

6 PŘIBLIŽNÉ METÓDY VÝPOČTU ENERGIÍ A VLNOVÝCH FUNKCIÍ VIAZANÝCH STAVOV

6.1 ÚVOD

V tejto kapitole sa budeme zaoberať s približnými metódami výpočtu energií a vlnových funkcií viazaných stavov. Najviac pozornosti budeme venovať *stacionárnej poruchovej metóde*. Jej názov pochádza z toho, že pomocou nej počítame korekcie k stacionárnym viazaným stavom spôsobené určitou „poruchou“. Poruchové metódy sa používali už dávnejšie v astronómii. Typický problém vyzeral asi nasledovne. Dráha planéty, povedzme Jupitera, je v prvom rade určená gravitačným pôsobením Slnka. Pôsobenie ostatných planét je zodpovedné len za malé korekcie, či poruchy, k dráhe, ktorú dostaneme ak zanedbáme všetko okrem gravitačného pôsobenia Slnka.

V kvantovej mechanike je situácia v niečom podobná a v niečom podstatne odlišná. Pre určitosť si predstavme atóm vodíka v základnom stave. Typická hodnota intenzity elektrického poľa je rádovo

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_1^2} \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ Vm}^{-1} \quad (1)$$

kde sme pre určitosť vzali za a_1 Bohrov polomer (pozri kap. 1, články 1.4 a 1.15). Energia atómu vodíka v základnom stave je

$$\epsilon_1 = -\frac{me'^4}{2\hbar^2 n^2} = -13,6 \text{ eV}$$

a príslušná vlastná funkcia operátora energie je

$$\Phi_1(\mathbf{r}) = (\pi a_1^3)^{-1/2} \exp(-r/a_1)$$

Ak takýto atóm dáme do vonkajšieho elektrického poľa, očakávame, že sa zmení aj energia základného stavu aj vlnová funkcia, t. j.

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &\rightarrow E_1 = \epsilon_1 + \Delta\epsilon_1 \\ \Phi_1(\mathbf{r}) &\rightarrow \psi_1(\mathbf{r}) = \Phi_1(\mathbf{r}) + \Delta\Phi_1(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2)$$

Očakávame tiež, že tieto zmeny budú v reálnych experimentálnych situáciách malé, pretože vonkajšie elektrické polia sú oveľa menšie ako vnútorné atomárne pole (1). Podobne sa môžeme zaujímať o zmeny energií excitovaných stavov atómu vodíka pod vplyvom vonkajšieho elektrického poľa. V tomto probléme má zrejme vonkajšie pole úlohu poruchy (analog vplyvu ostatných planét) a vnútorné

Coulombovské pole protónu úlohu podobnú úlohe gravitačného poľa Slnka v astronómii. Toto je ale tiež jediná analógia, lebo v kvantovej mechanike nemôžeme hovoriť o trajektóriách častíc.

Matematická formulácia úlohy vyzerá nasledovne. Máme sústavu, napr. spomínaný atóm vodíka a v prípade, že porucha nie je prítomná, hamiltonián sústavy je H_0 . Predpokladáme, že bezčasovú Schr

$$H_0\Phi_k = \varepsilon_k\Phi_k \quad (3)$$

vieme presne riešiť a poznáme hodnoty energií stacionárnych stavov ε_k a vlnové funkcie $\Phi_k(\mathbf{r})$. Ak je „porucha“ prítomná, t. j. ak je vonkajšie pole nenulové, pribudne do hamiltoniánu člen H' opisujúci interakciu sústavy s vonkajším poľom (napríklad interakciu elektrónu s vonkajším elektrostatickým poľom) a celkový hamiltonián bude

$$H = H_0 + H' \quad (4)$$

To, čo chceme teraz poznať, sú hodnoty energie a vlnové funkcie stacionárnych stavov, t. j. riešenia úlohy

$$H\psi_k = (H_0 + H')\psi_k = E_k\psi_k \quad (5)$$

Tieto hodnoty energií sú experimentálne veľmi relevantné, lebo sa prejavajú napríklad v zmene frekvencií žiarenia emitovaného atómom. Ak atóm v neprítomnosti vonkajšieho poľa pri prechode z hladiny „2“ na hladinu „1“ vysiela žiarenie s uhlovou frekvenciou $\omega = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$ bude po zapnutí poruchy pri tom istom prechode vysielať žiarenie s $\omega' = (E_2 - E_1)/\hbar$. Veľa takýchto pozorovaní bolo urobených ešte pred vznikom kvantovej mechaniky a poruchové metódy vznikli práve pri snahe vysvetliť takýto experimentálny materiál.

Základná myšlienka poruchovej metódy, a práve tá nám pri riešení rovníc (5) umožňuje využiť znalosť neporušeného problému (3), spočíva v predpoklade, že vlnové funkcie a energie neporušeného problému (3) prechádzajú spojito na riešenia problému (5) pri zväčšovaní poruchy od nuly po H' .

Matematicky túto spojitosť formulujeme nasledovne. Namiesto problému (5) sa zaujímame o riešenie problému

$$(H_0 + \lambda H')\psi_k(\lambda) = E_k(\lambda)\psi_k(\lambda) \quad (6)$$

kde λ je istý parameter a predpokladáme, že $E_k(\lambda)$, $\psi_k(\lambda)$ sú hladkými funkciami parametra λ . To nám umožňuje rozložiť $E_k(\lambda)$, $\psi_k(\lambda)$ do mocninového radu v parametri λ :

$$\psi_k(\lambda) = \Phi_k^{(0)} + \lambda\Phi_k^{(1)} + \lambda^2\Phi_k^{(2)} + \dots \quad (7)$$

$$E_k(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (8)$$

a pomocou rovníc (6) a (3) hľadať postupne koeficienty v týchto rozvojoch. Samozrejme výrazy $\Phi_k^{(0)}, \Phi_k^{(1)}, \dots$, podobne ako $\psi_k(\lambda)$ sú aj funkciami súradnice r , ale túto závislosť sme explicitne neuvádzali. Riešenie rovníc (5) napokon dostaneme tak, že vo vzťahoch (7), (8) položíme $\lambda = 1$. V nasledujúcich článkoch sa budeme zaoberať realizáciou naznačeného postupu v jednotlivých špeciálnych prípadoch.

Neskôr si v tejto kapitole všimneme aj iné metódy približného výpočtu stacionárnych stavov.

6.2 STACIONÁRNA PORUCHOVÁ METÓDA. PRVÉ PŘIBLIŽENIE V NEDEGENEROVANOM PRÍPADE

V tomto článku budeme postupovať priamo podľa postupu naznačeného v závere článku 6.1. Dosadíme (1.7) a (1.8) do (1.6) a dostaneme

$$(H_0 + \lambda H')[\Phi_k^{(0)} + \lambda \Phi_k^{(1)} + \lambda^2 \Phi_k^{(2)} + \dots] = [E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots][\Phi_k^{(0)} + \lambda \Phi_k^{(1)} + \lambda^2 \Phi_k^{(2)} + \dots] \quad (1)$$

Tento vzťah rozpíšeme a porovnáme koeficienty pri jednotlivých mocninách λ . Z porovnania koeficientov pri $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2$ postupne vyplýva

$$H_0 \Phi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Phi_k^{(0)} \quad (2)$$

$$H_0 \Phi_k^{(1)} + H' \Phi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Phi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \Phi_k^{(0)} \quad (3)$$

$$H_0 \Phi_k^{(2)} + H' \Phi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \Phi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \Phi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \Phi_k^{(0)} \quad (4)$$

Prvá z týchto rovníc sa zrejme zhoduje s (1.3) a pretože prípad je nedegenerovaný, máme (až na nepodstatný fázový faktor)

$$\Phi_k^{(0)} = \Phi_k, \quad E_k^{(0)} = \varepsilon_k \quad (5)$$

Z rovnice (3) môžeme získať korekciu $E_k^{(1)}$ k energii E_k . Pre zjednodušenie zápisu v ďalšom použijeme na niektorých miestach označenie

$$A_{kn} \equiv \int \Phi_k^* \mathbf{A} \Phi_n d^3 r \equiv (\Phi_k | \mathbf{A} \Phi_n), \quad \int \psi^* \Phi d^3 r \equiv (\psi | \Phi) \quad (6)$$

Vynásobíme teraz (3) zľava funkciou Φ_k^* a preintegrujeme cez celý priestor. Použitím symboliky (6) dostaneme:

$$(\Phi_k | H_0 \Phi_k^{(1)}) = (\Phi_k | H' \Phi_k) = \varepsilon_k (\Phi_k | \Phi_k^{(1)}) + E_k^{(1)} \quad (7)$$

kde sme využili predpokladanú ortonormovanosť systému funkcií $\{\Phi_k\}$, t. j. vzťahy $(\Phi_k | \Phi_n) = \delta_{nk}$

Ak využijeme hermitovosť H_0 a reálnosť ε_k – môžeme prvý člen na ľavej strane prepísať takto

$$(\Phi_k | H_0 \Phi_k^{(1)}) = (H_0 \Phi_k | \Phi_k) = \varepsilon_k (\Phi_k | \Phi_k^{(1)})$$

Prvé členy na oboch stranách (7) sú rovnaké a pre $E_k^{(1)}$ dostávame výsledok:

$$E_k^{(1)} = H'_{kk} \equiv (\Phi_k | H' \Phi_k) \equiv \int \Phi_k^* H' \Phi_k d^3 r \quad (8)$$

Korekciu k vlnovej funkcii $\Phi_k^{(1)}$ a korekciu druhého rádu $E_k^{(2)}$ k energii možno tiež odvodiť z rovníc (3) a (4). Týmto otázkam venujeme 3. článok tejto kapitoly.

Poruchovú teóriu možno použiť úspešne len vtedy, ak operátor H' je malý v porovnaní s operátorom H_0 . Pri podrobnejšom skúmaní sa ukazuje, že termín „malý“ znamená asi toľko, že výrazy typu H'_{nm} sú oveľa menšie ako vzdialenosti medzi energetickými hladinami neporušeného systému. Tento predpoklad však nie je splnený ak sa v narušenom systéme vyskytujú degenerované hladiny (napr. $E_n = E_m$, ale $H_{nm} \neq 0$). S poruchovou teóriou pre prípad degenerovaného spektra H_0 sa budeme zaoberať v článku 6.4.

6.3 STACIONÁRNA PORUCHOVÁ METÓDA. DRUHÉ PŘIBLÍŽENIE K ENERGII

Pri výpočte korekcie druhého rádu k energii budeme potrebovať znalosť korekcie $\Phi_k^{(1)}$ prvého rádu k vlnovej funkcii Φ_k . Hľadáme $\Phi_k^{(1)}$ v tvare

$$\Phi_k^{(1)} = \sum_n a_{kn}^{(1)} \Phi_n \quad (1)$$

kde sa sčítava cez úplný systém vlastných funkcií hamiltoniánu H_0 . Dosadíme teraz rozvoj (1) do rovnice (2.3) a vyjadríme $E_k^{(1)}$ pomocou (2.8). Dostaneme tak

$$(H_0 - \varepsilon_k) \sum_n a_{kn}^{(1)} \Phi_n = (H'_{kk} - H') \Phi_k \quad (2)$$

Násobme (2) zľava funkciou Φ_m^* a preintegrujme. Pre $m \neq k$ dostaneme

$$(\varepsilon_m - \varepsilon_k) a_{km}^{(1)} a_{kn}^{(1)} = H'_{mk}, \quad m \neq k \quad (3)$$

Pre $m = k$ sa rovnica (2) po vynásobení Φ_m^* a integrovaní zmení na identitu. Nezískame teda žiadne informácie o koeficiente $a_{kk}^{(1)}$ a tento ostáva ľubovoľný. Pre korekciu prvého rádu k vlnovej funkcii takto dostávame výsledok

$$\Phi_k^{(1)} = a_{kk}^{(1)} \Phi_k + \sum'_m \frac{H'_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \Phi_m \quad (4)$$

kde koeficient $a_{kk}^{(1)}$ zatiaľ nie je určený a v druhom člene na pravej strane čiarka pri symbole pre sumu značí, že vynecháme člen s $m = k$.

Korekciu druhého rádu $E_k^{(2)}$ k energii k -teho stacionárneho stavu určíme teraz z rovnice (2.4). Najprv celú rovnicu násobíme zľava funkciou Φ_k^* a integrujeme. Prvý člen na ľavej strane bude

$$\int \Phi_k^* H_0 \Phi_k^{(2)} d^3 r = \int (H_0 \Phi_k) \Phi_k^{(2)} d^3 r = \epsilon_k \int \Phi_k^* \Phi_k^{(2)} d^3 r$$

a to je presne to, čo dostaneme z prvého člena na pravej strane, lebo $E_k^{(0)} = \epsilon_k$. Tieto dva členy preto nemusíme ani zapisovať a zvyšné nám dajú vzťah

$$(\Phi_k | H' \Phi_k^{(1)}) = E_k^{(1)} (\Phi_k | \Phi_k^{(1)}) + E_k^{(2)} (\Phi_k | \Phi_k) \quad (5)$$

Koeficient násobiaci $E_k^{(2)}$ je rovný jednej, lebo funkcia Φ_k je normovaná na jednotku a dostávame

$$E_k^{(2)} = (\Phi_k | H' \Phi_k^{(1)}) - E_k^{(1)} (\Phi_k | \Phi_k^{(1)})$$

Teraz za $\Phi_k^{(1)}$ dosadíme (4) a pridáme k

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} = & a_{kk}^{(1)} (\Phi_k | H' \Phi_k) + \sum_m' \left(\Phi_k | H' \frac{H'_{mk}}{\epsilon_k - \epsilon_m} \Phi_m \right) - \\ & - E_k^{(1)} a_{kk}^{(1)} (\Phi_k | \Phi_k) - \sum_m' \left(\Phi_k | \frac{H'_{mk}}{\epsilon_k - \epsilon_m} \Phi_m \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Prvý a tretí člen na pravej strane sa navzájom zrušia, lebo $(\Phi_k | H' \Phi_k^{(1)}) = E_k^{(1)}$ Štvrtý člen je nulový alebo $H'_{mk}/(\epsilon_k - \epsilon_m)$ sú čísla a nie operátory a celý člen môžeme preto prepísať ako

$$\sum_m' \frac{H'_{mk}}{\epsilon_k - \epsilon_m} (\Phi_k | \Phi_m)$$

Čiarka nad sumou hovorí, že $m = k$ sa v súčte nevyskytuje a pre všetky ostatné m je $(\Phi_m | \Phi_k) = 0$, lebo funkcie Φ_m s rôznymi indexmi sú navzájom ortogonálne. Ostáva teda len druhý člen na pravej strane v rovnici (6) a ten, ako rýchlo vidíme, možno upraviť na tvar

$$E_k^{(2)} = \sum_m' \frac{H'_{km} H'_{mk}}{\epsilon_k - \epsilon_m} \quad (7)$$

Pre úplnosť sa ešte vrátime ku koeficientu $a_{kk}^{(1)}$ v rovnici (4). Funkcia ψ_k v prbližení do prvého rádu

$$\psi_k = \Phi_k + \lambda \Phi_k^{(1)} \quad (8)$$

musí byť normovaná tiež s presnosťou v prvom ráde, t. j.

$$(\psi_k | \psi_k) = 1 + O(\lambda^2) \quad (9)$$

kde druhý člen označuje veličina rádu λ^2 . Ak (8) dosadíme do (9) máme

$$(\Phi_k + \lambda\Phi_k^{(1)}|\Phi_k + \lambda\Phi_k^{(1)}) = (\Phi_k|\Phi_k) + \lambda[(\Phi_k|\Phi_k^{(1)}) + (\Phi_k^{(1)}|\Phi_k)] + 0(\lambda^2)$$

Člen úmerný λ musí byť podľa (9) nulový. Ale z vyjadrenia $\Phi_k^{(1)}$ podľa (4) vidno, že

$$(\Phi_k|\Phi_k^{(1)}) = a_{kk}^{(1)}, \quad (\Phi_k^{(1)}|\Phi_k) = (a_{kk}^{(1)})^*$$

a nulovosť člena úmerného λ v (9) znamená

$$a_{kk}^{(1)} + (a_{kk}^{(1)})^* = 0$$

Podľa toho musí byť $a_{kk}^{(1)}$ čisto imaginárne číslo, t. j.

$$a_{kk}^{(1)} = i\alpha, \quad \alpha \text{ reálne} \quad (10)$$

Potom pre ψ_k v prvom priblížení podľa (8) a (4) máme

$$\psi_k = (1 + i\alpha\lambda)\Phi_k + \sum_m' \frac{\lambda H'_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \Phi_m \quad (11)$$

V prvom priblížení v λ platí aj $1 + i\alpha\lambda = \exp(i\alpha\lambda)$ a (11) môžeme prepísať ako

$$\psi_k = e^{i\alpha\lambda} \Phi_k + \sum_m' \frac{\lambda H'_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \Phi_m$$

čo s presnosťou do 1. rádu v λ možno zapísať ako

$$\psi_k = e^{i\alpha\lambda} \left(\Phi_k + \sum_m' \frac{\lambda H'_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \Phi_m \right)$$

Nenulovosť koeficientu $a_{kk}^{(1)}$ je teda ekvivalentná zmene fázy funkcie ψ_k a takáto zmena nemá fyzikálne dôsledky. Preto môžeme položiť $a_{kk}^{(1)} = 0$.

Vlnovú funkciu $\Phi_k^{(2)}$ počítame podobne ako $\Phi_k^{(1)}$. Postup je v princípe jednoduchý. Zapišeme

$$\Phi_k^{(2)} = \sum_m' a_{km}^{(2)} \Phi_m$$

toto dosadíme do (2.4) a výslednú rovnicu násobíme Φ_s^* a integrujeme. Výsledok nebudeme explicitne uvádzať.

Poznamenajme na záver, že systematickejši, formálnejší a matematicky korektnejší prehľad stacionárnej poruchovej metódy možno nájsť v knihách Messiaha a Merzbachera [10], [25], citovaných v zozname odporúčanej literatúry.

6.4 STACIONÁRNA PORUCHOVÁ METÓDA PRE DEGENEROVANÉ HLADINY

Hoci sme podrobnejšie nepreskúmali hranice použiteľnosti poruchovej metódy, je intuitívne jasné, že metóda je použiteľná pokiaľ porucha je malou korekciou k neporušeným energiám a vlnovým funkciám.

Ak sa obmedzíme na prvý rád, t. j.

$$E_k^{(1)} = H'_{kk} \quad (1)$$

$$\Phi_k^{(1)} = \sum_m' \frac{H'_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \Phi_m \quad (2)$$

vidno, že korekcie k energii budú malé, ak H'_{kk} je oveľa menšie ako vzdialenosť medzi k -tou a najbližšou susednou hladinou a ak

$$|H'_{mk}| \ll |\varepsilon_k - \varepsilon_m|$$

pre všetky m pri danom k .

Tieto podmienky určite nie sú splnené, ak hladina k je degenerovaná pri neporušenom hamiltoniáne H_0 , t. j. ak ku hladine s energiou ε_k prislúchajú dve (alebo viac) nezávislých vlastných funkcií. V ďalšom budeme predpokladať, že k -ta hladina je dvakrát degenerovaná, t. j. že existujú dve funkcie Φ_{k1} , Φ_{k2} , pre ktoré platí

$$H_0 \Phi_{k1} = \varepsilon_{k1} \Phi_{k1} \equiv \varepsilon_k \Phi_{k1} \quad (3)$$

$$H_0 \Phi_{k2} = \varepsilon_{k2} \Phi_{k2} \equiv \varepsilon_k \Phi_{k2}$$

Budeme tiež predpokladať, že Φ_{k1} , Φ_{k2} sú nielen normované na jednotku, ale aj ortogonálne, t. j.

$$(\Phi_{k1} | \Phi_{k2}) = 0 \quad (4)$$

Keby sme teraz chceli použiť vzťah (2) pre korekciu k vlnovej funkcii Φ_{k1} , dostali by sme sa do zlej situácie, pretože v (2) sčítujeme cez všetky stavy okrem $k1$ a teda stav $k2$ je do sumy zahrnutý. V tomto prípade je ale menovateľ nulový a výraz buď nemá zmysel (pri $H'_{k1, k2} = 0$), alebo je určite chybný (pri $H'_{k1, k2} \neq 0$).

Pre degenerovaný prípad treba začať s poruchovým rozvojom pozorne odznova.

Vráťme sa preto zas k začiatku článku 6.2 a všimnime si, na ktorých miestach sa vyskytnú zmeny.

Rovnica (2.1) sa formálne nezmení a rovnako formálne vedie ku vzťahom (2.2), (2.3) a (2.4).

V článku 6.2 sme ale z rovnice (2.2), t. j. z

$$H_0 \Phi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Phi_k^{(0)} \quad (5)$$

hneď usúdili, že $\Phi_k^{(0)}$ je vlastnou funkciou H_0 príslušnou ku k -tej hladine a pri tomto úsudku bolo podstatné to, že H_0 má nedegenerované spektrum, prinajmenšom, že k -ta hladina nie je degenerovaná. Teraz to už ale nemôžeme urobiť a z rovnice (5) môžeme usúdiť len to, že $\Phi_k^{(0)}$ je lineárnou kombináciou funkcií Φ_{k1} , Φ_{k2} . Teda máme

$$\Phi_k^{(0)} = c_1 \Phi_{k1} + c_2 \Phi_{k2} \quad (6)$$

Toto vyjadrenie dosadíme do (2.3) a máme

$$H_0 \Phi_k^{(1)} + H'(c_1 \Phi_{k1} + c_2 \Phi_{k2}) = \varepsilon_k \Phi_k^{(1)} + E_k^{(1)} (c_1 \Phi_{k1} + c_2 \Phi_{k2}) \quad (7)$$

Pri výpočte energie $E_k^{(1)}$ sme v článku 6.2 násobili analogickú rovnicu Φ_k^* a integrovali. Teraz máme k danej hodnote energie E_k príslušné dve vlastné funkcie hamiltoniánu H_0 a urobíme to isté s obidvoma. Násobíme (7) najprv Φ_{k1}^* a integrujeme. Prvé dva členy na oboch stranách rovnice dajú to isté číslo a vypadnú. Zo zvyšných členov máme

$$H'_{11} c_1 + H'_{12} c_2 = E_k^{(1)} c_1 \quad (8)$$

Podobne po násobení (7) funkciou Φ_{k2}^* a integrovaní máme

$$H'_{21} c_1 + H'_{22} c_2 = E_k^{(1)} c_2 \quad (9)$$

kde sme označili $H'_{11} = H'_{k1, k1}$, $H'_{12} = H'_{k1, k2}$ atď. Rovnice (8), (9) môžeme prepísať aj do tvaru

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E_k^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Toto je vlastne rovnica určujúca vlastné hodnoty a vlastné vektory hermitovskej matice typu 2×2 označenej H'_{ik} . Vo všeobecnosti má rovnica dva korene, ktoré dostaneme z požiadavky nulovosti determinantu

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_k^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

a ku každému koreňu prislúcha vlastná funkcia.

Tieto vlastné funkcie sú navzájom ortogonálne. Ak sú korene rovnice (11) rôzne, potom hovoríme, že porucha sníma degeneráciu – pod vplyvom poruchy sa hladina rozštiepi.

Podstatné je to, že tieto dve nové funkcie, označíme ich napríklad ako

$$\begin{aligned} \psi_k^{(0)} &= c_1 \Phi_{k1} + c_2 \Phi_{k2} \\ \psi_k'^{(0)} &= c_1' \Phi_{k1} + c_2' \Phi_{k2} \end{aligned}$$

majú tú dôležitú vlastnosť, že

$$\int \psi_k^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} d^3 r = 0$$

Keby sme ich vybrali ako funkcie, z ktorých v nultom priblížení vychádzame, potom by H'_{12} bolo nulové a dal by sa realizovať bežný postup poruchovej metódy, ktorý by priviedol zas ku vzťahom ako (2), len v súčte by bolo treba vynechať všetky stavy degenerované so stavom k .

Takže v istom zjednodušení poruchová metóda pre degenerovanú hladinu vlastne hovorí: predtým ako začneš s poruchovou metódou vyber tak lineárne kombinácie nezávislých degenerovaných funkcií, aby nediagonálne maticové elementy H' boli (pre tieto nové funkcie) nulové. Potom pokračuj ako predtým.

Skúmanie poruchovej metódy pre degenerované stavy sme urobili na tom najjednoduchšom prípade 2-násobnej degenerácie istej hladiny. Zovšeobecnenie na prípad n -násobnej degenerácie je veľmi jednoduché a prenecháme ho čitateľovi.

6.5 VARIÁČNÁ METÓDA

Ak hamiltonián nemôžeme rozložiť na „veľkú“, presne riešiteľnú časť a na „malú“ poruchu, nemožno na riešenie použiť metódy z predchádzajúcich častí. V takýchto prípadoch sa musí problém riešiť numericky. Variačná metóda je v podstate návodom, ako takéto numerické riešenie možno uskutočniť. Je obzvlášť vhodná pre približný výpočet energie a vlnovej funkcie základného stavu. V princípe možno variačnú metódu použiť aj na výpočet energie ostatných viazaných stavov, ale praktické uskutočnenie je komplikovanejšie a výsledky sú menej presné.

Z numerického hľadiska výhoda tejto metódy je v tom, že problém riešenia SchR sa zmení na štandardnú, hoci často komplikovanú, úlohu minimalizovania funkcie viac premenných. Programy pre takéto minimalizácie existujú vo väčších výpočtových strediskách. Pri vhodnej voľbe skúšobných funkcií možno však získať približné riešenie problému aj „na kolene“.

Základná myšlienka variačnej metódy sa často používa pri konštruovaní modelov pre komplikované viacčasticové systavy. V tejto časti sa budeme zaoberať touto metódou len v najjednoduchšom prípade. Smer, ktorým sa uberajú zovšeobecnovania zložitejších situácií, by mal byť aj tak zreteľný.

Variačná metóda je založená na variačnom princípe, sformulovanom v nasledujúcom tvrdení.

Nech H je hamiltonián sústavy, a nech jeho vlastné funkcie tvoria úplný ortonormovaný systém. Nech E_0 je najnižšia vlastná hodnota operátora H . Potom pre ľubovoľnú normovanú vlnovú funkciu platí

$$\int \Phi^* H \Phi d^3 r \geq E_0 \quad (1)$$

Dôkaz: Vlastné funkcie hamiltoniánu H sú riešením rovnice $H\psi_i = E_i\psi_i$ a predpokladáme, že tvoria úplný ortonormovaný systém.

Lubovoľné Φ možno teda vyjadriť v tvare

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n$$

Pretože Φ je normované, platí $\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$. Skutočne

$$1 = (\Phi|\Phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_n^* c_m (\psi_n|\psi_m) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \quad (2)$$

Výraz na ľavej strane (1) možno upraviť nasledovne

$$(\Phi|H\Phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_n^* c_m (\psi_n|H\psi_m) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_n^* c_m E_m (\psi_n|\psi_m) = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \quad (3)$$

Pretože $E_n \geq E_0$ pre všetky n podľa predpokladu, a pretože platí (2), bude výraz na pravej strane (3) určite väčší alebo rovnajúci sa E_0 . Tým je tvrdenie dokázané.

Pri použití variačnej metódy postupujeme nasledovne. Na základe kvalitatívnej informácie o sústave si vyberieme skúšobnú vlnovú funkciu $\Phi(\mathbf{r}, \alpha_1, \dots, \alpha_n)$, ktorá závisí od niekoľkých voľných variačných parametrov α_i . Potom utvoríme výraz

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \frac{1}{N} \int \Phi^*(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) H \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) d^3 \mathbf{r} \quad (4)$$

$$N^2 = \int |\Phi|^2 d^3 \mathbf{r}$$

Faktor N^{-2} vystupuje v (4) preto, že funkcia $N^{-1}\Phi(\mathbf{r}, \alpha)$ je už podľa konštrukcie normovaná. Podľa predchádzajúceho tvrdenia vieme, že $E(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \geq E_0$. Najlepší horný odhad energie E_0 dostaneme, ak nájdeme minimum výrazu $E(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$. Ak označíme hodnoty α_i , pri ktorých $E(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ dosahuje minimum ako α_i tak $E(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ a $\Phi(\mathbf{r}, \alpha_1, \dots, \alpha_n)$ možno považovať za približné výrazy pre energiu a vlnovú funkciu základného stavu. Variačná metóda dáva niekedy až neočakávané dobré výsledky.

Miernou modifikáciou predchádzajúcej metódy možno pomocou variačnej metódy hľadať aj vlnové funkcie excitovaných stavov.

Pri riešení variačného problému minimalizujúcu funkciu môžeme zvoliť aj v tvare

$$\varphi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_p f_p \quad (5)$$

pričom f_i sú dané funkcie a c_i sú variačné parametre. O funkciách f_i nemusíme predpokladať ani to, že sú normované, ani to, že sú navzájom ortogonálne. Ak žiadame, aby funkcia φ bola normovaná na jednotku, tak pre variačné parametre c_i platí podmienka

$$\sum_{i,k=0}^p S_{ik} c_i^* c_k = 1 \quad (6)$$

kde

$$S_{ik} = \int f_i^* f_k d^3 r \quad (7)$$

O správnosti (6) sa možno ľahko presvedčiť jednoduchým dosadením. Maticu \mathbf{S} s prvkami S_{ik} nazývame prekryvovou maticou (overlap matrix) a integrály S_{ik} prekryvovými integrálmi.

Strednú hodnotu operátora \mathbf{H} v stave opísanom vlnovou funkciou (5) nájdeme teraz jednoducho. Podľa definície Φ je zrejmé, že energia bude funkciou p variačných parametrov

$$E(c_1, c_2, \dots, c_p) = \int \varphi^* \mathbf{H} \varphi d^3 r \quad (8)$$

Po dosadení za φ a po elementárnych úpravách dostaneme:

$$E(c_1, c_2, \dots, c_p) = \sum_{i,k=1}^p H_{ik} c_i^* c_k \quad (9)$$

kde

$$H_{ik} = \int f_i^* \mathbf{H} f_k d^3 r \quad (10)$$

sú maticové elementy operátora \mathbf{H} , utvorené pomocou funkcií f_i .

Úlohu teraz možno formulovať takto: máme nájsť súbor koeficientov c_i tak, aby funkcia $E(c_1, c_2, \dots, c_p)$ mala minimum, a aby bola splnená vedľajšia podmienka (6). Pri riešení použijeme metódu Lagrangeovho multiplikátora.¹⁰¹ Utvoríme výraz

$$E(c_1, c_2, \dots, c_p) = \sum_{i,k=1}^p (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) c_i^* c_k \quad (11)$$

kde ε je Lagrangeov multiplikátor a hľadáme minimum $W(c_1, c_2, \dots, c_p)$. Podmienky minima W sú:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i^*} = 0$$

¹⁰¹ Základnú myšlienku metódy Lagrangeovho multiplikátora si ešte stručne všimneme na konci tohto článku.

pre všetky $i, i = 1, 2, \dots, p$. Po dosadení (11) z nich dostaneme systém rovníc

$$\sum_{i,k=1}^p (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) c_k = 0 \quad (12)$$

ktorý je homogénnym lineárnym systémom na určenie koeficientov c_k a má netriviálne riešenie len vtedy, ak sa jeho determinat rovná nule. Z tejto podmienky dostaneme rovnicu na určenie Lagrangeovho multiplikátora ε . Potom už vieme vypočítať pomery koeficientov c_k a s využitím (6) aj samotné koeficienty c_k . Za predpokladu, že poznáme c_k a ε , určíme minimum energie E . Podmienkou minima je (12). Ak túto rovnicu násobíme c_k^* a sčítame, dostaneme:

$$\sum_{i,k=1}^p (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) c_k c_i^* = \sum_{i,k=1}^p H_{ik} c_k c_i^* - \varepsilon \sum_{i,k=1}^p S_{ik} c_k c_i^* = 0$$

Druhý člen sa podľa (6) rovná ε , kým prvý člen predstavuje práve energiu. Inými slovami: Lagrangeov multiplikátor je práve energia sústavy $E = \varepsilon$. Energiu teda môžeme vypočítať riešením rovnice

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1p} - \varepsilon S_{1p} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2p} - \varepsilon S_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{p1} - \varepsilon S_{p1} & H_{p2} - \varepsilon S_{p2} & \dots & H_{pp} - \varepsilon S_{pp} \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

Nulová hodnota determinantu (13) vedie pri určovaní E na rovnicu p -teho stupňa a vo všeobecnosti má p koreňov. Energia základného stavu sa rovná najmenšiemu z týchto koreňov. Výpočty sa podstatne zjednodušia, ak systém funkcií f_i v (5) je ortonormovaný. Potom prekryvové integrály majú tvar $S_{ik} = \delta_{ik}$. Ďalšie zjednodušenia vznikajú vtedy, ak maticové elementy H_{ik} sú rôzne od nuly iba pre i blízke ku k , napríklad pre $i = k$ a $i = k \pm 1$. Takéto priblíženia sa používajú často v kvantovej chémii.

Lagrangeov multiplikátor.¹⁰² Tento veľmi pekný trik sa používa pri hľadaní lokálneho extrému funkcie v situáciách, keď je daná aj istá vedľajšia podmienka. Nebudeme sa tu snažiť o všeobecný výklad metódy; uvedieme len jeden veľmi jednoduchý príklad, na ktorom vidno základnú myšlienku.

Majme jednoduchú funkciu dvoch premenných

$$z = f(x, y) = \frac{1}{x^2 + y^2 + A^2} \quad (14)$$

¹⁰² Zvyšok článku je len pre čitateľov, ktorí už zabudli ako sa zavádza Lagrangeov multiplikátor, alebo tých, ktorí práve neboli v škole, keď sa toto v teoretickej mechanike alebo inde preberalo.

Ak si ju nakreslíme, zistíme ľahko, že opisuje „kopec“ s oblým vrcholom nad bodom $x = y = 0$. Jej extrém nájdeme ľahko aj formálne. Stačí žiadať, aby v bode x_0, y_0 , v ktorom nastáva extrém platilo:

$$dz = \nabla f \cdot d\mathbf{r} = 0 \quad \nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (15)$$

kde $d\mathbf{r}$ je diferenciál so zložkami (dx, dy) , pričom (15) musí byť splnené pre ľubovoľný diferenciál $d\mathbf{r}$. Dostaneme tak podmienky

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (16)$$

Pre konkrétny príklad (14) vedú tieto podmienky, pravdaže, k určeniu lokálneho extrému v bode $x_0 = 0, y_0 = 0$.

Podme teraz hľadať extrém funkcie $f(x, y)$ za vedľajšej podmienky (napríklad)

$$\varphi(x, y) = ax + by + c = 0 \quad (17)$$

kde a, b, c sú určité čísla. Geometricky je jasné, čo hľadáme. Je to lokálny extrém čiary, ktorá vznikne rezom „kopca“ (14) rovinou (17) (odporúčame čitateľovi, aby si predsa len nakreslil obrázok).

V našom jednoduchom prípade môžeme teraz priamo spočítať $y = y(x)$ z rovnice (17), dosadiť to do (14) a hľadať maximum funkcie jednej premennej $Z = f(x, y(x))$. V zložitejších prípadoch je to ale zdĺhavá a často prakticky neuskutočniteľná cesta.

Druhou možnosťou – a tá vedie k Lagrangeovmu multiplikátoru – je žiadať, aby podmienka (15) nebola splnená pre ľubovoľné $d\mathbf{r}$, ale iba pre také $\delta\mathbf{r}$, ktoré nás „nevyvedie von“ z krivky $\varphi(x, y)$. Pre takéto $\delta\mathbf{r}$ musí zrejme platiť

$$d\varphi = \nabla\varphi \cdot \delta\mathbf{r} = 0 \quad (18)$$

Vzťah (18) hovorí, že zložky $\delta\mathbf{r} = (\delta x, \delta y)$ nie sú nezávislé, ale sú viazané podmienkou (18). Pre takéto $\delta\mathbf{r}$ potom žiadame splnenie podmienky

$$\delta z = \nabla f \cdot \delta\mathbf{r} = 0 \quad (19)$$

čo je zrejme podmienka hľadaného viazaného extrému.¹⁰³ Teraz si stačí uvedomiť, že vektory $\nabla f, \nabla\varphi$ aj $\delta\mathbf{r}$ ležia v rovine x, y , pričom $\nabla\varphi$ aj ∇f sú podľa (18) a (19)

¹⁰³ Dobré je uvedomiť si geometrický význam vzťahov (18) a (19). Vektor ∇f má smer priemetu spádnice plochy $z = f(x, y)$ do roviny x, y . Rovnice (18) a (19) hovoria, že krivka, ktorú dostaneme rezom plochy $z = f(x, y)$ rovinou $\varphi(x, y) = 0$ má v bode extrémú dotyčnicu, ktorá je kolmá na spádnicu a má teda smer vrstevnice.

kolmé na $\delta \mathbf{r}$, preto musia byť navzájom rovnobežné. Značí to, že v bode viazaného extrémú existuje číslo λ , také, že platí:

$$\nabla f = \lambda \nabla \varphi \quad (20)$$

Rovnicu (20) môžeme ale prepísať aj ako

$$\nabla(f - \lambda \varphi) = 0 \quad (21)$$

a to je formálne podmienka pre minimum funkcie

$$g = f(x, y) - \lambda \varphi(x, y)$$

ale bez dodatočných podmienok. Rovnicu (21) ešte musíme doplniť podmienkou (17) a týmito tromi rovnicami (lebo (21) predstavuje dve rovnice) sú určené tri čísla x_0, y_0, λ .

Táto úvaha sa dá ľahko zovšeobecniť na funkcie N -premenných.

6.6 PRÍKLADY A PROBLÉMY

- Elektrón je viazaný na úsečku $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$. Nájdite korekcie k energii jednotlivých hladín spôsobené malou dodatočnou poruchou

$$V(x) = \alpha x^2$$

Ako sa zmení energia fotónu emitovaného pri prechode z prvého excitovaného stavu do základného?

- Na lineárny harmonický oscilátor s nábojom e pôsobí elektrické pole s intenzitou E orientovanou v smere osi x . Vypočítajte zmeny energetických hladín v prvom i v druhom ráde poruchovej teórie. Nájdite aj presné riešenie úlohy a porovnajte približný výsledok s presným.
- Určte v prvom priblížení poruchovej metódy korekciu k energii základného stavu atómu vodíka, pochádzajúcu od nehodovosti jadra. Predpokladajte, že náboj protónu je rozložený rovnomerne v guľi o polomere $R = 0,7 \cdot 10^{-15}$ m.
Návod: najprv nájdite potenciál budený takýmto rozložením náboja.
Prediskutujte relatívnu veľkosť korekcie pre tento prípad a pre ťažký atóm s μ -mezónom na K-hladine.
- Z experimentálnych údajov o rozptyle neutrónu na protóne sa zistilo, že v stave s $S = 1, L = 0$ je potenciálna energia medzi neutrónom a protónom približne opísaná funkciou

$$V(r) = -V_0 \exp(-r/a)$$

kde $a = 2,2$ fermi $= 2,2 \cdot 10^{-15}$ m, $V_0 = 32$ MeV.

Odhadnite variačnou metódou väzbovú energiu deuterónu. (Jej experimentálna hodnota je $-2,225$ MeV).

Návod: Vyberte si skúšobnú funkciu obsahujúcu jeden voľný parameter, najjednoduchšia je snáď $\Phi(r) = A \exp(-\alpha r)$, kde α je voľný parameter a A je určené normovaním: $A = A(\alpha)$.

5. Dokážte nasledujúce tvrdenie: Nech $\psi_0(x)$ je vlnovou funkciou základného stavu sústavy opisanej hamiltoniánom H a nech $\Phi(x)$ je ortogonálna na $\psi_0(x)$. Potom

$$\frac{\int \Phi^*(x)H\Phi(x) dx}{\int \Phi^*(x)\Phi(x) dx} \geq E_1$$

kde E_1 je energia najnižšieho excitovaného stavu.

6. Pomocou predchádzajúceho tvrdenia odhadnite vlnovú funkciu prvého excitovaného stavu lineárneho harmonického oscilátora. Vlnovú funkciu základného stavu považujte za známu.
Návod: Ak vlnová funkcia základného stavu má tvar

$$\psi_0(x) = A \exp(-x^2/2x_0^2)$$

potom vlnovú funkciu ψ_1 excitovaného stavu môžeme pre účely variačnej metódy hľadať v tvare $\psi_1(x) = Bx \exp(-ax^2)$ čo automaticky spĺňa podmienku ortogonálnosti.

7. Častica sa pohybuje v jednom rozmere v poli s potenciálnou energiou $V(x) \leq 0$, pričom $V(-\infty) = V(\infty) = 0$. Ukážte, že v tejto situácii existuje aspoň jeden viazaný stav.

Návod: Ukážte najprv, že pri dvoch pot. energiách $V_1(x) \leq V_2(x)$ takých, že $V_1(\infty) = V_2(\infty) = V_1(-\infty) = V_2(-\infty) = 0$ má $V_1(x)$ aspoň jeden viazaný stav, ak $V_2(x)$ má aspoň jeden viazaný stav. Potom si všimnite, že jednorozmerná jama $V_1(x) = -V_0$ pre $a \leq x \leq b$, $V(x) = 0$ pre x mimo tohto intervalu, má aspoň jeden viazaný stav, a to nezávisle od hĺbky jamy a od jej šírky.

8. Uvažujte časticu pohybujúcu sa po osi x v poli potenciálnej energie $V(x)$. Predpokladajte, že potenciálna energia je taká, že existuje aspoň jeden viazaný stav. Ukážte, že vlnová funkcia základného stavu nemá uzol, t. j. vlnová funkcia je všade nenulová.

Návod: Predpokladajte, že funkcia $\psi_1(x)$ má uzol v bode a . Uvažujte potom funkciu $\psi_2(x)$, ktorá je všade kladná a platí pre ňu $\psi_2(x) = |\psi_1(x)|$ všade s výnimkou malého okolia bodu a kde funkcia je „vyhladená“ tak, aby mala spojitú deriváciu. Ukážte potom (aspoň kvalitatívne), že vhodným „vyhladením“ možno docieľiť to, že stredná hodnota energie príslušná k $\psi_2(x)$ bude menšia ako stredná hodnota príslušná k $\psi_1(x)$.