X. DVĚ ZÁKLADNÍ PŘIBLIŽNÉ METODY ŘEŠENÍ STACIONÁRNÍ SCHRÖDINGEROVY ROVNICE

Protože přesné analytické řešení většiny kvantověmechanických úloh není možné, má pro praktické aplikace kvantové mechaniky základní význam rozvíjení přibližných metod. Vždyť i tak důležité a rozsáhlé disciplíny jako např. kvantová teorie pevných látek nebo kvantová chemie, nejsou v podstatě ničím jiným, než hledáním a rozpracováváním přibližných postupů pro řešení úloh, které vznikají aplikací základních kvantověmechanických principů na systémy, které tyto vědy studují.

V této kapitole si rozebereme dva jednoduché základní aproximativní postupy pro řešení stacionární Schrödingerovy rovnice: teorii poruch a variační metodu. Jejich použitelnost je univerzální v tom smyslu, že nejsou budovány pro nějaký konkrétní kvantověmechanický systém; pro jejich aplikaci je pouze třeba, aby byly splněny předpoklady použité při jejich odvození. V následující kapitole si pak všimneme přibližného řešení nestacionárních úloh.

1. Poruchový počet pro stacionární úlohy

Stacionární poruchový počet je v kvantové fyzice používán velice často, neboť velmi dobře odpovídá obvyklému přístupu fyziků k řešení problému: nejprve se vytvoří co nejjednodušší model studované soustavy, který by měl zahrnout všechny její základní charakteristiky; jakmile je vyřešen a pochopen, přistoupí se k pokusům o vyjasnění "jemnějších" detailů započtením slabších vlivů, které byly v prvním přiblížení zanedbány.

1.1) Základní formule

Předpokládejme, že hamiltonián ve stacionární Schrödingerově rovnici

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \tag{1}$$

je možné psát jako součet dvou členů

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W} \tag{2}$$

Poruchový počet pro řešení rovnice (1) je možné použít, jestliže:

a) známe řešení neporušené Schrödingerovy rovnice

$$\mathcal{H}_0\varphi = \varepsilon\varphi \quad ; \tag{3}$$

b) energie reprezentovaná poruchovým členem $\mathcal{W}$ je značně menší než energie reprezentovaná $\mathcal{H}_0$. Požadavek "malosti" $\mathcal{W}$ zde znamená, že přidáním $\mathcal{W}$ k $\mathcal{H}_0$ se řešení rovnice (3) změní málo.

Úkol, který před námi stojí, spočívá v nalezení korekčních členů k vlastním funkcím a vlastním hodnotám hamiltoniánu $\mathcal{H}_0$. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že $\mathcal{H}_0$ má jen diskretní spektrum. Příslušné vlastní funkce označíme

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k, \dots \tag{4a}$$

a jim odpovídající vlastní hodnoty

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots \tag{4b}$$

Funkce (4a) tvoří úplný systém (můžeme podle nich rozvinout libovolnou funkci závislou na stejných proměnných; viz odst.IV.1.3). O vlastních hodnotách (4b) zatím předpokládejme, že jsou nedegenerované (důvod se záhy objasní; jak postupovat,není-li tento požadavek splněn, ukážeme v následujícím odstavci).

Řešení rovnice (1), tj. funkci ψ , můžeme rozvinout podle funkcí (4a)

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k \tag{5}$$

(Poznámka: kdyby operátor $\mathcal{H}_0$ měl částečně i spojité spektrum, musel by se k sumě (5) dodat ještě integrál přes tuto část spektra.)

Dosadíme (5) do rovnice (1)

$$\sum_k c_k \mathcal{H}_0 \varphi_k + \sum_k c_k \mathcal{W} \varphi_k = E \sum_k c_k \varphi_k$$

a upravíme dosazením z (3) (platí: $\mathcal{H}_0 \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$) na tvar

$$\sum_k c_k \mathcal{W} \varphi_k = \sum_k c_k (E - \varepsilon_k) \varphi_k \ .$$

Nyní vynásobíme levou i pravou stranu φ_m^* a integrujeme obě strany přes celou definiční oblast proměnných. Protože funkce (4a) jsou ortonormální, platí

$$\int \varphi_m^* \varphi_k \, d\tau = \delta_{mk} \ , \tag{6}$$

takže obdržíme

$$c_m (E - \varepsilon_m) = \sum_k W_{mk} c_k \quad , \ m=1,2,3,\dots \tag{7}$$

kde W_{mk} jsme označili maticový element

$$W_{mk} \equiv \langle m | \mathcal{W} | k \rangle = \int \varphi_m^* \mathcal{W} \varphi_k \, d\tau \tag{8}$$

Rovnice (7) představují soustavu homogenních (bez pravé strany) lineárních algebraických rovnic pro koeficienty $c_1, c_2, \dots, c_k, \dots$:

$$
\begin{aligned}
(\varepsilon_1+W_{11}-E)c_1 &+ W_{12}c_2 &&+ \dots &&+ W_{1k}c_k &&+ \dots &&= 0\\
W_{21}c_1 &+ (\varepsilon_2+W_{22}-E)c_2 &&+ \dots &&+ W_{2k}c_k &&+ \dots &&= 0\\
\vdots\quad &\quad\vdots &&\quad &&\quad\vdots &&\quad &&\quad\vdots\\
W_{k1}c_1 &+ W_{k2}c_2 &&+ \dots &&+ (\varepsilon_k+W_{kk}-E)c_k &&+ \dots &&= 0\\
\vdots\quad &\quad\vdots &&\quad &&\quad\vdots &&\quad &&\quad\vdots
\end{aligned}
\qquad (9)
$$

Kdybychom dokázali tyto rovnice přesně vyřešit, znamenalo by to přesné řešení rovnice (1) ve tvaru řady (5).

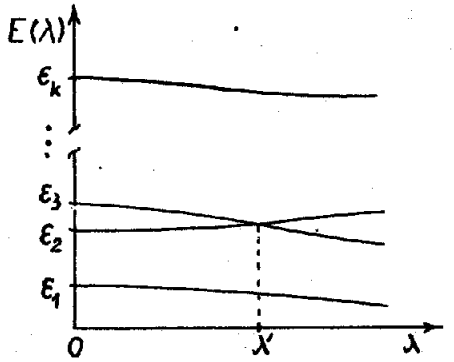
Nyní přikročíme k přibližnému řešení. Pro rozlišení korekcí jednotlivých řádů je přitom vhodné (nikoliv však nutné) zavést reálný paremetr $\lambda \leqslant 1$ a místo (2) psát

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{W} \qquad (10)$$

V závěru odvození pak znovu položíme $\lambda = 1$.

Předpokládáme, že poruchový člen $\mathcal{W}$ jen málo změní vlastní funkce (4a) a vlastní hodnoty (4b) tak, že přejde

$$\varphi_k \text{ v } \psi_k \quad \text{a} \quad \varepsilon_k \text{ v } E_k \quad (k=1,2,3,\dots) \text{ (obr.42).}$$



Obr.42
Schematické znázornění závislosti vlastních hodnot $E_k(\lambda)$ hamiltoniánu $\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{W}$ na λ. Pro $\lambda = 0$ máme spektrum $\mathcal{H}_0$. Pro $\lambda=\lambda'$ se působením $\mathcal{W}$ objevila náhodná dvojnásobná degenerace.

Rozvíňme nyní ψ_k a E_k v řady podle mocnin λ :

$$\psi_k = \varphi_k + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots \qquad (11a)$$

$$E_k = \varepsilon_k + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \qquad (11b)$$

kde $\psi_k^{(j)}$, $E_k^{(j)}$ $(j=1,2,\dots)$ budou korekční členy j-tého řádu.
Našim úkolem nyní je, najít formule pro výpočet těchto korekcí. Funkce ψ_k a hodnoty E_k vyhovují rovnici (1), tj. platí

$$(\mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{W})\,\psi_k = E_k \psi_k \qquad (12)$$

Přitom vlnové funkce ψ_k budeme normalizovat tak, aby platilo

$$\langle \varphi_k \mid \psi_k \rangle \equiv \int \varphi_k^* \, \psi_k \, d\tau = 1 \qquad (13a)$$

Dosadíme-li za ψ_k rozvoj (11a), dostaneme

$$\underbrace{\langle \varphi_k \mid \psi_k \rangle}_{=1} = \underbrace{\langle \varphi_k \mid \varphi_k \rangle}_{=1} + \lambda \langle \varphi_k \mid \psi_k^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \varphi_k \mid \psi_k^{(2)} \rangle + \dots$$

takže musí platit také

$$\langle \varphi_k \mid \psi_k^{(j)} \rangle = 0 \quad \text{pro } j=1,2,3,\dots \qquad (13b)$$

Dosadíme-li do (12) rozvoje (11) a uspořádáme levou i pravou stranu podle mocnin λ, obdržíme

$$\mathcal{H}_0 \varphi_k + \lambda(\mathcal{H}_0 \psi_k^{(1)} + W \varphi_k) + \lambda^2(\mathcal{H}_0 \psi_k^{(2)} + W \psi_k^{(1)}) + \dots =$$

$$= \varepsilon_k \varphi_k + \lambda(\varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \varphi_k) + \lambda^2(\varepsilon_k \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \varphi_k) + \dots \qquad (14)$$

Aby byla rovnice (14) splněna pro všechna λ, musí se rovnat koeficienty u jednotlivých mocnin λ, takže musí platit

$$\mathcal{H}_0 \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \qquad (15a)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(1)} + W \varphi_k = \varepsilon_k \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \varphi_k \qquad (15b)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(2)} + W \psi_k^{(1)} = \varepsilon_k \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \varphi_k \qquad (15c)$$

Obecně pro řád $j \geqslant 1$ platí

$$\mathcal{H}_0 \psi_k^{(j)} + W \psi_k^{(j-1)} = \varepsilon_k \psi_k^{(j)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(j-1)} + \dots + E_k^{(j)} \varphi_k \qquad (15d)$$

Rovnice (15a) odpovídá neporušenému problému ($W \equiv 0$).
Korekce $\psi_k^{(i)}$ ($i=1,2,3,\dots$) můžeme opět rozložit podle vlastních funkcí operátoru $\mathcal{H}_0$ (tj. podle funkcí (4a))

$$\psi_k^{(1)} = \sum_m{}' c_{km}^{(1)} \varphi_m \qquad (16a)$$

$$\psi_k^{(2)} = \sum_m{}' c_{km}^{(2)} \varphi_m \qquad (16b)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

kde $'\sum$ značí, že se vynechává člen s $m=k$ (φ_k již v (11) je; počítáme "příměs" ostatních stavů k φ_k).

Dosazením (16a) do (15b) získáme (s využitím (15a))

$$\sum_m{}' c_{km}^{(1)} (\varepsilon_m - \varepsilon_k) \varphi_m - E_k^{(1)} \varphi_k = -W \varphi_k \qquad (17a)$$

Podobně (16b) dosazené do (15c) dá

$$\sum_m{}' c_{mk}^{(2)} (\varepsilon_m - \varepsilon_k) \varphi_m - E_k^{(2)} \varphi_k = - \mathcal{W} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} \qquad (17b)$$

Korekci 1.řádu k hladině ε_k (tj. $E_k^{(1)}$) dostaneme vynásobením (17a) funkcí φ_k^* a integrací přes celý definiční obor; užijeme-li ještě (6) a označení (8), dostaneme

$$\boxed{E_k^{(1)} = \langle k | \mathcal{W} | k \rangle} \qquad (18)$$

Korekční člen $E_k^{(1)}$ je tedy roven střední hodnotě $\mathcal{W}$ ve stavu φ_k.

Vynásobíme-li (17a) funkcí φ_m^* ($m \neq k$) a provedeme integraci, získáme koeficienty do rozvoje (16a)

$$\boxed{c_{km}^{(1)} = \frac{\langle m | \mathcal{W} | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_m}} \qquad (19)$$

Obdobným postupem z rovnic (17b) dostaneme pro korekci 2.řádu k energii

$$\boxed{E_k^{(2)} = \sum_m{}' \frac{\langle k | \mathcal{W} | m \rangle \langle m | \mathcal{W} | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} = \sum_m{}' \frac{|\langle k | \mathcal{W} | m \rangle|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_m}} \qquad (20)$$

Všimněte si, že korekční člen 2.řádu pro základní stav je vždy záporný, neboť pro všechna $m > k$ je $\varepsilon_k - \varepsilon_m < 0$.

Formuli pro $c_{km}^{(2)}$ (kterou je možné také získat z rovnic (17)) neuvádíme, neboť při praktických výpočtech se zpravidla omezujeme na výpočet energie v aproximaci 2.řádu a výpočet vlastních funkcí v přiblížení 1.řádu. To, že vlnovou funkci určujeme v aproximaci o jednotku nižší než energii, má dobrý důvod. Všimněte si, že korekce 1.řádu k energii je rovna střední hodnotě $\mathcal{W}$, počítané s vlnovými funkcemi φ (tj. s $\psi_k^{(o)}$). Z rovnic (17) je možné odvodit obecný závěr

$$E_k^{(j)} = \langle \varphi_k | \mathcal{W} | \psi_k^{(j-1)} \rangle = \int \varphi_k^* \mathcal{W} \psi_k^{(j-1)} \, d\tau \quad ; \qquad (21)$$

takže k výpočtu korekčního členu j-tého řádu pro energii potřebujeme znát vlnovou funkci v (j-1) aproximaci.

Za zaznamenání stojí i výsledek, který dostaneme z (21), jestliže obě strany vynásobíme λ^j a sečteme přes j od 1 do ∞ :

$$E_k = \varepsilon_k + \lambda \langle \varphi_k | \mathcal{W} | \psi_k \rangle \qquad (22)$$

Shrňme získané výsledky. Vlastní hodnoty hamiltoniánu (2) jsou v aproximaci 2.řádu rovny:

$$E_k = \varepsilon_k + \langle k|\mathcal{W}|k\rangle + \sum_{\substack{m \\ m\neq k}} \frac{|\langle k|\mathcal{W}|m\rangle|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \tag{23}$$

Vlastní funkce hamiltoniánu (2) v přiblížení 1.řádu jsou:

$$\psi_k = \varphi_k + \sum_{\substack{m \\ m\neq k}} \frac{\langle m|\mathcal{W}|k\rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \varphi_m \tag{24}$$

Užití teorie poruch je oprávněné jen v tom případě, že řady postupných aproximací (11) konvergují. K tomu je ale třeba, aby každá oprava byla ve srovnání s předešlou malá. Z uvedených vztahů (24),(25) (i z tvaru dalších členů poruchové řady) pak vyplývá, že poruchový počet můžeme použít, jestliže je splněna podmínka

$$|\langle m|\mathcal{W}|k\rangle| \ll |\varepsilon_k - \varepsilon_m| \tag{25}$$

pro všechna $m \neq k$. Vyjádřeno slovy: maticové prvky operátoru poruchy musí být mnohem menší než vzdálenosti mezi odpovídajícími energiovými hladinami neporušené soustavy.

1.2) Postup při výpočtu korekcí k degenerovaným hladinám

Projdete-li pozorně výpočty v předchozím odstavci zjistíte, že výsledné vzorce (23),(24) jsou použitelné, jestliže energiová hladina ε_k je nedegenerovaná. Degenerace ostatních hladin (pro $m\neq k$) není na závadu, pouze by bylo třeba sumace přes m ještě rozšířit o součty přes degenerované stavy: místo φ_m bychom měli φ_{mi} ($i=1,2,\ldots,g_m$, kde g_m je stupeň degenerace m-té hladiny ε_m), ve vzorcích by vystupovali maticové prvky

$$\langle mi|\mathcal{W}|k\rangle = \int \varphi_{mi}^{*}\, \mathcal{W}\, \varphi_k \, d\tau \tag{26}$$

a v (23) i (24) by se doplnily ještě sumy $\sum_{i=1}^{g_m}$.

Předpokládejme však, že hladina ε_k, k níž chceme počítat korekce, je f-násobně degenerovaná (pro přehlednost píšeme f místo g_k). Znamená to, že existuje f lineárně nezávislých stavů, reprezentovaných ortonormálními funkcemi

$$\varphi_{k1},\ \varphi_{k2},\ \cdots,\ \varphi_{kf} \tag{27}$$

a ve všech má soustava energii ε_k.

Výše uvedené vzorce pro nedegenerovanou hladinu jsou nepoužitelné především proto, že při jejich odvození jsme vycházeli z předpokladu o přechodu funkce φ_k vlivem poruchy $\mathcal{W}$ ve funkci ψ_k ; v nulté aproximaci platilo $\psi_k^{(o)} = \varphi_k$. V případě degenerované hladiny ε_k však může být $\psi_k^{(o)}$ nějakou lineární kombinací funkcí (27). Další důvod, proč jsou formule (23),(24) bezprostředně nepoužitelné, je následující. Protože počítáme vždy korekci pro určitý stav - řekněme φ_{kj} - objevily by se nám ve vzorcích (23),(24) maticové prvky (zobecnění (26))

$$\langle ki|\mathcal{W}|kj\rangle = \int \varphi_{ki}^{*}\,\mathcal{W}\,\varphi_{kj}\,d\tau \qquad (i\neq j) \tag{28}$$

Každý z těchto prvků by se kombinoval se jmenovatelem $\varepsilon_k - \varepsilon_k \equiv 0$ a jestliže by některé prvky (28) byly nenulové, odpovídající sčítanci by divergovaly. Poznatek, že hlavní potíž spočívá v nenulových maticových prvcích $\langle ki|\mathcal{W}|kj\rangle$ ukazuje také cestu k řešení.

Víme, že každá lineární kombinace funkcí (27) reprezentuje možný stav soustavy s energií ε_k. Jestliže tedy najdeme soubor f ortogonálních funkcí ϕ_{ki}

$$\phi_{ki} = \sum_{j=1}^{f} b_{kj}\,\varphi_{kj} \qquad \text{pro } i=1,2,\ldots,f \tag{29}$$

takových, že bude platit

$$\langle \phi_{ki}|\mathcal{W}|\phi_{kj}\rangle = \int \phi_{ki}^{*}\,\mathcal{W}\,\phi_{kj}\,d\tau = 0 \tag{30}$$

pro $i \neq j$, $i,j=1,2,\ldots,f$,
můžeme soubor $\phi_{k1}, \phi_{k2}, \ldots, \phi_{kf}$ užít místo souboru (27) a při výpočtu korekcí ke stavům s energií ε_k podle (23),(24) již nebudou vznikat obtíže.

Jestliže tedy chceme počítat poruchovým počtem opravy k degenerované hladině ε_k, musí být prvním krokem nalezení takových koeficientů b_{kj} do (29), aby funkce ϕ_{kj} splňovaly podmínky (30).

Abychom další formule zbytečně nekomplikovali mnoha indexy, nebudeme přechodně vypisovat index k (označuje jen, že se vše provádí pro degenerovanou hladinu ε_k).

Ukážeme, že splnění uvedeného úkolu, tj. nalezení koeficientů b_j ($j=1,\ldots,f$) do (29), tak aby platilo

$$\langle \phi_i|\mathcal{W}|\phi_j\rangle = 0 \text{ pro } i\neq j \text{ a } i,j=1,\ldots,f ,$$

vyžaduje nalezení vlastních vektorů a vlastních hodnot hermitovské matice

$$W = \begin{pmatrix} \langle 1|\mathcal{W}|1\rangle & \langle 1|\mathcal{W}|2\rangle & \dots & \langle 1|\mathcal{W}|f\rangle \\ \langle 2|\mathcal{W}|1\rangle & \langle 2|\mathcal{W}|2\rangle & \dots & \langle 2|\mathcal{W}|f\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle f|\mathcal{W}|1\rangle & \langle f|\mathcal{W}|2\rangle & \dots & \langle f|\mathcal{W}|f\rangle \end{pmatrix} \qquad (31)$$

kde $\langle i|\mathcal{W}|j\rangle$ je dáno (28).
Z lineární algebry je známo ([11,13,23]), že hermitovská matice dimenze f×f má f reálných vlastních hodnot; v našem případě je označíme(i u nich by měl být index k)

$$E_1 , E_2 , \dots , E_f \qquad (32)$$

K nim přísluší f vlastních vektorů

$$\vec{b}_1 , \vec{b}_2 , \dots , \vec{b}_f , \qquad (33)$$

které mohou být vždy vybrány tak, že jsou ortonormální a tedy platí

$$\langle b_q | b_p \rangle = \sum_{j=1}^{f} b^*_{qj} b_{pj} = \delta_{qp} \qquad (34)$$

kde p,q=1,2,...,f (druhý index u b rozlišuje f složek příslušného vektoru).
Protože jde o vlastní hodnoty a vektory matice W (31), platí

$$W \vec{b}_p = E_p \vec{b}_p \qquad (35a)$$

nebo ve složkách

$$\sum_{i=1}^{f} \langle j|\mathcal{W}|i\rangle b_{pi} = E_p b_{pj} \quad (j=1,2,\dots,f) \qquad (35b)$$

Vynásobíme-li (35b) zleva b^*_{qj} a sečteme přes j=1,2,...,f, dostaneme (za maticový prvek dosadíme vyjádření pomocí integrálu (28) a zaměníme integraci a sumaci)

$$\int \Big[\underbrace{\Big(\sum_{j=1}^{f} b^*_{qj} \varphi^*_j \Big)}_{= \phi^*_q \text{ (podle(29))}} \mathcal{W} \underbrace{\Big(\sum_{i=1}^{f} b_{pi} \varphi^*_i \Big)}_{= \phi_p} \Big] d\tau = E_p \underbrace{\sum_{j=1}^{f} b^*_{qj} b_{pj}}_{= \delta_{pq} \text{ (podle(34))}} ,$$

takže platí (doplníme-li opět index k, srov.(30))

$$\langle \phi_{kq} | \mathcal{W} | \phi_{kp} \rangle = E_{kp} \delta_{qp} \qquad (36)$$

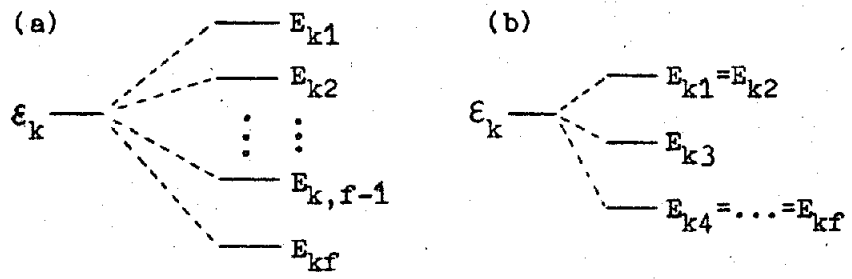
Získaný výsledek ukazuje, že nalezením vlastních vektorů a vlastních hodnot matice W (31) získáme:
a) koeficienty b_{kj} do rozvoje (29); pro funkci ϕ_{ki} to budou složky vlastního vektoru $\vec{b}_i$;

b) soubor vlastních hodnot (energií)

$$E_{k1}\ ,\ E_{k2}\ ,\ \ldots\ ,\ E_{kf}\ ,$$

které vlastně představují korekce 1.řádu k energii ε_k. Ověříte to tak, že(ve shodě s původním záměrem) použijete funkce $\phi_{k1}\ ,\ldots,\ \phi_{kf}$ místo funkcí (27) a budete počítat korekce ze vzorců (23),(24); korekce 1.řádu k energii ε_k pak jsou právě $\langle\phi_{ki}|\mathcal{W}|\phi_{ki}\rangle$, vyjádřené vztahy (36).

Právě popsanou procedurou jsme tedy nejen odstranili obtíže spojené s použitím formulí (23),(24) na degenerované hladiny, ale současně jsme i našli korekce 1.řádu k energii. Proto také již v tomto kroku dojde zpravidla k částečnému nebo i úplnému sejmutí degenerace vlivem poruchového členu (obr.43).



Obr.43
Vlivem poruchy $\mathcal{W}$ se může z původně f-násobně degenerované hladiny ε_k sejmout(a) úplně nebo (b) částečně degenerace (schematické znázornění).

Z předchozích kapitol již víme, že degenerace (vyjma náhodnou) je důsledkem symetrie studovaného systému. Tato symetrie se projeví v tom, že hamiltonián soustavy je invariantní vzhledem k operacím symetrie soustavy (tj. nemění se,jestliže provedeme transformaci souřadnic odpovídající provedení operace symetrie,která převádí soustavu v sebe). Jestliže systém s hamiltoniánem $\mathcal{H}_o$ měl určitou symetrii, potom systém s hamiltoniánem $\mathcal{H}=\mathcal{H}_o+\mathcal{W}$ může mít symetrii stejnou nebo nižší; rozhodující je symetrie poruchového členu $\mathcal{W}$. Hamiltonián $\mathcal{H}$ je totiž invariantní pouze k těm operacím symetrie, k nimž je invariantní jak $\mathcal{H}_o$ tak $\mathcal{W}$.

Ke snímání degenerace dochází proto, že poruchový člen má zpravidla nižší symetrii než $\mathcal{H}_o$ (např. $\mathcal{H}_o$ v případě elektronu v atomu má nejvyšší, tj.sférickou, symetrii a $\mathcal{W}$ je nějaké dodatečné pole, které již kulovou symetrii nemá). Rozhodnout na kolik hladin se degenerovaná hladina rozštěpí (a jakou symetrii budou mít odpovídající vlnové funkce ϕ_{ki}) je možné bez provádění konkrétních výpočtů, v podstatě pouze na základě znalostí grup symetrie operátorů $\mathcal{H}_o$, $\mathcal{W}$ (grupa symetrie operátoru je množina všech operací symetrie k nimž je operátor invariantní);je k tomu ovšem třeba znalost základních vět z teorie grup. Elementární úvod do této problematiky je v [9] , skutečné příklady užití najdete např. v[10].

1.3) Poznámka o téměř degenerovaných hladinách

Často se stává, že v energiovém spektru studované soustavy jsou dvě (případně i více) hladiny - řekněme ε_k, ε_m - blízko sebe a ostatní jsou od nich dosti vzdálené. Přímá aplikace vzorců (23),(24) na tyto hladiny, i když nejsou degenerované, není obykle možná; rozdíl $\varepsilon_k - \varepsilon_m$, který by se objevil v některých jmenovatelích vzorců (23),(24), je malý a odpovídající členy by byly proto velké. Jinými slovy: není splněna podmínka (25) pro užití poruchového počtu. Postup, který se v tomto případě volí, je blízký tomu, který jsme právě užili na degenerovanou hladinu. Nebudeme ho zde uvádět i proto, že jsme mu již vlastně věnovali odst.V.2 v I.dílu skripta.

První krok spočívá v tom, že se vyřeší přesně vliv $\mathcal{W}$ na blízké hladiny za předpokladu, že jsou to jediné hladiny energiového spektra (zanedbá se interakce s ostatními stavy); právě toto jsme dělali ve zmíněném odst.V.2.

V druhém kroku pak již můžeme, opět bez problémů, použít standardní poruchový počet, neboť v řadách (23),(24) se již nebudou objevovat (ze stejných důvodů jako u degenerované hladiny) velké členy; místo vlnových funkcí φ_k , φ_m budeme totiž pracovat s funkcemi (V.56).

1.4) Příklady použití poruchového počtu

1.4.1) Anharmonický lineární oscilátor

Potenciální energie harmonického oscilátoru je dána výrazem (VII.6): $V = kx^2/2$. V odst.VII.5 jsme viděli, že tuto potenciální energii často dostáváme jako 1.aproximaci, jestliže funkci V(x) rozvineme v Taylorovu řadu okolo rovnovážné polohy a ukončíme ji kvadratickým členem (srov.(VII.87)). Jsou-li výchylky z rovnovážné polohy větší (např. při vyšších teplotách), začnou se výrazněji uplatňovat další, tzv. anharmonické, členy Taylorova rozvoje.

Předpokládejme, že jako další (poruchový) člen vezmeme člen úměrný x^3. Přejdeme-li opět k proměnným $\mathcal{X}$, $\mathcal{P}$ a za $\mathcal{H}_0$ vezmeme hamiltonián (VII.10a), tj.

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2}\left(\mathcal{P}^2 + \mathcal{X}^2\right) , \tag{37a}$$

bude poruchový operátor

$$\mathcal{W} = \lambda \mathcal{X}^3 \tag{37b}$$

kde $\lambda \ll 1$ je bezrozměrný parametr.

Dříve, než začneme mechanicky aplikovat vzorce poruchového počtu, musíme si ověřit, zda jsou splněny všechny předpoklady, které jsme při jejich odvození udělali.

Na potenciálu $X^2/2$ s poruchou (37b) si můžeme ukázat, že pouhý požadavek aby porucha byla malá, nemusí být postačující.

Pro $\lambda = 0$ má hamiltonián (37a) diskrétní energiové spektrum

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad , \; n = 0,1,2,... \tag{38}$$

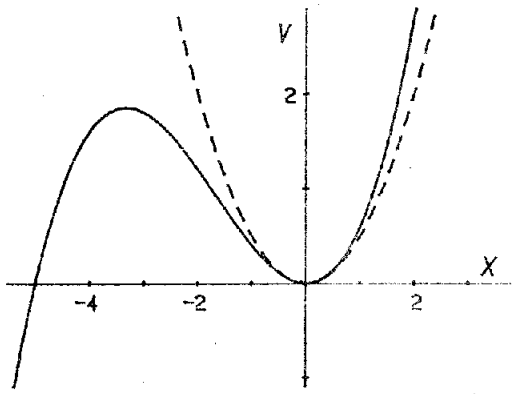
Dá se ukázat, že platí

$$\lambda |\langle k | X^3 | m \rangle| \ll |\varepsilon_k - \varepsilon_m| = |k - m| \quad , \tag{39}$$

takže podmínka (25) je pro $\lambda \ll 1$ vždy splněna a použití poruchového počtu by zdánlivě nemělo nic bránit. Obezřetnosti při jeho aplikaci je však třeba proto, že pro $\lambda \neq 0$ má hamiltonián s potenciální energií

$$V = X^2/2 + \lambda X^3$$

spojitou část energiového spektra. Pro dostatečně velké záporné hodnoty proměnné X je totiž potenciální energie menší než celková energie částice (obr.44). Vlnové funkce a energie získané poruchovým počtem pak popisují vlastně nestacionární stavy. Částice totiž může projít potenciálovým valem a postupovat do $-\infty$. Pro malá λ je však tento proces málo pravděpodobný (bariéra je vysoká a pro stavy s malými kvantovými čísly n je značně široká) a proto budou řešení získaná metodou teorie poruch prakticky shodná se stacionárními stavy; v těchto případech se zpravidla mluví o kvazistacionárních stavech.



Obr.44
Potenciální energie
$V = \frac{1}{2} X^2 + \lambda X^3$ pro $\lambda = 0.1$
Diskrétní energiové spektrum má částice vždy, když $V(X) > E$ pro $X \to \pm\infty$, což v našem případě není pro $X \to -\infty$ splněno. Čárkovaně je vyznačen neporušený potenciál.

Vzorce poruchového počtu jsme odvodili v souřadnicové reprezentaci. Je samozřejmě možné postupovat při odvozování naprosto stejně a neodvolávat se přitom na žádnou konkrétní reprezentaci; vše se prostě provádí v Diracově vektorové symbolice. Výsledek, který tak získáme, je, vzhledem k označení které jsme užili pro maticové elementy, shodný s formulemi (23),(24). Využijeme toho a provedeme řešení naší úlohy v reprezentaci kreačních a anihilačních operátorů s níž jsme se seznámili v kap.VII. Uvidíme, že je to elegantní algebraická cesta, která dovoluje snadno nalézt potřebné maticové prvky (podrobné řešení v souřadnicové reprezentaci najdete např. v I.dílu[5]).

Podle (VII.34) je operátor souřadnice χ vyjádřen takto:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ + \hat{a})$$

takže poruchový člen $\mathcal{W}$ je v této reprezentaci vyjádřen operátorem

$$\mathcal{W} = \frac{\lambda}{2^{3/2}} (\hat{a}^+ + \hat{a})^3 \qquad (40a)$$

S použitím komutační relace (VII.33) a definice operátoru $\hat{n}$ podle (VII.32), můžeme (40a) snadno upravit na tvar

$$\mathcal{W} = \frac{\lambda}{2^{3/2}} \left[\hat{a}^{+3} + \hat{a}^3 + 3\,\hat{n}\hat{a}^+ + 3\,(\hat{n}+1)\hat{a} \right] \qquad (40b)$$

Označíme-li $|m\rangle$ ket-vektor příslušející stavu s vlastní hodnotou ε_m (v souřadnicové reprezentaci je $|m\rangle \equiv \varphi_m$), potom obecný maticový prvek $\langle k|\mathcal{W}|m\rangle$ je součtem 4 členů (maticových prvků):

$$\langle k|\mathcal{W}|m\rangle = \lambda\, 2^{-3/2} \left[\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle + \langle k|\hat{a}^3|m\rangle + \right.$$
$$\left. + 3\,\langle k|\hat{n}\hat{a}|m\rangle + 3\,\langle k|(\hat{n}+1)\hat{a}|m\rangle \right] \qquad (41)$$

Pro výpočet jednotlivých členů je třeba si uvědomit, že <u>vlastní vektory</u> $\mathcal{H}_0$ <u>jsou ortonormální</u>, tzn, že platí

$$\langle k|m\rangle = \delta_{km} \qquad (42)$$

Vezměme např. první z maticových prvků v (41), tj. $\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle$.
Podle definice působení operátorů $\hat{a}^+, \hat{a}$ (VII.48) je

$$\hat{a}^{+3}|m\rangle \equiv \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a}^+|m\rangle = \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)}\;|m+3\rangle \quad ,$$

takže (maticový prvek je skalárním součinem $|k\rangle$ s $(\hat{a}^{+3}|m\rangle)$)

$$\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle = \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)}\;\langle k|m+3\rangle \quad .$$

Vzhledem k platnosti (42) <u>bude</u> tedy <u>nenulový pouze ten maticový prvek</u> $\langle k|\hat{a}^{+3}|m\rangle$, <u>v němž je $k=m+3$</u> . V tomto případě dostaneme

$$\langle m+3|\hat{a}^{+3}|m\rangle = \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)} \qquad (43a)$$

Stejnou úvahou získáme <u>nenulové maticové prvky pro zbývající tři sčítance</u> v (41) :

$$\langle m-3|\hat{a}^3|m\rangle = \sqrt{m(m-1)(m-2)} \qquad (43b)$$

$$\langle m+1|\hat{n}\hat{a}^+|m\rangle = (m+1)^{3/2} \qquad (43c)$$

(neboť $\hat{a}^+|m\rangle = \sqrt{m+1}\,|m+1\rangle$, $\hat{n}|m+1\rangle = (m+1)|m+1\rangle$)

$$\langle m-1|(\hat{n}+1)\hat{a}|m\rangle = m^{3/2} \qquad (43d)$$

Nyní můžeme <u>přistoupit k výpočtu korekčních členů pro vlastní hodnotu</u> ε_k. Protože všechny diagonální prvky $\langle k|\mathcal{W}|k\rangle$ jsou rovny nule, je i <u>korekce 1.řádu rovna nule</u>. Čtyři nenulové maticové prvky (43) se uplatní až při výpočtu korekce 2.řádu. Ze sumy přes všechna $m \neq k$ zůstanou jen 4 členy s nenulovými maticovými prvky (43).

Jednoduchý (ale pozorný) výpočet dá pro energii E_k v aproximaci 2.řádu (přejdeme od ε_k k $E_k=\hbar\omega\varepsilon_k$;viz (VII.23))

$$E_k = \left(k+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{15}{4}\lambda^2\left(k+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega - \frac{7}{16}\lambda^2\hbar\omega \tag{44}$$

Porucha $\mathcal{W}$ se tedy projeví snížením energiových hladin (bez ohledu na znaménko λ), přičemž tento pokles poroste s k. Energiové hladiny proto už nebudou ekvidistantně vzdálené, ale s rostoucím k se budou k sobě přibližovat; platí totiž

$$E_k - E_{k-1} = \hbar\omega\left[1 - \frac{15}{2}\lambda^2 k\right] \tag{45}$$

Korigovaný stavový vektor v aproximaci 1.řádu dostaneme dosazením maticových prvků((41)+(43)) do vzorce (24):

$$\psi_k = |k\rangle - 3\lambda\left(\frac{k+1}{2}\right)^{3/2}|k+1\rangle + 3\lambda\left(\frac{k}{2}\right)^{3/2}|k-1\rangle -$$

$$- \frac{\lambda}{3}\left[\frac{(k+3)(k+2)(k+1)}{8}\right]^{1/2}|k+3\rangle +$$

$$+ \frac{\lambda}{3}\left[\frac{k(k-1)(k-2)}{8}\right]^{1/2}|k-3\rangle \tag{46}$$

1.4.2) Atom vodíku v homogenním elektrickém poli. Starkův jev

Energiové hladiny elektronu, který se nachází pouze v elektrostatickém poli protonu, jsou (IX.44)

$$\varepsilon_n = -E_I\frac{1}{n^2} \quad (n=1,2,3,\ldots) \tag{47}$$

Pro $n\geqslant 2$ jsou hladiny n^2-násobně degenerované (neuvažujeme-li spin).

Mějme nyní vodíkový atom vložený do homogenního elektrického pole s intenzitou $\vec{\mathcal{E}}$ ve směru osy z. Protože elektrické pole nemění stav spinu, nebudeme explicitně spinovou proměnnou σ a spinové kvantové číslo m_s uvažovat. K hamiltoniánu $\mathcal{H}_0$ pro izolovaný atom vodíku musíme dodat člen, který vyjadřuje interakční energii dipólového momentu atomu $\vec{d} = -e\vec{r}$ s polem $\vec{\mathcal{E}}=(0,0,\mathcal{E})$:

$$\mathcal{W} = -\vec{d}.\vec{\mathcal{E}} = e\vec{r}.\vec{\mathcal{E}} = e\mathcal{E}z \tag{48}$$

I pro velmi silná pole $\mathcal{E}$ bude energie (48) mnohem menší než energie(47). Vezměme např. $\mathcal{E} = 10^6\ \mathrm{Vcm}^{-1}$; potom

$$|e\mathcal{E}z| \approx e\mathcal{E}a_0 \approx e.10^6\mathrm{Vcm}^{-1}.0{,}5.10^{-8}\mathrm{cm} = 0{,}05\ \mathrm{eV},$$

což je energie mnohem menší než ionizační energie E_I=13,6 eV. Je proto možné chápat $\mathcal{W}$ jako poruchu a užít poruchový počet.

Energiová hladina pro n=1 (stav 1s)

Korekce 1.řádu je

$$\langle 1s|\mathcal{W}|1s\rangle = e\mathcal{E}\langle 1s|z|1s\rangle \qquad (49)$$

Na základě jednoduché úvahy můžeme bez počítání dospět k závěru, že maticový prvek (49) je roven nule: stav 1s je sféricky symetrický, takže elektron může být se stejnou pravděpodobností v bodech se souřadnicí z a -z. Maticový element (49) však vyjadřuje též střední hodnotu velkého počtu měření souřadnice z ve stavu 1s (viz (IV.113)), která musí být z uvedeného důvodu rovna nule. Neobjeví se proto žádný efekt úměrný $\mathcal{E}$.

Korekce 2.řádu je podle (20)

$$E_1^{(2)} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{\substack{n,l,m \\ n\neq 1}} \frac{|\langle 1,0,0|z|n,l,m\rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n} \qquad (50)$$

Nebudeme ji explicitně počítat, je však jasné, že bude od nuly různá, neboť mezi stavy $|n,l,m\rangle$ existují takové, které mají opačnou paritu než stav $|1,0,0\rangle$, takže příslušný maticový prvek bude nenulový. Protože $\varepsilon_1 - \varepsilon_n < 0$ pro $n \geq 2$, bude korekce (50) záporná a základní stav 1s se v poruchovém poli (48) sníží.

Energiová hladina pro n = 2

je 4-násobně degenerovaná. Patří k ní stavy

$$\psi_{2,0,0}\ ,\ \psi_{2,1,1}\ ,\ \psi_{2,1,-1}\ ,\ \psi_{2,1,0}\ ,\ \text{které označíme}$$
$$|2s_0\rangle\ ,\ |2p_1\rangle\ ,\ |2p_{-1}\rangle\ ,\ |2p_0\rangle \qquad (51)$$

Protože jde o degenerovanou hladinu, musíme postupovat podle odst.1.2, tzn. nejprve najít vlastní vektory a vlastní hodnoty matice (31). V našem případě je to matice 4×4 s maticovými prvky poruchy (48) mezi stavy (51). Většina těchto maticových elementů je rovna nule. Týká se to především těch prvků, v nichž vystupují vlnové funkce pro různé vlastní hodnoty $\mathcal{L}_z$ (s různými kvantovými čísly m). Je tomu tak proto, že $e\mathcal{E}z$ komutuje s operátorem $\mathcal{L}_z$ (platí $[z, \mathcal{L}_z] = 0$); potom totiž můžeme např. psát

$$0 = \langle 2p_{-1}|[e\mathcal{E}z, \mathcal{L}_z]|2p_1\rangle = \langle 2p_{-1}|e\mathcal{E}z(\underbrace{\mathcal{L}_z|2p_1\rangle}_{=\hbar|2p_1\rangle}) - (\underbrace{\langle 2p_{-1}|\mathcal{L}_z}_{=-\hbar\langle 2p_{-1}|})e\mathcal{E}z|2p_1\rangle =$$

$$= 2\hbar\langle 2p_{-1}|e\mathcal{E}z|2p_1\rangle\ ,\ \text{takže}$$

$$\langle 2p_{-1}|e\mathcal{E}z|2p_1\rangle = 0 \qquad (52)$$

Výsledek je konkrétním případem obecného pravidla: jestliže operátor $\mathcal{W}$ komutuje s nějakým integrálem pohybu $\mathcal{A}$ hamiltoniánu $\mathcal{H}_0$, jsou maticové prvky $\mathcal{W}$ mezi různými vlastními stavy operátoru $\mathcal{A}$ rovny nule.

Závěr k němuž jsme právě došli, spolu s dřívějším poznatkem, že všechny diagonální prvky jsou rovny nule (viz úvahu za (49)), znamená, že v matici (31) zůstanou jen 2 nenulové maticové prvky:

$$\langle 2s_0 | e\mathcal{E} z | 2p_0 \rangle \quad , \quad \langle 2p_0 | e\mathcal{E} z | 2s_0 \rangle \tag{53}$$

Protože jsou hermitovsky sdružené, stačí vypočítat pouze jeden z nich:

$$\langle 2s_0 | e\mathcal{E} z | 2p_0 \rangle =$$

$$= e\mathcal{E} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \; \psi^*_{200}(r,\theta,\varphi)\, r\cos\theta\, \psi_{210}(r,\theta,\varphi)\, r^2 \sin\theta =$$

$$= \frac{e\mathcal{E}}{16\pi a_0^4} \int_0^\infty \exp(-r/a_0)\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r^4\, dr \times \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta \times \int_0^{2\pi} d\varphi$$

V integrálu přes r provedeme substituci $t = r/a_0$:

$$\int_0^\infty \exp(-r/a_0)\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r^4\, dr = a_0^5 \int_0^\infty e^{-t}\left(1 - \frac{t}{2}\right) t^4\, dt$$

Protože platí $\int_0^\infty e^{-x} x^n\, dx = n! \quad (n > 0)$

je tento integrál roven $-36a_0^5$.

Dále je $\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta = \int_{-1}^1 t^2\, dt = \frac{2}{3}$ a $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$.

Celkem tedy

$$\langle 2s_0 | e\mathcal{E} z | 2p_0 \rangle = \langle 2p_0 | e\mathcal{E} z | 2s_0 \rangle = -3e\mathcal{E} a_0 \tag{54}$$

a matice (31) je

$$W = \begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \tag{55}$$

takže stačí najít vlastní vektory a vlastní hodnoty vyznačené submatice dimenze 2×2.

Vlastní hodnoty jsou kořeny charakteristické rovnice

$$\begin{vmatrix} -E & -3e\mathcal{E}a_0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & -E \end{vmatrix} = 0 \tag{56}$$

takže (srov.(32))

$$E_1 = -3e\mathcal{E}a_0 \quad , \quad E_2 = +3e\mathcal{E}a_0 \tag{57}$$

Odpovídající ortonormální vlastní vektory $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ (33) můžeme vybrat takto

$$\vec{b}_1 = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} , \quad b_2 = 2^{-1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{58}$$

Potom stav, kterému v nulté aproximaci přísluší vlnová funkce

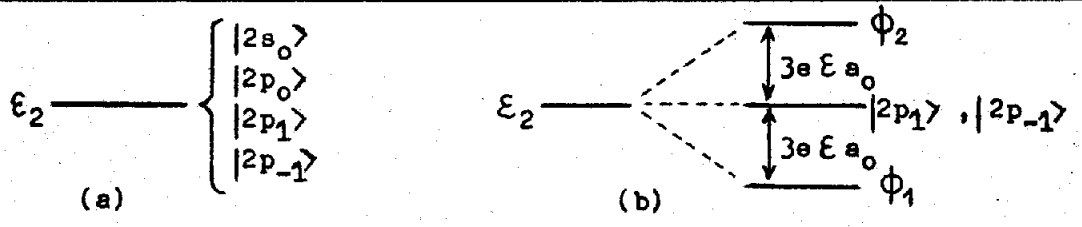
$$\phi_1 = 2^{-1/2} \left(|2s_0\rangle + |2p_0\rangle \right) \tag{59a}$$

bude mít v aproximaci 1.řádu posunutu energii o $-3e\mathcal{E}a_0$ a stav s vlnovou funkcí

$$\phi_2 = 2^{-1/2} \left(|2s_0\rangle - |2p_0\rangle \right) \tag{59b}$$

bude mít energii posunutu o $+3e\mathcal{E}a_0$.

Degenerace hladiny ε_2 se tedy sejme jen částečně, zůstane ještě nezměněný dvojnásobně degenerovaný stav (obr.45).



Obr.45
Vliv homogenního elektrického pole na vodíkovou hladinu ε_2:
(a) bez pole , (b) v poli $\mathcal{E}$.

Rozštěpení hladiny ε_2 se projeví v optickém spektru tak, že místo jediné čáry, odpovídající přechodu z hladiny ε_2 na ε_1, se objeví 3 čáry, které přísluší přechodům z třech hladin v obr.45b na hladinu ε_1 .
Rozštěpení spektrálních čar vlivem elektrického pole se nazývá Starkův jev. Za povšimnutí ještě stojí, že zatímco pro nedegenerovaný stav 1s neexistoval Starkův jev úměrný $\mathcal{E}$ (korekce 1.řádu byly nulové), pro degenerované hladiny se objeví.

2. Variační metoda

Variační metoda, kterou si nyní popíšeme, má široké použití zejména v kvantové teorii atomů a molekul. Není to metoda poruchová, takže nevyžaduje dělení hamiltoniánu na $\mathcal{H}_0$ a malou dodatečnou energii $\mathcal{W}$; zato však, jak uvidíme, její úspěšné a efektivní využití vyžaduje trochu fyzikální intuice a zkušenosti při odhadu vlnové funkce, která má být řešením studované stacionární Schrödingerovy rovnice. Nejčastěji se užívá pro nalezení přibližné energie a vlnové funkce základního stavu soustavy, je však možné ji snadno rozšířit i na excitované stavy.