

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(x,y,z) \\ \psi_{\downarrow}(x,y,z) \end{pmatrix}, \quad (47)$$

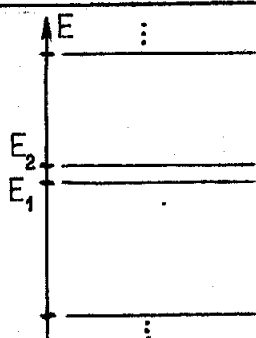
která je kombinací souřadnicové reprezentace s maticovým aparátem rozvínutým v odst. 1.3. Dostaneme ji, jestliže položíme

$$|\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \\ \chi_{\frac{1}{2}}^{(-1)} \end{pmatrix} \quad |-\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{(-1)} \end{pmatrix} \quad (48)$$

2. Soustavy se dvěma stavy

2.1) Obecná úvaha o soustavách se dvěma stavy

Ve fyzice mikrosvěta existuje (vedle spinu 1/2) celá řada situací, které alespoň aproximativně mohou být traktovány jako problém kvantové soustavy se dvěma stavy. Mějme např. soustavu, v jejímž energiovém spektru jsou dvě hladiny blízko sebe a přitom jsou velice vzdálené od všech ostatních energiových hladin soustavy (obr.54)



Obr. 54.

Schematické znázornění energiového spektra, které dovoluje v 1. aproximaci traktovat soustavu jako soustavu se dvěma možnými stavy E_1, E_2 (hladiny E_1, E_2 jsou značně vzdálené od ostatních hladin v porovnání s hodnotou $(E_2 - E_1)$).

Předpokládejme dále, že chceme vypočítat vliv vnějšího pole (nebo vnitřní interakce, která byla předtím zanedbaná) na tyto dva stavy. Je-li tato porucha dostatečně slabá, lze ukázat (viz kapitolu o poruchovém počtu v II. dílu nebo [11 - 13]), že výsledný vliv na zmíněné dvě blízké hladiny je možné v 1. aproximaci vypočítat tak, že ignorujeme existenci ostatních energiových hladin soustavy; všechny výpočty lze pak provést v dvourozměrném podprostoru \mathcal{E}_2 , celého prostoru stavových vektorů \mathcal{E} .

Pro další úvahy si zavedeme toto značení: uvažujme soustavu, jejíž stavy lze reprezentovat stavovými vektory z dvoudimenzionálního prostoru \mathcal{E}_2 . Za bázi v něm vybereme vlastní vektory $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ hamiltoniánu soustavy \mathcal{H}_0 ; odpovídající vlastní hodnoty energie označíme $\varepsilon_1, \varepsilon_2$, takže platí

$$\mathcal{H}_0 |\varphi_1\rangle = \varepsilon_1 |\varphi_1\rangle, \quad \mathcal{H}_0 |\varphi_2\rangle = \varepsilon_2 |\varphi_2\rangle \quad (49)$$

Báze nechť je ortonormální, takže

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (i, j=1, 2) \quad (50)$$

Předpokládejme nyní, že na soustavu navíc působí nějaké vnější (poruchové) pole, nebo, že chceme započíst vliv nějaké vnitřní interakce v systému, kterou jsme zatím zanedbávali. V obou případech bude mít hamiltonián tvar

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W} \quad (51)$$

Vlastní vektory \mathcal{H} označíme $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ a odpovídající vlastní hodnoty E_1, E_2 . Platí tedy

$$\mathcal{H}|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle, \quad \mathcal{H}|\psi_2\rangle = E_2|\psi_2\rangle \quad (52)$$

V bázi z vektorů $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ je operátor \mathcal{W} reprezentován maticí (odst. IV.1.5)

$$W = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} \\ w_{21} & w_{22} \end{pmatrix} \quad (53)$$

kde $w_{ij} = \langle \varphi_i | \mathcal{W} | \varphi_j \rangle$.

Matice je hermitovská, takže w_{11}, w_{22} jsou reálná čísla a

$$w_{12} = w_{21}^* \quad (54)$$

Přidání interakčního členu \mathcal{W} k hamiltoniánu \mathcal{H}_0 má tyto důsledky:

- (i) E_1, E_2 již nejsou možné hodnoty energie soustavy. Měření celkové energie musí dát E_1 nebo E_2 (vlastní hodnoty \mathcal{H}), které se obecně liší od E_1, E_2 (vlastní hodnoty \mathcal{H}_0).
- (ii) $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ již nejsou stacionární stavy. Protože $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ již obecně nejsou vlastními stavy \mathcal{H} , nebudou to již stacionární stavy soustavy. Jestliže je např. soustava v čase $t=0$ ve stavu $|\varphi_1\rangle$, existuje nenulová pravděpodobnost $P_{12}(t)$, že v čase $t>0$ bude nalezena ve stavu $|\varphi_2\rangle$. Porucha \mathcal{W} tedy indukuje přechody mezi neporušenými stavy $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$.

Rozbor bodu (i) je v následujícím odstavci 2.2 a bodu (ii) v odst. 2.3.

2.2) Statické hledisko: vliv interakce na stacionární stavy soustavy

Hledané vlastní vektory $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ a odpovídající vlastní hodnoty E_1, E_2 operátoru \mathcal{H} jsou řešením rovnice

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (55)$$

Řešení provedeme v bázi tvořené vektory $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$. V ní rozložíme $|\psi\rangle$ takto:

$$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle \quad (56a)$$

kde (srov. (IV.8))

$$c_1 = \langle \varphi_1 | \psi \rangle, \quad c_2 = \langle \varphi_2 | \psi \rangle \quad (56b)$$

jsou projekce $|\psi\rangle$ na vektory báze $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$.

Rozvoj (56) dosadíme do (55) s tím, že $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W}$. Dostaneme

$$(\mathcal{H}_0 |\varphi_1\rangle + \mathcal{W} |\varphi_1\rangle - E |\varphi_1\rangle) c_1 + (\mathcal{H}_0 |\varphi_2\rangle + \mathcal{W} |\varphi_2\rangle - E |\varphi_2\rangle) c_2 = 0$$

Nyní tuto rovnici vynásobíme zleva (uděláme skalární součin) jednou $\langle \varphi_1 |$ a podruhé $\langle \varphi_2 |$; získáme dvě rovnice, k jejichž úpravě použijeme (49), (50) a (53) (např. platí $\langle \varphi_1 | \mathcal{H}_0 | \varphi_1 \rangle = \varepsilon_1$, $\langle \varphi_1 | \mathcal{W} | \varphi_1 \rangle = w_{11}$,

$$\langle \varphi_1 | E | \varphi_1 \rangle = E \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = E \text{ apod.}):$$

$$(\varepsilon_1 + w_{11} - E) c_1 + w_{12} c_2 = 0 \quad (57a)$$

$$w_{21} c_1 + (\varepsilon_2 + w_{22} - E) c_2 = 0$$

nebo v maticovém tvaru

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 + w_{11} - E & w_{12} \\ w_{21} & \varepsilon_2 + w_{22} - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (57b)$$

Matice soustavy bez veličiny E , je maticovou reprezentací \mathcal{H} v bázi $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$, celý výraz (57b) je maticovou reprezentací rovnice (55) v téže bázi. Soustava rovnic (57) pro hledané koeficienty c_1, c_2 v (56), je homogenní (bez pravé strany); netriviální řešení (tj jiné než $c_1 = c_2 = 0$) má pouze tehdy, když determinant soustavy je roven nule, tj když platí

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 + w_{11} - E & w_{12} \\ w_{21} & \varepsilon_2 + w_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (58)$$

Rozvineme-li determinant (58), dostaneme kvadratickou rovnici v E . Její kořeny E_1, E_2 jsou právě hledané vlastní hodnoty \mathcal{H} . Jednoduchý výpočet nám dá

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + w_{11} + \varepsilon_2 + w_{22}) + \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_1 + w_{11} - \varepsilon_2 - w_{22})^2 + 4|w_{12}|^2} \\ E_2 &= \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + w_{11} + \varepsilon_2 + w_{22}) - \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_1 + w_{11} - \varepsilon_2 - w_{22})^2 + 4|w_{12}|^2} \end{aligned} \quad (59)$$

Odpovídající vektory $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ získáme tak, že do jedné z rovnic (57) (druhá je vždy lineárně závislá a tudíž nadbytečná) dosadíme za E výraz pro E_1 , resp. E_2 , a vypočteme z ní poměr c_1/c_2 . K určení hodnot c_1, c_2 , každé zvlášť, pak ještě použijeme normalizační podmínku $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ ($i=1,2$), což je ekvivalentní podmínce

$$|c_1^{(j)}|^2 + |c_2^{(j)}|^2 = 1 \quad (j=1,2; \text{indexy u E}) \quad (60)$$

Pozorný výpočet tak dá

$$|\psi_1\rangle = \cos(\theta/2) e^{-i\alpha/2} |\varphi_1\rangle + \sin(\theta/2) e^{i\alpha/2} |\varphi_2\rangle \quad (61a)$$

$$|\psi_2\rangle = -\sin(\theta/2) e^{-i\alpha/2} |\varphi_1\rangle + \cos(\theta/2) e^{i\alpha/2} |\varphi_2\rangle$$

kde úhly α , θ jsou zavedeny vztahy

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2|W_{12}|}{\varepsilon_1 + W_{11} - \varepsilon_2 - W_{22}} \quad (0 \leq \theta < \pi) \quad (61b)$$

$$W_{21} = |W_{21}| e^{i\alpha} ; \quad W_{12} = W_{21}^* = |W_{12}| e^{-i\alpha}$$

Diskuse získaného řešení.

Porucha \mathcal{W} vede k zajímavým důsledkům jen tehdy, když $W_{12} = W_{21} \neq 0$. Jestliže by bylo $W_{12} = 0$, potom by vlastní stavy \mathcal{H} byly shodné se stavy \mathcal{H}_0 (viz (61)) a vlastní hodnoty \mathcal{H} by byly prostě $E_1 = \varepsilon_1 + W_{11}$,

$E_2 = \varepsilon_2 + W_{22}$. Předpokládáme proto, že $W_{12} \neq 0$ a pro jednoduchost též $W_{11} = W_{22} = 0$ (kdyby tomu tak nebylo, mohli bychom označit

$\tilde{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1 + W_{11}$, $\tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + W_{22}$). Označme ještě

$$\varepsilon_m = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad \Delta = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad (62)$$

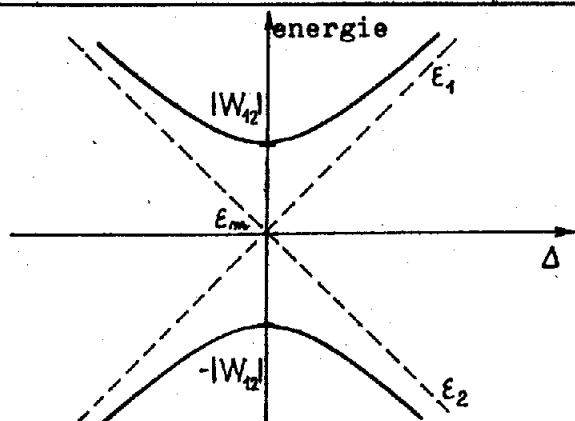
Potom z (59)

$$E_1 = \varepsilon_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2}, \quad E_2 = \varepsilon_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \quad (63)$$

Závislost E_1, E_2 na ε_m je prostá: změna ε_m vede jen k posunu obou hodnot

E_1, E_2 podél osy energie (to je ekvivalentní posunu nuly na této ose).

Z (61) je vidět, že $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ na ε_m nezávisí. Závislost E_1, E_2 na parametru Δ je na obr 55. Je z ní vidět, že vlivem interakčního členu \mathcal{W}



Obr. 55.

Závislost E_1, E_2 na $\Delta = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$.

Pro $\mathcal{W} \rightarrow 0$ ($|W_{12}| \rightarrow 0$) přechází

hyperboly E_1, E_2 v asymptoty

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$.

s $|W_{12}| \neq 0$, dochází ke vzdalování původních hladin. Jestliže neporušený stav byl degenerovaný, tj $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_m$ ($\Delta = 0$), dojde k sejmutí degenerace vlivem \mathcal{W} , přičemž vzdálenost nových hladin je $2|W_{12}|$.

2.3) Dynamické hledisko: oscilace soustavy mezi dvěma stacionárními stavy

Stavový vektor $|\psi\rangle$ z předcházejícího odstavce, je obecně závislý na čase; v (56) se to projeví závislostí c_1 a c_2 na t :

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) |\varphi_1\rangle + c_2(t) |\varphi_2\rangle \quad (64)$$

Protože $|c_i|^2$ ($i=1,2$) udává pravděpodobnost, že soustava bude nalezena ve stavu $|\varphi_i\rangle$, bude se tato pravděpodobnost měnit s časem, přičemž ovšem stále musí platit normalizační podmínka (60); soustava tedy bude přecházet mezi stavy $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$. Časový vývoj stavu soustavy, tj vývoj $|\psi(t)\rangle$, je dán Schrödingerovou rovnicí (6. postulát)

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{W}) |\psi(t)\rangle \quad (65)$$

Dosadíme-li do ní z (64) a opakujeme proceduru, která nás přivedla k rovnicím (57), dostaneme dvě diferenciální rovnice pro funkce $c_1(t)$, $c_2(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_1(t) &= (\varepsilon_1 + W_{11}) c_1(t) + W_{12} c_2(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} c_2(t) &= W_{21} c_1(t) + (\varepsilon_2 + W_{22}) c_2(t) \end{aligned} \quad (66)$$

Je-li $|W_{12}| \neq 0$, jde o soustavu dvou (vzájemně svázaných) homogenních diferenciálních rovnic s konstantními koeficienty; jejich řešení proto hledáme v obvyklém exponenciálním tvaru

$$c_1(t) = a_1 e^{-iEt/\hbar}, \quad c_2(t) = a_2 e^{-iEt/\hbar} \quad (67)$$

kde energie E musí být určena tak, aby funkce vyhovovaly rovnicím (66). Dosazením (67) do (66) a dělením obou rovnic exponentou, dostaneme soustavu dvou homogenních algebraických rovnic pro a_1, a_2 :

$$\begin{aligned} (\varepsilon_1 + W_{11} - E) a_1 + W_{12} a_2 &= 0 \\ W_{21} a_1 + (\varepsilon_2 + W_{22} - E) a_2 &= 0 \end{aligned} \quad (68)$$

To je opět soustava rovnic (57), z níž dostaneme pro vlastní hodnoty \mathcal{H} veličiny E_1, E_2 vyjádřené (59) a odpovídající stacionární stavové vektory (61). Stavový vektor v $t = 0$ můžeme nyní rozložit v bázi $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$:

$$|\psi(0)\rangle = b_1 |\psi_1\rangle + b_2 |\psi_2\rangle \quad (69)$$

kde b_1, b_2 jsou konstanty, které se určí z počátečních podmínek. Potom (srov. (III.18))

$$|\psi(t)\rangle = b_1 \exp(-i\frac{E_1}{\hbar} t) |\psi_1\rangle + b_2 \exp(-i\frac{E_2}{\hbar} t) |\psi_2\rangle \quad (70)$$

(koeficienty a_1, a_2 z (67) určíme porovnáním projekcí $|\psi(t)\rangle$ na bázi $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$, tj. $\langle\varphi_1|\psi(t)\rangle, \langle\varphi_2|\psi(t)\rangle$, vypočtených z (70) a (64) po dosazení z (67)).

Ukážeme nyní, že soustava se stavovým vektorem $|\psi(t)\rangle$ osciluje mezi stavy $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$. Nechť v čase $t=0$ je soustava ve stavu $|\varphi_1\rangle$, takže (po dosazení $|\varphi_1\rangle$ vypočtené z (61))

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle = e^{i\alpha/2} [\cos(\theta/2) |\psi_1\rangle - \sin(\theta/2) |\psi_2\rangle] \quad (71)$$

Porovnáním s (70) pak je

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\alpha/2} [\cos(\theta/2) e^{-iE_1 t/\hbar} |\psi_1\rangle - \sin(\theta/2) e^{-iE_2 t/\hbar} |\psi_2\rangle] \quad (72)$$

Amplituda pravděpodobnosti, že v čase t bude soustava ve stavu $|\varphi_2\rangle$ je

$$\begin{aligned} \langle\varphi_2|\psi(t)\rangle &= e^{i\alpha/2} [\cos(\theta/2) e^{-iE_1 t/\hbar} \langle\varphi_2|\psi_1\rangle - \sin(\theta/2) e^{-iE_2 t/\hbar} \langle\varphi_2|\psi_2\rangle] = \\ &= e^{i\alpha} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) [e^{-iE_1 t/\hbar} - e^{-iE_2 t/\hbar}] \end{aligned} \quad (73)$$

Pravděpodobnost, že v čase t bude soustava ve stavu $|\varphi_2\rangle$ pak je

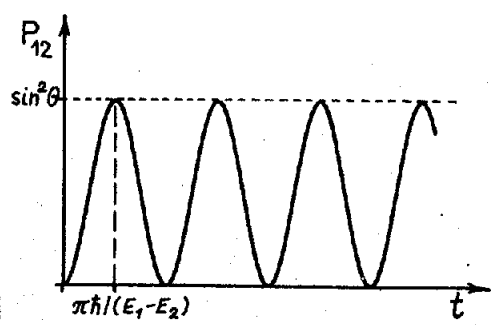
$$P_{12}(t) = |\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle|^2 = \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{E_1 - E_2}{2\hbar} t \right) \quad (74)$$

Po dosazení z (59) a (61b) (klademe opět $W_{11}=W_{22}=0$)

$$P_{12}(t) = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} \sin^2 \left[\sqrt{4|W_{12}|^2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} \frac{t}{2\hbar} \right] \quad (75)$$

Výraz (75) pro $P_{12}(t)$ se někdy nazývá Rabiho formule.

Z (75) je vidět, že $P_{12}(t)$ osciluje s frekvencí $\omega = (E_1 - E_2)/\hbar$ (obr.56). Frekvence ω i maximální hodnota P_{12} ($= \sin^2 \theta$), závisí na $|W_{12}|$. Největší vliv má interakce v případě $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_m$, kdy $\omega = 2|W_{12}|/\hbar$ a $\sin^2 \theta$ dosahuje maximální hodnoty rovné 1.



Obr. 56.

Pravděpodobnost $P_{12}(t)$ nalezení soustavy v čase t ve stavu $|\psi_2\rangle$, jestliže v $t=0$ byla soustava v $|\psi_1\rangle$.

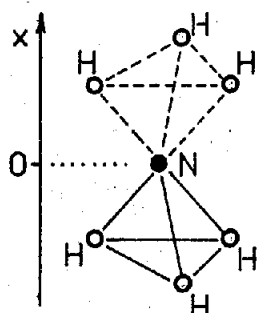
Jsou-li neporušené hladiny stejné ($\epsilon_1 = \epsilon_2$), potom $P_{12}(t)$ se mění mezi 0 a 1.

V časech $t = (2k+1)\pi\hbar/2|W_{12}|$ je soustava (která v $t=0$ byla v $|\psi_1\rangle$) ve stavu $|\psi_2\rangle$. Když $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ roste, zvětšuje se i frekvence ω , zatímco $\sin^2\theta$ klesá. Při slabé vazbě ($\epsilon_1 - \epsilon_2 \gg |W_{12}|$) se rozdíl $E_1 - E_2$ málo liší od $\epsilon_1 - \epsilon_2$ a $\sin^2\theta$ je velmi malý. Stav $|\psi_1\rangle$ je potom velmi blízký $|\varphi_1\rangle$ a soustava, která v $t=0$ byla v $|\psi_1\rangle$, se s časem vyvíjí valice pomalu (při $|W_{12}| = 0$ zůstává trvale ve stacionárním stavu $|\varphi_1\rangle$).

2.4) Příklady soustav se dvěma stavy. Kvantová rezonance

2.4.1 Molekula NH_3

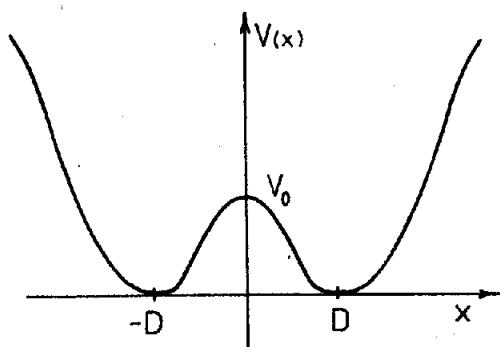
V molekule NH_3 tvoří 3 atomy H základnu pyramidu, v jejímž vrcholu je atom N (obr.57). Taková molekula, stejně jako každá jiná, má nekonečně mnoho možných stavů; může rotovat kolem libovolné osy, pohybovat se v libovolném směru, atomy mohou kmitat atd. Striktně vzato tedy nejde o soustavu se dvěma možnými stavy. Přesto má dobrý smysl rozbor následujícího jednoduchého modelu, v němž jsou všechny stavy, až na dva, zafixovány.



Obr. 57.

Schematické znázornění molekuly NH_3 ; x je vzdálenost roviny určené trojicí atomů H od atomu N, který pokládáme za pevný v bodě $x=0$.

Budeme předpokládat, že 3 atomy H tvoří tuhý rovnostranný trojúhelník, jehož osa stále prochází atomem N, který budeme považovat za nepohyblivý. Potenciální energie molekuly je pak pouze funkcí vzdálenosti roviny, určené atomy H, od atomu N. Musí mít zřejmě dvě minima, která odpovídají dvěma geometricky shodným rovnovážným konfiguracím v obr.57; schematicky je znázorněna v obr. 58. Tím se úloha zredukovala na jednorozměrnou,



Obr. 58.

Schematické znázornění závislosti potenciální energie molekuly NH_3 na vzdálenosti roviny tvořené atomy H od atomu N. Funkce je symetrická vzhledem k $x=0$, rovnovážné konfigurace s minimální energií odpovídají $x = \pm D$.

v níž se fiktivní částice s redukovanou hmotností $\mu = 3m_H m_N / (3m_H + m_N)$ pohybuje v poli s $V(x)$ podle obr.58. Řešení by bylo možné provést tak, jak jsme to dělali v kap.III. Nám však nyní jde o pohled z hlediska soustav se dvěma stavy.

Stav, v němž je rovina vodíků v $x=+D$, označíme $|\varphi_1\rangle$ a stav s polohou $x=-D$, jako $|\varphi_2\rangle$. Kdyby bariéra mezi oběma byla nekonečně vysoká ($V_0 \rightarrow \infty$ v obr.58), potom by nebyl možný přechod z jednoho stavu do druhého (zmíněná fiktivní částice by byla lokalizována buď v okolí $x=+D$, tj ve stavu $|\varphi_1\rangle$, nebo v okolí $x=-D$, tj ve stavu $|\varphi_2\rangle$); vzhledem k symetrii problému by energie ϵ_1 , ϵ_2 , příslušející $|\varphi_1\rangle$, resp. $|\varphi_2\rangle$, byly rovny, tj $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_m$, a hamiltonián by měl v bázi $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$ tvar

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} \epsilon_m & 0 \\ 0 & \epsilon_m \end{pmatrix} \quad (76)$$

Při konečné výšce bariéry V_0 však může molekula přecházet z jednoho stavu do druhého (tunelový jev) a obecný stav je superpozicí (56) obou bázevých stavů

$$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle \quad (77)$$

V hamiltoniánu \mathcal{H} , jestliže bude i nadále vyjádřen v bázi $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, jsou nediagonální prvky nenulové; označíme-li $w_{12} = w_{21}^* = -A$ ($A > 0$)

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_m & -A \\ -A & \epsilon_m \end{pmatrix} \quad (78)$$

Jeho vlastní hodnoty E_1, E_2 jsou dány (63):

$$E_1 = \epsilon_m + A, \quad E_2 = \epsilon_m - A \quad (79)$$

Z první rovnice (57) je ($w_{11} = w_{22} = 0$)

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{A}{\epsilon_m - E} \quad (80)$$

Odtud

$$\text{pro } E = E_1 \quad \text{je} \quad c_1 = -c_2 \quad (81a)$$

$$\text{pro } E = E_2 \quad \text{je} \quad c_1 = c_2 \quad (81b)$$

Z normalizační podmínky (60) dále plyne

$$|c_1| = |c_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (81c)$$

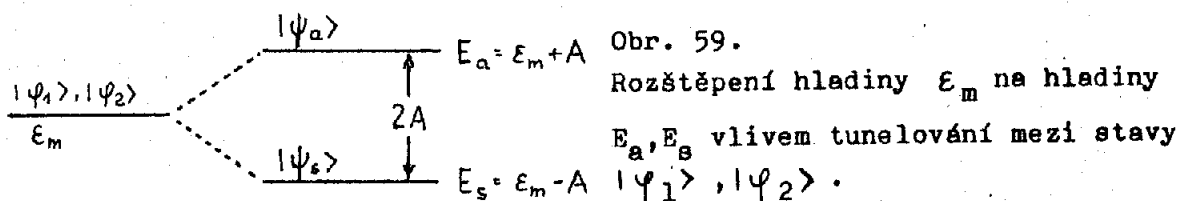
Vzhledem k (81) zavedeme přehlednější značení: index a (antisymetrický; $c_1 = -c_2$) místo 1 a index s (symetrický; $c_1 = c_2$) místo 2, pro rozlišení stavů a energií operátoru \mathcal{H} . Normalizované vlastní vektory operátoru \mathcal{H} pak jsou

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle) \quad \text{pro } E_a = \varepsilon_m + A \quad (82a)$$

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \quad \text{pro } E_s = \varepsilon_m - A \quad (82b)$$

Tento výsledek samozřejmě získáme i z obecného řešení (61), kde $\theta = \pi/2$, neboť $\tan \theta \rightarrow \infty$. Zpravidla se však při řešení konkrétní úlohy provádí výpočet přímo, tak jak jsme to dělali my.

Rozštěpení dvojnásobně degenerované hladiny ε_m (sejmutí degenerace; obr. 59) je podmíněno možností přechodů mezi stavy $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$, tedy čistě kvantověmechanickým jevem - tunelováním.



Molekula NH_3 přechází mezi inverzními stavy $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ s frekvencí

$$\omega = \frac{E_a - E_s}{\hbar} = \frac{2A}{\hbar} \quad (83)$$

Jestliže v $t=0$ byla ve stavu $|\varphi_1\rangle$:

$$|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_s\rangle + |\psi_a\rangle)$$

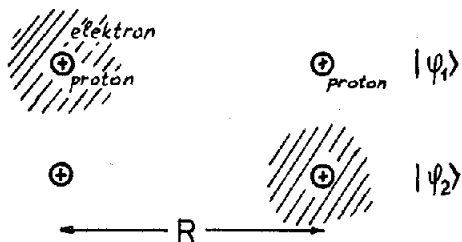
($|\varphi_1\rangle$ vypočteme ze dvou rovnic, které získáme dosazením (81) do (77))
potom v čase $t > 0$ bude ve stavu

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\varepsilon_1 t/\hbar} \left[e^{iAt/\hbar} |\psi_s\rangle + e^{-iAt/\hbar} |\psi_a\rangle \right] = \\ &= e^{-i\varepsilon_1 t/\hbar} \left[\cos(At/\hbar) |\varphi_1\rangle + i \sin(At/\hbar) |\varphi_2\rangle \right] \end{aligned} \quad (84)$$

Významným poznatkem je skutečnost, že vlivem přechodů mezi stavy $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, došlo ke stabilizaci molekuly NH_3 : ve stavu $|\psi_g\rangle$ je totiž její energie $E_g < \epsilon_m$. Z druhé strany je však třeba vidět, že představa o přechodech mezi stavy $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ je důsledkem volby báze, v níž se problém řešil. Kdybychom za bázi vzali např. vlastní vektory \mathcal{H} , tj. $|\psi_g\rangle$, $|\psi_a\rangle$, hamiltonián (78) by v této bázi byl diagonální, s vlastními hodnotami E_1, E_2 na diagonále. Problém by byl rozřešen, aniž bychom o nějakých stavech $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, a přechodech mezi nimi, vůbec uvažovali. Základní stav molekuly NH_3 by byl $|\psi_g\rangle$ a jeho energie E_g .

2.4.2 Iont H_2^+

Ionizovaná molekula vodíku - H_2^+ - je tvořena dvěma protony a jedním elektronem, který se nachází někde v jejich okolí. Předpokládáme, že protony jsou ve vzdálenosti R a jsou nepohyblivé. Jaké budou možné stavy této soustavy, jestliže R je velké? Jistě si můžeme dobře představit, že elektron zůstane u jednoho z protonů, s nímž vytvoří atom H , zatímco druhý proton zůstane bez elektronu (obr.60). Elektron v atomu H může být v nekonečně mnoha excitovaných stavech; tato problematika nás však nyní nezajímá.

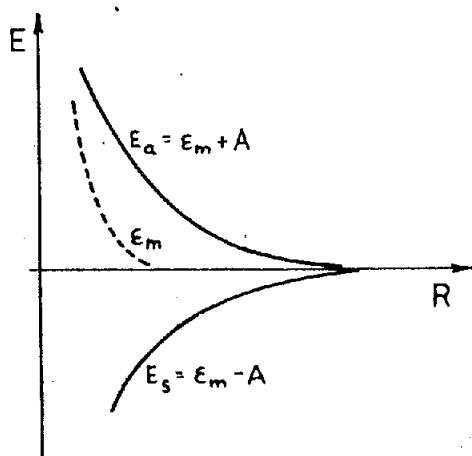


Obr. 60.

Dva možné stavy soustavy: dva nepohyblivé protony ve velké vzdálenosti R + jeden elektron. Stavům $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ přísluší též energie ϵ_m .

Budeme předpokládat, že elektron je v základním stavu ($1s$) a též jeho spin má jen jednu orientaci (např. $|\uparrow\rangle$). K odtržení elektronu (ionizaci) od atomu H je třeba energie 13,6 eV. Je-li R velké, je to též energie k přenesení elektronu do středu spojnice obou protonů. Z klasického hlediska je proto přechod elektronu od jednoho protonu ke druhému nemožný. Z kvantověmechanického hlediska však vždy existuje nenulová (byť třeba nepatrná) pravděpodobnost, že k takovému přechodu dojde.

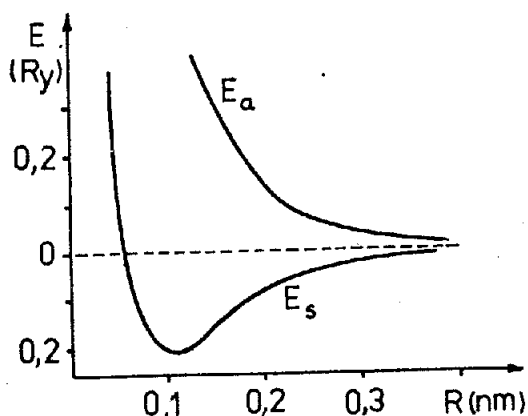
Vezmeme-li za bázi k řešení problému H_2^+ stavové vektory $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ (obr.60), bude v ní mít hamiltonián \mathcal{H}_0 (který odpovídá soustavě atom H + proton bez vzájemné interakce, tj. $R \rightarrow \infty$) tvar (76) a hamiltonián \mathcal{H} (se započtenou interakcí) tvar (78). Přitom maticový prvek $W_{12} = -A$ ($A > 0$; $W_{12} = \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_2 \rangle$) závisí na R . Při sblížování protonů pravděpodobnost přechodu elektronu (a tedy i A) roste a vzdálenost hladin E_g, E_a , které přísluší k vlastním stavům $|\psi_g\rangle$, $|\psi_a\rangle$ (viz (82)) operátoru \mathcal{H} , se zvětšuje.



Obr. 61.

Schematické znázornění závislosti energie dvou stacionárních stavů elektronu v H_2^+ na vzdálenosti protonů R . Čárkovaná křivka: schematické znázornění ϵ_m se započtenou elektrostatickou interakcí protonů. U křivek E_a , E_s se předpokládalo ϵ_m nezávislé na R .

Ve stavu $|\psi_a\rangle$ energie E_a s klesajícím R roste, takže kvantověmechanické efekty vedou k odpudivé síle. Ve stavu $|\psi_s\rangle$ naopak dávají přitažlivé působení a objasňují tak vznik vazby v H_2^+ . Tyto přitažlivé síly však neporostou pro $R \rightarrow 0$ tak, jak by na první pohled plynulo z křivky E_s v obr.61. Nevzali jsme totiž zatím v úvahu elektrostatické odpuzování mezi protony. Pokud jsou protony daleko od sebe (obr.60), je interakce zanedbatelná, neboť na sebe působí proton odstíněný záporným nábojem (tj elektricky neutrální atom H) s kladně nabitým protonem. Při malých vzdálenostech, když druhý proton je již v oblasti elektronového obalu atomu H, se však začne tato odpudivá interakce výrazně projevovat a přispívat do celkové energie soustavy. Formálně se to projeví závislostí ϵ_m na R , tak jak je to schematicky znázorněno v obr.61; jinými slovy: pro malá R nemůžeme již zanedbávat prvky W_{11}, W_{22} (vzhledem k symetrii problému je $W_{11} = W_{22}$). Přidáme-li energii A k tomuto ϵ_m , dostaneme křivky z obr.62. Vidíme, že energie ve stavu $|\psi_s\rangle$ má minimum pro nějaké $R = R_0$, což bude rovnovážná vzdálenost protonů v molekulárním iontu H_2^+ . Energie je při této vzdálenosti protonů menší než energie izolovaného atomu H + protonu, takže dochází k vazbě vlivem elektronu.



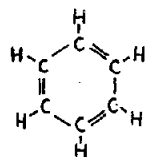
Obr. 62.

Energiové hladiny elektronu v iontu H_2^+ jako funkce vzdálenosti mezi protony R . Energie je v jednotkách Ry (rydberg). $1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}$ (ionizační energie pro stav $1s$ ve vodíku).

V souvislosti s touto vazbou se často mluví o "kvantověmechanické rezonanci" (termín je zřejmě převzat z klasické analogie: dva vázané oscilátory si vzájemně předávají energii). Ovšem, jak už jsme řekli u molekuly NH_3 , tato "rezonance" je jen důsledkem našeho výběru báze (z tohoto hlediska vlastně nepřiliš vhodného), v níž jsme problém řešili. Budeme-li přímo diagonalizovat matici \mathcal{H} (tj. hledat vlastní vektory a hodnoty \mathcal{H}), potom si existenci nějaké "rezonance" nemusíme ani uvědomit. Obrazně řečeno: elektronu v H_2^+ (a stejně i v kterékoliv jiné situaci) je zcela lhostejné, jak hledáme jeho možné energie a stavy; prostě v nich existuje. Je třeba také říci, že náš, do značné míry kvalitativní, rozbor iontu H_2^+ , jakožto soustavy se dvěma stavy, přestává mít vlastně smysl pro vzdálenosti R blízké se R_0 . Pro tato R bychom již nedostávali touto metodou dobré hodnoty vazební energie, neboť energie "dvou stavů" $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ již nejsou rovny ϵ_m ; s preciznějším kvantověmechanickým řešením se seznámíme později v II.dílu skriptu.

2.4.3 Molekula benzenu

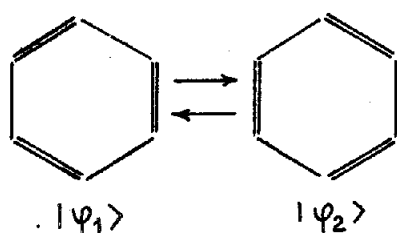
Molekulu benzenu chemici zpravidla znázorňují formulí



v níž každá spojovací čárka představuje dvojici elektronů s opačnými spiny. Každý atom H přispívá k vazbě jedním elektronem a každý uhlík čtyřmi; celkem je to 30 elektronů (zbývající elektrony v atomech C jsou tak silně vázány k jádrům, že se na vazbě prakticky nepodílí). Protože z jiných sloučenin je možné zjistit energii jednoduché a dvojné vazby (např. z vazební energie etylénu energii dvojné vazby), můžeme spočítat i energii vazeb v molekule benzenu, znázorněné výše uvedeným vzorcem. Skutečná vazební energie je však mnohem větší: benzenové jádro



je těžko rozrušitelné. Pochopit to můžeme stejným způsobem jako v předcházejících příkladech, jestliže na molekulu benzenu budeme pohlížet (aproximativně) jako na soustavu se dvěma stavy. Můžeme si totiž představit, že dvojné vazby jsou rozloženy dvěma možnými způsoby podle obr. 63. Vezmeme-li tyto konfigurace za bazové stavy $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, bude, vzhledem k symetrii, příslušet oběma též energie ϵ_m .



Obr. 63.

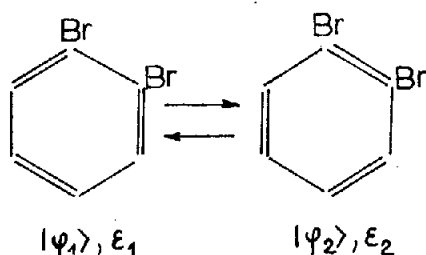
Dva bazové stavy pro molekulu benzenu. Vzhledem k symetrii, přísluší oběma též energie ϵ_m .

Další výklad by byl již jen pouhým opakováním toho, co bylo řečeno v předcházejících odstavcích. Základní stav molekuly benzenu (82b)

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \quad (85)$$

je superpozicí (hybridem) vybraných báзовých vektorů; energie v tomto stavu je $E_s = \epsilon_m - A$; o energii A , která má zásluhu na stabilitě benzenového jádra, se v chemii mluví jako o rezonanční energii. Znovu však musíme zdůraznit: skutečným základním stavem molekuly benzenu není ani $|\varphi_1\rangle$, ani $|\varphi_2\rangle$, ale stav $|\psi_s\rangle$ s energií E_s ($|\psi_s\rangle$ je vlastním vektorem hamiltoniánu \mathcal{H}). To, že ho vyjadřujeme jako superpozici stavů $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ podle (85), je jen otázka výběru báze v našem (přibližném) prostoru stavových vektorů \mathcal{E}_2 pro kvantovou soustavu: molekulu benzenu. Bázi bychom v tomto prostoru \mathcal{E}_2 mohli samozřejmě vybrat nekonečně mnoho; zvolená má výhodu v tom, že vzhledem k vžitě chemické symbolice a historicky vzniklé představě o stavbě molekul, je názorná. V základním stavu molekuly benzenu $|\psi_s\rangle$ však nemá smysl mluvit o lokalizovaných dvojných nebo jednoduchých vazbách. Vazební elektrony jsou v benzenu delokalizovány podél celého jádra (pravděpodobnost nalézt konfiguraci $|\varphi_1\rangle$ je stejná jako nalézt $|\varphi_2\rangle$: je rovna $|1/\sqrt{2}|^2 = 1/2$).

V dosavadních příkladech byla energie obou výchozích báзовých stavů stejná. Jako příklad soustav, v nichž tomu tak není si uveďme molekulu orto-dibrombenzenu, která vznikne z benzenu nahrazením dvou atomů vodíku na sousedních uhlících atomy Br; jestliže za bázi vezmeme dva stavy podle obr. 64, musíme počítat s tím, že odpovídající energie těchto konfigurací budou mírně odlišné - ϵ_1 , ϵ_2 ; obecné řešení je v odst. 2.2.



Obr. 64.

Dva báзовé stavy pro molekulu orto-dibrombenzenu. Protože v $|\varphi_2\rangle$ jsou atomy vázány na uhlíky spojené dvojnou vazbou, bude tato konfigurace mít jinou energii než ve stavu $|\varphi_1\rangle$.

Základní stav $|\psi_2\rangle$ (61) s energií E_2 (59) bude vyjádřen opět lineární kombinací $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ (56), ovšem koeficienty c_1, c_2 (které vypočítáme z (57)) již nebudou v absolutní hodnotě stejné: $|c_1|^2 \neq |c_2|^2$.

Pravděpodobnost, že v stacionárním stavu $|\psi_2\rangle$ najdeme molekulu v konfiguraci odpovídající stavu $|\varphi_1\rangle$ bude jiná než pro stav $|\varphi_2\rangle$.

K určení skutečných hodnot c_1 , c_2 jsou ovšem potřeba další informace o molekule.