

Cvičení 2. 6. 2021

Téma: Shrnutí

Ad minule: Výběrová pravidla

Integrál z minula (maticový element souřadnice z)

$$\langle Y_0^0 | \cos \theta | Y_1^m \rangle$$

přepíšeme s využitím $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ jako

$$\int d\Omega \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta Y_1^m.$$

Nyní si všimneme, že $\cos \theta$ je součástí sférické harmoniky pro $l = 1$ a $m = 0$, $Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$. Tím pádem můžeme první dvě funkce prohodit a integrál přepsat jako

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_1^0 | \frac{1}{\sqrt{4\pi}} | Y_1^m \rangle.$$

S maticovým elementem souřadnic x nebo y můžeme postupovat obdobně. Tento postup je možné použít i pro mocniny souřadnic. Pokud by byl stav na začátku v jiném než základním stav, tak by bylo nejjednodušší využít sčítání momentů hybnosti (Clebsch-Gordan).

Poruchová teorie

Pokud nás zajímá základní stav systému, tak v kvantové mechanice řešíme typicky několik druhů systémů

- Jednodimenzionální analyticky řešitelné. (Případně separabilní.)
- Analyticky neřešitelné, ale s možností vytvoření maticové reprezentace Hamiltoniánu a jeho diagonalizace. (Maticová reprezentace může být nekonečně velká, ale uvažujeme, že diagonalizace konečně velké podmatice je pro řešení dostačující.)
- Analyticky neřešitelné, příliš velké na diagonalizaci. (Není možné vybudovat přibližný Hamiltonián jako explicitní matici.)

Téměř všechny problémy první kategorie jsme probrali, kromě Morseho potenciálu a možná něčeho jiného. Tedy: Volná částice, jáma, rotátor, harmonický oscilátor, moment hybnosti, atom vodíku.

Problém druhé kategorie byly třeba interagující oscilátory pro popis van der Waalovy interakce. Pro každý oscilátor nám stačilo uvažovat základní a první excitovaný stav a provést diagonalizaci numericky. Nyní si představme místo oscilátoru atom. Místo funkcí harmonického oscilátoru použijeme jako bázové funkce vodíku-podobné funkce (například). Elektronů je více a způsobů, jak jimi obsadit bázové funkce také více. Nicméně pro menší počty elektronů a bázových funkcí je možné Hamiltonián vytvořit jako explicitní matici a diagonalizovat jej.

Příklad: Máme 4 elektrony v nekonečné jámě, kterou aproximujeme tak, že uvažujeme jen 10 stavů s nejnižší energií. Bez uvažování spinu může každý elektron obsadit jednu hladinu, celkem máme asi 7560 možností. Což je možné diagonalizovat. Pokud

budeme uvažovat 20 možných hladin, je už možností asi 170 tisíc. Toto je stále možné diagonalizovat i když už matice zabere asi 200 GB v paměti.

Pro reálné systémy, kde jsou elektronů desítky a bazových funkcí stovky a tisíce, nejsme schopni Hamiltonián vytvořit pro všechny možné stavy. Typicky uvažujeme, že elektrony obsadí jen konfiguraci s nejnižší energií (při respektování Fermiho statistiky), to je v podstatě metoda Hartree-Fock. Tímto přístupem ale nedostaneme přesnou energii základního stavu, ale jen přibližnou.

Pro získání přesnějšího odhadu energie základního stavu můžeme použít například právě poruchovou teorii. Její výhoda spočívá v tom, že nepotřebujeme znát celou matici Hamiltoniánu, ale jen být schopni vypočítat jeho maticové elementy.

Pro stejné Hamiltoniány musí diagonalizace a poruchová teorie provedená do nekonečného řádu dávat identické výsledky, jsou to prostě dvě alternativy nalezení vlastních stavů Hamiltoniánu. To je možné si ověřit numericky různými způsoby.

i) Pokud uvažujeme 2×2 Hamiltonián (nediagonální), jsme schopni vypočítat vlastní stavy a vektory. Pro vlastní hodnotu z nižší energií máme

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(e_0 + e_1 - \sqrt{(e_0 - e_1)^2 + 4V^2} \right),$$

kde e_0 a e_1 jsou energie základního a prvního excitovaného stavu, V je maticový element poruchy. Úprava pomocí rozvedení odmocniny (uvažujeme $|V| < |e_0 - e_1|$) dává opravy k energii e_0 rozvinutými podle řádů $\frac{V}{e_1 - e_0}$. Tyto opravy se shodují s výsledky poruchové teorie.

ii) Poruchová teorie nám ale dává také vzorec pro přibližný vlastní vektor Hamiltoniánu:

$$\psi_k = \psi_k^0 + \sum_{l \neq k} \psi_l^0 \frac{V_{lk}}{e_l - e_k},$$

kde ψ_k^0 je neporušený vlastní stav, ψ_k je přibližný nový stav, l jsou jiné neporušené vlastní stavy a V_{lk} jsou maticové elementy. Víme, že matice U vytvořená z vlastních vektorů matice ji diagonalizuje pomocí transformace $H' = U^+ H U$. Toto je opět možné si ověřit numericky. Použití vzorce pro ψ_k diagonalizuje matici jen přibližně, přesnou diagonalizaci bychom dostali, pokud bychom zahrnuli všechny řády poruchové teorie do vytvoření matice U . (Je 'zajímavé', že matice je nesymetrická. Diagonalizaci je možné provádět i se symetrickou maticí, tam ale podobnost s poruchovou teorií není.) (Toto není jisté, pro větší matice by s větší pravděpodobností došlo k numerickým nestabilitám.)

Alternativou je matici diagonalizovat, vytvořit novou matici rotace U a proces iterovat do konvergence. (I zde jsme limitováni numerickou přesností.)