Přibližné metody pro stacionární úlohy

1 Variační metoda

- **variační princip I**

pro libovolný stav $|\psi\rangle$ platí $E = \langle \hat{H} \rangle = \dfrac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$, 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 $\langle \hat{H} \rangle$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \Big(\sum_n c_n^* \langle n|\Big)\Big(\sum_{n'} c_{n'} |n'\rangle\Big) = \sum_n \sum_{n'} c_n^* c_{n'} \overbrace{\langle n | n' \rangle}^{\delta_{nn'}} = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2$$

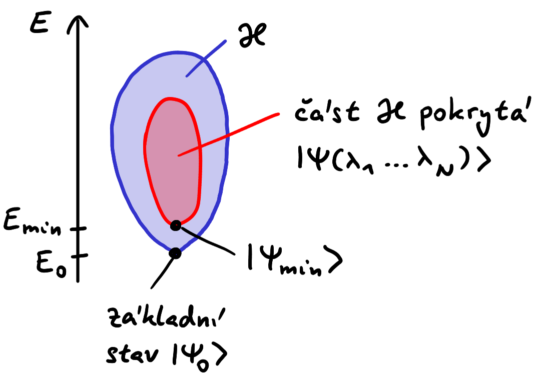
$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \Big(\sum_n c_n^* \langle n|\Big) \hat{H} \Big(\sum_{n'} c_{n'} |n'\rangle\Big) = \sum_n \sum_{n'} c_n^* c_{n'} \underbrace{\langle n | \hat{H} | n' \rangle}_{E_n \delta_{nn'}}$$

$$= \sum_n E_n |c_n|^2 = \sum_n E_0 |c_n|^2 + \sum_n (E_n - E_0)|c_n|^2$$

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**

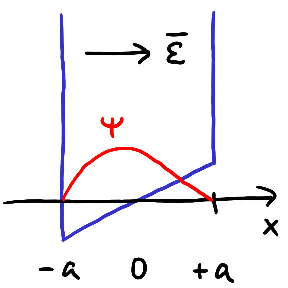


zvolí se zkušební stav $|\psi(\lambda_1 \dots \lambda_N)\rangle$ nebo vlnové funkce (trial wavefunction / Ansatz) s jedním nebo několika parametry λ_j

a minimalizuje se $\langle \hat{H} \rangle = \dfrac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ vůči $\lambda_1 \dots \lambda_N$

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

Př. kvantová jáma v homogenním elektrickém poli



dno nekonečně hluboké jámy popsáno potenciálem $V(x) = e\mathcal{E}x$ ← intenzita el. pole

zkušební vlnové funkce elektronu

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

zařídí vychýlení pro $\mathcal{E} \neq 0$ ⤴ ⤺ přesný profil pro $\mathcal{E} = 0$

ψ_λ závislá na jednom parametru λ → minimalizace $E(\lambda) = \dfrac{\int \psi_\lambda^* \hat{H} \psi_\lambda \, dx}{\int \psi_\lambda^* \psi_\lambda \, dx}$

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

výpočet $E(\lambda)$:

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

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

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

kinetická energie

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

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

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

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

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

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

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

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

odhad energie základního stavu

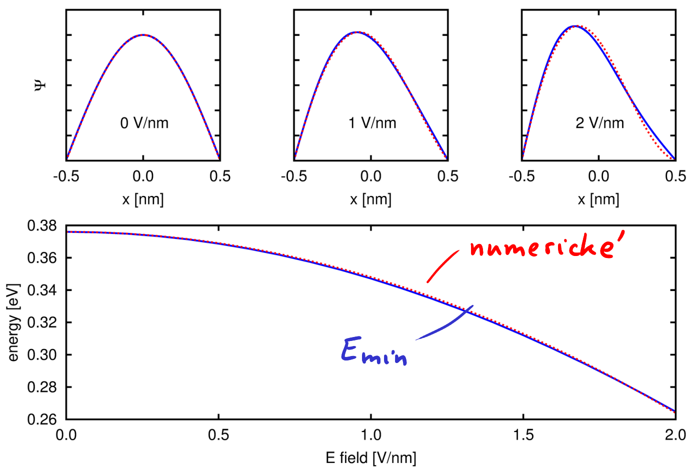
$$E_{min}\approx\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2} - 4B^2\frac{(e\mathcal{E}a)^2}{\hbar^2/ma^2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}4B^2\frac{(e\mathcal{E}a)^2}{\hbar^2/ma^2}$$

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

energie pro $\mathcal{E}=0$

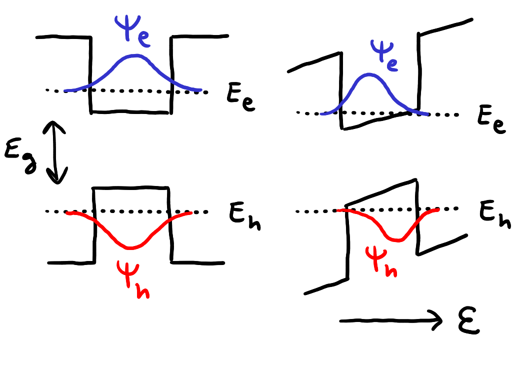
korekce úměrná $\mathcal{E}^2$

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 modulátorech světla



1) energie fotonu vyzářeného při rekombinaci / absorbovaného za vzniku páru elektron-díra

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

2) intenzita dána překryvem vlnových funkcí elektronu a díry

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

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

$I \sim \left| \frac{1-B\lambda^2}{1+B\lambda^2} \right|^2 \approx |1-2B\lambda^2|^2 \approx 1-4B\lambda^2 = 1 - \alpha \mathcal{E}^2$ ← snížení intenzity úměrné $\mathcal{E}^2$

Př. Elektronový obal He a variační snahy E. Hylleraase v letech 1928-9

- dva elektrony v poli jádra podléhající vzájemnému coulombovskému odpuzování
- stav antisymetrický vůči permutaci elektronů

parahelium – singletní stavy

$\psi(\bar{r}_1,\bar{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2)$ přičemž $\psi(\bar{r}_2,\bar{r}_1) = \psi(\bar{r}_1,\bar{r}_2)$

ortohelium – tripletní stavy

$\psi(\bar{r}_1,\bar{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2)$ přičemž $\psi(\bar{r}_2,\bar{r}_1) = -\psi(\bar{r}_1,\bar{r}_2)$

nebo $|\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2$, $|\downarrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2$

$\psi(\bar{r}_1,\bar{r}_2)$ se hledá variační metodou, vhodná zkušební funkce pro singletní základní stav

například $\psi(\bar{r}_1,\bar{r}_2) = e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2} (1 + A|\bar{r}_1-\bar{r}_2|)$, kde ζ, A jsou variační parametry

- variační teorém II

pomocný pojem – funkcionál energie

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

v souř. reprez. pro 1D

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

tvrzení: $|\psi\rangle$ je stacionární bod funkcionálu $E[|\psi\rangle]$ <=> $|\psi\rangle$ splňuje $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

Pozn.: $|\psi\rangle$ 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; minimalizace akce v teor. mech.)

- odvození viz doplněk, na podobných úvahách je založena Ritzova variační metoda

zkušební funkce $|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{N} c_n |\varphi_n\rangle$ c_n jsou variační parametry, $|\varphi_n\rangle$ jsou fixní

stacionárnost $E[|\psi\rangle] = \sum_{n=1}^{N} \sum_{n'=1}^{N} \langle\varphi_n|\hat{H}|\varphi_{n'}\rangle c_n^* c_{n'}$

→ Schrödingerova rovnice $\sum_{n'=1}^{N} \langle\varphi_n|\hat{H}|\varphi_{n'}\rangle c_{n'} = E c_n$ $n = 1 \dots N$

(v případě ortonormálních $|\varphi_n\rangle$)

- při vhodné volbě sady $|\varphi_n\rangle$ poskytne i pro malé N dobrý odhad nejnižších 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 pozvolný a spojitý vývoj stavů a energií při přechodu $\lambda = 0 \to 1$ zachycený mocninnými řadami

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \begin{matrix} \nearrow & |\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3|\psi_n^{(3)}\rangle + \dots \\ \searrow & E_n = E_n^{(0)} + \lambda \underbrace{E_n^{(1)}}_{\text{korekce energie 1. řádu}} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \end{matrix}$$

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

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})\left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots\right) =$$
$$= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\right)\left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots\right)$$

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 $|\psi_k^{(k)}\rangle$ lze přidávat libovolný násobek $|\psi_n^{(0)}\rangle$

využijeme toho a budeme korigovat vždy ve směru kolmém na $|\psi_n^{(0)}\rangle$: $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(k)}\rangle = 0 \quad k \geq 1$

aplikací $\langle\psi_n^{(0)}|$ 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 $|\psi^{(0)}\rangle$:

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m\neq n}|\psi_m^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(k)}\rangle$$ ($|\psi_n^{(0)}\rangle$ neobsahuje kvůli ortogonalitě $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(k\geq 1)}\rangle = 0$)

→ korekce stavu 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):

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

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

Př. nekonečně hluboká kvantová jáma v elektrickém poli

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

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

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

oprava energie 1. řádu $\quad E_1^{(1)} = \langle\psi_1^{(0)}|\hat{W}|\psi_1^{(0)}\rangle = \int_{-a}^{+a} e\mathcal{E}x\,|\psi_1^{(0)}(x)|^2 dx = 0 \quad$ ($\int$ lichá × sudá)

oprava energie 2. řádu $\quad E_1^{(2)} = -\sum_{n=2}^{\infty}\frac{|\langle\psi_n^{(0)}|\hat{W}|\psi_1^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_1^{(0)}}$ ← maticový prvek $\hat{W}$ nenulový pro sudá n

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{W}|\psi_1^{(0)}\rangle = \int_{-a}^{+a}\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{n\pi x}{2a}\,e\mathcal{E}x\,\sqrt{\frac{1}{a}}\cos\frac{\pi x}{2a}\,dx = e\mathcal{E}a\frac{16}{\pi^2}\frac{n}{(n^2-1)^2}$$

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

- degenerovaný případ – jen korekce 1. řádu v energii

skupina stavů $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ se stejnou energií $E_n^{(0)}$, $\alpha = 1\ldots N$ (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 jednotlivé $\langle\Psi_{n\alpha}^{(0)}|$ $(\alpha = 1\ldots N)$

$\rightarrow$ $\sum_\beta \langle\Psi_{n\alpha}^{(0)}|\hat{W}|\Psi_{n\beta}^{(0)}\rangle c_\beta = E_n^{(1)} c_\alpha$ $(\alpha = 1\ldots N)$ – 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 vlastním vektorem
- porucha typicky „sejme" degeneraci rozštěpením degenerovaných hladin

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

- neporušené stavy

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

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

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

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

4 x degenerovaná hladina

$$E_2 = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{2^2}$$

- 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 důvodů symetrie: $\langle 2s|\hat{W}|2s\rangle, \langle 2p_x|\hat{W}|2p_x\rangle, \langle 2p_y|\hat{W}|2p_y\rangle, \langle 2p_z|\hat{W}|2p_z\rangle$
$\langle 2s|\hat{W}|2p_x\rangle, \langle 2s|\hat{W}|2p_y\rangle, \langle 2p_x|\hat{W}|2p_y\rangle, \langle 2p_x|\hat{W}|2p_z\rangle, \langle 2p_y|\hat{W}|2p_z\rangle$

nenulové pocházejí z:

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

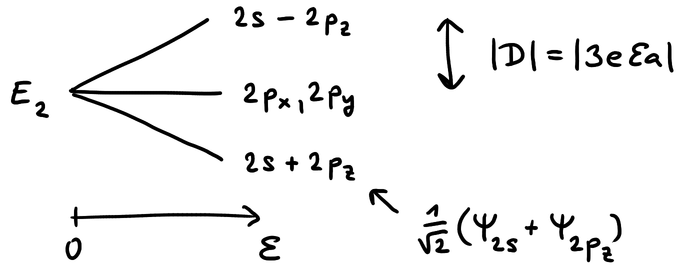
$$\langle 2s|\hat{W}|2p_z\rangle = -3e\mathcal{E}a = D = \langle 2p_z|\hat{W}|2s\rangle$$

- 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 $\pm D, 0$ $\rightarrow$



doplněk – odvození variačního teorému

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

$$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{n'} c_n^* \langle n|\hat{H}|n'\rangle c_{n'} = \sum_n \sum_{n'} c_n^* H_{nn'} c_{n'}$$

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{n'} c_n^* \langle n|n'\rangle c_{n'} = \sum_n \sum_{n'} c_n^* S_{nn'} c_{n'}$$

$$\leftarrow (c_1^* \, c_2^* \dots) \begin{pmatrix} H \\ \text{nebo} \\ S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

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 $c_n + \delta c_n$

$$E[|\Psi\rangle + |\delta\Psi\rangle] \rightarrow E(c_1 + \delta c_1, c_2 + \delta c_2, \dots)$$

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

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

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

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

derivace $\langle\Psi|\Psi\rangle$ jsou obdobné se záměnou $H \rightarrow S$

podmínky stacionarity:

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

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

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

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

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