

## Počítáme kvanta

V dnešním díle si zavedeme Schrödingerovu rovnici, jak jsme si slíbili minule. Rovnou si s ní můžeme začít i hrát.

### Díky, ted' jsem se ztratil

Než si ale ukážeme zmíněnou rovnici, je potřeba se nejdříve úplně oprostít od klasické (Newtonovské) mechaniky. Musíme si uvědomit, že se nemění jen pohybová rovnice řídící pohyb těles, ale i samotné veličiny popisující pohyb.

V klasické mechanice se vyskytují zejména dvě veličiny: poloha a rychlost (hybnost) částice v každém bodě trajektorie. Pokud známe tyto dvě veličiny pro všechny částice, stačí nám to k úplnému popisu jejich pohybu. Pohyb je tedy popsán funkcemi času:  $\vec{x}(t), \vec{v}(t)$ . První z nich rozlišuje, jestli se šíp nachází v luku nebo již byl vystřelen po kořisti. Druhá z nich pak rozlišuje stojící šíp od letícího (což je problém, který trápil Zenóna v antice natolik, že jej nazýval paradoxem).

V kvantové mechanice tyto dvě veličiny nahradíme jedinou funkcí všech prostorových souřadnic a zároveň i času, nazývanou vlnová funkce. Standardně se označuje řeckým písmenem  $\psi(\vec{x}, t)$ . Oproti klasické poloze a hybnosti navíc může tato vlnová funkce obecně nabývat i komplexních hodnot. Její složitosti se nemůžeme divit, protože je v ní zakódována informace jak o poloze, tak o hybnosti částice. Schválně říkáme zakódována, protože v kvantové mechanice se přesná informace o tom, kde částice jsou nebo jak rychle se pohybují, zcela vytrácí. Dekódovat se mohou pouze pravděpodobnosti, například s jakou se částice na daném místě nachází.

Tato pravděpodobnost je daná jako čtverec absolutní hodnoty vlnové funkce

$$P_{\text{částice} \in \vec{x}} \sim |\psi(\vec{x})|^2. \quad (1)$$

Rovnost zde nepíšeme zcela záměrně, protože uvažovat pravděpodobnost výskytu v jednom konkrétním bodě prostoru je z matematického hlediska ošemetné (bod zabírá nekonečně malou část prostoru, a proto podle matematické logiky pravděpodobnost výskytu v něm nemůže být nenulová). Časovou závislost tu pro jednoduchost explicitně nepíšeme, ale samozřejmě pokud se naše vlnová v čase mění, bude se měnit v čase i tato pravděpodobnost. Odborně se této veličině říká hustota pravděpodobnosti

$$\rho(\vec{x}) = |\psi(\vec{x})|^2. \quad (2)$$

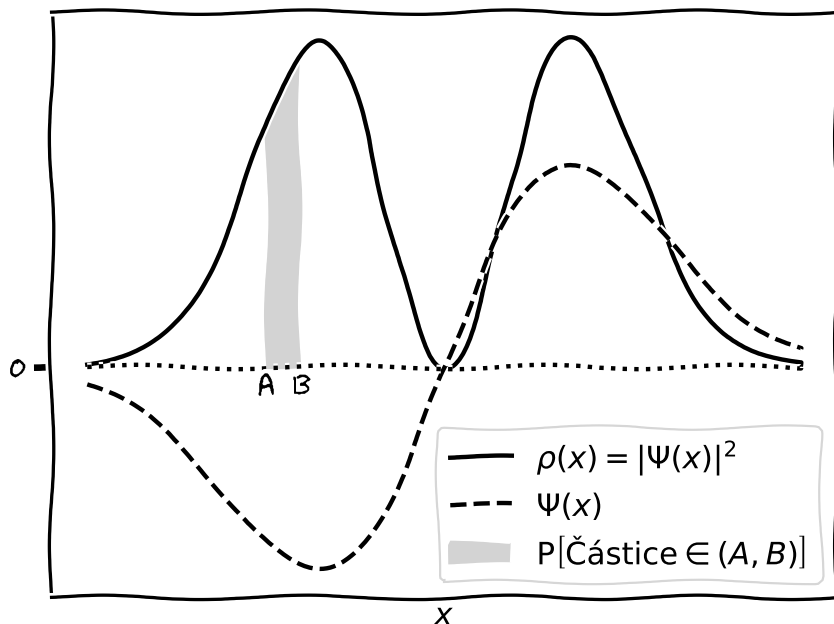
Pokud tuto hustotu přintegrujeme přes nějakou oblast, získáme pravděpodobnost výskytu částice v této oblasti (podobně jako je hmotnost integrálem z hustoty přes objem)

$$P_{\text{částice} \in (a,b)} = \int_a^b \rho(x) dx. \quad (3)$$

(toto je jednorozměrný příklad, ale ve vícerozměrném případě je to podobné. A pokud vás seznámení s integrály ještě čeká, pak vezte, že to znamená jen spočítat plochu pod nějakou částí grafu. Pokud by hustota pravděpodobnosti byla ve všech bodech uvažované části prostoru stejná, byla by pravděpodobnost pouhým součinem hustoty a objemu).

Vcelku přirozeným požadavkem je pak to, že chceme, aby celková pravděpodobnost výskytu částice byla 1 (tedy, že částice se zcela určitě někde nachází)

$$P_{\text{Tot}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{x})|^2 dx = 1, \quad (4)$$



Obr. 1: Vlnová funkce (přerušovaná čára) a hustota pravděpodobnosti (plná čára). Pravděpodobnost, že se částice vyskytuje někde mezi A a B, je pak plocha šedě vybarvené oblasti.

který se nazývá též požadavek normalizace vlnové funkce.

Hybnost je pak zakódována pomocí takzvaného operátoru hybnosti (Co je to operátor si řekneme vzápětí, ale značíme jej stříškou.), který je dán derivací

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (5)$$

Derivace je matematická operace, která v každém bodě funkce nahradí funkční hodnotu jejím sklonem. Tedy například derivací lineární funkce (jejíž sklon se nemění) je konstantní funkce. Hybnost není možné interpretovat tak jednoduše jako polohu, v tom smyslu, že pomocí operátoru hybnosti nelze jednoduchým způsobem zavést hustotu pravděpodobnosti pro hybnost. (A složitý způsob přesahuje rámec tohoto textu.)

Na co ale můžeme (ne úplně rigorózně) nahlédnout, je platnost Heisenbergova principu neurčitosti, tedy že čím přesněji známe polohu částice, tím méně víme o její hybnosti. Když si představíme, že vlnovou funkci při zachování plochy pod křivkou chceme co nejvíce „splácnout“, aby neurčitost polohy byla malá, zjistíme, že hybnost daná sklonem křivky bude ohromná a

bude se hodně měnit. Opačně, pokud chceme mít nízké změny sklonu, vlnová funkce se nám „rozplizne“ do prostoru (ale vlnová funkce s konkrétní hodnotou hybnosti musí být komplexní). To je i podstatou mnoha vědeckých vtípů, například:

Zastaví Heisenberga v autě policista a ptá se

„Víte, jak rychle jste jel?“

„Ne, ale zato vím přesně, kde jsem.“

„No jel jste 95 km/h v obci.“

„Díky, teď jsem se ztratil!“

Nyní již můžeme odpovědět na zásadní otázku, která nám tak trochu zůstala z minulého dílu – proč elektron vlastně nepadne do jádra. Odpověď je prostá, kvůli principu neurčitosti! Kdyby elektron spadl přímo do jádra, měl by sice nejnižší potenciální energii, ale byl by přesně lokalizovaný, takže by nám rostla neurčitost hybnosti nade všechny meze. Kvůli tomu by pak elektron měl nekonečnou kinetickou energii. Proto elektron preferuje takové stavy, kde je neurčitost v poloze a v hybnosti vyvážená.

### Konečně rovnice

Když už máme rozumný popis pomocí vlnové funkce  $\psi(\vec{x})$  v každém čase, tedy vlastně pomocí funkce prostoru i času  $\psi(\vec{x}, t)$ , nic nám nebrání zavést časovou Schrödingerovu rovnici

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \hat{H} \psi(\vec{x}, t).$$

Tu nelze nijak odvodit z klasické fyziky, sám Schrödinger její tvar odhadl z toho, že chtěl, aby její řešení pro částici bez žádného vnějšího potenciálu byly rovinné vlny. To zase byl trochu šťastný tip de Broglieho, jak si jistě pamatujete z minulého dílu. Postupně se pak ukázalo, že tato rovnice dokáže popsat svět okolo nás. Na levé straně této rovnice máme součin imaginární jednotky, redukované Planckovy konstanty a parciální derivace vlnové funkce podle času. Na pravé jsme pro popis systému vypůjčili z teoretické mechaniky operátor Hamiltoniánu ( $\hat{H}$ ), který ale pro rozumné systémy není nic jiného než součet kinetické a potenciální energie. Jeho tvar v kvantové (bez stříšky i v klasické) mechanice je jednoduchý

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (6)$$

v případě 3D prostoru pak jen druhou derivaci nahradíme Laplaceovým operátorem. Všimněme si, že se nejedná o běžnou fyzikální veličinu, ale operátor (proto ta stříška!). To je matematický objekt, který vezme funkci a udělá z ní jinou funkci (taková „funkce na funkcích“). Jak vidíme, operátor může být například derivace, vynásobení konstantou, umocnění na třetí nebo jiná operace, kterou můžeme s funkcemi dělat. Konkrétně pak Hamiltonián vezme libovolnou funkci (narozdíl od zápisu používaného pro působení funkcí nepíšeme funkci na kterou operátor působí do závorek, ale prostě vpravo od operátoru), pak ji nejdříve dvakrát zderivuje, přenásobí ji faktorem  $-\frac{\hbar^2}{2m}$  (to odpovídá kinetické energii) a nakonec k výsledku přičte součin potenciálu a původní vlnové funkce (to odpovídá potenciální energii).

Schrödingerova rovnice je o mnoho komplikovanější než ty, se kterými se setkáváte běžně. Je to rovnice, jejímž řešením není číslo, ale rovnou celá funkce, která danou rovnici splňuje (takové rovnice se nazývají diferenciální).

Protože ale řešit tuto rovnici zároveň pro prostorové rozložení a časový vývoj by bylo neúměrně složité, ještě Schrödingera při jejím zavádění rovnou napadlo hledat taková řešení, kde se hustota pravděpodobnosti v čase nemění (v těchto stavech se totiž takový kvantový systém jako třeba atom bude vyskytovat). Je to vlastně podobná myšlenka jako u Bohrova modelu, že jsou povolené jen některé trajektorie. Takové stavy lze snadno najít hledáním řešení ve tvaru

$$\psi(x, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \psi(x), \quad (7)$$

kde  $E$  je celková energie systému. Funkci polohy a času  $\psi(x, t)$  jsme tak rozložili na součin dvou funkcí, z nichž jedna závisí pouze na čase (část s exponenciálou) a druhá pouze na poloze  $\psi(x)$ . Vyzkoušejte si, že po dosazení vlnové funkce v tomto tvaru do časově závislé Schrödingerovy rovnice se závislost na čase vykrátí. Dostaneme tak rovnici jen pro prostorovou část vlnové funkce ve tvaru

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (8)$$

kteřá se nazývá bezčasová Schrödingerova rovnice. Výhodou je, že jsme se zbavili nutnosti řešit časový vývoj vlnové funkce, ale platíme za to tím, že naše rovnice obsahuje ještě druhou neznámou – energii odpovídající dané vlnové funkci. Takhle jednoduše se času můžeme zbavit jenom tehdy, když nám Hamiltonián nezávisí explicitně na čase. To vlastně ale není tak speciální příklad, naopak většinou se stává, že hledáme pohyb sady částic v nějakém statickém potenciálu. Dokonce, i když počítáme vlnovou funkci celé molekuly, vystačíme si s bezčasovou Schrödingerovou rovnicí. Naopak, když počítáme, jak tato molekula reaguje na oscilující elektrické pole silného laseru, již potřebujeme časově závislou rovnici. (I když i v tomhle případě dost často jde najít nějaké triky, jak tuto časovou závislost obejít.)

Bezčasová Schrödingerova rovnice má z matematického hlediska zajímavý tvar. Hledáme v ní takovou funkci, která po zapůsobení operátoru zůstane až na multiplikativní konstantu stejná. V matematice se tento proces nazývá hledání vlastních funkcí operátoru. Multiplikativní konstanta pro danou funkci se označuje jako vlastní číslo. Vlastní čísla jsou pro nás často stejně důležitá, ne-li důležitější než vlastní funkce samy. Matematici si dokonce vypůjčili fyzikální terminologii a sadě všech vlastních čísel se říká spektrum. Triviálním příkladem může být operátor „násobení 7“. Tento operátor funkci vynásobí sedmi, takže jeho vlastními funkcemi jsou všechny funkce. Vlastní číslo na pravé straně je pak samozřejmě sedm. Jiným příkladem může být operátor derivace. Jednou z jeho vlastních funkcí je  $e^x$ , neboť derivace exponenciály je exponenciála. Vlastním číslem je v tomto případě jednička. (Další například  $e^{2x}$  s vlastním číslem 2.)

Můžeme si rovnou ověřit, že Schrödingerovu rovnici 8 splňují pro volnou částici v 1D prostoru (nepůsobí na ni žádné vnější síly, potenciál je nulový  $V(x) = 0$ ) o hybnosti  $p$  (pozor, tu je to konkrétní hodnota, ne operátor) de Broglieho vlny ve tvaru

$$\psi(x) = e^{i\frac{px}{\hbar}}. \quad (9)$$

(Skutečně se jedná o vlny, protože pokud si rozepíšeme komplexní exponenciálu pomocí Moivreovy věty, dostaneme  $\cos(\frac{px}{\hbar}) + i\sin(\frac{px}{\hbar})$  a vidíme, že jak reálná, tak imaginární část je periodická, jak bychom od takové vlny čekali.)

Pokud na tuto funkci zapůsobíme Hamiltoniánem, dostaneme

$$\hat{H}\psi(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 e^{i\frac{px}{\hbar}}}{dx^2} = p^2/2m e^{i\frac{px}{\hbar}}.$$

Asi nás nepřekvapí, že v tomto případě je energie daná klasickým vzorcem  $E = p^2/2m$ . Všimněme si, že tato rovnice má tím pádem (dokonce 2) řešení pro libovolnou nezápornou hodnotu energie. Uvidíme vzápětí, že jakmile částici „uzavřeme“ potenciálem do nějakého konečného prostoru, tak to platit nebude, a budeme mít jen některé konkrétní „povolené“ hodnoty energie. (Vzpomeňte znovu na Bohrovův atom!) Ještě je dobré poznamenat, že v tomto případě je konkrétní řešení dané jediným reálným parametrem, hybností  $p$ , která může nabývat kladných i záporných hodnot. Dokonce, pokud zapůsobíme na vlnovou funkci operátorem hybnosti

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} e^{i \frac{px}{\hbar}} = p e^{i \frac{px}{\hbar}} = p\psi(x),$$

zjistíme, že de Broglieho vlna je vlastní funkcí operátoru hybnosti. To v kvantové mechanice znamená, že má konkrétní hodnotu hybnosti. A aby byly splněny relace neurčitosti, je vlnová funkce rovnoměrně rozprostřena po celé reálné ose.

Nejjednodušší systém s potenciálem, který můžeme studovat, se běžně nazývá nekonečná potenciálová jáma, nebo doslovným překladem anglického označení částice v krabici. V jedno-rozměrném případě interval „krabice“ zvolíme jako  $(0, L)$  a potenciál této krabice pak bude

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pokud } x \in (0, L) \\ \infty & \text{pokud } x \in (-\infty, 0) \cup (L, \infty) \end{cases}. \quad (10)$$

V tomto případě ani nemusíme přímo řešit Schrödingerovu rovnici, ale můžeme vyjít z toho, že známe řešení pro jednotlivé části této rovnice a poslepuvat je. Při slepování musíme dbát pouze na to, aby slepovaná řešení měla stejnou energii a aby výsledná vlnová funkce byla spojitá.

V oblastech s nekonečným potenciálem se částice (ani kvantová) vyskytovat nemůže, vlnová funkce tam tedy bude identicky nulová. Zbývá nám tedy pro řešení jen oblast  $x \in (0, L)$ . V té ale se částice pohybuje volně, tedy zde bude řešení ve tvaru de Broglieho vln. Pro každou energii máme vždy dvě vlny lišící se jen znaménkem hybnosti (směrem šíření). Zkusíme tedy vlnovou funkci pro  $x \in (0, L)$  napsat jako součet dvou vln o zatím neurčené hybnosti se zatím neznámými koeficienty  $A, B$

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A e^{i \frac{px}{\hbar}} + B e^{-i \frac{px}{\hbar}} \\ &= A \left( \cos\left(\frac{px}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) \right) + B \left( \cos\left(\frac{px}{\hbar}\right) - i \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) \right), \end{aligned} \quad (11)$$

kde jsme si rozepsali komplexní exponenciály pomocí Eulerova vzorce a toho, že sinus je lichá a kosinus sudá funkce. Pokud chceme splnit požadavek, aby vlnová funkce byla spojitá v bodě  $x = 0$  (tedy chceme, aby  $\psi(0) = 0$ ), musí nám zbýt jen sinové příspěvky, což zajistíme volbou  $B = -A$ . Nyní musíme splnit požadavek, aby takto upravená vlnová funkce byla spojitá i v bodě  $x = L$

$$\psi(x = L) = 2iA \sin\left(\frac{pL}{\hbar}\right) = 0. \quad (12)$$

Toho nelze dosáhnout pomocí volby koeficientu  $A$  (ten určíme později, aby byla splněná podmínka normalizace), ale musíme najít vyhovující hodnotu hybnosti  $p$ . Dosazením do  $\psi(L) = 0$  můžeme z vlastností funkce sinus získat požadavek

$$\frac{pL}{\hbar} = k\pi, \quad (13)$$

kde  $k$  je libovolné přirozené číslo. Z toho určíme povolené hodnoty hybnosti a dosazením do původní rovnice dostaneme výslednou vlnovou funkci na intervalu  $(0, L)$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L}x\right), \quad (14)$$

kde jsme rovnou zvolili koeficient před sinem tak, aby byla splněna podmínka normalizace – sami si můžete ověřit, že nyní platí

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1$$

pro všechna  $k$ .

Energie stavů pak získáme působením operátoru Hamiltoniánu na vlnovou funkci.

$$\hat{H}\psi(x) = \frac{k^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\psi(x) \rightarrow E_k = \frac{k^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}. \quad (15)$$

Ve výsledku pak dostáváme sadu vlastních stavů, popsaných pomocí jediného parametru  $k$ , který je diskretní, jeho hodnota může být pouze přirozené číslo. Energie těchto stavů pak je úměrná  $k^2$ .

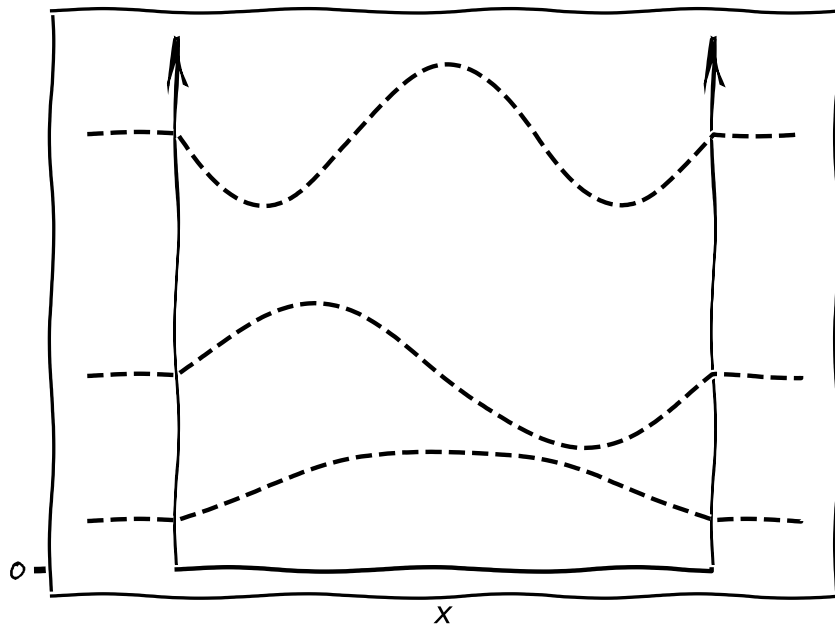
Všimněme si toho, že najednou nejsou všechny energie dovolené. To souvisí s tím, že částice je uzavřena do potenciálu na omezené ploše. Čímž pádem na ní klademe okrajové podmínky. Zároveň, podobně jako když de Broglieho částice, se chová jako vlna v prostoru. Takto zavřenou částici lze popsat jako stojaté vlnění, podobně jako u struny. Dokonce i pohybové rovnice jsou podobné jako rovnice pro naši vlnovou funkci. A také u struny nakonec vedou k tomu, že nemůže kmitat na libovolné frekvenci, ale má svých konkrétních harmonických frekvencí. No není fyzika krásná, jak je univerzální?

A pokud byste měli pocit, že se jedná o úplně umělý systém, vezte, že na mnohých místech je takovýto model docela rozumný. Dají se s ním modelovat lineární uhlovodíky s mnoha konjugovanými vazbami, protože elektrony z takovýchto vazeb se mohou celkem volně pohybovat po celé délce tohoto konjugovaného systému (pohyb v jámě), zatímco je pro ně velký problém z molekuly vystoupit (je potřeba překonat vysoký potenciál).

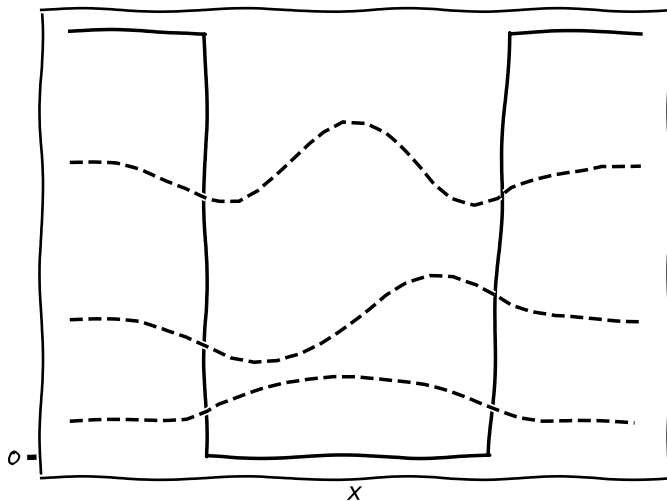
Také se jednoduchou jámou dají popsat kvantové tečky, což jsou mikroskopické kuličky polovodiče, které mají zajímavé optické vlastnosti, například fluorescenci. Tyto vlastnosti navíc nejsou dány chemickým složením kuličky, ale její velikostí, protože tím přirozeně omezí pole působnosti elektronů zodpovědných za vodivost, čímž se jim vnutí konkrétní elektronické stavy podobně jako výše.

Nakonec se sluší zmínit, že pomocí takovéto jámy byly popisována struktura atomových jader, a to ještě předtím, než vůbec byla pořádně rozluštěna povaha sil působících mezi protony a neutrony (a dost často i potom, protože tyto síly jsou matematicky mnohem složitější na výpočty než elektromagnetická interakce mezi elektrony. I dnes je to problém na hraně výpočetních možností superpočítačů.).

Nakonec si rychle (bez odvozování) ukážeme, co se stane, pokud potenciál vně jámy bude konečný. To způsobí, že částice, která by předtím měla vlnovou funkci mimo jámu nulovou, najednou může povylézt ven, ačkoliv pravděpodobnost toho klesá exponenciálně se vzdáleností od okraje jámy. Jinak je postup řešení obdobný jako u potenciálové jámy. Pokoušíme se navázat vlnovou funkci tak, aby byla spojitá a aby navazovala hladce („neměla zub“). Matematicky to



Obr. 2: Graf zobrazující nejnižší 3 stavy nekonečné potenciálové jámy. Plnou čarou je zobrazen potenciál. Vlnové funkce zobrazujeme způsobem, který se v kvantové mechanice běžně používá – Vlnové funkce jsou od nuly posunuty svisle o hodnotu odpovídající energii daného stavu. (Tedy v tomto obrázku jsou všechny vlnové funkce mimo jámu nulové, nikoliv jen konstantní, jak by se na první pohled mohlo zdát.)



Obr. 3: Vlnové funkce nejnižších stavů konečné potenciálové jámy.

znamená, že chceme spojitost i v první derivaci. To vede na sadu algebraických rovnic, které ale nejsou analyticky řešitelné. (klidně si to můžete zkusit!) Zároveň nás asi nepřekvapí, že do takové jámy se nám vejde jen konečné množství stavů. Přesný počet závisí na poměru hloubky a šířky jámy, ale matematicky je zajištěno, že musí být vždy alespoň jeden. Takové stavy nazýváme také vázané. Zbytek stavů má vyšší energii než je hloubka jámy a v zásadě připomínají vlnovou funkci volné částice. (Ale narozdíl od volné částice se mohou na hraně jámy s nějakou pravděpodobností odrazit a letět zpět.)

### *A co když je elektronů víc?*

Když řešíme Schrödingerovu rovnici pro více částic, je situace mnohem komplikovanější, máme pro celý systém jednu vlnovou funkci, ale ta je teď funkcí poloh všech částic. Pro představu pro jednu částici ve 3D prostoru máme diferenciální rovnici pro funkci 3 proměnných, pro dvě částice 6 a tak dále. To nás obecně zbavuje šance řešit problém na papíře, ale i numericky v počítači, protože běžný přístup funkci reprezentovat pomocí její hodnoty v daných mřížových bodech převede problém na obří soustavu klasických lineárních rovnic.

Když si ale představíme, že prostor v každém směru rozdělíme na 10 bodů, což je ještě velmi hrubé dělení, tak pro jednu částici ve 3D prostoru potřebujeme 1000 bodů, což je pro počítač hračka. Pro dvě částice bodů milion, což běžný počítač ještě schroustá, ale tři už by chtěly bodů miliardu, což jen na uložení chce pár gigabajtů paměti. Čtyři se sotva vejdou na superpočítač, a pro pět už jsou data v řádu petabajtů, což jen tak někde do RAM nedostanete. A teď si vezměte, že jediný atom uranu má elektronů skoro sto!



Nezoufejte, ukážeme si v dalších dílech, že to není tak beznadějně, pokud na problém půjdeme chytřeji. Ale dnes si nakonec lehce zmíníme jedno zjednodušení, které často může dát docela dobrý fyzikální náhled.

Pokud máme sadu částic a zanedbáme interakci mezi nimi, vidí každá z nich stejný potenciál. Pro každou částici pak řešíme Schrödingerovu rovnici zvlášť, takže všechny částice mají stejné vlastní stavy. Poté obsazujeme jednotlivé stavy postupně od nejnižší energie částicemi, tak aby byl splněn Pauliho vylučovací princip, o kterém jste jistě slyšeli v chemii. Pokud máme elektrony, tak po dvou, protože mají ještě spin, který může mířit jedním ze dvou směrů. Celková energie tohoto systému částic v tomto přiblížení je pak daná součtem energií jednotlivých částic, protože jsou neinteragující.

Koneckonců na této myšlence je založená celá periodická soustava prvků. Tam postupně obsazujeme orbitaly, které jsou řešením Schrödingerovy rovnice pro jediný elektron.

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.