1 Harmonický oscilátor

1.1 Vlastní funkce harmonického oscilátoru

- Schrödingerova rovnice pro 1D harmonický oscilátor

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\Psi=E\Psi \tag{1}$$

- vlnové funkce a energie vlastních stavů (normování Ψ_n: $\int|\Psi_n(x)|^2\,\mathrm{d}x=1$)

$$\Psi_n(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right)\qquad E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\qquad n=0,1,2,3,\dots \tag{2}$$

- vlnová funkce základního stavu

$$\Psi_0(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \tag{3}$$

- redukovaná souřadnice a energie

$$\xi=\frac{x}{x_0}\quad \text{s jednotkou}\quad x_0=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\qquad\qquad \varepsilon=\frac{E}{E_0}\quad\text{s jednotkou}\quad E_0=\tfrac{1}{2}\hbar\omega \tag{4}$$

- redukovaný tvar Schrödingerovy rovnice

$$\Psi''=(\xi^2-\varepsilon)\Psi \tag{5}$$

- vlnové funkce a energie vlastních stavů v redukovaném vyjádření (normování Ψ_n: $\int|\Psi_n(\xi)|^2\,\mathrm{d}\xi=1$)

$$\Psi_n(\xi)=\frac{1}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}}H_n(\xi)\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)\qquad \varepsilon_n=2n+1\qquad n=0,1,2,3,\dots \tag{6}$$

1.2 Hermitovy polynomy

- prvních několik Hermitových polynomů

$$\begin{aligned}
H_0(x)&=1 & H_4(x)&=16x^4-48x^2+12\\
H_1(x)&=2x & H_5(x)&=32x^5-160x^3+120x\\
H_2(x)&=4x^2-2 & H_6(x)&=64x^6-480x^4+720x^2-120\\
H_3(x)&=8x^3-12x & H_7(x)&=128x^7-1344x^5+3360x^3-1680x
\end{aligned}$$

- rekurentní relace

$$H_{n+1}(x)=2xH_n(x)-2nH_{n-1}(x)\qquad\qquad H_n'(x)=2nH_{n-1}(x) \tag{7}$$

- Rodriguesova formule

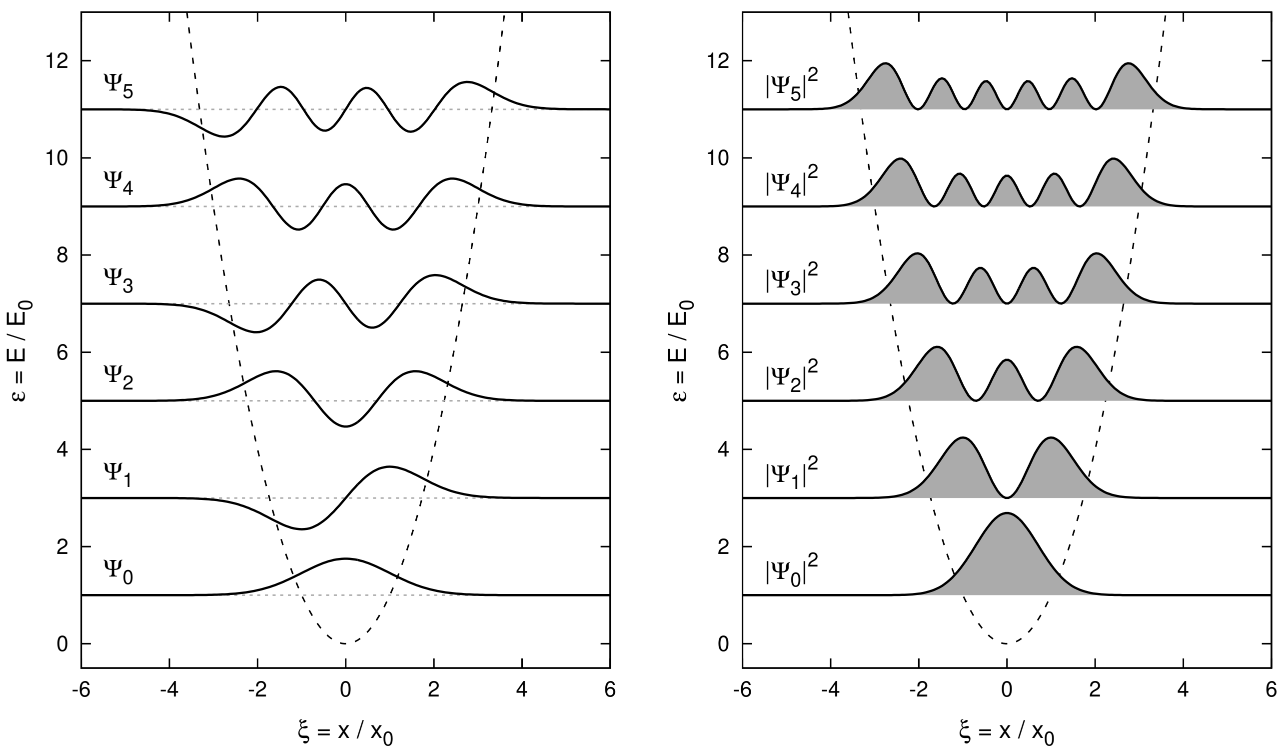
$$H_n(x)=(-1)^n\mathrm{e}^{x^2}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\mathrm{e}^{-x^2} \tag{8}$$

- ortogonalita Hermitových polynomů

$$\int_{-\infty}^{\infty}H_n(x)H_{n'}(x)\,\mathrm{e}^{-x^2}\,\mathrm{d}x=2^n n!\sqrt{\pi}\,\delta_{nn'} \tag{9}$$

- Hermitovy polynomy lze získat Taylorovým rozvojem tzv. vytvořující funkce

$$\mathrm{e}^{2xt-t^2}=\sum_{n=0}^{\infty}H_n(x)\frac{t^n}{n!} \tag{10}$$



1.3 Algebraický přístup

- pomocné operátory

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,\hat{x} \qquad \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\,\hat{p} \qquad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} + i\hat{P}) \qquad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - i\hat{P}) \tag{11}$$

- Hamiltoniánu a korespondence vlastních stavů

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega\,(\hat{Q}^2 + \hat{P}^2) = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \qquad |n\rangle \;\leftrightarrow\; \Psi_n(x) \tag{12}$$

- působení žebříkových operátorů

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}\,|n\rangle = n\,|n\rangle \qquad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \qquad \hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \tag{13}$$

2 Moment hybnosti

2.1 Vyjádření operátorů ve sférických souřadnicích

- sférické souřadnice

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad y = r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad z = r\cos\vartheta \tag{14}$$

- operátory momentu hybnosti

$$\hat{L}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\,\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \mathrm{cotan}\,\vartheta\,\cos\varphi\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{15}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\,\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \mathrm{cotan}\,\vartheta\,\sin\varphi\,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{16}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{17}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{18}$$

2.2 Společný vlastní problém pro $\hat{L}^2$ a L_z

- vlastní problém pro $\hat{L}^2$ a L_z s výhodným zápisem vlastních hodnot

$$\hat{L}^2 f(\vartheta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)\, f(\vartheta,\varphi) \qquad \hat{L}_z f(\vartheta,\varphi) = \hbar m\, f(\vartheta,\varphi) \tag{19}$$

- diferenciální rovnice vzniklé dosazením separovaného tvaru $f(\vartheta,\varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\,\Theta\right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right]\Theta = 0 \tag{20}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\,\Phi + m^2\Phi = 0 \quad (\text{z rovnice s } \hat{L}^2) \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}\,\Phi = im\Phi \quad (\text{z rovnice s } \hat{L}_z) \tag{21}$$

Řešení rovnic (21) je snadné, $\Phi(\varphi) = \mathrm{e}^{im\varphi}$, z rovnice (20) se po substituci $\xi = \cos\vartheta$ a $P(\xi) = \Theta(\vartheta)$ stane Legendrova diferenciální rovnice, jejímž řešením jsou Legendrovy polynomy $P_l(\xi)$ (pro $m = 0$) nebo přidružené Legendrovy $P_{lm}(\xi)$ polynomy (pro $m \neq 0$):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}P\right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P = 0 \tag{22}$$

- řešení vlastního problému – sférické harmonické funkce $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \sim P_{lm}(\cos\vartheta)\,\mathrm{e}^{im\varphi}$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \qquad l = 0,1,2,3,\ldots \tag{23}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \hbar m Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \qquad m = -l, -l+1, \ldots, +l-1, +l \tag{24}$$

2.3 Legendrovy polynomy a přidružené Legendrovy polynomy

- prvních několik Legendrových polynomů

$$\begin{aligned}
P_0(x) &= 1 & P_4(x) &= \tfrac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)\\
P_1(x) &= x & P_5(x) &= \tfrac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)\\
P_2(x) &= \tfrac{1}{2}(3x^2 - 1) & P_6(x) &= \tfrac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)\\
P_3(x) &= \tfrac{1}{2}(5x^3 - 3x) & P_7(x) &= \tfrac{1}{16}(429x^7 - 693x^5 + 315x^3 - 35x)
\end{aligned}$$

- rekurentní relace

$$(l+1)P_{l+1}(x) = (2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x) \tag{25}$$

- Rodriguesova formule

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\,\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}x^l}(x^2-1)^l \tag{26}$$

- ortogonalita Legendrových polynomů

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)P_{l'}(x)\,\mathrm{d}x = \frac{2}{2l+1}\,\delta_{ll'} \tag{27}$$

- Legendrovy polynomy lze získat Taylorovým rozvojem tzv. vytvořující funkce

$$\frac{1}{\sqrt{1-2xt+t^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)\,t^l \tag{28}$$

- přidružené Legendrovy polynomy (navzdory svému názvu jsou skutečnými polynomy jen pro sudá m)

$$P_{lm}(x) = \sqrt{(1-x^2)^m}\,\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}P_l(x) \tag{29}$$

- přidružené Legendrovy polynomy zahrnující Condonovu-Shortleyovu fázi $(-1)^m$

$$P_l^m(x) = (-1)^m\sqrt{(1-x^2)^m}\,\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}P_l(x) \tag{30}$$

2.4 Sférické harmonické funkce

• definice pro nezáporná m – včetně Condonovy-Shortleyovy fáze $(-1)^m$

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_{lm}(\cos\vartheta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\,, \qquad l = 0,1,2,\dots\infty;\ m = 0,1,2,\dots,l \tag{31}$$

a pro záporná $m = -l, -l+1, \dots, -1$

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y^*_{lm} \tag{32}$$

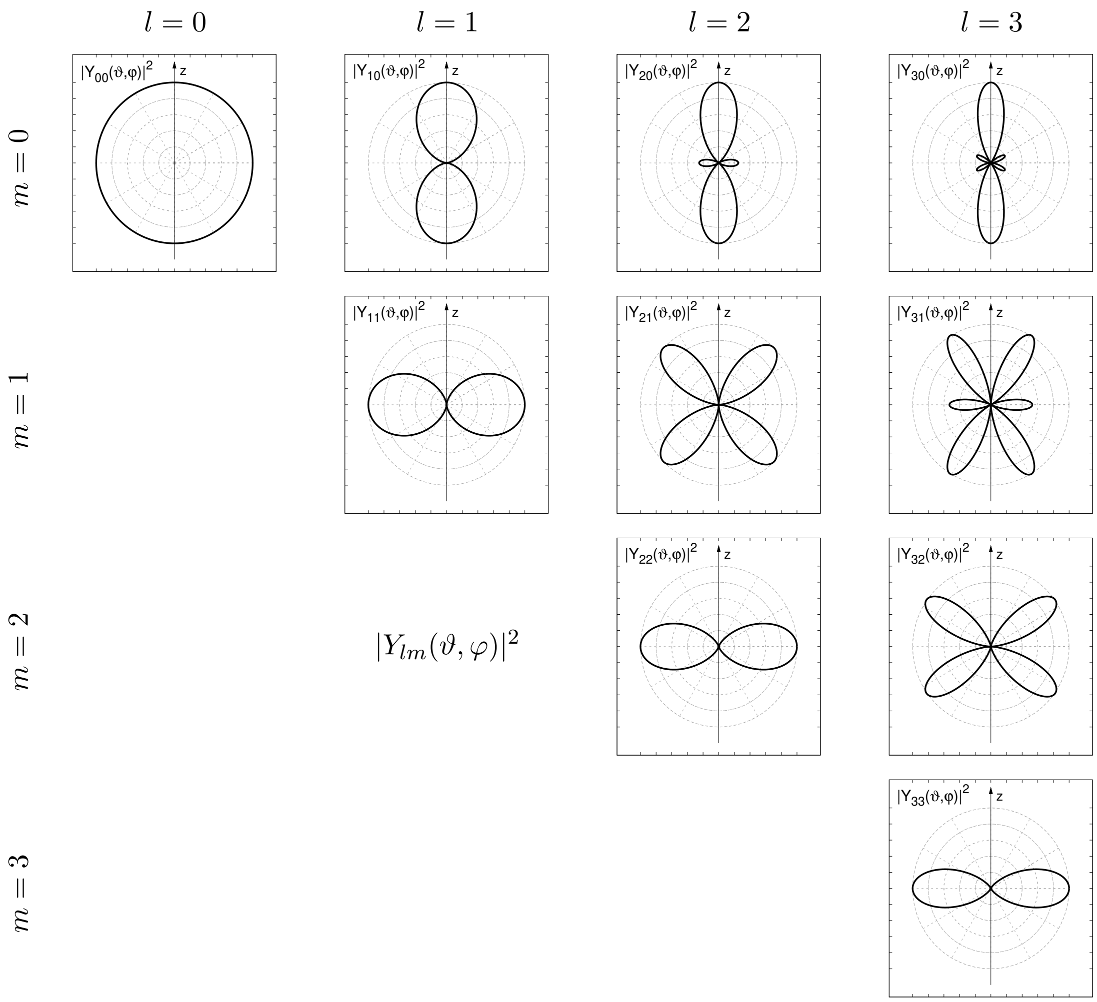
• prvních několik sférických harmonických funkcí

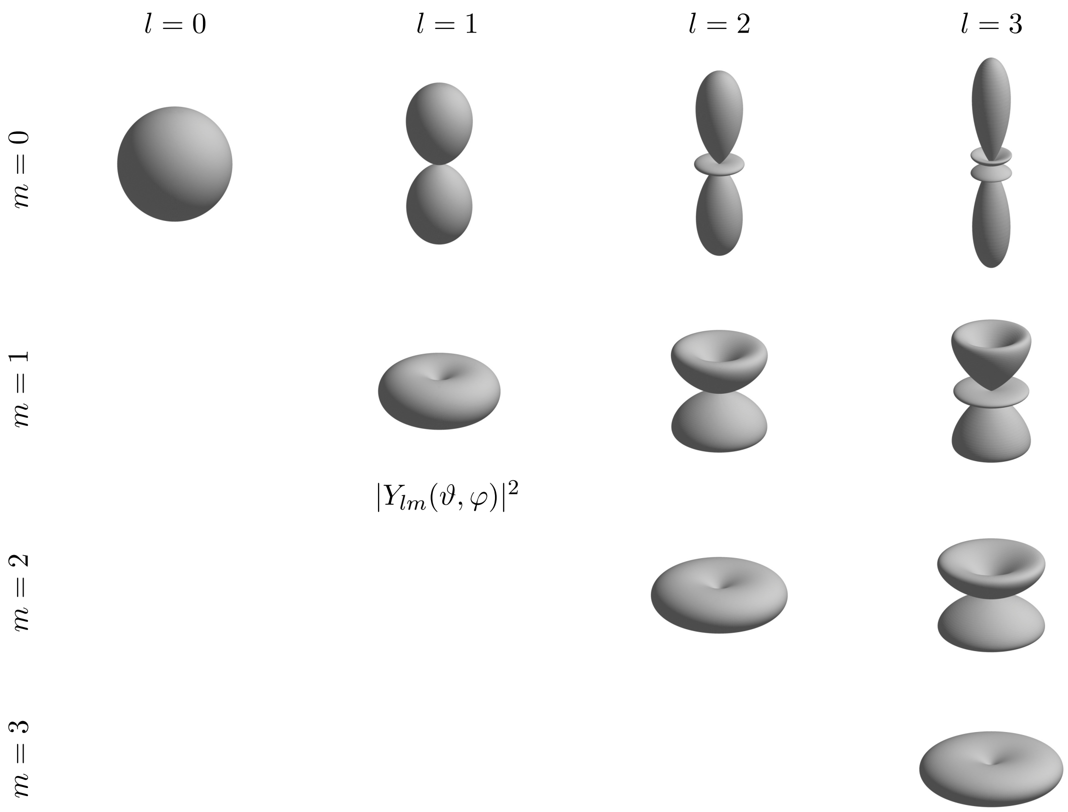
$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{10} = \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\vartheta \qquad Y_{20} = \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{5}{4\pi}}(3\cos^2\vartheta - 1) \quad Y_{30} = \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{7}{4\pi}}(5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\vartheta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} \quad Y_{21} = -\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} \quad Y_{31} = -\tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{21}{4\pi}}\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta - 1)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{22} = \tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\,\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\varphi} \qquad Y_{32} = \tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{105}{2\pi}}\sin^2\vartheta\cos\vartheta\,\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{33} = -\tfrac{1}{4}\sqrt{\tfrac{35}{4\pi}}\sin^3\vartheta\,\mathrm{e}^{3\mathrm{i}\varphi}$$





- ortonormalita na jednotkové kouli

$$\int_0^\pi \mathrm{d}\vartheta\, \sin\vartheta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, Y^*_{lm}(\vartheta,\varphi)\, Y_{l'm'}(\vartheta,\varphi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{33}$$

- úplnost souboru sférických harmonických funkcí pro popis úhlové závislosti

$$\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\vartheta,\varphi)\, Y_{lm}(\vartheta',\varphi') = \delta(\varphi-\varphi')\,\delta(\cos\vartheta-\cos\vartheta')\;. \tag{34}$$

2.5 Algebraický přístup

- komutační relace

$$[\hat{L}_x,\hat{L}_y] = i\hbar L_z \qquad [\hat{L}_y,\hat{L}_z] = i\hbar L_x \qquad [\hat{L}_z,\hat{L}_x] = i\hbar L_y \tag{35}$$

- spektrum společných vlastních stavů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$

$$\hat{L}^2|lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle \qquad l = 0,1,2,3,\ldots \tag{36}$$

$$\hat{L}_z|lm\rangle = \hbar m|lm\rangle \qquad m = -l,-l+1,\ldots,+l-1,+l \tag{37}$$

- korespondence (R je libovolná radiální funkce)

$$|lm\rangle \;\leftrightarrow\; R(r)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \tag{38}$$

- žebříkové operátory

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \qquad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \tag{39}$$

- působení žebříkových operátorů

$$\hat{L}_+|lm\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}\,|l,m+1\rangle \qquad \hat{L}_-|lm\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m-1)}\,|l,m-1\rangle \tag{40}$$

3 Atom vodíku

3.1 Schrödingerova rovnice s centrálním potenciálem

- laplacián ve sférických souřadnicích

$$\nabla^2\Psi = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} \tag{41}$$

- Schrödingerova rovnice ve sférických souřadnicích

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi) + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2\Psi + V\Psi = E\Psi \qquad \text{alternativně:} \quad \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\Psi) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) \tag{42}$$

- radiální Schrödingerova rovnice pro radiální funkci $R(r)$ z vyjádření $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(rR) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right]R = ER \tag{43}$$

- radiální Schrödingerova rovnice pro funkci $u(r) = rR(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right]u = Eu \tag{44}$$

3.2 Radiální vlnové funkce pro atom vodíku

- Bohrův poloměr a energie vlastních stavů

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \qquad E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad (n = 1,2,3,\ldots) \tag{45}$$

- radiální vlnové funkce z $\Psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ (pro $n = 1,2,3,\ldots\infty$ a $l = 0,1,2,\ldots,n-1$)

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right)\exp\left(-\frac{r}{na}\right) \qquad N_{nl} = \frac{1}{a^{3/2}}\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \tag{46}$$

- Laguerrův polynom

$$L_p^k(x) = \sum_{s=0}^{p}(-1)^s\binom{p+k}{p-s}\frac{x^s}{s!} \tag{47}$$

- vlnové funkce $1s$, $2s$ a $2p_z$ stavů

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\,\mathrm{e}^{-r/a} \qquad \Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-r/2a} \qquad \Psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}\,\mathrm{e}^{-r/2a}\cos\vartheta \tag{48}$$

- užitečný vzorec pro radiální integraci

$$\int_0^\infty r^n \mathrm{e}^{-\lambda r}\,\mathrm{d}r = \frac{n!}{\lambda^{n+1}} \tag{49}$$

- střední hodnoty

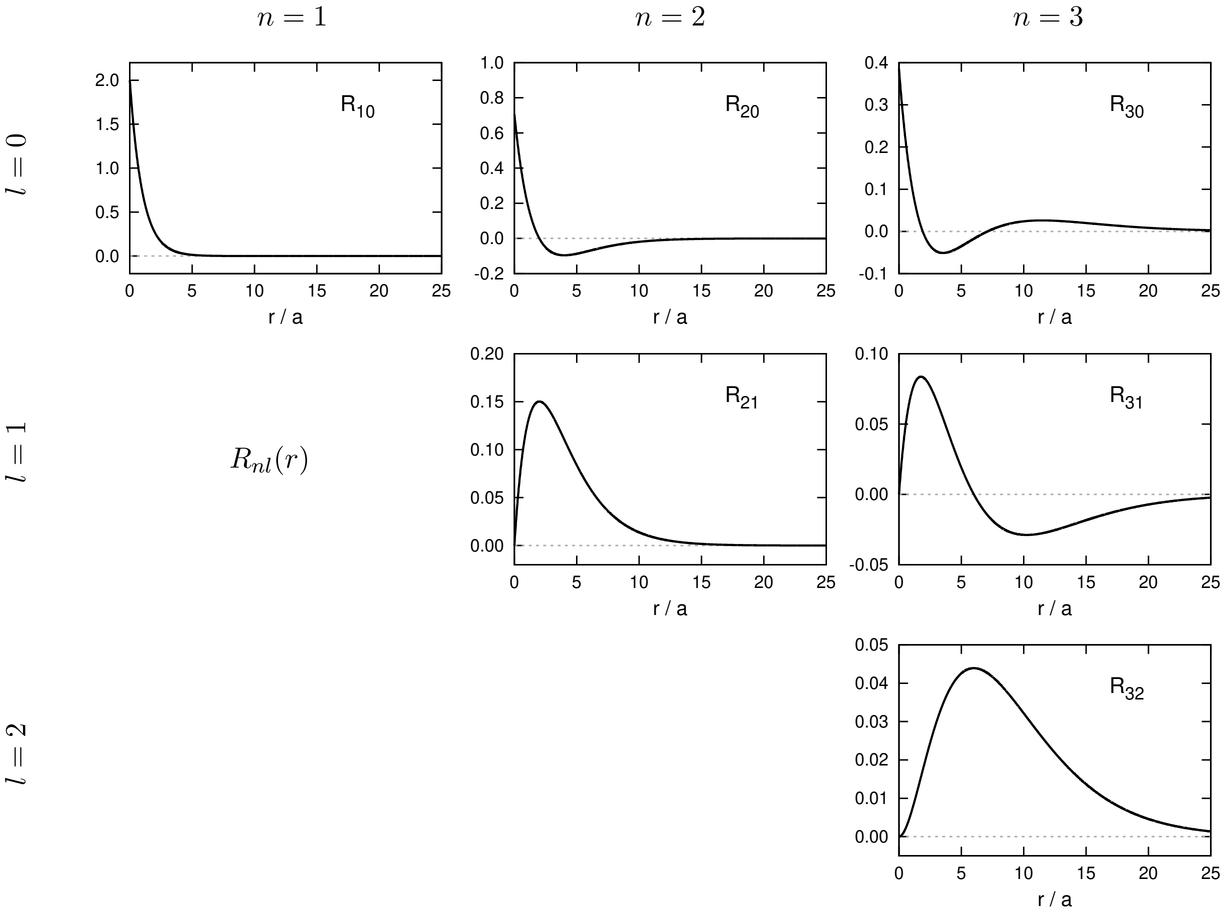
$$\langle r\rangle_{nl} = \frac{1}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right]\,a \tag{50}$$

$$\langle r^2\rangle_{nl} = \frac{1}{2}n^2\left[5n^2 + 1 - 3l(l+1)\right]\,a^2 \tag{51}$$

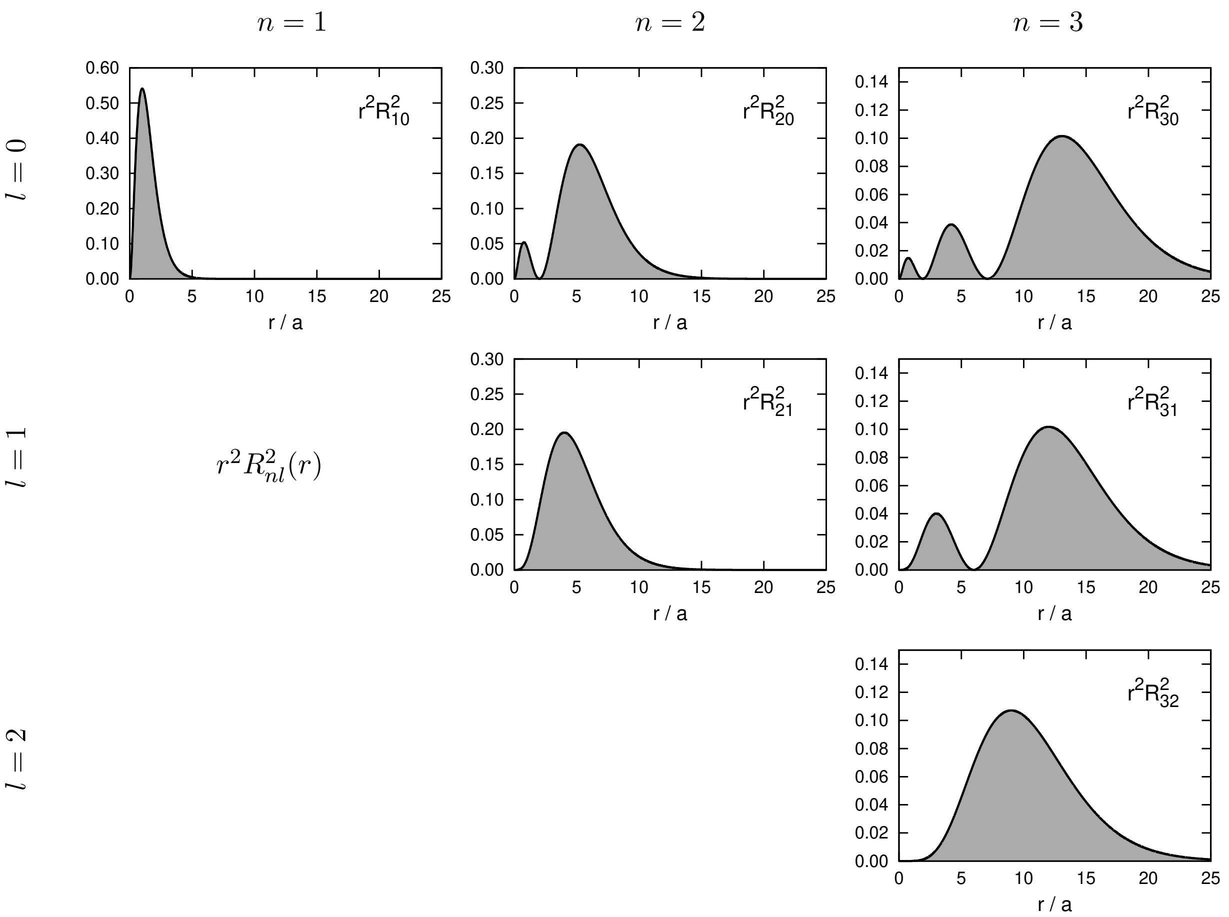
$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl} = \frac{1}{n^2}\frac{1}{a} \tag{52}$$

$$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl} = \frac{2}{n^3(2l+1)}\frac{1}{a^2} \tag{53}$$

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl} = \frac{2}{n^3 l(l+1)(2l+1)}\frac{1}{a^3} \qquad l \neq 0 \tag{54}$$



$n = 1$
$n = 2$
$n = 3$
$l = 0$
$l = 1$
$l = 2$
$R_{nl}(r)$
R_{10}
R_{20}
R_{30}
R_{21}
R_{31}
R_{32}
r / a



$n = 1$
$n = 2$
$n = 3$
$l = 0$
$l = 1$
$l = 2$
$r^2 R_{nl}^2(r)$
$r^2R_{10}^2$
$r^2R_{20}^2$
$r^2R_{30}^2$
$r^2R_{21}^2$
$r^2R_{31}^2$
$r^2R_{32}^2$
r / a