Cwiczenia 15

14 kwietnia 2014
13:58

Hamiltonian zależy od λ: $H(\lambda)$
czyli jego wekt. i wart. własne też

$$H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle$$

Niech $|\psi_n(\lambda)\rangle$ będzie stanem związanym
Wykazać: (tw. Hellmana-Feynmana)

$$\frac{dE_n(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi_n(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\psi_n(\lambda)\rangle$$

Zróżniczkujmy:

$$\frac{dH}{d\lambda}|\psi\rangle + H(\lambda)\frac{d|\psi\rangle}{d\lambda} = \frac{dE}{d\lambda}|\psi\rangle + E\frac{d|\psi\rangle}{d\lambda}$$

Obkładamy z lewej $\langle\psi|$

$$\langle\psi|\frac{dH}{d\lambda}|\psi\rangle + \cancel{E\langle\psi|\frac{d|\psi\rangle}{d\lambda}} = \frac{dE}{d\lambda} + \cancel{E\langle\psi|\frac{d|\psi\rangle}{d\lambda}}$$

$\blacksquare$

1. Tw. o wiriale wyprowadzić

Tw. Wiriału:

$$2\cdot\langle T\rangle = \langle \vec{r}\cdot\underbrace{\vec{\nabla}V}_{-\vec{F}}\rangle$$

$$r \to \lambda r$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}\frac{d^2}{d\lambda r^2} + V(\lambda r)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}\frac{d^2}{dr^2} + V(\lambda r)\right]\psi(\lambda r) = E\,\psi(\lambda r)$$

Wart. własne się nie zmienią czyli

$$\langle\psi|\frac{dH}{d\lambda}|\psi\rangle = 0$$

$$2\langle T\rangle + \langle rV'(r)\rangle = 0 \quad \blacksquare$$

2. Dla stanu wodoru policzyć
- $\langle\frac{1}{r}\rangle$ dla dowolnego stanu $|n,l,m\rangle$

Nie zależy od kątów czyli

$$\langle\frac{1}{r}\rangle = \int_0^\infty r^2\frac{1}{r}|R_{nl}(r)|^2 =$$

$$= N_{nl} \cdot \int_0 r \left(\frac{2r}{na_0}\right) e^{-\frac{r}{na_0}} \left[L_{n+l}\left(\frac{2r}{na_0}\right)\right]$$

paskudny rachunek .....

Ale skorzystajmy z Tw H-F

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \left[-k\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]$$

$$\left\{ E = -k\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} = -k^2\frac{me^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2} \right.$$

$$\frac{dE}{de} = \frac{4kme^3}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

$$\frac{dH}{de} = -\frac{2ke}{r}$$

$$-2ke\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle = -2\frac{ke^3 m}{\hbar^2 n^2}$$

$$\underbrace{\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}} = \frac{1}{\frac{\hbar^2}{me^2}n^2} = \frac{1}{a_0 n^2}$$

Czyli $\langle V\rangle = -k\frac{e^2}{a_0 n^2}$

- Obliczmy średnią energię kinetyczną

$$\langle T\rangle = E - \langle V\rangle = k\frac{e^2}{2a_0 n^2}$$

$$\langle T\rangle = -2\langle V\rangle$$

Widać, że tw wirialne spełnione

- A co uzyskamy różniczkując po m:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

Jako λ weźmy m: (jeśli masa występuje tylko w m)

$$\frac{dH}{dm} = \frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{1}{m}T$$ op. energii kin.

$$-\frac{1}{m}\langle\psi|T|\psi\rangle = \frac{dE}{dm}$$

$$\langle\psi|T|\psi\rangle = -m\frac{dE}{dm}$$

Weźmy stan podstawowy atomu wodoru

$$E = -\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$$

$$\langle\psi|T|\psi\rangle = \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$$

Czyli z tego wynika iż:

$$\langle\psi|V|\psi\rangle = -2\cdot\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \qquad 2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$$

Rachunek zaburzeń

- Rachunek zaburzeń

Przypomnienie:

$H = H_0 + \lambda V$ (λV małe), Niech $|\varphi_n^{(0)}\rangle, E_n^{(0)}$ stany i energie własne H_0

Szukamy stanów i energii własnych H:

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

Niech:

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$(H_0 + \lambda V)(|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \dots)(|\varphi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\varphi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\varphi_n^{(2)}\rangle \dots)$$

Porównujemy człony przy tych samych potęgach λ:

(0) $(H_0 - E_n^{(0)})|\varphi_n^{(0)}\rangle = 0$

(1) $(H_0 - E_n^{(0)})|\varphi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|\varphi_n^{(0)}\rangle$

(2) $(H_0 - E_n^{(0)})|\varphi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|\varphi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\varphi_n^{(0)}\rangle$

(3) $(H_0 - E_n^{(0)})|\varphi_n^{(3)}\rangle = (E_n^{(1)} - V)|\varphi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}|\varphi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)}|\varphi_n^{(0)}\rangle$

- 0-wy rząd

Jako $|\varphi_n^{(0)}\rangle, E_n^{(0)}$: jeden ze stanów własnych H_0.

Zauważ, że możemy dodać do $|\varphi_n^{(i)}\rangle$ coś proporcjonalnego do $|\varphi_n^{(0)}\rangle$ nie zmieniając danych stron równania. Czyli możemy je dobrać tak, że $\langle\varphi_n^{(i)}|\varphi_n^{(0)}\rangle = 0$ dla $i > 0$

Obkładając z lewej strony przez $\langle\varphi_n^{(0)}|$ otrzymujemy

$$E_n^{(1)} = \frac{\langle\varphi^{(0)}|V|\varphi_n^{(0)}\rangle}{\langle\varphi_n^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle}$$

$$\vdots$$

$$E_n^{(k)} = \frac{\langle\varphi_n^{(0)}|V|\varphi_n^{(k-1)}\rangle}{\langle\varphi_n^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle}$$

- 1-szy rząd

$$E_n^{(1)} = \frac{\langle\varphi_n^{(0)}|V|\varphi_n^{(0)}\rangle}{\langle\varphi_n^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle}$$

szukamy $|\varphi_n^{(1)}\rangle = \sum^{\infty} a_k^{(n,1)}|k\rangle \qquad |k\rangle = |\varphi_k^{(0)}\rangle$

$$E_n^{(1)} = \frac{\langle \dots \rangle}{\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle}$$

szukamy $|\varphi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(n,1)} |k\rangle$ $\quad |k\rangle = |\varphi_k^{(0)}\rangle$

$$\langle m | (H_0 - E_n^{(0)}) \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(n,1)} |k\rangle = \langle m | E_n^{(1)} - V | n\rangle$$

Pamiętamy że $a_n^{(n,1)} = 0$

$m \neq n$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\, a_m^{(1)} = -\langle m | V | n\rangle$$

$$a_m^{(n,1)} = \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle$$

! Problem gdy mamy degenerację, ale wcześniej założyliśmy że nie ma

• 2-gi rząd

$$E_n^{(2)} = \frac{\langle \varphi_n^{(0)} | V | \varphi_n^{(1)}\rangle}{\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)}\rangle} = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

1.

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \underbrace{mgx}_{V'}$$

traktujemy jako małą poprawkę

$|n\rangle$ - st. własne oscylatora

Szukamy poprawek do energii w I-szym i II-gim rzędzie.

$$E_n^{(1)} = \langle n|V'|n\rangle = mg\langle n|x|n\rangle$$

$$\hat{x} = \frac{a + a^\dagger}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

$$E_n^{(1)} = mg\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|a + a^\dagger|n\rangle = 0$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m|V'|n\rangle|^2}{E_n - E_m} = m^2 g^2 \frac{\hbar}{2m\omega}$$

$$\sum_{m\neq n} \frac{|\langle m|(a + a^\dagger)|n\rangle|^2}{\hbar\omega(n-m)} =$$

$$= \frac{\hbar m g^2}{2\omega} \cdot \left(\frac{n}{\hbar\omega} + \frac{n+1}{-\hbar\omega} \right) = -\frac{mg^2}{2\omega^2}$$

Zauważmy że moglibyśmy zapisać potencjał jako

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x + \frac{mg}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{1}{2}\frac{m^2 g^2}{m\omega^2}$$

Czyli przesunięty oscylator z obniżoną energią widzimy, że w drugim rzędzie dostaliśmy dobrą energię.

Rachunek zaburzeń z degeneracją

Załóżmy że dla $|m\rangle, |l\rangle$, $E_m = E_l$. Nie możemy użyć poprzednich wzorów. Intuicja:

mając samo H_0 każda kombinacja liniowa

$$c_m|m\rangle + c_l|l\rangle \quad \text{jest wektorem własnym o energii } E_m = E$$

Drobna poprawka $\lambda H'$ może wyróżnić pewne wektory z tej podprzestrzeni, to powoduje że startując z pewnego wektora $|m\rangle$ mamy gwałtowną nieciągłą zmianę stanu. Trzeba więc startować z odpowiednich wektorów, których zmiana będzie ciągła w λ.

Warunek z rach. zaburzeń:

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi_1\rangle = (E^{(1)} - V)|\psi_0\rangle$$

Wiemy $|\psi_0\rangle = c_m|m\rangle + c_l|l\rangle$ wstawiamy do (1) i obłóżmy z lewej $\langle m|$ i $\langle l|$

$$\begin{cases} \langle m| E^{(1)} - V |\psi_0\rangle = 0 \\ \langle l| E^{(1)} - V|\psi_0\rangle = 0 \end{cases}$$

$$\Updownarrow$$

$$\begin{pmatrix} \langle m|V|m\rangle - E^{(1)} & \langle m|V|l\rangle \\ \langle l|V|m\rangle & \langle l|V|l\rangle - E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_m \\ c_l \end{pmatrix} = 0$$

Czyli przepis:

$$\begin{pmatrix} \langle m|V|m\rangle & \langle m|V|l\rangle \\ \langle l|V|m\rangle & \langle l|V|l\rangle \end{pmatrix}$$; szukamy wart. własnych i wekt. własnych

Rozwiązanie istnieje tylko gdy:

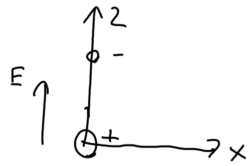
$$(\langle m|H'|m\rangle - \varepsilon_1)(\langle l|H'|l\rangle - \varepsilon_1) - |\langle m|H'|l\rangle|^2 = 0$$

$$\varepsilon_1^{\pm} = \frac{1}{2}\left(\langle m|H'|m\rangle + \langle l|H'|l\rangle \pm \sqrt{(\langle m|H'|m\rangle - \langle l|H'|l\rangle)^2 + 4|\langle m|H'|l\rangle|^2}\right)$$

2. Efekt Starka

Rozważmy atom wodoru w jednorodnym polu elektrycznym
Niech pole elektryczne będzie skierowane w kierunku osi z

$$H' = eEz = eEr\cos\theta$$



$$H = H_0 + H'$$

Jak zmieniają się poziomy energetyczne w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń?

- $n=1$ stan podstawowy $|1,0,0\rangle$ ($n\ l\ m$) $\quad \varepsilon_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -13{,}6\ eV$

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-r/a_0}$$

$$\varepsilon_1 = \langle 1,0,0|\, H'\, |1,0,0\rangle \propto \int d\vec{r}\ \underbrace{e^{-r/a_0}}_{\text{symetryczne}}\ \underbrace{r\cos\theta}_{\text{antysymetryczne względem inwersji}} = 0$$

- $n=2$ tu mamy problem bo mamy 4-ro krotną degenerację

$|2,0,0\rangle$, $|2,1,0\rangle$, $|2,1,-1\rangle$, $|2,1,+1\rangle$ $\quad \varepsilon_0 = \frac{e^2}{8a_0} = -3{,}9\ eV$

$l=0 \qquad l=1$

W skrócie piszę $|l,m\rangle$
Przypomnijmy sobie równanie z rachunku zaburzeń

$$\langle l,m|(H' - \varepsilon_1)|\psi_0\rangle = 0$$

$$|\psi_0\rangle = \sum_{l'm'} c_{l'm'}|l,m\rangle$$

$$\forall_{l,m} \quad \sum_{l',m'} \langle l,m|\,H'\,|l',m'\rangle\, c_{l',m'} - \varepsilon_1 c_{l,m} = 0$$

które wyrazy $\langle l,m|\,H'\,|l',m'\rangle$ są niezerowe?

$$|l,m\rangle = R_{2l}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}} \qquad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{r}{a_0\sqrt{3}}\,e^{-\frac{r}{2a_0}} \qquad Y_{1\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$Y_{1,\pm1}$ mogą tylko z samym sobą bo inaczej $\int = 0$
Ale z kolei $\sim \langle 1,\pm1|\,H'\,|1,\pm1\rangle \propto \int_0^\pi d\theta \sin\theta\ \sin^2\theta\cos\theta = \int_{-1}^{1} dt\, t(1-t^2) = 0$

Jedyne niezerowe : $\langle 0,0|\,H'\,|1,0\rangle =$

$$= \frac{eE}{(2a_0)^3}\frac{\sqrt{3}}{2}\int dr\, \frac{r^4}{a_0\sqrt{3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}}\int d\theta \sin\theta\cos\theta^2 =$$

$$= \frac{eE}{16 a_0^4}\int dr\, r^4\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}\,\frac{2}{3} =$$

$$= \frac{eE}{3\cdot 8 a_0^4}\cdot\left(2\cdot 4!\, a_0^5 - 5!\, a_0^5\right) = -3eEa_0$$

$$\left\{ \int_0^\infty x^k e^{-x} = -x^k e^{-x}\Big|_0^\infty - -k\int x^{k-1} e^{-x} = k! \right.$$

$$\begin{pmatrix} -\lambda_1 & -3eEa_0 & 0 & 0 \\ -3eEa_0 & -\lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda_1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{00} \\ c_{10} \\ c_{1-1} \\ c_{11} \end{pmatrix} = 0$$

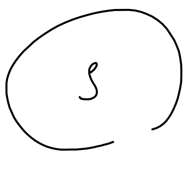
Niezerowe wartości własne $\pm 3eEa_0$ odpowiadają

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle\right)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle\right)$

te stany odpowiadają momentowi dipolowemu $3ea_0$ zorientowanemu odpowiednio przeciwnie i zgodnie z polem zewnętrznym. Pozostałe stany $|2,1,1\rangle$, $|2,1,-1\rangle$ i ich kombinacje odpowiadają stanom z momentem dipolowym skierowanym prostopadle do pola (nie znika degeneracja w pierwszym rzędzie)

3. Oszacować w ramach rachunku zaburzeń poprawkę do energii st. podst. atomu wodoru związaną ze skończonymi rozmiarami jądra R

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - k\frac{e^2}{r} + V$$



$$\rho\cdot\frac{4}{3}\pi R^3 = e$$

Na brzegu potencjał jest: $V(R) = +k\frac{e^2}{R}$

Pole elektryczne $E = k\frac{\rho \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{r^2} = k\rho\frac{4}{3}\pi r$

$= k\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{2R}k\rho\,(R^2 - r^2) = ke^2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right) + \frac{e^2 k}{2R^3}(R^2 - r^2) \quad r \leq R$

$V(r) = + k\frac{e}{R} + \int_r k\rho\frac{4}{3}\pi r\, dr \quad - k\frac{e}{r}$

Rozkład f. falowej st. podst:

$R = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

$E^{(1)} = \int_0^R \left(\left[ke^2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right) + \frac{e^2 k}{2R^3}(R^2 - r^2)\right] r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \frac{4}{a_0^3}\right)$

$R \simeq 10^{-15} \qquad a_0 \simeq 10^{-10}$ czyli $e^{-\frac{2r}{a_0}} \approx 1$

$= \frac{4ke^2}{a_0^3}\int_0^R \frac{r^2}{R} - r + \frac{1}{2R}\left(r^2 - \frac{r^4}{R^2}\right) =$

$= R_0\frac{8}{a_0^2}\left[\frac{R^3}{3R} - \frac{R^2}{2} + \frac{1}{2R}\left(\frac{R^3}{3} - \frac{R^3}{5}\right)\right] =$

$= R_0\frac{8R^2}{a_0^2}\cdot\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} + \frac{1}{6} - \frac{1}{10}\right) = R_0 \underbrace{\frac{4}{5}\frac{R^2}{a_0^2}}_{\simeq 10^{-10}}$

poprawka rzędu 10^{-10} (niemała ...)