

Rachunek zaburzeń

Rachunek zaburzeń jest podstawową metodą znajdowania przybliżonych rozwiązań różnego rodzaju równań występujących w fizyce. Tutaj zostanie przedstawiony rachunek zaburzeń w zastosowaniu do równania Schrödingera bez czasu. Ograniczymy się przy tym do tzw. najniższego rzędu rachunku. Zaczniemy od rachunku zaburzeń dla stanów niezdegenerowanych.

Rachunek zaburzeń dla stanów niezdegenerowanych

Poszukujemy rozwiązania równania

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

tzn. szukamy funkcji własnych φ i wartości własnych E hamiltonianu \hat{H} . Metoda zaburzeń zakłada, że znamy ściśle rozwiązania równania o zbliżonym hamiltonianie tzn.

$$\hat{H}_{(0)}\varphi_{(0)} = E_{(0)}\varphi_{(0)}.$$

Hamiltonian \hat{H} , poszukiwane funkcje własne φ i wartości E własne przedstawiamy w postaci

$$\hat{H} = \hat{H}_{(0)} + \hat{H}_{(1)}, \quad \varphi = \varphi_{(0)} + \varphi_{(1)}, \quad E = E_{(0)} + E_{(1)}$$

i zakładamy, że $\hat{H}_{(1)}$ jest dużo mniejsze niż $\hat{H}_{(0)}$, $\varphi_{(1)}$ jest dużo mniejsze niż $\varphi_{(0)}$ oraz $E_{(1)}$ jest dużo mniejsze od $E_{(0)}$ tzn. $|\hat{H}_{(1)}| \ll |\hat{H}_{(0)}|$ ^{*)}, $|\varphi_{(1)}| \ll |\varphi_{(0)}|$ oraz $|E_{(1)}| \ll |E_{(0)}|$. Wielkości $\hat{H}_{(0)}$, $\varphi_{(0)}$, $E_{(0)}$ nazywamy niezaburzonymi, zaś $\hat{H}_{(1)}$, $\varphi_{(1)}$, $E_{(1)}$ zaburzeniami lub poprawkami do wielkości niezaburzonych.

Równanie, które chcemy rozwiązać, przyjmuje postać

$$(\hat{H}_{(0)} + \hat{H}_{(1)})(\varphi_{(0)} + \varphi_{(1)}) = (E_{(0)} + E_{(1)})(\varphi_{(0)} + \varphi_{(1)}),$$

więc

$$\hat{H}_{(0)}\varphi_{(0)} + \hat{H}_{(0)}\varphi_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)} + \hat{H}_{(1)}\varphi_{(1)} = E_{(0)}\varphi_{(0)} + E_{(0)}\varphi_{(1)} + E_{(1)}\varphi_{(0)} + E_{(1)}\varphi_{(1)}.$$

^{*)} Ponieważ $\hat{H}_{(1)}$ i $\hat{H}_{(0)}$ są operatorami, więc sens relacji $|\hat{H}_{(1)}| \ll |\hat{H}_{(0)}|$ należy doprecyzować. W rozważanym przypadku można zażądać, aby $|\langle \varphi, \hat{H}_{(1)} \varphi \rangle| \ll |\langle \varphi, \hat{H}_{(0)} \varphi \rangle|$ dla dowolnych funkcji φ .

Wykład XII cd.

Mechanika kwantowa

Ponieważ zachodzi $\hat{H}_{(0)}\varphi_{(0)} = E_{(0)}\varphi_{(0)}$, więc człony $\hat{H}_{(0)}\varphi_{(0)}$, $E_{(0)}\varphi_{(0)}$ wzajemnie się kasują, zaś człony $\hat{H}_{(1)}\varphi_{(1)}$ i $E_{(1)}\varphi_{(1)}$ są „kwadratowo” małe i możemy je pominąć. Mamy zatem

$$\hat{H}_{(0)}\varphi_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)} = E_{(0)}\varphi_{(1)} + E_{(1)}\varphi_{(0)},$$

Funkcje tworzące lewą i prawą stronę równania mnożymy teraz skalarnie przez funkcję $\varphi_{(0)}$ i dostajemy

$$(\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)}) = (\varphi_{(0)}, E_{(0)}\varphi_{(1)} + E_{(1)}\varphi_{(0)}).$$

Pamiętając, że iloczyn skalarny jest liniowy w drugim argumencie mamy

$$(\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi_{(1)}) + (\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)}) = (\varphi_{(0)}, E_{(0)}\varphi_{(1)}) + (\varphi_{(0)}, E_{(1)}\varphi_{(0)}).$$

Prawą stronę równania zapisujemy jako

$$(\varphi_{(0)}, E_{(0)}\varphi_{(1)}) + (\varphi_{(0)}, E_{(1)}\varphi_{(0)}) = E_{(0)}(\varphi_{(0)}, \varphi_{(1)}) + E_{(1)}(\varphi_{(0)}, \varphi_{(0)}).$$

Ponieważ operator $\hat{H}_{(0)}$ jest hermitowski, więc

$$(\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi_{(1)}) = (\hat{H}_{(0)}\varphi_{(0)}, \varphi_{(1)}) = (E_{(0)}\varphi_{(0)}, \varphi_{(1)}) = E_{(0)}(\varphi_{(0)}, \varphi_{(1)}).$$

Uwzględniając jeszcze, że funkcje falowe są unormowane, czyli $(\varphi_{(0)}, \varphi_{(0)}) = 1$, otrzymujemy

$$E_{(0)}(\varphi_{(0)}, \varphi_{(1)}) + (\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)}) = E_{(0)}(\varphi_{(0)}, \varphi_{(1)}) + E_{(1)},$$

co ostatecznie daje poprawkę do energii niezaburzonej

$$E_{(1)} = (\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)})$$

Wyznamy teraz poprawkę $\varphi_{(1)}$ do niezaburzonej funkcji falowej $\varphi_{(0)}$. W tym celu rozłożymy $\varphi_{(1)}$ w ortonormalnej bazie tworzonej przez funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu $\hat{H}_{(0)}$, które oznaczymy jako $\{u_1, u_2, u_3, \dots\}$. Funkcja $\varphi_{(0)}$, jako funkcja własna $\hat{H}_{(0)}$, też należy do tego zbioru. Przyjmujemy, że $\varphi_{(0)} = u_n$. A zatem $\varphi_{(1)} = \sum_{k, k \neq n} a_k u_k$, a_k są współczynnikami liczbowymi. W sumie po k wykluczyliśmy n -ty wyraz, gdyż jest nim funkcja $\varphi_{(0)} = u_n$. Wyznaczenie funkcji $\varphi_{(1)}$ polega na znalezieniu współczynników a_k .

Wykład XII cd.

Mechanika kwantowa

Punktem wyjścia jest uprzednio wyprowadzone równanie

$$\hat{H}_{(0)}\varphi_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\varphi_{(0)} = E_{(0)}\varphi_{(1)} + E_{(1)}\varphi_{(0)},$$

które teraz zapiszemy w postaci

$$\sum_{k,k \neq n} a_k \hat{H}_{(0)}u_k + \hat{H}_{(1)}u_n = E_{(0)} \sum_{k,k \neq n} a_k u_k + E_{(1)}u_n$$

Funkcje tworzące lewą i prawą stronę równania mnożymy skalarnie przez funkcję u_j przy czym $j \neq n$. Dostajemy wtedy

$$\left(u_j, \sum_{k,k \neq n} a_k \hat{H}_{(0)}u_k + \hat{H}_{(1)}u_n \right) = \left(u_j, E_{(0)} \sum_{k,k \neq n} a_k u_k + E_{(1)}u_n \right).$$

Korzystając z liniowości iloczynu skalarnego w drugim argumencie mamy

$$\sum_{k,k \neq n} a_k (u_j, \hat{H}_{(0)}u_k) + (u_j, \hat{H}_{(1)}u_n) = E_{(0)} \sum_{k,k \neq n} a_k (u_j, u_k) + E_{(1)}(u_j, u_n).$$

Uwzględniamy teraz fakt, że funkcje $\{u_1, u_2, u_3, \dots\}$ są funkcjami własnymi hamiltonianu $\hat{H}_{(0)}$ tzn. $\hat{H}_{(0)}u_k = E_k u_k$ znajdujemy

$$\sum_{k,k \neq n} a_k E_k (u_j, u_k) + (u_j, \hat{H}_{(1)}u_n) = E_{(0)} \sum_{k,k \neq n} a_k (u_j, u_k) + E_{(1)}(u_j, u_n).$$

Pamiętając o ortonormalności bazy $\{u_1, u_2, u_3, \dots\}$, czyli własności $(u_i, u_j) = \delta^{ij}$, otrzymujemy

$$\sum_{k,k \neq n} a_k E_k \delta^{jk} + (u_j, \hat{H}_{(1)}u_n) = E_{(0)} \sum_{k,k \neq n} a_k \delta^{jk},$$

$$a_j E_j + (u_j, \hat{H}_{(1)}u_n) = E_{(0)} a_j,$$

co, po uwzględnieniu, że $E_{(0)} = E_n$ daje ostateczny wzór na współczynniki

$$a_j = \frac{(u_j, \hat{H}_{(1)}u_n)}{E_n - E_j}$$

Poprawiona funkcja falowa przyjmuje więc postać

$$\varphi = \varphi_{(0)} + \varphi_{(1)} = u_n + \sum_{k,k \neq n} \frac{(u_k, \hat{H}_{(1)}u_n)}{E_n - E_k} u_k.$$

Zaburzenia stanu podstawowego atomu wodoru

Stan podstawowy atomu wodoru jest niezdegenerowany, więc możemy zastosować przedstawiony formalizm do obliczenia zaburzeń tego stanu.

Efekt skończonych rozmiarów jądra

Ponieważ proton nie jest obiektem punktowym potencjał oddziaływania między elektronem a protonem nie jest dokładnie coulombowski na odległościach rzędu promienia protonu $R \approx 10^{-13}$ cm. Jeśli proton potraktujemy jako jednorodnie naładowaną kulę o promieniu R , energia potencjalna oddziaływania równa jest

$$V(r) = -e^2 \begin{cases} \frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3}, & r < R \\ \frac{1}{r}, & r \geq R \end{cases}$$

Ponieważ hamiltonian problemu, który chcemy rozwiązać równy jest

$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$, zaś hamiltonian problemu, który rozwiązany jest ściśle wynosi

$\hat{H}_{(0)} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$, więc hamiltonian zaburzający równy jest $\hat{H}_{(1)} = \hat{H} - \hat{H}_{(0)} = V(r) + \frac{e^2}{r}$

$$\hat{H}_{(1)} = -e^2 \begin{cases} \frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} - \frac{1}{r}, & r < R \\ 0, & r \geq R \end{cases}$$

Funkcja falowa stanu podstawowego równa jest $\varphi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$, więc

poprawka do energii tego stanu wynosi

$$E_{(1)} = \left(\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(1)} \varphi_{(0)} \right) = \int d^3r \varphi_{100}^*(\vec{r}) \hat{H}_{(1)} \varphi_{100}(\vec{r}) = -\frac{4e^2}{a_B^3} \int_0^R dr r^2 e^{-r/a_B} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} - \frac{1}{r} \right)$$

Ponieważ $R \ll a_B$, więc możemy przybliżyć $e^{-2r/a_B} \approx 1$ i dostajemy

$$E_{(1)} = -\frac{4e^2}{a_B^3} \int_0^R dr r^2 \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2e^2 R^2}{5a_B^3}$$

Pamiętając, że $a_B \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ oraz $E_{(0)} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = -\frac{e^2}{2a_B}$ mamy

$$E = E_{(0)} + E_{(1)} = E_{(0)} \left(1 - \frac{4R^2}{5a_B^2} \right)$$

Efekt Zeemana¹

Efekt Zeemana polega na przesuwaniu się poziomów atomu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Przyjmijmy, że pole to jest jednorodne w całej przestrzeni. Klasyczna energia oddziaływania układu o momencie magnetycznym $\vec{\mu}$ z polem magnetycznym \vec{B} równa jest $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, moment zaś magnetyczny elektronu $-e$, masie m_e i momencie pędu \vec{L} wynosi $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e c} \vec{L}$.

Jeśli jako układ niezaburzony traktujemy atom wodoru w nieobecności pola, hamiltonian zaburzający równy jest $\hat{H}_{(1)} = \frac{e}{2m_e c} \vec{B} \cdot \hat{L}$. Przyjmując, że pole jest skierowane wzdłuż osi z , tzn. $\vec{B} = (0, 0, B)$, mamy

$$\hat{H}_{(1)} = \frac{eB}{2m_e c} \hat{L}_z.$$

Ponieważ moment pędu w stanie podstawowym jest zerowy i co za tym idzie $(\varphi_{100}, \hat{L}_z \varphi_{100}) = 0$, pole magnetyczne nie powoduje przesunięcia poziomu podstawowego atomu wodoru.

Efekt Starka²

Efekt Starka polega na przesuwaniu się poziomów atomu w obecności zewnętrznego pola elektrycznego \vec{E} . Przyjmijmy, że pole to jest jednorodne w całej przestrzeni skierowane wzdłuż osi z , tzn. $\vec{E} = (0, 0, E)$. Wówczas klasyczna energia oddziaływania ładunku $-e$ z polem wynosi eEz . Jeśli jako układ niezaburzony traktujemy atom wodoru w nieobecności pola, hamiltonian zaburzający równy jest

$$\hat{H}_{(1)} = eEz.$$

Obliczamy

$$E_{(1)} = (\varphi_{(0)}, \hat{H}_{(1)} \varphi_{(0)}) = \int d^3r \varphi_{100}^*(\vec{r}) \hat{H}_{(1)} \varphi_{100}(\vec{r}) = eE \int d^2\Omega \cos\theta \int_0^\infty dr r^3 \varphi_{100}^*(r) \varphi_{100}(r),$$

gdzie uwzględniono, że $z = r \cos\theta$. Ponieważ $\int d^2\Omega \cos\theta = 0$, więc pole elektryczne nie powoduje przesunięcia poziomu podstawowego atomu wodoru.

¹ Pieter Zeeman (1865 – 1943)

² Johannes Stark (1874 – 1957)