12. predavanje

Vladimir Dananić

19. prosinca 2011.

Sadržaj

Općenito o približnim metodama

Približne metode, ili metode nalaženja približnog (aproksimativnog) rješenja, vrlo su česte u egzaktnim znanostima. Zajednička je značajka sviju približnih metoda nastojanje da se ponavljanjem određenih postupaka od polaznog, pretpostavljenoga, rješenja u konačnom broju koraka dođe do pravoga rješenja s unaprijed zadanom preciznošću. Primjer za to je Newtonova metoda nalaženja nul-točke određene funkcije–pretpostavimo početnu točku, koja zapravo nije nul-točka i onda određenim postupkom dođemo do nove točke, koja također najčešće nije nul-točka ali je bliže pravoj nul-točci od prethodne, pa onda ponovimo postupak sve dok se pravoj nul-točci ne približimo s po volji zadanom preciznošću. Problem s tom, a i svim ostalim sličnim metodama, nalazi se u činjenici što izbor početne "nul-točke" može biti takav da se nikada ne približimo pravoj nul-točci. Metoda može divergirati u ovisnosti o izboru početne točke. Općenito možemo reći da je metoda dobra ako je korekcija rješenja iz koraka u korak sve manja i manja. Od polaznoga "rješenja" želimo doći što bliže k pravom rješenju.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

U računu smetnje (perturbacije) polazimo od problema koji znamo egzaktno riješiti. To znači da za neki hamiltonijan H_0 znamo vlastite vektore $\mid n, 0\rangle$ i pripadajuće vlastite vrijednosti $E_n^{(0)}$. Ovdje smo vlastiti vektor označili sasvim apstraktno kao $\mid n, 0\rangle$, no lako možemo to zamisliti i kao određenu valnu funkciju. Oznaku 0 stavili smo u vektor da nas podsjeća na činjenicu da je to vlastiti vektor od H_0. Vektori stanja $\mid n, 0\rangle$ čine ortonormiranu bazu, tj. vrijede jednakosti $\langle n, 0 \mid m, 0\rangle = \delta_{nm}$. Također pretpostavljamo da su vlastite vrijednosti $E_n^{(0)}$ diskretne i da su vlastita stanja nedegenerirana. Vrijedi, dakle, stacionarna Schrödingerova jednadžba

$$H_0 \mid n, 0\rangle = E_n^{(0)} \mid n, 0\rangle \tag{1}$$

Pretpostavimo sada da želimo riješiti smetani problem, tj. stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu:

$$(H_0 + V) \mid n\rangle = E_n \mid n\rangle \tag{2}$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

gdje je V određeni operator potencijalne energije, takav da jednadžbu (2) ne znamo egzaktno riješiti. Ako bismo znali, onda nam rješenje jednadžbe (1) ne bi uopće bilo potrebno. No, ono nam je potrebno za određenje baze u kojoj ćemo tražiti približno rješenje jednadžbe (2). Približno ćemo rješenje jednadžbe (2) tražiti u svojevrstnom razvoju po veličini V. Naime, uvedimo formalni parametar ϵ tako da umjesto operatora V imamo operator ϵV. Vrijednost parametra $\epsilon = 1$ daje nam jednadžbu (2), a vrijednost $\epsilon = 0$ nam daje jednadžbu (1). Pretpostavljamo da i vektor stanja $\mid n\rangle$ i pripadajuća mu vlastita vrijednost E_n imaju Taylorov razvoj po parametru ϵ. Uvedimo, dakle, vektore stanja $\mid n, \epsilon\rangle$ i vlastite vrijednosti $E_n(\epsilon)$ takve da zadovoljavaju jednadžbu:

$$(H_0 + \epsilon V) \mid n, \epsilon\rangle = E_n(\epsilon) \mid n, \epsilon\rangle \tag{3}$$

Jednadžbu (3) znamo riješiti egzaktno ako je $\epsilon = 0$. Za svaku drugu vrijednost parametra ϵ jednadžbu (3) ne znamo egzaktno riješiti.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Po pretpostavci vektori stanja $\mid n, \epsilon\rangle$ i vlastite vrijednosti $E_n(\epsilon)$ imaju Taylorove razvoje:

$$\mid n, \epsilon\rangle = \epsilon^0 \mid n, 0\rangle + \epsilon^1 \mid n\rangle^{(1)} + \epsilon^2 \mid n\rangle^{(2)} + \epsilon^3 \mid n\rangle^{(3)} + \ldots.. \tag{4}$$

$$E_n(\epsilon) = \epsilon^0 E_n^{(0)} + \epsilon^1 E_n^{(1)} + \epsilon^2 E_n^{(2)} + \epsilon^3 E_n^{(3)} + \ldots. \tag{5}$$

Razvoje (4) i (5) uvrstimo u jednadžbu (3) i izjednačimo dijelove lijeve i desne strane te jednadžbe koji imaju istu potenciju parametra ϵ. U ovim smo razvojima već iskoristili činjenicu da znamo vlastite vektore i vlastite energije za parametar $\epsilon = 0$. Uz potenciju ϵ^1 imamo jednadžbu:

$$H_0 \mid n\rangle^{(1)} + V \mid n, 0\rangle = E_n^{(0)} \mid n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)} \mid n, 0\rangle \tag{6}$$

Hamiltonijan je H_0 hermitski operator. Pomnožimo jednadžbu (6) s lijeva s $\langle n, 0 \mid$. Dobivamo:

$$E_n^{(1)} = \langle n, 0 \mid V \mid n, 0\rangle \tag{7}$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Prva popravka energije $E_n^{(1)}$ jednak je dijagonalnom matričnom elementu potencijala smetnje. Taj matrični element možemo skraćeno označiti kao V_{nn}. Sada moramo iz jednadžbe (6) dobiti i prvu popravku vlastitoga vektora $\mid n\rangle^{(1)}$. Kao prvo, tu popravku možemo prikazati u početnoj bazi $\mid n, 0\rangle$ kao linearni spoj sviju vektora te baze. Stavimo:

$$\mid n\rangle^{(1)} = \sum_m c_{nm} \mid m, 0\rangle \tag{8}$$

gdje su c_{nm} određeni koeficijenti. Uvrštavanjem linearnoga spoja (8) u jednadžbu (6) dobivamo da je koeficijent c_{nn} proizvoljan. Bez smanjenja općenitosti možemo staviti $c_{nn} = 0$. Za ostale koeficijente dobivamo jednakost:

$$c_{nm} = \frac{\langle m, 0 \mid V \mid n, 0\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \text{ za } m \neq n \tag{9}$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Možemo reći da se do prvoga reda računa smetnje energijska razina $E_n^{(0)}$ pomakne za matrični element V_{nn}, tako da je približna energija jednaka $E_n \approx E_n^{(0)} + V_{nn}$, a vlastiti je vektor približno jednak

$$\mid n\rangle \approx \mid n,0\rangle + \sum_{m \neq n} \mid m,0\rangle \frac{\langle m,0 \mid V \mid n,0\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Već u ovome izrazu za "pomaknuti" vlastiti vektor stanja vidimo da će taj "pomak" biti mali ako je matrični element smetnje V_{mn} po iznosu mali u usporedbi s razlikom energijskih razina $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$. Ako nije, onda moramo računati sljedeću, drugu, popravku energije i vektora stanja. Uz potenciju ϵ^2 u jednadžbi (3) dobijemo sljedeću jednadžbu:

$$H_0 \mid n\rangle^{(2)} + V \mid n\rangle^{(1)} = E_n^{(0)} \mid n\rangle^{(2)} + E_n^{(1)} \mid n\rangle^{(1)} + E_n^{(2)} \mid n,0\rangle \qquad (10)$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Pomnožimo s lijeva jednadžbu (10) s vektorom $\langle n, 0 \mid$ i uzmimo u obzir činjenicu da je taj vektor okomit na vektor $\mid n\rangle^{(1)}$. Dobivamo:

$$E_n^{(2)} = \langle n, 0 \mid V \mid n\rangle^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n, 0 \mid V \mid m, 0\rangle\langle m, 0 \mid V \mid n, 0\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{11}$$

Jednadžbu (11) možemo napisati u zapamtljivijem obliku uzmemo li u obzir činjenicu da je i operator smetnje hermitski. Uz pokratu $V_{mn} = \langle m, 0 \mid V \mid n, 0\rangle$ dobivamo izraz:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\mid V_{mn} \mid^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{12}$$

Drugu popravku vektora stanja, $\mid n\rangle^{(2)}$, također dobijemo iz jednadžbe (10) tako što taj vektor prikažemo kao linearni spoj vektora polazne baze, tj. nesmetanoga problema.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Nastavljajući s naznačenim postupkom dobivamo sve više i više popravke energije i vektora stanja. Izrazi postaju sve složeniji. Dobiveni razvoji energije i vektora stanja mogu nam dati dovoljno precizan opis problema. Međutim, nema jamstva da će dobiveni Taylorovi redovi konvergirati.

Primjer:

Čestica se nalazi u jednodimenzijskoj neprobojnoj potencijalnoj jami $0 \leq x \leq a$. Na nju, unutar jame, djeluje potencijalna smetnja oblika $V(x) = \frac{m\omega^2}{2}\left(x - \frac{a}{2}\right)^2$. Izračunajmo pomake energijskih razina i vlastitih vektora do prvoga reda u računu smetnje.

Rješenje: Valne funkcije, tj. vektori, nesmetanoga problema i njihove vlastite energije jednaki su:

$$| \, n, 0\rangle \rightarrow \Psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \ , \ E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2} \ , \ n = 1, 2, 3...$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Da bismo izračunali pomake energijskih razina u prvom redu računa smetnje potrebno je izračunati dijagonalne matrične elemente smetnje

$$V_{nn} = \frac{m\omega^2}{2} \int_0^a \Psi_n^{(0)*}(x) \left(x - \frac{a}{2}\right)^2 \Psi_n^{(0)}(x) dx$$

Taj matrični element možemo napisati u sljedećem obliku:

$$V_{nn} = m\omega^2 a^2 \int_0^1 \left(x - \frac{1}{2}\right)^2 \sin^2(n\pi x) dx$$

Taj je matrični element jednak

$$V_{nn} = \frac{m\omega^2 a^2}{4} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{n^2\pi^2}\right)$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Dakle, energija je čestice do prvoga reda u računu smetnje približno jednaka

$$E_n \approx E_n^{(0)} + V_{nn} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} + \frac{m\omega^2 a^2}{4}\left(\frac{1}{6} - \frac{1}{n^2\pi^2}\right)$$

Da bismo izračunali pomak vektora stanja, tj. valne funkcije, potrebno je izračunati i izvandijagonalne matrične elemente

$$V_{kn} = \frac{m\omega^2}{2}\int\limits_0^a \Psi_k^{(0)*}(x)\left(x - \frac{a}{2}\right)^2 \Psi_n^{(0)}(x)dx \ , \ \ k \neq n$$

odnosno

$$V_{kn} = \frac{m\omega^2 a^2}{4}\int\limits_0^1 \left(x - \frac{1}{2}\right)^2 \sin(k\pi x)\sin(n\pi x)dx$$

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Matrični ćemo element V_{kn} izračunati s pomoću trigonometrijske jednakosti

$$\sin(k\pi x)\sin(n\pi x) = \frac{1}{2}\left[\cos((k-n)\pi x) - \cos((k+n)\pi x)\right]$$

Parcijalnim integriranjem dobivamo

$$V_{kn} = \frac{m\omega^2 a^2}{8\pi^2}\left(\frac{(-1)^{k-n}+1}{(k-n)^2} - \frac{(-1)^{k+n}+1}{(k+n)^2}\right)$$

što je istovjetno s

$$V_{kn} = \frac{m\omega^2 a^2}{2\pi^2}\frac{kn}{(k^2-n^2)^2}\left((-1)^{k+n}-1\right)$$

zato što vrijedi $(-1)^{k-n} = (-1)^{k+n}$.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj

Približna je valna funkcija n-tog stanja jednaka

$$\Psi_n(x) \approx \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) + \\ + \left(\frac{m\omega a^2}{\hbar\pi}\right)^2 \sum_{\substack{k=1 \\ k\neq n}}^{\infty} \frac{kn}{(k^2-n^2)^2} \frac{\left((-1)^{k+n}-1\right)}{n^2-k^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{k\pi x}{a}\right)$$

U ovom se izrazu za valnu funkciju pojavljuje bezdimezijski parametar $\alpha = \frac{m\omega a^2}{\pi\hbar}$. Taj je parametar očito ovisan o omjeru dviju karakterističnih duljina. Jedna duljina je širina jame a, a druga je duljina karakteristična za harmonički oscilator i jednaka je $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, tako da je bezdimenzijski parametar $\alpha = \frac{1}{\pi}\left(\frac{a}{x_0}\right)^2$.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj. Degenerirani energijski spektar.

Ako je polazni energijski spektar $E_n^{(0)}$ degeneriran, onda za polazni vektor $\mid n, 0\rangle$ moramo uzeti u obzir sve vektore koji pripadaju degeneriranome stanju. Treba nam još jedan pokazivač koji će nam brojiti vektore degeneriranoga stanja. Označimo taj pokazivač s α. Tada će vektor polaznoga, nesmetanoga, stanja biti jednak linearnom spoju sviju vektora degeneriranoga stanja:

$$\mid n, 0\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \mid n, \alpha, 0\rangle \tag{13}$$

Vektori $\mid n, \alpha, 0\rangle$ međusobno su ortonormirani, tj. vrijedi jednakost $\langle n, \alpha, 0 \mid n', \alpha', 0\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\alpha\alpha'}$. Jednadžba (6) za prvu popravku i dalje jednako vrijedi. Ali sada iz te jednadžbe za prvu popravku energije ne ćemo dobiti samo jednu jednadžbu, nego ćemo dobiti homogeni sustav linearnih jednadžbi.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj. Degenerirani energijski spektar.

Ako jednadžbu (6) pomnožimo s lijeva s vektorom $\langle n, \alpha', 0 \mid$ i za vektor $\mid n, 0\rangle$ uvrstimo linearni spoj (13), dobit ćemo homogeni sustav jednadžbi:

$$\sum_{\alpha} \left(V_{\alpha'\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha'\alpha} \right) C_\alpha = 0 \text{ za svaki } \alpha' \tag{14}$$

gdje je $V_{\alpha'\alpha} = \langle n, \alpha', 0 \mid V \mid n, \alpha, 0\rangle$. Da bi homogeni sustav imao netrivijalno rješenje mora njegova determinanta biti jednak 0. Taj ćemo uvjet simbolički pisati kao:

$$\det(V_{\alpha'\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha'\alpha}) = 0 \tag{15}$$

Jednadžba (15) zove se **sekularna jednadžba**. Njezin konkretni oblik ovisi i stupnju degeneracije određene energijske razine.

Račun smetnje iliti perturbativni razvoj. Degenerirani energijski spektar.

Ako bi potencijal smetnje bio "neosjetljiv" na degeneraciju određene energijske razine, tj. ako bi vrijedila jednakost

$$V_{\alpha\alpha'} = V_{nn}\delta_{\alpha\alpha'}$$

onda bismo za prvu popravku energije dobili sličan rezultat kao da je riječ o nedegeneriranoj razini, tj: $E_n^{(1)} = V_{nn}$. U svakom drugom slučaju imamo posla s tzv. **razbijanjem degeneracije**. To znači da se pod utjecajem smetnje "pokažu" svi, ili barem neki, od vektora stanja što pripadaju degeneriranome stanju, na način da svaki od vektora degeneriranoga stanja "dobije" svoju vlastitu energiju različitu od ostalih. To se u spektroskopiji vidi kao cijepanje linija pod utjecajem vanjskog električnog, magnetskog ili kakvog drugog polja.

Zadatci

1. Pokažite da pomak energijskih razina čestice u neprobrojnoj potencijalnoj jami širine a, u prvom redu računa smetnje, za visoki kvantni broj n ne ovisi o n za gotovo svaku smetnju $V(x)$.
2. Jednodimenzijski nabijeni harmonički oscilator nalazi se u vanjskom homogenom električnom polju $\mathcal{E}$. Smjer polja jednak je smjeru titranja. Izračunajte pomake nergijskih razina do drugoga reda u računu smetnje. Usporedite dobiveni rezultat s egzaktnim rezultatom.
3. Na sustav od samo dvije energijske razine djeluje smetnja koje su matrični elementi jednaki V_{11}, V_{22} i $V_{12} = V_{21}^*$. Izračunajte pomake nedegeneriranih energijskih razina do drugoga reda u računu smetnje i usporedite s egzaktnim rezultatom.
4. Vodikov se atom nalazi u vanjskom homogenom električnom polju. Napišite sekularnu jednadžbu za prvo pobuđeno stanje vodikova atoma.