

# Kapitola 7

## Přibližné metody

### 7.1 Variační metoda

#### Základní idea metody

Variační metoda slouží ke hledání energie a vlnové funkce základního stavu systému. Z toho plyne omezení této metody na systémy, jejichž hamiltonián nezávisí na čase. Myšlenka metody je velmi jednoduchá: Základní stav systému je stav s nejnižší energií. Sestavíme tedy funkcionál  $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\psi)$ :

$$\mathcal{F}(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (7.1)$$

který bude definován na prostoru  $\mathcal{H}$  vlnových funkcí a bude přiřazovat každé vlnové funkci  $\psi$  střední hodnotu energie ve stavu popsaném touto vlnovou funkcí. Potom se hledání energie základního stavu vlastně stává hledáním minima funkcionálu  $\mathcal{F}$  na prostoru vlnových funkcí  $\mathcal{H}$ .

Tvrzení výše předpokládá, že základní stav, tedy stav odpovídající nejmenšímu vlastnímu číslu operátoru celkové energie, je zároveň i stav s minimální střední hodnotou energie. Toto tvrzení se zdá být zřejmé, přesto zde uvedme pro úplnost i jeho formální důkaz pro systémy s diskretním systémem hladin.

Předpokládejme, že studovaný systém má stacionární stavy popsané vlnovými funkcemi  $\psi_n$ , tj. že platí

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

kde  $n = 0, 1, 2, \dots$  a kvantové číslo  $n = 0$  odpovídá základnímu stavu systému. Protože

vlnové funkce  $\psi_n$  tvoří ortonormální bázi prostoru  $\mathcal{H}$  všech přípustných vlnových funkcí, můžeme každou vlnovou funkci  $\psi \in \mathcal{H}$  jednoznačně vyjádřit ve tvaru

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n.$$

Toto vyjádření dosadíme do 7.1, tj. do definice funkcionálu  $\mathcal{F}$  :

$$\mathcal{F}(\psi) = \frac{\langle \sum_n c_n \psi_n | \hat{H} \sum_k c_k \psi_k \rangle}{\langle \sum_m c_m \psi_m | \sum_l c_l \psi_l \rangle} = \frac{\sum_n \sum_k c_n^* c_k \langle \psi_n | \hat{H} \psi_k \rangle}{\sum_m \sum_l c_m^* c_l \langle \psi_m | \psi_l \rangle}.$$

Jestliže uvážíme ortogonalitu vlastních funkcí  $\psi_n$ , tj. rovnost  $\langle \psi_n | \psi_k \rangle = \delta_{nk}$ , a rovnost  $\langle \psi_n | \hat{H} \psi_k \rangle = \langle \psi_n | E_k \psi_k \rangle = E_k \delta_{nk}$ , můžeme dvojnásobné sumy v čitateli a jmenovateli posledního výrazu zredukovat na sumy jednoduché:

$$\mathcal{F}(\psi) = \frac{\sum_n c_n^* c_n E_n}{\sum_m c_m^* c_m} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_m |c_m|^2}. \quad (7.2)$$

Protože pro  $n = 0$  je  $E_0$  energie základního stavu, pro všechna  $n \geq 0$  platí, že  $E_n \geq E_0$ . Tedy:

$$\mathcal{F}(\psi) \geq \frac{\sum_n |c_n|^2 E_0}{\sum_m |c_m|^2} = \frac{E_0 \sum_n |c_n|^2}{\sum_m |c_m|^2} = E_0.$$

Také je zde vidět, že rovnost  $\mathcal{F}(\psi) = E_0$  nastává pouze v případě, že všechny konstanty  $c_n$  až na  $c_0$  jsou nulové, tj. v případě, kdy  $\psi = c_0 \psi_0$ . Tím jsme ověřili, že energie základního stavu  $E_0$  se opravdu rovná nejmenší možné hodnotě střední energie systému, tj.

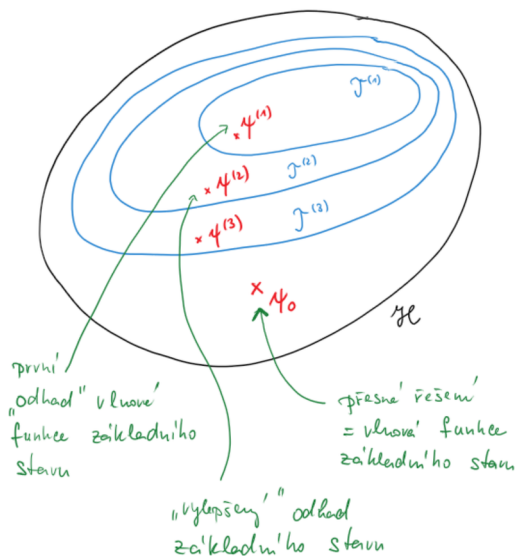
$$E_0 = \min_{\psi \in \mathcal{H}} \mathcal{F}(\psi), \quad (7.3)$$

a že vlnová funkce  $\psi$ , pro kterou  $\mathcal{F}(\psi)$  nabývá minimální hodnoty, je vlnovou funkcí popisující základní stav.

Nalezení minima funkcionálu  $\mathcal{F}$  je obvykle stejně obtížný úkol jako přímé řešení Schrödingerovy rovnice, navíc se (jak bylo dokázáno v poznámce výše) nejedná o přibližné, ale o přesné řešení.

Podobnou situaci znáte z teoretické mechaniky. Pohyb soustavy hmotných bodů lze najít vyřešením Lagrangeových rovnic 2. druhu, ale také pomocí principu minimální akce. Pokud šlo ale o řešení nějakého konkrétního problému, princip minimální akce vedl na Lagrangeovy rovnice nebo rovnice obdobné složitosti. Stejně jako v teoretické mechanice, ani zde se nám zatím nepodařilo „zjednodušení“ rovnic, jen jsme zformulovali problém jiným způsobem.

Pokud daný problém nejsme schopni řešit přesně, resp. nejsme schopni provést minimalizaci na celém prostoru  $\mathcal{H}$ , můžeme základní stav zkusit odhadnout pomocí minimalizace funkcionálu  $\mathcal{F}$  nikoliv na celém prostoru  $\mathcal{H}$ , ale na jeho vhodné podmnožině  $\mathcal{T}^{(1)}$ . Získané

Obrázek 7.1: Schématický náčrt vztahů mezi množinami  $\mathcal{H}$  a  $\mathcal{T}^{(n)}$ 

minimum, které označíme  $E_0^{(1)}$ , bude číselně vyšší (v nejlepším případě stejné) v porovnání s hodnotou minima  $\mathcal{F}$  na celém  $\mathcal{H}$ :

$$E_0^{(1)} \equiv \min_{\psi \in \mathcal{T}^{(1)}} \mathcal{F}(\psi) \geq \min_{\psi \in \mathcal{H}} \mathcal{F}(\psi) \equiv E_0.$$

Hodnotu energie  $E_0^{(1)}$  můžeme považovat za přibližnou hodnotu energie základního stavu kvantového systému a vlnovou funkci  $\psi_0^{(1)}$  určenou z podmínky  $E_0^{(1)} = \mathcal{F}(\psi_0^{(1)})$  za přibližnou vlnovou funkci základního stavu systému. To, o jak dobrý odhad přesných hodnot půjde, ovšem velmi závisí na volbě podmnožiny  $\mathcal{T}^{(1)}$ . Tato volba musí vycházet z dobrého odhadu fyzikální situace a ze zkušeností daných předchozími výpočty.

Pro zpřesnění výsledků je možné opakovat výpočty s novou podmnožinou  $\mathcal{T}^{(2)}$ , která musí být zvolena tak, aby platilo  $\mathcal{T}^{(1)} \subset \mathcal{T}^{(2)} \subset \mathcal{H}$  (viz obrázek 7.1). Potom totiž zřejmě bude  $E_0^{(1)} \geq E_0^{(2)} \geq E_0$ , tj. nově určená hodnota energie  $E_0^{(2)}$  bude představovat lepší přiblížení k  $E_0$ . Analogicky lze výsledek zpřesňovat volbou  $\mathcal{T}^{(3)}$ ,  $\mathcal{T}^{(4)}$  atd.

### Postup řešení úloh variační metodou

Ve výpočtech se hledání minima funkcionalu  $\mathcal{F}$  převede na hledání minima funkce více proměnných následujícím postupem:

1. Předpokládaný tvar vlnové funkce základního stavu napíšeme tak, že bude obsahovat na vhodných místech parametry, tj.  $\psi = \psi(\vec{r}; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$ , kde  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$  jsou parametry. Vlnové funkce, které vyhovují zvolenému předpisu, budou tvořit podmnožinu  $\mathcal{T}^{(k)} \subset \mathcal{H}$ , na které budeme hledat minimum funkcionalu  $\mathcal{F}$ .

2. Vlnovou funkci s parametry dosadíme do funkcionálu a výsledek budeme chápat jako funkci  $\mathcal{E}$  s proměnnými  $\alpha_k$ :

$$\langle E \rangle_\psi = \mathcal{F}(\psi(\vec{r}; \alpha_1, \dots, \alpha_p)) = \mathcal{E}(\alpha_1, \dots, \alpha_p).$$

**Úkol 7.1** Proč funkce  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\alpha_1, \dots, \alpha_p)$  již nezávisí na polohovém vektoru  $\vec{r}$ .

3. Podmínky pro nalezení minima funkce  $\mathcal{E}$  jsou

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_2} = 0, \quad \dots \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_p} = 0,$$

kteří tvoří soustavu  $p$  algebraických rovnic pro  $p$  neznámých hodnot parametrů  $\alpha_k$ .

4. Řešením soustavy rovnic získáme hodnoty parametrů  $\alpha_{k0}$ ,  $k = 1, 2, \dots, p$ . Pokud existuje více řešení, potom vybereme to, pro které má funkce  $\mathcal{E}$  nejmenší hodnotu (globální minimum).
5. Poté určíme hodnotu energie  $E_0$  a tvar vlnové funkce  $\psi_0$  dosazením získaných hodnot parametrů  $\alpha_{k0}$  do tvaru vlnové funkce, tedy:

$$\psi_0 = \psi(\vec{r}; \alpha_{10}, \alpha_{20}, \dots, \alpha_{p0}),$$

a do funkcionálu

$$E_0 = \mathcal{E}(\alpha_{10}, \dots, \alpha_{p0}) = \mathcal{F}(\psi_0).$$

Variační metoda, včetně popsaného algoritmu pro výpočet energie a vlnové funkce základního stavu systému, se dá použít i k výpočtům excitovaných stavů. Pro nalezení energie  $E_1$  a vlnové funkce  $\psi_1$  prvního excitovaného stavu si stačí uvědomit, že vlnová funkce  $\psi_1$  musí být ortogonální k vlnové funkci základního stavu  $\psi_0$ , tj. musí platit  $\langle \psi_1 | \psi_0 \rangle = 0$ . Vlnovou funkci  $\psi_1$  hledáme analogickým způsobem jako  $\psi_0$ , nikoliv však mezi všemi funkcemi  $\psi$  z  $\mathcal{H}$ , ale omezíme se na funkce kolmé k  $\psi_0$ .

Zkusme to popsat matematictěji: Označíme takovou podmnožinu vlnových funkcí kolmých na  $\psi_0$  symbolem  $\mathcal{H}_1$ . Pro každou funkci  $\psi \in \mathcal{H}_1 \subset \mathcal{H}$  musí platit rovnice  $\psi = \sum_{n=0} c_n \psi_n$  a navíc podmínka ortogonality  $\langle \psi_0 | \psi \rangle = 0$ . Spojením obou vztahů postupně dostaneme

$$0 = \langle \psi_0 | \psi \rangle = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{n=0} c_n \psi_n \right. \right\rangle = \sum_{n=0} c_n \langle \psi_0 | \psi_n \rangle = \sum_{n=0} c_n \delta_{0n} = c_0.$$

Podmínka  $\psi \in \mathcal{H}_1$  je tedy ekvivalentní vyjádření vlnové funkce  $\psi$  ve tvaru

$$\psi = \sum_{n \neq 0} c_n \psi_n.$$

Vrátíme-li se nyní k funkcionálu  $\mathcal{F}$  s definičním oborem zúženým z prostoru  $\mathcal{H}$  na jeho podmnožinu  $\mathcal{H}_1$ , můžeme v jeho vyjádření 7.2 položit  $c_0 = 0$  a pro  $n \geq 1$  uplatnit nerovnosti  $E_n \geq E_1$ . Tak získáme nerovnost

$$\mathcal{F}(\psi) \geq E_1$$

platnou pro všechna  $\psi \in \mathcal{H}_1$ . To vede k závěru, že platí vztahy

$$E_1 = \min_{\psi \in \mathcal{H}_1} \mathcal{F}(\psi), \quad E_1 = \mathcal{F}(\psi_1),$$

tedy obdobné vztahy (viz 7.3) jako ty, z nichž jsme odvodili algoritmus pro přibližný výpočet energie a vlnové funkce základního stavu systému. Je tedy možné při přibližných výpočtech kopírovat stejné kroky, jen množina  $\mathcal{H}$  musí být nahrazena množinou  $\mathcal{H}_1$ , postupné testovací množiny  $\mathcal{T}^{(k)}$  množinami  $\mathcal{T}_1^{(k)}$  atd.

Je ovšem třeba vzít v úvahu, že výsledek výpočtu prvního excitovaného stavu bude ovlivněn dvojitou chybou – vedle chyby způsobené tím, že samotný výpočet je přibližný, se navíc objeví chyba daná tím, že tento stav hledáme v podprostoru funkcí ortogonálních nikoliv k přesné vlnové funkci základního stavu  $\psi_0$ , ale k její vypočtené aproximaci.

Není obtížné si představit postup pro výpočet dalšího stavu s energií  $E_2$ . Vlnovou funkci budeme hledat v podmnožině  $\mathcal{H}_2 \subset \mathcal{H}$  dané podmínkami  $\psi \in \mathcal{H}$ ,  $\langle \psi | \psi_0 \rangle = 0$  a  $\langle \psi | \psi_1 \rangle = 0$ , tj. přibude další podmínka ortogonalitativy a tím i příčina další dodatečné chyby. Postup pro výpočet dalších excitovaných stavů je již nyní patrně teoreticky jasný. Variační metodou se řeší široká škála kvantově mechanických úloh. Její výhodou je, že pokud hamiltonián nezávisí explicitně na čase, neklade na jeho tvar žádné další omezující podmínky. Hlavní nevýhodou je potom skutečnost, že je třeba postupovat důsledně od základního stavu ke stavům s vyššími hladinami energie a kromě toho, že se výpočet postupně zesložituje, hrozí postupná kumulace chyb.

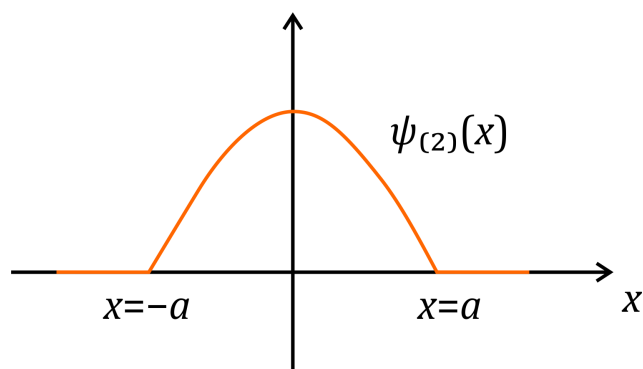
### 7.1.1 Vzorově vyřešená úloha: Základní stav v nekonečně hluboké potenciálové jámě

V této úloze se pokusíme najít pomocí variační metody základní stav pro nekonečně hlubokou jámu. Potenciální energie má tento průběh:

$$V(x) = \begin{cases} \rightarrow \infty & \text{pro } x \in (-a, a), \\ = 0 & \text{jinak.} \end{cases}$$

Vzhledem k tomu, že tuto úlohu umíme přesně řešit (viz 3.7) a víme, že pro základní stav platí

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}, \quad E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad (7.4)$$



Obrázek 7.2: Parabola jako první „nástřel“ vlnové funkce základního stavu

budeme moci naše přibližné výsledky porovnat s výsledky přesnými.

### Odhad pomocí kvadratické funkce

Z průběhu potenciální energie je jasné, že vlnová funkce mimo interval  $(-a, a)$  musí být nulová. Dále musí být spojitá všude, tedy i v bodech  $|x| = a$ . Při řešení jiných úloh jsme si povšimli, že vlnová funkce pro základní stav má obvykle tvar „kopce“, tj. má jedno maximum. Navíc díky symetrii jámy očekáváme, že vlnová funkce popisující základní stav bude sudá. Nejjednodušší funkcí tohoto tvaru je parabola. Jako první nástřel vlnové funkce základního stavu tedy využijeme funkci, kterou označíme  $\psi_{(2)}$  (viz obrázek 7.2):

$$\psi_{(2)}(x) = \begin{cases} A(a^2 - x^2) & \text{pro } x \in (-a, a), \\ 0 & \text{jinak.} \end{cases}$$

Nejprve určíme normovací konstantu  $A$ ; v tomto i následujícím výpočtu využijeme toho, že se jedná o sudou funkci a integrujeme přes symetrický interval:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-a}^a A^*(a^2 - x^2)A(a^2 - x^2) dx = |A|^2 2 \int_0^a (a^4 - 2a^2x^2 + x^4) dx = \\ &= 2|A|^2 \left[ a^4x - 2a^2 \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{5}x^5 \right]_0^a = 2|A|^2 a^5 \left( 1 - \frac{2}{3} + \frac{1}{5} \right) = \frac{16}{15}|A|^2 a^5. \end{aligned}$$

Odtud dostáváme:

$$|A|^2 = \frac{15}{16a^5}.$$

Nyní spočítejme střední hodnotu energie ve stavu popsaném funkcí  $\psi_{(2)}$ , tj.  $\mathcal{F}(\psi_{(2)})$ :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(\psi_{(2)}) = \langle E \rangle_{\psi_{(2)}} &= \int_{-a}^a A^*(a^2 - x^2) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} (A(a^2 - x^2)) dx = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \cdot 2 \int_0^a (a^2 - x^2)(-2) dx = \frac{2\hbar^2}{m} \frac{15}{16a^5} \left[ a^2 x - \frac{1}{3} x^3 \right]_0^a = \\ &= \frac{2\hbar^2}{m} \frac{15}{16a^5} \frac{2a^3}{3} = \frac{5\hbar^2}{4ma^2}.\end{aligned}$$

Když porovnáme získaný výsledek  $\langle E \rangle_{\psi_2}$  s energií základního stavu  $E_0$ , dostaneme:

$$\frac{\langle E \rangle_{\psi_{(2)}}}{E_0} = \frac{\frac{5\hbar^2}{4ma^2}}{\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}} = \frac{10}{\pi^2} \doteq 1,013.$$

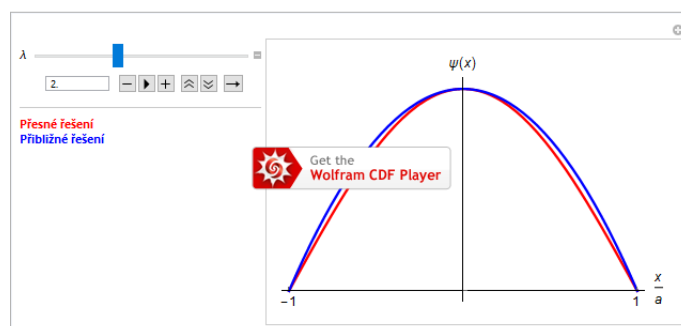
Vidíme, že variačně odhadnutá hodnota energie je větší, než skutečná energie základního stavu, ale i při takto „prvoplánovém“ odhadu tvaru vlnové funkce základního stavu jsme se od skutečné hodnoty odchýlili jen o pouhé procento.

### Odhad pomocí zobecněné mocninné funkce

Podobně bychom mohli vyzkoušet, zda by nám nedaly bližší odhad základního stavu funkce  $\psi_{(4)} = A(a^4 - x^4)$  nebo  $\psi_{(6)} = A(a^6 - x^6)$  apod. Místo nahodilého zkoušení jednotlivých exponentů tedy udělejme z exponentu parametr a najděme jeho nejvhodnější hodnotu. Uvažujme funkci  $\psi(x; \lambda) \equiv \psi_{(\lambda)}$  ve tvaru

$$\psi(x; \lambda) \equiv \psi_{(\lambda)}(x) = \begin{cases} B(a^\lambda - |x|^\lambda) & \text{pro } x \in (-a, a), \\ 0 & \text{jinak,} \end{cases}$$

kde  $\lambda$  je reálné číslo a platí  $\lambda > 1$ . Rozmyslete si, že díky absolutní hodnotě v předpisu funkce je tato funkce definovaná i pro záporné hodnoty  $x$  a je spojitá a hladká v bodě  $x = 0$  pro  $\lambda > 1$  a spojitá v bodech  $|x| = a$ . Také je tato funkce sudá, což využijeme ve výpočtech. Tvar funkce v závislosti na  $\lambda$  modeluje následující interaktivní prvek:



INTERAKTIVNÍ PRVEK – variacne\_demo.cdf – pozn. buď zjistím, jak přidat do skript přímo, nebo uděláme kolekci takových demo pro celá skripta

Úkoly k interaktivnímu prvku:

- Prohlédněte si, jak se proměňuje tvar přibližného řešení při změně parametru  $\lambda$ .
- Formulujte a případně i výpočtem ukažte, proč musí být  $\lambda > 1$ , aby se jednalo o vlnovou funkci.
- Zkuste nastavit parametr  $\lambda$  tak, aby přibližné řešení bylo co nejpodobnější řešení přesnému. Poznamenejte si hodnotu parametru  $\lambda$ .

Nyní stanovíme optimální hodnotu  $\lambda$  výpočtem. Nejprve určíme normovací konstantu  $B$ . Opět využijeme toho, že je integrovaná funkce sudá a interval symetrický, což znamená, že integrál se rovná dvojnásobku integrálu přes polovinu intervalu. Při integraci přes kladná  $x$  nemusíme psát absolutní hodnoty.

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-a}^a B^*(a^\lambda - |x|^\lambda)B(a^\lambda - |x|^\lambda) dx = |B|^2 2 \int_0^a (a^{2\lambda} - 2a^\lambda x^\lambda + x^{2\lambda}) dx \\ &= 2|B|^2 \left[ a^{2\lambda}x - 2a^\lambda \frac{1}{\lambda+1}x^{\lambda+1} + \frac{1}{2\lambda+1}x^{2\lambda+1} \right]_0^a = 2|B|^2 a^{2\lambda+1} \left( 1 - \frac{2}{\lambda+1} + \frac{1}{2\lambda+1} \right) \\ &= |B|^2 a^{2\lambda+1} \frac{4\lambda^2}{(2\lambda+1)(\lambda+1)} \Rightarrow |B|^2 = \frac{(2\lambda+1)(\lambda+1)}{4a^{2\lambda+1}\lambda^2}. \end{aligned}$$

Nyní, opět s využitím sudosti  $\psi(x; \lambda)$  a symetrie intervalu, určíme střední hodnotu energie ve stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi(x; \lambda)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\lambda) &\equiv \mathcal{F}(\psi(x; \lambda)) \equiv \langle E \rangle_{\psi(x; \lambda)} = \int_{-a}^a B^*(a^\lambda - |x|^\lambda) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} B(a^\lambda - |x|^\lambda) dx = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} |B|^2 2 \int_0^a (a^\lambda - x^\lambda)(-\lambda)(\lambda-1)x^{\lambda-2} dx = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \frac{(2\lambda+1)(\lambda+1)}{4\lambda^2 a^{2\lambda+1}} \lambda(\lambda-1) \int_0^a (a^\lambda x^{\lambda-2} - x^{2\lambda-2}) dx = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \frac{(2\lambda+1)(\lambda+1)}{4\lambda^2 a^{2\lambda+1}} \lambda(\lambda-1) \left[ a^\lambda \frac{1}{\lambda-1} x^{\lambda-1} - \frac{1}{2\lambda-1} x^{2\lambda-1} \right]_0^a = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \frac{(2\lambda+1)(\lambda+1)}{4\lambda^2 a^{2\lambda+1}} \lambda(\lambda-1) \frac{a^{2\lambda-1}\lambda}{(2\lambda-1)(\lambda-1)} = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \frac{(2\lambda+1)(\lambda+1)}{2\lambda-1}. \end{aligned}$$

Průběh funkce  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\lambda)$  je na obrázku 7.3 (i pro hodnoty, které nejsou fyzikálně přípustné).

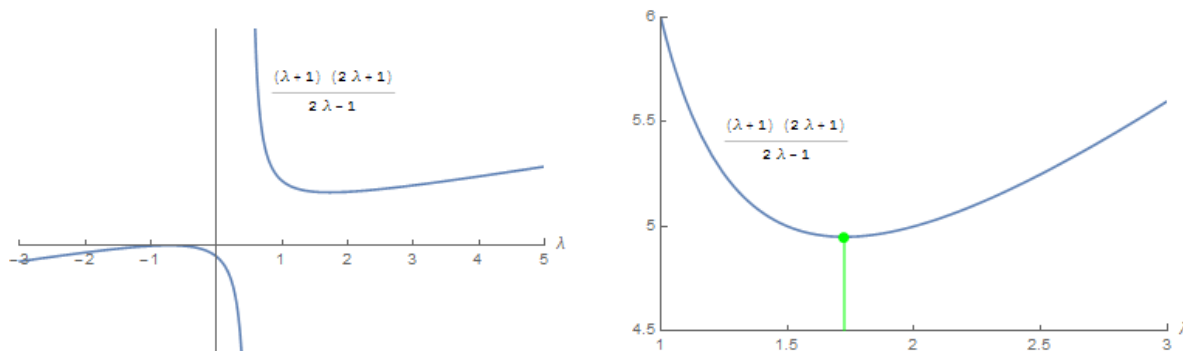
Pro nalezení minima funkce  $\mathcal{E}(\lambda)$  spočteme nejprve její derivaci:

$$\frac{d\mathcal{E}}{d\lambda} = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \frac{(4\lambda+3)(2\lambda-1) - 2(2\lambda^2+3\lambda+1)}{(2\lambda-1)^2} = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \frac{4\lambda^2 - 4\lambda - 5}{(2\lambda-1)^2}$$

a položíme ji rovnu nule

$$\frac{d\mathcal{E}}{d\lambda} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 4\lambda^2 - 4\lambda - 5 = 0,$$





Obrázek 7.3: Průběh části funkce  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\lambda)$  pro střední hodnotu energie v závislosti na  $\lambda$ . Vlevo na intervalu zahrnujícím i fyzikálně nepřijatelné hodnoty  $\lambda$ , vpravo detail v okolí minima.

což nás dovedlo ke kvadratické rovnici s kořeny

$$\lambda = \frac{1}{8} \left( 4 \pm \sqrt{16 + 16 \cdot 5} \right) = \frac{1 \pm \sqrt{6}}{2}.$$

Pouze pro jeden kořen ovšem platí, že je větší než 1. Odtud tedy dostáváme, že minimální střední energie je pro  $\lambda_{\min} = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \doteq 1,724$ .

Dosazením této hodnoty do vztahu pro  $\mathcal{E}(\lambda_{\min}) = \langle E \rangle_{\psi(x; \lambda_{\min})}$  dostaneme i odhad pro energii základního stavu:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\lambda_{\min}) = \langle E \rangle_{\psi(x; \lambda_{\min})} &= \frac{\hbar^2}{4ma^2} \frac{(2\frac{1+\sqrt{6}}{2} + 1)(\frac{1+\sqrt{6}}{2} + 1)}{2\frac{1+\sqrt{6}}{2} - 1} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \frac{(2 + \sqrt{6})(3 + \sqrt{6})}{\sqrt{6}} = \\ &= \frac{\hbar^2}{8ma^2} (5 + 2\sqrt{6}). \end{aligned}$$

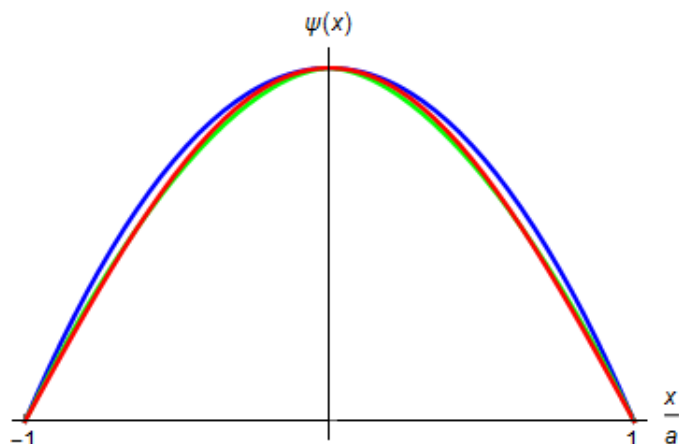
Tento odhad opět můžeme porovnat s přesnou hodnotou:

$$\frac{\langle E \rangle_{\psi(x; \lambda_{\min})}}{E_0} = \frac{5 + 2\sqrt{6}}{\pi^2} \doteq 1,003.$$

Vidíme, že již velmi jednoduchá volba podprostoru, na kterém budeme hledat minimum, náš přivedla k velmi dobrému odhadu energie základního stavu. Povšimněme si, že se opravdu jedná o horní odhad.

Ještě se pozastavíme u otázky, nakolik jsme se přiblížili ke správné vlnové funkci. Pokud bychom chtěli určit míru shody číselně, můžeme spočítat koeficient  $c_0$  v rozvoji funkce  $\psi(x; \lambda)$  do lineární kombinace stacionárních vlnových funkcí, tj.  $c_0 = \langle \psi_0 | \psi_\lambda \rangle$ . Pokud by se jednalo o přesné řešení, bude koeficient  $c_0$  roven jedné. Pro  $\lambda_{\min}$  vyjde:

$$c_0 = \langle \psi_0 | \psi(x; \lambda_{\min}) \rangle \doteq 0,999\,938,$$



Obrázek 7.4: Průběhy funkcí – červeně je přesné řešení, modře parabola a zeleně funkce s optimálním exponentem

tj. průběh funkcí je prakticky totožný – to je koneckonců patrné i z jejich grafického porovnání na obr. 7.4.

### 7.1.2 Úlohy k samostatnému řešení

*Pozn: Úlohy, které jsou součástí Sbírkky řešených úloh z fyziky, mají v záhlaví uvedený odkaz na svoje řešení (nebo případně odkaz na na velmi podobnou úlohu).*

#### Úloha 7.1 **Trojúhelníkový potenciál** [Sbírka 2020]

Pomocí variační metody odhadněte energii základního stavu pro potenciální energii s průběhem  $\hat{V}(x) = C|x|$ , kde  $C > 0$ . Minimalizaci proveďte na třídě funkcí ve tvaru

$$\psi(x; a) = \sqrt[4]{\frac{1}{a^2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}},$$

kde  $a$  je reálný parametr.

#### Úloha 7.2 **Potenciál tvaru Gaussovy křivky** [Sbírka 2237]

Pomocí variační metody odhadněte energii základního stavu částice vázané v potenciální jámě popsané vztahem

$$V(x) = -V_0 e^{-\beta x^2},$$

a to na třídě funkcí

$$\psi(x; \alpha) = \sqrt[4]{\frac{2\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2},$$

kde  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $V_0$  jsou reálné parametry.

Úloha 7.3 **Kvartický oscilátor** [Sbírka 2246]

Uvažujme částici, která je vázána na přímku a její potenciální energie je dána vztahem  $V(x) = Cx^4$ , kde  $C > 0$ . Pomocí variační metody odhadněte energii základního stavu tohoto systému, pokud minimalizaci provedeme na třídě vlnových funkcí tvaru

$$\psi(x; \lambda) = Ae^{-\lambda^2 x^2},$$

kde  $A$  je normalizační konstanta a  $\lambda$  je reálný parametr.

Pozn.: Minimalizaci provádíme na funkcích, které tvarem odpovídají funkci základního stavu lineárního harmonického oscilátoru.

### 7.1.3 Ritzova variační metoda

V tomto oddíle si ukážeme, jak je možné obecný postup popsany výše použít specifickým způsobem.

#### Východiska metody

- Vhodnou množinu vlnových funkcí  $\mathcal{T} \subset \mathcal{H}$ , na které budeme hledat minimum funkcionálu  $\mathcal{F}$ , vymezení jako množinu všech funkcí  $\psi(\vec{r}; c_1, c_2, \dots, c_p)$ , které mají tvar lineární kombinace

$$\psi(\vec{r}; c_1, c_2, \dots, c_p) = c_1\phi_1(\vec{r}) + c_2\phi_2(\vec{r}) + \dots + c_p\phi_p(\vec{r}) = \sum_{j=1}^p c_j\phi_j \quad (7.5)$$

předem zvolených  $p$  lineárně nezávislých funkcí  $\phi_j(\vec{r})$ .

- Samotné funkce  $\phi_1, \dots, \phi_p$  a rovněž jejich počet  $p$  můžeme zvolit libovolně. Volba funkcí  $\phi_j$  i jejich počtu  $p$  závisí na optimálním odhadu fyzikální situace a podstatně ovlivňuje kvalitu dosažených výsledků.
- Budeme předpokládat, že jsou funkce  $\phi_j$  normované, avšak nebudeme trvat na jejich vzájemné ortogonalitě. Vzájemné skalární součiny funkcí  $\phi_j$  označíme symboly  $S_{ij}$ , tj.  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ .
- Při dalších výpočtech budeme navíc využijeme i skalární součiny tvaru

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} \phi_j \rangle = H_{ji}^*,$$

kde  $\hat{H}$  je hamiltonián zkoumaného systému.

- Roli parametrů analogických parametrům  $\alpha_1, \dots, \alpha_p$  z předchozího odstavce zde hrají koeficienty  $c_j$ . Na rozdíl od parametrů  $\alpha_j$ , které se v definici testovacích funkcí mohly nacházet v různých pozicích (v exponentech, ve jmenovatelích zlomků, v argumentech funkcí apod.) zde všechny parametry  $c_j$  zaujímají rovnocenné pozice (všechny jsou koeficienty v lineární kombinaci); to povede, jak dále uvidíme, ke standardnímu výpočetnímu algoritmu.
- Poznamenejme ještě, že parametry  $c_j$  jsou obecně komplexní čísla, takže zdánlivý počet  $p$  parametrů (komplexních) znamená ve skutečnosti  $2p$  reálných parametrů.

**Úkol 7.2** Uvědomte si, že nutně platí  $S_{ij} = S_{ji}^*$  a  $S_{ii} = 1$ . Jaké by byly hodnoty  $S_{ij}$ , pokud by funkce  $\phi_i$  byly navzájem ortogonální? Budou stejné vztahy platit i pro  $\hat{H}_{ij}$ ?

Vzhledem k vlastnostem skalárního součinu a hermitovosti operátoru  $\hat{H}$  můžeme z  $S_{ij}$  a  $H_{ij}$  vytvořit čtvercové hermitovské matice  $p$ -tého řádu.

### Sestrojení funkcionálu

Pustíme se tedy do hledání minima střední hodnoty energie (tj. do hledání minima funkcionálu  $\mathcal{F}$ ) na zvolené testovací množině  $\mathcal{T}$

$$\mathcal{E}(c_1, c_2, \dots, c_p) \equiv \mathcal{F}(\psi(\vec{r}; c_1, c_2, \dots, c_p)) = \langle E \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Dosadíme za  $\psi$  zvolený tvar testovací funkce 7.5, využijeme linearitu skalárního součinu, použijeme označení zavedené výše a dostaneme:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{\langle \sum_{j=1}^p c_j \phi_j | \hat{H} \sum_{k=1}^p c_k \phi_k \rangle}{\langle \sum_{l=1}^p c_l \phi_l | \sum_{m=1}^p c_m \phi_m \rangle} = \frac{\sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p c_j^* c_k \langle \phi_j | \hat{H} \phi_k \rangle}{\sum_{l=1}^p \sum_{m=1}^p c_l^* c_m \langle \phi_l | \phi_m \rangle} = \\ &= \frac{\sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} c_j^* c_k}{\sum_{l=1}^p \sum_{m=1}^p S_{lm} c_l^* c_m} = \frac{C}{J}, \end{aligned}$$

kde jsme si jako  $C$  a  $J$  zkráceně označili výrazy v čitateli a jmenovateli druhého zlomku. Protože koeficienty  $c_i$  mohou být komplexní čísla, funkce  $\mathcal{E}$  je funkcí komplexních proměnných, takže i hledání minima pomocí derivace funkce bychom obecně měli dělat podle pravidel platících pro funkce komplexní proměnné.

### Zjednodušení: Předpoklad reálných koeficientů

Zkusme nejprve pro jednoduchost předpokládat, že jsou koeficienty  $c_i$  reálné. K určení

minima funkce  $\mathcal{E}$  je zapotřebí splnit podmínky<sup>1</sup>

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, p. \quad (7.6)$$

Derivaci v podmínce 7.6 provedme nejprve ve zkráceném zápisu pomocí  $C$  a  $J$ :

$$0 = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial}{\partial c_\alpha} \frac{C}{J} = \frac{1}{J^2} \left( \frac{\partial C}{\partial c_\alpha} J - C \frac{\partial J}{\partial c_\alpha} \right) = \frac{1}{J} \left( \frac{\partial C}{\partial c_\alpha} - \mathcal{E} \frac{\partial J}{\partial c_\alpha} \right). \quad (7.7)$$

Dále rozepíšeme derivaci  $C$  (protože nyní předpokládáme koeficienty reálné, zmizí z výpočtu jejich komplexní sdružení):

$$\frac{\partial C}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial}{\partial c_\alpha} \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} c_j c_k = \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} \delta_{j\alpha} c_k + \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} c_j \delta_{\alpha k} = \sum_{k=1}^p H_{\alpha k} c_k + \sum_{j=1}^p H_{j\alpha} c_j,$$

z čehož po přeznačení indexu v druhém členu a využití hermitovosti matice  $H_{ij}$  dostaneme

$$\frac{\partial C}{\partial c_\alpha} = \sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} + H_{\alpha k}^*) c_k = 2 \sum_{k=1}^p \Re(H_{\alpha k}) c_k.$$

Výpočet derivace  $J$  je obdobný:

$$\frac{\partial J}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial}{\partial c_\alpha} \sum_{l=1}^p \sum_{m=1}^p S_{lm} c_l c_m = 2 \sum_{m=1}^p \Re(S_{\alpha m}) c_m.$$

Po dosazení do 7.7 a drobné úpravě dostaneme podmínky minima  $\mathcal{E}$  ve tvaru

$$\sum_{k=1}^p (\Re(H_{\alpha k}) - \mathcal{E} \Re(S_{\alpha k})) c_k = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, p. \quad (7.8)$$

Protože střední hodnota energie  $\mathcal{E}$  je reálné číslo, můžeme tuto soustavu přepsat na

$$\sum_{k=1}^p \Re((H_{\alpha k} - \mathcal{E} S_{\alpha k})) c_k = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, p. \quad (7.9)$$

### Zobecnění na komplexní koeficienty

Abychom nebyli nuceni používat vlastnosti funkce komplexní proměnné, uvědomíme si, že každý komplexní koeficient  $c_j$  můžeme nahradit dvojicí reálných koeficientů  $a_j$  a  $b_j$ , pro které platí  $c_j = a_j + ib_j$ . Díky této substituci přejdeme od funkce, která má  $p$  komplexních

<sup>1</sup>Neplatí-li z okolností zcela jasně, že tyto podmínky vedou k minimu  $\mathcal{E}$ , je nezbytné připojit i podmínku:

$$\det \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial c_\alpha \partial c_\beta} \right) \geq 0,$$

která odliší minimum od maxima.

proměnných, k funkci se  $2p$  proměnnými, které jsou ale reálné. Nalezení minima funkce  $\mathcal{E}$  znamená splnit zároveň podmínky

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a_\alpha} = 0 \quad \text{a} \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial b_\alpha} = 0.$$

Přepíšeme si, co teď znamenají symboly  $C$  a  $J$ :

$$C = \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} (a_j + ib_j)^* (a_k + ib_k), \quad J = \sum_{l=1}^p \sum_{m=1}^p S_{lm} (a_l + ib_l)^* (a_m + ib_m).$$

Nyní spočítejme jejich derivace:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial a_\alpha} &= \frac{\partial}{\partial a_\alpha} \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} (a_j + ib_j)^* (a_k + ib_k) = \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} \delta_{j\alpha} c_k + \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} c_j^* \delta_{\alpha k} = \\ &= \sum_{k=1}^p H_{\alpha k} c_k + \sum_{j=1}^p H_{j\alpha} c_j^*, \end{aligned}$$

z čehož po přeznačení indexu v druhém členu a využití hermitovosti matice  $H_{ij}$  dostaneme

$$\frac{\partial C}{\partial a_\alpha} = \sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} c_k + H_{\alpha k}^* c_k^*) = 2 \sum_{k=1}^p \Re(H_{\alpha k} c_k).$$

Obdobně spočteme

$$\frac{\partial C}{\partial b_\alpha} = \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} (-i) \delta_{j\alpha} c_k + \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^p H_{jk} c_j^* i \delta_{\alpha k} = \sum_{k=1}^p (-i H_{\alpha k} c_k + i H_{\alpha k}^* c_k^*) = 2 \sum_{k=1}^p \Im(H_{\alpha k} c_k)$$

a také

$$\frac{\partial J}{\partial a_\alpha} = 2 \sum_{m=1}^p \Re(S_{\alpha m} c_m), \quad \frac{\partial J}{\partial b_\alpha} = 2 \sum_{m=1}^p \Im(S_{\alpha m} c_m).$$

Spočítané derivace dosadíme do podmínek pro hledání minima, čímž dostaneme

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a_\alpha} = \frac{\partial}{\partial a_\alpha} \frac{C}{J} = \frac{1}{J} \left( \frac{\partial C}{\partial a_\alpha} - \mathcal{E} \frac{\partial J}{\partial a_\alpha} \right) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\sum_{k=1}^p \Re(H_{\alpha k} c_k) - \mathcal{E} \sum_{k=1}^p \Re(S_{\alpha k} c_k) = \Re \left( \sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} - \mathcal{E} S_{\alpha k}) c_k \right) = 0 \quad (7.10)$$

a analogicky

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial b_\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Im \left( \sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} - \mathcal{E} S_{\alpha k}) c_k \right) = 0. \quad (7.11)$$

Pokud reálná i imaginární část nějakého výrazu je nulová, musí být nulový i samotný výraz. Obě podmínky tedy můžeme spojit v jedinou:

$$\sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} - \mathcal{E} S_{\alpha k}) c_k = 0. \quad (7.12)$$

Dostali jsme tak homogenní soustavu  $p$  lineárních rovnic pro dosud neurčené komplexní koeficienty  $c_k$ . Homogenní soustava lineárních rovnic má netriviální řešení pouze v případě, že je singulární, tj. její determinant je nulový:

$$\det(H_{\alpha k} - \mathcal{E} S_{\alpha k}) = 0, \quad (7.13)$$

což je vlastně rovnice pro určení hodnot  $\mathcal{E}$ . Uvědomíme-li si, jak se počítá determinant a že prvky matic  $H_{\alpha k}$  a  $S_{\alpha k}$  jsou čísla, vidíme, že se jedná o rovnici  $p$ -tého řádu, která má díky hermitovosti matic  $H_{\alpha k}$  a  $S_{\alpha k}$  pouze reálné kořeny (to není překvapivé, tyto kořeny mají mít význam přípustných hodnot energie).

Hledání přípustných energií pomocí rovnice 7.13 velmi připomíná hledání vlastních čísel matice. A opravdu stačí jen drobná úprava, abychom tento problém převedli na hledání vlastních čísel matice.

Vyjdeme z podmínky pro hledání minima, tj. ze soustavy lineárních rovnic:

$$\sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} - \mathcal{E} S_{\alpha k}) c_k = 0,$$

a zapíšeme tuto soustavu maticově:

$$(\mathbf{H} - \mathcal{E} \mathbf{S}) \vec{c} = 0,$$

kde  $\mathbf{H}$  a  $\mathbf{S}$  označují matice a  $\vec{c}$  sloupcový vektor koeficientů  $c_k$ . Protože jsme požadovali, aby vlnové funkce  $\phi_j$  byly navzájem lineárně nezávislé, je matice  $\mathbf{S}$  regulární a existuje k ní inverzní matice  $\mathbf{S}^{-1}$ . Touto maticí vynásobíme uvedenou rovnici zleva a dostaneme

$$(\mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} - \mathcal{E} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{S}) \vec{c} = (\mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} - \mathcal{E} \mathbf{E}) \vec{c} = 0,$$

kde  $\mathbf{E}$  označuje čtvercovou jednotkovou matici řádu  $p$ . Z poslední rovnice je vidět, že přípustné energie  $\mathcal{E}$  jsou vlastními čísly matice  $\mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}$  a koeficienty  $c_k$  tvoří její vlastní vektory.

Řešením rovnice 7.13 získáme  $p$  hodnot  $\mathcal{E}_n, n = 1, \dots, p$ . Pro usnadnění diskuse výsledků předpokládejme, že jsou získané hodnoty energie uspořádány podle velikosti tak, že platí

$$\mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2 \leq \dots \leq \mathcal{E}_p,$$

kde znaménka rovnosti připouštějí existenci vícenásobných kořenů příslušného mnohočlenu a v termínech kvantové mechaniky existenci degenerovaných hladin energie.

Když položíme  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_n$ , bude mít soustava rovnic 7.12 netriviální řešení, což jsou vlastně koeficienty  $c_j^{(n)}$ . Jejich dosazením do 7.5 získáme i vlnovou funkci

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^p c_k^{(n)} \phi_k(\vec{r}).$$

Na první pohled se zdá, že vážně bychom se měli zabývat jen řešením odpovídajícím kořenu  $\mathcal{E}_1$ , který odpovídá minimu funkcionálu  $\mathcal{F}$  na testovací množině  $\mathcal{T}$  a může tedy být považován za aproximaci energie základního stavu systému. Použijeme-li symboliky z předchozí podkapitoly, můžeme to zapsat ve tvaru  $E_0 = \mathcal{E}_1$ . Příslušná aproximace vlnové funkce základního stavu pak bude mít tvar  $\psi_0 = \sum_{k=1}^p c_k^{(1)} \phi_k$ .

Lze ukázat, že vlnové funkce  $\psi_n$ , které dostaneme jako řešení soustavy 7.13 pro jednotlivé hodnoty  $\mathcal{E}$ , jsou navzájem ortogonální. Na základě toho jsme oprávněni považovat například řešení  $\mathcal{E}_2$  za aproximaci energie prvního excitovaného stavu na množině všech lineárních kombinací funkcí  $\phi_j$ . Při této interpretaci vypočítaných energií je ale třeba jisté opatrnosti. Jen při fyzikálně dobře provedené volbě testovacích funkcí lze  $p$  řešení rovnice 7.13 považovat za aproximace prvních  $p$  hladin energie systému.

Přesvědčme se o vzájemné ortogonalitě nalezených vlnových funkcí. Zvolme si libovolná dvě řešení  $\mathcal{E}_n, \psi_n$  a  $\mathcal{E}_m, \psi_m$  a zapišme nejprve soustavu rovnic 7.12 ve tvaru s dosazeným řešením  $\mathcal{E}_n, c_k^{(n)}$ :

$$\sum_{k=1}^p (H_{\alpha k} - \mathcal{E}_n S_{\alpha k}) c_k^{(n)} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, p. \quad (7.14)$$

Vynásobíme-li postupně pro  $\alpha = 1, \dots, p$  každou z rovnic soustavy komplexně sdruženým koeficientem  $c_\alpha^{(m)*}$  a sečteme-li všechny takto získané rovnice dohromady, dostaneme

$$\sum_{\alpha=1}^p \sum_{k=1}^p c_\alpha^{(m)*} H_{\alpha k} c_k^{(n)} = \mathcal{E}_n \sum_{\alpha=1}^p \sum_{k=1}^p c_\alpha^{(m)*} S_{\alpha k} c_k^{(n)},$$

a po dosazení definic  $H_{\alpha k}$  a  $S_{\alpha k}$

$$\sum_{\alpha=1}^p \sum_{k=1}^p c_\alpha^{(m)*} \langle \phi_\alpha | \hat{H} \phi_k \rangle c_k^{(n)} = \mathcal{E}_n \sum_{\alpha=1}^p \sum_{k=1}^p c_\alpha^{(m)*} \langle \phi_\alpha | \phi_k \rangle c_k^{(n)}.$$

Poslední vztah je ekvivalentní rovnosti

$$\langle \psi_m | \hat{H} \psi_n \rangle = \mathcal{E}_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle. \quad (7.15)$$



Kvantová čísla  $n$  a  $m$  jsme zvolili libovolně, takže zaměníme-li vzájemně jejich roli, můžeme stejným způsobem odvodit analogický vztah

$$\langle \psi_n | \hat{H} \psi_m \rangle = \mathcal{E}_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

a provést jeho úpravy

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \psi_n | \psi_m \rangle = \mathcal{E}_m \langle \psi_n | \psi_{\bar{n}} \rangle &\Rightarrow \langle \hat{H} \psi_n | \psi_m \rangle^* = \mathcal{E}_m \langle \psi_n | \psi_{\bar{n}} \rangle^* \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle \psi_m | \hat{H} \psi_n \rangle = \mathcal{E}_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle. \end{aligned}$$

Odečtením poslední rovnosti od rovnosti 7.15 se dojde k výsledku

$$0 = (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_{\bar{n}}) \langle \psi_{\bar{n}} | \psi_n \rangle,$$

který skutečně potvrzuje fakt, že vlnové funkce vypočítané pro různé hodnoty  $\mathcal{E}_n$  jsou vzájemně ortogonální.

Závěrem shrňme přednosti Ritzovy variační metody:

- Při aplikaci metody se používá standardních operací – řešení zobecněné sekulární rovnice nebo výpočtu vlastních čísel a vlastních vektorů matice.
- Jediným řešením soustavy rovnic 7.12 se získá aproximace pro energii a vlnovou funkci nejen základního stavu soustavy, ale zároveň i pro energii a vlnovou funkci jejích dalších  $p - 1$  stavů.
- Při vhodné volbě testovacích funkcí  $\phi_j$ , při níž je zřejmá jejich fyzikální interpretace, je možné s přihlédnutím k principu superpozice přisoudit srozumitelný fyzikální význam i koeficientům  $c_j^{(n)}$ , přesněji řečeno výrazům  $|c_j^{(n)}|^2$ .

## 7.2 Poruchové metody

Před nástupem počítačů, které umožnily úspěšný rozvoj kvantově-mechanických výpočtů založených na variačním principu vyloženém v předchozí kapitole, dominovaly mezi přibližnými metodami řešení úloh kvantové mechaniky tzv. poruchové metody. Kapitoly učebnic a skript pojednávající o nich nesou obvykle titul *teorie poruch*, *poruchová teorie* nebo *poruchový počet*.

Základní myšlenkou poruchové teorie je očekávání (povětšinou oprávněné), že pokud se dostatečně málo změní fyzikální prostředí, v němž se nachází studovaný kvantový systém, potom se dostatečně málo změní i jeho vlastnosti a chování. Konkrétním příkladem může

být malá změna vlastností původně izolované částice (atomu, molekuly) vložené do slabého vnějšího pole (elektrického, magnetického, ...). Převáděno do jazyka kvantové mechaniky to znamená, že malá změna hamiltoniánu soustavy způsobí malé změny jeho vlastních čísel (energetických hladin) i vlastních funkcí. Příslušná změna hamiltoniánu, způsobená např. zapnutím zmíněných vnějších polí, se obvykle nazývá **porucha**, neboť odpovídá narušení původních podmínek, a k rozlišení pojmů vztahujících se ke studovanému systému před a po zapnutí poruchy se používá přívlastků **neporušený** a **porušený** (např. neporušený hamiltonián, porušená vlnová funkce apod.).

V dalším výkladu budeme rozlišovat, je-li kvantová soustava podrobena vnějšímu působení stálému v čase (stacionární poruše) nebo vnějšímu vlivu časově závislému (nestacionární poruše). Těmto případům odpovídá stacionární a nestacionární poruchová metoda, přičemž každá z nich se, jak uvidíme, zabývá jiným typem problému. Navíc pro stacionární poruchy se při výpočtech postupuje odlišně v případě, kdy neporušený systém má nedegenerované hladiny energie a v případě, kdy je má degenerované. Probereme nyní tyto případy odděleně.

### 7.2.1 Stacionární poruchová metoda pro nedegenerovaný stav

**Východiska:**

- V poruchové teorii obvykle vycházíme z hamiltoniánu zapsaného ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}, \quad (7.16)$$

kde  $\hat{H}_0$  je neporušený hamiltonián,  $\hat{H}$  je porušený hamiltonián a  $\hat{V}$  je operátor poruchy.

- Skutečnost, že porucha  $\hat{V}$  je malá, je v 7.16 vyjádřena jejím rozpisem ve tvaru  $\hat{V} = \lambda \hat{W}$ , tj. vytknutím malého reálného parametru  $\lambda$  (předpokládáme, že  $0 \leq \lambda \leq 1$ ). Tento krok nám v dalším textu jednak usnadní rozlišování členů dle jejich „řádu malosti“, jednak si můžeme nastavováním hodnoty  $\lambda$  simulovat postupné „zapínání“ poruchy.
- V této kapitole předpokládáme, že nejenom neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$ , ale také porucha  $\hat{V}$  nezávisí na čase.
- Dále vyjdeme z předpokladu, že neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$  odpovídá problému, který již byl úplně vyřešen. Znamená to, že máme k dispozici úplný systém normovaných vlastních funkcí  $\psi_n^{(0)}$  hamiltoniánu  $\hat{H}_0$  a že jsou známy i neporušené energie  $E_n^{(0)}$ . Protože uvažujeme případ nedegenerovaného neporušeného spektra, odpovídá každé

hladině energie  $E_n^{(0)}$  jediný kvantový stav popsáný funkcí  $\psi_n^{(0)}$  a systém všech funkcí  $\psi_n^{(0)}$  je automaticky ortonormální.<sup>2</sup> Uvedené předpoklady můžeme shrnout takto:

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \quad \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{nk}. \quad (7.17)$$

### Idea řešení porušené Schrödingerovy rovnice

Při řešení porušené Schrödingerovy rovnice se soustředíme na chování  $n$ -té energetické hladiny  $E_n$ , která je v neporušeném případě nedegenerovaná. V tom případě zapnutí poruchy způsobí změnu energie, ale nikoliv rozštěpení hladiny na několik podhladin. Navíc při zapnutí malé poruchy předpokládáme, že je tato změna také malá (v porovnání například s typickými rozdíly mezi povolenými energiemi  $|E_{n\pm 1}^{(0)} - E_n^{(0)}|$ ) a že porucha nezamění pořadí hladin.

Lze tedy předpokládat, že hodnota energie  $n$ -té energetické hladiny  $E_n$  se v důsledku malé poruchy  $\hat{V}$  změní o malou korekci  $\Delta E_n$ , kterou vyjádříme ve tvaru nekonečné mocninné řady v proměnné  $\lambda$  a přičteme ji k neporušené energii  $E_n^{(0)}$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + (\Delta E)_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (7.18)$$

kde  $\lambda E_n^{(1)}$  je korekce energie v 1. řádu,  $\lambda^2 E_n^{(2)}$  korekce energie ve 2. řádu atd. Je-li tato mocninná řada konvergentní, je možné pomocí prvních několika členů získat přijatelnou aproximaci energie  $E_n$ . V takovém případě říkáme, že jsme provedli výpočet v  $p$ -tém řádu poruchové teorie.

Podobně můžeme i porušenou vlnovou funkci  $n$ -tého stavu vyjádřit pomocí změny  $\Delta\psi_n$  neporušené vlnové funkce  $\psi_n^{(0)}$  a tuto změnu zapsat ve tvaru mocninného rozvoje pomocí koeficientu  $\lambda$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + (\Delta\psi)_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots \quad (7.19)$$

Uvědomme si ještě, že neporušené vlnové funkce  $\psi_n^{(0)}$  jsou normované, ale porušené vlnové funkce  $\psi_n$  získáme jako nenormované a bude je třeba dodatečně normovat.

### Řešení porušené Schrödingerovy rovnice

Porušená Schrödingerova rovnice má vzhledem k 7.16 tvar

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})\psi_n = E_n\psi_n. \quad (7.20)$$

Po dosazení rozvoju 7.18 a 7.19 do rovnice 7.20 dostáváme:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)} = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l E_n^{(l)} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \psi_n^{(m)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^{l+m} E_n^{(l)} \psi_n^{(m)}. \quad (7.21)$$

<sup>2</sup>Ve skutečnosti pro použití této metody postačuje, aby byl nedegenerovaný stav, pro který hledáme opravu k energii a vlnové funkci. Degenerace ostatních stavů není překážkou. I v takovém případě existuje ortonormální báze.

Použijeme substituci  $l + m = k$  a dostáváme rovnost

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \psi_n^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k \lambda^k E_n^{(l)} \psi_n^{(k-l)} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \sum_{l=0}^k E_n^{(l)} \psi_n^{(k-l)}, \quad (7.22)$$

kteřou lze po převedení všech členů na levou stranu upravit na tvar

$$C_0 + \lambda C_1 + \lambda^2 C_2 + \dots \lambda^k C_k + \dots = 0. \quad (7.23)$$

Levá strana této rovnice je nekonečným mocninným rozvojem podle parametru  $\lambda$  s koeficienty  $C_k$ , které mají charakter funkcí (nikoliv konstant). Požadavek, aby byla mocninná řada v rovnici 7.23 identicky rovna nule, vede k podmínkám na nulovou hodnotu všech koeficientů  $C_k$ . Jinými slovy, nulu nám musí dát všechny členy vytknuté před  $\lambda^0$ ,  $\lambda^1$ ,  $\lambda^2$  atd.

Pokud by vám uvedený výpočet se sčítacími symboly přišel složitý, lze potřebné rovnice pro opravy v prvních řádech získat i tak, že do rovnice 7.20

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \psi_n = E_n \psi_n$$

dosadíte první členy rozvoje  $\psi_n$  a  $E_n$

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) = \\ & = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots). \end{aligned}$$

Roznásobíte závorky a členy uspořádáte podle mocniny parametru  $\lambda$ .

Pro  $k = 0$  má tento požadavek, získaný porovnáním rovnic 7.22 a 7.23, tvar:

$$C_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(0)} = 0, \quad (7.24)$$

což je Schrödingerova rovnice pro neporušený problém a je tudíž splněna triviálně (viz rovnice 7.17).

Podobně pro  $k = 1$  lze formulovat stejný požadavek:

$$C_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} + (\hat{W} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} = 0. \quad (7.25)$$

Pro ostatní koeficienty  $C_k$  rozvoje potom musí platit:

$$C_k = 0 \Rightarrow (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(k)} + (\hat{W} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(k-1)} - \sum_{l=2}^k E_n^{(l)} \psi_n^{(k-l)} = 0, \quad k = 2, 3, \dots \quad (7.26)$$

Možný postup pro určení oprav  $E_n^{(k)}$  a  $\psi_n^{(k)}$  snáze zahlédneme, zapíšeme-li schematicky podmínku 7.23 ve tvaru

$$\begin{aligned} & \lambda C_1[E_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}] & + \\ + & \lambda^2 C_2[E_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \psi_n^{(2)}] & + \\ + & \lambda^3 C_3[E_n^{(1)}, \psi_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \psi_n^{(2)}, E_n^{(3)}, \psi_n^{(3)}] & + \dots = 0. \end{aligned}$$

V hranatých závorkách u koeficientů  $C_k$  je uvedeno, na kterých z těchto korekcí závisejí. Je vidět, že chceme-li například spočítat energie a vlnové funkce v  $p$ -té aproximaci, postačí položit rovno nule prvních  $p$  koeficientů  $C_1, \dots, C_p$ , tím získáme dostatečný počet rovnic pro jejich výpočet.

### Pomocný výpočet

Při dalších výpočtech se několikrát setkáme s následujícím výrazem, proto si jeho úpravy uvedeme zde:

$$\begin{aligned} \langle \psi_l^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\Psi \rangle &= \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_0\Psi \rangle - \langle \psi_l^{(0)} | E_n^{(0)}\Psi \rangle = \\ &= \langle \hat{H}_0\psi_l^{(0)} | \Psi \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \Psi \rangle = (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_l^{(0)} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Funkce  $\Psi$  je zcela libovolná a rovnost snadno plyne z toho, že operátor  $\hat{H}_0$  je hermitovský a  $\psi_l^{(0)}$  jsou jeho vlastní funkce.

### Výpočet v první aproximaci poruchové teorie – korekce energie

Pokusíme se nejprve o výpočty v první aproximaci poruchové teorie, kterou charakterizuje podmínka 7.25:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} + (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} = 0$$

Pro určení korekčního členu  $E_n^{(1)}$  postačí skalárně vynásobit obě strany této podmínky zleva funkcí  $\psi_n^{(0)}$ , protože díky ortogonalitě neporušené funkce  $\psi_n^{(0)}$  a její první opravy  $\psi_n^{(1)}$ , nám vypadne neznámá oprava funkce a v rovnici zbyde jediná neznámá – první oprava energie  $E_n^{(1)}$ :

$$\langle \psi_n^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} \rangle = 0. \quad (7.28)$$

Srovnáním s 7.27 pro  $l = n$  snadno zjistíme, že první skalární součin je nulový (energie v závorce se odečtou), a z nulové hodnoty zbývajícího výrazu už se snadno vyjádří hledané  $E_n^{(1)}$  a tím i celá korekce 1. řádu  $\lambda E_n^{(1)}$  ve tvaru:

$$\lambda E_n^{(1)} = \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W}\psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V}\psi_n^{(0)} \rangle. \quad (7.29)$$

Vyjádřeno slovy, korekce energie v 1. řádu je rovna střední hodnotě operátoru poruchy v neporušeném stavu.

### Rozvoj opravy vlnové funkce pomocí neporušených vlnových funkcí

Při hledání vztahu pro korekci vlnové funkce, tj.  $(\Delta\psi)_n$ , vyjdeme z rozkladu hledané korekce pomocí neporušených funkcí. Neporušené vlnové funkce tvoří bázi Hilbertova prostoru, a proto lze psát

$$(\Delta\psi)_n = \sum_k \langle \psi_k^{(0)} | (\Delta\psi)_n \rangle \psi_k^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | (\Delta\psi)_n \rangle \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \langle \psi_k^{(0)} | (\Delta\psi)_n \rangle \psi_k^{(0)},$$

kde vpravo jsme záměrně vyčlenili člen obsahující neporušenou vlnovou funkci právě opravovaného stavu, tj.  $\psi_n^{(0)}$ . Pokud by ale oprava vlnové funkce  $(\Delta\psi)_n$  ve svém rozvoji do báze neporušených vlnových funkcí  $\psi_k^{(0)}$  obsahovala i člen s  $\psi_n^{(0)}$ , bude tento člen splňovat již neporušenou Schrödingerovu rovnici a lze ho tedy „přidat“ k neporušenému řešení (to vše plyne z linearitě Schrödingerovy rovnice a skutečnosti, že vynásobením vlnové funkce konstantou získám vlnovou funkci popisující stejný stav). Oprava vlnové funkce je tedy lineární kombinací **ostatních** neporušených vlnových funkcí, jinými slovy je na neporušenou vlnovou funkci opravovaného stavu kolmá. Díky tomu můžeme psát

$$(\Delta\psi)_n = \sum_{k \neq n} \langle \psi_k^{(0)} | (\Delta\psi)_n \rangle \psi_k^{(0)}. \quad (7.30)$$

Tato úvaha platí nejenom pro celou opravu vlnové funkce  $(\Delta\psi)_n$ , ale i pro každý člen jejího rozvoje dle parametru  $\lambda$ .

### Výpočet v první aproximaci poruchové teorie – korekce vlnové funkce

Při hledání korekce vlnové funkce v prvním řádu  $\psi_n^{(1)}$  vyjdeme z jejího rozkladu pomocí neporušených funkcí

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \psi_k^{(0)}, \quad (7.31)$$

kde už je zahrnuta skutečnost, že hledaná korekce je kolmá na opravovanou funkci  $\psi_n^{(0)}$ . Skalární součiny vyjadřující koeficienty tohoto rozkladu dostaneme tak, že se vrátíme k rovnici  $C_1 = 0$  (viz 7.25)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} + (\hat{W} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} = 0$$

a tentokrát ji zleva skalárně vynásobíme funkcí  $\psi_k^{(0)}$  pro  $k \neq n$ , čímž získáme:

$$\langle \psi_k^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | (\hat{W} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \rangle = 0.$$

S použitím pomocného vztahu 7.27 dostáváme:

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0. \quad (7.32)$$

Poslední skalární součin je nulový díky ortonormalitě funkcí  $\psi_k^{(0)}$ . Po jeho vynechání upravíme zbytek rovnice na:

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k \neq n. \quad (7.33)$$

Tím jsme získali vztah pro koeficient rozvoje hledané opravy vlnové funkce v bázi neporušených vlastních stavů, jehož dosazením do uvedeného rozvoje 7.31 dostaneme:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}. \quad (7.34)$$

### Výpočet ve druhém řádu poruchové teorie – korekce energie

Při výpočtu opravy energie systému ve druhém řádu poruchové metody vyjdeme z rovnice 7.26 pro  $k = 2$ , která má tvar:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} + (\hat{W} - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} = 0.$$

Postupovat budeme stejně jako v prvním řádu aproximace – vynásobíme obě strany rovnice zleva skalárně funkcí  $\psi_n^{(0)}$  a provedeme jednoduché úpravy:

$$\langle \psi_n^{(0)} | (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0.$$

V této rovnici je první člen nulový dle pomocného vztahu 7.27, třetí člen je nulový díky tomu, že oprava vlnové funkce je kolmá na neporušenou funkci (viz předchozí část) a skalární součin v posledním členu je roven jedné, protože neporušené funkce jsou normované. Dostáváme

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(2)} = 0.$$

Odtud již vypočítáme korekci druhého řádu pro energii ve tvaru

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(1)} \rangle = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (7.35)$$

kterou můžeme vypočítat pomocí opravy vlnové funkce v prvním řádu  $\psi_n^{(1)}$ , nebo za tuto opravu dosadit získaný vztah 7.34.

Výše popsané postupy, kterými jsme získali opravy energie i opravu vlnové funkce, ukazují, jak systematicky postupovat při výpočtech oprav vyšších řádů. Při výpočtech v  $k$ -tém řádu použijeme  $k$ -tou rovnici 7.26, tj.  $C_k = 0$ , a všechny opravy nižších řádů získané z předchozích rovnic. Je zřejmé, že vzorce budou vykazovat jistou rekurenci.

Poznámka: Z výpočtu bylo patrné, že parametr  $\lambda$  hrál roli „pomocníka“ při rozlišování, jakého řádu „malosti“ jsou jednotlivé členy v porušené Schrödingerově rovnici. Má tedy význam zejména při odvození, v praktických úlohách se často klade  $\lambda = 1$  a operátory poruchy  $\hat{V}$  a  $\hat{W}$  potom splývají.

Na závěr ještě shrňme výhody a nevýhody poruchové metody. Hlavní nevýhodou je předpoklad 7.16 o tvaru hamiltoniánu, který omezuje použití metody jen na situace, které mu odpovídají. Často je také velmi těžké spolehlivě posoudit konvergenci poruchových rozvoju. Výhodou naproti tomu je, že se můžeme při výpočtech soustředit jen na změny vlastností vybraných stavů (třeba i jediného, a to ne nutně základního stavu). Dále bývá jako přednost metody uváděna skutečnost, že v některých případech může její použití do prvního nebo druhého řádu ukázat závislost změn energií a vlnových funkcí na parametrech poruchy, například zda je příslušný jev lineárně či jinak závislý na intenzitě vnějšího pole.

## 7.2.2 Vzorově řešená úloha: Nekonečná jáma s nerovným dnem

### Výpočtová úloha 7.1

Uvažujme částici, která se může pohybovat pouze po úsečce, tj. v jednodimenzionální nekonečně hluboké potenciálové jámě. Dále uvažujme, že uvnitř jámy není konstantní potenciální energie. Pomocí poruchové metody najděte opravy energií a vlnových funkcí v prvním řádu pro případ, kdy potenciální energie uvnitř jámy závisí na souřadnici a) lineárně, b) kvadraticky.

Neporušeným případem zde tedy bude nekonečně hluboká pravoúhlá potenciálová jáma, kterou jsme řešili v kapitole 3.7 a převezmeme odtud výsledky. Jámu budeme uvažovat v intervalu  $(0, L)$ , neporušený hamiltonián má zde tvar

$$\hat{H}_0 = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

a neporušené energie a vlnové funkce

$$E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}, \quad \psi_n^{(0)} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & \text{pro } x \in (0, L), \\ 0 & \text{pro } x \notin (0, L). \end{cases}$$

#### a) Lineárně stoupající dno jámy

Poruchu, která závisí lineárně na souřadnici můžeme psát jako

$$\hat{V} = \alpha \hat{x} = \alpha x,$$

kde  $\alpha$  je reálná konstanta.

Pro opravu energie v prvním řádu použijeme vztah 7.29

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} \psi_n^{(0)} \rangle.$$



Po dosazení poruchy a neporušených funkcí dostáváme

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \alpha x \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{2\alpha}{L} \int_0^L x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx.$$

Integrovanou funkci upravíme a spočítáme integrál

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \frac{2\alpha}{L} \int_0^L x \frac{1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{2} dx = \\ &= \frac{\alpha}{L} \left[ \frac{x^2}{2} - \left(\frac{L}{2n\pi}\right)^2 \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) - x \frac{L}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right]_0^L = \frac{\alpha L}{2}. \end{aligned}$$

Vidíme, že oprava energie odpovídá střední hodnotě poruchy v neporušeném stavu. Dále je oprava energie stejná pro všechny stavy. To znamená, že se všechny hladiny posunou o stejnou hodnotu a vliv této poruchy se v prvním řádu neprojeví na spektru vyzařovaných fotonů (při přechodech částic z jednoho stavu do jiného).

Pro určení *opravy vlnové funkce* spočítáme nejprve skalární součiny ve výrazu 7.34, pro  $k \neq n$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} \psi_n^{(0)} \rangle &= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \alpha x \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \\ &= \frac{\alpha}{L} \int_0^L x \left( \cos\left(\frac{(k-n)\pi x}{L}\right) - \cos\left(\frac{(k+n)\pi x}{L}\right) \right) dx \end{aligned}$$

a po integraci dostaneme

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} \psi_n^{(0)} \rangle = \frac{2 \left[ -1 + (-1)^{k+n} \right] \alpha L k n}{(k^2 - n^2)^2 \pi^2}.$$

Oprava vlnové funkce v prvním řádu tedy je

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq n}}^{\infty} \frac{2 \left[ -1 + (-1)^{k+n} \right] \alpha L k n}{(k^2 - n^2)^2 \pi^2 (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{k\pi x}{L}.$$

Vidíme, že tento součin je nenulový jen pro  $n+k$  liché. Vzhledem k tomu, že v neporušených stavech se střídají sudé a liché vlnové funkce (sudost a lichost posuzujeme vůči středu jámy), oprava vlnové funkce v prvním řádu se skládá pro sudé funkce jen z lichých funkcí a naopak. Napišme opravu konkrétně pro základní stav, tj, pro  $n = 1$

$$\psi_1^{(1)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{8\alpha m L^2}{\pi^4 \hbar^2} \sum_{\substack{k=2 \\ k \text{ sudé}}}^{\infty} \frac{k}{(1-k^2)^3} \sin\left(\frac{k\pi x}{L}\right).$$

Vidíme, že s rostoucím  $k$  koeficient u vlnové funkce rychle klesá. Dominantní příspěvek tedy bude mít člen  $k = 2$ . U obecného stavu budou také nejvíce k opravě přispívat členy, kde se  $k$  od  $n$  příliš neliší.

Rozmyslete si, že pokud bychom poruchu napsali jako  $\hat{V} = \alpha(x - L/2)$ , tak nám oprava energie v prvním řádu vyjde nulová (což je rovno střední hodnotě poruchy), ale oprava vlnové funkce bude stejná, protože se jedná jen o „jiné nastavení místa s nulovou potenciální energií“, a to neovlivňuje stav systému.

### b) Parabolické dno jámy

Poruchu, která modeluje parabolické dno jámy, napíšeme jako

$$\hat{V} = \beta \left( x - \frac{L}{2} \right)^2,$$

kde  $\beta$  je reálná konstanta.

Opravu energií v prvním řádu určíme dle vztahu 7.29

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} \psi_n^{(0)} \rangle = \frac{2\beta}{L} \int_0^L \left( x - \frac{L}{2} \right)^2 \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx = \frac{\beta L^2}{24} \left( 1 - \frac{6}{n^2 \pi^2} \right).$$

Vidíme, že v tomto případě se opravy energie v prvním řádu pro jednotlivé hladiny liší. Přidání poruchy se tedy na spektru, které by daný systém vyzařoval, projeví už v prvním řádu.

Pro určení *opravy vlnové funkce* je opět stěžejní určit skalární součiny ve výrazu 7.34, pro  $k \neq n$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} \psi_n^{(0)} \rangle &= \frac{2\beta}{L} \int_0^L \left( x - \frac{L}{2} \right)^2 \sin \left( \frac{k\pi x}{L} \right) \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx = \\ &= \frac{4\beta L^2}{\pi^2} \frac{(1 + (-1)^{k+n}) kn}{(k^2 - n^2)^2}. \end{aligned}$$

Vidíme, že teď je skalární součin nenulový, pokud  $k + n$  je sudé, což znamená, že sudé funkce budou mít sudou opravu a liché lichou. To souvisí s tím, že porucha má stejnou symetrii jako neporušený hamiltonián. Navíc hodnota skalárního součinu opět rychle klesá s tím, jak se hodnota  $k$  vzdaluje od hodnoty  $n$ , takže v opravě budou dominantní členy odpovídající neporušeným stavům s podobně velkým kvantovým číslem. Za pomoci vypočítaných skalárních součinů je již jednoduché sestavit výraz 7.34 pro opravu vlnové funkce v prvním řádu.

### 7.2.3 Vzorově řešená úloha: Poruchová metoda v maticovém formalismu

#### Výpočtová úloha 7.2

Uvažujme nenabitou částici se spinem 1 v homogenním magnetickém poli ve směru  $z$ , tj.  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . Toto pole mírně pozměníme tak, že k němu přidáme slabé pole ve směru osy  $x$ , tj.  $\vec{b} = (b, 0, 0)$ . Uvažujte toto pole jako poruchu a určete korekce k energiím a vlnovým funkcím. Získané výsledky porovnejte s přesným řešením.

*Bude doplněno.*

### 7.2.4 Úlohy k samostatnému řešení

*Pozn: Úlohy, které jsou součástí Sbírkky řešených úloh z fyziky, mají v záhlaví uvedený odkaz na svoje řešení (nebo případně odkaz na velmi podobnou úlohu).*

#### Úloha 7.4 Poruchová metoda v maticovém formalismu [Sbírka 2267]

Uvažujme neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$  a poruchu  $\hat{V}$  dané maticemi:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 5\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 2\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & -1\epsilon \end{pmatrix}, \quad \hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2c \end{pmatrix},$$

kde  $\epsilon$  a  $c$  jsou reálné konstanty a platí  $c \ll \epsilon$ . Určete:

- a) Korekci k energii v prvním řádu poruchového počtu.
- b) Korekci k energii v druhém řádu poruchového počtu.
- c) Korekci k vlastním stavům v prvním řádu poruchového počtu.
- d) Nalezněte přesné hodnoty energie a rozvíňte je v mocninách  $c$ . Porovnejte s předchozími výsledky.
- e) Nalezněte přesné tvary porušených vlnových funkcí a rozvíňte je v mocninách  $c$ . Porovnejte s předchozími výsledky.

#### Úloha 7.5 První relativistická oprava pro nekonečnou jámu [Sbírka 2019]

Uvažujme částici v nekonečně hluboké potenciálové jámě o šířce  $L$ .

a) Určete první opravu energie k  $n$ -tému stavu, pokud zahrneme poruchově tzv. první relativistickou opravu, tedy člen

$$\hat{V} = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}.$$

- b) Určete opravu vlnové funkce v prvním řádu pro výše uvedenou opravu.  
 c) Jaké výsledky lze očekávat pro opravy vlnových funkcí a energií ve vyšších řádech?

**Úloha 7.6 Harmonický oscilátor v elektrostatickém poli** [Sbírka 2269]

Jednorozměrný lineární harmonický oscilátor s nábojem  $e$  vložíme do slabého homogenního elektrostatického pole o intenzitě  $\mathcal{E}$ . Určete změnu energie základního stavu pomocí poruchové teorie v prvním a druhém řádu. Vypočítejte přesnou hodnotu energie a porovnejte ji s výsledky získanými poruchovou metodou.

**Úloha 7.7 Elektron v magnetickém poli** [Sbírka 2275]

Uvažujme elektron v magnetickém poli o indukci  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . Zároveň zapneme slabé magnetické pole o indukci  $\vec{b} = (b, 0, 0)$ . Určete korekci energie v prvním a druhém řádu a korekci vlnové funkce v prvním řádu poruchového počtu v kvantové mechanice. Najděte přesné řešení a porovnejte ho s přibližnými výsledky.

**Úloha 7.8 Oprava základního stavu vodíku pro konečně velké jádro** [Sbírka 2299]

Uvažujme, že proton v atomu vodíku není bodový, ale jedná se o homogenně nabitou kouli s poloměrem  $r_p \approx 10^{-15}$  m. Vypočítejte opravu energie základního stavu atomu vodíku v prvním řádu poruchové teorie.

## 7.2.5 Stacionární poruchová metoda pro degenerovaný stav

V předchozím odstavci jsme se zabývali uplatněním poruchové metody pro výpočet korekcí energie a vlnové funkce za předpokladu, že neporušená hladina energie byla nedegenerovaná. Znamenalo to, že pokud jsme hledali opravy pro  $n$ -tý kvantový stav s neporušenou energií  $E_n^{(0)}$ , hodnoty ostatních neporušených energií byly  $E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ , pro  $k \neq n$ . Kdyby tomu tak nebylo, popsání algoritmus by selhal – viz vztahy pro první opravu vlnové funkce 7.34 či opravu energie v druhém řádu 7.35, v nichž by se vyskytovalo dělení nulou. Ještě jednou upozorníme, že překážkou není, je-li degenerovaná kterákoliv z ostatních hladin  $E_k^{(0)}$  pro  $k \neq n$ .

Podívejme se na již probrané odvození první opravy vlnové funkce (tj. vztahu 7.34). Dělení nulou jsme se vyhnuli díky tomu, že jsme si předem uvědomili, že stačí uvažovat opravu vlnové funkce kolmou na neporušenou vlnovou funkci, tj. její rozklad neobsahuje člen s neporušenou vlnovou funkcí toho stavu, pro který opravu hledáme. V případě degenerace bychom ale potřebovali, aby oprava vlnové funkce byla kolmá nejenom na opravovanou vlnovou funkci, ale na celý podprostor všech funkcí, které mají stejnou neporušenou energii.

Představme si, že známe porušené vlnové funkce  $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \Delta\psi_n$ , tj. podařilo se nám vyřešit problém popsáný celým hamiltoniánem  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W}$ . Pokud bychom

poruchu postupně vypínali (zmenšovali  $\lambda$ ), bude se oprava  $\Delta\psi_n$  v porušené vlnové funkci zmenšovat a porušená vlnová funkce se bude přibližovat k některé z neporušených vlnových funkcí, které tvoří podprostor vlastních funkcí příslušejících degenerovanému vlastnímu číslu  $E_n$ . Z toho plyne, že pokud bychom jako neporušenou vlnovou funkci vzali tuto funkci (limitu porušené pro nulovou poruchu) a hledali pro ni opravu, není potřeba, aby oprava obsahovala jakoukoli z funkcí uvedeného podprostoru. Takovým neporušeným vlnovým funkcím říkáme funkce přizpůsobené poruše a komplikace, kterou přináší degenerace, spočívá v tom, že ještě před hledáním oprav musíme tyto funkce najít, tj. najít správnou bázi neporušených funkcí, od které máme začít.<sup>3</sup>

**Úkol 7.3** a) Uvažujme systém, ve kterém jsou možné jen dva stacionární stavy a oba stavy mají stejnou energii  $E_0$ . Stav takového systému je popsán dvoukomponentním stavovým vektorem  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$  a (neporušený) hamiltonián systému má tvar

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix}.$$

Najděte ortonormální bázi prostoru stavových vektorů, která je složena z vlastních vektorů hamiltoniánu. Je tato báze dána jednoznačně?

b) Uvažujme, že zapneme slabé pole popsané potenciální energií (poruchou)

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & -V \end{pmatrix}.$$

Celkový hamiltonián má tedy tvar

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \begin{pmatrix} E_0 + V & 0 \\ 0 & E_0 - V \end{pmatrix}.$$

Najděte energie (vlastní čísla) a vlastní vektory  $\hat{H}$  (tj. najděte přesné porušené energie a stavové vektory).

c) Řešte stejný úkol pro potenciální energii

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & 0 \end{pmatrix}.$$

<sup>3</sup>Někdy se tento krok nazývá nultou aproximací. Ještě je dobré si uvědomit, že vlnové funkce přizpůsobené poruše tvoří bázi podprostoru vlastních funkcí s vlastním číslem  $E_n$ . Jedná se o bázi, ve které se porucha „diagonalizuje“.

Poznámka: I když je tento úkol zadán velmi obecně pomocí matic, má i přímočarou fyzikální realizaci. Pokud si vezmeme částici se spinem  $1/2$ , tj. například elektron, má dvě možné hodnoty průmětu spinu do dané osy. Tato částice se nachází v poli, které se spinem neinteraguje nijak, proto je energie pro oba průměty stejná. Pokud zapneme magnetické pole  $\vec{B}$  (ve směru  $z$  pro část *b*), resp. ve směru  $x$  pro část *c*), spin – resp. s ním spojený spinový magnetický moment – získá v magnetickém poli energii, jejíž znaménko závisí na průmětu spinu do směru pole a má velikost  $\frac{e\hbar}{2m_e}B$ . Operátor energie magnetického spinového momentu je pak dán jako

$$\hat{V} = \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{B} \cdot \hat{\sigma},$$

což pro uvedená pole přesně odpovídá zadaným maticím.

Podobná úloha je řešena i ve Sbírce úloh [Sbírka 2272] .

Předchozí úkol nám ukázal, že v případě degenerace si v neporušeném případě můžeme vybrat bázi libovolně, ale jakmile přidáme poruchu, stane se jedna<sup>4</sup> báze výjimečná v tom, že odpovídá dané poruše.

Uvažujme neporušenou stacionární Schrödingerovu rovnici a její řešení

$$\hat{H}_0 \psi_{n\alpha}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_{n\alpha}^{(0)}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, d_n, \quad (7.36)$$

kde kvantové číslo  $n$  odlišuje různé energie, kvantové číslo  $\alpha$  odlišuje stavy s toutéž energií a  $d_n$  značí stupeň degenerace hladiny  $E_n^{(0)}$ .

Připomeňme si, že i všechny lineární kombinace  $\sum_{\alpha=1}^{d_n} c_\alpha \psi_{n\alpha}^{(0)}$  funkcí  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  jsou rovněž řešení neporušené Schrödingerovy rovnice 7.36 a přísluší téže energii  $E_n^{(0)}$ . Všechna tato řešení tvoří  $d_n$ -dimenzionální stavový podprostor  $\mathcal{V}_n$  Hilbertova prostoru  $\mathcal{H}$  všech stacionárních řešení, tj.  $\mathcal{V}_n \subset \mathcal{H}$ . Funkce  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  tvoří tedy jednu z mnoha bází podprostoru  $\mathcal{V}_n$ , která je zvolena libovolně, požaduje pouze její ortonormalitu, tj.

$$\langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \psi_{k\beta}^{(0)} \rangle = \delta_{nk} \delta_{\alpha\beta}, \quad (7.37)$$

což je podmínka ortonormality nejen báze podprostoru  $\mathcal{V}_n$ , ale báze celého prostoru  $\mathcal{H}$ .

Po zapnutí vnější poruchy  $\hat{V} = \lambda \hat{W}$  bude platit Schrödingerova rovnice ve tvaru

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})\psi = E\psi, \quad (7.38)$$

<sup>4</sup>Toto platí v případě, že přidáním poruchy dojde k úplnému sejmutí degenerace, tj. porušené energie již nebudou degenerované. Pokud dojde jen k částečnému sejmutí degenerace, tak ani báze přizpůsobená poruše není dána zcela jednoznačně.

kteřou řeší zatím neznámé porušené energie  $E_{n\alpha}$  a porušené vlnové funkce  $\psi_{n\alpha}$ .

Očekávaná přítomnost druhého kvantového čísla  $\alpha$  u porušené energie  $E_{n\alpha}$  (ve srovnání s jediným kvantovým číslem u degenerované energie  $E_n^{(0)}$ ) naznačuje, že typickým kvalitativním efektem zapnutí poruchy bude tzv. **štěpení energetických hladin**.

Na  $d_n$ -násobně degenerovanou neporušenou hladinu  $E_n^{(0)}$  se totiž můžeme také dívat jako na  $d_n$  různých stavů s hladinami energie „v zákrytu“, které budou mít po zapnutí poruchy energie různé (rozštěpí se). Jestliže se  $d_n$ -násobně degenerovaná hladina rozštěpí na  $d_n$  různých hladin, hovoříme o **úplném sejmutí degenerace** hladiny  $E_n^{(0)}$  v důsledku působení poruchy. V případě, že i některé porušené hladiny zůstanou degenerované, jedná se o tzv. **částečné sejmutí degenerace**.

Podobně jako v případě poruchové teorie pro nedegenerovanou hladinu energie můžeme při zapnutí dostatečně malé poruchy i zde očekávat, že porušené energie a vlnové funkce se budou od neporušených lišit o velmi malé korekce  $\delta E$  a  $\delta\psi$ , takže bude platit:

$$E_{n\alpha} = E_n^{(0)} + (\Delta E)_{n\alpha}, \quad (7.39)$$

$$\psi_{n\alpha} = \tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} + (\Delta\psi)_{n\alpha}. \quad (7.40)$$

Dále předpokládáme, že korekce  $\delta E$  a  $\delta\psi$  bude opět možné vyjádřit v podobě mocninných rozvoji podle malého parametru  $\lambda$ :

$$(\Delta E)_{n\alpha} = \lambda E_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{n\alpha}^{(2)} + \dots, \quad (7.41)$$

$$(\Delta\psi)_{n\alpha} = \lambda\psi_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2\psi_{n\alpha}^{(2)} + \dots. \quad (7.42)$$

Hlavní problém poruchové teorie pro degenerovanou hladinu spočívá ve vztahu 7.40. Jak jsme již diskutovali na začátku této kapitoly první člen na jeho pravé straně, tj. neporušená vlnová funkce přizpůsobená poruše (resp. nultá aproximace vlnové funkce), není totiž před zahájením výpočtu známa. Proto je tento člen označen symbolem  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  odlišným od  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ , abychom zdůraznili skutečnost, že do vzorce 7.40 nelze dosadit libovolnou z nekonečně mnoha neporušených stacionární vlnových funkcí pro danou energii, ale že tam musíme dosadit tu, která je určena poruchou  $\hat{V} = \lambda\hat{W}$  a je limitou porušené vlnové funkce pro nulovou poruchu, tj. pro  $\lambda \rightarrow 0$ . Než přistoupíme k výpočtu první, druhé a vyšších aproximací vlnové funkce, musíme nejprve určit optimální nultou aproximaci  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$ .

### Hledání neporušených funkcí přizpůsobených poruše

Postupovat budeme stejně jako v nedegenerovaném případě, tj. dosadíme rozvoj porušené energie i porušené vlnové funkce do porušené Schrödingerovy rovnice 7.38:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right) \left(\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} + \lambda\psi_{n\alpha}^{(1)} + \dots\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_{n\alpha}^{(1)} + \dots\right) \left(\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} + \lambda\psi_{n\alpha}^{(1)} + \dots\right).$$

Dále roznásobíme závorky a rozdělíme členy podle mocniny parametru  $\lambda$ . Členy s  $\lambda^0$  dávají

$$\hat{H}_0 \tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} = E_n^{(0)} \tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)},$$

což je neporušená Schrödingerova rovnice, kterou  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  řeší. Když si napíšeme členy s  $\lambda^1$ , dostaneme

$$\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right) \psi_{n\alpha}^{(1)} + \left(\hat{W} - E_{n\alpha}^{(1)}\right) \tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} = 0. \quad (7.43)$$

Rovnici 7.43 vynásobíme zleva některou funkcí  $\psi_{n\gamma}^{(0)}$  z libovolně zvolené báze. Když uvážíme pomocný vztah 7.27, zjistíme, že první člen je nulový. Do druhého členu dosadíme rozklad funkce  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  jako lineární kombinaci funkcí báze  $\psi_{n\beta}^{(0)}$

$$\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)} = \sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} \psi_{n\beta}^{(0)}, \quad (7.44)$$

kde  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  jsou transformační koeficienty od náhodně vybrané ortonormální báze  $\psi_{n\beta}^{(0)}$  prostoru  $\mathcal{V}_n$  k nové bázi  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  složené z funkcí přizpůsobených poruše. Funkce  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$  jsou také ortonormální.<sup>5</sup> Rovnice 7.43 dostane tvar

$$\left\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} \left| \left(\hat{W} - E_{n\alpha}^{(1)}\right) \sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} \psi_{n\beta}^{(0)} \right. \right\rangle = 0,$$

což s využitím linearitý operátorů i skalárního součinu upravíme na

$$\sum_{\beta=1}^{d_n} T_{\alpha\beta}^{(n)} \left( \left\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} \left| \hat{W} \psi_{n\beta}^{(0)} \right. \right\rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \left\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} \left| \psi_{n\beta}^{(0)} \right. \right\rangle \right) = 0. \quad (7.45)$$

Vezmeme-li v úvahu ortogonalitu funkcí v druhém skalárním součinu  $\left\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} \left| \psi_{n\beta}^{(0)} \right. \right\rangle = \delta_{\gamma\beta}$ , získáme soustavu lineárních rovnic pro výpočet hledaných transformačních koeficientů  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$

$$\sum_{\beta=1}^{d_n} \left( \left\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} \left| \hat{W} \psi_{n\beta}^{(0)} \right. \right\rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\gamma\beta} \right) T_{\alpha\beta}^{(n)} = 0, \quad \gamma = 1, 2, \dots, d_n. \quad (7.46)$$

Tato homogenní soustava  $d_n$  lineárních rovnic pro neznámé  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  má netriviální řešení pouze při splnění podmínky

$$\det \left( \left\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} \left| \hat{W} \psi_{n\beta}^{(0)} \right. \right\rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\gamma\beta} \right) = 0, \quad (7.47)$$

což je tzv. **sekulární rovnice** pro nalezení první opravy energie  $E_{n\alpha}^{(1)}$ . Vyjádření determinantu má tvar polynomu  $d_n$ -tého stupně v proměnné  $E_{n\alpha}^{(1)}$ , řešením rovnice 7.47 tedy získáme  $d_n$  hodnot  $E_{n\alpha}^{(1)}$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, d_n$ .

<sup>5</sup>Transformace 7.44 je tedy unitární. Tato skutečnost plyne z limitního přechodu „vypínání poruchy“, neboť porušené vlnové funkce  $\psi_{n\alpha}$  jsou pro různé (rozštěpené) energie  $E_{n\alpha}$  ortonormální a takovými by měly zůstat i pro  $\lambda \rightarrow 0$ .



Když si uvědomíme, že skalární součin  $\langle \psi_{n\gamma}^{(0)} | \hat{W} \psi_{n\beta}^{(0)} \rangle$  je roven prvku matice poruchy  $\hat{W}$ , kterou jsme vyjádřili v bázi  $\psi_{n\beta}^{(0)}$ , tak nalezená řešení  $E_{n\alpha}^{(1)}$  jsou vlastní čísla matice  $\lambda W_{\gamma\beta}$ . Řešením systému rovnic 7.46, do něhož dosadíme vypočítané hodnoty  $E_{n\alpha}^{(1)}$ , získáme postupně transformační koeficienty  $T_{\alpha\beta}^{(n)}$  jako vlastní vektory této matice a pomocí nich nakonec ze vztahu 7.44 i neporušené vlnové funkce přizpůsobené poruše  $\tilde{\psi}_{n\alpha}^{(0)}$ .

Výpočet oprav ve vyšších řádech poruchové metody probíhá obdobně jako v případě neporušené metody. Pokud dojde k úplnému sejmutí degenerace, tj. opravy energie v prvním řádu  $E_{n\alpha}^{(1)}$  nalezené pomocí sekulární rovnice jsou navzájem různé, je výpočet jednodušší, než pokud je degenerace v prvním řádu sejmuta jen částečně.

## 7.2.6 Starkův jev

Tento problém je detailně vypočítán ve Sbírce řešených úloh [Sbírka 2273], proto zde shrneme spíše fyzikální část a nebudeme vše detailně počítat.

*Bude doplněno.*

## 7.2.7 Nestacionární poruchová metoda

Uvažujme nyní případ, kdy je kvantový systém podroben působení vnější poruchy, která je časově závislá. Příkladem může být atom nebo molekula, na které dopadne elektromagnetické záření, což znamená, že atom či molekula bude interagovat s periodicky se měnícím polem. Samozřejmě lze uvažovat i mnohem složitější případy.

Podobně jako v předcházející části budeme předpokládat, že hamiltonián má tvar

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (7.48)$$

v němž je naznačena časová závislost poruchového členu  $\hat{V}(t)$  a tedy i výsledného hamiltoniánu  $\hat{H}(t)$ .

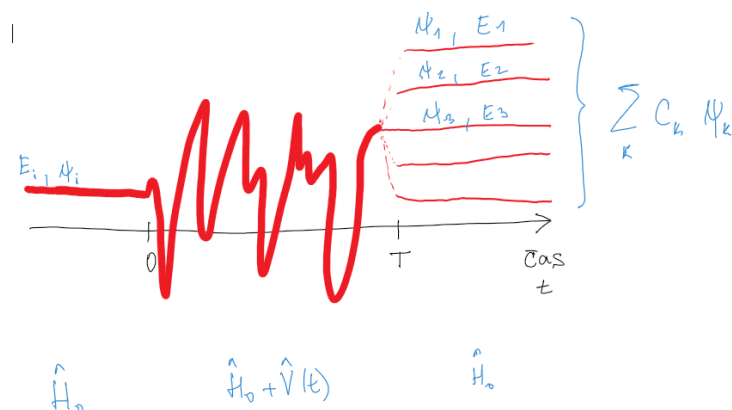
Neporušený hamiltonián  $\hat{H}_0$  (například elektronu v atomu nebo molekule před dopadem elektromagnetické vlny) budeme i zde považovat za časově neproměnný. Z toho je patrné, že neporušený systém má stacionární stavy (stavy s ostrou hodnotou energie) a budeme předpokládat, že známe jak povolené energie  $E_n$ , tak stacionární vlnové funkce  $\psi_n$ . Platí

pro ně neporušená stacionární Schrödingerova rovnice<sup>6</sup>

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n. \quad (7.49)$$

Porušený hamiltonián (7.48) závisí na čase a nelze pro něj tedy napsat stacionární Schrödingerovu rovnici. Z toho je zřejmé, že nestacionární poruchová metoda musí postupovat zcela odlišně v porovnání se stacionární poruchovou metodou.<sup>7</sup> Základní otázka, na kterou budeme hledat odpověď, tedy nebude, jak se nám pozmění stavy systému, ale budeme se ptát, zda působení poruchy může náš systém převést z jednoho neporušeného stavu do jiného.

Názornou představu nám může dát následující schematický obrázek:



Na obrázku se snažíme intuitivně zachytit, že v časech  $t < 0$  je systém popsán jen neporušeným hamiltoniánem  $\hat{H}_0$  a uvažujeme, že je v nějakém jeho stacionárním stavu popsaném energií  $E_i$  a vlnovou funkcí  $\psi_i$ .

V čase  $t = 0$  začne působit porucha  $\hat{V}(t)$ . Teď nemáme žádná stacionární řešení, je to tedy až do okamžiku  $t = T$ , kdy je působení poruchy vypnuto, takové „divoké období“.

Když porucha již nepůsobí, tj. pro  $t > T$ , je systém popsán opět neporušeným hamiltoniánem  $\hat{H}_0$  a jeho stav můžeme popsat superpozicí stacionárních stavů. Naši otázku můžeme

<sup>6</sup>Jak se ukáže dále, v případě poruchy závislé na čase nebudeme dělat „rozvoje“ a hledat opravy v jednotlivých řádech, proto je u neporušených funkcí a energií vynechán horní index (0). K záměně s porušeným řešením dojít nemůže, protože porušený hamiltonián  $\hat{H}(t)$  závisí na čase a žádné stacionární funkce ani energie pro něj neexistují.

<sup>7</sup>Stacionární a nestacionární metoda mají společný předpoklad na tvar hamiltoniánu = „něco, co znám, umím vyřešit + malá modifikace“. Postup výpočtu je ale zcela odlišný.

tedy formulovat tak, že se ptáme na pravděpodobnost nalezení systému ve zvoleném neporušeném stacionárním stavu  $\psi_f$ .

Poznámka: Z výpočtu bude patrné, že není nutné, aby porucha působila právě v časovém intervalu  $(0, T)$ . V případě poruchy, která bude působit neomezeně, či nebude mít jasný počátek své platnosti, bude stačit ve výpočtu pozměnit meze integrace dle času.

Uvažujme situaci, kdy systém byl před zapnutím poruchy (tj. pro  $t < 0$ ) ve stavu popsaném neporušenou vlnovou funkcí  $\psi_i(t)$ , což můžeme formálně rozepsat v bázi neporušených stacionárních funkcí

$$\psi_i(t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}, \quad \text{kde } c_n = \delta_{in}.$$

V čase  $0 < t < T$  neexistuje stacionární řešení. V každém konkrétním čase  $t$  je stav popsán nějakou vlnovou funkcí  $\psi(\vec{r}, t)$ , která je z Hilbertova prostoru všech vlnových funkcí popisujících stav systému, tj. v tomto čase jde vyjádřit ve tvaru lineární kombinace báze tohoto prostoru, tj. pomocí neporušených vlnových funkcí. Takové vyjádření můžeme udělat v každém čase  $t$ . Rozdíl oproti stacionárnímu řešení je v tom, že obecně dostaneme pro každý čas jiné hodnoty koeficientů. To lze matematicky zachytit tak, že budeme předpokládat, že koeficienty  $c$  jsou funkcemi času. Nestacionární řešení tedy zapíšeme jako

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}.$$

Dosadme toto vyjádření do nestacionární Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

provedme derivaci na levé straně a na pravé straně využijme skutečnosti, že funkce  $\psi_n$  jsou vlastní funkce  $\hat{H}_0$

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} + \sum_n E_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} &= \\ = \sum_n c_n(t) E_n \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} + \sum_n \hat{V}(t) c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}. \end{aligned}$$

Druhý člen na levé straně a první člen na pravé straně se odečtou. Rovnici vynásobíme skalárně zleva funkcí  $\psi_k(\vec{r})$  a rovnou uvažíme ortonormalitu báze  $\psi_k(\vec{r})$  a skutečnost, že skalární součin je „integrál přes prostor“ (čistě časové členy z něj lze vytknout)

$$i\hbar \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} e^{-i \frac{E_k}{\hbar} t} = \sum_n \langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{V} \psi_n(\vec{r}) \rangle c_n(t) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t},$$

což po úpravě dává

$$\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{V} \psi_n(\vec{r}) \rangle c_n(t) e^{-i \frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}}. \quad (7.50)$$

Toto je soustava diferenciálních rovnic pro funkce  $c_n(t)$ , kterou řešit je ve většině případů velmi obtížné.

Zkusme odhadnout hledané funkce  $c_n(t)$ . Víme, že soustavu řešíme s počáteční podmínkou

$$c_n(t = 0) = \delta_{in}.$$

Dosaďme počáteční podmínku do pravé strany rovnice

$$\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{V} \psi_n(\vec{r}) \rangle \delta_{in} e^{-i \frac{(E_n - E_k)t}{\hbar}} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{V} \psi_i(\vec{r}) \rangle e^{-i \frac{(E_i - E_k)t}{\hbar}},$$

tím soustava provázaných diferenciálních rovnic přejde v rovnice pro derivaci každé hledané funkce  $c_n(T)$ . Rovnici můžeme zintegrovat

$$c_k(T) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T \langle \psi_k | \hat{V}(t) \psi_i \rangle e^{-i \frac{(E_i - E_k)t}{\hbar}} dt \quad (7.51)$$

a dostaneme **první aproximaci** hodnoty koeficientu  $c_k(T)$ , tj. hodnotu koeficientu rozvoje vlnové funkce do stacionárních stavů v čase vypnutí poruchy.

Samořejmě tento první odhad nemusí být nejpřesnější. Proto ho lze zlepšit tím, že dosaďme do rovnice 7.50 za funkce  $c_n(t)$  získaný první odhad 7.51. Tím vylepšíme znalost koeficientů  $c_k(T)$ . Tento postup můžeme několikrát zopakovat, až získáme dostatečně přesné výsledky (jedná se o tzv. iterační výpočet).

Pravděpodobnost nalezení systému ve stacionárním stavu  $\psi_k$  (tj. pravděpodobnost přechodu, ze stavu  $\psi_i$  do stavu  $\psi_k$  vlivem poruchy) za čas  $T$  je dána výrazem

$$P_{i \rightarrow k}(T) = |c_k(T)|^2.$$

Z výrazu 7.51 je patrné, že díky hermitovosti operátoru poruchy  $\hat{V}(t)$  záměna počátečního stavu (označeného indexem  $i$ ) a koncového stavu (index  $k$ ) povede k tomu, že budeme integrovat komplexně sdružený výraz. To, ale znamená, že pravděpodobnost přechodu  $P_{k \rightarrow i}(T)$  je stejná, tj.

$$P_{i \rightarrow k}(T) = P_{k \rightarrow i}(T).$$

Tento vztah se nazývá *princip detailní rovnováhy* a platí jen v prvním řádu poruchové teorie.

### 7.2.8 Úlohy k procvičení

Úloha 7.9 **Porucha konstantní v čase** [Sbírka 2290]

Uvažujme systém nacházející se v čase  $t=0$  ve vlastním stavu  $\psi_i$  neporušeného hamiltoniánu  $\hat{H}_0$ . Vypočítejte pravděpodobnost přechodu systému z počátečního stavu  $\psi_i$  do stavu  $\psi_f$  v časovém intervalu  $(0, T)$ , uvažujeme-li poruchu

$$\hat{V}(t) = 0, t < 0, \tau < t,$$

$$\hat{V}(t) = \hat{V}, \tau > t > 0,$$

kde  $\hat{V}$  je operátor poruchy, který je časově nezávislý.

*Pozn.: Časová závislost poruchy je v této úloze omezena jen na její zapnutí a vypnutí.*

Úloha 7.10 **Periodická porucha** [Sbírka 2293]

Uvažujme systém nacházející se v čase  $t=0$  ve vlastním stavu  $\psi_i$  neporušeného hamiltoniánu  $\hat{H}_0$ . Vypočítejte pravděpodobnost přechodu systému z počátečního stavu  $\psi_i$  do stavu  $\psi_f$  v časovém intervalu  $(0, T)$  vlivem poruchy s periodickým časovým průběhem ve tvaru

$$\hat{V} = \hat{\vartheta} e^{i\omega t} + \hat{\vartheta}^\dagger e^{-i\omega t},$$

kde  $\hat{\vartheta}$  a  $\hat{\vartheta}^\dagger$  jsou obecné, navzájem hermitovskými sdružené operátory, vyjádřené pomocí operátorů  $\hat{r}$  a  $\hat{p}$ .

Úloha 7.11 **Harmonický oscilátor v kondenzátoru** [Sbírka 2292]

Lineární harmonický oscilátor nabitý nábojem  $e$  je v základním stavu a nachází se v čase  $t \rightarrow \infty$  uvnitř kondenzátoru. Kondenzátor nejprve nabijeme a poté vybijeme. Intenzita elektrického pole uvnitř kondenzátoru  $\mathcal{E}(t)$  je popsána vztahem

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2},$$

kde  $\mathcal{E}_0$  a  $\tau$  jsou konstanty. Uvnitř kondenzátoru uvažujte homogenní pole.

Vypočítejte pravděpodobnost toho, že v čase  $t \rightarrow \infty$  se bude oscilátor nacházet v excitovaném stavu.

## Řešení úkolů z podkapitoly 7

**Řešení 7.3** Všechny vektory  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ , kde  $a$  a  $b$  jsou komplexní čísla, jsou vlastními vektory tohoto operátoru (matice) a bázi si mohou vybrat zcela libovolně. Přirozená volba je samozřejmě kanonická báze  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  a  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

ukázat i tu diagonalizaci poruchy v bázi přizpůsobené poruše – když si připomenou lineární algebru

Napsat, že v tomto případě (jediná neporušená energie) nám to dá rovnou přesné energie, protože tam nejsou žádné další stavy, které by to mohly modifikovat.