

Přibližné metody pro stacionární úlohy

1 Variační metoda

• variační princip I

pro libovolný stav $|\Psi\rangle$ platí $E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$, kde E_0 je energie základního stavu

- stav $|\Psi\rangle$ nemusí být normovaný, proto je přítomen jmenovatel
- rovnost nastane pro základní stav(y)

ověření pomocí báze tvořené vlastními stavy $\hat{H}$ (pro jednoduchost diskrétní spektrum):

báze $\{|n\rangle\}_{n=1}^{\infty}$ splňující $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ a $\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$ (pro degen. E_n ortonormalizujeme)

rozklad stavu $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$

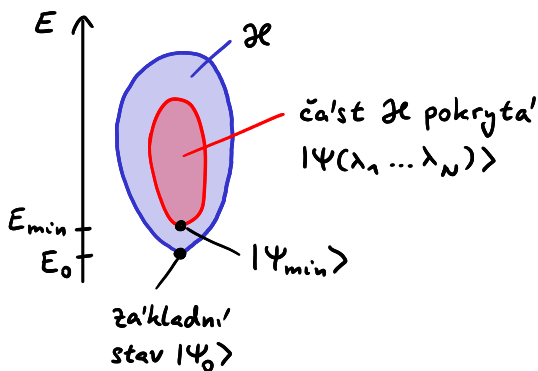
vyčíslení $\langle \hat{H} \rangle$ $\langle \Psi | \Psi \rangle = \left(\sum_n c_n^* \langle n| \right) \left(\sum_{n'} c_{n'} |n'\rangle \right) = \sum_n \sum_{n'} c_n^* c_{n'} \underbrace{\langle n|n'\rangle}_{\delta_{nn'}} = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \left(\sum_n c_n^* \langle n| \right) \hat{H} \left(\sum_{n'} c_{n'} |n'\rangle \right) = \sum_n \sum_{n'} c_n^* c_{n'} \underbrace{\langle n | \hat{H} | n' \rangle}_{E_n \delta_{nn'}} \\ &= \sum_n E_n |c_n|^2 = \sum_n E_0 |c_n|^2 + \sum_n (E_n - E_0) |c_n|^2 \end{aligned}$$

spojením

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\sum_n E_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0 + \frac{\sum_n (E_n - E_0) |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0 + \text{vážený průměr kladných } E_n - E_0$$

• variační metoda - praktické provedení



zvolí se **zkusební stav** $|\Psi(\lambda_1, \dots, \lambda_N)\rangle$ nebo vlnové funkce (trial wavefunction / Ansatz) s jedním nebo několika parametry λ_j a **minimalizuje se** $\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ vůči $\lambda_1, \dots, \lambda_N$

→ odhad základního stavu $|\Psi_{\min}\rangle$ a jeho energie $E_{\min}$

Př. kvantová jáma v homogenním elektrickém poli

↙ intenzita el. pole

dno nekonečně hluboké jámy popsané potenciálem $V(x) = eEx$

zkusební vlnové funkce elektronu

$$\Psi_\lambda(x) = N \left(1 + \lambda \frac{x}{a} \right) \cos \frac{\pi x}{2a}$$

zařídí vychýlení pro $E \neq 0$ ↗ ↖ přesný profil pro $E = 0$

Ψ_λ závislá na jednom parametru λ → minimalizace $E(\lambda) = \frac{\int \Psi_\lambda^* \hat{H} \Psi_\lambda dx}{\int \Psi_\lambda^* \Psi_\lambda dx}$

pomocné: $\int_{-a}^{+a} \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = a$ $\int_{-a}^a x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = \frac{\pi^2 - 6}{3\pi^2} a^3 = B a^3$ $\int_{-a}^{+a} x \cos \frac{\pi x}{2a} \sin \frac{\pi x}{2a} dx = \frac{1}{\pi} a^2$

výpočet $E(\lambda)$:

normovací faktor by byl $N^2 = \frac{1}{a} \frac{1}{1+B\lambda^2}$ γ

kvadrát normy $\int \Psi_\lambda^* \Psi_\lambda = N^2 \int_{-a}^a (1 + \frac{\lambda}{a} x)^2 \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = N^2 [a + 2 \frac{\lambda}{a} \cdot 0 + (\frac{\lambda}{a})^2 B a^3] = N^2 a (1 + B \lambda^2)$

potenciální energie $\int \Psi_\lambda^* V \Psi_\lambda = N^2 e \mathcal{E} \int_{-a}^a x (1 + \frac{\lambda}{a} x)^2 \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = N^2 e \mathcal{E} [0 + 2 \frac{\lambda}{a} B a^3 + (\frac{\lambda}{a})^2 \cdot 0] = N^2 a e \mathcal{E} a 2B \lambda$

kinetická energie $\Psi'_\lambda = N \left[\frac{\lambda}{a} \cos \frac{\pi x}{2a} - \frac{\pi}{2a} (1 + \lambda \frac{x}{a}) \sin \frac{\pi x}{2a} \right]$

$$\Psi''_\lambda = N \left[-\frac{\pi}{2a} \frac{\lambda}{a} \sin \frac{\pi x}{2a} - \frac{\pi}{2a} \frac{\lambda}{a} \sin \frac{\pi x}{2a} - \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 (1 + \lambda \frac{x}{a}) \cos \frac{\pi x}{2a} \right]$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi_\lambda^* \frac{d^2}{dx^2} \Psi_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2m} N^2 \int_{-a}^a (1 + \lambda \frac{x}{a}) \cos \frac{\pi x}{2a} \left[-\frac{\pi \lambda}{a^2} \sin \frac{\pi x}{2a} - \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 (1 + \lambda \frac{x}{a}) \cos \frac{\pi x}{2a} \right] dx$$

$$= N^2 a \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left[\lambda^2 + \frac{\pi^2}{4} (1 + B \lambda^2) \right]$$

$$E(\lambda) = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi_\lambda^* \frac{d^2}{dx^2} \Psi_\lambda + \int \Psi_\lambda^* V \Psi_\lambda}{\int \Psi_\lambda^* \Psi_\lambda} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{\lambda^2}{1+B\lambda^2} + e \mathcal{E} a \frac{2B\lambda}{1+B\lambda^2}$$

minimalizace kompletní $E(\lambda)$ je nesnádná, nahradíme aproximací pro malé $\mathcal{E}$ a tedy λ

$$E(\lambda) \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + e \mathcal{E} a 2B \lambda + \frac{\hbar^2}{2ma^2} \lambda^2 + O(\lambda^3) \quad \rightarrow \quad \frac{dE}{d\lambda} \approx e \mathcal{E} a 2B + \frac{\hbar^2}{ma^2} \lambda = 0$$

$$\rightarrow \lambda = -2B \frac{e \mathcal{E} a}{\hbar^2/ma^2} = -\left(\frac{2}{3} - \frac{4}{\pi^2}\right) \frac{e \mathcal{E} a}{\hbar^2/ma^2} \quad \rightarrow \Psi_{min}(x)$$

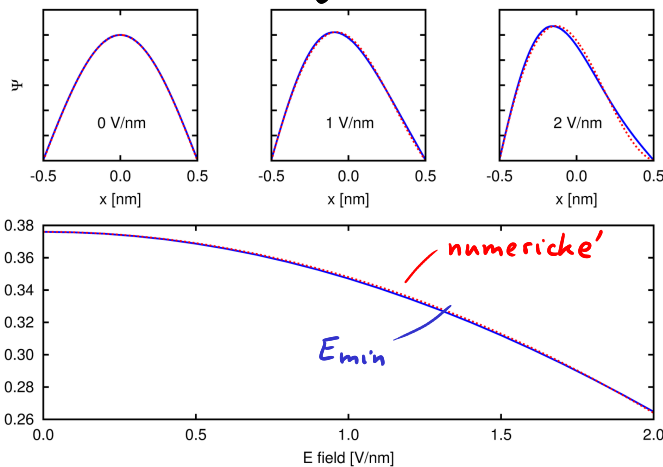
odhad energie ze základního stavu

$$E_{min} \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} - 4B^2 \frac{(e \mathcal{E} a)^2}{\hbar^2/ma^2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2} 4B^2 \frac{(e \mathcal{E} a)^2}{\hbar^2/ma^2}$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} - 2 \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right)^2 \frac{(e \mathcal{E} a)^2}{\hbar^2/ma^2}$$

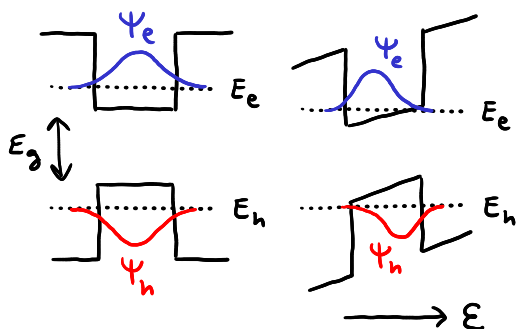
energie pro $\mathcal{E}=0$ $\rightarrow$ korekce úměrná $\mathcal{E}^2$

srovnání s numerickým řešením



aplikace: Quantum-Confined Stark effect (QCSE)

- změny optického spektra polovodičových kvantových jam v elektrickém poli
- jev lze využít v QCSE elektroabsorpčních modulaátorech světla



1) energie fotonu vyzařené při rekombinaci / absorbované ze vzniku páru elektron-díra

$$\hbar \omega = E_e - E_h \quad \leftarrow \text{posun úměrný } \mathcal{E}^2$$

2) intenzita dána překryvem vlnových funkcí elektronu a díry

$$I \sim \left| \int \Psi_e^* \Psi_h \right|^2 = \left| \int_{-a}^a \underbrace{N(1 + \lambda \frac{x}{a}) \cos \frac{\pi x}{2a}}_{\Psi_e^*} \underbrace{N(1 - \lambda \frac{x}{a}) \cos \frac{\pi x}{2a}}_{\Psi_h} dx \right|^2$$

$$\int \Psi_e^* \Psi_h = N^2 \int_{-a}^a (1 - \lambda^2 \frac{x^2}{a^2}) \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx = N^2 a (1 - B \lambda^2)$$

$$I \sim \left| \frac{1 - B \lambda^2}{1 + B \lambda^2} \right|^2 \approx |1 - 2B \lambda^2|^2 \approx 1 - 4B \lambda^2 = 1 - \alpha \mathcal{E}^2 \quad \leftarrow \text{snížením intenzity úměrně } \mathcal{E}^2$$

• variační princip II

pomocný pojem - funkcionál energie

v souř. reprez. pro 1D

$$E[|\Psi\rangle] = \langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

$$E[\Psi] = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx}$$

tvrzení: $|\Psi\rangle$ je **stacionární bod** funkcionálu $E[|\Psi\rangle]$ $\Leftrightarrow |\Psi\rangle$ splňuje $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

Pozn.1: $|\Psi\rangle$ je stacionárním bodem funkcionálu $E[|\Psi\rangle]$, pokud v rozvoji $E[|\Psi\rangle + |\delta\Psi\rangle]$ pro malé $|\delta\Psi\rangle$ vypadnou členy prvního řádu v $|\delta\Psi\rangle$, t.j. $E[|\Psi\rangle + |\delta\Psi\rangle] = E[|\Psi\rangle] + \mathcal{O}(\delta^2)$
(analogie: kvadratický rozvoj funkce v okolí minima/maxima/sedla)

Pozn.2: obdoba principu minimální akce v klasické teoretické mechanice

TM: trajektorie $q(t)$ je stacionárním bodem akce $S[q(t)] = \int_{t_A}^{t_B} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt$
 $\longleftrightarrow$ trajektorie $q(t)$ je řešením Eulerových-Lagrangeových rovnic $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial q}$

QM: stav $|\Psi\rangle$ je stacionárním bodem funkcionálu energie $E[|\Psi\rangle]$

$\longleftrightarrow$ stav $|\Psi\rangle$ je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$

- odvození viz doplněk, na podobných úvahách je založena

• Ritzova variační metoda

- zkušební vlnové funkce je lineární kombinací vhodné fixní sady funkcí

$$\Psi(x) = \sum_{n=1}^N c_n \varphi_n(x) \quad \text{abstraktně} \quad |\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle$$

c_n jsou variační parametry, $\varphi_n(x)$ či $|\varphi_n\rangle$ se při minimalizaci nemění

1) ortonormální sada $|\varphi_n\rangle$: $\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}$

minimalizace $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ vůči variačním parametrům $\{c_n\}_{n=1}^N$ za podmínky $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ vede na vlastní problém odpovídající maticovému vyjádření Schrödingerovy rovnice v neúplné bázis $|\varphi_n\rangle$:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N \overbrace{\langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_{n'} \rangle}^{H_{nn'}} c_n^* c_{n'} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{n=1}^N c_n^* c_n = 1$$

$\rightarrow$ „Schrödingerovy rovnice“ $\sum_{n'=1}^N \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_{n'} \rangle c_{n'} = E c_n \quad (n=1 \dots N)$, to jest $H \vec{c} = E \vec{c}$

2) sada $|\varphi_n\rangle$ nemusí být ortonormální, stavy mají obecné překryvy $S_{nn'} = \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle$

pak se řeší zobecněný vlastní problém $H \vec{c} = E S \vec{c}$

- při vhodné volbě sady $|\varphi_n\rangle$ poskytne i pro malé N dobrý odhad nejnižších stavů

- díky variačnímu principu II často vycházejí i přijatelné aproximace excitovaných stavů

2) Stacionární' poruchová' teorie (PT)

• základní' schéma PT

rozdělení' Hamiltoniánu na neporušený' a poruchu: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$

- známe exaktní' vlastní' stavy **neporušeného Hamiltoniánu** $\hat{H}_0$: $\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$

- chceme získat přibližné vlastní' stavy $\hat{H}$ zahrnujícího **poruchu** $\hat{W}$

poruchu budeme přidávat postupně, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$ s **parametrem** λ **spojitě** zvyšovaným z 0 na 1
předpokládáme plynulý a spojitý vývoj stavů a energií při přechodu $\lambda = 0 \rightarrow 1$ zachycený
mocninnými řadami

$$\begin{aligned} |\Psi_n\rangle &= |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots \\ \hat{H} |\Psi_n\rangle &= E_n |\Psi_n\rangle \end{aligned}$$

$$\rightarrow E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots$$

↑ korekce energie 1. řádu

úspěch PT závisí na tom, zda budou korekce dostatečně rychle klesat s řádem opravy,
v tom případě postačí položit nakonec $\lambda = 1$ a zahrnout jen úvodní korekce

korekce získáme dosazením řad do Sch.r. a porovnáním výrazů u jednotlivých mocnin λ

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) (|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots) &= \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

u λ^0 : $\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$ triviální - výchozí bod

u λ^1 : $(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\Psi_n^{(1)}\rangle + (\hat{W} - E_n^{(1)}) |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0$ (1)

u λ^2 : $(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\Psi_n^{(2)}\rangle + (\hat{W} - E_n^{(1)}) |\Psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0$ (2)

⋮

u λ^k : $(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\Psi_n^{(k)}\rangle + (\hat{W} - E_n^{(1)}) |\Psi_n^{(k-1)}\rangle - E_n^{(2)} |\Psi_n^{(k-2)}\rangle - \dots - E_n^{(k)} |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0$ (*)

⋮

• nedegenerovaný případ

- stavy $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ jsou nedegenerované, každý bude mít svoji izolovanou sadu korekcí

- z prvního členu v rovnici (*) plyne, že ke korekci $|\Psi_n^{(k)}\rangle$ lze přidávat libovolný násobek $|\Psi_n^{(0)}\rangle$
využijeme toho a budeme korigovat vždy ve směru kolmém na $|\Psi_n^{(0)}\rangle$: $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(k)} \rangle = 0 \quad k \geq 1$

aplikaci $\langle \Psi_n^{(0)} |$ na (*):
$$\underbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(k)} \rangle}_{\langle \Psi_n^{(0)} | (E_n^{(0)} - E_n^{(0)}) = 0} + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle - E_n^{(k)} = 0$$

→ korekce energie řádu k : $E_n^{(k)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle$ pro $k \geq 1$ (všechny korekce)

korekce stavů dostaneme aplikací $\langle \Psi_m^{(0)} |$ s $m \neq n$ na rovnici (*):

$$\langle \Psi_m^{(0)} | (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) | \Psi_n^{(k)} \rangle + \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle - \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k-j)} \rangle = 0$$

$|\Psi_n^{(k)}\rangle$ složíme z jednotlivých komponent v bázi stavů $|\Psi^{(0)}\rangle$:

$$|\Psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k)} \rangle \quad (|\Psi_n^{(0)}\rangle \text{ neobsahuje kvůli ortogonalitě } \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(k \geq 1)} \rangle = 0)$$

→ korekce stavů řádu k :

$$|\Psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\Psi_m^{(0)}\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \left[-\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(k-1)} \rangle + \sum_{j=1}^{k-1} E_n^{(j)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k-j)} \rangle \right]$$

nejčastěji užívané jsou korekce 1. řádu (energie + stav) a 2. řádu (jen energie):

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad |\Psi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} |\Psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \rightarrow |\Psi_n\rangle \approx |\Psi_n^{(0)}\rangle + |\Psi_n^{(1)}\rangle$$

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(1)} \rangle = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{W} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \rightarrow E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$$

Př. nekonečně hluboká kvantová jáma v elektrickém poli

jáma na intervalu $[-a, +a]$, vlastní stavy $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ neporušeného Hamiltoniánu jsou popsány

$$\text{vlnovými funkcemi } \Psi_n^{(0)}(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{n\pi x}{2a} & n \text{ liché} \\ \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} & n \text{ sudé} \end{cases} \quad \text{a mají energie } E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2$$

zapneme poruchu v podobě elektrického pole $\mathcal{E} \rightarrow \hat{W} = e\mathcal{E}\hat{x}$ a určíme změnu energie E_1 ze kl. stavu

$$\text{oprava energie 1. řádu } E_1^{(1)} = \langle \Psi_1^{(0)} | \hat{W} | \Psi_1^{(0)} \rangle = \int_{-a}^{+a} e\mathcal{E}x |\Psi_1^{(0)}(x)|^2 dx = 0 \quad (\int \text{lichá} \times \text{sudá})$$

$$\text{oprava energie 2. řádu } E_1^{(2)} = - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{W} | \Psi_1^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}} \leftarrow \text{maticový prvek } \hat{W} \text{ nenulový pro sudá } n$$

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{W} | \Psi_1^{(0)} \rangle = \int_{-a}^{+a} \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} e\mathcal{E}x \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{\pi x}{2a} dx = e\mathcal{E}a \frac{16}{\pi^2} \frac{n}{(n^2-1)^2}$$

$$E_1^{(2)} = - \sum_{\text{sudá } n \geq 2} \left[e\mathcal{E}a \frac{16}{\pi^2} \frac{n}{(n^2-1)^2} \right]^2 \frac{1}{\frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} (n^2-1)} = - \frac{(e\mathcal{E}a)^2}{\frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}} \underbrace{\left(\frac{4}{\pi} \right)^4 \sum_{\text{sudá } n \geq 2} \frac{n^2}{(n^2-1)^5}}_{\approx 0.0433}$$

• degenerovaný případ - jen korekce 1. řádu v energii

skupina stavů $|\Psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ se stejnou energií $E_n^{(0)}$, $\alpha=1\dots N$ (N -krát degenerovaná hladina)

předchozí formule pro nedeg. případ, je třeba se vrátit k původním rovnicím

u λ^0 : $\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$ platí pro libovolnou lineární kombinaci $|\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\beta} c_{\beta} |\Psi_{n\beta}^{(0)}\rangle$

u λ^1 : $(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\Psi_n^{(1)}\rangle + (\hat{W} - E_n^{(1)}) |\Psi_n^{(0)}\rangle = 0$ aplikujeme jednotlivě $\langle \Psi_{n\alpha}^{(0)} |$ ($\alpha = 1 \dots N$)

$$\rightarrow \sum_{\beta} \langle \Psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{W} | \Psi_{n\beta}^{(0)} \rangle c_{\beta} = E_n^{(1)} c_{\alpha} \quad (\alpha = 1 \dots N) \quad - \text{vlastní problém pro matici } \hat{W}$$

- korekce energie 1. řádu jsou vlastní hodnoty matice $\hat{W}$ vyjádřené v (neúplné) bázi neporušených degenerovaných stavů, korekce se týká lin. kombinace $\sum_{\beta} c_{\beta} |\Psi_{n\beta}^{(0)}\rangle$ s koef. danými vlastními vektorem
- porucha typicky „sejme“ degeneraci rozštěpením degenerovaných hladin

Př. štěpení $n=2$ hladiny vodíku v elektrickém poli (Starkův jev)

- neporušené stavy

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos \vartheta$$

$$\sim z e^{-r/2a}$$

4 x degenerovaná hladina

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$\sim x e^{-r/2a}$$

$$E_2 = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{2^2}$$

$$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$\sim y e^{-r/2a}$$

- porucha $\hat{W} = e \mathcal{E} \hat{z} = e \mathcal{E} r \cos \vartheta$

elektrické pole s intenzitou $\mathcal{E}$ ve směru osy z

- maticové prvky poruchy

většina je nulových z důvodu symetrie: $\langle 2s | \hat{W} | 2s \rangle, \langle 2p_x | \hat{W} | 2p_x \rangle, \langle 2p_y | \hat{W} | 2p_y \rangle, \langle 2p_z | \hat{W} | 2p_z \rangle$
 $\langle 2s | \hat{W} | 2p_x \rangle, \langle 2s | \hat{W} | 2p_y \rangle, \langle 2p_x | \hat{W} | 2p_y \rangle, \langle 2p_x | \hat{W} | 2p_z \rangle, \langle 2p_y | \hat{W} | 2p_z \rangle$

nennulové pocházejí z:

$$\langle 2s | \hat{z} | 2p_z \rangle = \frac{1}{8\pi a^3} \underbrace{\int_0^\infty dr r^2 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} r \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}}}_{-18a^4 \text{ užitím } \int_0^\infty f^n e^{-\lambda f} df = \frac{n!}{\lambda^{n+1}}} \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos^2 \vartheta}_{\frac{2}{3}} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = -3a$$

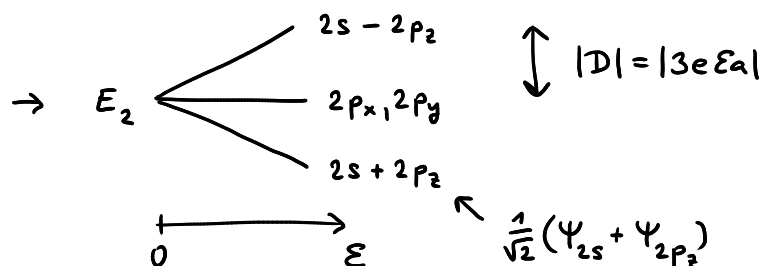
$$\langle 2s | \hat{W} | 2p_z \rangle = -3e\mathcal{E}a = D = \langle 2p_z | \hat{W} | 2s \rangle$$

- oprava energie 1. řádu diagonalizací poruchy - štěpení $n=2$ hladiny

$$W = \begin{pmatrix} 0 & D & 0 & 0 \\ D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

pořadí $2s \ 2p_z \ 2p_x \ 2p_y$

diagonalizace
vydá' vl. hodnoty
 $\pm D, 0$



doplňek - odvození variačního teoremu

použijeme vyjádření v obecné (i-neortonormální) bázi $\{|n\rangle\}_{n=1}^{\infty}$ s překryvy $\langle n|n'\rangle = S_{nn'}$

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_n \sum_{n'} c_n^* \langle n | \hat{H} | n' \rangle c_{n'} = \sum_n \sum_{n'} c_n^* H_{nn'} c_{n'} \\ \langle \Psi | \Psi \rangle &= \sum_n \sum_{n'} c_n^* \langle n | n' \rangle c_{n'} = \sum_n \sum_{n'} c_n^* S_{nn'} c_{n'}\end{aligned} \quad \begin{matrix} \nwarrow \\ \nwarrow \end{matrix} \begin{matrix} (c_1^* c_2^* \dots) \begin{pmatrix} H \\ \text{nebo} \\ S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}\end{matrix}$$

Funkcionál $E[|\Psi\rangle]$ pak nahrazuje obyčejná funkce $E(c_1, c_2, \dots)$ koeficientů c_n

ve formulaci s bází tedy odpovídá: $|\Psi\rangle + \delta|\Psi\rangle \rightarrow$ mírně pozměněné koeficienty $c_n + \delta c_n$
 $E[|\Psi\rangle + \delta|\Psi\rangle] \rightarrow E(c_1 + \delta c_1, c_2 + \delta c_2, \dots)$

stacionarita znamená $\frac{\partial E}{\partial c_m} = 0$ pro $\forall m$ přesněji $\frac{\partial E}{\partial \text{Re} c_m} = 0, \frac{\partial E}{\partial \text{Im} c_m} = 0$

$$\frac{\partial E}{\partial \text{Re} c_m} = \frac{\partial}{\partial \text{Re} c_m} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \text{Re} c_m} - \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \text{Re} c_m} = 0 \rightarrow \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \text{Re} c_m} = E \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \text{Re} c_m}$$

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \text{Re} c_m} = \frac{\partial}{\partial \text{Re} c_m} \sum_n \sum_{n'} (\text{Re} c_n - i \text{Im} c_n) H_{nn'} (\text{Re} c_{n'} + i \text{Im} c_{n'}) = \sum_{n'} H_{mn'} c_{n'} + \sum_n c_n^* H_{nm}$$

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \text{Im} c_m} = -i \sum_{n'} H_{mn'} c_{n'} + i \sum_n c_n^* H_{nm} \quad \text{derivace } \langle \Psi | \Psi \rangle \text{ jsou obdobně se zaměnou } H \rightarrow S$$

podmínky stacionarity:

$$\begin{aligned}\sum_{n'} H_{mn'} c_{n'} + \sum_n c_n^* H_{nm} &= E \left(\sum_{n'} S_{mn'} c_{n'} + \sum_n c_n^* S_{nm} \right) \\ \sum_{n'} H_{mn'} c_{n'} - \sum_n c_n^* H_{nm} &= E \left(\sum_{n'} S_{mn'} c_{n'} - \sum_n c_n^* S_{nm} \right)\end{aligned}$$

po sečtení a přeznačení $m \rightarrow n$ vznikne lineární systém (odečtením vznikne ekvivalentní systém)

$$\sum_{n'} H_{nn'} c_{n'} = E \sum_{n'} S_{nn'} c_{n'} \quad \equiv \text{Schrödingerova rovnice } \hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \text{ v bázi } \{|n\rangle\}_{n=1}^{\infty}$$

(zobecněný vlastní problém, H je hermitovská matice, S hermitovská pozitivně definitní)