

10 Stacjonarny rachunek zaburzeń

10.2 Przypadek z degeneracją

Zajmiemy się teraz przypadkiem, kiedy jednej wartości własnej hamiltonianu H_0 odpowiada kilka stanów własnych:

$$\hat{H}_0 |n, i\rangle_0 = E_n^{(0)} |n, i\rangle_0, \quad (10.14)$$

gdzie i zmienia się od 1 do I_n . Zwróćmy uwagę, że dowolna kombinacja liniowa

$$\sum_{i=1}^{I_n} |n, i\rangle_0 a_n^i \quad (10.15)$$

jest też stanem własnym do energii $E_n^{(0)}$.

Pełne równanie Schrödingera przyjmuje wówczas postać

$$(H_0 + \lambda H') |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (10.16)$$

gdzie

$$|n\rangle = \sum_m \sum_{i=1}^{I_m} |m, i\rangle_0 c_{mn}^i, \quad (10.17)$$

przy czym wskaźnik n oznacza tu jeden konkretny stan o energii E_n . Trzeba jednak pamiętać, że mając do dyspozycji I_n stanów możemy utworzyć I_n ortogonalnych kombinacji (10.17). Stąd index n należałoby uzupełnić dodatkowym indeksem numerującym te kombinacje, o ile miałyby one tę samą energię E_n .

Zastanówmy się, co może się stać w wyniku „włączenia” zaburzenia. Wyobraźmy sobie stan trzykrotnie zdegenerowany. Po pierwsze może się zdarzyć, że – podobnie jak w poprzednim przypadku bez degeneracji – energia *wszystkich* stanów $|m, j\rangle_0$ przesunie się o małą poprawkę. Wówczas degeneracja się nie zmieni, a n występujące w (10.17) oznacza zespół 2 liczb $n \rightarrow (n, i)$, gdzie $i = 1, 2, 3$. Jednakże, i to jest najczęstszy przypadek, degeneracja zostaje usunięta częściowo. Załóżmy, że energia 2 stanów przesunie się o Δ_1 : $E_{n_1} = E_n^{(0)} + \Delta_1$, a energia trzeciego stanu o Δ_2 : $E_{n_2} = E_n^{(0)} + \Delta_2$. Wówczas mamy dwa stany o energii E_{n_1} i wtedy $n \rightarrow (n_1, 1), (n_1, 2)$ i jeden stan o energii E_{n_2} , czyli $n \rightarrow n_2$ (bez dodatkowego indeksu). Wreszcie każdy z trzech poziomów niezaburzonych może przesunąć się o różną wartość $\Delta_{1,2,3}$ i wtedy mówimy, że degeneracja została zniesiona całkowicie, $n \rightarrow n_1, n_2$ lub n_3 . We wszystkich trzech przypadkach granicy $\lambda \rightarrow 0$ poprawki znikną $\Delta_i \rightarrow 0$, ale stany własne odpowiadające $E_{n_k} = E_n^{(0)} + \Delta_k$ dążyć będą na ogół nie do wyjściowych stanów $|n, i\rangle_0$ ale do ich kombinacji liniowych (10.15).

Postępując podobnie jak w przypadku niezdegenerowanym

$$c_{mn}^i = c_m^{i(0)} \delta_{mn} + \lambda c_{mn}^{i(1)} + \lambda^2 c_{mn}^{i(2)} + \dots \quad (10.18)$$

musimy założyć, że $c_{mn}^{i(0)} = c_m^{i(0)} \delta_{mn}$ ponieważ w granicy $\lambda \rightarrow 0$ stan $|n\rangle$ będzie na ogół przechodził w pewną kombinację liniową stanów $|n, i\rangle_0$. Pozostałe $c_{mn}^{i(r)} = 0$ dla $m = n$. Stąd równania (10.6) przyjmują postać

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_i c_n^{i(0)} |n, i\rangle_0 &= E_n^{(0)} \sum_i c_n^{i(0)} |n, i\rangle_0, \\ \hat{H}' \sum_i c_n^{i(0)} |n, i\rangle_0 + \sum_{m \neq n} E_m^{(0)} \sum_j c_{mn}^{j(1)} |m, j\rangle_0 &= E_n^{(1)} \sum_i c_n^{i(0)} |n, i\rangle_0 \\ &+ E_n^{(0)} \sum_{m \neq n} \sum_j c_{mn}^{j(1)} |m, j\rangle_0, \\ &\dots \end{aligned} \quad (10.19)$$

Podobnie jak poprzednio pierwsze równanie (10.19) odtwarza po prostu widmo niezaburzonego hamiltonianu. Mnożąc drugie z równań (10.19) przez stan ${}_0\langle n, k|$ dla otrzymujemy:

$$\sum_i {}_0\langle n, k| \hat{H}' |n, i\rangle_0 c_n^{i(0)} = E_n^{(1)} c_n^{k(0)}. \quad (10.20)$$

Równanie to warto przepisać jako:

$$\sum_i \left({}_0\langle n, k| \hat{H}' |n, i\rangle_0 - E_n^{(1)} \delta_{ki} \right) c_n^{i(0)} = 0. \quad (10.21)$$

Z algebraicznego punktu widzenia jest to *równanie własne* jakie otrzymalibyśmy próbując zdiagnozować macierz hamiltonianu zaburzającego. Otrzymane w ten sposób wartości własne $E_n^{(1)}$ są szukanymi poprawkami do energii problemu niezaburzonego. Jeżeli wszystkie wartości własne w równaniu (10.21) wyjdą różne, wtedy mówimy o całkowitym zniesieniu degeneracji. Jeżeli jednak wyjdzie kilka równych wartości własnych to zniesienie degeneracji będzie tylko częściowe. Wektory własne $\vec{c}_n^{(0)}$ określą nam kombinacje liniowe stanów $|n, i\rangle_0$, które diagonalizują macierz H' w podprzestrzeni stanów o energii niezaburzonej $E_n^{(0)}$ i do których zredukuje się stan $|n\rangle$ w granicy $\lambda \rightarrow 0$.

Aby wyliczyć poprawkę do funkcji falowej, musimy pomnożyć drugie z równań (10.19) przez stan ${}_0\langle m', k|$ ($m' \neq n$). Po opuszczeniu znaku ' otrzymujemy:

$$\sum_i c_i^{(0)} {}_0\langle m, k| \hat{H}' |n, i\rangle_0 + E_m^{(0)} c_{mn}^{k(1)} = E_n^{(0)} c_{mn}^{k(1)}, \quad (10.22)$$

co daje

$$c_{mn}^{k(1)} = - \sum_i \frac{{}_0\langle m, k| \hat{H}' |n, i\rangle_0}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} c_n^{i(0)}. \quad (10.23)$$

10.2.1 Przykład: dwuwymiarowy oscylator harmoniczny z zaburzeniem xy

Omówioną w poprzednim paragrafie metodę warto zilustrować przykładem. Weźmy w charakterze wyjściowego układu niezaburzonego dwuwymiarowy oscylator harmoniczny

$$H_0 = H_{0,x} + H_{0,y} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{p}_x^2}{m} + \omega^2 m \hat{x}^2 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{p}_y^2}{m} + \omega^2 m \hat{y}^2 \right). \quad (10.24)$$

Stany własne takiego układu są *iloczynem* stanów własnych oscylatora w zmiennej x i w zmiennej y . Będziemy je oznaczać jako

$$|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \text{ lub prościej } |n_x\rangle |n_y\rangle \quad (10.25)$$

Warto tu zrobić jedną uwagę dotyczącą notacji. Hamiltonian (10.24) jest tak na prawdę równy sumie *iloczynów* operatorów

$$H_0 = H_{0,x} \otimes \mathbf{1}_y + \mathbf{1}_x \otimes H_{0,y}. \quad (10.26)$$

W dalszej części będziemy opuszczać operatory jednostkowe.

Ponieważ $H_{x,0}$ i $H_{y,0}$ komutują, stany (10.25) stanowią zupełny układ stanów. Odpowiadające im energie są sumą energii pochodzących od każdego oscylatora

$$E_{n_x n_y} = \hbar\omega (n_x + n_y + 1). \quad (10.27)$$

Jak widać z powyższego wzoru stany własne, poza stanem podstawowym, są zdegenerowane. Np. pierwszy stan wzbudzony o energii $E = 2\hbar\omega$ jest zdegenerowany dwukrotnie

$$|1\rangle |0\rangle \text{ i } |0\rangle |1\rangle, \quad (10.28)$$

a drugi stan wzbudzony o energii $E = 3\hbar\omega$ jest trzykrotnie zdegenerowany

$$|2\rangle |0\rangle, |1\rangle |1\rangle \text{ i } |0\rangle |2\rangle. \quad (10.29)$$

W charakterze zaburzenia weźmy potencjał

$$\hat{H}' = \hat{V} = 2\varepsilon \left(\frac{\hat{x}}{l} \right) \left(\frac{\hat{y}}{l} \right), \quad (10.30)$$

gdzie l jest charakterystyczną długością jaką można utworzyć ze stałych wymiarowych oscylatora harmonicznego

$$l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},$$

natomiast ε jest stałą o wymiarze energii określającą siłę zaburzenia. Warto wyrazić \hat{V} przez operatory kreacji i anihilacji, przy czym będziemy teraz mieli dwa typy takich operatorów: operatory działające w przestrzeni stanów pierwszego oscylatora (oscylatora „ x -owego”) i w przestrzeni drugiego („ y -owego”), gdzie

$$\frac{\hat{x}}{l} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_x^\dagger + \hat{a}_x), \quad \frac{\hat{y}}{l} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_y)$$

Mamy więc

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \varepsilon (\hat{a}_x^\dagger + \hat{a}_x) (\hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_y) \\ &= \varepsilon (\hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y + \hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_x \hat{a}_y). \end{aligned} \quad (10.31)$$

Działając operatorem \hat{V} na dowolny stan (10.25) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}\hat{V} |n_x\rangle |n_y\rangle &= \varepsilon (\hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y + \hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger + \hat{a}_x \hat{a}_y) |n_x\rangle |n_y\rangle \\ &= \varepsilon \left\{ \sqrt{(n_x+1)(n_y+1)} |n_x+1\rangle |n_y+1\rangle + \sqrt{(n_x+1)n_y} |n_x+1\rangle |n_y-1\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{n_x(n_y+1)} |n_x-1\rangle |n_y+1\rangle + \sqrt{n_x n_y} |n_x-1\rangle |n_y-1\rangle \right\}. \quad (10.32)\end{aligned}$$

Z powyższego wzoru widać, że operator \hat{V} przetrzuca dany stan w stan o energii większej lub mniejszej o $2\hbar\omega$, ale także *miesza* różne stany odpowiadające tej samej energii (tzn. ma niezerowe elementy między tymi stanami).

Dla przykładu rozpatrzmy poprawkę do energii pierwszego stanu wzbudzonego. Niech n oznacza sumę $n = n_x + n_y$, a za wskaźnik degeneracji przyjmijmy np. $i = n_y + 1$. Dla pierwszego stanu wzbudzonego $n = 1$ a $i = 1, 2$. Stąd:

$$|1\rangle |0\rangle = |1, 1\rangle, \quad |0\rangle |1\rangle = |1, 2\rangle. \quad (10.33)$$

Otrzymujemy

$$\begin{aligned}\hat{V} |1, 1\rangle &= \varepsilon \{ \dots + 0 |1, 1\rangle + |1, 2\rangle + \dots \}, \\ \hat{V} |1, 2\rangle &= \varepsilon \{ \dots + |1, 1\rangle + 0 |1, 2\rangle + \dots \}\end{aligned}$$

i równanie (10.21) przyjmuje postać

$$\begin{aligned}& \begin{bmatrix} \langle 1, 1 | \hat{V} | 1, 1 \rangle & \langle 1, 1 | \hat{V} | 1, 2 \rangle \\ \langle 1, 2 | \hat{V} | 1, 1 \rangle & \langle 1, 2 | \hat{V} | 1, 2 \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{1(0)} \\ c_1^{2(0)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} E_1^{(1)} & 0 \\ 0 & E_1^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{1(0)} \\ c_1^{2(0)} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -E_1^{(1)} & \varepsilon \\ \varepsilon & -E_1^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{1(0)} \\ c_1^{2(0)} \end{bmatrix} = 0. \quad (10.34)\end{aligned}$$

Wyznacznik macierzy występującej w (10.34) wynosi

$$\left(E_1^{(1)}\right)^2 - \varepsilon^2 = 0, \quad (10.35)$$

co daje

$$E_1^{(1)} = \mp \varepsilon. \quad (10.36)$$

Widzimy zatem, że już w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń nastąpiło zniesienie degeneracji.

Unormowane wektory własne do wartości własnych (10.36) przyjmują postać:

$$\begin{bmatrix} c_{1\mp}^{1(0)} \\ c_{1\mp}^{2(0)} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \mp 1 \end{bmatrix}. \quad (10.37)$$

A zatem stany własne do których dążą pełne stany wyliczone w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, są następującymi kombinacjami stanów wyjściowych:

$$\begin{aligned} |1, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle |0\rangle - |0\rangle |1\rangle), \\ |1, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle |0\rangle + |0\rangle |1\rangle). \end{aligned} \quad (10.38)$$

Jak łatwo się przekonać, są to stany znormalizowane i wzajemnie ortogonalne. Dla odróżnienia od stanów wyjściowych oznaczyliśmy je jako $|1, \mp\rangle$.

Aby wyliczyć poprawkę do funkcji falowej musimy wyliczyć elementy macierzowe \hat{V} od stanów $|1, 0\rangle$ i $|0, 1\rangle$ do wszystkich stanów o innych energiach. W naszym przypadku rzut oka na równanie (10.32) pozwala stwierdzić, że są to stany:

$$\begin{aligned} |1\rangle |0\rangle &\rightarrow \sqrt{2} |2\rangle |1\rangle, \\ |0\rangle |1\rangle &\rightarrow \sqrt{2} |1\rangle |2\rangle \end{aligned}$$

o energii $E = 4\hbar\omega$.

11 Metoda wariacyjna

Metoda wariacyjna sprowadza się do „zgadnięcia” funkcji falowej, która najlepiej przybliża funkcję falową stanu podstawowego. Dla dowolnej unormowanej funkcji ψ zachodzi nierówność:

$$E_0 \leq \int dx \psi^* \hat{H} \psi. \quad (11.1)$$

Dowód nierówności (11.1) korzysta z faktu, że każdą funkcję można rozwinąć w bazie funkcji własnych hamiltonianu \hat{H} :

$$\hat{H} u_n = E_n u_n, \quad \psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n, \quad (11.2)$$

przy czym warunek unormowania ψ sprowadza się do

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1. \quad (11.3)$$

Wyliczmy teraz całkę występującą w równaniu (11.1):

$$\begin{aligned} \int dx \psi^* \hat{H} \psi &= \sum_{m=0}^{\infty} c_m^* \sum_{n=0}^{\infty} c_n \int dx u_m^* \hat{H} u_n \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} c_m^* \sum_{n=0}^{\infty} c_n E_n \int dx u_m^* u_n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 \\ &= E_0. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Tak więc oszacowanie energii stanu podstawowego sprowadza się do znalezienia minimum wyrażenia $\int dx \psi^* \hat{H} \psi$ ze względu na (unormowaną) funkcję ψ :

$$E_0 \leq \min_{\psi} \int dx \psi^* \hat{H} \psi. \quad (11.5)$$

W praktyce zakłada się jawną postać funkcji ψ zależną od jednego lub kilku parametrów i minimalizuje się całkę (11.5) ze względu na te parametry. Oczywiście wybranie tej tak zwanej *funkcji próbnej* jest arbitralne i zależy od intuicji i doświadczenia rachunkowego.

W charakterze przykładu rozpatrzmy oscylator harmoniczny

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2. \quad (11.6)$$

Jako funkcję próbną przyjmijmy unormowaną (w kwadracie) funkcję Gaussa

$$\psi(x, \alpha) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}. \quad (11.7)$$

Działanie hamiltonianu (11.6) na funkcję (11.7) sprowadza się do policzenia drugiej pochodnej z ψ :

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x, \alpha) = -a(1 - ax^2) \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \quad (11.8)$$

i wykonania całki:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{\hbar^2}{2m} \alpha(1 - \alpha x^2) + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right] e^{-\alpha x^2} \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{\alpha \hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} + \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left[\frac{m\omega^2}{2} - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} \right] \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} \\ &= \frac{\alpha \hbar^2}{2m} + \left[\frac{m\omega^2}{2} - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} \right] \frac{1}{2\alpha} \\ &= \frac{\alpha \hbar^2}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\alpha}. \end{aligned} \quad (11.9)$$

Różniczkując (11.9) po α i przyrównując pochodną do zera otrzymujemy

$$\frac{d}{d\alpha} E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4\alpha^2} = 0 \rightarrow \alpha_{\min} = \frac{m\omega}{\hbar}. \quad (11.10)$$

Podstawiając tę wartość α do wzoru na $E(\alpha)$ otrzymujemy:

$$E(\alpha_{\min}) = \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad (11.11)$$

co jest dokładnym wzorem na energię stanu podstawowego oscylatora. Oczywiście wiąże się to z tym, że funkcja Gaussa (11.7) z $\alpha = \alpha_{\min}$ jest dokładną funkcją własną stanu podstawowego.

Znając dokładną funkcję własną stanu podstawowego u_0 , można przy pomocy metody wariacyjnej znaleźć funkcję własną i energię pierwszego stanu wzbudzonego. W tym celu należy funkcję próbną ψ wybrać tak, aby była ortogonalna do u_0 .