

$$j \equiv m_{\max} \quad (65)$$

Dôsledok rovnice (63a) sa potom zapíše stručnejšie:

$$\boxed{\eta_j = j(j+1)} \quad (66)$$

Z vyššie uvedeného sa dá naozaj vidieť [pozri rovnicu (63a)], že ak by sme postupným zvyšovaním čísla m postupovali vyššie a vyššie (z vektora $|m\rangle$ prechádzali na $|m+1\rangle$ atď), tak pri hodnote $m = m_{\max} \equiv j$ by bol tento postup zastavený, lebo $C_{jj}^{(+)} = 0$.

Ohraničenie zdola. Genericky platí aj vzťah [pozri (61b)]

$$J_-|j, m\rangle = C_{jm}^{(-)}|j, m-1\rangle$$

ktorý by zasa chcel neohraničene znižovať m . Aby sme toto znižovanie zastavili, musí pre isté $m_{\min}$ byť $C_{j,m_{\min}}^{(-)} = 0$. Z druhej z nerovností (64) vyplýva, že

$$\eta_j = m_{\min}(m_{\min} - 1) \quad (67)$$

čiže

$$m_{\min}^2 - m_{\min} - j(j+1) = 0$$

Riešením tejto kvadratickej rovnice sú korene

$$m_{\min} \in \{j+1, -j\}$$

Ten druhý je očividne to, čo potrebujeme. Teda

$$m_{\min} = -j$$

Nakoniec pripomeňme: tak ako pri postupe „rebríkom“ nahor nás zastavilo nulové $C_{j,j}^{(+)}$, tak teraz (pri pohybe nadol) zasa máme $C_{j,-j}^{(-)} = 0$.

Vlastné hodnoty. Pre dané η_j (ekvivalentne pre dané j) sú teda možné tieto hodnoty m :

$$m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}, \quad \text{teda } 2j+1 \text{ hodnôt}$$

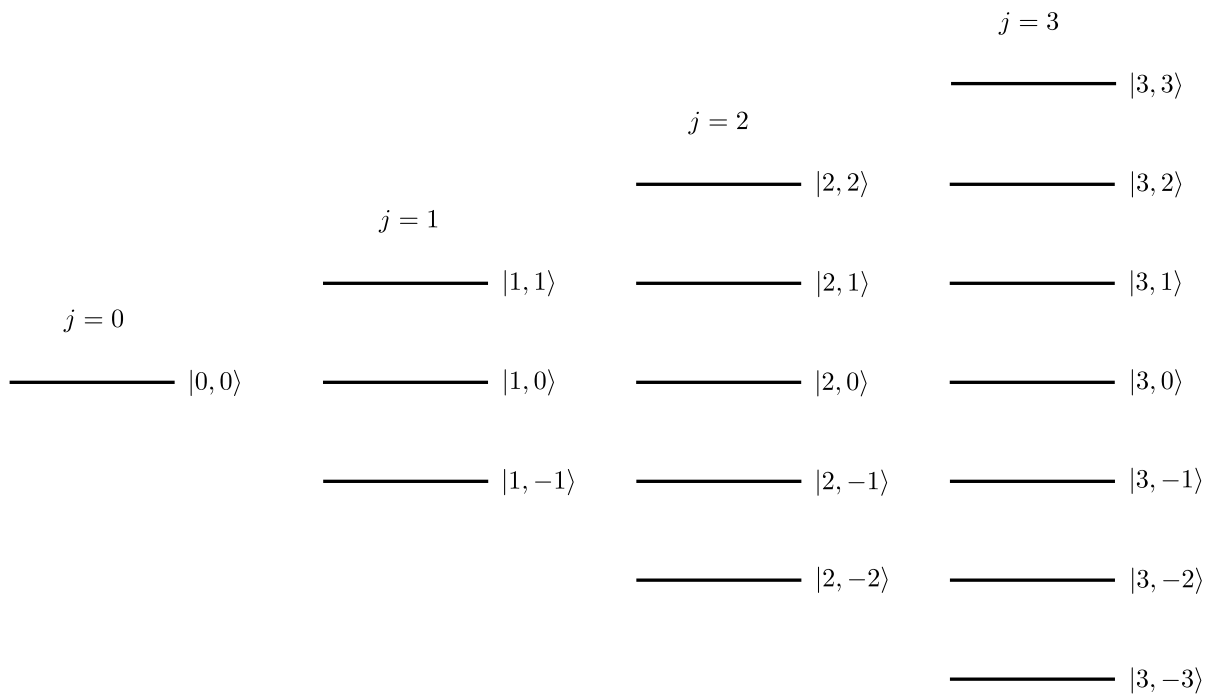
Počet hodnôt určite musí byť nezáporné celé číslo a konkrétne tento počet je rovný aspoň 1. Preto $2j$ je celé nezáporné, teda j je nezáporné celé alebo polocelé a m sú celé alebo polocelé.

Zhrňme teda, čo sme zistili:

$$\boxed{\begin{aligned} J^2|j, m\rangle &= j(j+1)|j, m\rangle \\ J_z|j, m\rangle &= m|j, m\rangle \end{aligned}} \quad (68)$$

$$j \in \{0, 1, 2, \dots\}, \text{ alebo } j \in \left\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots\right\}, \quad m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$$

Našli sme teda vlastné hodnoty operátorov J^2 a J_z . Vidíme, že vlastné hodnoty operátora J^2 sú degenerované, lebo pre jedno j máme $2j+1$ rôznych m , a teda aj toľko rôznych vlastných vektorov.



Obr. 1: Schéma spoločných vlastných vektorov operátorov J^2 a J_z pre najnižšie celočíselné j .

Čisto algebraickým postupom sme teda z postulovaných (ale aspoň na prípade orbitálneho momentu hybnosti zdôvodnených) komutačných vzťahov (49) získali vlastné hodnoty príslušných operátorov. Zatiaľ čo pri orbitálnom momente hybnosti nám pre vlastné hodnoty L_z vyšli celé čísla m , zo vzťahov (49) sme odvodili aspoň matematickú možnosť polocelých m . Otázkou je, či sa táto matematická možnosť v prírode niekde realizuje. Experimenty dávajú odpoveď *áno*. Táto možnosť sa realizuje v prípade spinového MH elektrónu i ďalších fermiónov. Spin je vnútorný MH častice. Rôzne momenty hybnosti v nejakej sústave (v najjednoduchšom prípade jednej častice) sa sčítavajú. Preto aj výsledný (zložený, súčtový) MH elektrónu má polocelú z -ovú zložku (a teda aj priemet MH do ľubovoľnej inej osi, lebo smer osi z si môžeme zvoliť ľubovoľne). Znova pripomeňme, že každý (aj zložený) MH v kvantovej mechanike musí spĺňať komutačné vzťahy typu (49). Že je tomu tak, sa ukazuje najmä zhodou experimentov a teórie vybudovanej na tomto predpoklade.

Fázová konvencia. Niejaké konkrétne vyjadrenia pre vlastné vektory $|j, m\rangle$ sme zatiaľ nenašli, ani jednoznačné hodnoty konštánt $C_{jm}^{(\pm)}$, len štvorce ich modulov [pozri (63)]. Fáza (argument) týchto konštánt sa nedá jednoznačne určiť; treba ju len definovať. Najčastejšie ju volíme tak, aby tieto konštanty boli reálne kladné. Potom dostávame takéto formuly pre pôsobenie zvyšovacieho a znižovacieho operátora [pozri aj (61) a (66)]:

$$J_+ |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \equiv \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle \quad (69a)$$

$$J_- |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \equiv \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle \quad (69b)$$

Táto fázová konvencia sa volá **Condonova-Shortleyho konvencia**.

Schematické znázornenie spektra spoločných vlastných vektorov operátorov J^2 a J_z pre niektoré najnižšie celočíselné hodnoty j je na obrázku 1. V rámci každého „rebríka“ sa môžeme „pohybovať“ pomocou pôsobenia zvyšovacích a znižovacích operátorov $J_{\pm}$.

4.6 Spoločné vlastné funkcie operátorov $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ (časť 2)

Patrí sa pripomenúť, že vo všeobecnej diskusii MH v predošlom odseku mohli byť čísla j a m aj polocelé. Tie polocelé, ako sa v QM ukazuje, sú dôležité pre spinový MH. Teraz však ideme pokračovať v prerušenej analýze orbitálneho MH, ktorú sme tradičným spôsobom začali v odseku 4.4. **Tradičný spôsob** by sme dotiahli **vyriešením parciálnej DR (48) vo sférických súradniciach** ϑ, φ . I keď sme tradičný spôsob len načali, na nejaké nové veci sme pritom prišli. Vyzbrojení poznatkami o zvyšovacích a znižovacích operátoroch však teraz analýzu orbitálneho MH dotiahneme iným spôsobom.

Pre orbitálny MH namiesto indexu j budeme používať l . A čo je podstatné, už sme zistili, že pri orbitálnom MH máme celé m ; pozri (39). Preto budú aj l celé. Namiesto matematicky náročného a zdĺhavého tradičného postupu naznačeného na konci časti (4.4) ideme teraz hľadať spoločné vlastné funkcie pre $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ **pomocou skúmania pôsobenia týchto operátorov na polynómy v karteziánskych súradniciach**. Na **cvičeniach** sa totiž naučíme, že operátor $\hat{L}^2$ sa dá v karteziánskych súradniciach prepísať do tvaru

$$\hat{L}^2 = (y^2 + z^2)\hat{p}_x^2 + (z^2 + x^2)\hat{p}_y^2 + (x^2 + y^2)\hat{p}_z^2 - 2(xy\hat{p}_x\hat{p}_y + yz\hat{p}_y\hat{p}_z + zx\hat{p}_z\hat{p}_x) + 2i\hbar(x\hat{p}_x + y\hat{p}_y + z\hat{p}_z) \quad (70)$$

z čoho už ľahko dostávame konečný tvar

$$\hat{L}^2 = \hbar^2 \left[-(y^2 + z^2)\nabla_x^2 - (z^2 + x^2)\nabla_y^2 - (x^2 + y^2)\nabla_z^2 + 2(yz\nabla_{yz}^2 + zx\nabla_{zx}^2 + xy\nabla_{xy}^2) + 2(x\nabla_x + y\nabla_y + z\nabla_z) \right] \quad (71)$$

Vidíme, že obsahuje súčiny polynómov a parciálnych derivácií, pričom ak je derivácia n -tá, tak násobiaci polynóm je stupňa n . Tak tomu je aj s operátorom $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}_z = -i\hbar(x\nabla_y - y\nabla_x) \quad (72)$$

Pre stručnosť zápisu budeme vo výpočtoch v tejto časti klásť $\hbar = 1$.

4.6.1 Pôsobenie $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ na polynómy $f = ax + by$

Je to homogénny polynóm 1. stupňa dvoch premenných, teda lineárna forma.

Pôsobenie $\hat{L}_z$. Skúsme teda najprv preskúmať, čo vznikne pôsobením $\hat{L}_z$ na takýto polynóm, pričom x, y v ňom vystupujúce sú karteziánske súradnice, teda reálne čísla. a, b sú zatiaľ ľubovoľné konštanty.

$$\hat{L}_z f = -i(x\nabla_y - y\nabla_x)(ax + by) = -i(-ay + bx) = -ibx + iay$$

Vyšiel teda polynóm trochu pripomínajúci pôvodný polynóm f . Máme riešiť (o. i.) problém

$$\hat{L}_z f = \lambda f \quad (73)$$

kde λ je vlastná hodnota. Túto úlohu sme síce už v časti 4.3 vyriešili, ale tam nájdené funkcie boli vlastné len pre $\hat{L}_z$, nie pre $\hat{L}^2$. Tak preto teraz ten problém riešime nanovo a iným spôsobom. Dosadením toho, čo nám kúsok vyššie vyšlo, do rovnice (73) dostávame

$$-ibx + iay = \lambda ax + \lambda by$$

Táto rovnica má platiť pre ľubovoľné miesto priestoru, teda pre ľubovoľné reálne x, y . Tak dostávame rovnosti

$$\begin{aligned} -ib &= \lambda a, & ia &= \lambda b \\ \Rightarrow b &= ia\lambda, & ia &= ia\lambda^2 \end{aligned} \quad (74)$$

Preto

$$\text{ak } a \neq 0 \text{ tak } \lambda^2 = 1 \quad (75)$$

Takže pri $a \neq 0$ sme pre operátor $\hat{L}_z$ našli vlastné hodnoty $\lambda \in \{+1, -1\}$ a vlastné polynómy

$$f = ax + i\lambda ay = a(x + i\lambda y) = ar \sin \vartheta (\cos \varphi + i\lambda \sin \varphi) = ar \sin \vartheta e^{i\lambda \varphi} \quad (76)$$

Vlastné hodnoty ± 1 naozaj patria do množiny tých, ktoré sme pre operátor $\hat{L}_z$ našli v časti 4.3. Pre vlastné funkcie sme tam našli tvar $K \exp(i\lambda \varphi)$, kde K je hocičo, čo nezávisí od uhla φ . A naozaj tomu tak je: súčiniteľ $ar \sin \vartheta$ neobsahuje φ . Čo ak by bolo $a = 0$? Potom by muselo byť aj $b = 0$ a tak by sme dostali triviálnu funkciu identicky nulovú. To je nezaujímavé riešenie, lebo nenesie žiadnu informáciu.

Pôsobenie $\hat{L}^2$. Teraz pôsobme na daný polynóm (so všeobecnými a, b) operátorom štvorca MH zapísanom v tvare (71). Ľahko dostaneme výsledok

$$\hat{L}^2 f = 2(x\nabla_x + y\nabla_y + z\nabla_z)(ax + by) = 2ax + 2by = 2f \quad (77)$$

Vidíme, že tento polynóm je vlastnou funkciou pre $\hat{L}^2$ dokonca s ľubovoľne zvolenými a, b . Príslušnou vlastnou hodnotou je číslo 2. (Keby sme zapisovali aj $\hbar$, tak by to bolo $2\hbar^2$.)

Predbežné zhrnutie pre homogénne polynómy 1. stupňa. Samozrejme, že ak chceme, aby bol polynóm f vlastný pre oba operátory, musíme a a b obmedziť podmienkou (74): $b = ia\lambda$. A všimnime si, že vlastná hodnota 2 je $l(l+1)$ pre $l = 1$. Toto l a kúsok vyššie nájdené vlastné hodnoty $\lambda = \pm 1$ sa zhodujú s výsledkom (68) (pričom tam boli namiesto l a λ použité symboly j a m). Tu riešené rovnice a teraz nájdené výsledky môžeme zapísať takto:

$$\hat{L}^2 f_{1,+1} = 2 f_{1,+1}, \quad \hat{L}^2 f_{1,-1} = 2 f_{1,-1}, \quad \hat{L}_z f_{1,+1} = +1 f_{1,+1}, \quad \hat{L}_z f_{1,-1} = -1 f_{1,-1}$$

alebo stručnejšie

$$\boxed{\hat{L}^2 f_{1,\pm 1} = 2 f_{1,\pm 1}}, \quad \boxed{\hat{L}_z f_{1,\pm 1} = \pm 1 f_{1,\pm 1}} \quad (78)$$

kde

$$\boxed{f_{1,\pm 1} = a(x \pm iy) = ar \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}} \quad (79)$$

Namiesto f_{lm} by sme už skoro aj mohli používať zavedené značenie Y_l^m podľa (47). Nebudeme to však robiť, lebo tieto f_{lm} nemajú také normovacie konštanty, aké sa pre Y_l^m používajú; f_{lm} ešte dokonca v sebe obsahujú aj závislosť od sférickej premennej r , a ako vieme, tá tam nemusí byť a pri snahe o čo najjednoduchšie spoločné vlastné funkcie operátorov $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ ju neskôr dáme preč. Pri odvodzovaní však bolo praktickejšie r tam nechať.

Určenie vlastnej funkcie $f_{1,0}$. Triplet funkcií $f_{1,m}$ budeme mať skompletizovaný, až keď nájdeme aj $f_{1,0}$. Kúsok vyššie [formuly (69)] sme sa naučili, že keď poznáme jednu funkciu f_{lm} (teda pre jedno konkrétne m), tak pomocou pôsobenia zvyšovacieho a/alebo znižovacieho operátora už potom vieme nájsť f_{lm} pre všetky ostatné m . Tak poďme využiť druhú z tých formúl. Dostávame

$$f_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{L}_- f_{1,+1} \quad (80)$$

kde $f_{1,+1}$ je daná výrazom (79). Na získanie výsledku ešte teda potrebujeme spočítať, ako pôsobí $\hat{L}_-$ na $f_{1,+1}$.

$$\begin{aligned} \hat{L}_- f_{1,+1} &= (L_x - iL_y)[a(x + iy)] = a\{-i(y\nabla_z - z\nabla_y)\} - i[-i(z\nabla_x - x\nabla_z)](x + iy) = \\ &= a(-iy\nabla_z + iz\nabla_y - z\nabla_x + x\nabla_z)(x + iy) = a(-z - z) = -2az \end{aligned}$$

Dosadením do (80) dostávame

$$\boxed{f_{1,0} = -\sqrt{2}az = -\sqrt{2}ar \cos \vartheta} \quad (81)$$

Konštanta a . Ak ide len o to, aby $f_{1,+1}, f_{1,0}, f_{1,-1}$ boli spoločnými vlastnými funkciami pre L^2 a L_z , tak **konštanta a** môže byť ľubovoľné komplexné číslo a **nemusi byť pre $f_{1,-1}$ taká istá ako pre $f_{1,+1}$** ani ako pre $f_{1,0}$. Každá z týchto troch funkcií môže mať vlastnú konštantu. Ak totiž akúkoľvek vlastnú funkciu vynásobíme akoukoľvek konštantou, stále ostáva vlastnou funkciou. Voľba týchto konštánt je vecou praktickej konvencie a normovania. Pri skúmaní všeobecného MH sme už mali zavedenú Condonovu-Shortleyho konvenciu [pozri (69)]. Konštanty pri orbitálnom MH, ktorý študujeme teraz, zvolíme neskôr tak, aby boli s Condonovou-Shortleyho konvenciou konzistentné. Napr. postupom obdobným tomu vyššie, teda využitím pôsobenia znižovacieho operátora ľahko zisťujeme, že

$$f_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} L_- f_{1,0} = -a(x - iy) = -ar \sin \vartheta e^{-i\varphi} \quad (82)$$

Vidíme, že takto (v súlade s Condonovou-Shortleyho konvenciou) nájdené $f_{1,-1}$ má opačné znamienko než $f_{1,-1}$ nájdené vyššie [rov. (79)].

4.6.2 Pôsobenie $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ na polynómy $f = ax^2 + by^2 + cxy$

Obdobným spôsobom ako v odseku 4.6.1 teraz skúmame pôsobenie operátorov MH na homogénne polynómy 2. stupňa dvoch premenných, teda na kvadratické formy. Opäť vyberáme formy nezávislé od z , lebo inak by pre $\hat{L}_z$ nemohli byť vlastnými funkciami, ako sa dá ľahko presvedčiť.

Pôsobenie $\hat{L}_z$.

$$\hat{L}_z f = -i(x\nabla_y - y\nabla_x)(ax^2 + by^2 + cxy) = -i(-2axy + 2bxy + cx^2 - cy^2)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_z f = \lambda f \quad \implies \quad 2i(a - b)xy - icx^2 + icy^2 &= \lambda ax^2 + \lambda by^2 + \lambda cxy \quad \implies \\ -ic &= \lambda a \\ ic &= \lambda b \\ 2i(a - b) &= \lambda c \end{aligned}$$

Zamerajme sa najprv na riešenia s $\lambda \neq 0$. Vychádzajú takto:

$$b = -a, \quad c = i\lambda a, \quad \lambda \in \{+2, -2\}$$

čo dáva pre $\lambda = \pm 2$ vlastné funkcie $\hat{L}_z$ takéto:

$$f_{\pm} = a(x^2 - y^2) \pm i2axy = a(x \pm iy)^2 \quad (83)$$

Pôsobenie $\hat{L}^2$. Sú posledne napísané funkcie vlastné aj pre $\hat{L}^2$? [Pozri vyjadrenie (71).] Odskúšajme to, a to a pre zaujímavosť pre všeobecné a, b, c :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 f &= [-(y^2 + z^2)\nabla_x^2 - (z^2 + x^2)\nabla_y^2 - (x^2 + y^2)\nabla_z^2](ax^2 + by^2 + cxy) + \\ &+ 2(yz\nabla_{yz}^2 + zx\nabla_{zx}^2 + xy\nabla_{xy}^2)(ax^2 + by^2 + cxy) + \\ &+ 2(x\nabla_x + y\nabla_y + z\nabla_z)(ax^2 + by^2 + cxy) = \\ &= -2a(y^2 + z^2) - 2b(z^2 + x^2) + \\ &+ 2cxy + \\ &+ 2(2ax^2 + 2by^2 + cxy + cxy) = \\ &= (4a - 2b)x^2 + (4b - 2a)y^2 - (2a + 2b)z^2 + 6cxy \end{aligned}$$

Ako vidíme, nie každý homogénny polynóm 2. stupňa tvaru z nadpisu 4.6.2 je pre $\hat{L}^2$ vlastnou funkciou. Ale ak zoberieme tie z nich, ktoré sú vlastné pre $\hat{L}_z$, teda spĺňajúce $b = -a$, pričom c tu môže byť hocikaké, tak dostávame

$$\hat{L}^2 f = 6[a(x^2 - y^2) + cxy] = 6f \quad (84)$$

Čo sme pre polynómy 2. stupňa našli, nám zatiaľ stačí. Zamerali sme sa len na riešenia s $\lambda \neq 0$. Prípad nulového λ nie je teraz riešením, ako sa dá ľahko zistiť: vtedy by bolo $c = 0$, $a = b$ a taký polynóm by pre $\hat{L}^2$ nebol vlastnou funkciou.

Predbežné zhrnutie pre homogénne polynómy 2. stupňa.

$$\boxed{\hat{L}^2 f_{2,\pm 2} = 6 f_{2,\pm 2}}, \quad \boxed{\hat{L}_z f_{2,\pm 2} = \pm 2 f_{2,\pm 2}} \quad (85)$$

kde

$$\boxed{f_{2,\pm 2} = a(x \pm iy)^2 = ar^2 \sin^2 \vartheta e^{\pm i2\varphi}} \quad (86)$$

a všimnime si, že $6 = l(l + 1)$ pre $l = 2$.

Určenie vlastnej funkcie $f_{2,+1}$. Už vieme, ako na to: podľa (69) dostávame

$$f_{2,+1} = \frac{1}{\sqrt{4}} \hat{L}_- f_{2,+2} \quad (87)$$

a potrebujeme teda pritom spočítať⁸

$$\begin{aligned} \hat{L}_- f_{2,+2} &= (L_x - iL_y)[a(x + iy)^2] = a[(L_x - iL_y)(x^2 - y^2 + 2ixy)] = \\ &= aL_x(-y^2 + 2ixy) - iaL_y(x^2 + 2ixy) = \\ &= a[-iz2y + 2iizx - i(-i)z2x - 2izy] = 2a(-2iyz - 2xz) = -4az(x + iy) \end{aligned}$$

Takže

$$f_{2,+1} = -2az(x + iy) = -2ar^2 \cos \vartheta \sin \vartheta e^{i\varphi} \quad (88)$$

Určenie vlastnej funkcie $f_{2,0}$. Odvodenie sa spraví obdobne (pôsobením znižovacieho operátora). Výsledok je

$$f_{2,0} = -\frac{2}{\sqrt{6}} a (x^2 + y^2 - 2z^2) = \frac{2}{\sqrt{6}} ar^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (89)$$

4.6.3 Celkové zhrnutie

Hľadané vlastné funkcie Y_l^m sa nazývajú **sférické harmonické funkcie**, alebo stručnejšie sférické harmoniky. Až na tu nepodstatné súčinitele sú úmerné funkciám f_{lm} nájdeným vyššie. Vlastné funkcie Y_l^l sa, ako sme videli, dajú nájsť skúmaním pôsobenia L_z a L^2 na polynómy. Y_l^m pre $m < l$ sa dajú nájsť aplikovaním L_- . Našli sme teda riešenia – vlastné hodnoty a (aspoň niektoré) spoločné vlastné funkcie – pre rovnice

$$\hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m \quad (90a)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m \quad (90b)$$

$$l \in \{0, 1, 2, \dots\}, \quad m \in \{-l, -l+1, \dots, l\} \quad (90c)$$

pričom sme nájdené vlastné hodnoty aj explicitne vypísali. Aj keď sme to pre všeobecné l nepočítali, vidíme, že zrejme (a naozaj je tomu tak) bude platiť toto:

- Najnižšia harmonika: konštanta (Y_0^0 ; dá sa to vidieť aj bez počítania).
- Súčinitele r^l do vyjadrení Y_l^m nedávame, lebo operátory MH od r nezávisia.
- Sférické funkcie, ako vidíme, sa dajú zapisovať v tvare

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \Theta_l^m(\vartheta) \Phi_m(\varphi) \quad (91)$$

na ktorý sme už vyššie prišli [(47)], len sme ešte nevedeli, aké indexy budú pri Θ . Funkcie $\Phi_m(\varphi)$ majú tvar (39), ktorý spĺňa štandardné normovanie v súlade s (40). Funkcie $\Theta_l^m(\vartheta)$ nebudeme samostatne vypisovať. Vypíšeme rovno funkcie $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ (kúsok nižšie).

Sférické harmonické funkcie spĺňajú Laplaceovu rovnicu a z toho pochádza ich názov „harmonické“.

⁸Zíde sa nám vypočítať si a zapísať niektoré medzivýsledky potrebné pre tieto a podobné výpočty:

$$\begin{aligned} L_x(x^2) &= 0, \quad L_x(y^2) = 2iyz, \quad L_x(z^2) = -2iyz, \quad L_y(x^2) = -2ixz, \quad L_y(z^2) = 2ixz \\ L_x(zx) &= -ixy, \quad L_x(yz) = i(z^2 - y^2), \quad L_y(xy) = -iyz, \quad L_y(zx) = i(x^2 - z^2), \quad L_y(yz) = ixy \end{aligned}$$

Nie je nutné explicitne ich počítať všetky, lebo viaceré sa dajú odvodiť cyklickými zamenami súradníc.

Parita. Sféricke harmoniky s párnym l nemenia znamienko pri zámene $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, zatiaľ čo tie s nepárnym menia:

$$Y_l^m(-\vec{r}) = (-1)^l Y_l^m(\vec{r}) \quad (92)$$

Číselne potom paritu kvantifikujeme hodnotami $(-1)^l$.

Ortogonalnosť a normovanie.

$$\int Y_l^{m*}(\vartheta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (93)$$

kde $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ je element priestorového uhla a integruje sa cez celý tento uhol.

Úplnosť. Sféricke harmonické funkcie tvoria úplnú sústavu funkcií na jednotkovej guli. Inými slovami to znamená, že hocijaká funkcia premenných ϑ, φ sa dá vyjadriť ako lineárna kombinácia sférických harmoník:

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (94)$$

Výpis najnižších sférických harmonických funkcií.

$$Y_0^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (95a)$$

$$Y_1^1(\vartheta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi} \quad (95b)$$

$$Y_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad (95c)$$

$$Y_1^{-1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi} \quad (95d)$$

$$Y_2^2(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{i2\varphi} \quad (95e)$$

$$Y_2^1(\vartheta, \varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi} \quad (95f)$$

$$Y_2^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right) \quad (95g)$$

$$Y_2^{-1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi} \quad (95h)$$

$$Y_2^{-2}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{-i2\varphi} \quad (95i)$$

Nasledujúce časti súčasného odseku (4.6.3) si treba **pozorne prečítať** a vedieť o nich, ale formuly, ktoré sa tu vyskytujú, nebude treba vedieť odvodiť, ani vedieť spamäti.

Všeobecná formula pre sféricke harmonické funkcie v Condonovej-Shortleyho fázovej konvencii [6, 2, 3, 5].

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad \text{pre } m \in \{0, 1, \dots, l\} \quad (96)$$

Hodnoty sférických funkcií pre záporné indexy m získame pomocou vzťahu (ktorého platnosť tiež nebudeme dokazovať)

$$Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m [Y_l^m(\vartheta, \varphi)]^* \quad \text{pre } m \in \{-l, -l+1, \dots, l\} \quad (97)$$

V Condonovej-Shortleyho fázovej konvencii teda budú sférické funkcie s kladným m v závislosti od m oscilovať kvôli faktoru $(-1)^m$. U sférických funkcií so záporným m takéto oscilácie nebudú. $P_l^m(x)$ je pridružená Legendreova funkcia stupňa l a rádu m . Je definovaná pomocou Legendreových polynómov $P_l(x)$:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad \text{pre } m \geq 0 \quad (98)$$

Legendreove polynómy môžeme zapísať formulou

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [(x^2 - 1)^l] \quad (99)$$

čo je Rodriguesova formula.

Condonova-Shortleyho konvencia je **obvyklá v kvantovej mechanike**. Spomeňme si, že sme ju mali zavedenú už v súvislosti so všeobecným momentom hybnosti [rovnice (69)]. Naozaj, pri výpočtoch, aké sme pomocou pôsobenia znižovacím operátorom robili v odsekoch 4.6.1 a 4.6.2, vychádzajú znamienka sférických harmonických funkcií tak, ako sme ich zapísali vo výpise (95a)–(95i). Na skompletizovanie tejto konvencie pre sférické harmoniky sa ešte definovalo, že funkcie Y_l^l pre párne l budú kladné, teda že napr. vo formule $f_{2,+2} = a(x + iy)^2 = ar^2 \sin^2 \vartheta e^{i2\varphi}$ [pozri (86)] bude $a > 0$. Pre nepárne l zasa záporné, pozri napr. Y_1^{-1} vyššie.

V literatúre sa veľmi často môžeme stretnúť aj s tým, že indexy sférických harmoník sa píše ako dolné vedľa seba (Y_{lm}); najčastejšie sa takéto označovanie používa pre *reálne* sférické harmoniky, čo sú funkcie získané z reálnych a imaginárnych častí zvyčajných (komplexných) sférických harmoník (96). V knihe [2] sa však takto označujú komplexné sférické harmoniky (96). Tiež sa môžeme stretnúť s tým, že formula (96) sa používa aj pre záporné indexy m . To sa dosiahne napr. tak, že Legendreove polynómy definujeme aj pre záporné m , čo by nebolo zložité [6, 5].

5 Častica vo sféricky symetrickom silovom poli

Príkladom je atóm vodíka, v ktorom sa elektrón pohybuje v coulombovskom poli.

5.1 Všeobecné sféricky symetrické pole

Riešme aspoň zo začiatku všeobecnejší problém, v ktorom bude vystupovať takmer ľubovoľná sféricky symetrická potenciálna energia. Úlohou je nájsť vlastné energie a vlnové funkcie takého hamiltoniánu [1, 2, 3], teda vyriešiť rovnicu

$$H\psi = E\psi \quad (100)$$

kde hamiltonián je

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \quad (101)$$

$V(r)$ je spomínaná sféricky symetrická potenciálna energia. Často ju nazývajú *potenciál*, ale rozmerovo (jednotkami) je to energia.⁹ Na cvičení si ukážeme, že platí¹⁰

$$[H, L_x] = [H, L_y] = [H, L_z] = [H, L^2] = 0 \quad (103)$$

⁹ $V(r)$ sa od potenciálu líši o konštantný násobok, čo sa ľahko vidí, keď explicitne vyjadríme, že ide o potenciálnu energiu bodového náboja q v elektrostatickom potenciáli $U(r)$: $V(r) = qU(r)$. Toto $U(r)$ je potenciál naozaj, teda aj rozmerovo.

¹⁰S využitím (43), (105) a (106) sa dá ukázať, že hamiltonián (101) sa dá vyjadriť v tvare

$$H = H_r + \frac{1}{2mr^2}L^2 \quad \text{kde} \quad H_r = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) \quad (102)$$

Operátory MH nezávisia od r . Potom aj s využitím komutácií typu $[L^2, L_x] = 0$ už ľahko vidieť, že platia vzťahy (103).

Preto možno nájsť spoločné vlastné funkcie vhodne zvolenej trojice operátorov, napr. L_z, L^2, H . (Štvrtý tam už pridať nemôžeme, lebo karteziánske zložky $\vec{L}$ medzi sebou nekomutujú.) Tie zvolené komutujúce operátory využijeme na nájdenie riešení problému (100). Spoločné vlastné funkcie pre dvojicu L_z, L^2 sme už našli: sú to sférické harmonické funkcie $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. Aby nejaká vlastná funkcia hamiltoniánu H bola vlastnou aj pre operátory L_z a L^2 , tak ich uhlová závislosť musí zostať taká, aká je u sférických harmonických funkcií. Preto treba riešenia problému (100) hľadať vo (faktorizovanom) tvare

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (104)$$

Treba nájsť neznáme funkcie $R(r)$ a samozrejme aj vlastné hodnoty (energie) E . Pre Laplaceov operátor vystupujúci v (101) je výhodné použiť vyjadrenie pomocou sférických súradníc (o ktorom sa dozvieme [na cvičení](#)):

$$\Delta \equiv \vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \quad (105)$$

kde

$$\nabla_{\vartheta, \varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (106)$$

Laplaceov operátor a derivácie v ňom pôsobia na funkcie v takomto zmysle:

$$\vec{\nabla}^2 f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \text{podobne ďalšie členy}$$

Náš hamiltonián potom zapíšeme

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 \right] + V(r) \quad (107)$$

Dosaďme do bezčasovej SchR (100) hamiltonián (107) a návrh riešenia v tvare (104). Dostaneme rovnicu (indexy l, m nepíšeme, ani premenné funkcií)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial(RY)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 (RY) \right\} + V R Y = E R Y \quad (108)$$

Teraz použijeme štandardný postup na riešenie separovateľných diferenciálnych rovníc (DR): využijeme, že sa dá derivovať napr.

$$\frac{\partial(RY)}{\partial r} = Y \frac{dR}{dr}$$

a predelíme celú rovnicu výrazom RY . Ešte preskupíme členy a dostaneme rovnicu

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = -\frac{1}{Y} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y \quad (109)$$

To je už diferenciálna rovnica v *separovanom* tvare, pretože jedna skupina členov závisí len od jednej z premenných (r), zatiaľ čo druhá skupina len od zvyšných premenných (ϑ, φ). Preto nech akokoľvek budeme meniť napr. premennú r , tak pravá strana rovnice sa určite nebude meniť, a tým pádom ani ľavá strana. Teda

$$-\frac{1}{Y} \nabla_{\vartheta, \varphi}^2 Y = \text{konšt} \stackrel{\text{ozn.}}{=} \lambda \quad (110)$$

Vediac, že [pozri (43)]

$$L^2 = -\hbar^2 \nabla_{\vartheta, \varphi}^2$$

dostávame

$$L^2 Y = \hbar^2 \lambda Y \quad (111)$$

čo je problém, ktorým sme sa už zaoberali a vyriešili [výsledky (90a), (90b) a ďalšie v tej časti]. Tentoraz sme túto čiastkovú úlohu [rovnica (111)] „vylúpli“ z väčšej úlohy – z problému častice vo sféricky symetrickom poli. Diferenciálna rovnica (109) potom po jednoduchých úpravách a dosadení $\lambda = l(l+1)$ nadobudne tvar

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (112)$$

Niekedy sa nazýva aj *radiálna* Schrödingerova rovnica. $R(r)$ je radiálna vlnová funkcia. Ak v radiálnej SchR (112) vykonáme vonkajšiu deriváciu podľa r , dostaneme iný jej tvar:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (113)$$

Je to obyčajná diferenciálna rovnica 2. rádu.

Fyzikálny význam člena s l .

$$V_l = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (114)$$

Je to efektívna potenciálna energia danej častice so zarátaním príspevku od odstredivej sily. Podrobnosti si možno pozrieť v knihe [2] i v ďalších.

Zjednodušenie substitúciou.

$$\chi(r) = rR(r) \quad (115)$$

Použitím tejto substitúcie [1] sa radiálna SchR (113) zjednoduší na tvar¹¹

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \chi = 0 \quad (116)$$

Táto obyčajná diferenciálna rovnica (DR) patrí medzi singulárne diferenciálne rovnice. Celú vlnovú funkciu pre sférický problém potom podľa (104) vyjadríme

$$\psi(\vec{r}) = \frac{\chi(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (117)$$

Obmedzenie sa na viazané stavy. Je známe, že problém (100) častice v centrálnom (t. j. sféricky symetrickom) poli má dva druhy riešení:

- *Viazané stavy* – sú to stavy, ktorých vlnová funkcia je lokalizovaná v okolí silového centra a teda pre veľké r zaniká: $\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} |\psi(\vec{r})| = 0$. Fyzikálne to znamená, že je veľká pravdepodobnosť nájsť časticu v blízkosti centra a mizivá (prakticky nulová) nájsť ju niekde ďaleko od neho.
- *Rozptyľové stavy* – sú to stavy, ktorých vlnová funkcia je delokalizovaná, čiže vyššie napísaná limita je nenuľová. Fyzikálne to znamená, že častica sa môže s nezanedbateľnou pravdepodobnosťou nachádzať aj vo veľkých vzdialenostiach od silového centra.

O ďalších vlastnostiach týchto dvoch druhov stavov si povieme trochu neskôr. Už teraz však uvádzame, že *budeme hľadať len viazané stavy*. Ich vlnové funkcie, ako sme napísali vyššie, majú nezanedbateľné hodnoty len v istej obmedzenej oblasti priestoru. Preto požadujeme, aby platila normovacia podmienka¹²

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (118)$$

Integračný element vyjadríme pomocou sférických súradníc:

$$d^3r = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = r^2 dr d\Omega \quad (119)$$

Z normovacej podmienky (118) a z normovanosti guľových funkcií $\int |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$ [všeobecnejšie vyjadrenej ortonormovanosťou (93)] nám potom vyplynie takáto podmienka normovanosti pre pomocnú funkciu $\chi(r)$:

$$\int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr = 1 \quad (120)$$

Aby takýto integrál existoval, musí $\chi(r)$ dostatočne rýchlo konvergovať k nule (pre $r \rightarrow \infty$).

¹¹Treba si k tomu odvodiť vyjadrenia $\frac{dR}{dr} = -\frac{\chi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr}$ a tiež $\frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{2}{r^3} \chi - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2}$.

¹²Pri rozptyľových stavoch by sa vlnová funkcia nedala normovať na konečné číslo, pretože nie je obmedzená na konečnú časť priestoru. Konvenčne by sme ju „normovali“ na δ funkciu.

Riešenie rovnice (116) v okolí singulárneho bodu $r = 0$. Predpokladajme, že potenciál daného problému spĺňa podmienku

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r^2 V(r)] = 0 \quad (121)$$

To síce trochu znižuje všeobecnosť skúmanej triedy potenciálov, ale uvedomme si, že je to splnené pre akýkoľvek potenciál, ktorý v počiatku nediverguje, a dokonca aj pre mnoho takých, ktoré divergujú. Obzvlášť dôležité je, že podmienku (121) spĺňa aj coulombovský potenciál, pre ktorý potenciálna energia je $V(r) \propto 1/r$ (teda v počiatku diverguje). Tak môžeme v singulárnej DR (116) pri $r \rightarrow 0$ zanedbať niektoré členy a dostávame rovnicu

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi = 0 \quad (122)$$

Jej riešenie v okolí singulárneho bodu $r = 0$ hľadáme v tvare mocninového radu

$$\chi(r) = r^\alpha \sum_{k=0}^{\infty} d_k r^k$$

(Výraz r^α je tam preto, lebo sa môže stať, že rad začína až mocninou r^α a je praktické to takto vopred pripraviť.) Ak sa obmedzíme na naozaj malé r , tak bude z toho radu stačiť uvažovať najnižší člen: $\chi = d_0 r^\alpha$. Toto dosadíme do rovnice (122) a dostávame

$$\alpha(\alpha-1) d_0 r^{\alpha-2} - \frac{l(l+1)}{r^2} d_0 r^\alpha = 0 \quad (123)$$

a následne

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1)$$

čo je kvadratická rovnica pre α (pri danom kvantovom čísle l). Jej riešenia sú

$$\alpha_1 = l+1 \Rightarrow \chi \propto r^{l+1}, \quad \alpha_2 = -l \Rightarrow \chi \propto \frac{1}{r^l}$$

Druhé z týchto riešení zamietneme ako nefyzikálne, pretože taká radiálna vlnová funkcia $\chi(r)/r$ by určite bola pre $r \rightarrow 0$ neohraničená. Preto

$$\chi = c_1 r^{l+1} + c_2 \frac{1}{r^l}, \quad \text{kde } c_2 = 0$$

Riešenie rovnice (116) pre veľké r . Predpokladajme, že potenciálna energia V skúmanej častice spĺňa

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = V_\infty = \text{const} \quad (124)$$

Potom v DR (116) môžeme zanedbať člen s $1/r^2$ a rovnica tak nadobudne tvar

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_\infty) \chi = 0 \quad (125)$$

To je lineárna obyčajná DR 2. rádu s konštantnými koeficientami, svojím tvarom teda veľmi jednoduchá. Počas štúdia ste sa s rovnicou tohoto tvaru zrejme neraz stretli, prvýkrát asi pri štúdiu lineárneho harmonického oscilátora (kde nezávislou premennou bol čas t , a nie vzdialenosť r). Vieme teda, že sa dá ľahko analyticky vyriešiť. Je však v nej potrebné rozlišovať prípady

- $E - V_\infty > 0$; vtedy je to rovnica naozaj matematicky taká, ako pre harmonický oscilátor, teda s oscilujúcimi riešeniami, čiže funkciami typu $\cos kr$, $\sin kr$ alebo ekvivalentne $e^{\pm ikr}$. k je pritom reálne číslo: $k = \sqrt{2m(E - V_\infty)/\hbar^2}$. Sú to funkcie, ktoré rozhodne nevykazujú lokalizovanosť na nejakú konečnú oblasť priestoru. Zodpovedajú preto vyššie spomínaným rozptylovým stavom [nad rov. (118)]. Práve sme teda zistili, že **rozptylovým stavom zodpovedajú energie vyššie než V_∞** . Rozptylové stavy, i keď sa nedajú normovať, nie sú vyslovene nefyzikálne a pre fyziku sú veľmi dôležité. V našej prednáške sa im však podrobne venovať nebudeme, ako sme to už uviedli nad rov. (118).

- $E - V_\infty < 0$; vtedy má rovnica (125) riešenia v tvare neoscilujúcich exponenciálnych funkcií. Týmto riešeniam sa ideme venovať a ako hneď uvidíme, jedno z nich je fyzikálne a zodpovedá viazanému stavu.

Označme

$$\boxed{\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_\infty - E) > 0} \quad (126)$$

Potom

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} - \kappa^2\chi = 0 \implies \chi = B_1 e^{-\kappa r} + B_2 \underbrace{e^{\kappa r}}_{\text{diverguje}} \implies B_2 = 0 \implies \chi = B_1 e^{-\kappa r}$$

Riešenie tvaru $e^{\kappa r}$, kde $\kappa > 0$, je nefyzikálne, lebo pre veľké r by dávalo nekonečné hodnoty vlnovej funkcie. Preto sme ho zahodili. Ale riešenie $e^{-\kappa r}$ dáva ohraničenú vlnovú funkciu a dokonca takú, ktorá je lokalizovaná v blízkosti silového centra. Toto riešenie teda zodpovedá viazanému stavu. Tak sme teda pomocou (126) zistili aj to, že **viazaným stavom zodpovedajú energie nižšie¹³ než V_∞** .

Klasickou obdobou teraz študovanej sústavy je teleso v gravitačnom poli hmotného centra: napr. planéta alebo kométa v gravitačnom poli Slnka ako (takmer) nehybného hmotného stredu. Ak má toto pohybujúce sa teleso mechanickú (kinetickú plus potenciálnu) energiu zápornú, tak neopúšťa priestor Slnčnej sústavy a obieha po elipse okolo Slnka. To je prípad planét a aj periodicky sa vracajúcich komét. Ak má však mechanickú energiu kladnú, tak sa zo Slnčnej sústavy stále vzdaluje, nevráti sa do nej. Toto je prípad napr. kozmických sond Pioneer 10 a Pioneer 11 ktorým bola udelená tzv. úniková rýchlosť postačujúca na odpútanie sa od Slnka. Toto je klasická obdoba rozptylového stavu.

Zhrnutie. Radiálna vlnová funkcia $R = \chi(r)/r$ viazaného stavu v probléme sféricky symetrického potenciálu má *približne* takéto asymptotické správanie:

$$\boxed{R_l(r) \propto \begin{cases} r^l, & r \rightarrow 0 \\ \frac{1}{r} e^{-\kappa r}, & r \rightarrow \infty \end{cases}} \quad (127)$$

kde κ je určené formulou (126). Pritom boli využité predpoklady, že potenciálna energia $V(r)$ v okolí nuly spĺňa podmienku $\lim_{r \rightarrow 0} [r^2 V(r)] = 0$ a vo veľkých vzdialenostiach od centra zasa podmienku $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = V_\infty = \text{const.}$ $l \in \{0, 1, 2, \dots\}$ je kvantové číslo vyplývajúce z riešenia uhlovej časti celého problému formulovaného rovnicou (100). Radiálnej vlnovej funkcii sme ako index pridali práve kvantové číslo l , keďže od neho závisí, ako to z vyššie povedaného vyplýva. Na úplne konkrétne určenie radiálnych funkcií samozrejme musíme špecifikovať konkrétny tvar potenciálnej energie $V(r)$. Vtedy zistíme, že okrem kvantového čísla l bude radiálna funkcia závisieť aj od ďalšieho kvantového čísla.

Vyššie je zdôraznené, že asymptotika (127) je len približná, v akomsi rámcovom zmysle. O tom sa presvedčíme neskôr na prípade atómu vodíka a budeme sa prípadne môcť zamyslieť, prečo vyššie úvahy o asymptotike v singulárnych bodoch neboli celkom dôsledné.

Celá vlnová funkcia (104), keďže má mať aj pravdepodobnostnú interpretáciu, musí byť normovaná na 1, čo je vyjadrené rovnicou (118). A keďže sférické harmonické funkcie sú tiež normované na 1 [pozri (93) pre $l = l'$, $m = m'$], tak na 1 musia byť normované aj radiálne vlnové funkcie:

$$\int_0^\infty R_l^2(r) r^2 dr = 1 \quad (128)$$

To sme ekvivalentne vyjadrili už aj podmienkou (120) pre funkciu $\chi(r)$.

¹³Zvyčajne býva $V_\infty = 0$. Napr. coulombovská potenciálna energia spĺňa $\lim_{r \rightarrow \infty} q_1 q_2 / (4\pi\epsilon_0 r) = 0$. Preto často hovoríme, že viazané stavy majú záporné energie a rozptylové stavy kladné. Ale v prípade všeobecného sféricky symetrického potenciálu pracujme radšej so všeobecným V_∞ .

5.2 Atóm vodíka a jemu podobné ióny

Toto je konkrétny príklad všeobecného sféricky symetrického silového poľa alebo potenciálu.

Konkretizujme teda potenciálnu energiu $V(r)$:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (129)$$

Za náboj jadra teda berieme hodnotu Ze ; prípad $Z = 1$ by zodpovedal atómu vodíka, prípad $Z = 2$ katiónu He^+ atómu hélia, katiónu Li^{2+} , atď. Aby sme si ušetrili písanie, zavedme si označenie [2]

$$e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (130)$$

5.2.1 Vlastné energie a vlnové funkcie

Treba vyriešiť rovnicu (116) pre záporné energie, lebo tie zodpovedajú viazaným stavom. Pre teraz aktuálnu potenciálnu energiu bude mať konštanta $\varkappa$ [pozri (126)] vyjadrenie

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-E)} \quad (131)$$

lebo $V_\infty = 0$ [pozri (124)]. Konštanta $\varkappa$ je rozmerovo prevrátenou dĺžkou. Preto nám poslúži na zadefinovanie vhodnej bezrozmernej vzdialenosti od jadra:

$$\boxed{\rho = 2\varkappa r} = \sqrt{-\frac{8m}{\hbar^2} E} r \quad (132)$$

Teraz prepíšeme DR (116) pomocou bezrozmernej vzdialenosti ρ . Potom je vhodné namiesto funkcie $\chi = \chi(r)$ používať nejakú inak značenú,¹⁴ nech je to $\tilde{\chi}(\rho)$:

$$\tilde{\chi}(\rho) = \chi(r) \quad (133)$$

Vyjadríme si

$$\frac{d\chi}{dr} = \frac{d\tilde{\chi}}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} = 2\varkappa \frac{d\tilde{\chi}}{d\rho}, \quad \frac{d^2\chi}{dr^2} = 4\varkappa^2 \frac{d^2\tilde{\chi}}{d\rho^2}$$

a dostávame DR (po predelení konštantou $4\varkappa^2$)

$$\frac{d^2\tilde{\chi}}{d\rho^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2 4\varkappa^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze'^2}{2\varkappa\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \tilde{\chi} = 0$$

Využijeme vyjadrenie $\varkappa$ podľa (131), čím sa rovnica upraví na tvar

$$\frac{d^2\tilde{\chi}}{d\rho^2} + \left[-\frac{1}{4} - \frac{\varkappa}{E} \frac{Ze'^2}{2\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \tilde{\chi} = 0$$

To nás motivuje zaviesť ešte aj konštantu

$$\beta = -\frac{Ze'^2 \varkappa}{2E} \quad (134)$$

ktorej hodnota je kladná (lebo $E < 0$) a ktorá sa dá pomocou (131) vyjadriť aj v tvare

$$\beta = \sqrt{-\frac{m Z^2 e'^4}{2E\hbar^2}} \quad (135)$$

¹⁴Zvyčajne sa v podobných prípadoch od iného označenia upúšťa. Striktne by však funkcia vyjadrená pomocou inej premennej mala byť označená inak. Aspoň teraz tu teda tak robíme, aj keď inde nie. To závisí od okolností, kedy sa to hodí a naopak, kedy by iné označenie bolo len úplne zbytočnou komplikáciou.

(Pozri aj [2], kde je táto konštanta uvedená pre $Z = 1$.) Tak konečne dostávame kompaktnú DR

$$\frac{d^2 \tilde{\chi}}{d\rho^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\beta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \tilde{\chi} = 0 \quad (136)$$

Podľa všeobecného¹⁵ výsledku (127) s využitím (115) už vieme, ako vyzerajú jej riešenia v singulárnych bodoch:

$$\chi(r) = \tilde{\chi}(\rho) \propto \begin{cases} r^{l+1}, & r \rightarrow 0 \\ e^{-\kappa r}, & r \rightarrow \infty \end{cases} \propto \begin{cases} \rho^{l+1}, & \rho \rightarrow 0 \\ e^{-\rho/2}, & \rho \rightarrow \infty \end{cases} \quad (137)$$

Samozrejme, chceme nájsť tvar riešenia aj inde, nielen v týchto krajných bodoch. Takže ho môžeme hľadať v tvare

$$\boxed{\tilde{\chi}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} v(\rho)} \quad (138)$$

kde $v(\rho)$ je neznáma funkcia, ktorú bude treba nájsť. Dosadíme tento Ansatz do DR (136). Po dosť zdĺhavých, ale jednoduchých úpravách dostaneme diferenciálnu rovnicu pre $v(\rho)$:

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{dv}{d\rho} + (\beta - l - 1)v = 0 \quad (139)$$

čo už nie je singulárna DR. Jej riešenie hľadáme v tvare mocninového radu

$$\boxed{v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k} \quad (140)$$

Z toho vyplývajú vyjadrenia derivácií:

$$v'(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k c_k \rho^{k-1}, \quad v''(\rho) = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) c_k \rho^{k-2}$$

Keď toto všetko dosadíme to poslednej DR, dostaneme

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) c_k \rho^{k-1} + [2(l+1) - \rho] \sum_{k=1}^{\infty} k c_k \rho^{k-1} + (\beta - l - 1) \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k = 0$$

Túto rovnicu si teraz prepíšeme do tvaru

$$\sum_{k=0}^{\infty} [\text{niečo}_k] \rho^k = 0$$

To sa podarí, keď vhodne poposúvame sumačné indexy. Výsledná rovnica bude

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{ c_{k+1} [k(k+1) + 2(l+1)(k+1)] - c_k (k+l+1-\beta) \} \rho^k = 0 \quad (141)$$

Keďže to má platiť pre každé (nezáporné) ρ , koeficient násobiaci výraz ρ^k musí byť nulový pre každý index k . Z tohoto zistenia dostávame rekurentný vzorec

$$\boxed{c_{k+1} = \frac{k+l+1-\beta}{(k+1)(2l+2+k)} c_k} \quad (142)$$

Našli sme teda spôsob, ako dotiahnuť riešenie DR (139), a tým aj celého problému atómu vodíka, do úspešného konca. Ale bude toto riešenie automaticky fyzikálne? Nájdene koeficienty c_k treba dosadiť do radu (140). Poďme preskúmať, či s takto určeným $v(\rho)$ bude radiálna vlnová funkcia pre $\rho \rightarrow \infty$ klesať k nule ako má. Pre ten účel sa najprv pozrime, ako rad (140) konverguje.

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} = [k \rightarrow \infty] = \frac{1}{k}$$

¹⁵i keď vo viacerých prípadoch nie úplne presného, ale to nebude vadíť

Vieme, že takýto pomer je aj pri exponenciálnej funkcii e^ρ :

$$e^\rho = \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{\frac{1}{k!}}_{b_k} \rho^k \Rightarrow \frac{b_{k+1}}{b_k} = [k \rightarrow \infty] = \frac{1}{k}$$

To znamená, že pri veľkých ρ sa bude funkcia $v(\rho)$ správať ako exponenciálna:

$$v(\rho) \propto e^\rho \quad \text{pre } \rho \rightarrow \infty$$

Teraz sa pozrime na Ansatz (138). Vidíme, že pre práve preskúmané $v(\rho)$ bude

$$\tilde{\chi}(\rho) \propto \rho^{l+1} e^{\rho/2} \quad \text{pre } \rho \rightarrow \infty$$

teda diverguje. Nájdené riešenie je teda nefyzikálne. Nádej v nájdenie fyzikálneho riešenia však ožije, keď si uvedomíme toto: ak je koeficient c_k pri istom k nulový, tak potom podľa rekurentného vzorca (142) sú aj všetky vyššie koeficienty nulové. Z nekonečného radu (140) sa tým stane polynóm a bude teda vyčísliteľný aj pre akékoľvek veľké ρ (čiže bude konvergovať). Označme jeho stupeň n_r . Vyskúšajme asymptotiku:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \tilde{\chi}(\rho) = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} v(\rho) \propto \lim_{\rho \rightarrow \infty} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} \rho^{n_r} = 0$$

Takže takéto riešenie je fyzikálne. Chceme teda, aby

$$c_{n_r+1} = 0, \quad c_{n_r} \neq 0 \quad (143)$$

Z rekurentného vzorca (142) použitého pre $k = n_r$ potom vyplýva, že

$$\beta = n_r + l + 1 \quad (144)$$

Pozrúc na definíciu konštanty β [formula (134)] už teraz vidíme, že **vlastná energia** E bude závisieť od indexov, takže bude **kvantovaná**. Neskôr to upresníme. Ako tiež vidíme, β nám vyšlo ako prirodzené číslo, pretože l je nezáporné celé a stupeň polynómu

$$n_r \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

Preto máme dobrú motiváciu preznačiť β radšej na n :

$$\beta = n \in \mathbb{N} \quad (145)$$

Už teraz môžeme pomocou (135) a (130) vyjadriť vlastné energie vodíka alebo jemu podobného iónu¹⁶:

$$\boxed{E_n = -\frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (147)$$

Diskusiu tohoto výrazu z hľadiska príspevkov kinetickej a potenciálnej energie sme síce nepreberali, ale možno si o tom niečo prečítať napr. v Dodatku B.

Z vyššie vykonanej analýzy [pozri (144) a (145)] vyplýva, že istú hodnotu kvantového čísla n môžeme dosiahnuť viacerými kombináciami čísiel n_r a l . Navzájom rôzne n_r znamenajú rôzne stupne polynómov, a teda určite navzájom rôzne vlastné funkcie. Takisto zasa rôzne l znamenajú rôzne guľové funkcie, a teda tiež rôzne vlastné funkcie. Inými slovami, vlastná energia E_n bude *degenerovaná* (až na prípad $n = 1$, ako uvidíme). Máme teda previazanie indexov

$$n = n_r + l + 1, \quad n_r, l \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad (148)$$

¹⁶V Hartreeho atómových jednotkách je $e = m = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$. V nich teda $e'^2 = 1$ a

$$\beta = \sqrt{-\frac{Z^2}{2E}}, \quad \boxed{E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \kappa_n = \frac{Z}{n}, \quad \boxed{\rho = 2 \frac{Z}{n} r} \quad (146)$$

čo sú často praktickejšie a ľahšie zapamätateľné vyjadrenia; cf. aj (151).

čiže (a pre úplnosť pridáme aj kvantové číslo m , ktoré netreba popliesť s takisto značenou hmotnosťou)

$$\boxed{n \in \{1, 2, 3, \dots\}, \quad l \in \{0, 1, \dots, n-1\}, \quad m \in \{-l, -l+1, \dots, l\}}, \quad \boxed{n_r = n - l - 1} \quad (149)$$

Teraz zosumarizujme, čo zatiaľ vieme o vlastných vlnových funkciách a poďme tieto funkcie konkrétne vyjadriť. Už v časti o všeobecnej sféricky symetrickej potenciálnej energii sme zistili, že radiálna vlnová funkcia bude závisieť od kvantového čísla l ; pozri (127). V tomto odseku sme zistili, že bude závisieť aj od kvantového čísla n . Preto budeme písať $R(r) = R_{nl}(r)$. Aby sme sa nestratili v postupnosti rôznych substitúcií a krokov, najprv si pripomenieme a prebehne postupné vyjadrenia (104), (115), (132), (133), (138), (140), (142), (148) smerujúce k nájdeniu matematického vyjadrenia vlnovej funkcie. Poskladaním príslušných formúl dostávame

$$\boxed{\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)} \quad (150)$$

Index n nazývame **hlavné** kvantové číslo; určuje energiu vlastného stavu. Index l nazývame **orbitálne** kvantové číslo; určuje veľkosť momentu hybnosti. Index m nazývame **magnetické** kvantové číslo; určuje priemet momentu hybnosti na os z (teda z -ovú zložku). Škálovacia konštanta $\varkappa$ definovaná formulou (131) závisí od vlastnej energie, čo sa dá previesť na závislosť od hlavného kvantového čísla:

$$\varkappa = \boxed{\varkappa_n = \frac{me'^2}{\hbar^2} \frac{Z}{n}}, \quad \boxed{\rho = 2\varkappa_n r} \quad (151)$$

Radiálna funkcia bude vyjadrená takto:

$$R_{nl}(r) = \frac{\chi(r)}{r} = 2\varkappa_n \frac{\tilde{\chi}(\rho)}{\rho} = 2\varkappa_n \frac{1}{\rho} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} v(\rho) = 2\varkappa_n \rho^l e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{n_r} c_k \rho^k$$

t. j.

$$\boxed{R_{nl}(r) = 2\varkappa_n e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{n_r} c_k \rho^{l+k}} \quad (152)$$

Z vyššie uvedeného výkladu vyplýva, že radiálne funkcie $R_{nl}(r)$, a samozrejme aj pomocné radiálne funkcie $\chi(r)$ a $\tilde{\chi}(\rho)$ je možné určiť ako **reálne**.

Degenerácia hladín. Z formúl (147), (149) a (150) je vidieť, že hladina $n = 2$ je 4-násobne degenerovaná¹⁷ Všeobecne, n -tá hladina je n^2 krát degenerovaná, čiže energetickej hladine E_n prislúcha n^2 navzájom lineárne nezávislých vlastných funkcií. (Ten počet n^2 nie je ťažké spočítať, treba sa nad tým len zamyslieť a vedieť sčítat aritmetickú postupnosť.) Vidíme aj, skade pochádza táto degenerácia: časť z nej pochádza zo sférických harmonických funkcií Y_l^m , kde pre každé l máme $2l + 1$ rôznych hodnôt m . Táto degenerácia súvisí so sférickou symetriou daného problému [2, 3]. Druhá časť degenerácie pochádza z radiálnej časti riešenia, pretože pre jedno hlavné kvantové číslo n máme n rôznych veľkostí momentu hybnosti, teda n rôznych indexov l .

5.2.2 Výpočty radiálnych vlnových funkcií

Radiálne vlnové funkcie sme už v princípe vyjadrením (152) a rekurentným vzťahom (142) našli. Z viacerých dôvodov to ešte nie je konečné vyjadrenie. Napr. sme ešte nenašli koeficienty c_k ; vieme len, že pre ne bude treba použiť ten rekurentný vzťah a určite aj normovaciu podmienku. Tieto výpočty ideme teraz (na cvičení) spraviť. Kvôli tomu účelu si najprv vo vhodnej forme spíšeme všetky potrebné formuly a veličiny.

Pomocná konštanta $\varkappa_n$ [pozri (151)] má rozmer prevrátenej dĺžky. Preto je veľmi vhodné vyjadriť ju pomocou prvého Bohrovho polomeru a_B atómu vodíka,

$$a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} = 0,5291772083 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (153)$$

¹⁷Pritom teraz neberieme do úvahy spinovú degeneráciu. Hovoríme len o vlastných hodnotách a funkciách hamiltoniánu (101) s potenciálnou energiou (129).

alebo, tu ešte vhodnejšie, pomocou zovšeobecneného prvého Bohrovho polomeru a_Z , ktorý charakterizuje vodíku podobný ión so Z protónmi:

$$a_Z = \frac{a_B}{Z} \quad (154)$$

Spomínaná konštanta $\varkappa_n$ má potom vyjadrenie

$$\varkappa_n = \varkappa_n(Z) = \frac{1}{n a_Z} \quad (155)$$

kde sme zvýraznili, že závisí aj od protónového čísla Z . Ďalšie formuly, ktoré budeme potrebovať, sú

$$\rho = 2\varkappa_n r \quad (156)$$

$$\tilde{\chi}_{nl}(\rho) \equiv \chi_{nl}(r) = r R_{nl}(r) \quad (157)$$

Radiálne funkcie budeme hľadať na priestore reálnych funkcií; už sme zistili, že sa to dá. Normovaciu podmienku, konkrétne napr. pre funkciu $\tilde{\chi}_{nl}(\rho)$, vyjadríme podľa (120) rovnicou

$$\boxed{\frac{1}{2\varkappa_n} \int_0^\infty \tilde{\chi}_{nl}^2(\rho) d\rho = 1} \quad (158)$$

ktorá je pre využitie normovania na výpočet koeficientov asi najpraktickejšia. Budeme potrebovať aj rekurentný vzťah (142), ktorý teraz už napíšeme pomocou n namiesto β :

$$c_{k+1} = \frac{k + l + 1 - n}{(k + 1)(2l + 2 + k)} c_k \quad (159)$$

Nasledujúce výpočty koeficientov c_k teda spravíme pomocou funkcií $\tilde{\chi}_{nl}(\rho)$. Podľa (157), (156) a (152) teda ešte zapíšeme

$$\tilde{\chi}_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{n_r} c_k \rho^{l+k+1} \quad (160)$$

Vlnová funkcia pre $n = 1$. Podľa (149) musí teraz byť $l = n_r = 0$. Tak dostávame $\tilde{\chi} = \rho e^{-\rho/2} c_0$. Použitím normovacej podmienky dostaneme $c_0 = \sqrt{\varkappa_1}$. Pritom si všimneme, že sa oplatí spočítať si integrály tvaru

$$I_n \equiv \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n! \quad (161)$$

Dostávame výsledok

$$R_{10}(r) = \left(\frac{1}{a_Z} \right)^{3/2} 2 e^{-r/a_Z} \quad (162)$$

Vlnová funkcia pre $n = 2, l = 0$. V tomto prípade $n_r = 1$, a teda

$$\psi_{2,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = Y_0^0(\vartheta, \varphi) 2\varkappa_2 e^{-\rho/2} (c_0 + c_1 \rho) \quad (163)$$

pričom podľa (142) $c_1 = -c_0/2$ atď. (Spravené **na cvičení**.)

Vlnové funkcie pre $n = 2, l = 1$. V tomto prípade $n_r = 0$, a teda

$$\psi_{2,1,m}(r, \vartheta, \varphi) = Y_1^m(\vartheta, \varphi) 2\varkappa_2 e^{-\rho/2} c_0 \rho \quad (164)$$

atď. (Spravené **na cvičení**.)

Výpis najnižších radiálnych funkcií pre vodíku podobný ión s protónovým číslom Z . (Toto samozrejme zahŕňa aj samotný atóm vodíka ako konkrétny prípad s protónovým číslom $Z = 1$.)

$$R_{10}(r) = \left(\frac{1}{a_Z}\right)^{3/2} 2 e^{-r/a_Z} \quad (165a)$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_Z}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_Z}\right) e^{-r/(2a_Z)} \quad (165b)$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a_Z}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_Z\sqrt{3}}\right) e^{-r/(2a_Z)} \quad (165c)$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{1}{3a_Z}\right)^{3/2} 2 \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_Z} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_Z}\right)^2\right] e^{-r/(3a_Z)} \quad (165d)$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{1}{3a_Z}\right)^{3/2} \frac{4}{9} \sqrt{2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_Z}\right) \frac{r}{a_Z} e^{-r/(3a_Z)} \quad (165e)$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{1}{3a_Z}\right)^{3/2} \frac{2}{27} \sqrt{\frac{2}{5}} \left(\frac{r}{a_Z}\right)^2 e^{-r/(3a_Z)} \quad (165f)$$

6 Približné metódy riešenia bezčasovej Schrödingerovej rovnice pre viazané stavy

Úlohou teda je riešiť problém [1]

$$\hat{H}u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r}) \quad (166)$$

kde $\hat{H}$ je časovo nezávislý hamiltonián sústavy. Jeho vlastné funkcie tentoraz značíme $u_n(\vec{r})$. Pre jednoduchosť zápisu sa obmedzujeme na jednočasticovú sústavu, ale princíp metódy sa dá priamo zovšeobecniť aj na mnohočasticové sústavy.

6.1 Variačná metóda

Definícia 7: Funkciu $f(\vec{r})$ nazývame kvadraticky integrovateľnou, ak

$$\int |f(\vec{r})|^2 d^3r < \infty$$

(Integruje sa cez celý priestor.) Inými slovami, ide o normovateľné funkcie.

Veta 8 (variačný princíp): *Nech $\hat{H}$ je hermitovský operátor s diskretným spektrom, ktorého najnižšia vlastná hodnota je E_0 . Nech vlastné funkcie operátora $\hat{H}$ tvoria úplný ortonormovaný systém. Potom pre ľubovoľnú kvadraticky integrovateľnú funkciu $f(\vec{r})$ platí*

$$\frac{\int f^*(\vec{r}) \hat{H} f(\vec{r}) d^3r}{\int f^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d^3r} \geq E_0 \quad (167)$$

Dôkaz: Vlastné funkcie a hodnoty operátora $\hat{H}$ budeme v súlade s (166) označovať $u_n(\vec{r})$ a E_n . Predpokladaná **úplnosť** sústavy funkcií $u_n(\vec{r})$ inými slovami znamená, že ľubovoľnú funkciu môžeme vyjadriť ako ich lineárnu kombináciu. Presne tak to spravíme s funkciou $f(\vec{r})$: rozvineme ju podľa sústavy vlastných funkcií operátora $\hat{H}$.

Konvenčne budeme vlastné stavy a hodnoty indexovať tak, aby začínali od indexu $n = 0$ (najnižšia vlastná hodnota) a aby $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Jednotlivé vlastné hodnoty môžu byť aj degenerované, teda niektoré môžu byť medzi sebou rovné. Uvažovaný rozvoj bude

$$f(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(\vec{r}) \quad (168)$$

Vo vete predpokladaná **ortonormovanosť** vlastných funkcií operátora $\hat{H}$ sa vyjadrí takto:

$$\int u_m^*(\vec{r}) u_n(\vec{r}) d^3r = \delta_{mn} \quad (169)$$

Podobne sa dá rozvinúť

$$f^*(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n^* u_n^*(\vec{r})$$

Tieto vyjadrenia dosadíme do ľavej strany variačného princípu (167). Počítajme

$$\begin{aligned} \int f^*(\vec{r}) \hat{H} f(\vec{r}) d^3r &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_m^* c_n \int d^3r u_m^*(\vec{r}) \hat{H} u_n(\vec{r}) = [\text{pozri (166)}] = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_m^* c_n \int d^3r u_m^*(\vec{r}) E_n u_n(\vec{r}) = \\ &= [\text{ortonormovanosť}] = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \end{aligned}$$

Hneď môžeme napísať výsledok aj pre menovateľa variačného princípu (167):

$$\int f^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d^3r = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2$$

Je zrejmé, že

$$E_0 \leq E_0$$

$$E_0 \leq E_1$$

$$\dots\dots\dots$$

$$E_0 \leq E_n$$

$$\dots\dots\dots$$

Každú z týchto nerovností vynásobíme príslušným $|c_n|^2$. Tieto nerovnice potom sčítame. Tak dostaneme

$$E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \leq \sum_{n=0}^{\infty} E_n |c_n|^2$$

čiže

$$E_0 \leq \frac{\int f^*(\vec{r}) \hat{H} f(\vec{r}) d^3r}{\int f^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d^3r}$$

čo bolo treba dokázať.

Poznámka: Ak by sme sa zaujímali o to, ako by sa dali (aspoň formálne) vypočítať koeficienty c_n v práve dokončenom dôkaze, tak by sme zobrali rovnicu (168), prenásobili by sme ju funkciou $u_m^*(\vec{r})$ a preintegrovali. Využívajúc ortonormovanosť (169) by sme dostali vyjadrenie

$$c_n = \int u_n^*(\vec{r}) f(\vec{r}) d^3r$$

Takýmto postupom sa v kvantovej fyzike a najmä pri štúdiu elektrónovej štruktúry koeficienty vyjadrujú veľmi často.

Ako pomocou variačného princípu (167) nájdeme vlastné funkcie a hodnoty? Ten princíp samotný neposkytuje žiaden výsledok pre tieto funkcie či hodnoty. Môžeme však skonštruovať pokusnú funkciu $f(\vec{r}, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p) \equiv f(\vec{r}, \alpha)$, v ktorej $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$ sú nejaké parametre. Túto funkciu dosadíme do ľavej strany variačného princípu (167), čím dostaneme nejakú funkciu F závislú od zvolených parametrov:

$$\frac{\int f^*(\vec{r}; \alpha) \hat{H} f(\vec{r}; \alpha) d^3r}{\int f^*(\vec{r}; \alpha) f(\vec{r}; \alpha) d^3r} = F(\alpha_1, \dots, \alpha_p) \quad (170)$$

Nájdeme, pre aké hodnoty parametrov α_j má funkcia F globálne minimum. Nech sú to $\tilde{\alpha}_1, \dots, \tilde{\alpha}_p$. Takto sa nám pre navrhnutý tvar pokusnej funkcie f podarilo čo najviac priblížiť ku neznámej presnej hodnote najnižšej vlastnej energie E_0 . Najnižšiu hodnotu F , akú sa nám podarilo nájsť, prehlásime za približnú hodnotu energie základného stavu. Je to horný odhad pre presnú energiu. Príslušnú pokusnú funkciu (s optimálnymi hodnotami parametrov) prehlásime za približnú vlastnú funkciu základného stavu.

Aj keď sa vyššie uvedená metóda môže zdať dosť hrubá, pri vhodne zvolenej pokusnej funkcii a dostatočnom počte parametrov môže poskytnúť vynikajúce výsledky. Keďže presné riešenia problému (166) zvyčajne nevieme nájsť (až na niekoľko málo prípadov, ako napr. atóm vodíka), musíme používať približné metódy riešenia. Práve variačná metóda sa využíva veľmi často, o čom budeme hovoriť neskôr.

Variačnú metódu možno použiť aj na nájdanie niekoľkých najnižších vzбудených stavov sústavy (teda tých, čo majú vlastné energie väčšie než E_0). Ukážeme si to pre prípad, keď je základný stav nedegenerovaný (čo je častá situácia).

Veta 9: Nech $\hat{H}$ je operátor ako vo vete 8 a nech navyše jeho najnižšia hladina E_0 (základný stav) je nedegenerovaná a prislúcha jej vlastná funkcia $u_0(\vec{r})$. Nech $g(\vec{r})$ je kvadraticky integrovateľná funkcia ortogonálna ku $u_0(\vec{r})$. Potom platí

$$\frac{\int g^*(\vec{r}) \hat{H} g(\vec{r}) d^3r}{\int g^*(\vec{r}) g(\vec{r}) d^3r} \geq E_1 \quad (171)$$

kde E_1 je energia prvej vzbudenej hladiny (môže byť aj degenerovaná).

Dôkaz: Podobne ako v predošlej vete, aj teraz uvažovanú funkciu rozvineme do radu podľa vlastných funkcií operátora $\hat{H}$:

$$g(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n(\vec{r})$$

Tentoraz sme však z lineárnej kombinácie vynechali vlastnú funkciu $u_0(\vec{r})$ najnižšej hladiny, pretože podľa predpokladu má byť $g(\vec{r})$ ku $u_0(\vec{r})$ ortogonálna. (Lahko sa dá explicitne presvedčiť, že keby sme do sumy zahrnuli aj člen $c_0 u_0(\vec{r})$, tak by už ortogonálnosť

$$\int g^*(\vec{r}) u_0(\vec{r}) d^3r = 0$$

neplatila.) Ďalej postupujeme podobne ako v predošlom dôkaze, ale s tým rozdielom, že zapíšme postupnosť (neos-trých) nerovností

$$E_1 \leq E_n \quad \text{pre } n \geq 1$$

a sčítavanie uplatníme tiež až od indexu 1. Tak pridáme k nerovnosti (171) vo Vete 9, ktorú sme mali dokázať.

Veta 9 uplatnená na Hamiltonov operátor nám teda v princípe umožňuje nájsť horný odhad vlastnej energie prvej vzbudenej hladiny a približnú vlnovú funkciu tejto hladiny (ktorá môže byť aj degenerovaná). K tomuto výpočtu, podobne ako vo Vete 8, potrebujeme optimalizovať skúšobnú funkciu. Túto funkciu podľa Vety 9 konštruujeme tak, aby bola ortogonálna ku základnému stavu. Po zoptimalizovaní bude skúšobná funkcia približnou vlastnou vlnovou funkciou prvého vzbudeneho stavu. Ešte pred výpočtom vzbudeneho stavu teda – aspoň v princípe – potrebujeme

mať určenú vlnovú funkciu základného stavu (napr. variačným výpočtom na základe Vety 8). Keďže vlnovú funkciu základného stavu poznáme zvyčajne len približne, výpočet excitovaného stavu takto na základe znalosti približného vlastného stavu bude vo všeobecnosti menej presný než výpočet základného stavu. A dá sa vidieť, že podobne by sme mohli hľadať vyššie a vyššie hladiny (ale čoraz menej presne).

Konkrétna realizácia variačnej metódy však býva taká, že počítame základný stav a aj istý počet vzbudených stavov naraz, a to pomocou hľadania celej sústavy vlastných vektorov a hodnôt matice (povieme si o tom v časti 6.1.1). Vtedy vieme dosiahnuť, že presnosť určenia vzbudených stavov bude pre daný hamiltonián podobná, ako presnosť určenia základného stavu (a zároveň taká, akú je použitá numerická diagonalizačná metóda schopná dosiahnuť). Ako sa však ešte neskôr naučíme, pri hľadaní vzbudených stavov viacelektrónových atómov či molekúl narážame aj na principiálne iné ťažkosti, a najmä tie budú zhoršovať presnosť výsledkov.

Ani **degenerácia** ktorejkoľvek z hladín **nie je prekážkou** na uplatnenie variačného princípu. Vetu 9 sme formulovali pre prípad nedegenerovaného základného stavu iba kvôli stručnosti a väčšej zrozumiteľnosti.

Vo Vetách 8 a 9 sme predpokladali, že spektrum operátora $\hat{H}$ je diskkrétne a že príslušné vlastné funkcie tvoria úplnú sústavu funkcií. Ani táto (absolútna) *úplnosť* však *nie je nutná*; ak chceme variačnou metódou nájsť vlnové funkcie a energie zodpovedajúce diskkrétnej časti spektra (teda viazané stavy, čiže priestorovo lokalizované a obmedzené vlastné funkcie), tak stačí, aby sústava funkcií $u_n(\vec{r})$ umožnila do radu (168) rozvinúť ľubovoľnú priestorovo lokalizovanú funkciu $f(\vec{r})$, lebo inú ani nechceme nájsť.

Vety 8 a 9 nám ukazujú, že bezčasová SchR sa dá chápať ako ekvivalentá variačnému princípu. Je to nielen dôležitý teoretický poznatok, ale dáva nám pre praktické výpočty istotu, že pri výpočte energie nemôžeme „podstreliť“.

6.1.1 Často používaná verzia variačnej metódy¹⁸

Pokusná vlnová funkcia sa najčastejšie (najmä pri numerických výpočtoch na počítačoch) hľadá v tvare

$$f(\vec{r}; \alpha) = \sum_{i=1}^p \alpha_i f_i(\vec{r}) \quad (172)$$

kde $f_i(\vec{r})$ sú nejaké známe funkcie. Na ľavej strane sme použili zostrúchnené značenie zoznamu variačných parametrov: $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$. Ak nejakú (zvyčajne neznámu) funkciu rozvíjame do radu podľa nejakého radu funkcií, túto postupnosť funkcií [teraz sú to $f_i(\vec{r})$] nazývame *bázovými funkciami*, alebo stručne *bázou*. Mali by sme teraz minimalizovať funkciu $F(\alpha)$ definovanú podielom (170), čiže nájsť optimálne parametre $\tilde{\alpha}$, pri ktorých funkcia $F(\alpha)$ má minimálnu hodnotu. Dosadením za $f(\vec{r}; \alpha)$ dostaneme

$$F(\alpha) = \frac{\sum_i \sum_j \alpha_i^* H_{ij} \alpha_j}{\sum_i \sum_j \alpha_i^* S_{ij} \alpha_j} \quad (173)$$

kde

$$H_{ij} = \int f_i^*(\vec{r}) \hat{H} f_j(\vec{r}) d^3r \quad (174)$$

$$S_{ij} = \int f_i^*(\vec{r}) f_j(\vec{r}) d^3r \quad (175)$$

H_{ij} sú maticové elementy hamiltoniánu v danej báze. S_{ij} sú prekryvové integrály, teda skalárne súčiny. Bázové funkcie f_i teda ani nemusia byť normované na 1, dokonca ani nemusia byť navzájom ortogonálne. (Ak sú, tým jednoduchšie sa s nimi počíta, samozrejme.) Keďže sme v kvantovej mechanike, tak funkcia $f(\vec{r}, \alpha)$ má byť (po nájdení optimálnych parametrov) vlnovou funkciou elektrónu, popr. inej častice. Z toho dôvodu môžeme už teraz požadovať jej normovanie na jednotku:

$$\int f^*(\vec{r}; \alpha) f(\vec{r}; \alpha) d^3r = 1 \quad (176)$$

¹⁸Nezvyčajný ale vcelku vhodný nadpis prevzatý z prednášok [1].

Menovateľ zlomku (173) má preto pri správnej funkcii $f(\vec{r}; \alpha)$ byť 1:

$$\sum_i \sum_j \alpha_i^* S_{ij} \alpha_j = 1 \quad (177)$$

Pri minimalizovaní funkcie $F(\alpha)$ však pokusnú funkciu $f(\vec{r}, \alpha)$ rôzne (napr. aj náhodne) meníme. Tieto zmeny by vo všeobecnosti viedli k porušeniu podmienky (176). Preto, ak by sme chceli $F(\alpha)$ [danú formulou (173)] priamočiaro minimalizovať, museli by sme v nej naozaj uvažovať a písať aj menovateľ.¹⁹ Tomu sa však chceme vyhnúť, lebo by to bolo nepraktické. Chceme radšej minimalizovať zjednodušenú funkciu

$$F_{\text{čitateľ}}(\alpha) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \alpha_i^* H_{ij} \alpha_j \quad (178)$$

pri zachovaní podmienky (177). Tento matematický problém sa rieši pomocou *Lagrangeovho multiplikátora* (LM).²⁰ vyrobíme novú funkciu

$$F(\alpha, \lambda) = F_{\text{čitateľ}}(\alpha) + \lambda \left(1 - \sum_{i,j=1}^p \alpha_i^* S_{ij} \alpha_j \right) \quad (179)$$

Lagrangeovým multiplikátorom sa nazýva zatiaľ neznáma konštanta λ . Extrémy funkcie $F(\alpha, \lambda)$ sa hľadajú jej parciálnym derivovaním podľa jednotlivých premenných, ktorými sú (vo všeobecnosti) komplexné parametre α_j . Je to p komplexných premenných, teda $2p$ reálnych premenných. Rozložíme si každé α_j na reálnu a imaginárnu časť: $\alpha_j = X_j + iY_j$. To znamená, že dostávame takéto rovnice (nutné podmienky extrému):

$$\frac{\partial F}{\partial X_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial Y_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial X_2} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial Y_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial F}{\partial X_p} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial Y_p} = 0 \quad (180)$$

V krátkom Dodatku C je ukázané, že táto sústava $2p$ rovníc je ekvivalentná sústave $2p$ rovníc

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial F}{\partial \alpha_p} = 0 \quad (181a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_1^*} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \alpha_2^*} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial F}{\partial \alpha_p^*} = 0 \quad (181b)$$

v ktorých sú použité parciálne derivácie podľa komplexných premenných α_j a α_j^* . Minimalizovanú funkciu zapíšeme formulou

$$F(\alpha, \lambda) = \lambda + \sum_{i,j=1}^p \alpha_i^* (H_{ij} - \lambda S_{ij}) \alpha_j \quad (182)$$

Za variačný parameter by sme mohli považovať aj λ . Tým by pribudla ešte jedna rovnica s parciálnym derivovaním, ale tá nedá žiadnu novú informáciu. Preto v (182) v literatúre [2] ten prvý člen (samostatný LM) ani nepíšu. Prevedením derivácií a zaznačiac, že majú byť nulové, dostávame

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_k} = \sum_{i=1}^p \alpha_i^* (H_{ik} - \lambda S_{ik}) \stackrel{\text{nech je}}{=} 0 \quad (183a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_k^*} = \sum_{j=1}^p (H_{kj} - \lambda S_{kj}) \alpha_j \stackrel{\text{nech je}}{=} 0 \quad (183b)$$

$$k \in \{1, 2, \dots, p\}$$

Tie $\stackrel{\text{nech je}}{=} 0$ rovnice sú dve sústavy, z ktorých každá má p algebraických lineárnych homogénnych rovníc o p neznámych (α_i^* alebo α_j). Je vhodné si vyjadriť tieto rovnice v explicitných maticových tvaroch, a to tak, že členy s λ preniesieme

¹⁹Ten menovateľ koriguje prípadnú nesprávnu normovanosť funkcie $f(\vec{r}, \alpha)$ a zabezpečuje, že energia je počítaná akoby zo správne normovanej funkcie.

²⁰Jeho princíp je pekne geometricky vysvetlený napr. v [2].

na pravé strany. Napr. druhá časť sústavy (183) sa dá zapísať takto:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1p} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{p1} & H_{p2} & \dots & H_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_p \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1p} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{p1} & S_{p2} & \dots & S_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_p \end{pmatrix} \quad (184)$$

Doporučuje sa zapísať si aj prvú časť a potom prísť na to, že jej komplexným združením²¹ dostaneme takmer takú istú rovnicu ako (184); lišiť sa bude len tým, že v nej bude λ^* namiesto λ . Z toho ale vyplynie (ak to nie je vidieť, treba si naozaj obe tie sústavy zapísať), že $\lambda^* = \lambda$, a že teda LM λ je reálny.²²

Rovnica (184) je svojou formou bezčasovou SchR v maticovom vyjadrení pomocou uvažovanej bázy funkcií $f_i(\vec{r})$; pozri (172). Z hľadiska algebry je to zovšeobecnená rovnica²³ pre vlastné hodnoty λ a vlastné vektory zapísané stĺpcovo pomocou čísiel α_i . (Obyčajný, teda nezovšeobecnený problém by to bol, keby tam nebola matica S , alebo, ekvivalentne, keby bola jednotková.) **Lagrangeov multiplikátor λ** po optimalizácii nadobúda **význam približnej vlastnej energie**.²⁴ Presná by bola, ak by sme použili úplnú bázu, čo by však typicky znamenalo nekonečný počet bázových funkcií, a teda numericky neriešiteľný problém. V praxi však často aj konečný počet p stačí na dosiahnutie vysoko presných výsledkov.

Matica H na ľavej strane rovnice (184) je vyjadrením hamiltoniánu $\hat{H}$ v uvažovanej báze; často používame aj pojem *maticová reprezentácia* hamiltoniánu (v danej báze). Výpočet vlastných hodnôt a vektorov matice nazývame **diagonalizácia** matice.²⁵ Matica S sa nazýva **prekryvová matica**, alebo aj matica prekryvov, lebo vyjadruje, či sú bázové funkcie ku sebe ortogonálne, alebo či majú medzi sebou nejaký nenulový prekryv.

Prenesením všetkých členov v (184) na ľavú stranu, teda tak, ako boli v (183b), vznikne rovnica tvaru *matica krát vektor = nulový vektor*. Nenulové riešenie príslušnej sústavy môže existovať, len ak je determinant príslušnej matice nulový:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \lambda S_{11} & H_{12} - \lambda S_{12} & \dots & H_{1p} - \lambda S_{1p} \\ H_{21} - \lambda S_{21} & H_{22} - \lambda S_{22} & \dots & H_{2p} - \lambda S_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{p1} - \lambda S_{p1} & H_{p2} - \lambda S_{p2} & \dots & H_{pp} - \lambda S_{pp} \end{vmatrix} = 0 \quad (185)$$

To je algebraická rovnica p -teho rádu, nazývaná aj *charakteristická* rovnica ku príslušnej štvorcovej matici, alebo aj *sekulárna* rovnica a má teda vo všeobecnosti p rôznych koreňov λ ,

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p \quad (186)$$

(z ktorých niektoré môžu byť vzájomne rovnaké). Ku každému λ potom nájdeme súbor parametrov α , a tým sme našli približné riešenia danej úlohy (166). Najnižšia z vlastných hodnôt $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ je približnou vlastnou energiou základného stavu daného hamiltoniánu. Vyššie vlastné hodnoty zodpovedajú približným vlastným energiám vzbudených stavov.

Ku rovnici (184) sme mohli prísť aj bez použitia variačného princípu, ako to bolo vysvetlené v poznámke 24 pod čiarou. Načo nám teda bol variačný princíp? Ten nás okrem iného uisťuje, že pri hľadaní energie nemôžeme „podstreliť“. Pozri aj poznámku nad napisom tejto časti (6.1.1).

²¹Pri tom je potrebné vedieť, že $H_{ik}^* = H_{ki}$ a obdobne pre S_{ik} . To vyplýva z Vety 2 [pozri (12) a (174)].

²²Všimnime si, že aj samotné $F(\alpha)$ je napr. podľa (170) reálne, čo nie je to prekvapujúce, keďže v čitateli je stredná hodnota hermitovského operátora. A teraz je už jasné, že reálne je aj $F(\alpha, \lambda)$.

²³O zovšeobecnenom probléme vlastných hodnôt a vektorov sme sa učili na predmete *Počítačová fyzika*. Mali sme ho formulovaný zápisom $A \cdot x = \lambda B \cdot x$. Ak matica B nie je singulárna, tak túto úlohu možno previesť na $(B^{-1} \cdot A) \cdot x = \lambda x$, čiže na bežnú úlohu nájsť vlastné vektory a hodnoty matice $B^{-1} \cdot A$.

²⁴Úplne jasne by to malo byť viditeľné v prípade, keď použijeme ortonormovanú bázu, čiže keď $S_{ij} = \delta_{ij}$. LM však (po optimalizácii) má význam približnej vlastnej energie i v prípade, keď matica S nie je jednotková; treba si totiž uvedomiť, že ku rovnici (184) sme mohli prísť aj bez použitia variačného princípu takto: (i) Začneme zo SchR $\hat{H}\psi = \lambda\psi$, čím definujeme, že toto λ je vlastná energia. (ii) ψ vyjadríme ako lineárnu kombináciu bázových funkcií $f_j(\vec{r})$ a dosadíme do SchR. (iii) Zľava vynásobíme f_k^* a preintegrujeme. (iv) Vzniknutú sústavu zapíšeme maticovo. Bude mať tvar (184), teda presne taký, aký by vyplynul aj z variačného princípu. Takže aj v rovniciach vyplývajúcich z variačného princípu musí λ mať význam približnej vlastnej energie.

²⁵Matematicky sa tento výpočet dá vyjadriť aj ako maticová operácia, ktorej výsledkom, čo sa týka hamiltoniánu, bude jeho transformácia na diagonálnu maticu $\text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p)$.

6.2 Poruchová metóda

Poruchovou metódou sa aj kvôli nedostatku času nebudeme zaoberať. V kvantovej fyzike je to vo všeobecnosti mimoriadne dôležitá metóda. Používa sa napr. na popis atómov a molekúl vložených do vonkajšieho elektrického alebo magnetického poľa za predpokladu, že dané vonkajšie pole predstavuje slabý vplyv v porovnaní s vplyvom vnútorného poľa atómu či molekuly. S poruchovou metódou sa v prípade záujmu môžete oboznámiť napr. v knihe [2] alebo [3]. Pokročilejšie formulácie poruchovej metódy (napr. poruchová metóda MP2 [7]) sa používajú napr. aj v kvantovej chémii na výpočty dôležitých vylepšení vlastných energií a funkcií získaných inými metódami (typicky Hartreeho-Fockovou metódou, ktorá patrí medzi variačné metódy).

7 Vlastný moment hybnosti a vlastný magnetický dipólový moment elektrónu

V tejto časti budeme hovoriť o spine elektrónu, čo je stručné označenie vlastného alebo vnútorného momentu hybnosti elektrónu.²⁶ Nebude to podrobné, lebo o spine by ste už niečo mali vedieť z prednášky *Kvantová mechanika*. Bude to podobné hutné zhrnutie s dôrazom na istú systematickosť alebo postupnosť, aké sme spravili v kapitole 1 ohľadom postulátov vlnovej kvantovej mechaniky. Vo vlnovej QM sa pomocou vlnovej funkcie $\psi(\vec{r})$ pojednáva len o jednej kvantovomechanickej častici, pričom jej spin ignorujeme. V podstate sa náplň tejto kapitoly dá charakterizovať tak, že ku predošlým štyrom postulátom ešte pridáme piaty, ktorým postulujeme spin elektrónu a spôsob jeho popisu.

7.1 Experimentálne fakty svedčiacie o existencii spinu v kvantovej mechanike

Najprv si pripomeňme bežný moment hybnosti a bežný magnetický dipólový moment známe aj zo základného kurzu fyziky: Ak nabitá častica vykonáva pohyb po kružnici (alebo aj zložitejšej slučke), má istý tomu prislúchajúci *mechanický* (orbitálny) moment hybnosti (MH) $\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$. Týmto pohybom sa vytvára aj príslušný magnetický dipólový moment (stručne len magnetický moment, MM) o veľkosti $\mu = IS$, kde S je plocha slučky a I je prúd tečúci takým mysleným závitom. Ak má častica náboj q a hmotnosť m , tak potom vzťah medzi jej MM a orbitálnym MH je

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{\ell} \quad (187)$$

čo sa dá ľahko odvodiť [2].

Experimenty svedčia o tom, že elektrón má aj *vlastný* (vnútorný) moment hybnosti a tomu prislúchajúci vlastný či vnútorný magnetický dipólový moment. Tieto vnútorné momenty existujú bez ohľadu na to, či a ako sa elektrón pohybuje v priestore bežných súradníc (v „orbitálnom“ priestore). Vlastný moment hybnosti častice nazývame *spin*. Spomenuté experimenty alebo javy svedčiacie o spine elektrónu sa dajú zhrnúť do niekoľkých skupín [1], ktoré tu len stručne vymenujeme:

1. Jemná štruktúra spektrálnych čiar
2. Sternov-Gerlachov pokus
3. Gyromagnetické javy: pokusy Einsteina a de Haasa
4. Magnetooptické javy: anomálny Zeemanov jav

Existenciu kvantového čísla spojeného s vnútorným stavom elektrónu postuloval v roku 1925 W. Pauli na základe štúdií atómových spektier. Nebol to však on, kto zaviedol pojem spin. V tom istom roku o trochu neskôr Kronig, Uhlenbeck a Goudsmit interpretovali toto nové kvantové číslo ako prejav vlastného momentu hybnosti elektrónu a zaviedli pojem spin. Priemet tohoto MH na zvolenú os môže podľa hypotézy KUG nadobúdať len dve hodnoty:

²⁶Spin však môžu mať aj iné častice.

$\pm\hbar/2$. V experimentoch typu SG alebo EdH sa podarilo zmerať aj magnetický moment $\vec{\mu}_s$ prislúchajúci spinu a pomer medzi $\vec{\mu}_s$ a spinovým MH $\vec{s}$. Bolo zistené, že [porovnaj so (187)]

$$\boxed{\vec{\mu}_s = \frac{q}{m_e} \vec{s}}, \quad \text{kde } q = -e, \quad m_e = \text{hmotnosť elektrónu} \quad (188)$$

Tento (gyromagnetický) pomer je teda (v skutočnosti len približne) dvojnásobný oproti gyromagnetickému pomeru pre mechanický MH. Za „zvolenú os“ zvyčajne považujeme os z . Preto píšeme, že priemet spinu elektrónu na os z je

$$s_z \in \left\{ +\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2} \right\} \quad (189)$$

Keďže v QM sa často používajú jednotky, v ktorých $\hbar = 1$, tak potom hovoríme, že spin elektrónu nadobúda poločíselné hodnoty. Keď hovoríme, že spin elektrónu je $1/2$, máme na mysli *veľkosť* priemetu jeho spinu v jednotkách $\hbar$.

Vzťah medzi MM a MH sa často zapisuje aj pomocou *Bohrovho magnetónu* μ_B :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (190)$$

Potom pre mechanický (orbitálny) moment máme

$$\vec{\mu} = -g_L \mu_B \frac{1}{\hbar} \vec{\ell} \quad (191)$$

kde $g_L = 1$ je tzv. orbitálny g -faktor. Obdobne pre spinový MH vyjadríme

$$\vec{\mu}_s = -g_S \mu_B \frac{1}{\hbar} \vec{s} \quad (192)$$

kde $g_S \approx 2$ je spinový g -faktor.

Teóriu a lepšie pochopenie spinu v rámci QM vypracoval v r. 1927 Pauli. Zatiaľ čo do štandardnej QM bolo treba spin zaviesť postulovaním na základe experimentálnych faktov (k čomu teda aj Pauli výrazne prispel – známa je najmä Pauliho rovnica z r. 1927), v relativistickej QM vypracovanej Diracom v r. 1928 vyplýva spin priamo z teórie. Spin sa nedá uspokojivo interpretovať ako otáčanie sa častice okolo jej vlastnej osi.

7.2 Vlastné hodnoty a vektory spinových operátorov

V časti (4.5) sme hovorili o teoretickom popise MH a postulovali sme, že hocikáký moment hybnosti v QM bude definovaný tak, že príslušné operátory musia spĺňať komutačné vzťahy (49). Z toho nám vyšli vlastné hodnoty operátorov MH podľa rovníc (68) a tiež to, že hodnoty kvantového čísla j môžu byť len nezáporné celé alebo polocelé. Vyšlo nám aj to, že ak pre nejaký QM systém je maximálna veľkosť priemetu jeho MH do osi z $j\hbar$, tak počet rôznych priemetov je $2j+1$. Celý postup v tej časti sa však dal chápať aj čisto matematicky. Pre celočíselné j sme však už vtedy videli aj jeho fyzikálnu realizáciu: mechanický (teda orbitálny) moment hybnosti v QM. Pre prípady poločíselného j sme však vtedy ešte žiadnu fyzikálnu realizáciu nepoznali. Teraz, keď vieme, že spinový MH existuje a nadobúda dve hodnoty priemetu, a to poločíselné, začíname vidieť, že matematická teória z časti (4.5) sa nám vynikajúco hodí na opis spinu elektrónu. Stačí zobrať $j = 1/2 = s$. Rovnice (68) konkretizované na prípad spinu elektrónu (a s vypísaním aj konštanty $\hbar$) teda budú

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{s}^2 \left| \frac{1}{2}, m_s \right\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 \left| \frac{1}{2}, m_s \right\rangle \\ \hat{s}_z \left| \frac{1}{2}, m_s \right\rangle &= m_s \hbar \left| \frac{1}{2}, m_s \right\rangle \end{aligned}} \quad (193)$$

$$m_s \in \left\{ -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\}$$

Týmto rovnicami sú definované aj značenia. Pre spin jedného elektrónu budeme namiesto všeobecnejšie používaného symbolu j používať $s = 1/2$. Hovoríme, že:

$$\begin{aligned} m_s &= +\frac{1}{2} \quad \dots\dots \text{spin hore} \\ m_s &= -\frac{1}{2} \quad \dots\dots \text{spin dole} \end{aligned}$$

Existujú teda len dva rôzne lineárne nezávislé spoločné vlastné vektory operátorov $\hat{s}^2$ a $\hat{s}_z$. Sú to vektory

$$\left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (194)$$

označujúce „spin hore“ a „spin dole“.

7.3 Pauliho matice

V kvantovej mechanike sa často ukazuje praktické používať maticový formalizmus. V ňom namiesto označení (194) používame dvojkomponentné stĺpcové vektory:

$$\left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \tilde{\chi}_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (195a)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \tilde{\chi}_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (195b)$$

Ide o istú konkrétnu reprezentáciu vektorov (194). Potom je prirodzené očakávať, že operátory $\hat{s}^2$ a $\hat{s}_z$ vystupujúce v rovniciach (193) budú mať tiež nejakú konkrétnu reprezentáciu (vyjadrenie), a to pomocou matíc 2×2 . A samozrejme, že nejakú maticovú reprezentáciu budú mať aj operátory $\hat{s}_x$ a $\hat{s}_y$. Maticové vyjadrenia operátorov $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ a $\hat{s}_z$ si označíme s_x , s_y , s_z . Ak si tieto maticové vyjadrenia zapíšeme (aspoň symbolicky), tak je už ľahké skonštruovať maticové vyjadrenie operátora $\hat{s}^2$:

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 \quad (196)$$

Na tieto matice máme takéto požiadavky:

1. Musia byť 2×2 (čo sme už povedali).
2. Musia byť hermitovské (lebo nimi reprezentujeme hermitovské operátory).
3. (Spoločné) vlastné vektory matíc s^2 a s_z musia byť stĺpcové vektory $\tilde{\chi}_+$ a $\tilde{\chi}_-$ definované zápismi (195a), (195b).
4. Musia spĺňať komutačné vzťahy (49) všeobecne platné pre operátory MH.

Explicitným výpočtom sa dá presvedčiť, že tieto podmienky sú splnené takýmito maticami:

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad s_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad s_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (197)$$

kde σ_x , σ_y , σ_z sú Pauliho matice:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (198)$$

Rozloženie prvkov týchto matíc je sčasti určené aj tým, ako sme si zadefinovali poradie bázových vektorov. To býva konvenčne také, ako v (194), teda prvý je vektor s kladným spinom, druhý so záporným. Samotné Pauliho matice spĺňajú komutačné vzťahy

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad \text{a cyklicky ďalšie.} \quad (199)$$

O algebre Pauliho matic sa možno podrobnejšie dočítať napr. v knihách [2, 3]. Platí napr.

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (200)$$

a potom dostávame

$$s^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (201)$$

[Pozri aj horná rovnica v (193).]

7.4 Vlnová funkcia častice so spinom 1/2

V postuláte č. 1 vlnovej QM sme mali zavedenú vlnovú funkciu. Teraz to musíme zovšeobecniť tak, aby sme boli schopní popísať aj spin elektrónu [1]. Uvažujeme jednu časticu, ktorej hodnota spinu môže byť vo všeobecnosti neurčitá, čiže superpozícia stavu so spinom hore (+1/2) a stavu so spinom dole (−1/2). Stručne to nazveme stav s neurčitým priemetom spinom (na zvolenú os, ktorú označme z). Celé je to však zložitejšie, lebo tá častica má nielen spinový stupeň voľnosti, ale aj translačné stupne voľnosti (bežné priestorové súradnice x, y, z , čiže „orbitálne“ stupne voľnosti), takže vlnová funkcia musí závisieť nielen od spinu, ale aj od priestorových súradníc. Treba si ešte uvedomiť, že aj v prípade neurčitého spinu pri meraní tohoto priemetu nameriame buď len hodnotu +1/2 alebo −1/2.²⁷ Neurčitost spočíva v tom, že výsledok *individuálneho merania* na stave s neurčitým spinom je náhodný, nedá sa predpovedať.²⁸ Ak by sme detekčným zariadením zistili, že častica má spin +1/2, tak by priestorovo závislá vlnová funkcia bola nejaká, označme ju $\varphi_+(\vec{r}, t)$. Ak by sme zistili spin −1/2, tak priestorovo závislá vlnová funkcia by bola $\varphi_-(\vec{r}, t)$. Nie je totiž dôvod predpokladať, že by priestorová časť v tých dvoch prípadoch mala nutne byť rovnaká (i keď dosť často býva). Príslušné hustoty pravdepodobnosti sú:

$$\rho_+(\vec{r}, t) = |\varphi_+(\vec{r}, t)|^2, \quad \rho_-(\vec{r}, t) = |\varphi_-(\vec{r}, t)|^2 \quad (202)$$

Celková hustota pravdepodobnosti nájsť tú časticu v čase t v mieste $\vec{r}$ je

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_+(\vec{r}, t) + \rho_-(\vec{r}, t) \quad (203)$$

a musí platiť

$$\int \rho(\vec{r}, t) d^3r = 1 \quad (204)$$

Na popis celej vlnovej funkcie zavedieme maticu 2×1

$$\varphi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \varphi_+(\vec{r}, t) \\ \varphi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \quad (205)$$

ktorá sa nazýva *spinor* a dá sa zapísať aj

$$\varphi(\vec{r}, t) = \tilde{\chi}_+ \varphi_+(\vec{r}, t) + \tilde{\chi}_- \varphi_-(\vec{r}, t) \quad (206)$$

kde $\tilde{\chi}_{\pm}$ sú stĺpcové vektory (195). Lahko sa dá presvedčiť, že táto matica spĺňa

$$\varphi^\dagger(\vec{r}, t) \varphi(\vec{r}, t) = \rho_+ + \rho_- = \rho \quad (207)$$

Týmto odsekom sme vlastne zovšeobecнили alebo prispôbobi prvý postulát QM tak, aby sme vedeli popisovať aj časticu so spinom 1/2.

Popisom spinu pomocou spinorov sa však ďalej nebudeme zaoberať, lebo rozšírenie tohoto formalizmu na popis mnohoelektrónových sústav by bolo nepraktické, aspoň pre náš účel. Namiesto spinorov môžeme používať vlnovú funkciu, ktorá bude mať ako argument aj *spinovú súradnicu*, o ktorej si povieme v ďalších odsekoch.

²⁷O tom sa hovorilo v 2. postuláte QM, aj keď nie konkrétne v súvislosti so spinom.

²⁸Môžeme však vopred vedieť *pravdepodobnosť* namerania konkrétnej hodnoty; to vtedy, ak je nám známa vlnová funkcia meraného stavu.

8 Sústavy s viacerými elektrónmi

V tejto časti sa budeme zaoberať najmä viacelektrónovými atómami a molekulami. V kapitole 1 sme si prešli postuláty vlnovej QM. Pre jednoduchosť a stručnosť sme ich uviedli pre jednočasticové sústavy. Preto je potrebné teraz ich rozšíriť a doplniť tak, aby sme mohli QM používať aj pre sústavy s viacerými elektrónmi a správne zobrali do úvahy aj spin elektrónov.

8.1 Rozšírenie 1. postulátu: mnohočasticová vlnová funkcia²⁹

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N; t) \quad (208)$$

je vlnová funkcia N -časticovej sústavy.

$$|\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N; t)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (209)$$

je *pravdepodobnosť*, že v čase t nájdeme časticu 1 v objemovom elemente d^3r_1 v okolí bodu $\vec{r}_1$ a so spinom σ_1 a zároveň nájdeme časticu 2 v objemovom elemente d^3r_2 v okolí bodu $\vec{r}_2$ a so spinom σ_2 atď. Výraz $|\Psi|$ (bez objemových elementov) je zodpovedajúca *hustota pravdepodobnosti*. Ukazuje sa praktické definovať význam mnohočasticovej vlnovej funkcie tak, ako je to napísané vyššie, dokonca aj vtedy, keď máme sústavu identických častíc, pre ktorú nevieme naozaj povedať, ktorá častica je 1., ktorá 2., atď.

Normovanie:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N; t)|^2 &\equiv \\ &\equiv \int dx_1 dx_2 \dots dx_N |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 = 1 \end{aligned} \quad (210)$$

x_i je stručné značenie priestorovej plus spinovej súradnice, teda $(x_i) \equiv (\vec{r}_i, \sigma_i)$. Pre ešte väčšiu stručnosť sme zaviedli formálny symbol integrálu cez x_i . Treba ho rozumieť tak, že zahŕňa aj sumovanie cez spinovú súradnicu σ_i ; z uvedeného zápisu to priamo vyplýva. Častice predpokladané v tomto odseku ešte nemusia byť nutne elektróny, ani nemusia byť identické. Ale formuly so sumáciami cez spiny predpokladajú spin $1/2$. Teraz si uvedieme príklady konkrétnych vyjadrení vlnovej funkcie.

8.1.1 Jedna častica ($N = 1$)

Elementárny tvar jednočasticovej vlnovej funkcie závislej tak od priestorovej ako aj od spinovej súradnice sa dá vyjadriť ako súčin priestorovej a spinovej funkcie:

$$\boxed{\Psi(\vec{r}, \sigma) = \varphi(\vec{r}) \chi(\sigma)} \quad (211)$$

kde $\varphi(\vec{r})$ je nejaká priestorovo závislá funkcia a $\chi(\sigma)$ spinovo závislá. Ak to má byť naozaj úplne jednoduchý tvar vlnovej funkcie, tak tá spinovo závislá časť má vyjadrovať buď spin hore alebo dole, a nie nejakú lineárnu kombináciu spinov. Takže elementárnymi (a najdôležitejšími) príkladmi funkcie $\chi(\sigma)$ sú tieto konkrétne funkcie:

$$\boxed{\chi_+(\sigma) = \begin{cases} 1, & \sigma = +1 \\ 0, & \sigma = -1 \end{cases}}, \quad \boxed{\chi_-(\sigma) = \begin{cases} 0, & \sigma = +1 \\ 1, & \sigma = -1 \end{cases}} \quad (212)$$

$\chi_+(\sigma)$ je vlastná funkcia operátora $\hat{s}_z$ pre vlastnú hodnotu $+\hbar/2$. Obdobne $\chi_-(\sigma)$ je zasa pre vlastnú hodnotu $-\hbar/2$. $\chi_+(\sigma)$ a $\chi_-(\sigma)$ sú teda jednočasticové spinové vlnové funkcie označujúce stavy so spinom hore a dole. V časti 7.3 sme podobné symboly ($\tilde{\chi}_+$, $\tilde{\chi}_-$) používali v maticovom (spinorovom) formalizme, ale ten tu nepoužívame, takže tu kvôli odlišeniu používame znaky χ bez vlnovky, aj keď fyzikálne reprezentujú to isté ako vyjadrenia (195). Všimnime si, že funkcie (212) obsahujú tak spinovú súradnicu (σ) ako aj spinový index ($+$ alebo $-$), čiže spinové kvantové číslo. Tak tomu pri zápise spinovo závislých vlastných³⁰ vlnových funkcií má byť: v ich zápise má vystupovať aj spinová súradnica, aj spinové kvantové číslo. Ak by však nejaká spinovo závislá funkcia nebola vlastnou funkciou operátora $\hat{s}_z$, tak častica v takomto stave by nemala ostrú (t. j. určitú) hodnotu priemetu spinu na os z a potom by sa takej funkcii nedal pripísať spinový index $+$ alebo $-$.

²⁹V anglicky písanej literatúre sa niekedy používa pojem *many-body wave function*.

³⁰Vlastných pre operátor $\hat{s}_z$, prípadne nejaký iný.

8.1.2 Dve častice ($N = 2$)

Elementárne príklady dvojčasticových funkcií teraz vieme napísať takto:

$$\Psi_{n_1, \nu_1; n_2, \nu_2}(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \varphi_{n_1}(\vec{r}_1) \chi_{\nu_1}(\sigma_1) \varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \chi_{\nu_2}(\sigma_2) \quad (213)$$

kde ν_1, ν_2 sú spinové indexy (kvantové čísla) $+$ alebo $-$. Indexy n_1, n_2 sú zasa nejaké kvantové čísla (alebo súbory kvantových čísiel) príslušné orbitálnym, t. j. priestorovo závislým funkciám $\varphi_{n_1}(\vec{r}_1), \varphi_{n_2}(\vec{r}_2)$. Práve zapísaná vlnová funkcia ešte síce nemôže reprezentovať fyzikálny stav dvojice elektrónov, lebo nespĺňa požiadavku antisymetrie, o ktorej sa naučíme neskôr, ale lineárnou kombináciou aspoň dvoch vlnových funkcií typu (213) budeme ľahko vedieť skonštruovať antisymetrickú vlnovú funkciu. Zápis (213) by však mohol predstavovať napr. vlnovú funkciu sústavy protón-elektrón (ak by sme protón uvažovali ako QM časticu).³¹

8.2 4. postulát: Schrödingerova rovnica pre mnohočasticovú vlnovú funkciu

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (214)$$

Táto rovnica má teda takú istú formu, ako pre jednu časticu. Preto aj bezčasová SchR bude vyzeráť tak, ako pre jednu časticu.

8.3 Sústava identických častíc

Kvantovomechanické častice toho istého druhu sú medzi sebou nerozlíšiteľné.

To je tiež postulát, ktorého dôsledky sa v experimentoch potvrdzujú. O dôsledkoch tohoto postulátu sa naučíme neskôr a budeme s ním pracovať aj v tomto odseku. Podrobnejšiu diskusiu nerozlíšiteľnosti si môžete pozrieť napr. v [2], začiatok kap. 15 alebo v [3], začiatok kap. XIV.

Uvažujme všeobecnú mnohočasticovú vlnovú funkciu [1]

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N; t) \quad (215)$$

V tejto chvíli tie častice ani nemusia byť elektróny. Predpokladajme len, že sú to všetko častice rovnakého druhu, teda identické častice. Ako sme vyššie napísali, o identických časticách v kvantovej fyzike veríme, že sú nerozlíšiteľné. To znamená, že keď spravíme výmenu ľubovoľných dvoch častíc, (v matematickom formalizme tomu zodpovedá **výmena príslušných súradníc**) fyzikálne sa nič nemôže zmeniť. Preto sa na vlnovej funkcii sa výmenou častíc môže zmeniť nanajvýš jej fáza. Požadujeme teda

$$\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N; t) = e^{i\alpha} \Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N; t) \quad (216)$$

kde α je nejaké reálna konštanta; zakrátko uvidíme, aké konkrétne hodnoty môže nadobúdať.

Ukazuje sa vhodné pre operáciu výmeny častíc i a j zaviesť aj nejaký operátor. Definujeme ho rovnicou

$$\hat{P}_{ij} F(x_i, x_j) = F(x_j, x_i) \quad (217)$$

v ktorej sme začali používať stručnejšie značenie zvýrazňujúce len súradnice vymieňaných elektrónov. F je hocijaká funkcia uvažovaných argumentov (prípadne aj času); v tejto definícii to nemusí byť vlnová funkcia Ψ . Ešte vyšší stupeň stručnosti dosiahneme značením argumentov len číslami, teda

$$F(1, 2, \dots, N) \quad (218)$$

a pôsobenie operátora výmeny bude

$$\hat{P}_{ij} F(i, j) = F(j, i) \quad (219)$$

³¹Protóny v našom predmete budeme aproximovať ako klasické častice. Veľmi často je to úplne postačujúce priblíženie.

Tento operátor z hľadiska kombinatoriky robí permutáciu indexov. Rovnicu (216) teraz pomocou neho môžeme zapísať takto:

$$\underbrace{\hat{P}_{ij}\Psi(i, j; t)}_{\Psi(j, i; t)} = e^{i\alpha} \Psi(i, j; t) \quad (220)$$

Vidíme, že *fyzikálne správna* (alebo realistická [2]) *vlnová funkcia sústavy identických častíc musí byť vlastnou funkciou operátora výmeny častíc*.

8.4 Vlastné hodnoty a funkcie operátora $\hat{P}_{ij}$

Ideme hľadať vlastné funkcie a hodnoty operátora výmeny častíc. Začneme teda rovnicou

$$\hat{P}_{ij}f(i, j) = \lambda f(i, j) \quad (221)$$

Pôsobme na túto rovnicu zľava operátorom $\hat{P}_{ij}$. Na ľavej strane rovnice budú teda dve pôsobenia tohoto operátora, čo nám indexy i a j vráti do pôvodného poradia:

$$f(i, j) = \lambda \hat{P}_{ij}f(i, j) = \lambda^2 f(i, j)$$

Preto

$$\boxed{\lambda = \pm 1} \quad (222)$$

Vlastné funkcie pre $\lambda = +1$ sú také, ktoré spĺňajú vlastnosť $f(j, i) = f(i, j)$. Tieto sa volajú **symetrické** funkcie. Vlastné funkcie pre $\lambda = -1$ sú zasa také, ktoré spĺňajú vlastnosť $f(j, i) = -f(i, j)$. Tieto sa volajú **antisymetrické** funkcie.

Operátor výmeny častíc je lineárny a je aj hermitovský, pretože má reálne vlastné hodnoty. A najmä, teraz už vieme konkretizovať zistenie z konca predošlého odseku takto: ***Fyzikálne správna vlnová funkcia sústavy identických častíc musí byť pri zámene súradníc identických častíc buď symetrická alebo antisymetrická.***

8.5 Komutácia $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$, bozóny, fermióny, permutačná symetria vlnovej funkcie

Hamiltonov operátor zodpovedá fyzikálnej veličine a preto sa pri výmene dvoch identických častíc nezmení:

$$\hat{P}_{ij}\hat{H} = \hat{H} \quad (223)$$

Je to dôsledok postulovanej nerozlišiteľnosti identických častíc. Posledne napísaná rovnica predstavuje pôsobenie operátora $\hat{P}_{ij}$ na iný operátor ($\hat{H}$). Pôsobme teraz operátorom $\hat{P}_{ij}$ na *funkciu* $\hat{H}F(i, j)$, kde $F(i, j)$ je ľubovoľná funkcia viacerých priestorovo-spinových premenných. Explicitne opäť píšeme len tie, ktoré daný operátor vymieňa.

$$\hat{P}_{ij}\{\hat{H}F(i, j)\} = \hat{H}\{\hat{P}_{ij}F(i, j)\}$$

lebo operátor výmeny častíc cez hamiltonián jednoducho len „prejde“ a nič mu nespraví. Keďže to platí pre ľubovoľnú funkciu F , znamená to, že

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0} \quad (224)$$

V časti 3.1 sme sa naučili, čo vyplýva z komutácie dvoch operátorov: úplnú sústavu vlastných funkcií každého z nich možno skonštruovať tak, že všetky tieto funkcie sú vlastné pre jeden aj pre druhý operátor (Veta 7). Takže *splnením požiadavky, aby vlnová funkcia bola vlastná pre operátor výmeny častíc, nestratíme možnosť túto funkciu skonštruovať tak, aby bola zároveň vlastná aj pre hamiltonián danej sústavy*.

Teraz vyvstáva otázka, či je mnohočasticová vlnová funkcia symetrická alebo antisymetrická pri zámene niektorých dvoch jej súradníc. Z dostupných údajov a analýz vyplýva, že [2, 3, 4]:

Sústava identických bozónov (častíc s celočíselným spinom) je popísaná vždy symetrickou vlnovou funkciou a sústava identických fermiónov (častíc s poločíselným spinom) je popísaná vždy antisymetrickou vlnovou funkciou.

Toto tvrdenie treba v nerelativistickej QM považovať za nezávislý postulát (a pridať ho teda ku postulátom, ktoré sme mali v časti 1). Platí aj pre časovo závislé funkcie, nielen stacionárne. V kvantovej teórii poľa sa tieto vlastnosti vlnových funkcií dajú teoreticky dokázať. (Tam to teda nie sú postuláty, ale nejaké odvodené poznatky.) Explicitne antisymetriu vyjadríme vzťahom

$$\Psi(j, i; t) = -\Psi(i, j; t) \quad (225)$$

8.6 Pauliho princíp

Zapíšme teraz rovnicu (221) pre vlastnú sústavu operátora podrobnejšie a tak, že tam napíšeme čo najvšeobecnejšiu vlnovú funkciu, teda aj časovo závislú, aby sme videli, že Pauliho princíp platí veľmi všeobecne, nielen pre stacionárne stavy.

$$\hat{P}_{ij}\Psi(x_i, x_j; t) = \lambda\Psi(x_i, x_j; t) \quad (226)$$

Znamená to, že v tejto časti uvažujeme vlnovú funkciu buď symetrickú, alebo antisymetrickú; len také totiž môžu byť vlastné pre $\hat{P}_{ij}$. Pozri odsek 8.4. A tiež to znamená (podľa postulátu na konci predošlého odseku), že uvažujeme vlnovú funkciu sústavy identických častíc, buď bozónov alebo fermiónov. N -časticovú vlnovú funkciu $\Psi(x_i, x_j; t)$ teraz rozvineme do radu podľa nejakej úplnej sústavy vzájomne ortogonálnych funkcií takto (pozri Dodatok A.2):³²

$$\Psi(x_i, x_j; t) = \sum_{n_i} \sum_{n_j} C_{n_i n_j}(\bar{x}; t) \phi_{n_i}(x_i) \phi_{n_j}(x_j) \quad (227)$$

kde $\bar{x}$ je sada súradníc $x_1, \dots, x_N$ s vylúčením súradníc x_i, x_j . n_i, n_j sú sumačné indexy, ktoré zároveň reprezentujú kvantové čísla. Typicky sú to zložené indexy.

Napr. ak by sme vlnovou funkciou $\Psi(x_i, x_j; t)$ chceli vyjadriť stav elektrónov v atóme, tak jednočasticové bázové funkcie $\phi_{n_i}(x_i)$ by boli vlastné funkcie vodíkového hamiltoniánu, alebo podobné funkcie, a teda jednoduchá značka n_i by v skutočnosti znamenala

$$n_i \rightarrow (n_i, l_i, m_i, \nu_i)$$

kde na pravej strane $n_i \in \mathbb{N}$ je hlavné kvantové číslo, $l_i \in \{0, 1, \dots, n_i - 1\}$ je orbitálne kvantové číslo, $m_i \in \{-l_i, -l_i + 1, \dots, l_i\}$ je magnetické kvantové číslo a ν_i je spinové kvantové číslo (konvenčne máva hodnoty $\pm 1/2$ alebo ± 1 , alebo sa značí len symbolmi $+$, $-$). Spinové kvantové čísla sme prebrali v odsekoch 8.1.1 a 8.1.2.

Vyjadrenie (227) si môžeme interpretovať takto: za predpokladu, že častice s výnimkou i -tej a j -tej sa nachádzajú v miestach označených multisúradnicou $\bar{x}$, je $C_{n_i n_j}(\bar{x}; t)$ amplitúda pravdepodobnosti³³ toho, že časticu i nájdeme v stave ϕ_{n_i} a zároveň časticu j nájdeme v stave ϕ_{n_j} . Podrobnejšie a elementárnejšie vysvetlenie významu rozvoja (227) je v Dodatku A.2. Dosaďme teraz rozvoj (227) do (226); argumenty v koeficientoch $C_{n_i n_j}(\bar{x}; t)$ môžeme pre stručnosť vynechávať.

$$\hat{P}_{ij} \sum_{n_i} \sum_{n_j} C_{n_i n_j} \phi_{n_i}(x_i) \phi_{n_j}(x_j) = \lambda \sum_{n_i} \sum_{n_j} C_{n_i n_j} \phi_{n_i}(x_i) \phi_{n_j}(x_j)$$

Na ľavej strane uplatníme permutačný operátor.

$$\text{LS} = \sum_{n_i} \sum_{n_j} C_{n_i n_j} \phi_{n_i}(x_j) \phi_{n_j}(x_i)$$

V ďalšom kroku na ľavej strane premenujme sumačné indexy: $n_i \leftrightarrow n_j$ (čo je triviálna operácia, lebo na označení sumačného indexu nezáleží).

$$\text{LS} = \sum_{n_j} \sum_{n_i} C_{n_j n_i} \phi_{n_j}(x_j) \phi_{n_i}(x_i)$$

³²Aj na prednáške to bolo vysvetlené: najprv si predstavíme, že funkcia $\Psi(x_i, x_j; t)$ závisí len od jednej premennej a ostatné majú fixované hodnoty. Atď.

³³Keby sme mali v sústave len dve častice, bola by $C_{n_1 n_2}(\bar{x}; t)$ naozajstnou amplitúdou pravdepodobnosti. Keďže chceme uvažovať N -časticovú sústavu, dôkaz Pauliho princípu sme si trochu technicky a interpretačne skomplikovali, t. j. museli sme povedať, že „za predpokladu, že častice s výnimkou ...“.

Teraz dajme do rovnosti ľavú stranu s pravou. Pritom na ľavej strane zapíšeme poradie sumačných znakov $\sum$ tak, ako je na pravej; na tomto poradí výsledok nezáleží.

$$\sum_{n_i} \sum_{n_j} C_{n_j n_i} \phi_{n_j}(x_j) \phi_{n_i}(x_i) = \lambda \sum_{n_i} \sum_{n_j} C_{n_i n_j} \phi_{n_i}(x_i) \phi_{n_j}(x_j)$$

Z toho dostávame rovnicu

$$\sum_{n_i} \sum_{n_j} (C_{n_j n_i} - \lambda C_{n_i n_j}) \phi_{n_i}(x_i) \phi_{n_j}(x_j) = 0, \quad \forall x_i, x_j$$

Túto rovnicu prenásobíme zľava funkciami $\phi_{m_i}^*(x_i)$ a $\phi_{m_j}^*(x_j)$ a následne integrujeme cez priestorové premenné a sumujeme cez spinové. S využitím ortogonálnosti

$$\int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx \propto \delta_{m,n} \quad (228)$$

(cez spinovú premennú sa tam v skutočnosti sumuje, ale pre stručnosť to všetko zapisujeme symbolicky znakom integrálu) dostávame sústavu algebraických rovníc³⁴

$$C_{n_j n_i} = \lambda C_{n_i n_j} \quad (230)$$

To znamená, že aj rozvojové koeficienty $C_{n_i n_j}$ majú vlastnosť symetrie či antisymetrie. To sa dalo usúdiť už priamo z rozvoja (227).

Aká je pravdepodobnosť toho, že v čase t budú tak častica i ako aj častica j v tom istom stave ϕ_n ? Aby sme to preskúmali, pozrime sa v rozvoji (227) na koeficienty s rovnakými indexmi, teda $n_i = n_j$. Podľa (230) pre $n_i = n_j = n$ máme

$$C_{nn} = \lambda C_{nn} \quad (231)$$

Pre $\lambda = 1$ (bozóny) je to identita. Pre $\lambda = -1$ (fermióny) vychádza $C_{nn} = 0$. To znamená, že

pravdepodobnosť nájsť dva fermióny obsadzovať ten istý jednočasticový stav $\phi_n(x)$ je nulová, čo je Pauliho vylučovací princíp.

Ak napr. elektrón obiehajúci okolo jadra atómu je charakterizovaný kvantovými číslami n, l, m a ešte priemetom spinu na os z (čo sa dá chápať aj ako spinové kvantové číslo značené napr. m_s alebo ν), tak stavy tých dvoch elektrónov sa musia líšiť v aspoň jednom z týchto čísiel. (Spinové kvantové čísla boli vysvetlené v odsekoch 8.1.1 a 8.1.2.)

Ďalej už zväčša budeme hovoriť nie o všeobecnej vlnovej funkcii (ktorá môže byť napr. aj časovo závislá), ale len o stacionárnych stavoch, teda o vlastných funkciách hamiltoniánu.³⁵

8.7 Vlnová funkcia sústavy dvoch elektrónov

Najznámejšími a najčastejšími sa vyskytujúcimi reprezentantmi dvojelektrónových sústav sú atóm hélia a molekula vodíka H_2 [8]. S héliom sa stretne na **cvičení** a vypočítame energiu jeho základného stavu jednoduchou verziou variačnej metódy s jedným parametrom (pozri Dodatok D). Dostali sme alebo dostaneme výsledok – najmä energiu základného stavu – ktorý má pozoruhodnú kvantitatívnu presnosť vzhľadom na to, akú jednoduchú analyticky zvládnuteľnú metódu na to používame. V tejto časti sa zameriame na to, aby sme lepšie porozumeli *vlnovej funkcii* dvojelektrónových sústav, a nielen vlnovej funkcii základného stavu, ale aj vzbudených stavov.

³⁴Zo spomenutej ortogonálnosti jednočasticových funkcií potom vyplýva aj ortogonálnosť pre dvojčasticové:

$$\int \psi_M^*(x_i, x_j) \psi_N(x_i, x_j) dx_i dx_j \propto \delta_{MN} \quad (229)$$

pričom $\psi_M(x_i, x_j) = \phi_{m_i}(x_i) \phi_{m_j}(x_j)$, a obdobne $\psi_N(x_i, x_j)$. $M = (m_i m_j)$, $N = (n_i n_j)$ sú zložené (dvoj)indexy. Na poradí ich zložiek záleží.

³⁵Hľadanie vlastných energií a funkcií hamiltoniánu je základnou teoretickou úlohou v teórii elektrónovej štruktúry a aj v tejto prednáške.

Je vhodné dopredu povedať, že *presné vlastné vlnové funkcie žiadnej dvoj a viacelektrónovej interagujúcej sústavy nevieme analyticky vyjadriť*. Prekážku spôsobuje coulombovská interakcia elektrónov medzi sebou, ktorá je pri skúmaní elektrónovej štruktúry ťažkým problémom. Inými slovami, príslušnú Schrödingerovu rovnicu (ani bezčasovú ani časovú) nevieme pre takú sústavu presne vyriešiť. Numericky by sa však aspoň základný stav dvojelektrónovej sústavy dal nájsť s prakticky ľubovoľnou presnosťou.

Pre porozumenie elektrónovej štruktúry je potrebné aspoň kvalitatívne poznať správny analytický tvar vlnovej funkcie. Vlnovú funkciu hélia (aj podobného iónu, ale stručne hovorme len hélia) navrhujeme v tvare súčinu $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)$ vodíkových orbitálov. Tak sme to spravili **na cvičení**; pozri (D.4). Preskúmame teraz konkrétne tvary dvojelektrónových vlnových funkcií v kontexte všeobecných požiadaviek, aké má správna vlnová funkcia spĺňať.

8.7.1 Nezávislé elektróny

V prvom rade si treba uvedomiť, že faktorizovaný tvar $\varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)$ [rov. (D.4)] nemôže byť presnou vlastnou funkciou hamiltoniánu hélia (D.1). Aby sme sa o tom presvedčili, uvažujme dvojelektrónový hamiltonián, ktorý sa dá zapísať ako súčet navzájom komutujúcich jednočasticových operátorov takto:

$$\hat{H}^{\text{nez}} = \hat{h}_1(\vec{r}_1) + \hat{h}_2(\vec{r}_2) \quad (232)$$

Ide teda o súčet navzájom **nezávislých** operátorov, pretože jednotlivé premenné (súradnice) sú *separované*. Predpokladajme, že poznáme presné vlastné funkcie týchto jedoelektrónových hamiltoniánov:

$$\hat{h}_1(\vec{r})\varphi_1(\vec{r}) = \mathcal{E}_1\varphi_1(\vec{r}), \quad \hat{h}_2(\vec{r})\varphi_2(\vec{r}) = \mathcal{E}_2\varphi_2(\vec{r}) \quad (233)$$

Skonstruujme teraz faktorizovanú funkciu

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \quad (234)$$

a počítajme, čo s ňou spraví pôsobenie hamiltoniánom $\hat{H}^{\text{nez}}$:

$$\hat{H}^{\text{nez}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left[\hat{h}_1(\vec{r}_1) + \hat{h}_2(\vec{r}_2) \right] \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) = \mathcal{E}_1\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) + \mathcal{E}_2\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)$$

teda

$$\hat{H}^{\text{nez}}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (235)$$

Práve uvedený postup sa dá vo svojom slede (aj keď trochu zložitejšie) obrátiť a tým sa dá ukázať, že ak nejaká súčinová funkcia $\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)$ je (presnou) vlastnou funkciou pre nejaký hamiltonián závislý od premenných $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$, tak sa ten hamiltonián dá vyjadriť ako súčet typu $\hat{h}_1(\vec{r}_1) + \hat{h}_2(\vec{r}_2)$. Takže konštatujeme:

Súčinová (faktorizovaná) vlnová funkcia (234) je (presnou) vlastnou funkciou hamiltoniánu (232) majúceho separované premenné. Energia takejto dvojčasticovej sústavy je súčtom energií jednotlivých častíc (tu elektrónov).

Dva elektróny popísané hamiltoniánom typu $\hat{h}_1(\vec{r}_1) + \hat{h}_2(\vec{r}_2)$ sú navzájom *nezávislé*, nijako sa neovplyvňujú. Súčinová vlnová funkcia však nemôže byť *presnou* vlastnou funkciou hamiltoniánu hélia, lebo ten sa nedá zapísať ako súčet typu $\hat{h}_1(\vec{r}_1) + \hat{h}_2(\vec{r}_2)$. Bráni tomu interakčný člen $\hat{W} = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, ktorý sa nedá rozložiť do separovaného tvaru. Na cvičení sme teda v skutočnosti našli (príp. ešte len nájdeme) iba presný základný stav akéhosi efektívneho hamiltoniánu tvaru

$$H^{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{r_1} - \frac{Z_{\text{eff}}}{r_2} \quad (236)$$

(v atómových jednotkách), kde Z_{eff} vyjadrený výrazom (D.44) je efektívny náboj jadra vypočítaný optimalizáciou. H^{eff} , ako vidno, je len konkrétnym príkladom separovaného zápisu $\hat{H}^{\text{nez}}$. Práve vďaka spomenutej optimalizácii sme mohli faktorizovanú vlnovú funkciu typu $\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)$ považovať za aspoň približne dobrú vlastnú funkciu hamiltoniánu hélia. Keby sme nič neoptimalizovali, tak by elektrónový obal takého hélia bol len naložením dvoch elektrónových obalov héliových katiónov He^+ na seba, bez prejavu akejkoľvek interakcie elektrónov. Keďže sme optimalizáciu spravili, elektróny v takomto modeli hélia z fyzikálneho hľadiska nie sú považované za navzájom úplne nezávislé. Ich interakcia je zahrnutá tým spôsobom, že náboj jadra v takomto modeli je (efektívne) menší,

než skutočný náboj jadra hélia. Je to efekt čiastočného tienenia poľa jadra druhým elektrónom. Matematicky však zápis vlnovej funkcie zostáva na jednoduchšej úrovni nezávislých elektrónov, čo je samozrejme veľmi praktické. Využíva sa to v metódach stredného poľa, kde sa elektrón pohybuje akoby bez interakcie s ostatnými elektrónmi v ustrednenom poli jadier plus tých ostatných elektrónov. V kontexte elektrónovej štruktúry sú to Hartreeho metóda a aj Hartreeho-Fockova metóda, o ktorých si povieme neskôr.

8.7.2 Antisymetria vlnovej funkcie

V časti (8.5) sme sa naučili, že vlnová funkcia sústavy identických fermiónov musí byť antisymetrická pri zámene súradníc ľubovoľných dvoch fermiónov, čiže musí zmeniť znamienko. Súčinová vlnová funkcia, ktorú sme použili pre atóm hélia, takou očividne nie je. Pre základný stav hélia sme použili $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ (teda oba elektróny obsadzujú rovnaký atómový orbitál). Takáto funkcia je symetrická, a preto ju teraz označíme $\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2) \quad (237)$$

Ako sa vyrovnáme s problémom, že nie je antisymetrická? Uvedomíme si, že v tejto vlnovej funkcii sme neuvažovali žiaden spin. Úplný zápis vlnovej funkcie musí zahŕňať aj spin; na to používame spinové súradnice. Až takáto úplná (celková) vlnová funkcia musí byť antisymetrická. Okrem tejto vlastnosti chceme, aby vyjadrovala to, že dva elektróny (napr. v atóme hélia alebo v molekule H_2) obsadzujú také isté priestorové orbitály, ale líšia sa svojimi spinmi.

Ak celkovú vlnovú funkciu zapíšeme v tvare

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) \quad (238)$$

kde $\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$ je nejaká antisymetrická funkcia spinových súradníc, tak aj súčin (238) bude antisymetrickou funkciou. Aj bez *hlbšieho zdôvodňovania* (spravíme neskôr) je nateraz prijateľné, že antisymetrická spinová vlnová funkcia sa dá vyjadriť takto:

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)] \quad (239)$$

kde $\chi_+(\sigma)$ a $\chi_-(\sigma)$ sú jednočasticové spinové vlnové funkcie označujúce stavy so spinom „hore“ a „dole“ [pozri (212)]:

$$\chi_+(\sigma) = \begin{cases} 1, & \sigma = +1 \\ 0, & \sigma = -1 \end{cases} \quad \chi_-(\sigma) = \begin{cases} 0, & \sigma = +1 \\ 1, & \sigma = -1 \end{cases} \quad (240)$$

Násobiaca konštanta $1/\sqrt{2}$ je vo vlnovej funkcii kvôli správne normovaniu:

$$\langle \chi_A | \chi_A \rangle = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \chi_A^*(\sigma_1, \sigma_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = 1$$

Takto sme teda vyriešili problém s tým, že čisto priestorová (t. j. orbitálna) vlnová funkcia hélia, ako sme ju navrhli formulou (237), nespĺňala požiadavku antisymetrie. Celková vlnová funkcia (238) sa nedá vyjadriť ako súčin dvoch funkcií, z ktorých jedna by závisela len od súradníc prvého elektrónu a druhá len od súradníc druhého. Vďaka tvaru (237) môžeme povedať, že v stave (238) oba elektróny obsadzujú taký istý priestorový orbitál, ale líšia sa priemetmi svojich spinov na os z . Tým je splnený aj Pauliho princíp, ktorý hovorí, že dva elektróny nemôžu obsadzovať ten istý jednočasticový stav. Tie naše sa líšia aspoň spinmi, čo stačí na splnenie Pauliho princípu.

Je potrebné si uvedomiť, že vlastnými funkciami hamiltoniánu $\hat{H}^{nez}$ [rov. (232)] (a aj ďalších hamiltoniánov, pozri ďalej) sú aj také funkcie, ktoré nespĺňajú princíp antisymetrie. Napr. matematicky správnou vlastnou funkciou je aj (čisto priestorovo závislá) funkcia (234), ktorá nie je ani symetrická, ani antisymetrická. Keď by sme ju vynásobili akoukoľvek spinovo závislou funkciou, stále by aj takáto celková vlnová funkcia bola matematicky správnou vlastnou funkciou hamiltoniánu (232). V časti 8.5 sme sa však naučili, že správna celková (orbitálno-spinová) vlnová funkcia sústavy elektrónov musí byť antisymetrická. Z množstva matematicky správnych vlastných funkcií hamiltoniánu sú teda fyzikálne významné (správne) len také, ktoré spĺňajú požiadavku antisymetrie.

8.7.3 Klasifikácia hladín v atóme hélia

Ku koncu predošlého odseku sme vyslovili tvrdenie v zmysle, že nech je spinová časť celkovej vlnovej funkcie akákoľvek, celková vlnová funkcia aj tak bude matematicky správnou vlastnou funkciou hamiltoniánu $\hat{H}^{\text{nez}}$ [rov. (232)], samozrejme za predpokladu, že priestorová časť $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ je matematicky správna. A platí to nielen pre $\hat{H}^{\text{nez}}$; zoberme si presný nerelativistický hamiltonián atómu hélia alebo jemu podobného iónu (stručne len hélia):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (241)$$

Nech niektorá jeho presná čisto priestorová vlastná funkcia je $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

(Samozrejme, toto nie je súčinová funkcia.) Zapišme celkovú vlnovú funkciu takto:

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (242)$$

Ψ je vlastnou funkciou $\hat{H}$ s akoukoľvek $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$, lebo nerelativistický hamiltonián hélia [rov. (241)] nezávisí od spinových premenných. Takýto hamiltonián (a akýkoľvek iný nezávislý od spinových premenných) nijako na čisto spinovú funkciu χ nepôsobí. Aby sme sa o tom explicitne presvedčili, počítajme to takto:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \hat{H}[\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2)] = \chi(\sigma_1, \sigma_2) \hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$$

čiže $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$ je ozaj tou vlastnou funkciou.

A ak by $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ bola iba približnou čisto priestorovou vlastnou funkciou $\hat{H}$, tak $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$ by bola približnou celkovou vlastnou funkciou.

Nezávislosť hamiltoniánu od spinových súradníc však znamená aj to, že takýto hamiltonián komutuje s akýmkoľvek spinovým operátorom. Uvedomme si, že to platí nielen pre zjednodušený hamiltonián $\hat{H}^{\text{nez}}$ [rov. (232)], ale napr. aj pre presný nerelativistický hamiltonián hélia $\hat{H}$ [rov. (241)], obsahujúci člen s elektrón-elektrónovou interakciou. Napr. platí

$$[\hat{H}, \hat{S}_z] = [\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 \quad (243)$$

kde

$$\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2 \quad (244)$$

je operátor celkového spinového momentu hybnosti (MH) dvojelektrónovej sústavy a

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_x)^2 + (\hat{S}_y)^2 + (\hat{S}_z)^2 \quad (245)$$

je definícia operátora štvorca celkového spinového MH tej sústavy. Jednoduchým explicitným výpočtom sa dá presvedčiť, že tento operátor má aj vyjadrenie

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 \quad (246)$$

čo aj intuitívne očakávame. Ako sme sa už na predošlých prednáškach presvedčili, z operátorov MH je dôležitá najmä dvojica popisujúca priemet na os z a štvorec veľkosti MH. Preto je v súlade s (243) vhodné a praktické konštruovať vlastné funkcie spinovo nezávislého hamiltoniánu tak, aby boli zároveň aj vlastnými funkciami operátorov $\hat{S}_z$ a $\hat{S}^2$.³⁶

³⁶A to nie je všetko, lebo správne vlastné funkcie musia byť aj vlastnými funkciami operátora výmeny častíc, pozri (217) a koniec príslušného odseku. Okrem toho spinovo nezávislý hamiltonián atómu komutuje aj s operátormi celkového orbitálneho momentu hybnosti, čo pre hélium sú karteziánske zložky operátora

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{\ell}}_1 + \hat{\vec{\ell}}_2$$

a ešte aj dôležitý operátor $\hat{L}^2$. Preto správna a prakticky vyjadrená vlastná funkcia spinovo nezávislého hamiltoniánu má byť zároveň ešte aj vlastnou funkciou operátorov $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$. S tým sme našťastie už aspoň pre prípad atómu vodíka oboznámení, ale vidíme, že veci sa komplikujú. Ešte zložitejšiu úlohu by sme mali, keby sme do hamiltoniánu zahrnuli aj spinovo-orbitálnu interakciu, teda že hamiltonián by závisel aj od spinových súradníc. Tam by vo všeobecnosti hamiltonián atómu komutoval s celkovým momentom hybnosti $\hat{J} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$ a s jeho štvorcom $\hat{J}^2$, ale nie s orbitálnym či spinovým momentom zvlášť. Ku komutácii s $\hat{J}_z$ a $\hat{J}^2$ sa ešte vrátíme, lebo toto platí pre atóm všeobecne. Tieto úlohy sa ľahšie študujú pomocou skúmania invariantnosti hamiltoniánu voči rôznym rotáciám v orbitálnom a spinovom priestore [2]. Operátory momentov hybnosti sú zároveň aj operátormi vyjadrujúcimi rotácie v orbitálnom či spinovom priestore. Týmto sa však nemáme čas zaoberať.

Overme teda, či vlnová funkcia $\Psi = \psi_S \chi_A$ [rov. (238)], zahrňajúca anisymetrickú spinovú funkciu (239), je vlastnou funkciou operátorov $\hat{S}_z$ a $\hat{S}^2$. (Teraz nastupuje to „hlbšie zdôvodňovanie“, ktoré sme spomenuli v odseku 8.7.2, ale sme ho vynechali.) Orbitálna časť vlnovej funkcie v tomto overovaní nič nepokazí, lebo neobsahuje spinové stupne voľnosti (spinové súradnice) a spinový operátor cez ňu jednoducho „prehodíme“, ako uvidíme nižšie. Počítajme najprv

$$\hat{S}_z \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) \equiv \hat{S}_z \Psi(1, 2) = \hat{S}_z [\psi_S(1, 2) \chi_A(1, 2)] = [\text{prehodíme}] = \psi_S(1, 2) \hat{S}_z \chi_A(1, 2)$$

Ak by platilo (ešte sme to neoverili), že $\hat{S}_z \chi_A(1, 2) = \lambda \chi_A(1, 2)$, tak by sme dostali $\hat{S}_z \Psi(1, 2) = \lambda \Psi(1, 2)$, čiže funkcia Ψ by bola vlastnou funkciou operátora $\hat{S}_z$, a to *bez ohľadu na to, aký je tvar čisto orbitálnej funkcie* ψ_S . Stačí teda overiť, či spinová funkcia $\chi_A(1, 2)$ je vlastnou funkciou operátora $\hat{S}_z$. Ak je, tak potom aj celá vlnová funkcia $\Psi(1, 2)$ ňou je. Tak overujme:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \chi_A(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}) [\chi_+(1) \chi_-(2) - \chi_-(1) \chi_+(2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[\frac{\hbar}{2} \chi_+(1) \chi_-(2) - \frac{\hbar}{2} \chi_+(1) \chi_-(2) \right] - \left[-\frac{\hbar}{2} \chi_-(1) \chi_+(2) + \frac{\hbar}{2} \chi_-(1) \chi_+(2) \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (247)$$

Dvojelektrónová spinová funkcia $\chi_A(1, 2)$ teda naozaj je vlastnou funkciou operátora súčtového spinu a príslušná vlastná hodnota je 0, čiže príslušný dvojčasticový stav vykazuje nulový priemet celkového spinu do osi z . Je však ešte potrebné preveriť, či táto funkcia je aj vlastnou funkciou operátora $\hat{S}^2$. Kvôli tomu si tento operátor vyjadríme v tvare

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + (\hat{S}_z)^2 - \hbar \hat{S}_z \quad (248)$$

čo sme odvodili pre všeobecný moment hybnosti na cvičení; pozri formulu (57a). Využijeme aj jednu z rovností (69) vyjadrujúce pôsobenie zvyšovacích a znižovacích operátorov na vlastné stavy momentov hybnosti. Tak môžeme počítať:

$$\hat{S}^2 \chi_A(1, 2) = \hat{S}_+ \hat{S}_- \chi_A + \hat{S}_z \underbrace{\hat{S}_z \chi_A}_0 - \hbar \underbrace{\hat{S}_z \chi_A}_0$$

Potrebuje teda spočítať

$$\hat{S}_- \chi_A = (\hat{s}_{1-} + \hat{s}_{2-}) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1) \chi_-(2) - \chi_-(1) \chi_+(2)]$$

Uvedomíme si, že $\hat{s}_{1-}$ pôsobí len na funkcie so spinovou súradnicou elektrónu 1 [čiže na $\chi_+(1)$, $\chi_-(1)$] a obdobne $\hat{s}_{2-}$ zasa len na elektrón 2. Roznásobíme, využijeme spomínanú formulu (69b) pre $j = 1/2$ a m buď $+1/2$ alebo $-1/2$. Po pár riadkoch dostaneme

$$\hat{S}_- \chi_A = 0$$

a teda platí

$$\hat{S}^2 \chi_A(1, 2) = 0 \quad (249)$$

To znamená, že spinová vlnová funkcia $\chi_A(1, 2)$ [a tým pádom aj celá vlnová funkcia $\Psi(1, 2)$] je aj vlastnou funkciou operátora $\hat{S}^2$, pričom vlastnou hodnotou je opäť nula.

Antisymetrická dvojelektrónová spinová vlnová funkcia [rov. (239)] teda reprezentuje dvojicu elektrónov s nulovým priemetom súčtového spinu do osi z (a aj do ľubovoľnej inej osi) a aj s nulovým celkovým spinom (teda s nulovou vlastnou hodnotou operátora $\hat{S}^2$).

Štandardne sa pre spinové vlnové funkcie používa značenie

$$\chi_{S_z}^S \quad (250)$$

kde horný index znamená hodnotu S v rovnici

$$\hat{S}^2 \chi_{S_z}^S = \hbar^2 S(S+1) \chi_{S_z}^S \quad (251)$$

a dolný index zasa znamená hodnotu S_z v rovnici

$$\hat{S}_z \chi_{S_z}^S = \hbar S_z \chi_{S_z}^S \quad (252)$$

[Pozri napr. rovnice (68), v ktorých sme pre kompaktnosť vynechávali $\hbar$.] Z indexov S a S_z teda vieme, akým vlastným hodnotám operátorov $\hat{S}^2$ a $\hat{S}_z$ tá ich spoločná vlastná funkcia zodpovedá, čiže poznáme všetko o celkovom spine sústavy.

Singlet: $S = 0, S_z = 0$. Spinovú funkciu (239) teda zapíšeme

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)] \quad (253)$$

Nazýva sa *singlet*. Sústava v singletnom stave (napr. atóm He) má protibežné spiny elektrónov a celkový spin 0.

Triplet: $S = 1, S_z \in \{-1, 0, +1\}$. Z teórie v časti 4.5 vieme, že zrejme budú existovať aj spinové funkcie s nenulovým spinom. (Stále máme na mysli dvojelektrónovú sústavu.) Sú to funkcie [2, 3]

$$\chi_1^1 = \chi_+(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2) \quad (254a)$$

$$\chi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) + \chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)] \quad (254b)$$

$$\chi_{-1}^1 = \chi_-(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) \quad (254c)$$

a spolu sa nazývajú *triplet*. Tento názov pochádza z toho, že ak je atóm v tripletnom stave vložený do vonkajšieho magnetického poľa, tak príslušná energetická hladina (ktorá by inak bola degenerovaná, pokiaľ zanedbáme iné, veľmi slabé, efekty) sa rozštiepi na tri podhladiny. Ak je atóm v singletnom stave, tak také rozštiepenie nenastane. V tomto dokumente neuvádzame výpočty overujúce, že (254) sú naozaj vlastnými funkciami operátorov $\hat{S}_z$ a $\hat{S}^2$, ale mali sme to naznačené a výpočty tohoto druhu sme už pár krát robili a treba ich vedieť spraviť. Postup pre χ_1^1 je priamočiary a podobný na ten vyššie pre $\chi_0^0 = \chi_A$ a navyše kratší. Vektory χ_0^1 a χ_{-1}^1 potom môžeme odvodiť použitím znižovacieho operátora $\hat{S}_-$, teda pomocou formuly (69b). Alebo ich môžeme priamo overiť tak, ako sme overili χ_A . Pripomeňme, že v značení pomocou Diracových ket-vektorov sa zložky tripletu zapisujú

$$|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle \quad (255)$$

Všimnime si, že všetky tri funkcie tripletu sú symetrické. To znamená, že ak z nich chceme vytvoriť celkovú vlnovú funkciu, tak jej orbitálna časť musí byť antisymetrická.

Sústava v hociktorom tripletnom stave má veľkosť celkového spinu popísanú kvantovým číslom $S = 1$. V stave χ_1^1 je aj $S_z = 1$, čo znamená, že oba elektróny majú priemety spinov na os z rovné $+1/2$. Povieme, že spiny sú paralelné a súhlasne orientované, čo je taká nepresná slovná charakteristika. V stave χ_{-1}^1 sú spiny tiež takéto, ale s hodnotami $s_z = -1/2$. (Malými písmenami tu značíme symboly charakterizujúce jednu časticu, veľkými celú sústavu.) V stave χ_0^1 sú priemety spinov na os z navzájom opačné, ale veľkosť celkového spinu je stále určená hodnotou $S = 1$, teda jeho 2. mocnina je $\hbar^2 S(S+1) = 2\hbar^2$.

Názorná predstava je taká, že šípka vektora spinového MH má pre každý stav z tripletu $\chi_{S_z}^1$ rovnakú dĺžku [jej druhá mocnina je $1(1+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$] danú číslom $S = 1$. Pritom v prípade $S_z = 1$ je ten vektor orientovaný v kladnom smere osi z . V prípade $S_z = -1$ je orientovaný v zápornom smere osi z a v prípade $S_z = 0$ kolmo na os z . Keď by sme sa napr. na stav χ_1^1 pozreli z hľadiska inak orientovanej súradnicovej sústavy, museli by sme ho v tejto novej sústave zapísať napr. ako χ_{-1}^1 (to jedine ak by sme novú os z mali presne opačne natočenú), ale vo všeobecnosti by sme ho museli zapísať ako lineárnu kombináciu všetkých troch zložiek, teda $\chi'^1 = \sum_{S_z=-1}^1 \chi_{S_z}^1$. Samozrejme, aj v tejto inej súradnicovej sústave by to bol tripletný stav, ale vo všeobecnosti, pri pohľade z tej druhej súradnicovej sústavy, by nemal ostrú hodnotu S_z . Vidíme aj, že tie tri vektory tripletu sú navzájom rovnocenné; hovoríme aj, že pri otáčaní súradnicovej sústavy sa transformujú medzi sebou.

A prečo nie je „dĺžka šípky“ spinového MH v tripletnom stave rovná (v jednotkách $\hbar$) hodnote $1/2 + 1/2 = 1$? Však ide o dva elektróny, ktoré keď súhlasne natočia svoje spinové MH, mali by sme dostať $1/2 + 1/2 = 1$. Je to kvôli kvantovomechanickej neurčitosti. „Dĺžka šípky“, praktickejšie jej druhá mocnina, je síce určená operátorom $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$. Je to QM stredná hodnota tohoto operátora v danom stave; stručne $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Ale keďže karteziánske zložky $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ medzi sebou nekomutujú, nedajú sa súčasne nájsť ostré hodnoty S_x, S_y, S_z a nedá sa teda ani klasickým spôsobom určiť štvorec „dĺžky šípky“ ako $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$. Pre stav χ_1^1 je $S_z = 1$ a domnievali by sme sa, že potom ešte treba zobrať $S_x = S_y = 0$ a určiť tak štvorec dĺžky šípky; vyšiel by 1, čo je zle, lebo správna hodnota pre tripletný stav je $S(S+1) = 2$. Hodnota 2 je zároveň aj strednou QM hodnotou tohoto operátora v hociktorom tripletnom stave: $\langle \chi_{S_z}^1 | \hat{S}^2 | \chi_{S_z}^1 \rangle = 2$ (v jedn. $\hbar^2$).

Vyššie spinové multiplety pre atóm hélia neexistujú, pretože dva elektróny nevyprodukujú celkový spin vyšší než 1. Na to by sme potrebovali sústavu s viacerými elektrónmi, napr. aspoň atóm lítia.

Ktorákoľvek funkcia z tripletu je ortogonálna ku singletnej funkcii:

$$\langle \chi_{S_z}^1 | \chi_0^0 \rangle = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \chi_{S_z}^{1*}(\sigma_1, \sigma_2) \chi_0^0(\sigma_1, \sigma_2) = 0 \quad (256)$$

Dá sa to ľahko overiť a všeobecne to vyplýva z toho, že sú to vlastné funkcie prislúchajúce dvom rôznym vlastným hodnotám hermitovského operátora, konkrétne $\hat{S}^2$. A aj jednotlivé zložky tripletu sú navzájom ortogonálne:

$$\langle \chi_{S_z}^1 | \chi_{S'_z}^1 \rangle = \delta_{S_z, S'_z} \quad (257)$$

Iné multiplety. Hélium aj iné dvojelektrónové sústavy teda umožňujú len existenciu singletných a tripletných spinových stavov elektrónového obalu, teda stavov s celkovými elektrónovými spinmi S buď 0 alebo 1. Jednoelektrónová sústava, ako napr. atóm vodíka, má zasa celkový elektrónový spin S rovný vždy $1/2$, čo umožňuje dva rôzne priemety spinu na os z (dve rôzne hodnoty S_z), a túto dvojicu spinových stavov nazývame v angličtine aj v iných jazykoch **doublet** (čítaj dablet). Pre lítium ($N = 3$) by sme mali aj stavy s $S = 3/2$, čo dáva počet rôznych priemetov na os z $2S + 1 = 4$, a takáto štvorica spinových stavov sa v odbornej literatúre nazýva **quartet**. Pre vyššie multiplety sa pri štúdiu elektrónovej štruktúry (ale aj u NMR) často stretávame aj s názvami **quintet** a **sextet**, popr. aj ďalšími.

9 Hartreeho-Fockovo priblíženie

Pre N -elektrónovú sústavu má úplný nerelativistický hamiltonián plus príspevok od spinových členov tvar³⁷

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \hat{H}^{\text{spin}} \quad (258)$$

pričom čiarka pri sume cez i, j znamená, že sa vynechávajú prípady $i = j$. Člen s operátormi $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$ predstavuje elektrostatickú interakciu i -teho elektrónu s daným vonkajším (*externým*) potenciálom, ktorý je súčtom coulombovských potenciálov od jednotlivých jadier a okrem toho môže obsahovať aj prípadný príspevok z iných zdrojov (napr. pole kondenzátora, do ktorého môže byť molekula vložená).³⁸

$$\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) = - \sum_I \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + \hat{v}_{\text{ost}}(\vec{r}) \quad (259)$$

kde I indexuje jednotlivé jadrá molekuly alebo kryštálu, o ktorých predpokladáme, že sú nehybné (čo je často dobré priblíženie) a nachádzajú sa v miestach $\vec{R}_I$. Náboje jadier sú $Z_I e$. Aj keby sa jadrá pomaly hýbali, náš popis pomocou bezčasovej SchR by bol zvyčajne vyhovujúci, lebo pri pomalom pohybe sa elektrónová štruktúra stíha prispôbovať okamžitej polohe jadier. Zanedbanie kinetickej energie jadier sa nazýva *Bornovo-Oppenheimerovo priblíženie*. Do hamiltoniánu (258) sme nezahrnuli coulombovskú energiu jadier medzi sebou, teda člen

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (260)$$

Pri nemenných polohách jadier tento člen predstavuje len konštantný posun v celkovej energii sústavy a jeho započítanie by teda bolo triviálne. Nebudeme ho teda písať. Bolo by ho však potrebné zahrnúť aspoň v prípadoch,

³⁷Existencia spinu vyplýva z relativistickej teórie. My relativistickú teóriu neštudujeme, ale keďže potrebujeme do popisu zahrnúť aj spin, dodali sme ho do teórie „rukou“ (postulovali sme ho v kapitole 7 na základe známych experimentálnych faktov a aj toho, čo sme sa o momente hybnosti naučili už skôr v časti 4.5).

³⁸Vonkajším poľom, v ktorom sa elektrón nachádza, sa teda v tomto kontexte rozumie elektrostatické pole vytvárané jadrmi prípadnými ďalšími vonkajšími zdrojmi.

keď by sme študovali napr. závislosť energie základného stavu molekuly od polôh jadier, vibračné frekvencie a pod. Vonkajšie magnetické pole do hamiltoniánu (258) nie je zahrnuté.

Úlohou je nájsť riešenie problému

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (261)$$

a to aspoň základný stav. Pre Hamiltonián (258) nevieme nájsť presné riešenie tejto rovnice najmä kvôli členu s elektrón-elektrónovou repulziou. Hartreeho a najmä Hartreeho-Fockova (HF) metóda umožňujú nájsť aspoň približné riešenie.

9.1 Motivácia pre ďalší postup

Úloha nájsť vlastné stavy hamiltoniánu (258) by sa veľmi zjednodušila, ak by sme tento hamiltonián dokázali nahradiť efektívnym hamiltoniánom tvaru

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (262)$$

ktorý je súčtom jednočasticových členov. Tento tvar implikuje, akoby jednotlivé elektróny medzi sebou neinteragovali, a preto takému hamiltoniánu často stručne hovoríme „neinteragujúci hamiltonián“. V skutočnosti takýto alebo formálne podobný Hamiltonián môže zahŕňať aspoň nepriamu interakciu medzi elektrónmi, ako uvidíme neskôr. Pre väčšiu všeobecnosť teraz ešte uvažujeme aj možnú závislosť hamiltoniánu od spinu, i keď neskôr od nej upustíme; v tradičných výkladoch Hartreeho metódy (HM) a Hartreeho-Fockovej metódy (HFM) sa spin v hamiltoniáne nezvykne vyskytovať. Jeho zahrnutie by však nepredstavovalo obťaž. Priestorové a spinové súradnice budeme označovať rôznymi spôsobmi, podľa toho, kde ktorý sa hodí: $(\vec{r}_i, \sigma_i) \equiv (x_i) \equiv (i)$.

Predpokladajme, že poznáme riešenia pre každý z efektívnych jednočasticových hamiltoniánov:

$$\hat{h}_i^{\text{eff}}\phi_i(i) = \mathcal{E}_i\phi_i(i) \quad (263)$$

(Pretože je to jednočasticový problém, jeho riešenia by povedzme nebolo ťažké nájsť aspoň numericky.) Potom sa dá ľahko ukázať, že riešením pre celkový hamiltonián (262) je súčinová funkcia

$$\Psi_{\text{HP}}(1, 2, \dots, N) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (264)$$

teda že

$$H^{\text{eff}}\Psi_{\text{HP}} = E\Psi_{\text{HP}} \quad (265)$$

pričom vlastná energia je súčtom energií jednotlivých elektrónov:³⁹

$$E = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i \quad (266)$$

Vlnová funkcia tvaru (264) sa nazýva **Hartreeho súčin**.

9.2 Antisymetrizácia vlnovej funkcie

Vlnová funkcia tvaru (264) síce môže byť aj presným riešením pre efektívny hamiltonián (262), ale fyzikálne nie je vyhovujúca, lebo nie je antisymetrická. Nie je dokonca ani symetrická, teda vôbec nerešpektuje nerozlíšiteľnosť elektrónov. (Symetrickou by však bola aspoň vtedy, ak by sme za $\phi_1, \dots, \phi_N$ zvolili funkcie rovnakého tvaru.) Ukážeme si, ako z nej vyrobíme antisymetrickú funkciu.

$N = 2$.

$$\phi_1(1) \phi_2(2) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_1(2) \phi_2(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} = \Psi(1, 2) \quad (267)$$

³⁹V HF metóde to bude o niečo zložitejšie.

$N = 3$. Tu je to zložitejšie, preto si najprv ukážeme, ako z Hartreeho súčiny vyrobíme symetrickú funkciu a až potom antisymetrickú. Z trojice 1, 2, 3 reprezentujúcej súradnice elektrónov vytvárame všetky možné permutácie (fyzikálne reprezentujúce vzájomné zámenny elektrónov):

$$123 \quad 132 \quad 231 \quad 213 \quad 312 \quad 321 \quad (268)$$

Symetrizovanú vlnovú funkciu zapíšeme

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{sym}} = \mathcal{N} [& \phi_1(\mathbf{1}) \phi_2(\mathbf{2}) \phi_3(\mathbf{3}) + \phi_1(\mathbf{1}) \phi_2(\mathbf{3}) \phi_3(\mathbf{2}) + \\ & + \phi_1(\mathbf{2}) \phi_2(\mathbf{3}) \phi_3(\mathbf{1}) + \phi_1(\mathbf{2}) \phi_2(\mathbf{1}) \phi_3(\mathbf{3}) + \\ & + \phi_1(\mathbf{3}) \phi_2(\mathbf{1}) \phi_3(\mathbf{2}) + \phi_1(\mathbf{3}) \phi_2(\mathbf{2}) \phi_3(\mathbf{1})] \end{aligned} \quad (269)$$

kde $\mathcal{N}$ je normovacia konštanta taká, aby vyšlo $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Ľahko sa dá presvedčiť, že antisymetrickou bude funkcia podobná na posledne zapísanú, ale tak, že pri každej nepárnej permutácii bude zmenené znamienko člena:⁴⁰

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} [& \phi_1(\mathbf{1}) \phi_2(\mathbf{2}) \phi_3(\mathbf{3}) - \phi_1(\mathbf{1}) \phi_2(\mathbf{3}) \phi_3(\mathbf{2}) + \\ & + \phi_1(\mathbf{2}) \phi_2(\mathbf{3}) \phi_3(\mathbf{1}) - \phi_1(\mathbf{2}) \phi_2(\mathbf{1}) \phi_3(\mathbf{3}) + \\ & + \phi_1(\mathbf{3}) \phi_2(\mathbf{1}) \phi_3(\mathbf{2}) - \phi_1(\mathbf{3}) \phi_2(\mathbf{2}) \phi_3(\mathbf{1})] \end{aligned} \quad (270)$$

Napr. permutácia 123 je nultá, čiže párna. Permutácia 321 vznikne jedným prehodením poradia elektrónov 1 a 3 oproti pôvodne definovanému poradiu (123), takže je nepárna. Permutáciu 312 dostaneme z pôvodného poradia až dvomi po sebe idúcimi elementárnymi prehodeniami, takže je to párna permutácia. Popr. až štyrmi prehodeniami, ale to je tiež párne číslo. Opäť sa dá ľahko, aj keď trochu zdĺhavejšie, presvedčiť, že aj antisymetrickú trojelektrónovú funkciu (270) vieme zapísať ako determinant:

$$\Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) \\ \phi_1(3) & \phi_2(3) & \phi_3(3) \end{vmatrix} \quad (271)$$

Všeobecné N . Permutácií N čísiel je $N!$. Antisymetrickú funkciu vyrobíme z Hartreeho súčiny (264) ako lineárnu kombináciu $N!$ členov, čo zapíšeme takto:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!-1} (-1)^p \phi_1(1p) \phi_2(2p) \dots \phi_N(Np) \quad (272)$$

Symboly $1p, \dots, Np$ sú čísla získané p -tou permutáciou pôvodného poradia 1, ..., N . Nultá permutácia predstavuje pôvodné poradie. Na poradí ostatných permutácií nezáleží. Dôležitá je len parita permutácie (či je párna alebo nepárna), a parita nezáleží od zvoleného poradia. Pre ilustráciu, napr. pre $N = 4$ v stručnom symbolickom značení bude

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} (& 1234 - 1243 + 1342 - 1324 + 1423 - 1432 + \\ & + 2143 - 2134 + 2314 - 2341 + 2431 - 2413 + \\ & + 3124 - 3142 + 3241 - 3214 + 3412 - 3421 + \\ & + 4132 - 4123 + 4213 - 4231 + 4321 - 4312) \end{aligned}$$

Pod pojmom **permutácia** v týchto poznámkach myslíme buď celú usporiadanú N -ticu čísiel, alebo len elementárne prehodenie dvojice čísiel, ktorým danú N -ticu získame; konkrétny význam treba vyrozumiť z kontextu. Takú istú výslednú antisymetrickú vlnovú funkciu, ako je (272), však dostaneme aj vtedy, keď budeme vymieňať indexy vlnových funkcií a poradie súradníc necháme pôvodné:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!-1} (-1)^p \phi_{1p}(1) \phi_{2p}(2) \dots \phi_{Np}(N) \quad (273)$$

⁴⁰Rovnocennou alternatívou by bolo zmeniť znamienko pri každej párnej permutácii.

Vlnovú funkciu (273) vieme opäť zapísať aj determinantom, ako sa to učí v algebre:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (274)$$

Takto zapísaná vlnová funkcia sa nazýva **Slaterov determinant**. Z algebry je známa vlastnosť determinantov, že ak vymeníme dva riadky, zmení sa znamienko determinantu.⁴¹ Výmena dvoch riadkov, ako vidno, fyzikálne zodpovedá výmene dvoch elektrónov. Preto Slaterov determinant naozaj zabezpečuje, že vlnová funkcia pri výmene hociktorých dvoch elektrónov zmení znamienko na opačné.

Aby sme nemuseli zakaždým vypisovať zdĺhavé formuly typu (273) alebo (274), používame niekedy vyjadrenie

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A} [\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] \quad (276)$$

kde $\hat{A}$ je antisymetrizačný operátor. Spôsob, ako na funkciu (na Hartreeho súčin) pôsobí, je zrejmý z výkladu vyššie.

V časti 8.6 sme sa naučili, že dva elektróny nemôžu obsadzovať rovnaký jednočasticový stav. Preto napr. stav

$$\Psi(1, 2, 3) = \hat{A} [\phi(1) \phi(2) \phi(3)]$$

(v ktorom prvé dva spinorbitály sú rovnaké, teda $\phi_1 = \phi_2 = \phi$) by mal mať nulovú pravdepodobnosť realizácie. Keď sa pozrieme na vyjadrenie (270), vidíme, že v takom prípade je Ψ naozaj nulové. Táto vlastnosť je pre determinanty opäť známa aj z algebry: ak sú hociktoré dve funkcie Hartreeho súčinu rovnaké, príslušný Slaterov determinant je identicky nulový. Takto nám voľba vlnovej funkcie v tvare Slaterovho determinantu zabezpečí aj splnenie Pauliho princípu a, ako vidno, úzko to súvisí s tým, že takáto vlnová funkcia je antisymetrická.

Nakoniec si všimnime, že ak Hartreeho súčin (264) je vlastným stavom efektívneho hamiltoniánu (262),

$$H^{\text{eff}} \Psi_{\text{HP}} = E \Psi_{\text{HP}}$$

tak aj ľubovoľný stav vzniknutý niektorou permutáciou Hartreeho súčinu bude vlastnou funkciou prislúchajúcou tej istej vlastnej energii. Potom prichádzame ku poznatku, že aj príslušná antisymetrická vlnová funkcia $\Psi = \hat{A} \Psi_{\text{HP}}$ je pre tento hamiltonián vlastná a prislúcha tej istej energii E . A zhrňme naše zistenia z práve sa končiacej časti: naučili sme sa, ako z Hartreeho súčinu (264) vyrobiť vlnovú funkciu, ktorá bude mať správnu permutačnú symetriu.

9.3 Hartreeho-Fockova metóda self-konzistentného poľa

Zadanie úlohy. Máme nájsť približný základný stav N -elektrónovej sústavy popísanej hamiltoniánom

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (277)$$

kde

$$\hat{h}(i) \equiv \hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (278)$$

⁴¹Tak isto aj výmena dvoch stĺpcov. Ak však hovoríme o výmene *súradníc* elektrónov, tak pre tvar (274) je dôležitá výmena riadkov. Často sa však používa aj stĺpcovo zapísaný Slaterov determinant, teda

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (275)$$

Je identicky rovný determinantu (274). Pre determinant (275) je výmena dvoch elektrónov matematicky reprezentovaná výmenou dvoch stĺpcov. Je len vecou výberu, či používame zápis (274) alebo (275).

V tomto odseku teda budeme používať atómové jednotky. Hamiltoniánom sú definované fyzikálne parametre úlohy (polohy a náboje jadier a počet elektrónov), ktorú treba riešiť. Ako vidíme, oproti operátoru (258) uvažujeme trochu zjednodušenú úlohu, lebo zanedbávame spinovo závislé členy. To je však často vynikajúce alebo veľmi dobré priblíženie, najmä pre ľahšie atómy.⁴² Hľadanú mnohočasticovú vlastnú funkciu si tentoraz označíme Φ , nie Ψ . Máme teda riešiť úlohu $\hat{H}\Phi = E\Phi$ [rov. (261)].

Návrh riešenia. V Hartreeho-Fockovej metóde (HFM) budeme vlnovú funkciu Φ hľadať v tvare Slaterovho determinantu (274), čiže funkcia bude spĺňať požiadavku antisymetrie.⁴³ S podrobným rozpisom argumentov by bola zapísaná

$$\Phi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N).$$

Z praktických dôvodov tento determinant často píšeme nie tak, ako sa determinant zvykne, ale rozvojom (273):

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!-1} (-1)^p \phi_{1p}(1) \phi_{2p}(2) \dots \phi_{Np}(N) \quad (279)$$

Spinorbitály $\phi_1(\vec{r}, \sigma), \dots, \phi_N(\vec{r}, \sigma)$ sú pre nás základnými stavebnými blokmi pri konštrukcii mnohočasticovej vlnovej funkcie Φ . Sú to neznáme funkcie, ktoré treba určiť.

Funkcionál predstavujúci energiu pre zvolenú vlnovú funkciu (279). HFM je istou realizáciou variačnej metódy; pozri odsek 6.1. V zmysle tejto metódy potom funkciu (279) budeme považovať za pokusnú funkciu, na ktorú aplikujeme variačnú metódu. Variačnými parametrami budú jednočasticové spinorbitály⁴⁴ ϕ_i . Ak by sme zabezpečili, že menovateľ zlomku (167) vo variačnej metóde by bol rovný 1, celkovú energiu sústavy by sme mohli hľadať minimalizáciou výrazu

$$\mathcal{G} = \int \Phi^*(1, \dots, N) \hat{H} \Phi(1, \dots, N) d\tau \geq E_0 \quad (280)$$

kde $d\tau \equiv dx_1 dx_2 \dots dx_N$ znamená integrovanie cez priestorové súradnice všetkých elektrónov a aj sumovanie cez ich spinové súradnice. Pri správnom normovaní,

$$\int \Phi^*(1, \dots, N) \Phi(1, \dots, N) d\tau = 1 \quad (281)$$

bude totiž $\mathcal{G}$ predstavovať kvantovomechanickú strednú hodnotu energie sústavy nachádzajúcej sa v stave Φ . Keďže výraz $\mathcal{G}$ závisí od funkcií (máme na mysli tie ϕ_i), nazývame ho **funkcionál**. Normovanie Φ na 1 dosiahneme tým, že aj pre jednočasticové funkcie budeme požadovať ortonormovanosť spinorbitálov:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}, \sigma) \phi_j(\vec{r}, \sigma) dx \equiv \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \forall i, j \quad (282)$$

Tieto podmienky bývajú zvyčajným prvkom pri konštrukcii HF metódy [7, 8] a uľahčujú jej odvodenie. Splnenie podmienok ortonormovanosti zabezpečíme použitím Lagrangeových multiplikátorov. Preto definujeme rozšírený funkcionál

$$E_{\text{HF}} = \mathcal{G} - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (283)$$

kde λ_{ij} sú spomenuté multiplikátory. Namiesto jednoduchšieho funkcionálu (280) teda budeme minimalizovať E_{HF} . Jednočasticové funkcie ϕ_i vystupujúce v (279) sú neznáme a našou úlohou je nájsť ich tak, aby bola hodnota E_{HF}

⁴²Tým, že neuvažujeme prítomnosť spinových stupňov voľnosti v hamiltoniáne, uvažujeme čisto nerelativistický hamiltonián. Prítomnosť spinu totiž vyplýva z princípov relativistickej kvantovej elektrodynamiky. To však nebráni tomu, aby sme spinové stupne voľnosti uvažovali vo vlnových funkciách.

⁴³Len poznamenávame, že existuje aj **Hartreeho metóda** (HM). V nej sa vlnová funkcia hľadá v tvare Hartreeho súčinu. Pre elektrónovú štruktúru to nie je dostatočné, ale ako medzikrok ku HF metóde by bola HM vhodná; po jej preštudovaní by sa dala HFM zvládnuť ľahšie a lepšie jej rozumieť. Pre nedostatok času sa HM nemôžeme venovať, ale môžete si ju pozrieť v Dodatku E. Keďže sa v nej uvažuje jednoduchší tvar vlnovej funkcie, je to jednoduchšia metóda než HFM.

⁴⁴V skutočnosti aj tie budú neskôr vyjadrené ako lineárne kombinácie nejakých známych funkcií. Takže variačnými parametrami budú až príslušné koeficienty, čo je praktické.

čo najmenšia. Spinorbitály ϕ_i teda majú, aspoň formálne, úlohu variačných parametrov. Celý funkcionál (283) je praktické rozpisovať si a následne zjednodušiť takto:

$$E_{\text{HF}} = \mathcal{G} + \mathcal{L} = \mathcal{G}^{(1)} + \mathcal{G}^{(2)} + \mathcal{L} \quad (284)$$

kde

$$\mathcal{G}^{(1)} \equiv \int \Phi^*(1, \dots, N) \left[\sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \right] \Phi(1, \dots, N) dx_1 \dots dx_N \quad (285)$$

je príspevok od jednočasticových členov hamiltoniánu,

$$\mathcal{G}^{(2)} \equiv \int \Phi^*(1, \dots, N) \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(1, \dots, N) dx_1 \dots dx_N \quad (286)$$

je príspevok od dvojčasticových členov hamiltoniánu. Čiarka pri sume cez i, j znamená, že sa vynechávajú prípady $i = j$. Treťou zložkou funkcionálu E_{HF} je člen zodpovedný za ortonormovanosť spinorbitálov:

$$\mathcal{L} = - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (287)$$

Teraz do týchto troch zložiek Hartreeho-Fockovho funkcionálu E_{HF} explicitne dosadíme Slaterov determinant (279). Začneme s $\mathcal{G}^{(1)}$. Dostaneme

$$\mathcal{G}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) dx_1 \equiv \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \quad (288)$$

Aby sme sa od definície (285) dopracovali ku výslednému vyjadreniu (288), bolo potrebné najmä toto:

- Explicitne použiť antisymetrickú funkciu (279).
- Využiť ortonormovanosť spinorbitálov, vďaka ktorej zo sumy cez permutácie p' zostal nenulový len člen s $p' = p$.
- Neskôr si bolo treba v istom kroku úprav uvedomiť, že vo vzniknutej sume cez permutácie sa (pre ľubovoľné zvolené i) každý člen (každá hodnota) opakuje $(N-1)!$ krát. Preto sa následne dalo vyjadriť

$$\sum_{p=0}^{N!-1} \text{čosi} = (N-1)! \sum_{j=1}^N \text{čosi podobné, závislé od indexu } j, \text{ nezávislé od } i.$$

- Ešte stále tam zostáva suma cez i , ktorá bola naľavo od sumy cez permutácie. Táto suma cez i sa dá spočítať triviálne, lebo od indexu i tam už nič nezávisí.
- Nakoniec tam zostane sumácia len cez j . Tento sumačný index kvôli elegancii konečného výsledku preznačíme na i .

I keď Hartreeho metódu (HM) nepreberáme (ale v Dodatku E je), aspoň spomenieme, že aj v nej by sme prišli k členu tvaru (288), a to oveľa jednoduchšie, lebo v HM má vlnová funkcia len jeden člen.

Podobným, len zložitejším postupom sa teraz pustíme do vyjadrovania dvojčasticového príspevku $\mathcal{G}^{(2)}$ do celkového funkcionálu E_{HF} . Odvodenie je ešte zdĺhavejšie a naozaj náročnejšie, ale pri vhodnom zápise a dôslednosti v jednotlivých krokoch výpočtu nie je mimoriadne ťažké. Uvedieme si aspoň niekoľko najpodstatnejších záchytných bodov.

- Opäť je potrebné využiť ortonormovanosť spinorbitálov, vďaka ktorej zo sumy cez permutácie p' zostanú (pri daných i a j) len dva nenulové členy:
 - ten s $p' = p$ [ako tomu bolo aj pri odvodzovaní $\mathcal{G}^{(1)}$]
 - aj člen vzniknutý takou permutáciou p' , ktorá má oproti poradiu v permutácii p vymenené len indexy i a j ; Môžeme ju označiť p'_0 . Ak je teda permutácia p párna, tak táto p'_0 je nepárna a naopak. Čiže $p + p'_0$ je v tomto druhom nenulovom člene nepárne číslo.

- Podobne, ako pri odvodzovaní $\mathcal{G}^{(1)}$, aj tu je v istom kroku potrebné uvedomiť si, že hoci je pri ľubovoľných zvolených i, j v sumácii cez permutácie p až $N!$ príspevkov, nie všetky sú navzájom odlišné. Navzájom odlišných, nazvime ich jedinečných, je $N(N-1)/2$ príspevkov pri tom ľubovoľnom danom páre indexov i, j . Každý z tých jedinečných príspevkov sa teda opakuje $N!/[N(N-1)/2]$ krát.

Dostávame

$$\mathcal{G}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \left[\int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dx_1 dx_2 - \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) dx_1 dx_2 \right] \quad (289)$$

Dva členy (okrem toho, že sa to ešte sumuje) sme dostali kvôli antisymetrii vlnovej funkcie. Preto má druhý člen vymenené súradnice elektrónov (alebo indexy vlnových funkcií) a má opačné znamienko než prvý člen. V HM by sme dostali len ten prvý člen; pozri príp. (E.13). V značení pomocou Diracových bra a ket vektorov bude zápis stručnejší:

$$\mathcal{G}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle] \quad (290)$$

V takomto zápise si však treba pamätať, od akých premenných jednotlivé funkcie závisia a dodržiavať zavedené poradie.

Skonstruovali sme teda celý funkcionál $E_{\text{HF}} = \mathcal{G}^{(1)} + \mathcal{G}^{(2)} + \mathcal{L}$ pre výpočet energie základného stavu:

$$E_{\text{HF}}[\phi] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \geq E_0 \quad (291)$$

Jednočasticový člen. Prvý člen predstavuje sumu jednočasticových energií, čo sú kinetické energie elektrónov plus ich potenciálne energie v danom vonkajšom poli, t. j. v potenciáli $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$.

Dvojčasticový člen $+\frac{1}{2} \dots$ Aby sme spoznali fyzikálny význam druhého člena, rozpíšme si ho detailnejšie, pomocou priestorových integrálov a sčítavaní cez spinové súradnice. Na chvíľu sa pritom vrátime ku SI sústave. Spinorbitály si explicitnejšie vyjadríme vo zvyčajne faktorizovanom tvare

$$\phi_i(x) = \varphi_i(\vec{r}) \chi_i(\sigma) \quad (292)$$

kde (zvyčajné priestorové) orbitály sú ortonormované a spinové funkcie tiež,⁴⁵ pozri (212). Potom, rozmiestniac integrály, sumy a ďalšie symboly čo najpraktickejšie, dostávame

$$\begin{aligned} \text{2. člen (291)} &= \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(-e)^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \times \\ &\quad \times \underbrace{\sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_j^*(\sigma_2) \chi_i(\sigma_1) \chi_j(\sigma_2)}_1 \end{aligned} \quad (293)$$

Na druhom riadku napísaná spinová dvojsuma je rovná 1 kvôli *normovanosti* spinových funkcií; napr. pre elektrón so súradnicou σ_1 máme $\sum_{\sigma_1=\pm 1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_i(\sigma_1) = 1$ pre každý index i . Výraz

$$-e \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \rho_i(\vec{r}_1) \quad (294)$$

⁴⁵Aj keď teda by sa mohlo zdať, že tam môže byť N rôznych spinových funkcií $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$, v skutočnosti každá z nich je len buď χ_+ alebo χ_- , v inom značení χ_{+1} alebo χ_{-1} .

sa dá v kvantovo-mechanickom zmysle⁴⁶ rozumieť ako hustota elektrického náboja vytváraná elektrónom 1 v orbitáli φ_i . Úplne obdobne vidíme v (293) aj hustotu $\rho_j(\vec{r}_2)$. 2. člen rozpisu (291) sa preto dá vyjadriť takto:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle = \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho_i(\vec{r}_1) \rho_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (295)$$

Vidíme, že integrál tam vystupujúci nie je nič iné ako elektrostatická Coulombova energia interakcie dvoch nábojových rozložení s priestorovými hustotami $\rho_i(\vec{r}_1)$ a $\rho_j(\vec{r}_2)$. Teda čisto klasický príspevok, dobre známy aj zo základného kurzu fyziky! Z týchto dôvodov sa výraz (integrál)

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) > 0 \quad (296)$$

nazýva **Coulombov integrál** [8, 11] (alebo aj coulombovský). Dostali by sme ho aj v HM [príp. cf. (E.13)]. Z jeho zápisu pomocou integrálu v (295) vidno, že kvôli súhlasným znamienkam interagujúcich nábojov je naozaj kladný. Zhrňme diskusiu výrazu (295) inými slovami: predstavuje elektrón-elektrónovú elektrostatickú coulombovskú repulziu (energiu) danej N -elektrónovej sústavy.

Dvojčasticový člen $-\frac{1}{2} \dots$ Skúsme ešte podobným postupom nájsť význam tretieho člena rozpisu (291). Získame tak výsledok

$$-\frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum'_{i,j=1}^N \delta_{\chi_i \chi_j} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (297)$$

Súčiniteľ $\delta_{\chi_i \chi_j}$ sa tam objavil z príspevku spinových funkcií vďaka ich *ortogonálnosti a normovaniu*.⁴⁷ Tentoraz sa z orbitálov nedajú jednoducho dostať hustoty. Tretí člen rozpisu (291) preto nemá žiadnu jednoduchú klasickú interpretáciu. V popise sa objavil ako dôsledok antisymetrie vlnovej funkcie identických fermiónov, čo v HM nie je. Je to teda čisto neklasický príspevok. Integrál

$$K_{ij} \equiv \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle = \delta_{\chi_i \chi_j} \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_2) \geq 0 \quad (298)$$

sa nazýva **výmenný integrál** [8, 11]. Bez dôkazu sme uviedli, že pokiaľ je nenulový, tak je kladný [7], podobne ako je vždy kladný aj Coulombov integrál. V porovnaní s Coulombovým integrálom má výmenný integrál napravo od $1/r_{12}$ *vymenené indexy* i, j na spinorbitáloch.

Zarátanie antisymetrie teda vedie ku výmennému integrálu, ktorý *zniží* celkovú energiu, a preto Hartreeho-Fockova metóda dáva nižšiu, čiže lepšiu energiu základného stavu, než by dala Hartreeho metóda, v ktorej výmenné integrály nevystupujú. Používa sa aj pojem *výmenná interakcia*. Nesmie sa však mylne chápať ako nejaká fyzikálna interakcia, ale len ako istý spôsob alebo pojem, ako reprezentovať príslušný príspevok do celkovej energie sústavy popísanej jednodeterminantovou vlnovou funkciou [7].

Faktor $\delta_{\chi_i \chi_j}$ v (297) spôsobuje, že do výmennej interakcie **prispievajú len spinorbitály s rovnakými spinmi**. Výmennú interakciu a výmenný integrál ani nemá zmysel uvažovať pre elektróny či spinorbitály s rôznymi spinmi.

⁴⁶ $\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$ nie je klasická hustota, ale hustota pravdepodobnosti v zmysle 1. postulátu QM. V obdobnom zmysle je potom $-e|\varphi_i(\vec{r})|^2$ nábojová hustota.

⁴⁷ Vôbec to nie je zložitý ani ťažký dostať, len treba dôsledne postupovať:

$$\sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_j^*(\sigma_2) \chi_j(\sigma_1) \chi_i(\sigma_2) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_j(\sigma_1) \underbrace{\sum_{\sigma_2=\pm 1} \chi_j^*(\sigma_2) \chi_i(\sigma_2)}_{\delta_{\chi_j \chi_i}} = \delta_{\chi_i \chi_j} \delta_{\chi_j \chi_i} = \delta_{\chi_i \chi_j}$$

Krútenou zátvorkou označená suma je teda nenulová len vtedy, keď spinová funkcia pre spinorbitál ϕ_j je taká istá, ako spinová funkcia pre spinorbitál ϕ_i . A samozrejme, hodnota tejto sumy už nezávisí od žiadnej spinovej súradnice, je to len číslo (0 alebo 1). Zvyšnú sumu, tú cez σ_1 , vyčíslime tak isto.

Intuitívne môžeme efekt zníženia energie čiastočne pochopiť ako dôsledok *Pauliho repulzie*: dva elektróny s rovnako orientovanými spinmi sa musia líšiť čímisi iným, inak by porušovali Pauliho vylučovací princíp. Líšia sa teda svojimi priestorovými vlnovými funkciami, ktoré sú také (medzi sebou odlišné, dokonca navzájom ortogonálne), že tieto elektróny oddaľujú od seba. Tým znižujú ich coulombovskú elektrostatickú energiu a následne aj celkovú energiu sústavy. Dôsledné pochopenie zníženia energie by však muselo rátať aj s energiami elektrónov-jadrá. Preto je vyššie uvedená interpretácia nepresná.

Nakoniec pripomínáme, že aj keď je výmenná interakcia neklasickkej povahy, predsa len je odvodená od klasickej elektrostatickej interakcie, lebo aj vo výmenných integráloch je faktor $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Príslušná energia je predsa istá časť kvantovo-mechanickej strednej hodnoty operátora potenciálnej energie elektrónov.

Posledný člen funkcionálu E_{HF} – vystupuje len kvôli zabezpečeniu ortonormovanosti spinorbitálov. Ak je tá dosiahnutá, je nulový.

Podmienka $j \neq i$ vo vyššie sa nachádzajúcich dvojsomáciách už nie je nutná. Vidieť to z toho, že výrazy $\langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle$ a $\langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle$ vo funkcionáli E_{HF} sa pri $j = i$ navzájom odčítajú. Ich nefyzikálnosť teda nevádi a ak sa nám to bude hodiť, budeme uvažovať sumácie bez podmienky $j \neq i$. V tejto súvislosti sa pozrime, ako sa zmení coulombovský súčet (295), ak zarátame aj príspevky s $j = i$. Sumácie cez i, j je pre tento účel výhodné presunúť napravo za integrály a spočítať (už bez čiarky pri $\sum$)

$$\sum_{i,j=1}^N \rho_i(\vec{r}_1) \rho_j(\vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \quad (299)$$

kde

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) \quad (300)$$

je celková nábojová hustota od elektrónov. Takto navýšený coulombovský príspevok do E_{HF} sa dá teda vyjadriť

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (301)$$

V kontexte metód elektrónovej štruktúry sa táto veličina nazýva *Hartreeho energia*. Je to opäť elektrostatická interakcia nábojovej hustoty, ale tentoraz celkovej, čiže obsahuje aj nefyzikálny príspevok interakcie elektrónu samého so sebou (tzv. *self-interakcia*).

Minimalizácia funkcionálu (a energie). Chceme zistiť, pri akých funkciách ϕ_i bude funkcionál E_{HF} minimálny. Ide o niečo analogické ku hľadaniu minima funkcie, kedy sa funkcia derivuje. V minime funkcie je nulový jej úplný diferenciál. Tu však máme hľadať minimum funkcionálu. Preto budeme funkcionál E_{HF} variovať, čo znamená, že skúsime, ako sa zmení pri malej zmene funkcií ϕ_i , od ktorých závisí. Uvažujme takúto variáciu funkcií ϕ_i :

$$\boxed{\phi_i \longrightarrow \phi_i + \delta\phi_i} \quad (302)$$

Potom sa funkcionál zmení takto:

$$\boxed{E_{\text{HF}}[\phi] \longrightarrow E_{\text{HF}}[\phi + \delta\phi] = E_{\text{HF}}[\phi] + \delta E_{\text{HF}}} \quad (303)$$

a obdobne sa to dá písať aj pre jeho jednotlivé zložky $\mathcal{G}^{(1)}$, $\mathcal{G}^{(2)}$ a $\mathcal{L}$. Pre súčet jednočasticových integrálov v sume (288) teda máme

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(1)}[\phi] &\longrightarrow \mathcal{G}^{(1)}[\phi + \delta\phi] = \sum_{i=1}^N \int (\phi_i + \delta\phi_i)^* \hat{h}(i) (\phi_i + \delta\phi_i) dx = \\ &= \mathcal{G}^{(1)}[\phi] + \underbrace{\sum_{i=1}^N \int \delta\phi_i^* \hat{h}(i) \phi_i dx + \sum_{i=1}^N \int [\hat{h}(i) \phi_i]^* \delta\phi_i dx}_{\delta\mathcal{G}^{(1)}} + \end{aligned} \quad (304)$$

+ členy 2. rádu v $\delta\phi_k$, ktoré sú zanedbateľné

Všimnime si, že druhý člen v $\delta\mathcal{G}^{(1)}$ je komplexne združený (k.z.) ku prvému. Tak dostávame

$$\delta\mathcal{G}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \text{k.z.} \quad (305)$$

Aj pri počítaní s dvojčasticovými integrálmi budeme miestami kvôli stručnosti vynechávať písanie argumentov funkcií ϕ . Opäť pripomínáme, že si pritom treba pamätať, ktorá funkcia závisí od $x_i \equiv \vec{r}_i, \sigma_i$ (stručne i) a ktorá od x_j . Pre variáciu sumy dvojčasticových integrálov (289) dostávame postupom podobným než vyššie, len zložitejším, toto [pričom využijeme, že $r_{ij} = r_{ji}$ a že sumačné indexy môžeme ľubovoľne premenovať, aj vymeniť ($i \leftrightarrow j$) medzi sebou]:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{G}^{(2)} = & \sum_{i,j=1}^N ' \int \delta\phi_i^* \phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \phi_i \phi_j \, dx_1 \, dx_2 + \sum_{i,j=1}^N ' \int \phi_i^* \phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \delta\phi_i \phi_j \, dx_1 \, dx_2 \\ & - \sum_{i,j=1}^N ' \int \delta\phi_i^* \phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \phi_j \phi_i \, dx_1 \, dx_2 - \sum_{i,j=1}^N ' \int \phi_i^* \phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \delta\phi_j \phi_i \, dx_1 \, dx_2 \end{aligned} \quad (306)$$

Všimnime si, že druhý člen na každom riadku je komplexne združený k prvému. V stručnom značení túto variáciu zapíšeme takto:

$$\delta\mathcal{G}^{(2)} = \left[\sum_{i,j=1}^N ' \langle \delta\phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle + \text{k.z.} \right] - \left[\sum_{i,j=1}^N ' \langle \delta\phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle + \text{k.z.} \right] \quad (307)$$

Aby sme spočítali aj variáciu funkcionálu E_{HF} , nielen $\mathcal{G}$, zostáva ešte spočítať variáciu člena s Lagrangeovými multiplikátormi, pozri (287). Tá sa počíta ľahko a je

$$\delta\mathcal{L} = - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \text{k.z.} \quad (308)$$

Teraz už vieme napísať, čomu sa rovná variácia celého funkcionálu E_{HF} , čiže hodnota

$$\delta E_{\text{HF}} = E_{\text{HF}}[\phi + \delta\phi] - E_{\text{HF}}[\phi] = \delta\mathcal{G}^{(1)} + \delta\mathcal{G}^{(2)} + \delta\mathcal{L} \quad (309)$$

Potrebuje na to zozbierať výsledky (304), (306) a (308). Dostávame

$$\delta E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \langle \delta\phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^N ' \langle \delta\phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle - \sum_{i,j=1}^N ' \langle \delta\phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \text{k.z.} \quad (310)$$

čo si radšej prepíšeme pomocou integrálov a hneď aj vytkneme spoločné časti vľavo:

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{HF}} = & \sum_{i=1}^N \int dx_1 \delta\phi_i^*(1) \left[\right. \\ & \hat{h}(1) \phi_i(1) + \sum_{j=1}^N ' \int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_i(1) \phi_j(2) - \sum_{j=1}^N ' \int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(1) \phi_i(2) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j(1) \\ & \left. \right] + \text{k.z.} \end{aligned} \quad (311)$$

kde k.z. označuje členy komplexne združené s predošlými. Stále píšeme čiarky na sumách, teda vynechávame sumovanie cez $j = i$, i keď to už nie je nutné.

Ako sme povedali už skôr, snažíme sa hľadať, pri akých funkciách ϕ_i je funkcionál E_{HF} minimálny. Tak ako pri funkcii je v okolí jej extrému nulová prvá derivácia, čiže v prvom ráde nulová zmena, tak pri funkcionáli je v okolí jeho extrému nulová variácia. Preto kvôli nájdeniu minimalizujúcich spinorbitálov ϕ_i požadujeme

$$\delta E_{\text{HF}} = 0 \quad (312)$$

Aby toto bolo splnené pre ľubovoľné malé variácie $\delta\phi_i$,

$$\text{výraz v hranatých zátvorkách (311) musí byť nulový.} \quad (313)$$

Skôr než nulovosť výrazu v hranatých zátvorkách zapíšeme, zavedieme si dva dôležité pojmy a ich značenia, aby sme mohli vhodne zapísať integrály cez x_2 v hranatých zátvorkách v (311).

Coulombov operátor. Výraz

$$\hat{J}_j(1) = \int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(2) = \int d^3r_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_2) \quad (314)$$

nazývame *Coulombov operátor*. Jeho názov pochádza z toho, že vyjadruje (v atómových jednotkách) coulombovskú elektrostatickú energiu elektrónu nachádzajúceho sa v mieste $\vec{r}_1$ s elektrónovým oblakom, ktorý je vytváraný vlnovou funkciou ϕ_j . Z formuly (314) vidno, že je to operátor vyjadrený *reálnymi* číselnými hodnotami; je to reálna funkcia premennej $\vec{r}_1$. Coulombov operátor je teda *hermitovský*.

Výmenný operátor. Druhý člen v hranatých zátvorkách v (311) je zložitejší než prvý. Príslušný operátor definujeme len nepriamo, pomocou pôsobenia na spinorbitál. Forma tohoto operátora bude vyzeráť dosť umelo a je motivovaná tým, aby sa rovnice dali jednoducho zapísať. Hranaté zátvorky v nasledovnej definícii (to je tá zarámovaná časť) nie sú nutné, ale sú vhodné kvôli prehľadneniu.

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left[\int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_i(2) \right] \phi_j(1) = \left[\delta_{\chi_j \chi_i} \int d^3r_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_2) \right] \varphi_j(\vec{r}_1) \chi_j(\sigma_1) \quad (315)$$

Operátor $\hat{K}_j$ sa nazýva *výmenný operátor*. Jeho názov pochádza z toho, že sa nachádza v tom člene funkcionálu, ktorý vznikol výmenou súradníc dvoch elektrónov. Prítomnosť tohoto operátora pochádza z nerozlišiteľnosti elektrónov a z požiadavky antisymetrie vlnovej funkcie, a je teda neklasikkej povahy. Zároveň je to však prejav elektrostatickej interakcie, keďže v tomto operátore sa nachádza výraz r_{12}^{-1} . Aj keď sa môže zdať, že operátor $\hat{K}_j$ by mal vo svojom označení niesť aj index i funkcie, na ktorú pôsobí, nie je tomu tak.⁴⁸ $\hat{K}_j(1)$ hocikakú funkciu, na ktorú pôsobí, spracuje tak, že ju preintegruje cez x_2 a vyrobí aj funkciu $\phi_j(1)$. Je to teda operátor, ktorý *závisí od* ϕ_j , definovaným spôsobom *spracúva* hocikakú danú funkciu (napr. ϕ_i) a nie je dôvod, aby sme do označenia operátora kladli symbol funkcie, na ktorú práve pôsobí. Priamo z definícií 3 a 4 v odseku 1.2.4 vieme ľahko dokázať, že aj výmenný operátor je *hermitovský*.

Hartreeho-Fockove rovnice. Rovnosť (313) teraz vieme zapísať takto:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j(1) - \sum_{j=1}^N \hat{K}_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j(1) \quad (320)$$

⁴⁸Formálne vyjadrenie symbolu $\hat{K}_j$ závisí od i -teho spinorbitálu a preto by sa mohlo zdať, že výmenný operátor by mal dostať aj index i :

$$\hat{K}_j^{(i)}(1) = \left[\int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_i(2) \right] \frac{\phi_j(1)}{\phi_i(1)} \quad (316)$$

Pre lepšie pochopenie výmenného operátora si uvedomme, že môže pôsobiť na hocikakú funkciu, nielen na spinorbitály ϕ_i . Uvažujme najprv ľubovoľnú funkciu $\phi(x)$ vyjadriteľnú ako lineárna kombinácia našich spinorbitálov:

$$\phi(x) = \sum_{k=1}^N c_k \phi_k(x) \quad (317)$$

Potom pôsobenie výmenného operátora na $\phi(x)$ vyjadríme vďaka jeho lineárnosti takto:

$$\hat{K}_j(1)\phi(1) = \sum_{k=1}^N c_k \hat{K}_j(1)\phi_k(1) = \sum_{k=1}^N c_k \left[\int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_k(2) \right] \phi_j(1) = \left[\int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \sum_{k=1}^N c_k \phi_k(2) \right] \phi_j(1) \quad (318)$$

t. j.

$$\boxed{\hat{K}_j(1)\phi(1) = \left[\int dx_2 \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi(2) \right] \phi_j(1)} \quad (319)$$

Vidno, že nič nám nebráni rozšíriť definíciu výmenného operátora tak, aby mohol pôsobiť na hocikakú funkciu premennej x_1 , nielen na vyššie zavedenú lineárnu kombináciu (317). Pôsobenie výmenného operátora $\hat{K}_j(1)$ teda treba rozumieť tak, že vytvorí spinorbitál $\phi_j(1)$ a ešte ho vynásobí číslom $\int \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi(2) dx_2$. Toto číslo teda závisí od funkcie, na ktorú $\hat{K}_j(1)$ pôsobí.

Táto sústava rovníc sa nazýva *Hartreeho-Fockove rovnice* (HFR) [7]. Bude sa dať ešte zjednodušiť na tzv. kanonický tvar, v ktorom je $\lambda_{ij} \propto \delta_{ij}$, a teda sčítavanie na pravej strane vypadne. Člen v hranatých zátvorkách sa nazýva **Fockov operátor**:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N [\hat{\mathcal{J}}_j(1) - \hat{\mathcal{K}}_j(1)] \quad (321)$$

Ako sme už vyššie spomenuli, nie je nutné v sumách vynechávať hodnoty $j = i$. To je dôležité, lebo potom v HFR, ktoré teraz môžeme stručne zapísať

$$\hat{f}(1)\phi_i(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j(1) \quad (322)$$

na každý spinorbitál ϕ_i pôsobí jeden a ten istý Fockov operátor $\hat{f}$.⁴⁹

Nakoniec si ešte uvedomme, že Fockov operátor je *hermitovský*. Vyplýva to z toho, že $\hat{h}(1)$, $\hat{\mathcal{J}}_j(1)$ a $\hat{\mathcal{K}}_j(1)$ sú hermitovské operátory.

Riešenie HFR. Self-konzistentné pole. HFR predstavujú sústavu N integrálno-diferenciálnych rovníc pre neznáme funkcie ϕ_i . Vyriešením týchto rovníc teda nájdeme funkcie, ktoré minimalizujú funkcionál E_{HF} . Hodnota tohoto funkcionálu v takom prípade je približnou energiou základného stavu sústavy. V tejto prednáške nemáme dostatok času poriadne sa venovať spôsobom riešenia HFR, takže si ich popíšeme len v najhrubšom náčrte.

HFR sa v princípe sa riešia pomocou postupných iterácií: na začiatku si zvolíme nejaké štartovacie funkcie

$$\phi_1^{(0)}, \phi_2^{(0)}, \dots, \phi_N^{(0)} \quad (323)$$

Napr. ak riešime HFR pre atóm, tak za $\phi_i^{(0)}$ môžeme zvoliť presne známe vlastné spinorbitály pre vodíku podobný ión. Z týchto štartovacích funkcií určíme začiatočný Fockov operátor (ktorý je určite ešte veľmi nesprávny). Pomocou neho (bližšie nepopísaným spôsobom) nájdeme spresnené (ale stále veľmi hrubé) spinorbitály

$$\phi_1^{(1)}, \phi_2^{(1)}, \dots, \phi_N^{(1)} \quad (324)$$

Pomocou nich znova zkonštruujeme Fockov operátor; tentoraz by už mal byť trochu bližší presnému. A tak ďalej iterujeme, až raz skončíme, a to napr. vtedy, keď rozdiel medzi výstupmi po sebe idúcich iterácií bude zanedbateľný. Vtedy už budú spinorbitály ϕ_i konzistentné s Fockovým operátorom. Výsledné elektrostatické pole od uvažovaných elektrónov nazývame *self-konzistentné pole* (SCF); pojem samosúhlasné pole sa používa menej často. Každý elektrón sa teda pohybuje v tomto SCF. Je to vlastne pole vzniknuté QM ustrednením poľa od ostatných elektrónov a ešte je tam započítané aj pole od jadier. Používa sa, a to aj v širšom význame, pojem *stredné pole*.⁵⁰

Alternatívnym a dnes čoraz častejšie praktizovaným spôsobom riešenia HFR je priama minimalizácia HF funkcionálu. Výhodou tejto metódy je jej vyššia robustnosť, keďže ide o priame použitie variačného princípu.

Energia základného stavu. Táto energia je daná minimom funkcionálu (291). Keďže ϕ_i sú ortogonálne, dostávame (za predpokladu, že ide o minimalizujúce spinorbitály)

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (325)$$

Keď využijeme vyjadrenia (314) a (315) pre Coulombov a výmenný operátor, môžeme HF energiu zapísať aj takto:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \int dx \phi_i^*(x) \left\{ \hat{h}(x) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\hat{\mathcal{J}}_j(x) - \hat{\mathcal{K}}_j(x)] \right\} \phi_i(x) \quad (326)$$

⁴⁹To je podstatný rozdiel a možno prekvapivo aj zjednodušenie oproti Hartreeho rovniciam (E.29).

⁵⁰*mean field*; aj v štatistickej fyzike

Rozdiel medzi presnou (ale nerelativistickou) energiou a Hartreeho-Fockovou energiou sa nazýva **korelačná energia**:

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} < 0 \quad (327)$$

(Tu máme na mysli len základný stav.) Jej veľkosť je v porovnaní s veľkosťou celkovej energie E_0 malá, rádovo napr. jedno percento z celkovej energie. Napriek tomu bývajú efekty spojené s elektrónovou koreláciou dôležité. Určenie energie a vlnovej funkcie základného stavu nad rámec HF metódy je pri štúdiu elektrónovej štruktúry stále veľkou a základnou výzvou. Pri veľkých sústavách (veľké molekuly, klastre alebo kryštály) sa často stáva, že ani súčasné metódy a výpočtové prostriedky neumožnia uspokojivo vypočítať energiu a vlnovú funkciu základného stavu daného systému.

9.4 Matematická odbočka: Maticové reprezentácie, unitárne transformácie

Maticové reprezentácie.

Majme sadu navzájom *lineárne nezávislých* funkcií φ_n tvoriacich *úplnú sústavu funkcií*; úplnú aspoň v tom zmysle, že pomocou ich lineárnej kombinácie vieme s požadovanou presnosťou vyjadriť ľubovoľnú funkciu, ktorú pri štúdiu daného problému vyjadriť potrebujeme. Tú sústavu (sadu, postupnosť) funkcií potom nazývame *báza*. Samotné funkcie voláme *bázové funkcie*. Okrem lineárnej nezávislosti predpokladajme aj ich vzájomnú ortogonálnosť a normovanosť na 1:

$$\int \varphi_m^* \varphi_n \, d\tau = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (328)$$

pričom integrujeme cez bližšie nešpecifikované premenné, od ktorých tie funkcie závisia. Tých integračných premenných môže byť veľa a nemusia byť len spojité (ako napr. x, y, z), ale môžu byť medzi nimi aj spinové súradnice, v prípade ktorých sa sumuje, nie integruje. Symboly ako napr. φ_n nazývame funkcie. Závisia od konkrétnych premenných, napr. x, y, z . Abstraktné zápisy ako $|\varphi_n\rangle$ nazývame vektory.

Uvažujme ľubovoľný lineárny operátor $\hat{A}$. Pôsobíme ním na ľubovoľnú funkciu f takú, ktorá sa dá vyjadriť ako lineárna kombinácia bázových funkcií φ_n . Výsledkom bude nejaká iná funkcia. Označíme si ju g :

$$\boxed{\hat{A}f = g}, \quad \text{t. j.} \quad \hat{A}|f\rangle = |g\rangle \quad (329)$$

Keďže $\{\varphi_n\}$ je úplná sústava, aj g sa musí dať vyjadriť ako ich lineárna kombinácia. Zapišme to pre obe tie funkcie takto:

$$f = \sum_n f_n \varphi_n, \quad g = \sum_n g_n \varphi_n \quad (330)$$

kde f_n a g_n sú koeficienty v tých lineárnych kombináciách (rozvojové koeficienty).⁵¹ Dosadíme tieto rozvoje do (329). Dostaneme

$$\hat{A} \sum_n f_n \varphi_n = \sum_n g_n \varphi_n$$

Lineárny operátor prejde cez rozvojové koeficienty (nejaké komplexné čísla) triviálne podľa Definície 2 (10). Tak dostaneme

$$\sum_n f_n \hat{A} \varphi_n = \sum_n g_n \varphi_n \quad (331)$$

Pôsobením $\hat{A}$ na bázovú funkciu φ_n vznikne funkcia $\hat{A}\varphi_n$, ktorá sa tiež dá zapísať v danej báze:

$$\hat{A}\varphi_n = \sum_k A_{kn} \varphi_k \quad (332)$$

Príslušné rozvojové koeficienty sme teda označili A_{kn} . Index n je tam potrebný, lebo ide o rozvoj funkcie φ_n . Pri pôsobení $\hat{A}$ na inú bázovú funkciu, napr. na $\varphi_{n'}$, by sme totiž dostali iné rozvojové koeficienty ($A_{kn'}$), a preto ich treba označovať aj indexom bázovej funkcie, na ktorú pôsobia. Dosadíme rozvoj (332) do (331):

$$\sum_n f_n \sum_k A_{kn} \varphi_k = \sum_n g_n \varphi_n$$

Prenásobíme túto rovnicu zľava funkciou φ_m^* a preintegrujme:

$$\sum_n \sum_k f_n A_{kn} \int \varphi_m^* \varphi_k \, d\tau = \sum_n g_n \int \varphi_m^* \varphi_n \, d\tau$$

⁵¹Netreba si ich teda popliesť s nejakými funkciami. Inde sme totiž symboly typu f_n používali ako bázové funkcie, pričom rozvojové koeficienty sme značili inak; pozri napr. stať 6.1.1 o variačnej metóde.

Využijeme ortonormalitu (328) báзовých funkcií, čím dostaneme

$$\boxed{\sum_n A_{mn} f_n = g_m} \quad (333)$$

To je sústava algebraických rovníc, ktoré dávajú do vzťahu tri rôzne sady rozvojových koeficientov. Sady koeficientov f_n , g_n definované rovnicami (330) sa dajú zapísať aj ako stĺpcové vektory. Koeficienty A_{mn} zasa tvoria štvorcovú maticu. Ak si počet báзовých funkcií označíme N a indexovať začneme od 1, tak posledne napísaná sústava sa dá zapísať aj maticovo-vektorovo:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{N1} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_1 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix} \quad (334)$$

Aj (333) je maticovo-vektorový zápis, ale v zložkách. Aby sme plne pochopili aj význam koeficientov A_{mn} , vráťme sa ku rovnici (332), ktorou boli definované. Prenásobme ju zľava funkciou φ_m^* a preintegrujme:

$$\int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n \, d\tau = \sum_k A_{kn} \int \varphi_m^* \varphi_k \, d\tau \implies \boxed{A_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n \, d\tau} = \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \quad (335)$$

Keď teraz porovnáme abstraktnú rovnosť (329) so zápisom (333) alebo (334), môžeme skonštatovať, že tie maticovo-vektorové zápisy predstavujú istú *reprezentáciu* abstraktného zápisu (329). Matica A s prvkami (335) je maticovou reprezentáciou operátora $\hat{A}$ v nami použitej báze $\{\varphi_n\}$. Vektor s prvkami f_n je reprezentáciou funkcie f v danej báze. Obdobne vektor prvkov g_n .

Ak chceme explicitne vedieť, ako určíme koeficienty f_n , g_n , zoberieme definičné rovnice (330), prenášobíme ich zľava φ_m^* , preintegrujeme a dostaneme (po premenovaní indexu)

$$\boxed{f_n = \int \varphi_n^* f \, d\tau} = \langle \varphi_n | f \rangle, \quad \boxed{g_n = \int \varphi_n^* g \, d\tau} = \langle \varphi_n | g \rangle \quad (336)$$

Ešte sa pozrime na maticovú reprezentáciu súčinu dvoch operátorov: $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$. Nech $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ pôsobí na nejakú funkciu f , následkom čoho vznikne funkcia h : $\hat{C}f = h$. V reprezentácii pomocou danej bázy to zapíšeme

$$\sum_n C_{mn} f_n = h_m \quad (337)$$

Ako vyjadríme C_{mn} pomocou maticových prvkov A_{mn} a B_{mn} ? Pomocou vyjadrenia $C_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{A}\hat{B} \varphi_n \, d\tau$ nie je ťažké sa dopracovať k výsledku

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn} \quad (338)$$

t. j. ide o bežné násobenie matic, $C = AB$, čo je aj intuitívne očakávaný výsledok.

Ešte doplníme, že podľa Vety 2 – pozri (12) – pre ľubovoľný lineárny operátor $\hat{A}$, ku ktorému existuje hermitovský združený, platí

$$\int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n \, d\tau = \int (\hat{A}^\dagger \varphi_m)^* \varphi_n \, d\tau \implies \boxed{A_{mn}^* = (A^\dagger)_{nm}} \quad (339)$$

Maticovou reprezentáciou hermitovsky združeného operátora teda je matica $A^\dagger$, ktorá je transponovaná a navyše komplexne združená ku matici A . V špeciálnom prípade, ak by sme mali nejaký hermitovský operátor $\hat{H}$, t. j. platilo by

$$\hat{H}^\dagger = \hat{H} \quad (340)$$

tak pre ich maticové reprezentácie by sme dostali

$$H_{mn}^* = H_{nm} \quad (341)$$

z čoho vyplýva, že diagonálne prvky sú reálne. To je známa a dôležitá vlastnosť hermitovských matic a úzko súvisí s tým, že vlastné hodnoty hermitovského operátora sú reálne čísla.

Unitárne transformácie.

Definícia 7: Lineárny spojitý [2] operátor $\hat{U}$ sa nazýva *unitárny*, ak k nemu existuje inverzný operátor $\hat{U}^{-1}$ a platí

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{1} \quad (342)$$

kde $\hat{1}$ je jednotkový operátor.

Čiže $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$ a následne dostávame, že platí aj $\hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{1}$. Pre maticové reprezentácie v nejakej zvolenej ortonormovanej báze potom musí platiť

$$U^\dagger U = U U^\dagger = I \quad (343)$$

kde I je štvorcová matica, ktorá má na diagonále jednotky a všade inde nuly (jednotková matica). Významnou matematickou vlastnosťou unitárnych operátorov je, že zachovávajú skalárny súčin. Nech $|f\rangle$ a $|g\rangle$ sú nejaké vektory. Unitárne transformované vektory sú

$$|f'\rangle = \hat{U}|f\rangle, \quad |g'\rangle = \hat{U}|g\rangle \quad (344)$$

Potom

$$\langle f'|g'\rangle = \int f'^* g' d\tau = \int (\hat{U}f)^* (\hat{U}g) d\tau = \int f^* \hat{U}^\dagger (\hat{U}g) d\tau = \int f^* g d\tau$$

teda

$$\langle f'|g'\rangle = \langle f|g\rangle \quad (345)$$

Aj maticový element nejakého operátora $\hat{A}$, teda číslo

$$\langle f|\hat{A}|g\rangle$$

je skalárny súčin, konkrétne súčin vektorov $|f\rangle$ a $\hat{A}|g\rangle$. Preto sa maticové elementy musia unitárnou transformáciou zachovávať. Počítajme, čo z toho vyplynie.

$$\langle f|\hat{A}|g\rangle = \int f^* \hat{A} g d\tau = \int f^* \hat{U}^\dagger \underbrace{\hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger}_{\hat{A}'} \underbrace{\hat{U} g}_{g'} d\tau = \int f^* \hat{U}^\dagger \hat{A}' g' d\tau = \int (\hat{U} f)^* \hat{A}' g' d\tau = \int f'^* \hat{A}' g' d\tau$$

teda

$$\boxed{\langle f'|\hat{A}'|g'\rangle = \langle f|\hat{A}|g\rangle} \quad (346)$$

Zavedené označenie

$$\hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \quad (347)$$

teda treba rozumieť ako unitárne transformovaný operátor $\hat{A}$. Operátory sa teda unitárne transformujú tak, že ich treba násobiť zľava aj sprava unitárnymi operátormi $\hat{U}$ a $\hat{U}^\dagger$. A tak isto to bude aj s maticovými reprezentáciami operátorov: ak A je matica reprezentujúca operátor $\hat{A}$ a U , $U^\dagger$ sú matice reprezentujúce unitárne operátory $\hat{U}$, $\hat{U}^\dagger$, tak unitárne transformovaná matica bude $A' = U A U^\dagger$. Mimoriadne dôležitou vlastnosťou hermitovských matic je, že sa dajú diagonalizovať unitárnou transformáciou. Treba tomu rozumieť takto: Nech H je hermitovská matica $N \times N$. Potom má N vo všeobecnosti navzájom odlišných vlastných hodnôt, označme ich $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$. Podľa Vety 4 v časti 1.2.5 sú reálne. Príslušné vlastné vektory sú stĺpcové. j -ty vlastný vektor nech má zložky značené X_{ij} , $i \in \{1, \dots, N\}$, a samozrejme aj $j \in \{1, \dots, N\}$.

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{1j} \\ \vdots \\ X_{Nj} \end{pmatrix} = \mathcal{E}_j \begin{pmatrix} X_{1j} \\ \vdots \\ X_{Nj} \end{pmatrix}, \quad j \in \{1, \dots, N\} \quad (348)$$

Jednotlivé vektory sú podľa Vety 5 v časti 1.2.5 navzájom ortogonálne a budeme ich normovať na 1, čiže budú ortonormované. Keď naukladáme všetkých N vlastných vektorov vedľa seba, dostaneme štvorcovú maticu

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & \dots & X_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ X_{N1} & \dots & X_{NN} \end{pmatrix} \quad (349)$$

Spomenutú ortonormovanosť vlastných vektorov, konkrétne i -teho s j -tym, vyjadríme takto:

$$(X_{1i}^*, \dots, X_{Ni}^*) \begin{pmatrix} X_{1j} \\ \vdots \\ X_{Nj} \end{pmatrix} = \delta_{ij}, \quad \text{teda} \quad \sum_{k=1}^N X_{ki}^* X_{kj} = \delta_{ij}, \quad i, j \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (350)$$

Posledne zapísaná sústava rovníc ortogonálnosti sa dá prepísať do tvaru

$$\sum_{k=1}^N (X^\dagger)_{ik} X_{kj} = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (351)$$

v kompaktnom zápise $X^\dagger X = I$, čo zodpovedá definícii unitárneho operátora [cf. (342)]; konkrétne teraz máme ten operátor reprezentovaný pomocou matice X . I je jednotková matica⁵² $N \times N$. Dokázali sme teda tento dôležitý poznatok:

Vlastné vektory hermitovskej matice tvoria unitárnu maticu.

Sústavu sústav (348) vieme pomocou X zapísať takto:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{11} & \dots & X_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ X_{N1} & \dots & X_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{11} & \dots & X_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ X_{N1} & \dots & X_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \mathcal{E}_N \end{pmatrix} \quad (352)$$

⁵²Po anglicky **identity matrix**, a nie *unity matrix*! Táto druhá je taká, čo má jednotky všade.

alebo kompaktné

$$HX = X \text{diag}(\mathcal{E}) \quad (353)$$

kde $\text{diag}(\mathcal{E})$ je matica, ktorá má na diagonále hodnoty $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$ a všade inde nuly. Vynásobíme teraz poslednú rovnicu zľava maticou $X^\dagger$. Keďže je unitárna, dostaneme

$$\text{diag}(\mathcal{E}) = X^\dagger H X \quad (354)$$

Diagonálnu maticu vlastných hodnôt hermitovskej matice H teda dostaneme istou unitárnou transformáciou matice H . Konkrétne takou unitárnou transformáciou, ktorej matica je rovná (349). Výpočet vlastných hodnôt matice sa preto často nazýva aj **diagonalizácia** matice. Pri tom môžeme počítať aj vlastné vektory. Zvyčajne jedným iteratívnym algoritmom vieme vypočítať tak vlastné hodnoty ako aj vektory [9].

Špeciálnym prípadom hermitovskej matice je *symetrická matica*. To je vtedy, keď je H reálna. A obdobne, špeciálnym prípadom unitárnej matice je *ortogonálna matica*. Aj táto je reálna. Symetrická matice sa teda dá diagonalizovať ortogonálnou transformáciou.

9.5 Kanonický tvar Hartreeho-Fockových rovníc

Predstavme si, že HF rovnice (322) máme vyriešené. Poznáme teda jednočasticové spinorbitály ϕ_i a aj maticu λ . Spomeňme si však, že nám šlo o nájdenie vlnovej funkcie a vlastnej energie základného stavu *mnohočasticovej* sústavy definovanej hamiltoniánom (277), teda o (približné) vyriešenie úlohy $\hat{H}\Phi = E\Phi$ pre základný stav. Tú mnohočasticovú funkciu sme hľadali v tvare Slaterovho determinantu (274) [alebo (275)] a približná energia základného stavu je určená minimom funkcionálu (291); stačí doň dosadiť nájdené optimálne spinorbitály.

Skúsme skúmať, čo sa stane s determinantovou vlnovou funkciou Φ , ak na spinorbitály ϕ_i uplatníme nejakú unitárnu transformáciu [7].

$$\begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ U_{N1} & \dots & U_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \vdots \\ \phi'_N \end{pmatrix} \quad (355)$$

Dostaneme nejaké nové spinorbitály, ktoré sme si označili ϕ'_i . Stručne, spravili sme teda transformáciu

$$\{\phi_i\} \longrightarrow \{\phi'_i\}, \quad \text{kde} \quad \phi'_i = \sum_{j=1}^N U_{ij} \phi_j \quad (356)$$

Aká bude hodnota determinantu Φ' poskladaného z transformovaných spinorbitálov? Najprv si zapíšme maticu, ktorú použijeme pri skladaní Slaterovho determinantu Φ podľa (275). Označme ju M :

$$M = \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{pmatrix} \quad (357)$$

Všimnime si, že maticu transformovaných spinorbitálov ϕ'_i teraz dostaneme maticovým násobením:

$$\begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ U_{N1} & \dots & U_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi'_1(1) & \dots & \phi'_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi'_N(1) & \dots & \phi'_N(N) \end{pmatrix} \quad (358)$$

alebo stručne a s prehodeným poradím strán takto:

$$M' = U M \quad (359)$$

Z algebry je známe, že pre (štvorcové) matice platí

$$\det(AB) = \det(A) \det(B) \quad (360)$$

Preto

$$\underbrace{\det(M')}_{\Phi'} = \det(U) \underbrace{\det(M)}_{\Phi} \quad (361)$$

Pre unitárne matice z definície platí

$$U^\dagger U = I$$

Preto

$$1 = \det(U^\dagger) \det(U) = [\det(U)]^* \det(U) = |\det(U)|^2$$

čiže sa dá písať

$$\det(U) = e^{i\varrho} \quad (362)$$

kde ϱ je nejaké reálne číslo (ktorého hodnotu sme nezistili, ale ani nie je dôležitá). Podľa (361) potom transformovaný Slaterov determinant bude

$$\boxed{\Phi' = \Phi e^{i\varrho}} \quad (363)$$

čiže sa od pôvodného líši len o fázový faktor. Z QM je však známe, že vynásobením vlnovej funkcie sústavy ľubovoľnou konštantou (veľkosti 1 kvôli správne normovaniu) sa nič na fyzikálnych vlastnostiach sústavy nemení. Naozaj: ak nejaká $\Psi(t)$ je riešením SchR

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (364)$$

tak vynásobením tejto rovnice ľubovoľnou konštantou napr. tvaru $e^{i\varrho}$ vidíme, že aj $\Psi'(t) = \Psi(t)e^{i\varrho}$ je riešením SchR pre ten istý hamiltonián. A úplne obdobne to platí aj pre stacionárnu SchR a náš jednodeterminantový stav Φ .

Ak teda HF metódou nájdeme nejaké spinorbitály $\{\phi_i\}_1^N$ a potom z ich ľubovoľnou unitárnou transformáciou vypočítame nové spinorbitály, tak tieto nové budú v princípe tak isto dobrým riešením HF rovníc. Naozajstný fyzikálny význam má mnohočasticová vlnová funkcia, nie jednočasticové spinorbitály. Tie sú len pomocnými „stavebnými tehličkami“ na vyjadrenie mnohočasticovej vlnovej funkcie. Keďže energia je fyzikálna veličina, musí sa pri unitárnych transformáciách spinorbitálov zachovávať; je voči nim *invariantná*. Lahko by sme sa o tom presvedčili aj explicitným výpočtom tak, že by sme funkcionál $E_{\text{HF}}[\phi]$ (291) vypočítali pre ϕ' . Dostali by sme $E_{\text{HF}}[\phi'] = E_{\text{HF}}[\phi]$.

Ukazuje sa, že **Fockov operátor (321) je invariantný** (nemení sa) **voči zámene spinorbitálov ϕ_i za unitárne transformované ϕ'_i** . Ideme to dokázať. Najprv sa pozrime na člen $\hat{h}(1)$ vo Fockovom operátore. Tento člen od spinorbitálov nezávisí, a teda je, celkom triviálne, invariantný voči ich zmenám. Ďalšou skupinou členov je súčet Coulombových operátorov. Počítajme, aký bude, keď ho vyjadríme pomocou transformovaných spinorbitálov (356).

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{J}}'_j(1) &= \sum_{j=1}^N \int dx_2 \phi_j'^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j'(2) = \sum_{j=1}^N \int dx_2 \sum_{k,l=1}^N U_{jk}^* U_{jl} \phi_k^*(2) r_{12}^{-1} \phi_l(2) = \\ &= \int dx_2 \sum_{k,l=1}^N \phi_k^*(2) r_{12}^{-1} \phi_l(2) \underbrace{\sum_{j=1}^N U_{jk}^* U_{jl}}_{\delta_{kl}} = \int dx_2 \sum_{k=1}^N \phi_k^*(2) r_{12}^{-1} \phi_k(2) = \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{J}}_j(1) \end{aligned}$$

Súčet Coulombových operátorov je teda invariantný voči ľubovoľnej unitárnej transformácii spinorbitálov. Ešte overme invariantnosť súčtu výmenných operátorov. To sa spraví trochu náročnejšie, lebo výmenný operátor má zložitejšie štruktúrovanú formu; pozri poznámku 48 pod čiarou a rovnice (315), (316), (317), (318) a (319). Počítajme teda pôsobenie $\hat{\mathcal{K}}'_j(1)$ na ľubovoľnú funkciu ϕ :

$$\sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{K}}'_j(1) \phi(1) = \sum_{j=1}^N \int dx_2 \phi_j'^*(2) r_{12}^{-1} \phi(2) \phi_j'(1) = \sum_{j=1}^N \int dx_2 \left[\sum_{m=1}^N U_{jm}^* \phi_m^*(2) \right] r_{12}^{-1} \phi(2) \left[\sum_{n=1}^N U_{jn} \phi_n(1) \right]$$

Tak isto ako pri dokazovaní invariantnosti Coulombovho operátora, aj tu sa suma cez j dá vypočítavať, teda

$$\sum_{j=1}^N U_{jm}^* U_{jn} = \delta_{mn}$$

Tak dostávame

$$\sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{K}}'_j(1) \phi(1) = \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{K}}_j(1) \phi(1)$$

pre ľubovoľnú funkciu ϕ . Aby toto mohlo byť splnené, musí platiť aj

$$\sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{K}}'_j(1) = \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{K}}_j(1) \quad (365)$$

čiže aj súčet výmenných operátorov je invariantný voči U . Tak zisťujeme, že Fockov operátor (321) je tiež invariantný, čo bolo treba dokázať. Zoberme teraz HF rovnice v kompaktnom zápise (322) a zapíšme ich maticovo-vektorovo:

$$\hat{f}(1) \begin{pmatrix} \phi_1(1) \\ \vdots \\ \phi_N(1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \dots & \lambda_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ \lambda_{N1} & \dots & \lambda_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1(1) \\ \vdots \\ \phi_N(1) \end{pmatrix} \quad (366)$$

alebo kompaktne

$$\hat{f}(1) \vec{\phi}(1) = \lambda \vec{\phi}(1) \quad (367)$$

Posledne napísanú rovnicu vynásobíme zľava unitárnou maticou a ešte do rovnice vložíme jednotkovú maticu v tvare $U^\dagger U$ (čím nič nezmeníme, ale sa nám tam tá jednotková matica hodí):

$$\hat{f}(1) U \phi(1) = U \lambda U^\dagger U \phi(1) \quad (368)$$

Na ľavej strane bolo v poriadku maticu U pozostávajúcu len z čísiel prekomutovať s operátorom $\hat{f}$ [$\hat{f}(1)$ je len jednozložkový operátor, nie matica ani vektor]. Matica λ je hermitovská; musí byť, inak by funkcionál E_{HF} nebol reálny, a ten je definovaný ako reálny. Vyššie sme sa naučili, že hermitovskú maticu možno diagonalizovať unitárnou transformáciou. Aj pre našu maticu λ teda existuje taká unitárna matica, ktorá nám tú diagonalizáciu spraví. Tak dostávame

$$\hat{f}(1) \phi'(1) = \text{diag}(\mathcal{E}) \phi'(1) \quad (369)$$

kde $\text{diag}(\mathcal{E})$ je matica, ktorá má na diagonále vlastné hodnoty matice λ a všade inde nuly. Keď to zapíšeme v zložkách a pre jednoduchosť značenia bez čiarok, dostávame

$$\boxed{\hat{f}(x) \phi_i(x) = \mathcal{E}_i \phi_i(x)} \quad (370)$$

Je to **kanonický** tvar HF rovníc.

Dostali sme ho teda pomocou unitárnej transformácie pôvodne nájdených spinorbitálov. Spinorbitály teda nie sú tie isté ako v (320), ale pre jednoduchosť ich tu značíme tak isto. Operátor $\hat{f}$ je však taký istý kvôli svojej invariantnosti. Ako sme vyššie povedali, pôvodné spinorbitály dávajú tú istú energiu E_{HF} ako tie nové, transformované. Nedá sa teda povedať, že by jedni boli fyzikálnejšie než druhé. Ale niektoré (zvyčajne tie diagonalizujúce) môžu byť praktickejšie než iné.

Najmä v kvantovej chémii sú HFR základom alebo štartovacím výpočtom aj pre viaceré presnejšie (ale výpočtovo náročnejšie) **ab initio** metódy.⁵³

9.6 Interpretácia riešení HF rovníc

Aj z tejto časti si opäť stačí pozrieť len to, čo je písané väčším fontom.

Riešením HF rovníc (370) sú spinorbitály ϕ_i a vlastné energie $\mathcal{E}_i$. Dôležitým následným výsledkom je potom aj približná energia E_{HF} [pozri (325) základného stavu študovanej sústavy. Mnohočasticová vlnová funkcia Φ sa zriedkakedy vyčísľuje; nie je to potrebné, stačí pracovať s jednočasticovými spinorbitálmi. Pomocou nich sa dá, ako sme videli, vypočítať energia E_{HF} i ďalšie fyzikálne veličiny. Samotné spinorbitály nemajú jednoznačný fyzikálny význam, ako sme zistili a skonštatovali pod rovnicou (364). Kanonické HF spinorbitály získané riešením (370) nie sú o nič fyzikálnejšie ako ľubovoľné iné k nim vzťahnuté unitárnou transformáciou. Napriek tomu buď kanonické spinorbitály (alebo len príslušné orbitály) alebo nejaké vhodné unitárne transformované vykazujúce istú lokalizáciu v súlade s našou intuíciou môžu často byť užitočné pre lepšie porozumenie chemických väzieb, alebo aspoň umožniť cenné intuitívne náhľady. Ale takéto úvahy niekedy nemajú dostatočný racionálny základ.

9.6.1 Orbitálne energie a celková energia

(Mali by sme hovoriť o spinorbitálnych energiách, lebo nami nájdené $\mathcal{E}_i$ prislúchajú spinorbitálom. Ale kvôli stručnosti ich nazývame orbitálne.)

Z kanonických HF rovníc (370), v ktorých vystupuje Fockov operátor (321), dostávame

$$\mathcal{E}_i = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \left[\langle \phi_i | \hat{\mathcal{J}}_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{\mathcal{K}}_j | \phi_i \rangle \right] \quad (371)$$

Orbitálnu energiu $\mathcal{E}_i$ môžeme interpretovať ako energiu elektrónu obsadzujúceho stav ϕ_i nachádzajúceho sa v elektrostatickom vonkajšom poli plus v priemerovanom poli ostatných $N - 1$ elektrónov a mínus výmenná energia. Za Coulombov a výmenný operátor dosadíme podľa ich definícií (314) a (315). Zároveň si aj zavedieme štandardné kompaktné značenie

⁵³Klasicky [ab initio], v neskorších dobách [ab initio/inicio]; je to pojem (prevzatý z lat.) zaužívaný v odbornej literatúre. V angličtine sa alternatívne používa aj pojem *first principles* a v slovenčine z *prvých princípov*; ide teda o metódy, ktoré počítajú elektrónovú štruktúru len zo základných fyzikálnych zákonov, teda zo SchR, bez použitia empirických parametrov alebo forém. Medzi *ab initio* patrí v prvom rade Hartreeho-Fockova metóda, ktorá je však pomerne nepresná, lebo nezahŕňa korelačnú energiu.

pre jedno a dvojčasticové maticové elementy, ktoré veľmi zostručňuje zápis a používa sa najmä v HF teórii. Pomerne kompaktné značenie sme zaviedli už rovnicou (290), najmä v porovnaní s (289). Štandardne sa však v učebniciach kvantovej chémie používa ešte stručnejší zápis [7], a to buď „fyzikálny“ alebo „chemický“. My si uvedieme ten fyzikálny:

$$\langle i|h|j\rangle = \langle \phi_i|h|\phi_j\rangle = \int dx \phi_i^*(x) \hat{h} \phi_j(x) \quad (372)$$

$$\langle ij|kl\rangle = \langle \phi_i\phi_j|\phi_k\phi_l\rangle = \int dx_1 dx_2 \phi_i^*(x_1)\phi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \phi_k(x_1)\phi_l(x_2) \quad (373)$$

$$\langle ij||kl\rangle = \langle ij|kl\rangle - \langle ij|lk\rangle = \int dx_1 dx_2 \phi_i^*(x_1)\phi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} [\phi_k(x_1)\phi_l(x_2) - \phi_l(x_1)\phi_k(x_2)] \quad (374)$$

Orbitálne energie teraz môžeme zapísať takto:

$$\boxed{\mathcal{E}_i} = \langle i|h|i\rangle + \sum_{j=1}^N (\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle) = \boxed{\langle i|h|i\rangle + \sum_{j=1}^N \langle ij||ij\rangle} \quad (375)$$

Pomocou stručného značenia zapíšeme aj HF energiu (325):

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \langle i|h|i\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle ij||ij\rangle \quad (376)$$

Porovnajme Hartreeho-Fockovu energiu (325) základného stavu so súčtom všetkých orbitálnych energií. Vidíme, že

$$\boxed{E_{\text{HF}} \neq \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i} \quad (377)$$

Energia základného stavu teda nie je súčtom energií jednotlivých elektrónov.

$$\sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i = \sum_{i=1}^N \langle i|h|i\rangle + \sum_{i,j=1}^N \langle ij||ij\rangle \quad (378)$$

Je to preto, že do vyššie napísaného súčtu orbitálnych energií vstupuje každá interakcia dva krát; chýba tam súčiniteľ 1/2.

9.6.2 Orbitálne energie a Koopmansova teoréma

Aj z tohoto odseku si stačí pozrieť len to, čo je písané väčším fontom.

Ideme preskúmať fyzikálny význam orbitálnych energií.

Najprv si však uvedomíme, že Fockov operátor (321) má nekonečne veľa vlastných funkcií. Vyriešením HF rovníc dostaneme postupnosti tých najnižších N funkcií a príslušných energií, ktoré sme zatiaľ študovali: $\{\phi_i, \mathcal{E}_i\}_{i=1}^N$. Vyriešením HF rovníc však nájdeme aj Fockov operátor a pre ten môžeme potom počítať aj celý zvyšok vlastnej sústavy: $\{\phi_i, \mathcal{E}_i\}_{i=N+1}^\infty$; pozri rovnice (370). Podľa literatúry [7] sa dohodneme na značení indexov takto: Indexy $a, b, \dots$ budeme používať pre $i \in \{1, 2, \dots, N\}$, teda pre najnižších N jedoelektrónových stavov. Tieto stavy popisujú elektróny formujúce Slaterovu mnohočasticovú funkciu, a preto ich nazývame *obsadené* stavy či spinorbitály. Indexy $r, s, \dots$ budeme používať pre $i > N$, teda pre neobsadené spinorbitály, ktoré sa zvyknú nazývať aj prázdne alebo (najmä v kvantovej chémii) *virtuálne*. Naozaj: v sústave je len N elektrónov, a preto, ak je sústava v základnom stave (Φ), tak len N najnižších spinorbitálov môže byť obsadených, každý jedným elektrónom. Prípadné vzbudené stavy sústavy sa potom dajú aspoň približne popisovať tak, že vytvoríme nový determinant, v ktorom jeden z obsadených spinorbitálov ϕ_a nahradíme jedným z prázdnych spinorbitálov ϕ_r .

Treba si uvedomiť, že vyjadrenia typu „elektrón obsadzuje hladinu i “ (a má energiu $\mathcal{E}_i$ a popísaný je vlnovou funkciou ϕ_i) sú nepresné. V skutočnosti je sústava popísaná nejakou mnohočasticovou funkciou. Také vyjadrenia však zodpovedajú jednočasticovému obrazu, ktorý HF metóda poskytuje, sú aj intuitívne zrozumiteľné, a preto je vhodné ich používať.

S využitím (375) a identity [podľa (374)]

$$\langle ii||ii\rangle = 0 \quad (379)$$

hneď vieme napísať

$$\mathcal{E}_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_{\substack{b=1 \\ \neq a}}^N \langle ab||ba \rangle \quad (380)$$

$$\mathcal{E}_r = \langle r|h|r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb \rangle \quad (381)$$

V rovnici pre obsadený stav sme teda mohli zo sumovania vypustiť člen, ktorý by bol aj tak nulový.

Uvažujme teraz tri fyzikálne sústavy:

1. Tú N -elektrónovú, pre ktorú sme počítali základný stav HF metódou. Označme príslušný determinant ket vektorom aj s indexom N a dolným indexom 0 (prízvukujúcim, že ide o základný stav). Zapišme pritom aj príslušne označenú celkovú energiu sústavy (376).

$$|{}^N\Phi_0\rangle, \quad {}^NE_0 = \langle {}^N\Phi_0 | \hat{H} | {}^N\Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \langle ab||ab \rangle \quad (382)$$

2. $(N-1)$ -elektrónovú sústavu takú, ktorú získame vytrhnutím elektrónu z (obsadenej) hladiny c základného stavu. Ostatné elektróny pritom necháme v takých spinorbitáloch, a akých sú. Príslušný determinant a energiu zapišme obdobne ako v predošlom bode:

$$|{}^{N-1}\Phi_c\rangle, \quad {}^{N-1}E_c = \langle {}^{N-1}\Phi_c | \hat{H} | {}^{N-1}\Phi_c \rangle = \sum_{\substack{a=1 \\ \neq c}}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a=1 \\ \neq c}}^N \sum_{\substack{b=1 \\ \neq c}}^N \langle ab||ab \rangle \quad (383)$$

Je zrejme, že vybraním jedného elektrónu zmeníme elektrické pole vo vnútri sústavy a stav $|{}^{N-1}\Phi_c\rangle$ nebude základným stavom $N-1$ elektrónovej sústavy ani v priblížení HF metódy. HF základný stav by sme dostali tak, že by sme spinorbitály existujúcich $N-1$ elektrónov prispôbili novému poľu, teda by sme vlastne museli spraviť nový HF výpočet. Stav $|{}^{N-1}\Phi_c\rangle$ však často môžeme pokladať aspoň za približný $(N-1)$ -elektrónový základný stav.

3. $(N+1)$ -elektrónovú sústavu takú, ktorú získame dodaním elektrónu do (prázdnej) hladiny r základného stavu. Ostatné elektróny pritom opäť necháme v takých spinorbitáloch, a akých sú. Príslušný determinant a energiu označíme podobne ako v predošlých bodoch, ale energiu vypočítame len univerzálnou formulou platnou pre ľubovoľný jedno-determinantový stav:

$$|{}^{N+1}\Phi^r\rangle, \quad {}^{N+1}E^r = \langle {}^{N+1}\Phi^r | \hat{H} | {}^{N+1}\Phi^r \rangle = \sum_i^{\text{occ}} \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \langle ij||ij \rangle \quad (384)$$

Rozsah occ znamená, že sa sumuje cez všetky obsadené spinorbitály, nech sú to ktorékoľvek. Konkretizácia pre $N+1$ elektrónov v hladinách $1, 2, \dots, N, (\dots), r$ je jednoduchá, ale vyžaduje viac písania.

Ionizačná energia (niekedy nie príliš vhodne nazývaná ionizačný potenciál) atómu, molekuly alebo iónu je množstvo energie potrebnej na uvoľnenie elektrónu z obalu danej sústavy (atómu, ...).

V rámci jednodeterminantovej aproximácie (ktorá je v HF metóde použitá) by sme teda za približnú ionizačnú energiu mohli považovať energiu potrebnú na uvoľnenie elektrónu z najvyššie obsadenej (N -tej) hladiny. Pre účel interpretácie orbitálnych energií však uvažujme uvoľnenie elektrónu z ľubovoľnej z prvých N hladín. Takto širšie definovanú ionizačnú energiu je

$$I = {}^{N-1}E_c - {}^NE_0 \quad (385)$$

Jej výpočet na základe vyjadrení (382), (383) a (379) nie je ťažký ani zdĺhavý. Využíva aj identity

$$\langle ij|kl \rangle = \langle ji|lk \rangle, \quad \langle ij||kl \rangle = \langle ji||lk \rangle \quad (386)$$

vyplývajúce z definícií (373) a (374). Výsledkom je

$$\boxed{I = -\mathcal{E}_c} \quad (387)$$

Obdobne sa definuje aj **elektrónová afinita**; keď pridáme do molekuly ďalší elektrón, energia molekuly sa zvyčajne zníži. Čím viac sa zníži, tým väčšia je elektrónová afinita, čo je vtedy kladná hodnota.

Takže jej definícia v rámci HF teórie je

$$A = {}^NE_0 - {}^{N+1}E^r \quad (388)$$

Výpočet opäť nie je ťažký a výsledkom je

$$A = -\mathcal{E}_r \quad (389)$$

Vyjadrenia (387) a (389) pre ionizačnú energiu a elektrónovú afinitu tvoria obsah Koopmansovej teóremy. Z dôvodov, ktoré tu nebudeme vysvetľovať, sú ionizačné energie podľa (387) pomerne dobrým priblížením ku experimentálnym hodnotám, zatiaľ čo elektrónové afinity podľa (389) sú zvyčajne úplne nesprávne, dokonca často vychádzajú záporné, i keď by mali byť kladné [7].

Dôležitou veličinou je aj *elektronegativita* EN atómu alebo molekuly. Mullikenova definícia je takáto:

$$EN = \frac{I + A}{2} \quad (390)$$

9.7 Spin-restricted a unrestricted varianty HF metódy

Pri riešení HFR sa neznáme spinorbitály rozvinú do istej bázy známych funkcií a hľadajú sa koeficienty toho rozvoja. Ako sme videli, HFR sa dali previesť na tvar (263) z motivačnej časti 9.1. [Je to dokonca jednoduchší tvar než (E.29) pri HR, lebo v (263) je efektívny hamiltonián rovnaký pre všetky spinorbitály, nemá teda index i .] To vedie na predstavu energetických hladín $\mathcal{E}_i$ a tiež na predstavu, že elektrón s vlnovou funkciou ϕ_i obsadzuje energetickú hladinu $\mathcal{E}_i$. Často býva prípadom, že tie hladiny sú dvojnásobne degenerované, teda

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2, \quad \mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_4, \quad \dots, \quad \mathcal{E}_{N-1} = \mathcal{E}_N$$

a spinorbitály ϕ_1, ϕ_2 sa pritom líšia len v spinovej časti; podobne spinorbitály ϕ_3, ϕ_4 majú rovnaké priestorové časti a líšia sa len spinovými. A tak ďalej pre všetky ostatné páry spinorbitálov (ak ich vhodne očísľujeme). Inými slovami, každá energetická hladina je obsadená dvomi elektrónmi, ktoré sa líšia len svojimi spinmi. Jeden má spin „hore“, druhý „dole“. Hovoríme vtedy, že sústava (atóm, molekula či kryštál) vykazuje **spinovú degeneráciu**. Potom teda treba hľadať len $N/2$ neznámych priestorových orbitálov. Ak z takéhoto alebo akéhokoľvek iného dôvodu pri riešení HFR nanútime rovnaké priestorové časti dvojiciam spinorbitálov, hovoríme o **spin-restricted Hartree-Fock** teórii (alebo stručne len restricted HF). Dá sa dobre používať najmä pre sústavy s párnym počtom elektrónov (ale nie všetky). *Restricted* HFR zapísané v konkrétnej neortogonálnej báze (napr. v báze gaussovských funkcií) sa nazývajú **Roothanove rovnice**. Ak pri riešení HFR nepožadujeme identické páry priestorových orbitálov, hovoríme o **unrestricted** HF metóde alebo teórii.

10 Homogénny plyn elektrónov

Pre chemické reakcie a elektrickú vodivosť sú dôležité najmä valenčné elektróny atómov či molekúl, a to aj atómov v „rozľahlých sústavách“. ⁵⁴ Medzi takýmito látkami majú dôležité miesto vodivé kryštály, teda bežné kovy (ktoré sa zvyčajne neskladajú z jedného monokryštálu, ale na štúdium mnohých vlastností často stačí uvažovať jeden kryštál daného materiálu). Najjednoduchšími kovmi sú ľahšie prvky 1. skupiny Mendelejevovej periodickej tabuľky: alkalické kovy Li, Na, K. Ich atómy majú len po jednom valenčnom (vonkajšom) elektróne. Ich najvyššia elektrónová šupka je tak podobná na šupku atómu vodíka, ktorá je $1s^1$. Napr. lítium má šupky $1s^2, 2s^1$, čiže vonkajšia šupka je zaplnená len do polovice. Vnútoraná je úplne zaplnená (t. j. je uzavretá) a preto relatívne stabilná, inertná. Alkalické kovy sa nazývajú aj *jednoduché*.

Ak je atómov v sústave mnoho, valenčné elektróny sú v nich len slabo viazané, ľahko preskakujú z atómu na atóm a tak sa pohybujú po celej kryštálovej mriežke. Nedá sa povedať, že niektorý valenčný elektrón by bol viazaný na konkrétny atóm. Ak ide o jednoduchý kov, tak všetky valenčné elektróny sú takto slabo viazané a ich energie sú z istého súvislého intervalu energií (vodivostný pás). Vodivostné elektróny v základnom stave (ideálne pri teplote $T \approx 0$ K) obsadzujú len spodnú polovicu energetických hladín vodivostného pásu.

Kov je ako celok za bežných podmienok elektricky neutrálny. Vďaka pohyblivosti vodivostných elektrónov je ich priestorové rozloženie také, že elektrická neutralita je zabezpečená aj lokálne. Významná odchýlka od lokálnej neutrality v kove za bežných podmienok ani nie je možná, lebo na to nie je dostatok energie. V blízkom okolí

⁵⁴Zaužívaný anglický pojem je *extended systems*. Môžu to byť napr. kryštály, čo sú kondenzované látky s periodickým opakovaním istej skupiny atómov. Ale môžu to byť aj neperiodické pevné látky, ktoré sa často dajú označiť ako amorfné.

každého elektrónu je teda kompenzujúci kladný náboj. Preto je Coulombova interakcia medzi elektrónmi výrazne tienená. V najhrubšom priblížení sa na elektróny dokonca môžeme pozeráť ako na vzájomne neinteragujúce. Pre pochopenie niektorých základných vlastností kovu teda stačí vodivostné elektróny uvažovať ako plyn neinteragujúcich (nezávislých) elektrónov.

10.1 Neinteragujúce elektróny

Uvažujme homogénny plyn neinteragujúcich fermiónov so spinom $1/2$ zabierajúci makroskopický (dostatočne veľký) objem. Chceme vypočítať ich celkovú energiu. Povahou to určite bude kinetická energia, keďže potenciálnu neinteragujúce častice nemôžu mať. Ich vzájomná nezávislosť znamená, že nám bude najprv stačiť preskúmať vlastnosti jedného takého elektrónu. Je zrejmé, že ak je priestor, kde sa tie elektróny nachádzajú, dostatočne veľký, je jedno, či má ten priestor tvar kvádra, gule, kocky atď. Na dostatočne veľkej časti uvažovaného priestoru sa vlnová funkcia takého elektrónu – voľnej častice – bude dať popísať ako rovinná vlna:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (391)$$

a príslušná vlastná energia bude

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (392)$$

A je bližšie neurčená normovacia konštanta. Keďže teraz predpokladáme skutočne nezávislé častice, a nie také, ktoré by interagovali aspoň cez ustrednené pole v HF metóde, tak celková energia plynu bude súčtom energií jednotlivých častíc [cf. (377)]. A mnohočasticová vlnová funkcia bude Slaterovým determinantom z jednočasticových. Je tu však predsa len jedna podmienka, ktorú musia aj inak nezávislé elektróny rešpektovať: Pauliho princíp. Z neho pre danú sústavu vyplýva, že vlnovou funkciou $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ môžu v nej byť popísané najviac dva elektróny; ak sú dva, musia sa líšiť hodnotami spinu. V dôsledku toho teda energetická hladina $\mathcal{E}_{\vec{k}}$ môže byť obsadená najviac dvomi elektrónmi, líšiacimi sa svojimi spinmi. Keďže elektróny v látkach majú pri nízkych teplotách tendenciu ukladať sa do čo najnižších energetických hladín, jednotlivé hladiny budú od najnižšej až po istú úroveň obsadené. Všimnime si, že keby nebolo Pauliho princípu, tak by všetky (neinteragujúce) elektróny obsadili najnižšiu možnú energetickú hladinu. Takže i keď v hamiltoniáne

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \quad (393)$$

nie je prítomná žiadna interakcia, Pauliho princíp predsa len spôsobuje, že i nezávislé fermióny aspoň „vedia“, že ich susedia už obsadili niektorú hladinu.

Na hodnoty vlnového vektora $\vec{k}$ nie sú žiadne obmedzenia. To môže viesť ku technickým ťažkostiam, napr. ako počítať súčty cez všetky obsadené stavy. A tiež aj ako normovať rovinnú vlnu v nekonečnom priestore. Bežne sa to rieši zavedením *periodických okrajových podmienok* (PBC).⁵⁵ Namiesto nekonečného priestoru si predstavíme len istý jeho výsek tvaru (najjednoduchšie) kocky o strane L a na vlnové funkcie naložíme spomenuté podmienky:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(x + L, y, z) &= \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \\ \psi_{\vec{k}}(x, y + L, z) &= \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \\ \psi_{\vec{k}}(x, y, z + L) &= \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \end{aligned} \quad \forall x, y, z \in \mathbb{R} \quad (394)$$

Aby bola prvá z rovníc (394) splnená, musí platiť

$$\exp\{i[k_x(x + L) + k_y y + k_z z]\} = \exp\{i[k_x x + k_y y + k_z z]\} \implies \exp(i k_x L) = 1 \implies k_x = \nu_x \frac{2\pi}{L}$$

kde ν_x môže byť ľubovoľné celé číslo. Obdobne to platí aj pre zvyšné dve okrajové podmienky. Tak dostávame obmedzenia na doteraz ľubovoľné reálne vlnové vektory. Hodnoty povolené definovanými okrajovými podmienkami sú

$$\vec{k}_{\vec{\nu}} = \frac{2\pi}{L} (\nu_x, \nu_y, \nu_z), \quad \nu_x, \nu_y, \nu_z \in \mathbb{Z} \quad (395)$$

⁵⁵Z anglického *Periodic boundary conditions*.

Tvar vlnovej funkcie zostáva samozrejme taký, ako sme ho našli na začiatku: (391). Tentoraz však vieme nájsť aj normovaciu konštantu A , pretože budeme požadovať

$$\int_{(\Omega)} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (396)$$

kde je vyznačené, že integruje sa cez objem $\Omega = L^3$. Normované vlastné jednoelektrónové vlnové funkcie teda sú

$$\psi_{\vec{v}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_{\vec{v}} \cdot \vec{r}} \quad (397)$$

Príslušné vlastné energie počítame formulou (392). Čísla ν_x, ν_y, ν_z môžeme považovať za kvantové čísla.

Samozrejme, že procedúra zavedenia PBC je umelá. Môžeme sa preto pýtať, či výsledky, ktoré za jej predpokladu dostaneme, budú správne. Najskôr si uvedomíme, že periodicky sa opakujúci objem Ω sme zvolili veľmi veľký. Umelé nanútenie, že po obrovskej vzdialenosti L vlnová funkcia musí začať opakovať svoje hodnoty, má mizivý vplyv na lokálne fyzikálne veličiny kdesi vnútri uvažovaného objemu. Navyše uvidíme, že táto rukou vložená umelá dĺžková a objemová škála z výsledkov vypadne, vykráti sa. V našich úvahách je teda praktická, ale jej konkrétna hodnota nie je dôležitá. Nakoniec, keď sa nad PBC neskôr lepšie zamyslíme, zistíme, že sme tým len zvolili isté (pravidelné) vzorkovanie k -priestoru.

Teraz poďme spočítať celkovú energiu základného stavu plynu nachádzajúceho sa v objeme Ω ; plyn je aj všade inde, ale my počítame energiu pripadajúcu na objem. V súlade s tým, čo sme povedali pod formulou (392), platí

$$E = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_{\vec{k}_i} \quad (398)$$

kde N nech je teraz počet elektrónov pripadajúci na objem Ω . Elektróny obsadzujú stavy $\psi_{\vec{v}}$. Môžeme si predstaviť, ako daných N elektrónov ukladáme do kvantových stavov (značkových) $\vec{k}_{\vec{v}}$ postupne od najnižšieho stavu ($\nu_x = \nu_y = \nu_z = 0$) ku vyšším. Do každého stavu umiestnime dva elektróny líšiace sa len spinmi. Keďže takto budujeme základný mnohočasticový stav sústavy, nemôžeme pri obsadzovaní vynechať niektorý z jednočasticových stavov, lebo výsledný N -elektrónový stav by tak nemal najnižšiu možnú energiu. Celkovú energiu E tak môžeme vyjadriť sumáciou cez vlnové vektory (395):

$$E = \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k}} = \sum_{\nu_x=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_y=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_z=-\infty}^{\infty} g_{\vec{k}_{\vec{v}}} \mathcal{E}_{\vec{k}_{\vec{v}}} \quad (399)$$

kde $g_{\vec{k}}$ sú *obsadzovacie čísla*: sú rovné 2 pre obsadené stavy a 0 pre neobsadené. Sumovať tak formálne môžeme cez všetky vlnové vektory. Mriežka povolených k -vektorov (395) je pri veľkom L veľmi hustá; susedné vektory sa totiž líšia o $2\pi/L$. Preto bude v poriadku, keď sumáciu v (399) nahradíme integrovaním:

$$E = \sum_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k}} \longrightarrow \int d^3k \rho_{\vec{k}} g_{\vec{k}} \mathcal{E}_{\vec{k}} \quad (400)$$

kde

$$\rho_{\vec{k}} = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \quad (401)$$

je *hustota stavov* v 3-rozmernom k -priestore a ako vidno, je konštantná, teda nezávislá od polohy $\vec{k}$ v reciprokom priestore. Rozmerovo aj významom je teda $\rho_{\vec{k}}$ počet k -vektorov (teda aj počet stavov $\psi_{\vec{k}}$) na jednotku objemu reciprokého priestoru:⁵⁶

$$\rho_{\vec{k}} = \frac{d\mathcal{N}}{d^3k} \quad (402)$$

Celkovú energiu E potom môžeme počítať integrovaním podľa (400), pričom obsadzovacie čísla $g_{\vec{k}}$ sú nenulové len pre vlnové vektory s veľkosťami do istej maximálnej hodnoty, ktorú si označíme k_F . Ako vidno aj s uvažovaním (392),

⁵⁶Kde je potrebné, používajú sa (v literatúre) aj inak definované hustoty stavov.

integrovaná funkcia bude závisieť len od veľkosti vlnového vektora, nie od jeho smeru. Preto bude výhodné integrovať s využitím sférických súradníc v reciprokom priestore:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\Omega}{8\pi^3} \int d^3k \, g_{\vec{k}} \, \mathcal{E}_{\vec{k}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_0^{k_F} dk \, k^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \, 2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \\ &= \frac{\Omega}{8\pi^3} 8\pi \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{k_F} dk \, k^4 = \frac{\Omega}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} k_F^5 \end{aligned} \quad (403)$$

teda

$$E = \frac{1}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} k_F^5 \Omega \quad (404)$$

Uvedomíme si, že sme integrovali cez objem gule so stredom v počiatku a polomerom k_F . Objem tejto gule v reciprokom priestore je

$$\Omega_F = \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

a je to ten objem reciprokeho priestoru, ktorý je v základnom stave plne obsadený danými N elektrónmi. Pritom na dva elektróny (líšiace sa spinmi) pripadá už spomínaný objem $(2\pi/L)^3$. Celkový počet elektrónov sa teda dá vyjadriť

$$N = 2 \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 \Omega$$

Zavedme označenie

$$n = \frac{N}{\Omega} \quad (405)$$

Je to hustota elektrónov v bežnom (hovorí sa aj v priamom) priestore, čiže základný parameter študovanej sústavy. Keďže študujeme homogénny elektrónový plyn, je to konštanta. Pomocou hustoty teda už vieme vyjadriť vyššie zavedený parameter

$$\boxed{k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}} \quad (406)$$

ktorý sa nazýva *Fermiho vlnové číslo* a je to teda veľkosť tých vlnových vektorov, ktoré sa vzťahujú na najvyššie obsadené stavy. Je pozoruhodné, že vyjadrenie (406) zostáva v platnosti aj pre interagujúce elektróny [12] s hustotou n (ale nebudeme to dokazovať). Energia energeticky najvyšších elektrónov plynu pri teplote 0 K sa nazýva **Fermiho energia**:

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (407)$$

Priemernú celkovú energiu E v prepočte na jeden elektrón sústavy teraz môžeme vyjadriť s využitím formúl (404), (405), (406) a (407) takto:

$$\boxed{\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F} \quad (408)$$

Výsledok pre celkovú energiu vyjadrenú pomocou hustoty elektrónov po jednoduchom odvodení vychádza

$$\boxed{E = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3} \Omega} \quad (409)$$

Je to **kinetická** energia, lebo nám vyšla pre plyn neinteragujúcich elektrónov, ktoré potenciálnu energiu nemôžu mať. Je to súčet kinetických energií jednotlivých elektrónov.

11 Thomasov-Fermiho model

Formula (409) teda udáva energiu neinteragujúceho elektrónového plynu v objeme Ω . Model Thomasa a Fermiho (TF) extrapoluje platnosť tohoto vzťahu aj na pomerne všeobecné situácie s nehomogénnou hustotou elektrónov v sústavách, ako sú atómy, prípadne aj molekuly, ióny a rozľahlé sústavy. Podľa tohoto modelu si predstavíme

objem sústavy rozdelený na malé objemy $\Delta\Omega$. V každom tomto objemovom elemente predpokladáme platnosť formuly (409), pričom za hustotu zoberieme priemernú hustotu v tomto elemente a za jeho objem hodnotu $\Delta\Omega$. Pritom tu už určite nejde o neinteragujúci plyn, ale Thomas a Fermi napriek tomu robia popísaný odvážny predpoklad. Celkovú kinetickú energiu tak dostaneme sčítaním cez všetky objemové elementy $\Delta\Omega$, čiže integrovaním cez celý objem sústavy. V atómových jednotkách ($\hbar = m = 1$) táto energia vychádza

$$T_{\text{TF}}[n] = C_{\text{F}} \int n^{5/3}(\vec{r}) d^3r, \quad C_{\text{F}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \approx 2,871 \quad (410)$$

T_{TF} sa nazýva *Thomasov-Fermiho funkcionál* kinetickej energie. Kinetická energia sústavy elektrónov sa tu teda počíta **iba z hustoty**. Aby bolo možné spraviť výpočet energie základného stavu sústavy, treba ešte pridať aj ďalšie zložky energie. V základnom TF modeli [11, 12] sa pridá ešte:

- Elektrostatická interakcia nábojovej hustoty $-en(\vec{r})$ s vonkajším potenciálom $u_{\text{ext}}(\vec{r})$, ktorý v TF teórii zvyčajne predstavuje potenciál vytváraný jadrom atómu; ak však študujeme zložitejšiu sústavu, tak je to celkový elektrostatický potenciál od jadier plus od ďalších vonkajších zdrojov:

$$u_{\text{ext}}(\vec{r}) = \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + u_{\text{ost}}(\vec{r}) \quad (411)$$

Je to presne tak definovaný vonkajší potenciál, ako sme to použili v HF teórii [cf. (259)], ale tam sme ho ešte vynásobili nábojom elektrónu, čím sme z potenciálu dostali operátor potenciálnej energie elektrónu $v_{\text{ext}}(\vec{r})$. V SI sústave teda platí

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}) \equiv -eu_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (412)$$

My však v tomto odseku inak používame Hartreeho atómové jednotky, v ktorých $v_{\text{ext}}(\vec{r}) \equiv -u_{\text{ext}}(\vec{r})$. Okrem toho v TF teórii nepracujeme s operátormi, ale len s klasickými pojmami, takže operátorový symbol $\hat{v}_{\text{ext}}$ tu ani nepotrebuje.

- Klasická Hartreeho energia popisujúca elektrostatickú interakciu elektrónov medzi sebou pomocou ich celkovej hustoty; aj v HF teórii takýto príspevok vystupuje, aj keď primárne je vyjadrený pomocou orbitálov; Hartreeho energia v HF teórii sa nachádza v coulombovskom elektrostatickom integráli.

Tak dostávame energiu sústavy ako funkcionál hustoty:

$$E_{\text{TF}}[n] = C_{\text{F}} \int n^{5/3}(\vec{r}) d^3r - \int u_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \equiv T_{\text{TF}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{Hartree}} \quad (413)$$

Toto je funkcionál Thomasovej-Fermiho teórie atómov (a dal by sa počítať aj pre molekuly a kryštály). Jeho prvý člen (kinetická energia) je neklasický, druhý a tretí sú klasické elektrostatické interakcie spojitého rozloženia náboja s vonkajším poľom a so sebou samým, tak ako ich poznáme zo základného kurzu fyziky.

Ak je TF model správny, tak nájdením minima funkcionálu E_{TF} určíme energiu základného stavu uvažovaného atómu či inej sústavy. Úlohou teda bude nájsť minimalizujúcu hustotu $n(\vec{r})$. Tá však musí poskytovať požadovaný počet elektrónov študovaného atómu:

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N \quad (414)$$

Toto naložíme pomocou Lagrangeovho multiplikátora ako vedľajšiu podmienku. Minimalizovať teda treba rozšírený funkcionál

$$\Omega_{\text{TF}}[n] = E_{\text{TF}}[n] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d^3r - N \right] \quad (415)$$

kde μ je Lagrangeov multiplikátor. Aby sme našli minimum tohoto funkcionálu, musíme najprv vypočítať jeho variáciu a neskôr ju položiť rovnú nule. Variáciu funkcionálu nájdeme podobne, ako keď sme hovorili o Hartreeho-Fockových rovniciach: spočítame, ako sa funkcionál zmení, keď sa hustota $n(\vec{r})$ zmení o malú hodnotu $\delta n(\vec{r})$:

$$\delta\Omega_{\text{TF}}[n] = \Omega_{\text{TF}}[n + \delta n] - \Omega_{\text{TF}}[n] \quad (416)$$

Aby sme nemuseli písať príliš dlhé formuly, napíšeme si celý funkcionál ako súčet niekoľkých členov:

$$\Omega_{\text{TF}} = T_{\text{TF}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{Hartree}} - \mu \left[\int n(\vec{r}) d^3r - N \right] \quad (417)$$

Počítajme najprv

$$\delta T_{\text{TF}}[n] = T_{\text{TF}}[n + \delta n] - T_{\text{TF}}[n]$$

$$T_{\text{TF}}[n + \delta n] = C_{\text{F}} \int (n + \delta n)^{5/3} \mathrm{d}^3 r = C_{\text{F}} \int n^{5/3} \left(1 + \frac{\delta n}{n}\right)^{5/3} \mathrm{d}^3 r$$

Variácie hustoty pri hľadaní minima funkcionálu sú veľmi malé, také, aby platilo $|\delta n|/n \ll 1$. Potom na časť podintegrálneho výrazu môžeme uplatniť Taylorov rozvoj

$$(1 + x)^p \approx 1 + px, \quad |x| \ll 1 \quad (418)$$

a dostávame

$$T_{\text{TF}}[n + \delta n] = C_{\text{F}} \int \left(n^{5/3} + \frac{5}{3} n^{2/3} \delta n \right) \mathrm{d}^3 r$$

Preto

$$\boxed{\delta T_{\text{TF}}[n] = \frac{5}{3} C_{\text{F}} \int n^{2/3} \delta n \mathrm{d}^3 r} \quad (419)$$

Teraz počítajme

$$\begin{aligned} E_{\text{Hartree}}[n + \delta n] &= \frac{1}{2} \int \frac{[n(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})][n(\vec{r}') + \delta n(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' = \\ &= E_{\text{Hartree}}[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' + \frac{1}{2} \int \frac{\delta n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' + \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' \end{aligned}$$

Posledný člen – ten so súčinom variácií – je nekonečne menší než členy lineárne vo variácii δn . Dva lineárne členy rozpisu sú totožné, lebo na označení integračných premenných nezáleží. Tak dostávame

$$\boxed{\delta E_{\text{Hartree}}[n] = \int \frac{n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r'} \quad (420)$$

Variácie zvyšných dvoch príspevkov do funkcionálu Ω_{TF} sa spočítajú obdobne (a veľmi jednoducho). Sčítaním prichádzame ku rozpisu

$$\delta \Omega_{\text{TF}}[n] = \frac{5}{3} C_{\text{F}} \int n^{2/3} \delta n \mathrm{d}^3 r - \int u_{\text{ext}}(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) \mathrm{d}^3 r + \int \frac{n(\vec{r}') \delta n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' - \mu \int \delta n(\vec{r}) \mathrm{d}^3 r \quad (421)$$

a keď to dáme do jedného integrálu a vytkneme, čo sa dá, získame vyjadrenie

$$\begin{aligned} \delta \Omega_{\text{TF}}[n] &= \int \mathrm{d}^3 r \left[\frac{5}{3} C_{\text{F}} n^{2/3}(\vec{r}) - u_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \mathrm{d}^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu \right] \delta n(\vec{r}) + \\ &+ \text{členy úmerné vyšším mocninám } \delta n \end{aligned} \quad (422)$$

Z podmienky minima funkcionálu vyplýva, že musíme žiadať

$$\delta \Omega_{\text{TF}} = 0 \quad (423)$$

a to pre ľubovoľné malé variácie hustoty elektrónov. Aby za týchto podmienok bolo $\delta \Omega_{\text{TF}}$ nulové, musí platiť

$$\boxed{\frac{5}{3} C_{\text{F}} n^{2/3}(\vec{r}) - u_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathrm{d}^3 r' = \mu} \quad (424)$$

Vyriešením tejto integrálnej rovnice pre neznámu hustotu (takú, aby bola nezáporná a aby sa integrovala na N) potom už vieme vypočítať aj energiu základného stavu TF modelu. Lagrangeov multiplikátor μ má význam Fermiho energie podľa TF modelu (čo ale nebudeme zdôvodňovať).

TF teória (1927) teda poskytuje neuveriteľne jednoduchý popis zložitého mnohočasticového problému. Namiesto vlnovej funkcie, ktorá má $3N$ priestorových premenných, vystačíme s hustotou, ktorá má len 3 premenné. Daňou za túto jednoduchosť je nepresnosť TF modelu, a to aj po vylepšeniach, ktorých bolo v histórii mnoho (napr. započítanie výmennej energie). Táto metóda napr. ani kvalitatívne správne nedokáže popísať molekulové väzby (jadrá molekuly by podľa TF modelu nedržali pokope). TF teória je však výbornou motiváciou pre rigorózný prístup ku popisu základného stavu pomocou hustoty. Tento rigorózný prístup – teória funkcionálu hustoty – sa začal rozvíjať v r. 1964, kedy Hohenberg a Kohn publikovali ich prelomovú prácu.

12 Teória funkcionálu hustoty

Budeme používať akronym DFT podľa anglického názvu *Density-Functional Theory*. Základy tejto teórie položili Pierre Hohenberg a Walter Kohn v práci [13]. Základné dve teorémy DFT si uvedieme podľa tejto ich originálnej práce.

12.1 Elektrónová hustota

Keďže teorémy DFT pracujú s pojmom hustoty elektrónov, bude sa nám hodiť najprv si ozrejmiť, ako sa táto hustota dá určiť z vlnovej funkcie. Nech vlnová funkcia N -elektrónovej sústavy je $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$. Teraz to ani nemusí byť vlnová funkcia základného stavu, môže dokonca závisieť aj od času, i keď to explicitne nevyznačujeme. Požadujeme však štandardnú normovanosť:

$$\sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 = 1 \quad (425)$$

Výraz $|\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_N$ interpretujeme ako pravdepodobnosť nájsť:

elektrón 1 v stave so spinom σ_1 v objeme d^3r_1 v okolí bodu $\vec{r}_1$ a zároveň

elektrón 2 v stave so spinom σ_2 v objeme d^3r_2 v okolí bodu $\vec{r}_2$ a zároveň

.....

elektrón N v stave so spinom σ_N v objeme d^3r_N .

Pritom nesmieme zabúdať, že elektróny sú v skutočnosti nerozlíšiteľné a vlnová funkcia je antisymetrická. Vlnová funkcia však býva konvenčne normovaná podľa (425). Podľa tohoto normovania jednotku dostaneme, keď sčítame pravdepodobnosti výskytov N elektrónov tu a tam spôsobom, akoby boli rozlíšiteľné. Iné normovanie by totiž prišlo veľké komplikácie.

Výpočet $n(\vec{r})$ pomocou hustoty pravdepodobnosti. Keď vynecháme sumovanie a integrovanie cez jednu zo súradníc, napr. cez prvú, dostaneme hustotu pravdepodobnosti nájdania *hociktorého* elektrónu v stave so spinom σ v bode $\vec{r}$:

$$\mathcal{P}_\sigma(\vec{r}) = \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \sigma, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 \quad (426)$$

Zdôraznili sme *hociktorého*, lebo vďaka nerozlíšiteľnosti elektrónov a antisymetrii vlnovej funkcie, $[\Psi(j, i; t) = -\Psi(i, j; t)$, pozri koniec odseku 8.5] je jedno, cez ktorú orbitálno-spinovú súradnicu $(\vec{r}_i, \sigma_i)$ by sme sumovanie a integrovanie vynechali; z danej vlnovej funkcie Ψ by sme vždy dostali takú istú funkciu $\mathcal{P}_\sigma(\vec{r})$. Samozrejme, vďaka normovaniu (425) platí

$$\sum_{\sigma} \int d^3r \mathcal{P}_\sigma(\vec{r}) = 1 \quad (427)$$

čiže keď prehľadáme celý orbitálno-spinový priestor, so 100% pravdepodobnosťou hľadaný elektrón nájdeme (i keď nevieme povedať, či je to prvý, alebo druhý atď.). Ak nás nezaujíma, aký spin má elektrón, tak hustotu pravdepodobnosti nájsť v mieste $\vec{r}$ nejaký elektrón (s akýmkoľvek spinom) dostaneme sčítaním cez oba spiny:

$$\mathcal{P}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \mathcal{P}_\sigma(\vec{r}) \quad (428)$$

a očividne platí

$$\int \mathcal{P}(\vec{r}) d^3r = 1 \quad (429)$$

Teraz je už zrejmé, že *hustota elektrónov* $n(\vec{r})$ je úmerná funkcii $\mathcal{P}(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = N \mathcal{P}(\vec{r}) \quad (430)$$

Konštanta úmernosti musí byť celkový počet elektrónov N , pretože integrál z hustoty elektrónov cez celý priestor musí dať celkový počet elektrónov:

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N \quad (431)$$

Pripomeňme, že s hustotou elektrónov N -elektrónovej sústavy n , alebo (čo je ekvivalentná veličina) s nábojovou hustotou ρ vytváranou takou sústavou sme sa už explicitne stretli prvýkrát pri štúdiu HF metódy [rov. (300)] a druhýkrát pri homogénnom elektrónovom plyne, kde pravda zo samotnej definície problému nezávisela od polohy [rov. (405)]. Potom sme s ňou, už priestorovo závislou, narábali v teórii Thomasa a Fermiho; pozri napr. rov. (413). *Teraz sme konečne hustotu elektrónov dali do vzťahu ku vlnovej funkcii N -elektrónovej sústavy.* Na základe formúl (430), (428) a (426) napíšeme tento vzťah aj explicitne:

$$n(\vec{r}) = N \sum_{\sigma} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \sigma, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 \quad (432)$$

V ďalších odsekoch budeme potrebovať vedieť vyjadriť potenciálnu energiu elektrónu v danom vonkajšom poli pomocou elektrónovej hustoty vytváratej týmto elektrónom.

Výpočet $n(\vec{r})$ pomocou operátora hustoty elektrónov.

Túto časť -- je písaná menším písmom a užším textom -- netreba vedieť, ale sa doporučuje pre zaujímavosť do nej aspoň pozrieť.

Hustota elektrónov je fyzikálna veličina a preto sa dá definovať aj jej operátor; samotnú hustotu potom bude možné počítať ako kvantovomechanickú strednú hodnotu tohoto operátora v danom ľubovoľnom stave Ψ :

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (433)$$

Aké je vyjadrenie operátora hustoty elektrónov? Treba ho skonštruovať v súlade s princípom korešpondencie, teda na základe 2. postulátu kvantovej mechaniky preberanom v odseku 1.2.6. Vychádzať preto treba z formuly pre hustotu klasických elektrónov; tá sa potom dá prehlásiť za operátor. Klasické elektróny sú bodové častice, a preto v miestach, kde je niektorý z elektrónov, je hustota nekonečná, a v ostatných miestach priestoru je nulová. Teda

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (434)$$

kde $\delta(\vec{r})$ je 3-rozmerná Diracova delta funkcia spĺňajúca podmienky [2]

$$\delta(\vec{r}) = \delta(-\vec{r}), \quad \int \delta(\vec{r}) d^3r = 1 \quad (435)$$

a aj všeobecnejšiu podmienku

$$\int f(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) d^3r = f(\vec{r}_0) \quad (436)$$

pre ľubovoľnú „slušne“ sa správajúcu funkciu $f(\vec{r})$ a pre ľubovoľný bod $\vec{r}_0$ v priestore. Všimnime si, že pre vyššie zavedenú klasickú hustotu (a zároveň QM operátor) $\hat{n}(\vec{r})$ platí

$$\int \hat{n}(\vec{r}) d^3r = N \quad (437)$$

čo je v súlade s tým, čo od správne zavedenej hustoty očakávame. Teraz môžeme vyjadriť samotnú QM strednú hodnotu hustoty podľa (433):

$$\begin{aligned}
n(\vec{r}) &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \hat{r}_i) | \Psi \rangle = \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int \left(\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N d^3 r_j \right) \Psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_i \rightarrow \vec{r}, \sigma_i, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_i \rightarrow \vec{r}, \sigma_i, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)
\end{aligned}$$

Vďaka antisymetrii vlnovej funkcie je jedno, aké je i – pre každé i dostaneme taký istý príspevok. Preto (ak použijeme $i = 1$)

$$n(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int \left(\prod_{j=2}^N d^3 r_j \right) |\Psi(\vec{r}, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 \quad (438)$$

čo je vyjadrenie identické s výsledkom (432), ktorý sme dostali výpočtom pomocou hustoty pravdepodobnosti. Výpočet pomocou operátora $\hat{n}(\vec{r})$ možno považovať za elegantnejší.

12.2 Definícia študovanej úlohy

Uvažujme sústavu obsahujúcu N elektrónov. Ich pohyb nech je ovplyvňovaný vonkajším elektrostatickým potenciálom $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$ a vzájomnými coulombovskými interakciami elektrónov. Vonkajší potenciál zahŕňa jednak coulombovské pole jadier atómov a aj prípadné ďalšie elektrostatické pole, presne tak, ako sme to predpokladali už v teórii Hartreeho a Focka. Neuvažujeme spinové interakcie, ani iné relativistické efekty, takže v hamiltoniáne nie sú žiadne spinovo závislé členy. Celý hamiltonián preto bude

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W} \quad (439)$$

kde

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \vec{\nabla}_i^2 \quad (440)$$

je operátor kinetickej energie celej sústavy,

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (441)$$

je operátor potenciálnej energie celej sústavy, pričom [pozri prípadne aj (411) a (412)]

$$\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) = - \sum_I \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + \hat{v}_{\text{ost}}(\vec{r}) \quad (442)$$

$\hat{V}_{\text{ext}}$ je teda súčtom potenciálnych energií jednotlivých elektrónov. Každý elektrón sa pohybuje v tom istom vonkajšom potenciáli⁵⁷ $\hat{u}_{\text{ext}}(\vec{r}) = \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})/(-e)$. To tak musí byť už zo samotnej definície problému, lebo všetkých N elektrónov patrí do tej istej sústavy (napr. molekuly alebo kryštálu) a každý elektrón teda cíti pole tých istých jadier plus prípadné dodatočné „ost“ pole. $\hat{v}_{\text{ext}}$ a $\hat{u}_{\text{ext}}$ sú tie isté funkcie, ako v_{ext} a u_{ext} v teórii Thomasa a Fermiho, ale tu im pridávame aj striešky, aby sme zdôraznili, DFT je na rozdiel od TF modelu plne kvantová teória. Striešku sme písali aj v HF teórii [rov. (259), (278)]. Nakoniec

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (443)$$

⁵⁷V striktnom zmysle sa teda potenciálom nazýva $u_{\text{ext}}(\vec{r})$ (zvyčajne pochádzajúci od jadier, teda kladný), zatiaľ čo $v_{\text{ext}}(\vec{r}) = -e u_{\text{ext}}(\vec{r})$ je potenciálna energia bodovej častice s nábojom $(-e)$ v poli $u_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pre stručnosť vyjadrovania budeme aj $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r})$ občas nazývať potenciálom. Túto veličinu tu používame v zmysle operátora; v QM totiž elektrón nemôžeme pokladať za klasickú bodovú časticu. Skutočnú potenciálnu energiu elektrónov vo vonkajšom poli treba počítat z vlnovej funkcie podľa (445) alebo z hustoty podľa (446).

je operátor vzájomnej interakčnej energie elektrónov.

Hlavnou úlohou v DFT je *nájsť hustotu elektrónov a energiu základného stavu*. Základnou priestorovou premenou je spomínaná hustota $n(\vec{r})$. Vlnové funkcie (alebo skôr súbor jednočasticových orbitálov) majú v DFT, ako uvidíme, len pomocnú úlohu.

12.3 Potenciálna energia elektrónov vo vonkajšom poli

Celkovú energiu sústavy v akomkoľvek normovanom stave Ψ nájdeme ako kvantovo-mechanickú strednú hodnotu operátora energie:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle \quad (444)$$

Zaoberajme sa teraz príspevkom od vonkajšieho poľa, aby sme ukázali, že sa dá jednoducho vyjadriť pomocou hustoty $n(\vec{r})$.

$$\begin{aligned} E_{\text{ext}} &= \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle = \\ &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \left[\sum_{i=1}^N \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \right] \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (445)$$

Vďaka antisymetrii vlnovej funkcie je každý z N členov tejto sumy rovnaký. (Je jedno, aké i zoberieme, príspevok pre každé i je rovnaký.) Preto s uvážením (432) dostávame

$$E_{\text{ext}} = \int n(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r = \int \underbrace{(-e)n(\vec{r})}_{\rho(\vec{r})} \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r \quad (446)$$

Aj v kvantovej mechanike sa teda stredná kvantovomechanická hodnota potenciálnej energie elektrónov v danom vonkajšom poli počíta formulou známou z klasickej fyziky: akoby elektróny vytvárali spojité nábojové rozloženie s nábojovou hustotou $\rho(\vec{r})$ a toto nábojové rozloženie má v potenciáli $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$ elektrostatickú energiu E_{ext} . Presne takýmto spôsobom sme (v atómových jednotkách) počítali túto energiu aj v modeli Thomasa a Fermiho, pozri druhý člen v (413).

12.4 Hustota ako základná premenná

Zatiaľ čo v odsekoch 12.1 a 12.3 mohla byť Ψ ľubovoľná normovaná vlnová funkcia N -elektrónovej sústavy (aj časovo závislá), tu už pod Ψ budeme rozumieť vlnovú funkciu základného stavu. Budeme predpokladať, že základný stav študovanej sústavy je nede degenerovaný. Vlnová funkcia základného stavu je potom jednoznačne určená počtom N a vonkajším potenciálom $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$. Ak totiž poznáme počet elektrónov nejakej sústavy a tvar vonkajšieho potenciálu, tak potom už jednoznačne vieme určiť jej hamiltonián (439); nech je totiž sústava akákoľvek, príspevky $\hat{T}$ a $\hat{W}$ majú vždy tvary (440) a (443) (a pre rôzne sústavy sa tieto formuly môžu líšiť len rôznymi počtami N). A ak poznáme hamiltonián, tak aspoň v princípe vieme vyriešiť bezčasovú SchR a tak nájsť vlnovú funkciu a energiu základného stavu. Všimnime si aj, že ak máme dve rôzne sústavy (napr. dve rôzne molekuly), ale s rovnakými počtami elektrónov, tak ich hamiltoniány sa potom líšia len vonkajšími potenciálmi; napr. molekula H_2 a atóm He. Takže ešte raz – vlnová funkcia základného stavu Ψ je jednoznačne určená počtom N a vonkajším potenciálom $\hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$. Striešky na v_{ext} pre stručnosť ďalej nepíšme.

1. teoréma Hohenberga a Kohna: hlási, že platí aj menej zrejmé tvrdenie opačným smerom [13]:

v_{ext} je až na triviálnu aditívnu konštantu jednoznačným funkcionálom hustoty základného stavu $n(\vec{r})$.

Alebo, trochu inými slovami [11], *vonkajší potenciál* $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ je určený, až na triviálnu aditívnu konštantu, elektrónovou hustotou $n(\vec{r})$.

Ku tej konštante: Vieme totiž, že keď ku potenciálnej energii alebo potenciálu pripočítame ľubovoľnú konštantu, nič sa na fyzike sústavy nezmení: sila na časticu je $\vec{F} = -\vec{\nabla}v_{\text{ext}}$ a aditívna konštantu na výsledok derivovania nemá vplyv. A aj v QM sú dôležité len rozdiely energií.

Tiež si všimnime, že ak poznáme, elektrónovú hustotu, tak z nej jednoznačne vyplýva aj počet elektrónov sústavy:

$$N = \int n(\vec{r}) d^3r \quad (447)$$

Dôsledok: Keďže podľa 1. HK teóremy nám hustota základného stavu jednoznačne určí potenciál, a teda aj hamiltonián, jednoznačne (až na triviálne násobiace konštanty) sú potom určené jednak vlnová funkcia základného stavu a aj všetkých ostatných stavov. *Preto všetky vlastnosti sústavy sú úplne určené, ak je daná len hustota v základnom stave* [12].

Dôkaz 1. HK teóremy: robí sa postupom *reductio ad absurdum*⁵⁸ a je zarážajúco jednoduchý:

Máme danú hustotu $n(\vec{r})$ istého základného stavu. Predpokladajme, že by 1. HK teórema neplatila, teda že by existovali (aspoň) dva netriviálne odlišné vonkajšie potenciály, $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ a $v'_{\text{ext}}(\vec{r})$, také, že by oba dávali (vyriešením SchR) tú istú hustotu základného stavu $n(\vec{r})$. Tie dva rôzne potenciály by nutne viedli ku dvom rôznym hamiltoniánom $\hat{H}$ a $\hat{H}'$ a tým aj ku rôznym vlnovým funkciám Ψ a Ψ' základných stavov. Predpokladajme normovanosť týchto vlnových funkcií. Energie základných stavov Ψ a Ψ' si označme E a E' . Potom platí

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

Podľa všeobecne platného variačného princípu QM (167) platí⁵⁹

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle$$

Použili sme ostrú nerovnosť, lebo podľa predpokladu uvažujeme sústavu s nedegenerovaným základným stavom. Ak teda Ψ' dáva minimum, tak Ψ musí dať vyššiu energiu. Ďalej to upravujeme:

$$E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle$$

Druhý člen na pravej strane sa dá upravovať s prihliadnutím ku (439) (445) a (446) takto:

$$\langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle = \int n(\vec{r}) [v'_{\text{ext}}(\vec{r}) - v_{\text{ext}}(\vec{r})] d^3r$$

Hustota $n(\vec{r})$ je totiž podľa predpokladu len jedna pre oba potenciály. Takže dostávame

$$E' < E + \int n(\vec{r}) [v'_{\text{ext}}(\vec{r}) - v_{\text{ext}}(\vec{r})] d^3r \quad (448)$$

Obdobný výpočet môžeme spraviť tak, že navzájom zameníme čiarkované a nečiarkované veličiny:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = E' + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \Rightarrow \\ E < E' + \int n(\vec{r}) [v_{\text{ext}}(\vec{r}) - v'_{\text{ext}}(\vec{r})] d^3r \end{aligned} \quad (449)$$

Sčítaním nerovností (448) a (449) dostávame

$$E' + E < E + E'$$

čo je očividný nezmysel. Predpoklad, že by (v prípade sústav s nedegenerovaným základným stavom) pre danú hustotu $n(\vec{r})$ existoval viac ako jeden vonkajší potenciál v_{ext} , teda nie je správny, lebo vedie ku nezmyselnému dôsledku.⁶⁰

⁵⁸klasicky [re'duktió ad ab'surdum], v neskorších dobách [re'dukcio ad ab'surdum] (z lat.)

⁵⁹Ten princíp samozrejme platí aj pre mnohočasticové sústavy. My sme si ho zapisovali len pomocou jednočasticových vlnových funkcií, lebo vtedy sme poznali len také, ale všimnime si, že na jeho platnosti a dôkaze sa nič nezmení, keď namiesto $f(\vec{r})$ a d^3r budeme uvažovať mnohočasticové funkcie, dokonca aj so spinovými premennými.

⁶⁰Nešlo teda o typický dôkaz sporom, lebo v takom by sa prišlo do sporu s nejakým vopred vysloveným predpokladom. My sme len prišli ku nezmyslu. Ale aj dôkazy sporom sa radia medzi logicko-matematické postupy s názvom *reductio ad absurdum*.

12.5 Variačný princíp

2. teoréma Hohenberga a Kohna:

Existuje univerzálny [t. j. nezávislý na $v_{\text{ext}}(\vec{r})$] funkcionál hustoty $F_{\text{HK}}[n]$ taký, že výraz

$$E_v[n] \equiv \int v_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + F_{\text{HK}}[n] \quad (450)$$

má ako minimálnu hodnotu presnú energiu základného stavu N -elektrónovej sústavy pre ľubovoľný daný potenciál $v_{\text{ext}}(\vec{r})$. Hustota, ktorá minimalizuje funkcionál $E_v[n]$, je presnou hustotou základného stavu [13].

Matematicky vyjadrené, variačný princíp 2. teorémy Hohenberga a Kohna spočíva v tom, že

$$E_0 \leq E_v[n] \quad (451)$$

pre každú pokusnú hustotu $n(\vec{r})$, ktorá spĺňa podmienky

$$n(\vec{r}) \geq 0, \quad \int n(\vec{r}) d^3r = N \quad (452)$$

Dôkaz 2. HK teorémy:

Energiu danej sústavy v ľubovoľnom normovanom N -elektrónovom stave Ψ už vieme vyjadriť, a to formulou (444). Pre účel nášho dôkazu by sme teraz potrebovali túto formulu prepísať tak, aby ňou vyjadrená energia závisela od hustoty elektrónov, a nie od vlnovej funkcie. Dá sa to? Áno; z 1. HK teorémy totiž vyplýva pod ňou spomenutý dôsledok, že aj samotná vlnová funkcia základného stavu je plne určená hustotou základného stavu (ZS), a je teda tiež nejakým funkcionálom hustoty. A keďže z vlnovej funkcie sa dá vypočítať všetko, napr. aj kinetická energia (v zmysle QM strednej hodnoty), energia vzájomnej interakcie elektrónov i celková energia, môžeme aj tieto pokladať za funkcionály hustoty. Preto naozaj môžeme pre energiu (444) zodpovedajúcu stavu Ψ a aj pre jej jednotlivé zložky napísať, že sa dajú vyjadriť ako funkcionály hustoty (a v tomto vyjadrení teda už nebude závislosť od vlnových funkcií):

$$E_v[n] = T[n] + W[n] + \int n(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r \quad (453)$$

kde

$$T[n] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle, \quad W[n] = \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle \quad (454)$$

Zadefinujeme teraz funkcionál

$$F_{\text{HK}}[n] \equiv T[n] + W[n] \quad (455)$$

Celkovú energiu potom môžeme vyjadriť formulou tvaru (450). Tým sme časť dôkazu 2. teorémy HK spravili, t. j. dokázali sme, že *existuje* nejaký univerzálny funkcionál $F_{\text{HK}}[n]$, pomocou ktorého vieme vyjadriť aj energiu ZS.

Vyššie sme celkovej energii pridali index v zvýrazniac tak, že závisí od vonkajšieho potenciálu $v_{\text{ext}}(r)$, ktorý, ako už vieme, je tiež funkcionálom hustoty, takže nebolo by nutné hovoriť o závislosti od $v_{\text{ext}}(r)$. Avšak z formálnych dôvodov, ak tak potrebujeme a chceme, môžeme $E_v[n]$ rozumieť aj ako hodnotu závisiacu od $v_{\text{ext}}(r)$ a od $n(\vec{r})$ ako od dvoch navzájom nezávislých funkcií. Pre daný zvolený potenciál $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ potom môžeme skúšať rôzne (pokusné) hustoty $n(\vec{r})$ a zisťovať, ktorá dá najmenšiu hodnotu funkcionálu $E_v[n]$. Ak by sme zobrali hustotu inú než je hustota ZS, tak táto hustota by zodpovedala vlnovej funkcii inej, než je vlnová funkcia ZS. Pripomíname, že pri týchto uvažovaných variáciách hustoty držíme vonkajší potenciál $v_{\text{ext}}(r)$ vo formule (453) fixovaný v jeho pôvodne danej forme. Na základe variačného princípu QM preberanom v časti 6.1 potom musí platiť, že keď sa hustota a teda aj vlnová funkcia odchyli od vlnovej funkcie základného stavu, hodnota $E_v[n]$ musí nutne vzrásť. Tým sme dôkaz 2. teorémy HK dokončili. Ešte poznamenávame, že variačný princíp preberaný v časti 6.1 bol síce zapisovaný pre prípad jednej častice, ale jeho zovšeobecnenie na N častíc je triviálne.

Existuje aj alternatívna formulácia vzťahu medzi potenciálom a hustotou. Táto formulácia odstraňuje aj problém s prípadným degenerovaným základným stavom, ktorého riešenie sme v našom výklade vynechali. Autormi tejto formulácie sú Levy a Lieb [11, 12]. Podávajú v nej alternatívny dôkaz 2. teorémy Hohenberga a Kohna.

Teraz vidíme, že heuristický postup Thomasa a Fermiho, v ktorom sa hľadá minimum funkcionálu (415) vzhľadom na hustotu, dostal teorémami Hohenberga a Kohna (a aj prácami Levyho a Lieba) rigorózný základ. Problém modelu TF je však v kvalitatívne nepresnom vyjadrení funkcionálov $T_{\text{TF}}[n]$ a $W[n]$. Napr. $W[n]$ v TF teórii zahŕňa len klasickú časť interakčnej energie; úplne chýba výmenná energia a aj korelačná energia. Dokonca aj samotná práca HK [13] síce dokazuje, že existuje nejaký univerzálny funkcionál, ale nenachádza jeho presný explicitný tvar, iba priblíženia pre isté limitné prípady. Ani neskôr sa nikdy nepodarilo tento funkcionál presne nájsť. Vhodnú metódu však navrhli v r. 1965 Kohn a Sham, o čom si aspoň trochu povieme v nasledujúcej časti.

12.6 Kohnov-Shamov ansatz

Ťažko riešiteľnú sústavu N interagujúcich elektrónov nahradili Kohn a Sham (KS) vo svojom prístupe ku DFT pomocnou sústavou N nezávislých, teda vzájomne neinteragujúcich elektrónov [14]. *Táto pomocná sústava musí byť taká, aby poskytovala tú istú elektrónovú hustotu základného stavu, ako má pôvodný problém interagujúcich častíc.* Toto je KS ansatz (“educated guess” ako riešiť daný problém [Wikipedia]). V anglicky písanej literatúre sa niekedy používa sa aj pojem *Kohn-Sham mapping*, ktorý vyjadruje, že **Kohn a Sham zobrazili („namapovali“) sústavu N interagujúcich elektrónov na sústavu N neinteragujúcich, ale tak, aby hustota elektrónov bola taká istá.** Vďaka predpokladu o nezávislosti elektrónov sa ľahko určí ich kinetická energia. Samozrejme, nezávislé elektróny by mali len kinetickú energiu plus energiu E_{ext} interakcie s daným vonkajším potenciálom. Táto energia by bola úplne nesprávna a my chceme správnu energiu základného stavu. Preto do nasledujúceho výrazu pre celkovú energiu musíme dopísať aj chýbajúce príspevky $E_{\text{Hartree}}[n]$ a $E_{\text{xc}}[n]$:

$$E_{\text{KS}}[n] = T_s[n] + \int n(\vec{r})v_{\text{ext}}(\vec{r})d^3r + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (456)$$

kde T_s je spomínaná kinetická energia *neinteragujúcich* elektrónov, E_{Hartree} je Hartreeho energia a E_{xc} je **výmennokorelačná energia** (t. j. výmenná a korelačná spolu). Pre porozumenie treba (456) porovnať s (453). Vidno, že Hartreeho energia je časťou (kvantitatívne značnou) celkovej interakčnej energie W . Ale celková W obsahuje ešte aj QM príspevky: výmenno-korelačnú energiu, takže tie sme museli do (456) dopísať ako člen E_{xc} . Je zrejmé, že takto definovaná výmenno-korelačná energia obsahuje aj časť kinetickej energie, lebo do T_s sme zahrnuli len takú kinetickú energiu, ktorá zodpovedá nezávislým elektrónom.

Sústava nezávislých elektrónov sa zvyčajne dá popísať jednodeterminantovou vlnovou funkciou tak, ako je to v teórii Hartreeho a Focka. Takže v DFT zavádzame pomocné (spin)orbitály, z ktorých je ten Slaterov determinant zložený (ale netreba ho naozaj skladať a vyčíslňovať). Tieto orbitály, keď sú správne vypočítané, musia generovať správnu hustotu základného stavu. Kinetickú energiu T_s potom určíme z týchto pomocných orbitálov tak ako v HF metóde, čiže ide o (v princípe) *presnú* kinetickú energiu *neinteragujúcich* elektrónov. Teda nie tak, ako v modeli Thomasa a Fermiho, kde sa kinetická energia určuje veľmi nepresne priamo z hustoty podľa (410). Kinetická energia TF je totiž naozaj správna len pre homogénny plyn neinteragujúcich elektrónov (ale v TF modeli sa používa aj pre nehomogénny, čo potom má aj svoje nežiaduce následky.) V DFT sme síce previedli úlohu na problém neinteragujúcich častíc, ale tvoria vo všeobecnosti *nehomogénny* plyn a preto je správne počítať ich kinetickú energiu z orbitálov. V praktickom používaní DFT sa teda vlnových funkcií celkom nezbavíme; jednočasticové sú potrebné.

Zvláštnosťou DFT je spomenutá výmenno-korelačná energia, pre ktorú sa navrhujú rôzne aproximácie. Základný model sa nazýva **priblíženie lokálnej hustoty** [14]

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}(n(\vec{r})) d^3r \quad (457)$$

kde $\epsilon_{\text{xc}}(n)$ je výmenno-korelačná energia *homogénneho* elektrónového plynu s hustotou n pripadajúca na jeden elektrón. Závislosť ϵ_{xc} od n pre homogénny elektrónový plyn sa dá dostatočne presne vypočítať špecializovanými metódami. Formulou (457) potom dokážeme približne určovať výmenno-korelačnú energiu $E_{\text{xc}}[n]$, čo umožňuje prakticky používať teóriu funkcionálu hustoty. Model LDA vyzerá byť hrubým priblížením, lebo v atómoch, molekulách a kryštáloch vykazuje hustota silné nehomogénnosti. Je to podobná ťažkosť ako v modeli Thomasa a Fermiho. Pomerne prekvapujúco je však DFT s LDA funkcionálom veľmi dobrým priblížením, kvalitatívne lepším než model TF. Počas vývoja DFT boli samozrejme pre funkcionál $E_{\text{xc}}[n]$ vyvinuté aj rôzne vylepšenia, napr. gradientné korekcie, kedy ϵ_{xc} závisí nielen od hustoty v danom mieste, ale aj od jej gradientu [pozri napr. príspevkov autorov

J.P. Perdew, S. Kurth v [15], formula (1.230)]. V tomto smere je úspešný napr. model GGA (*Generalised gradient approximation*) a konkrétne najmä jeho realizácia PBE (akronym podľa mien autorov) [15, 12]. Žiaden dosiaľ navrhnutý funkcionál však nie je presný (a ťažko predpokladať, že sa taký a prakticky použiteľný niekedy nájde). Napriek tomu je DFT v spojení s KS zobrazením interagujúceho problému na neinteragujúci najviac používanou *ab initio* metódou.⁶¹ Je to preto, lebo je dobrým kompromisom medzi presnosťou a výpočtovou náročnosťou. Walter Kohn je za svoje kľúčové práce týkajúce sa DFT laureátom Nobelovej ceny za chémiu z r. 1998.

Nakoniec už len sloвне uvádzame, že KS ansatz po spravení variovania (hľadania minima), podobného ako v TF metóde, vedie na **Kohnove-Shamove rovnice** pre vyššie spomínané pomocné jednočasticové orbitály a príslušné jednočasticové vlastné energie [14, 12, 11]. KS rovnice svojím tvarom trochu pripomínajú HF rovnice.

⁶¹Pojem *ab initio* sa, ako sme už spomínali, používa v prvom rade pre metódy kvantovej chémie využívajúce len základné fyzikálne zákony a matematicko-numerické postupy na riešenie príslušných rovníc. V širšom zmysle sa medzi *ab initio* metódy radia aj DFT metódy, i keď kvantoví chemici ich tak zvyčajne nenazývajú, pretože návrhy funkcionálov $E_{xc}[n]$ bývajú konštruované spôsobmi, ktoré nezaručujú rovnomernú kvalitu výsledkov pre rôzne sústavy. Napr. pre niektorú molekulu dostaneme pomocou DFT vysoko presné výsledky, pre mnoho ďalších (aj tuhých látok) tiež veľmi dobré, ale v niektorých prípadoch DFT (s konkrétnym funkcionálom, napr. LDA) zlyhá. Dá sa tomu často pomôcť navrhnutím iného funkcionálu, ale ten zasa môže byť horší pre niektoré iné štruktúry, alebo pre určenie niektorých iných parametrov danej štruktúry.

A Rozvoj vlnovej funkcie podľa úplného systému funkcií

A.1 Funkcie jednej premennej. Stredné hodnoty veličín

Majme úplnú sústavu funkcií

$$\{u_n(x)\} \quad (\text{A.1})$$

Rozsah hodnôt indexu n nepíšeme. Typicky býva nekonečný, pričom číslovanie začína buď od 0, alebo od 1, alebo od $-\infty$, popr. inak. Na tom teraz nezáleží a konkrétny výber závisí od konkrétnej úlohy, ktorú treba riešiť. Podstatné je, že tie funkcie tvoria úplný systém, čo znamená, že ľubovoľná funkcia sa dá zapísať ako nejaká lineárna kombinácia funkcií $u_n(x)$:

$$\psi(x) = \sum_n c_n u_n(x) \quad (\text{A.2})$$

Okrem úplnosti predpokladajme aj vzájomnú *ortogonálnosť* báзовých funkcií $u_n(x)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_m^*(x) u_n(x) dx = 0 \quad \text{ak } m \neq n \quad (\text{A.3})$$

Takéto funkcie sú určite navzájom lineárne nezávislé: nijakú z nich nemožno vyjadriť ako lineárnu kombináciu tých *ostatných* funkcií.⁶² Z praktických (a v kvantovej mechanike aj z fyzikálnych) dôvodov je vhodné predpokladať aj normovanosť na jednotku:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u_n(x)|^2 dx = 1 \quad \text{pre každé } n \quad (\text{A.5})$$

Posledné dve vlastnosti (ortogonálnosť plus normovanosť) jedným slovom nazývame *ortonormovanosť* a zapíšeme

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_m^*(x) u_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (\text{A.6})$$

Vyššie zapísané formuly a postup sa dajú chápať aj čisto matematicky. Ak to chceme použiť pre kvantovú fyziku, predstavíme si, že $\{u_n(x)\}$ je súbor vlastných funkcií nejakého hermitovského operátora a $\psi(x)$ je vlnová funkcia.⁶³ Tá musí byť normovaná na jednotku:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (\text{A.7})$$

Dosaďme do tejto podmienky rozvoj (A.2). S využitím ortonormovanosti (A.6) dostaneme

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (\text{A.8})$$

⁶²Aby sme demonštrovali vyššie spomenutú lineárnu nezávislosť, skúsme napr. vyjadriť funkciu $u_k(x)$ ako lineárnu kombináciu báзовých funkcií $u_n(x)$:

$$u_k(x) = \sum_n c_n u_n(x) \quad (\text{A.4})$$

Prenásobme to zľava funkciou $u_m^*(x)$ (kde m je hociktorý z možných hodnôt indexu) a preintegrujme. Dostaneme

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_m^*(x) u_k(x) dx = \sum_n c_n \int_{-\infty}^{\infty} u_m^*(x) u_n(x) dx$$

čiže, s využitím ortonormovanosti (A.6),

$$\delta_{mk} = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m, \quad \forall m$$

inak zapísané, $c_n = \delta_{nk}$. V rozvoji (A.4) teda dostaneme len jeden nenulový člen:

$$u_k(x) = \sum_n \delta_{nk} u_n(x) = u_k(x)$$

⁶³Môže závisieť aj od času, ale túto závislosť teraz netreba zdôrazňovať.

Tento výsledok nás navádza na to, že číslo $|c_n|^2 = P_n$ treba interpretovať ako pravdepodobnosť toho, že častica je v stave popísanom vlnovou funkciou $u_n(x)$. To, že tieto pravdepodobnosti sa sumujú na 1, znamená, že jedna z tých možností určite nastane. Tá častica, keďže existuje, musí byť v nejakom stave, a keďže naša lineárna kombinácia (A.2) zahŕňa všetky možnosti, jedna z nich musí nastať. Napr. keď hodíme kockou, tak jednotlivé pravdepodobnosti sú 1/6, ale v súčte dajú 1. Čísla c_n nazývame amplitúdy pravdepodobnosti. Vieme pre ne nájsť vyjadrenie takto: rozvoj (A.2) prenášobíme zľava funkciou $u_m^*(x)$ a preintegrujeme (už sme operácie tohoto typu robili). S využitím ortonormovanosti dostaneme

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \psi(x) dx \quad (\text{A.9})$$

Vyššie uvedenú interpretáciu čísel $|c_n|^2$ podporíme aj takto: Povedali sme, že funkcie $u_n(x)$ sú vlastnými funkciami nejakého hermitovského operátora, ktorý si teraz označme $\hat{F}$:

$$\hat{F}u_n(x) = F_n u_n(x) \quad (\text{A.10})$$

kde F_n je (reálna) vlastná hodnota prislúchajúca vlastnej funkcii $u_n(x)$. Ak je častica v stave popísanom vlnovou funkciou $\psi(x)$, aká je stredná hodnota veličiny F v tomto stave? Podľa 2. postulátu kvantovej mechaniky sa táto stredná hodnota dá počítať takto:

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx \quad (\text{A.11})$$

Dosadením rozvoja (A.2), využitím (A.10) a ortonormovanosti (A.6) dostaneme

$$\bar{F} = \sum_n |c_n|^2 F_n \quad (\text{A.12})$$

Porovnajme teraz tento výsledok s formulou (1) v diskusii o vreci s mincami (odsek 1.2.1). Vidíme, že čísla $|c_n|^2$ majú opäť pravdepodobnostnú interpretáciu: $|c_n|^2$ je pravdepodobnosť toho, že pri meraní veličiny F nameriame hodnotu F_n . Podľa (A.10) to môžeme povedať aj tak že $|c_n|^2$ je pravdepodobnosť toho, že sústava je v stave u_n . Samotné komplexné číslo c_n je *amplitúda* pravdepodobnosti toho, že nameriame vlastnú hodnotu F_n , teda že sústava je v stave u_n .

Preto ak v rozvoji (A.2) je niektoré c_n nulové, tak je nulová pravdepodobnosť toho, že časticu nájdeme v príslušnom stave u_n . Obsah tohoto odseku je aj doplnením argumentácie ku 2. postulátu QM (časť 1.2).

Celú argumentáciu sme robili pre funkciu jednej premennej x , ale rozšírenie na tri premenné $(x, y, z) = \vec{r}$ je triviálne a spraví sa len jednoduchým premenovaním x na $\vec{r}$, plus ešte integrály budú trojné (d^3r).

A.2 Rozšírenie argumentácie na viacčasticovú vlnovú funkciu

Ak teraz máme vlnovú funkciu popisujúcu dve častice, je to funkcia dvoch vektorových premenných $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Chceme ju rozvinúť do nejakého úplného systému funkcií. Tento úplný systém musí tiež byť tvorený funkciami dvoch premenných:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_n C_n w_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{A.13})$$

Typicky používaným spôsobom konštrukcie úplnej sústavy funkcií dvoch premenných je vyrobiť ich z jednočasticových básových funkcií:

$$w_{n_1, n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u_{n_1}(\vec{r}_1) u_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{A.14})$$

Že sa to tak dá, sme sa presvedčili na prednáške o Pauliho princípe (časť 8.6); pozri poznámka pod čiarou ku formule (227). Index n v (A.13) teda môže byť nejaký kompozitný index: $n \equiv (n_1, n_2)$, ale to je len technická záležitosť. Funkcie w_{n_1, n_2} tvoria úplnú ortonormovanú sústavu funkcií dvoch premenných:

$$\int w_{m_1, m_2}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) w_{n_1, n_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = \delta_{m_1, m_2} \delta_{n_1, n_2} \quad (\text{ortonormovanosť})$$

ako sa dá ľahko presvedčiť.⁶⁴ Rozvoj (A.13) podrobnejšie napíšeme

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1, n_2} u_{n_1}(\vec{r}_1) u_{n_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{A.15})$$

Interpretácia je taká, že C_{n_1, n_2} je amplitúda pravdepodobnosti toho, že časticu 1 nájdeme v stave u_{n_1} a zároveň časticu 2 v stave u_{n_2} .

Platí teda, že ak je niektoré C_{n_1, n_2} v rozvoji (A.15) nulové, tak to znamená, že je nulová pravdepodobnosť nájsť časticu 1 v stave u_{n_1} a zároveň časticu 2 v stave u_{n_2} . Toto sa priamo využíva v dôkaze Pauliho princípu v časti 8.6; pozri vyjadrenie (231), kde pre fermióny vychádza $C_{n, n} = 0$, čiže nulová pravdepodobnosť nájsť dve častice v tom istom stave.

B Rozčlenenie vlastnej energie vodíka alebo podobného iónu na kinetickú a potenciálnu

Ideme rozdeliť energiu (147) na kinetickú a potenciálnu časť. Ešte skôr poznamenajme, že jej vyjadrenia sa dajú zapísať viacerými na pohľad úplne odlišnými (ale ekvivalentnými) spôsobmi:

$$E_n = -\frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{a_Z} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_Z^2} \frac{1}{n^2} \quad (\text{B.1})$$

To prvé vyjadrenie sme mali uvedené pri odvodení vlastných energií. V druhom, ktoré sa dá ľahko odvodiť, sme použili vyjadrenie pomocou 1. Bohrovho polomeru vodíku podobného iónu:

$$a_Z = \frac{a_B}{Z} \quad (\text{B.2})$$

kde a_B je štandardný 1. Bohrov polomer, teda polomer pre atóm vodíka:

$$a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} = 0,5291772083 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{B.3})$$

To druhé vyjadrenie nám pripomína coulombovskú potenciálnu energiu medzi jadrom s nábojom Ze a elektrónom s nábojom $-e$. Akurát že je to len polovica z takej energie. Aj tretie vyjadrenie vlastnej energie v (B.1) sa samozrejme dá ľahko odvodiť a jeho formu sme zvolili takú, aby nám pripomínala kinetickú energiu $p^2/(2m)$, kde hybnosť $p = \hbar/a_Z$ a celé je to ešte vynásobené faktorom $-1/2$.

Ak by sme spravili výpočet podľa Bohrovho modelu (čo je jednoduché a nebudeme to tu odvodzovať), dostali by sme kinetickú a potenciálnu energiu takto:

$$\boxed{E_n^{\text{kin}} = -E_n} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_Z^2} \frac{1}{n^2}, \quad \boxed{E_n^{\text{pot}} = 2E_n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{a_Z} \frac{1}{n^2} \quad (\text{B.4})$$

Jednotlivé zložky energie majú teda naozaj tú klasickú (síce nie fyzikálne presnú) interpretáciu, ako sme vyššie napísali.

Tieto výpočty zložiek celkovej energie E_n sa však dajú samozrejme spraviť aj korektne kvantovomechanicky. Priamočiary spôsob je tento: Kvantovomechanická stredná hodnota kinetickej energie elektrónu vo vodíku alebo podobnom ióne v stave $\psi_{nlm}(\vec{r})$ je

$$\bar{T} = \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi_{nlm}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{B.5})$$

Obdobne kvantovomechanická stredná hodnota potenciálnej energie elektrónu v tomto stave v poli jadra s nábojom Ze je

$$\bar{V} = \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_{nlm}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{B.6})$$

⁶⁴Presvedčiť sa o ortonormovanosti je ľahké. Presvedčiť sa o úplnosti býva zvyčajne ťažšie, ale nemusíme si prednášku matematicky a technicky príliš komplikovať.

kde $\psi_{nlm}(\vec{r})$ je príslušný vlastný stav (150). Po pomerne zdĺhavých výpočtoch by sme dostali

$$\bar{T} = E_n^{\text{kin}}, \quad \bar{V} = E_n^{\text{pot}} \quad (\text{B.7})$$

čiže to isté, čo z Bohrovho modelu. Elegantne by sa to dalo odvodiť na základe viriálovej teóremy, ktorá je veľmi všeobecná, platí pre mnoho situácií tak v klasickej ako aj v kvantovej fyzike a hovorí, že $\bar{V} = -2\bar{T}$. Ale nemali sme ju odvodenú.

Na záver sa patrí pripomenúť, že čo celková energia atómu vodíka (alebo jemu podobného iónu) má **v stave** $\psi_{nlm}(\vec{r})$ ostrú hodnotu E_n , teda nulovú neúčitost'. Vyplýva to z toho, že je to vlastná energia operátora celkovej (kinetickej plus potenciálnej) energie. Matematicky by sme to ľahko spočítali: stredná kvadratická odchýlka (druhá mocnina neurčitosti) energie by nám vyšla nulová. **Kinetická energia sama osebe však nemá v tomto stave ostrú hodnotu, ani potenciálna.** Energia E_n^{kin} totiž nie je vlastnou energiou operátora kinetickej energie $\hat{T}$. A obdobne, energia E_n^{pot} nie je vlastnou energiou operátora potenciálnej energie $\hat{V}$ skúmanej sústavy. Pri týchto čiarkových energiách môžeme naozaj hovoriť len o ich stredných hodnotách. V tejto súvislosti je vhodné si aj uvedomiť, že $[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0$.

C Hľadanie lokálneho extrému funkcie komplexných premenných

Nech f je komplexná funkcia komplexnej premennej $z = x + iy$. Môžeme si ju preto predstaviť aj ako funkciu dvoch reálnych premenných x, y . Predpokladajme, že parciálne derivácie f podľa reálnych premenných x, y existujú. Ako vypočítame jej *parciálnu* deriváciu podľa komplexnej premennej z ? Takto:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z^*} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{z^*} + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{z^*} \quad (\text{C.1})$$

lebo x, y sú navzájom nezávislé reálne premenné. V postupe, o ktorom hovoríme, budeme za navzájom nezávislé premenné formálne pokladať aj z a z^* , i keď to môže znieť zvlášť. Zvislé čiary $|_{z^*}$ zvýrazňujú že pri parciálnom derivovaní podľa z považujeme z^* za konštantu. Komplexné premenné z, z^* pomocou x, y vyjadríme rovnicami

$$z = x + iy, \quad z^* = x - iy \quad (\text{C.2})$$

a príslušné inverzné vzťahy sú

$$x = \frac{1}{2}(z + z^*), \quad y = \frac{1}{2i}(z - z^*) \quad (\text{C.3})$$

Potom ľahko vieme vypočítať parciálne derivácie podľa z a obdobne aj podľa z^* ; dostávame

$$\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial x} - i \frac{\partial f}{\partial y} \right), \quad \left. \frac{\partial f}{\partial z^*} \right|_z = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial x} + i \frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (\text{C.4})$$

Nazývajú sa **Wirtingerove derivácie**. Dve rovnice (C.4) vieme hneď obrátiť takto:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z^*} + \left. \frac{\partial f}{\partial z^*} \right|_z, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = i \left(\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z^*} - \left. \frac{\partial f}{\partial z^*} \right|_z \right) \quad (\text{C.5})$$

Teraz by sme mali hľadať niektorý extrémálny bod funkcie f v premenných x, y . Preto zapíšeme nutné podmienky pre extrém: $\partial f / \partial x = 0$, $\partial f / \partial y = 0$. Pomocou vyššie vypísaných rovníc zisťujeme, že táto dvojica podmienok je ekvivalentná dvojici rovníc $\partial f / \partial z = 0$, $\partial f / \partial z^* = 0$. Čiže platí ekvivalencia

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad \wedge \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \right) \iff \left(\frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad \wedge \quad \frac{\partial f}{\partial z^*} = 0 \right) \quad (\text{C.6})$$

Formálnu konštantnosť tej komplexnej premennej, podľa ktorej sa nederivuje, tu už pre stručnosť nezvýrazňujeme. Zovšeobecnenie tohoto postupu pre viac komplexných premenných $z_1, z_2, \dots, z_p$ je priamočiare. Nakoniec zdôrazníme, že treba striktné rozlišovať parciálne derivácie podľa z od úplnej derivácie podľa z . V situácii, ktorú študujeme, úplná derivácia ani neexistuje, lebo funkcia (182) nespĺňa Cauchyho-Riemannove podmienky.

D Atóm hélia a jemu podobné ióny variačnou metódou

Túto úlohu počítame **na cvičeniach**.

D.1 Formulácia úlohy a návrh riešenia

Ide o H^- , He, Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , Hamiltonián každého z takýchto dvojelektrónových sústav má tvar

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (D.1)$$

Z je počet protónov v jadre, čo môže byť 1, 2, 3, Počet elektrónov v obale je pre teraz skúmanú sústavu vždy 2. Problém, ktorý máme riešiť, má formuláciu

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (D.2)$$

pričom chceme nájsť riešenie s najnižšou energiou, t. j. základný stav. Použijeme variačný princíp kvantovej mechaniky:

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \quad (D.3)$$

Za pokusnú vlnovú funkciu navrhujeme

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \quad (D.4)$$

kde $\phi(\vec{r})$ je základný stav vodíku podobného iónu, ktorý si napíšeme v ďalšom odseku. Dvojčasticová vlnová funkcia (D.4) má veľmi jednoduchý súčinový tvar znamenajúci, že elektróny uvažujeme ako keby boli nezávislé jeden na druhom, teda navzájom neinteragujúce a pohybujúce sa v poli jadra atómu hélia (či jemu podobného iónu). Neskôr predsa len istým nepriamym spôsobom približne uvažíme aj ich interakciu. Dosiahneme to tým, že jednočasticová pomocná vlnová funkcia ϕ bude mať istý parameter nastavený tak, akoby „cítila“ nie celé pole jadra, ale pole oslabené vplyvom ďalšieho elektrónu. Interakcia elektrónu s druhým elektrónom tak síce nebude explicitná zahrnutá, ale bude uvážená aspoň nepriamo. Ďalšie kroky postupu špecifikujeme nižšie.

D.2 Základný stav vodíku podobného iónu

Toto je pomocný odsek, kde si „odvodíme“, ako vyzerá vlnová funkcia vodíku podobného iónu (t.j. jedoelektrónovej sústavy, na rozdiel od nášho hlavného problému, ktorý je dvojelektrónový). Síce sme si tú vlnovú funkciu už odvodili, ale teraz ju povedzme nemáme po ruke a v literatúre nájdeme len vlnovú funkciu pre vodík (teda pre protónové číslo 1), a nie pre jemu podobné ióny. Pre ióny dostaneme vlnovú funkciu jednoduchou úpravou vlnovej funkcie vodíka popísanou na ďalších riadkoch.

Vieme, že základný stav atómu vodíka má vlnovú funkciu typu $1s$, čiže

$$\phi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi a_B^3)^{1/2}} e^{-r/a_B} \quad (D.5)$$

kde

$$a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} \quad (D.6)$$

je 1. Bohrov polomer. Chceme nájsť zovšeobecnenie vlnovej funkcie (D.5) platné pre vodíku podobný ión s nábojom jadra βe . Práve závislosť jednočasticovej vlnovej funkcie typu (D.5) od náboja jadra bude teraz pre nás dôležitá. Je zrejmé, že z dvoch e v súčine ee vyjadrenia (D.6) pochádza jedno e od jadra, druhé od elektrónu. Preto vlnovú funkciu pre vodíku podobný ión dostaneme z (D.5) zámenou

$$e^2 \longrightarrow \beta e^2$$

z čoho vyplýva zámena

$$a_B \longrightarrow a_\beta = \frac{a_B}{\beta}$$

βe je hodnota náboja jadra uvažovaného vodíku podobného iónu. Zdôrazňujeme, že toto β je len pomocný parameter zavedený nezávisle od hodnoty Z skutočného náboja jadra dvojelektrónového iónu. Ďalej pre stručnosť budeme štandardný 1. Bohrov polomer značiť jednoducho a :

$$a \equiv a_B$$

Pre vlnovú funkciu vodíku podobného iónu dostávame tvar

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi a_\beta^3)^{1/2}} e^{-r/a_\beta} = \left(\frac{\beta^3}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\beta r/a} \quad (\text{D.7})$$

Je to teda vlnová funkcia *jednoelektrónového* iónu. V špeciálnom prípade $\beta = 1$ by zodpovedala vlnovej funkcii atómu vodíka. V inom špeciálnom prípade, $\beta = 2$, by zodpovedala vlnovej funkcii iónu He^+ .

Naším cieľom sledovaným v ďalších odsekoch je nájsť riešenie problému (D.2). Príslušná vlnová funkcia ψ je teda vlnovou funkciou *dvojelektrónového* atómu alebo iónu. Vlnová funkcia (D.7) bude k dosiahnutiu uvedeného cieľa slúžiť ako pomocný matematický objekt.

D.3 Energia pre zvolenú vlnovú funkciu ψ

Pokusná vlnová funkcia hélia (alebo jemu podobného iónu) teda bude [pozri (D.4)]

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\beta^3}{\pi a^3} e^{-\beta(r_1+r_2)/a} \quad (\text{D.8})$$

Ako vidíme, závisí od parametra β . Hodnotu tohoto parametra nejdeme hneď určovať, ale dopredu prezradíme, že neskôr ho budeme považovať za variačný parameter. Navrhnutá vlnová funkcia je normovaná na jednotku ($\int \psi^* \psi d^3r_1 d^3r_2 = 1$, čo sa dá ľahko overiť, lebo $\int \phi^* \phi d^3r = 1$). Preto v našej aplikácii variačného princípu (D.3) netreba písať menovateľ a energiu pre navrhnutý stav ψ píšeme

$$E = E(\beta) = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{D.9})$$

Zvýraznili sme, že hodnota tejto energie závisí od pomocného parametra β . Na pravej strane tejto rovnice sa parameter β sa nachádza len vo vlnovej funkcii. Hamiltonián H je od neho nezávislý. Do integrálu (D.9) dosadíme hamiltonián (D.1) a vzniknutý výraz môžeme zapísať v tvare súčtu

$$E = T + V + W \quad (\text{D.10})$$

kde

$$T = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_1^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 + \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_2^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{D.11})$$

$$V = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 + \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{D.12})$$

$$W = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{D.13})$$

D.3.1 Výpočet kinetickej energie (T)

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi^*(\vec{r}_1) \phi^*(\vec{r}_2) \nabla_1^2 \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 - \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi^*(\vec{r}_1) \phi^*(\vec{r}_2) \nabla_2^2 \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r_1 \phi^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \phi(\vec{r}_1) \int d^3r_2 \phi^*(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r_2 \phi^*(\vec{r}_2) \nabla_2^2 \phi(\vec{r}_2) \int d^3r_1 \phi^*(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

Keďže orbitály $\phi(\vec{r})$ vodíku podobného iónu sú normované na 1, t.j. platí

$$\int \phi^*(\vec{r})\phi(\vec{r}) d^3r = 1$$

príslušné integrály netreba ďalej písať. Na označení integračných premenných nezáleží, a preto každý z dvoch sčítancov vo výraze pre T bude rovnaký. Tak dostávame

$$T = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) 2 \int \phi^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi(\vec{r}) d^3r \quad (\text{D.14})$$

Za ϕ teraz dosadíme podľa vyjadrenia (D.7) a dostávame

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{\beta^3}{\pi a^3} \underbrace{\int e^{-\beta r/a} \nabla^2 e^{-\beta r/a} d^3r}_{\mathcal{I}_1} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{\beta^3}{\pi a^3} \mathcal{I}_1 \quad (\text{D.15})$$

Integrál v tomto výraze sme si označili $\mathcal{I}_1$. Počítajme ho vo sférických súradniciach. Pripomeňme, že Laplaceov operátor v týchto súradniciach má vyjadrenie

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta,\varphi}^2 \quad (\text{D.16})$$

kde

$$\nabla_{\vartheta,\varphi}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{D.17})$$

Takže počítajme

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1 &\equiv \int e^{-\beta r/a} \nabla^2 e^{-\beta r/a} d^3r = \int_0^\infty dr r^2 \int d\Omega e^{-\beta r/a} \nabla^2 e^{-\beta r/a} = \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \int d\Omega e^{-\beta r/a} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla_{\vartheta,\varphi}^2 \right] e^{-\beta r/a} \end{aligned}$$

Platí

$$\nabla_{\vartheta,\varphi}^2 e^{-\beta r/a} = 0$$

Integrovanie cez priestorový uhol Ω bude jednoduché, lebo v integrovanej funkcii nič od uhlov nezávisí. Máme

$$\int d\Omega \equiv \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi$$

a môžeme teda písať

$$\mathcal{I}_1 = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 e^{-\beta r/a} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial e^{-\beta r/a}}{\partial r} \right) = 4\pi \int_0^\infty dr e^{-\beta r/a} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial e^{-\beta r/a}}{\partial r} \right)$$

Toto integrovanie ľahko zvládneme metódou per partes. Výsledok je

$$\mathcal{I}_1 = -\frac{\pi a}{\beta} \quad (\text{D.18})$$

Kvantovomechanická stredná hodnota kinetickej energie skúmaných dvoch elektrónov energie v stave ψ preto bude

$$\boxed{T = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\beta}{a} \right)^2} = \beta^2 \quad (\text{v a. j.}) \quad (\text{D.19})$$

Faktor 2 sme explicitne vybrali preto, aby sme si pripomenuli, že táto kinetická energia je súčtom kinetických energií dvoch elektrónov v atóme či ióne, ktorý riešime. Vidíme, že Hartreeho atómové jednotky [v ktorých $m = e = \hbar = 1$, $\varepsilon_0 = 1/(4\pi)$] mimoriadne zjednodušujú zápis niektorých formúl. Ak by nám v konkrétnom probléme použitie atómových jednotiek významne uľahčilo napr. postup odvodzovania, treba atómové jednotky použiť. K takej príležitosti sa zakrátko dostaneme.

D.3.2 Výpočet potenciálnej energie elektróny-jadro (V)

$$\boxed{V = -2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z \frac{\beta}{a}} = -2Z\beta \quad (\text{v a. j.}) \quad (\text{D.20})$$

D.3.3 Výpočet potenciálnej energie elektrón-elektrón (W)

Najzaujímavejší príspevok do počítanej energie E je vyjadrený výrazom (D.13). Vyjadruje energiu elektrón-elektrónovej interakcie. Za ψ dosadíme formulu (D.8) a hodnotu W prepíšeme takto:

$$W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\beta}{a}\right)^6 \int \exp\left[-\frac{2\beta(r_1+r_2)}{a}\right] \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\beta}{a}\right)^6 \mathcal{I}_3 \quad (\text{D.21})$$

Samotný integrál v tomto výraze sme si teda označili

$$\mathcal{I}_3 = \int \exp\left[-\frac{2\beta(r_1+r_2)}{a}\right] \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (\text{D.22})$$

a počítame ho s využitím sférických súradníc takto:

$$\mathcal{I}_3 = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int d\Omega_1 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \int \frac{d\Omega_2}{r_{12}} \quad (\text{D.23})$$

Integrovanie cez priestorový uhol Ω_2 elegantne zvládneme pomocou analógie s elektrostatikou (**trik prof. Petra Licharda**, pri ktorom sa uvažuje rovnomerne plošne nabitá guľa o polomere r_2 a počíta sa od nej elektrostatický potenciál v mieste $\vec{r}_1$, ktoré môže byť v hociktorom bode priestoru). Dostaneme

$$\int \frac{d\Omega_2}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} & \text{pre } r_1 > r_2 \\ \frac{4\pi}{r_2} & \text{pre } r_1 \leq r_2 \end{cases} \quad (\text{D.24})$$

Ak zavedieme tzv. Heaviside-ovu skokovú funkciu

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{pre } x > 0 \\ 1/2 & \text{pre } x = 0 \\ 0 & \text{pre } x < 0 \end{cases} \quad (\text{D.25})$$

tak výsledok integrovania cez priestorový uhol Ω_2 môžeme zapísať aj takto:

$$\int \frac{d\Omega_2}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_1} \Theta(r_1 - r_2) + \frac{4\pi}{r_2} \Theta(r_2 - r_1) \quad (\text{D.26})$$

Toto vyjadrenie dosadíme do výrazu (D.23), čím sa nám integrál rozpadne na súčet

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_3 &= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int d\Omega_1 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \frac{4\pi}{r_1} \Theta(r_1 - r_2) \\ &+ \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int d\Omega_1 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \frac{4\pi}{r_2} \Theta(r_2 - r_1) \end{aligned} \quad (\text{D.27})$$

Ukazuje sa, že oba riadky tohoto výrazu sú rovnaké. Aby sme to videli, stačí v druhom riadku vymeniť poradie integrálov. (Je to možné, lebo zatiaľ sú hranicami integrovania konštantné hodnoty alebo nekonečná, nie premenné.)

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_3 &= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int d\Omega_1 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \frac{4\pi}{r_1} \Theta(r_1 - r_2) \\ &+ \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \int d\Omega_1 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \frac{4\pi}{r_2} \Theta(r_2 - r_1) = \\ &= 4\pi \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \frac{4\pi}{r_1} \\ &+ 4\pi \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \int_0^{r_2} dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \frac{4\pi}{r_2} \end{aligned} \quad (\text{D.28})$$

(Integrovanie cez Ω_1 dáva v oboch riadkoch hodnotu 4π .) Keď sa pozrieme na tieto dva sčítavané výrazy, vidíme, že sa líšia len tak, že indexy 1 a 2 sú vymenené. Na označení integračných premenných však nemôže záležať. Preto sú *oba tie riadky rovnaké* a môžeme napísať

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_3 &= 2 \cdot 4\pi \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right) \frac{4\pi}{r_1} = \\ &= 2(4\pi)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_1\right) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \exp\left(-\frac{2\beta}{a}r_2\right)\end{aligned}\quad (\text{D.29})$$

Integrály, ktoré tam vystupujú, sa už dajú počítať základnými metódami. Najprv treba počítať integrál cez r_2 , lebo ten má ako hornú hranicu hodnotu r_1 . Celkový výsledok je

$$\mathcal{I}_3 = 2(4\pi)^2 \frac{5}{8} \left(\frac{a}{2\beta}\right)^5 \quad (\text{D.30})$$

Integrál W , ktorý má rozmer energie, je potom podľa (D.21) rovný

$$\boxed{W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{8} \frac{\beta}{a}} = \frac{5}{8} \beta \quad (\text{v a. j.}) \quad (\text{D.31})$$

D.4 Energia pre zvolenú vlnovú funkciu ψ (pokračovanie)

Celkovú energiu E zapísanú výrazmi (D.9) a (D.10) teraz vieme vyjadriť sčítaním príspevkov (D.19), (D.20) a (D.31) takto:

$$E = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\beta}{a}\right)^2 - 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z \frac{\beta}{a} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{8} \frac{\beta}{a} \quad (\text{D.32})$$

Aby sme sa zbavili množstva teraz nepodstatných konštánt, vyjadríme ju v Hartreeho atómových jednotkách [$m = e = \hbar = 1$, $\epsilon_0 = 1/(4\pi)$]. V nich vychádza hodnota Bohrovho polomeru a rovná 1 [pozri (D.6)]. Dostávame omnoho jednoduchší výraz

$$\boxed{E = \beta^2 - 2Z\beta + \frac{5}{8}\beta = E(\beta)} \quad (\text{D.33})$$

Jednotka energie v Hartreeho atómových jednotkách je 1 Hartree, čo je

$$1 \text{ Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a} \equiv \frac{e'^2}{a} = 27,2113834 \text{ eV} = 4,35974380 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{D.34})$$

ako sa to dá usúdiť aj z formúl pre energie zapísaných vyššie. Energia v atómových jednotkách sa teda dá chápať aj ako relatívna hodnota energie vyjadrenej voči hodnote 1 Ha. Ako už bolo spomenuté, jednotkou vzdialenosti v atómových jednotkách je

$$1 \text{ Bohr} = a \equiv a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} = 0,5291772083 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{D.35})$$

D.5 Minimalizácia energie variačnou metódou

Energia E vyjadrená formulou (D.33) je energiou dvoch elektrónov popísaných vlnovou funkciou (D.4) [pozri aj (D.7) a (D.8)] a pohybujúcich sa v centrálnom poli jadra s nábojom Ze . Samotná vlnová funkcia (D.4) svojou formou zodpovedá dvom navzájom nezávislým neinteragujúcim elektrónom, z ktorých každý by sa pohyboval v centrálnom poli jadra s nábojom βe . Funkcia ψ teda určite nebude správna pre tu riešený problém (hélium alebo jemu podobný ión), najmä preto, že úplne ignoruje vzájomnú odpudivú interakciu elektrónov a okrem toho má v sebe parameter β , ktorého hodnotu sme ani nešpecifikovali. Napriek tomu ju v rámci možností môžeme vylepšiť, lepšie povedané nastaviť, ako sa najlepšie dá, čiže optimalizovať. Jediná možnosť, ako to spraviť, je nájsť čo najlepší parameter β . Kritériom optimálnosti parametra β bude energia (D.33), ktorú sa budeme snažiť dostať čo najnižšiu, v súlade s variačným

princípom kvantovej mechaniky (Veta 8). Matematicky to znamená nájsť minimum funkcie $E(\beta)$. Použijeme teda derivovanie:

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = 2\beta - 2Z + \frac{5}{8}$$

a položíme podmienku

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = 0$$

Z nej dostaneme výsledok pre optimálnu hodnotu β :

$$\beta_{\text{opt}} = Z - \frac{5}{16} \quad (\text{D.36})$$

Hľadaná minimálna energia teda bude

$$E_{\text{min}} = E(\beta_{\text{opt}}) = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -\beta_{\text{opt}}^2 \quad (\text{D.37})$$

To je náš približný výsledok pre energiu základného stavu atómu hélia alebo jemu podobného iónu. Pozrime sa teraz na prípady jednotlivých protónových čísel Z (tabuľka 1).

Tabuľka 1: Energie atómu hélia a jemu podobných iónov získané variačnou metódou s jedným parametrom.

Z	značka	E_{min} (Ha)	E_{min} (eV)
1	H^-	-0,4727	-12,86
2	He	-2,8477	-77,49
3	Li^+	-7,2227	-196,53
4	Be^{2+}	-13,5977	-370,01
5	B^{3+}	-21,9727	-597,91
6	C^{4+}	-32,3477	-880,22

D.6 Ionizačná energia hélia a jemu podobných iónov

Prvá ionizačná energia (neutrálneho) atómu hélia je minimálna energia potrebná na to, aby sme z neho vytrhli jeden elektrón. Pritom sa predpokladá, že tak hélium ako aj výsledný ión He^+ sú vo svojich základných stavoch. Elektrón vytrhnutý dodaním ionizačnej energie sa od atómu vzdiali a zastane (alebo má zanedbateľnú kinetickú energiu). Keďže po vytrhnutí je ďaleko od jadra, má zanedbateľnú aj potenciálnu energiu. Prvá ionizačná energia atómu hélia sa teda dá počítať takto:

$$E_1^{\text{ion}}(\text{He}) = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) \quad (\text{D.38})$$

He^+ je vodíku podobný ión. Energiu jeho základného stavu teda poznáme presne: dostaneme ju z formuly (147) pri $n = 1$, $Z = 2$. Energiu samotného atómu hélia sme vyššie práve určili približne variačnou metódou: formula (D.37) pri $Z = 2$.

Obdobne definujeme ionizačné energie hélia podobných iónov H^- , Li^+ , atď. To však už nebudú 1. ionizačné energie neutrálnych atómov, ale iónov. Napr. formulou

$$E^{\text{ion}}(\text{Li}^+) = E(\text{Li}^{2+}) - E(\text{Li}^+) \quad (\text{D.39})$$

určíme túto energiu pre katión lítia. V tabuľke 2 tieto hodnoty uvádzame a porovnávame aj s experimentálnymi prevzatými z [1]. Všetky energie v tejto tabuľke sú v jednotkách Hartree. Záporná hodnota v prípade aniónu H^- je nefyzikálna. Určili sme ju rovnicou

$$E^{\text{ion}}(\text{H}^-) = E(\text{H}) - E(\text{H}^-) \quad (\text{D.40})$$

Tabuľka 2: Ionizačné energie atómu hélia a jemu podobných iónov získané variačnou metódou s jedným parametrom. Všetky energie sú v atómových jednotkách (Ha). Experimentálne energie sú prevzaté z [1].

Z	značka	experiment	variačná metóda
1	H ⁻	0,055	-0,0273
2	He	0,90331(4)	0,8477
3	Li ⁺	2,7798(5)	2,7227
4	Be ²⁺	---	5,5977
5	B ³⁺	---	9,4727
6	C ⁴⁺	14,407(4)	14,3477

Záporná hodnota indikuje, že nami použitá variačná metóda je úplne nedostatočná na výpočet ionizačnej energie tohoto aniónu. Je to preto, že energia aniónu H⁻ touto metódou vychádza príliš vysoká (-0,4727 Ha). Pre ostatné ióny (aj samotné hélium) však tu vysvetlená jednoduchá variačná metóda dáva až prekvapujúco dobré výsledky (na to, aká je jednoduchá). Keby sme použili variačnú metódu s viacerými parametrami, dostali by sme výsledky bližšie experimentálnym a aj hodnota ionizačnej energie pre H⁻ by bola kladná. Fyzikálne by záporná ionizačná energia znamenala, že ión H⁻ by bol nestabilný. V skutočnosti tento ión existuje a je mimoriadne dôležitý pre nepriezračnosť atmosféry Slnka a jemu podobných hviezd (D. Chalonge, 1946). Ión H⁻ môže stabilne existovať len v základnom stave. (Neexistuje jeho vzbudený viazaný stav.) Jeden protón udrží dva elektróny iba v základnom stave.

D.7 Efekt tienenia

Pre energiu základného stavu atómu hélia a jemu podobných iónov sme odvodili výraz

$$E = -\frac{e'^2}{a} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \quad (\text{D.41})$$

Tento výraz môžeme rozpísať na súčet dvoch rovnakých:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e'^2}{a} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{e'^2}{a} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \quad (\text{D.42})$$

Každý z týchto dvoch členov má taký tvar ako energia základného stavu vodíku podobného iónu (t.j. ako energia sústavy s jedným elektrónom); pozri vyjadrenie (147), ktoré naozaj možno ľahko upraviť na tvar

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{e'^2}{a} Z^2 \quad (\text{D.43})$$

Vo vyššie napísanom vyjadrení (D.42) energie atómu hélia alebo podobného iónu však vystupuje v roli akoby protónového čísla hodnota $Z - 5/16$, a nie hodnota Z . nevystupuje v roli protónového čísla hodnota Z , ale hodnota $Z - 5/16$. Preto môžeme zaviesť efektívne protónové číslo

$$Z_{\text{eff}} = Z - \frac{5}{16} \quad (\text{D.44})$$

Pre hélium je to hodnota $Z_{\text{eff}}(\text{He}) = 27/16$. Elektróny si teda navzájom *tienia* jadro a každý z nich sa akoby pohybuje v guľovo symetrickom poli jedného a toho istého efektívneho jadra (v poli, ktoré je súčtom poľa skutočného jadra a toho druhého elektrónu). Takáto interpretácia platí vďaka priblíženiu, ktoré sme použili, že sme si totiž vlnovú funkciu zapísali vo faktorizovanom tvare separujúcim premenné $\vec{r}_1$ a $\vec{r}_2$.

E Hartreeho metóda

Zadanie úlohy. Máme riešiť problém (261). V Hartreeho metóde budeme neznámu vlnovú funkciu Ψ hľadať v tvare Hartreeho súčinu. Pri výklade Hartreeho metódy sa obvykle ignoruje spin [1], čo spravíme aj my. Budeme teda riešiť týmto spôsobom zjednodušenú verziu úlohy (261). Vlnovú funkciu označíme a vyjadríme výrazom

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{E.1})$$

Je to tiež Hartreeho súčin, tentoraz závislý iba od priestorových súradníc. Hartreeho metóda je istou realizáciou variačnej metódy; pozri odsek 6.1. V zmysle tejto metódy potom funkciu (E.1) budeme považovať za pokusnú funkciu, na ktorú aplikujeme variačnú metódu. Ak by sme zabezpečili, že menovateľ zlomku (167) vo variačnej metóde by bol rovný 1, celkovú energiu sústavy by sme mohli hľadať minimalizáciou výrazu

$$\mathcal{G} = \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\tau \geq E_0 \quad (\text{E.2})$$

kde $d\tau \equiv d^3r_1 \dots d^3r_N$. $\mathcal{G}$ vtedy predstavuje kvantovomechanickú strednú hodnotu energie sústavy nachádzajúcej sa v stave ψ . Jednotkovosť menovateľa v (167) znamená, že mnohočasticová funkcia ψ je normovaná na 1:

$$\int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\tau = 1 \quad (\text{E.3})$$

Keďže výraz $\mathcal{G}$ závisí od *funkcií* (máme na mysli tie φ_i), nazývame ho *funkcionál*. Normovanie ψ na 1 dosiahneme tým, že aj pre jednočasticové funkcie budeme požadovať, aby platilo

$$\int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d^3r = 1, \quad \forall i \quad (\text{E.4})$$

Splnenie týchto normovacích podmienok zabezpečíme použitím Lagrangeových multiplikátorov. Preto definujeme rozšírený funkcionál

$$G = \mathcal{G} - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left(\int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d^3r - 1 \right) \quad (\text{E.5})$$

kde λ_i sú spomínané Lagrangeove multiplikátory. Namiesto jednoduchšieho funkcionálu (E.2) teda budeme minimalizovať G . Jednočasticové funkcie φ_i vystupujúce v (E.1) sú neznáme a našou úlohou je nájsť ich tak, aby bola hodnota G čo najmenšia. Funkcie φ_i teda majú úlohu variačných parametrov.

Fyzikálne parametre problému, ktorý treba riešiť, sú definované Hamiltoniánom. Ten zoberme podobný ako (258), ale bez spinovej časti, čo je často veľmi dobré priblíženie. Hamiltonián teda teraz zapíšeme

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{w}(i,j) \quad (\text{E.6})$$

kde

$$\hat{h}(i) \equiv \hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (\text{E.7})$$

a

$$\hat{w}(i,j) = \begin{cases} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, & i \neq j \\ 0, & i = j \end{cases} \quad (\text{E.8})$$

Funkcionál predstavujúci energiu pre zvolenú vlnovú funkciu (E.1). Celý funkcionál (E.5) je praktické rozpisovať si a následne zjednodušiť takto:

$$G = \mathcal{G} + \mathcal{L} = \mathcal{G}^{(1)} + \mathcal{G}^{(2)} + \mathcal{L} \quad (\text{E.9})$$

kde

$$\mathcal{G}^{(1)} \equiv \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\tau = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \hat{h}(i) \varphi_i d^3r_i = \quad (\text{E.10})$$

$$= (\text{na označení integ. prem. nezáleží}) = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d^3r \quad (\text{E.11})$$

$$\mathcal{G}^{(2)} \equiv \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{w}(i, j) \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\tau = \quad (\text{E.12})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) \hat{w}(i, j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) d^3r_i d^3r_j \quad (\text{E.13})$$

$$\mathcal{L} \equiv - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left[\int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d^3r - 1 \right] \quad (\text{E.14})$$

Minimalizácia funkcionálu (a energie). Chceme zistiť, pri akých funkciách φ_i bude funkcionál G minimálny. Ide o niečo analogické ku hľadaniu minima funkcie, kedy sa funkcia derivuje. Tu však máme hľadať minimum funkcionálu. Namiesto jednoduchého derivovania budeme funkcionál G variovať, čo znamená, že skúsime, ako sa zmení pri malej zmene funkcií φ_i , od ktorých závisí. Uvažujme teda takúto variáciu funkcií φ_i :

$$\boxed{\varphi_i \longrightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i} \quad (\text{E.15})$$

Potom sa funkcionál zmení takto:

$$\boxed{G[\varphi] \longrightarrow G[\varphi + \delta\varphi] = G[\varphi] + \delta G} \quad (\text{E.16})$$

a obdobne sa to dá písať aj pre jeho jednotlivé zložky $\mathcal{G}^{(1)}$, $\mathcal{G}^{(2)}$ a $\mathcal{L}$. Pre súčet jednočasticových integrálov v sume vyššie teda máme

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(1)}[\varphi] &\longrightarrow \mathcal{G}^{(1)}[\varphi + \delta\varphi] = \sum_{i=1}^N \int (\varphi_i + \delta\varphi_i)^* \hat{h}(i) (\varphi_i + \delta\varphi_i) d^3r_i = \\ &= \mathcal{G}^{(1)}[\varphi] + \underbrace{\sum_{i=1}^N \int \delta\varphi_i^* \hat{h}(i) \varphi_i d^3r_i + \sum_{i=1}^N \int [\hat{h}(i) \varphi_i]^* \delta\varphi_i d^3r_i}_{\delta\mathcal{G}^{(1)}} + \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

+ členy 2. rádu v $\delta\varphi_k$, ktoré sú zanedbateľné

Všimnime si, že druhý člen v $\delta\mathcal{G}^{(1)}$ je komplexne združený k prvému.

Aj pri počítaní s dvojčasticovými integrálmi budeme miestami kvôli stručnosti vynechávať písanie argumentov funkcií φ ; ak sú vynechané, tak platí $\varphi_i \equiv \varphi_i(i) \equiv \varphi_i(\vec{r}_i)$, $\varphi_j \equiv \varphi_j(j) \equiv \varphi_j(\vec{r}_j)$. Pre variáciu sumy dvojčasticových integrálov (E.13) dostávame postupom podobným než vyššie, len zložitejším, toto [pričom využijeme, že $\hat{w}(i, j) = \hat{w}(j, i)$ a že sumačné indexy môžeme ľubovoľne premenovať, aj vymeniť ($i \leftrightarrow j$) medzi sebou]:

$$\delta\mathcal{G}^{(2)} = \sum_{i,j=1}^N \int \delta\varphi_i^* \varphi_j^* \hat{w}(i, j) \varphi_i \varphi_j d^3r_i d^3r_j + \sum_{i,j=1}^N \int \varphi_i^* \varphi_j^* \hat{w}(i, j) \delta\varphi_i \varphi_j d^3r_i d^3r_j \quad (\text{E.18})$$

Aj tu je druhý člen komplexne združený k prvému. Aby sme spočítali aj variáciu funkcionálu G , nielen $\mathcal{G}$, zostáva ešte spočítať variáciu člena s Lagrangeovými multiplikátormi, pozri (E.14). Tá sa počíta ľahko a je

$$\delta\mathcal{L} = - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left(\int \delta\varphi_i^* \varphi_i d^3r + \int \varphi_i^* \delta\varphi_i d^3r \right) \quad (\text{E.19})$$

Teraz už vieme napísať, čomu sa rovná variácia celého funkcionálu G , pozri (E.5), (E.9). Potrebujeme na to zozbierať výsledky (E.17), (E.18) a (E.19). Dostávame

$$\delta G \equiv G[\varphi + \delta\varphi] - G[\varphi] = \delta\mathcal{G}^{(1)} + \delta\mathcal{G}^{(2)} + \delta\mathcal{L} \quad (\text{E.20})$$

a teda

$$\delta G = \sum_{i=1}^N \int d^3r_i \delta\varphi_i^* \left(\hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N \int d^3r_j \varphi_j^* \hat{w}(i,j) \varphi_j - \lambda_i \right) \varphi_i + \text{k.z.} \quad (\text{E.21})$$

kde k.z. označuje členy komplexne združené s predošlými.

Ako sme povedali už skôr, snažíme sa hľadať, pri akých funkciách φ_i je funkcionál G minimálny. Tak ako pri funkcii je v okolí jej extrému nulová prvá derivácia, čiže v prvom ráde nulová zmena, tak pri funkcionáli je v okolí jeho extrému nulová variácia. Preto kvôli nájdeniu minimalizujúcich funkcií φ_i požadujeme

$$\delta G = 0 \quad (\text{E.22})$$

Aby toto bolo splnené pre ľubovoľné variácie $\delta\varphi_i$, musí byť výraz $(\dots)\varphi_i$ vo formule (E.21) nulový.⁶⁵ Musia teda platiť rovnice

$$\left[\hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N \int d^3r_j \varphi_j^*(j) \hat{w}(i,j) \varphi_j(j) \right] \varphi_i(i) = \lambda_i \varphi_i(i) \quad (\text{E.23})$$

Pripomeňme, že $\hat{w}(i,i) \equiv 0$, a teda členy s $j = i$ v týchto rovniciach vypadnú. „k.z.“ v rovnici (E.21) nám dá len komplexne združenú rovnicu ku práve napísanej, teda žiadnu novú rovnicu. Na označení integračnej premennej $\vec{r}_j$ v rovniciach (E.23) nemôže záležať. Ani písanie indexu i vo vonkajšej premennej $\vec{r}_i$ teraz už nie je nutné. Rovnice (E.23) sa preto dajú písať (trochu podrobnejšie) aj takto:

$$\boxed{\left[\hat{h}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}') \right] \varphi_i(\vec{r}) = \lambda_i \varphi_i(\vec{r})} \quad i \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (\text{E.24})$$

Rovnice (E.24) predstavujú sústavu N integrálno-diferenciálnych rovníc pre neznáme funkcie φ_i . Vyriešením týchto rovníc teda nájdeme funkcie, ktoré extremalizujú (zvyčajne minimalizujú) funkcionál G . Hodnota tohoto funkcionálu v takom prípade je približnou vlastnou energiou základného stavu sústavy. Sústava rovníc (E.24) [tak isto aj (E.23)] sa nazýva **Hartreeho rovnice** (HR). Jednotlivé rovnice tejto sústavy svojou formou pripomínajú bezčasovú Schrödingеровu rovnicu.

Fyzikálny význam sumy v Hartreeho rovniciach. Na jeho pochopenie stačí najprv v i -tej HR skúmať jeden člen (t. j. pre jedno j rôzne od i). Hodnota výrazu $\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')$ je hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu s vlnovou funkciou $\varphi_j(\vec{r}')$ v mieste $\vec{r}'$. Výraz $(-e)|\varphi_j(\vec{r}')|^2$ je potom hustota elektrického náboja vytváraná takým elektrónom; je to hustota v kvantovo-mechanickom zmysle priemernej hodnoty v danom bode priestoru. Výraz

$$\int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(-e)|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \stackrel{\text{ozn.}}{=} u_j(\vec{r}) \quad (\text{E.25})$$

je priemerný elektrostatický potenciál v mieste $\vec{r}$ vytváraný elektrónom s vlnovou funkciou $\varphi_j(\vec{r}')$. Preto

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u_j(\vec{r}) \stackrel{\text{ozn.}}{=} U_i^{\text{Hartree}}(\vec{r}) \quad (\text{E.26})$$

je ustrednený elektrostatický potenciál, ktorý vytvárajú v mieste $\vec{r}$ všetky elektróny okrem i -teho (t. j. toho, ktorý obsadzuje orbitál φ_i). Voláme ho aj **Hartreeho potenciál**. Celá suma cez j v HR teda je

$$\boxed{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}') = -e U_i^{\text{Hartree}}(\vec{r}) = V_i^{\text{Hartree}}(\vec{r})} \quad (\text{E.27})$$

⁶⁵Samotný obsah tých zátvoriek nemá číselnú hodnotu, je to len operátor. Preto v tom nulovom výraze musí byť sprava aj φ_i .

a má význam potenciálnej energie i -teho elektrónu v ustrednenom poli všetkých ostatných elektrónov. Je *priestorovo závislá* (preto sa nazýva potenciálna) a často ju preto tiež nazývajú Hartreeho potenciál [ale treba mať na pamäti, že v SI sústave majú potenciál a potenciálna energia odlišné jednotky a teda nie sú to totožné veličiny, i keď sa líšia len o triviálny násobok $(-e)$].

V tejto súvislosti si ešte všimnime sumu $\mathcal{G}^{(2)}$ elektrón-elektrónových odpudivých energií vyjadrenú príspevkom (E.13). Na základe vyššie zavedenej Hartreeho potenciálnej energie sa dá zapísať

$$\mathcal{G}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\vec{r}) V_i^{\text{Hartree}}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d^3r \quad (\text{E.28})$$

Orbitály v Hartreeho rovniciach. Efektívny Hamiltonián závislý na orbitáloch. HR (E.24) sa teda dajú kompaktne zapísať

$$\underbrace{\left[\hat{h}(\vec{r}) + V_i^{\text{Hartree}}(\vec{r}) \right]}_{\hat{h}_i^{\text{eff}}} \varphi_i(\vec{r}) = \lambda_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{E.29})$$

Veľmi pripomínajú sústavu navzájom nezávislých rovníc (263) z motivačnej časti. Je tu však jedna komplikácia: efektívny jednočasticový potenciál v (E.29) závisí od orbitálov φ_j , čo sú neznáme funkcie. Tieto neznáme funkcie v HR vystupujú v kubickej forme. HR sú preto nelineárne a nie sú až tak jednoduché, ako sme si to na začiatku predstavovali v motivačnej časti.

Jednotlivé orbitály φ_i sú vlastnými funkciami navzájom odlišných efektívnych hamiltoniánov (ktoré sa preto tiež musia indexovať). Vyriešením HR tak dostaneme orbitály, ktoré nie sú navzájom ortogonálne. Podmienku ortogonalnosti sme ani nikde nepoužili. Naozaj: pri minimalizácii sme len naložili podmienku (E.4), že orbitály majú byť normované na 1.

Riešenie Hartreeho rovníc. HR predstavujú sústavu N integrálno-diferenciálnych rovníc. Rieši sa metódou postupných iterácií: na začiatku si zvolíme nejaké štartovacie funkcie

$$\varphi_1^{(0)}, \varphi_2^{(0)}, \dots, \varphi_N^{(0)} \quad (\text{E.30})$$

Napr. ak riešime HR pre atóm, tak za $\varphi_i^{(0)}$ môžeme zvoliť presne známe vlastné funkcie pre vodíku podobný ión. Z týchto štartovacích funkcií určíme začiatočnú hodnotu Hartreeho potenciálu $U_i^{(0)}(\vec{r})$ (ktorá je určite ešte veľmi nesprávna). Z $U_i^{(0)}(\vec{r})$ potom riešením HR dostaneme už spresnené (ale stále veľmi hrubé) jednočasticové funkcie

$$\varphi_1^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \dots, \varphi_N^{(1)} \quad (\text{E.31})$$

a aj prvý odhad Lagrangeových multiplikátorov $\lambda_i^{(1)}$. Tým máme ukončenú prvú iteráciu. A tak ďalej iterujeme, až raz skončíme, a to napr. vtedy, keď rozdiel medzi výstupmi po sebe idúcich iterácií bude zanedbateľný. Vtedy už budú orbitály φ_i konzistentné s Hartreeho potenciálom. Výsledné elektrostatické pole od uvažovaných elektrónov nazývame **self-konzistentné pole**; pojem samosúhlasné pole sa používa menej často.

O význame vlastných hodnôt a jednočasticových funkcií sme si povedali pri štúdiu Hartreeho-Fockovej metódy. Samotná Hartreeho metóda sa v praxi používa zriedka, lebo nerešpektuje antisymetriu vlnovej funkcie.

F Funkcionály

zatiaľ len v anglickej verzii

F.1 An Intuitive Explanation of Functionals

Taylor expansion of a function of one variable:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{1}{1!} \left. \frac{df}{dx} \right|_x \Delta x + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_x (\Delta x)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_x (\Delta x)^3 + \dots \quad (\text{F.1})$$

Taylor expansion of a function of m variables:

$$f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_m) = \tag{F.2}$$

$$f(x_1, x_2, \dots, x_m) + \frac{1}{1!} \sum_{i=1}^m \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_x \Delta x_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_x (\Delta x_i) (\Delta x_j) + \dots$$

The vertical lines $|_x$ says us: do the derivative and then evaluate it at x . For the functions on n variables, we used the shortcut

$$x \equiv x_1, x_2, \dots, x_m \tag{F.3}$$

A Functional. It is a mathematical form that depends on some *function*, i.e. not on an elementary variable or variables like $x_1, \dots, x_m$. A nice examples is the Thomas-Fermi (TF) kinetic-energy functional (410):

$$T_{\text{TF}}[n] = C_F \int n^{5/3}(\vec{r}) \, d^3r \tag{F.4}$$

It depends on the electron density $n(\vec{r})$, which itself is a function. Let us further use the notation $F[n]$ for a functional depending of a function $n(\vec{r})$ (which need not necessarily be a density). The function $n(\vec{r})$ is defined on some spatial domain $\mathcal{D}$ (which can be either finite such as a cubic box or a sphere) or infinite. In any such case, the domain contain an infinite number of spatial points that typically form a continuum and we will consider this type of domains. We can, however, *discretise* the spatial domain, i.e. to divide it between some finite number of grid points. Such a procedure is often being done for a purpose like numerical integration (quadrature) and, certainly, we would find several other examples from numerical mathematic. Here, however, we use the discretisation of space for the purpose of a theoretical analysis. Let the grid points be

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m \tag{F.5}$$

In such a discrete representation, the functional $F[n]$ becomes a function of m spatial variables:

$$F(n(\vec{r}_1), n(\vec{r}_2), \dots, n(\vec{r}_m)) \tag{F.6}$$

To make notation more compact we introduce

$$n_i \equiv n(\vec{r}_i) \tag{F.7}$$

and then the list of the variables on which the function F depends, is $n_1, n_2, \dots, n_m$:

$$F = F(n_1, n_2, \dots, n_m) \tag{F.8}$$

Let us now consider that the function $n(\vec{r})$ is slightly modified by an amount $\delta n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) \longrightarrow n(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) \tag{F.9}$$

How the functional $F[n]$ changes upon such variation of $n(\vec{r})$? Formally, we express the variation $\delta F[n]$ of the functional $F[n]$ as follows:

$$F[n] \longrightarrow F[n + \delta n] = F[n] + \delta F[n] \tag{F.10}$$

The last equation defines what is meant by a *variation* of a functional, $\delta F[n]$; the term variation is used for functionals, not for functions. Since we have discretised the functional [converted it to the function (F.8)] and since the quantities $\delta n(\vec{r})$ are small enough, we can now take advantage of the Taylor expansion (F.2) to answer the above question by calculating $F[n + \delta n]$ in the discrete representation:

$$F(n_1 + \delta n_1, \dots, n_m + \delta n_m) = F(n_1, \dots, n_m) + \tag{F.11}$$

$$+ \sum_{i=1}^m \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_n \delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left. \frac{\partial^2 F}{\partial n_i \partial n_j} \right|_n \delta n_i \delta n_j + \dots$$

Because the grid can be very dense, we can replace the summations over the grid points by integrals over the spatial domain $\mathcal{D}$:

$$\begin{aligned} F(n_1 + \delta n_1, \dots, n_m + \delta n_m) &= F(n_1, \dots, n_m) + \\ &+ \int_{\mathcal{D}} \frac{\partial F}{\partial n(\vec{r})} \Big|_n \delta n(\vec{r}) \, d^3r + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathcal{D}} d^3r \int_{\mathcal{D}} d^3r' \frac{\partial^2 F}{\partial n(\vec{r}) \partial n(\vec{r}')} \Big|_n \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') + \dots \end{aligned} \quad (\text{F.12})$$

Thus, after the short trip to common functions, we are back to the world of functionals; the last formula in the brief language of functionals is rewritten as

$$\begin{aligned} F[n + \delta n] &= F[n] + \int_{\mathcal{D}} d^3r \frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} \Big|_n \delta n(\vec{r}) + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathcal{D}} d^3r \int_{\mathcal{D}} d^3r' \frac{\delta^2 F}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \Big|_n \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') + \dots \end{aligned} \quad (\text{F.13})$$

The expressions

$$\frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})}, \quad \frac{\delta^2 F}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')}$$

are the first and the second functional derivatives of the given functional, $F[n]$, respectively. In the above expansions, they are evaluate at the density $n(\vec{r})$ [not at $n(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})$]. By comparing (F.13) to (F.12) we immediately see the principal meaning of the concept of a functional derivative.

By definition, a variation of the functional is defined by [see (F.10)]

$$\delta F[n] = F[n + \delta n] - F[n] \quad (\text{F.14})$$

Now, if we are searching for a local extremum (a minimum or maximum) of the functional, the necessary condition expressed in the discretised form is

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} \Big|_{\text{ext}} = 0, \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, m\} \quad (\text{F.15})$$

We see that the functional form of this condition is

$$\boxed{\frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n_0} = 0} \quad (\text{F.16})$$

(the necessary condition of a local extremum of the functional). Very often, this equation is sufficient to use do determine a minimum or maximum. Its solution is the extremising function $n_0(\vec{r})$, i.e. the one at which the functional takes its minimum or maximum (may not be a global one).

If δn is very small in (F.13), the first two terms then become sufficient to keep and we can then express variation (F.14) around some arbitrary chosen function $n(\vec{r})$ as

$$\delta F[n] = \int_{\mathcal{D}} d^3r \frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} \Big|_n \delta n(\vec{r}), \quad \text{for } \delta n(\vec{r}) \rightarrow 0 \quad (\text{F.17})$$

If the chosen function $n(\vec{r})$ is $n_0(\vec{r})$, then the variation $\delta F[n]$ vanishes. Hence, we derived the frequently used formula of the *variational calculus*:

$$\boxed{\delta F[n] = 0} \quad \text{at a local minimum or maximum} \quad (\text{F.18})$$

It is just as when differential of a common function like $f(x)$ of eq. (F.1) vanishes at any extremal point of the function.

F.2 On the Kohn-Sham Mapping (or Ansatz)

The Hohenberg-Kohn total-energy functional is given by (453):

$$E_v[n] = T[n] + W[n] + \int n(\vec{r})v_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{F.19})$$

In this expression, the forms of $T[n]$ and $W[n]$ are unknown; hence such a functional can not have any direct practical use. According to Kohn and Sham, we can, however, introduce the auxiliary (or reference) system of non-interacting electrons such as to provide the same ground-state density. A wave function of such a system has the form of a Slater determinant, exactly as in the Hartree-Fock theory. (So, both in the HF theory and in the DFT, total wave functions are some Slater determinants.)

Denote the non-interacting kinetic energy by symbol $T_s[n]$ [see (456)]. We now can add and subtract $T_s[n]$ in (F.19) and regroup the terms:

$$E_v[n] = T_s[n] + \int n(\vec{r})v_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r + W[n] + T[n] - T_s[n] \quad (\text{F.20})$$

$T[n] - T_s[n]$ is some difficult part of the kinetic energy. We also know that the electron-electron interaction energy, $W[n]$, contains an “easy” component (that is, easy to express using the density). It is the Hartree energy, obviously a relatively big component of $W[n]$; see (301) for its first occurrence in our course, then (413) of the Thomas-Fermi theory, and finally (456) of the Kohn-Sham theory. So, decompose also $W[n]$:

$$W[n] = E_{\text{Hartree}}[n] + W_{\text{rest}} \quad (\text{F.21})$$

Thus, the total-energy functional (F.20) can be expressed as

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T_s[n] + \int n(\vec{r})v_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r + E_{\text{Hartree}}[n] + \underbrace{T[n] - T_s[n] + W_{\text{rest}}}_{E_{\text{xc}}[n]} = \\ &= E_{\text{KS}}[n] \end{aligned} \quad (\text{F.22})$$

(It is the same expression as (456). And it has to be understood as the definition of $E_{\text{xc}}[n]$.) So, the difficult-to-express but, fortunately, relatively small part was denoted as $E_{\text{xc}}[n]$. It is called **exchange-correlation energy**. We know from the HF theory that there must be the exchange-energy contribution to the total energy. Since this contributions is neither in $T_s[n]$ nor in the interaction energy with the external field, it then obviously must be a part of $T[n] - T_s[n] + W_{\text{rest}} \equiv E_{\text{xc}}[n]$. A similar consideration holds for the correlation energy.

Now, if we want to find a local minimum of the Kohn-Sham functional, (F.22), we have to keep the correct number of the electrons, N , in the minimisation. We do in using a Lagrange multiplier, exactly as we have done it in the TF theory, see (415). Therefore, again an augmented functional,

$$\Omega_{\text{KS}}[n] = E_{\text{KS}}[n] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d^3r - N \right] \quad (\text{F.23})$$

is to be minimised. We do the minimisation by requesting that at the minimising density $n_0(\vec{r})$,

$$\delta\Omega_{\text{KS}}[n] = 0 \quad (\text{F.24})$$

for very small variations $\delta n(\vec{r})$ around the minimising density. Alternatively, we can set the condition (see section F.1)

$$\left. \frac{\delta\Omega_{\text{KS}}}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_0} = 0 \quad (\text{F.25})$$

This yields the Kohn-Sham equation for the ground-state density n_0 which is the density that minimises the functional $\Omega_{\text{KS}}[n]$, also (and importantly) the Kohn-Sham functional (F.22) [and also the original functional (F.19) of Hohenberg and Kohn] as that one is equal to the KS functional by definition. Note also, that people often omit the term with N in (F.23) for it is a constant only and has no effect in the search for the minimum.

In practical calculations, we are not able to find the exact functional $E_{\text{xc}}[n]$. Therefore, although the exact equality of the HK and KS functionals holds in theory, we do not meet it in practice.

Literatúra

- [1] Peter Lichard, prednášky z akad. roku 1991/1992, Matematicko-fyzikálna fakulta Univerzity Komenského v Bratislave. Popr. aj skriptá *Kvantová mechanika* (Univerzita Komenského, Bratislava 1984).
- [2] Ján Pišút, Ladislav Gomolčák, Vladimír Černý, *Úvod do kvantovej mechaniky*, 2. vydanie (Alfa, Bratislava 1983).
- [3] Albert Messiah, *Quantum Mechanics*, Two Volumes Bound as One (Dover Publications, inc., Mineola 1999).
- [4] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, *Quantum Mechanics, Vol. 1.*, 2. vydanie (Wiley-VCH, Weinheim 2019).
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Spherical_harmonics *Spherical harmonics*.
- [6] George B. Arfken, *Mathematical methods for physicists*, 3. vydanie (Academic press, inc., Orlando, 1985).
- [7] Atilla Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern quantum chemistry* (Dover publications, inc., Mineola, 1996).
- [8] Frank L. Pilar, *Elementary quantum chemistry*, 2. vydanie (McGraw-Hill Pub. 1990, New York; Dover 2001, Mineola).
- [9] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, *Numerical recipes*, 3. vydanie, (Cambridge University Press, Cambridge 2007).

Toto je najnovšia verzia „Numerických receptov“. Snaží sa propagovať objektovo orientované programovanie v C++ a obsahuje aj dve nové kapitoly. Témy, ktoré preberáme, sú v nej až na programovací jazyk spracované zväčša podobne ako v staršej verzii *Numerical recipes in C* [10].
- [10] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, *Numerical recipes in C, Second Edition*, (Cambridge University Press, Cambridge 1992);

úplný text je voľne prístupný na http://s3.amazonaws.com/nrbook.com/book_C210.html . Napriek tomu, že píš, že je to už „zastaraný text“, je to veľmi praktická a užitočná kniha najmä pre tých, ktorí potrebujú jazyk C.

Existujú staršie aj novšie verzie a vydania „Numerických receptov“; pozri <http://numerical.recipes> .

Pri niektorých témach je však lepšie teóriu si pozrieť v aktuálnejšom vydaní [9].
- [11] Robert G. Parr, Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, New York 1989).
- [12] Richard M. Martin, *Electronic Structure*, (Cambridge University Press, Cambridge 2004).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review **140**, A1133 (1965).
- [15] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (editori), LECTURE NOTES IN PHYSICS, *A Primer in Density Functional Theory*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003).

1	Pripomenutie základných postulátov kvantovej mechaniky	1
1.1	Prvý postulát kvantovej mechaniky	1
1.2	Druhý postulát kvantovej mechaniky	2
1.2.1	Stredné hodnoty súradníc. Čistý kvantový súbor	2
1.2.2	Stredná hodnota x-ovej zložky hybnosti	3
1.2.3	Operátory polohy, hybnosti a ďalšie	4
1.2.4		4
1.2.5	Vlastné funkcie a vlastné hodnoty operátorov	6
1.2.6	Formulácia 2. postulátu kvantovej mechaniky	7
1.3	Tretí postulát kvantovej mechaniky	8
1.4	Štvrtý postulát kvantovej mechaniky	8
2	Stacionárne stavy (stručné pripomenutie)	8
3	(Ne)komutujúce operátory a vzťah neurčitosti	9
3.1	Spoločné vlastné funkcie komutujúcich operátorov	9
3.2	Vzťah neurčitosti	10
4	Moment hybnosti v kvantovej mechanike	10
4.1	Definičné vyjadrenia a základné komutačné vzťahy	11
4.2	Sférické súradnice	11
4.3	Vlastné funkcie a hodnoty operátora $\hat{L}_z$	11
4.4	Spoločné vlastné funkcie operátorov $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ (časť 1). Separácia premenných vo sférických súradniciach	13
4.5	Vlastné hodnoty operátorov momentu hybnosti	14
4.6	Spoločné vlastné funkcie operátorov $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ (časť 2)	18
4.6.1	Pôsobenie $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ na polynómy $f = ax + by$	19
4.6.2	Pôsobenie $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$ na polynómy $f = ax^2 + by^2 + cxy$	21
4.6.3	Celkové zhrnutie	22
5	Častica vo sféricky symetrickom silovom poli	24
5.1	Všeobecné sféricky symetrické pole	24
5.2	Atóm vodíka a jemu podobné ióny	29
5.2.1	Vlastné energie a vlnové funkcie	29
5.2.2	Výpočty radiálnych vlnových funkcií	32
6	Približné metódy riešenia bezčasovej Schrödingerovej rovnice pre viazané stavy	34
6.1	Variačná metóda	34
6.1.1	Často používaná verzia variačnej metódy ⁶⁶	37
6.2	Poruchová metóda	40

⁶⁶Nezvyčajný ale vcelku vhodný nadpis prevzatý z prednášok [1].

7	Vlastný moment hybnosti a vlastný magnetický dipólový moment elektrónu	40
7.1	Experimentálne fakty svedčiacie o existencii spinu v kvantovej mechanike	40
7.2	Vlastné hodnoty a vektory spinových operátorov	41
7.3	Pauliho matice	42
7.4	Vlnová funkcia častice so spinom $1/2$	43
8	Sústavy s viacerými elektrónmi	44
8.1	Rozšírenie 1. postulátu: mnohočasticová vlnová funkcia ⁶⁷	44
8.1.1	Jedna častica ($N = 1$)	44
8.1.2	Dve častice ($N = 2$)	45
8.2	4. postulát: Schrödingerova rovnica pre mnohočasticovú vlnovú funkciu	45
8.3	Sústava identických častíc	45
8.4	Vlastné hodnoty a funkcie operátora $\hat{P}_{ij}$	46
8.5	Komutácia $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$, bozóny, fermióny, permutačná symetria vlnovej funkcie	46
8.6	Pauliho princíp	47
8.7	Vlnová funkcia sústavy dvoch elektrónov	48
8.7.1	Nezávislé elektróny	49
8.7.2	Antisymetria vlnovej funkcie	50
8.7.3	Klasifikácia hladín v atóme hélia	51
9	Hartreeho-Fockovo priblíženie	54
9.1	Motivácia pre ďalší postup	55
9.2	Antisymetrizácia vlnovej funkcie	55
9.3	Hartreeho-Fockova metóda self-konzistentného poľa	57
9.4	Matematická odbočka: Maticové reprezentácie, unitárne transformácie	66
9.5	Kanonický tvar Hartreeho-Fockových rovníc	69
9.6	Interpretácia riešení HF rovníc	71
9.6.1	Orbitálne energie a celková energia	71
9.6.2	Orbitálne energie a Koopmansova teorema	72
9.7	<i>Spin-restricted</i> a <i>unrestricted</i> varianty HF metódy	74
10	Homogénny plyn elektrónov	74
10.1	Neinteragujúce elektróny	75
11	Thomasov-Fermiho model	77
12	Teória funkcionálu hustoty	80
12.1	Elektrónová hustota	80
12.2	Definícia študovanej úlohy	82
12.3	Potenciálna energia elektrónov vo vonkajšom poli	83
12.4	Hustota ako základná premenná	83

⁶⁷V anglicky písanej literatúre sa niekedy používa pojem *many-body wave function*.

12.5	Variačný princíp	85
12.6	Kohnov-Shamov ansatz	86
A	Rozvoj vlnovej funkcie podľa úplného systému funkcií	88
A.1	Funkcie jednej premennej. Stredné hodnoty veličín	88
A.2	Rozšírenie argumentácie na viacčasticovú vlnovú funkciu	89
B	Rozčlenenie vlastnej energie vodíka alebo podobného iónu na kinetickú a potenciálnu	90
C	Hľadanie lokálneho extrému funkcie komplexných premenných	91
D	Atóm hélia a jemu podobné ióny variačnou metódou	92
D.1	Formulácia úlohy a návrh riešenia	92
D.2	Základný stav vodíku podobného iónu	92
D.3	Energia pre zvolenú vlnovú funkciu ψ	93
D.3.1	Výpočet kinetickej energie (T)	93
D.3.2	Výpočet potenciálnej energie elektróny-jadro (V)	95
D.3.3	Výpočet potenciálnej energie elektrón-elektrón (W)	95
D.4	Energia pre zvolenú vlnovú funkciu ψ (pokračovanie)	96
D.5	Minimalizácia energie variačnou metódou	96
D.6	Ionizačná energia hélia a jemu podobných iónov	97
D.7	Efekt tienenia	98
E	Hartreeho metóda	99
F	Funkcionály	102
F.1	An Intuitive Explanation of Functionals	102
F.2	On the Kohn-Sham Mapping (or Ansatz)	105
	Literatúra	106