

## PRIBLIŽNE METODE U KVANTNOJ MEHANICI

Vrlo je mali broj problema u kvantnoj mehanici koje je moguće egzaktno riješiti. Pod egzaktnošću uobičajeno razumijevamo mogućnost izražavanja valne funkcije s pomoću poznatih elementarnih i specijalnih matematičkih funkcija. No, kasnije ćemo pojam egzaktnosti rješenja proširiti i na one slučajeve kada višečestičnu (tj. višelektronsku) valnu funkciju možemo nekako prikazati s pomoću jednočestičnih valnih funkcija, premda same te funkcije ne možemo na jednostavan način izraziti s pomoću poznatih matematičkih funkcija. Polazište svake približne metode je problem koji znamo egzaktno riješiti. I tada na određeni način nastojimo rješenje stvarnoga problema, koji je na određeni način blizak problemu što ga znamo riješiti, prikazati s pomoću rješenja bliskog, egzaktno rješivog, problema. To je, dakle, općenita slika svijetu približnih metoda u kvantnoj mehanici. Postoji više načina na koji opisani "program" možemo provesti. Ovdje ćemo spomenuti najpoznatije.

### Račun smetnje (perturbacije)

Pretpostavimo da smo riješili stacionarnu Schrödingerovu jednadžbu s hamiltonijanom  $H_0$ , što znači da smo dobili vlastite vektore i vlastite energije, koje ćemo označiti s  $|n\rangle^{(0)}$  odnosno  $E_n^{(0)}$ . Ovdje znak "0" nad ketom označava samo pripadnost vlastitoj bazi hamiltonijana  $H_0$ , a kvantni broj  $n$  može označavati sveukupnost kvantnih brojeva povezanih s tom bazom. Naprimjer, za vodikov atom taj broj može predstavljati skup od četiri kvantna broja što potpuno opisuje vodikov atom. Slično vrijedi i za vlastite energije, uz dodatak da te energije mogu biti degenerirane. No, za sada pretpostavimo **da nisu degenerirane**.

Dakle, vrijedi jednažba:

$$H_0 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n\rangle^{(0)} \quad (1)$$

Zamislamo sada da smo hamiltonijanu  $H_0$  dodali jedan dio, možda u obliku nekakve potencijalne energije, a moguće je i nekakav drugačiji oblik energije. Nazovimo taj dio s  $V$ . Tada imamo stacionarnu Schrödingerovu jednažbu:

$$(H_0 + V) |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (2)$$

Ali, naišli smo na veliku prepreku. Naime, ovu jednažbu ne znamo egzaktno riješiti. Kad bismo znali egzaktno riješiti jednažbu (2), ne bismo imali nikakva razloga uopće spominjati jednažbu (1). No, možda možemo reći da nam vlastiti vektori iz jednažbe (1) daju dobru bazu u kojoj možemo prikazati vlastite vektore iz jednažbe (2). U tu svrhu, tj. za iskorištavanje poznate baze da bismo nekako izračunali nepoznatu bazu, uvest ćemo u jednažbu (2) jedan formalni, bezdimenzijski, parametar  $\epsilon$  takav da vrijednost  $\epsilon = 0$  daje jednažbu (1), a vrijednost  $\epsilon = 1$  daje jednažbu (2). Dakle, promotrimo sljedeći problem:

$$(H_0 + \epsilon V) |n\rangle^{(\epsilon)} = E_n(\epsilon) |n\rangle^{(\epsilon)} \quad (3)$$

Jednažba (3) objedinjuje jednažbe (1) i (2), tako da krajnje vrijednosti formalnog parametra daju prvu, ili drugu jednažbu. Sada su i vlastiti vektori i vlastite energije postali funkcijama parametra  $\epsilon$ . Pretpostavljamo da se te funkcije parametra  $\epsilon$  mogu razviti u Taylorov red oko točke  $\epsilon = 0$ .

Uzmimo Taylorove razvoje

$$\begin{aligned} |n\rangle^{(\epsilon)} &= |n\rangle^{(0)} + \epsilon |n, 1\rangle + \epsilon^2 |n, 2\rangle + \dots \\ E_n^{(\epsilon)} &= E_n^{(0)} + \epsilon E_{(n,1)} + \epsilon^2 E_{(n,2)} + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

gdje smo s  $|n, N\rangle$  označili ket  $n$ -tog stanja koji množi  $N$ -tu potenciju formalnog parametra i slično tome smo označili energetske razine kao  $E_{(n,N)}$ . Uvrštavajući razvoje (4) u jednadžbu (3) i izjednačavajući koeficijente uz istu potenciju formalnog parametra na lijevoj i desnoj strani jednadžbe, dobivamo

$$H_0 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n\rangle^{(0)} \quad (5a)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n, 1\rangle = (E_{(n,1)} - V) |n\rangle^{(0)} \quad (5b)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n, 2\rangle = E_{(n,2)} |n\rangle^{(0)} + (E_{(n,1)} - V) |n, 1\rangle \quad (5c)$$

.....itd.....

Jednadžba (5a) opisuje nesmetani problem, koji smo već spominjali. Zapravo, rješenje tog problema, po pretpostavci poznato, određuje nam ortonormiranu bazu i polazne energetske razine. Dakle, vrijedi:

$${}^{(0)}\langle m | n \rangle^{(0)} = \delta_{nm} \quad (6)$$

Uz energetski spektar  $E_n^{(0)}$ , jednadžba (6) je sve što slijedi iz jednadžbe (5a).

Iz jednadžbe (5b) najprije ćemo izračunati **prvu popravku** energetskega spektra i to na sljedeći način: jednadžbu (5b) ćemo pomnožiti s lijeva bra-om  ${}^{(0)}\langle n|$  i uzeti u obzir jednakost

$${}^{(0)}\langle n|(H_0 - E_n^{(0)}) = 0 \quad (7)$$

Dobivamo

$$E_{(n,1)} = {}^{(0)}\langle n|V|n\rangle^{(0)} \quad (8)$$

Jednadžba (8) predstavlja prvu popravku energije uslijed djelovanja smetnje  $V$ . Drugim riječima, energetske razine nesmetanog problema pomaknut će se za dijagonalni matrični element smetnje u prvom redu računa smetnje. Što je s vlastitim vektorom? To također možemo doznati iz jednadžbe (5b). Pri tome moramo vektor  $|n,1\rangle$  prikazati u bazi  $|n\rangle^{(0)}$

$$|n,1\rangle = \sum_i c_{ni} |i\rangle^{(0)} \quad (9)$$

Uvrštavajući ovaj razvoj u jednadžbu (5b), za koeficijente  $c_{ni}$  dobivamo izraz

$$c_{ni} = \frac{{}^{(0)}\langle i|V|n\rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad , \quad n \neq i \quad (10)$$

dok  $c_{nn}$  ostaje neodređen. Njega možemo odrediti iz uvjeta normiranja vektora  $|n\rangle$  **do prvog reda po parametru  $\epsilon$** .

Imamo

$$|n\rangle^{(\epsilon)} \approx (1 + \epsilon c_{nn})|n\rangle^{(0)} + \epsilon \sum_{i \neq n} \frac{{}^{(0)}\langle i|V|n\rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} |i\rangle^{(0)}$$

$${}^{(\epsilon)}\langle n|n\rangle^{(\epsilon)} \approx 1 + 2\epsilon \Re(c_{nn}) = 1 \Rightarrow \Re(c_{nn}) = 0$$

Dakle, do prvog reda u računu smetnje, možemo za koeficijent staviti  $c_{nn} = 0$ .

To se može izreći i ovako: do prvog reda u računu smetnje, vektor određenoga stanja samo dobiva "primjese" ostalih vektora u bazi, a njegov udio u popravljenom stanju ostaje isti.

Drugi reda računa smetnje zadan je jednačbom (5c). Iz nje, na sličan način kao i iz jednačbe (5b), možemo dobiti drugu popravku energije  $E_{(n,2)}$  :

$$\begin{aligned} E_{(n,2)} &= {}^{(0)}\langle n|V - E_{(n,1)}|n,1\rangle = \sum_{i \neq n} \frac{{}^{(0)}\langle n|V - E_{(n,1)}|i\rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle i|V|n\rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} = \\ &= \sum_{i \neq n} \frac{{}^{(0)}\langle n|V|i\rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle i|V|n\rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} = \sum_{i \neq n} \frac{|{}^{(0)}\langle n|V|i\rangle^{(0)}|^2}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (11) \end{aligned}$$

Ovdje smo iskoristili pretpostavljenu hermitičnost operatora smetnje  $V$ . Osim toga, ovdje valja primijetiti i jednu drugu stvar, a ta je da druga popravka energije uključuje energije sviju energijskih razina nesmetanoga sustava, ako su matrični elementi smetnje različiti od 0.

Naime, preko svojih matričnih elemenata smetnja povezuje različita vlastita stanja nesmetanog sustava. No, to se povezivanje očituje tek u drugom redu računa smetnje.

Što se tiče vlastitih vektora u drugom redu računa smetnje, njih možemo dobiti na isti način kao i za prvi red računa smetnje. Normalizacija tih vektora i nije toliko bitna, jer se energije ne ovise o tome, a osim toga ona se može za nenormalizirani vektor uvijek provesti tako da se dotični vektor podijeli sa svojom normom. Na tome se sada ne ćemo zadržavati, nego ćemo još pogledati slučaj kada su energijske razine nesmetanoga sustava degenerirane. Takav je slučaj, naprimjer, s vodikovim atomom.

## Degeneracija energijskih razina

Da bismo pojednostavnili pisanje, maknut ćemo indeks (0) nad vektorima nesmetanog sustava, a vektore stanja degeneriranih razina označit ćemo kao  $|n; k\rangle$ , gdje  $n$  označava određenu energijsku razinu nesmetanog sustava, a  $k$  označava (broji) sve vektore koji toj razini pripadaju. Jasno je da samo jedna vrijednost za taj indeks označava nedegeneriranu razinu. Zbog postojanja više vlastitih vektora za određenu vlastitu energiju nesmetanog sustava, razvoj (4) sada mora imati sljedeći oblik:

$$\begin{aligned}
 |n\rangle^{(\epsilon)} &= \sum_k c_k |n; k\rangle + \epsilon |n, (1)\rangle + \epsilon^2 |n, (2)\rangle + \dots \\
 E_n^{(\epsilon)} &= E_n^{(0)} + \epsilon E_{(n,1)} + \epsilon^2 E_{(n,2)} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Ovdje je u 0-tom redu računa smetnje uzeto u obzir da zapravo nemamo razloga tvrditi koji će od više vlastitih vektora za

energijsku razinu  $E_n^{(0)}$  biti po nečemu vrjedniji od ostalih, pa smo ih uzeli sve i napravili od njih linearni spoj. Što će sada dati jednačba (5b)? Istim postupkom kao i prije, dobit ćemo

$$(H_0 - E_n^{(0)})|n, (1)\rangle = (E_{(n,1)} - V) \sum_k c_k |n; k\rangle \quad (13)$$

Množeći ovu jednačbu s lijeva s bra-om  $\langle n; l|$  i uzimajući da su svi različiti vektori nesmetanog sustava međusobno okomiti, dobivamo:

$$E_{(n,1)} c_l - \sum_k c_k \langle n; l|V|n; k\rangle = 0 \quad (14)$$

Ako uvedemo oznaku

$$V_{ln} = \langle n; l|V|n; k\rangle \quad (15)$$

jednačba (14) dobiva razvidniji oblik

$$\sum_k V_{lk} c_k - E_{(n,1)} c_l = 0 \quad (16)$$

Da bi homogeni sustav jednačbi (16) imao netrivialno rješenje, mora determinanta toga sustava iščezavati:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_{(n,1)} & V_{12} & V_{13} \dots \\ V_{21} & V_{22} - E_{(n,1)} & V_{23} \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

Jednadžba (17) zove se **sekularna jednadžba**. Prve popravke energijskih razina ovise o tome je li smetnja  $V$  osjetljiva na različite vektore degenerirane energijske razine, ili nije. Ako je, onda kažemo da smetnja razbija degeneraciju, u potpunosti ili samo djelomično, već ovisno o tome o kojim sve kvantnim brojevima ovise matrični elementi smetnje.

Najpoznatiji slučajevi razbijanja degeneracije su:

- atom vodika u magnetskom ili električnom polju (Zeemanov odnosno Starkov učinak)
- vezanje spina i putanje elektrona u atomu ili molekuli (tzv. fino cijepanje linija)



