SERIA 9
ROZWIĄZANIA

MECHANIKA KWANTOWA '26

Zadanie 1

Treść: Rozważ cząstkę o ładunku q w jednowymiarowym potencjale oscylatora harmonicznego, będącą pod wpływem jednorodnego pola elektrycznego,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad \hat{V} = -qEx. \tag{1}$$

a) Zakładając, że pole elektryczne jest słabe i pozwala na stosowanie rachunku zaburzeń (jaki to nakłada warunek na E?), wyznacz poprawki pierwszego i drugiego rzędu do stanu własnego ϵ_n Hamiltonianu $\hat{H}_0$.

b) Rozwiąż to zagadnienie ściśle i porównaj z rozwiązaniem przybliżonym

Rozwiązanie:
Zauważmy, że operator położenia można zapisać jako

$$\hat{x} = a_{ho}\frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}}, \quad a_{ho} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \tag{2}$$

Stąd bardzo łatwo wyznaczyć poprawkę pierwszego rzędu do energii niezaburzonej $E_n^{(0)}$. Mianowicie, mamy

$$E_n^{(1)} = \langle n|\hat{V}|n\rangle = -qE\frac{a_{ho}}{\sqrt{2}}(\langle n|\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle) = 0. \tag{3}$$

Poprawka w drugim rzędzie ma postać

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n}\frac{|\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = (qE)^2\frac{a_{ho}^2}{2}\left(-\frac{n+1}{\hbar\omega} + \frac{n}{\hbar\omega}\right) = -\frac{(qE)^2}{2m\omega^2}. \tag{4}$$

Z drugiej strony, Hamiltonian można analitycznie zdiagonalizować, sprowadzając go do pełnego kwadratu, to znaczy

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(\hat{x} - \frac{qE}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{(qE)^2}{2m\omega^2}. \tag{5}$$

Oznacza to, że energie ulegają przesunięciu względem przypadku bez zaburzenia, czyli

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{(qE)^2}{2m\omega^2}. \tag{6}$$

Porównując wynik z wyrażeniem (4) wnioskujemy, że poprawki wyższych rzędów muszą znikać.

Zadanie 2

Treść: Zakładając, że elektron w atomie wodoru (bez spinu) poddany jest zaburzeniu pochodzącemu od jednorodnego stałego pola eketrycznego skierowanego wzdłuż osi z, wyznacz w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawkę do stanu podstawowego i pierwszego wzbudzonego i odpowiadające im energie.

Rozwiązanie:

Zaburzenie ma postać

$$\hat{V} = eEz, \tag{7}$$

jest zatem nieparzyste (ze względu na odbicie $z \to -z$). Oznacza to, że znikać będzie ono zawsze, gdy liczyć będziemy wyrażenia typu $\langle nlm|\hat{C}|nlm\rangle$, gdyż obłożenie z dwu stron funkcją o dowolnej parzystości daje w efekcie funkcję parzystą, zaś wycałkowanie po z da zero. Nie ma zatem poprawki w pierwszym rzędzie do stanu podstawowego. Natomiast pierwszy stan jest czterokrotnie zdegenerowany, bo odpowiadają mu $|\psi_1\rangle = |200\rangle, |\psi_2\rangle = |210\rangle, |\psi_{3/4}\rangle = |21 \pm 1\rangle$. Zatem, zgodnie z regułami, wyznaczamy macierz 4x4, której elementy dane są wzorem

$$V_{ij} = eE\langle\psi_i|\hat{z}|\psi_j\rangle, \quad i,j \in \{1,2,3,4\}. \tag{8}$$

Korzystamy ze współrzędnych sferycznych, gdzie mamy

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{9}$$

Możemy teraz wyznaczyć, które elementy będą niezerowe. Jako że $z = r\cos\theta$, zaburzenie nie dotyka m, zatem musi być z dwu stron $m = m'$. Ponadto, l musi być różne o 1, na moccy argumentu o nieparzystości. Zatem jedyny element nieznikający to

$$V_{12} = eE\langle 210|\hat{z}|200_j\rangle = eE\int_0^\infty r^3 dr R_{21}(r)R_{20}(r)\int_0^\pi \sin\theta\cos\theta d\theta P_0(\cos\theta)P_1(\cos\theta)\int_0^{2\pi} d\phi \tag{10}$$

Podstawiając odpowiednie funkcje specjalne otrzymujemy

$$V_{12} = \frac{\pi eE}{8\pi a_0^2}\int_0^\infty r^3 dr\frac{r}{a_0}\left(1 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{a_0}}\int_0^\pi \sin\theta\cos^2\theta d\theta = -3eEa_0. \tag{11}$$

Zaburzenie częściowo znosi degenerację, tylko między tymi dwoma stanami, energie własne mają postać

$$E_1 = E_1^{(0)} \pm V_{12} = -\frac{e^2}{8a_0}(1 \mp \eta), \tag{12}$$

gdzie $\eta = 24Ea_0^2/e \simeq 4.7 \times 10{-}9E$ [volt/cm]. Stany własne to

$$|\phi_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle \pm |210\rangle\right). \tag{13}$$

Zadanie 3

Treść: Pewien stan opisywany jest trzema ortonormalnymi stanami $|\psi_i\rangle$, $i \in \{1,2,3\}$ i w tej bazie Hamiltonian niezaburzony ma postać

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}, \quad \epsilon_2 > \epsilon_1. \tag{14}$$

Zaburzeńe $\hat{V}$ w tej bazie ma postać

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a^* & b^* & 0 \end{pmatrix}, \quad |a| \simeq |b| \ll \epsilon_2 - \epsilon_1. \tag{15}$$

Wyznacz analitycznie (bez przybliżeń) energie $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$. Następnie wyznacz je w rachunku zaborzeń do drugiego rzędu i porównaj wyniki z dokładnymi.

Rozwiązanie:
Ścisła diagonalizacja daje równanie

$$\det\begin{pmatrix} \epsilon_1 - E & 0 & a \\ 0 & \epsilon_1 - E & b \\ a^* & b^* & \epsilon_2 - E \end{pmatrix} = 0, \tag{16}$$

które ma rozwiązania

$$E_0 = \epsilon_1, \quad E_\pm = \frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}{4} + |a|^2 + |b|^2}. \tag{17}$$

Zauważmy, że w granicy $|a|^2, |b|^2 \ll \epsilon_2 - \epsilon_1$ możemy rozwinąć pierwiastek i otrzymujemy w najniższym rzędzie

$$E_\pm \simeq \frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{2} \pm \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2} \left[1 + 2\frac{|a|^2 + |b|^2}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2} \right], \tag{18}$$

czyli

$$E_+ \simeq \epsilon_2 + \frac{|a|^2 + |b|^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}, \quad E_+ \simeq \epsilon_1 - \frac{|a|^2 + |b|^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}. \tag{19}$$

Następnie wyznaczamy poprawkę w drugim rzędzie rachynku zaburzeń. Pierwszy, rzecz jasna, znika, gdyż zaburzenie nie ma elementów na diagonali. Najpierw skupiamy się na podprzestrzeni niezdegenerowanej. Mamy

$$E_2^{(2)} = \sum_{m=1,2} \frac{|\langle \psi_m | \hat{V} | \psi_3 \rangle|^2}{\epsilon_2 - \epsilon_m} = \frac{|a|^2 + |b|^2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}. \tag{20}$$

Następnie przechodzimy do podprzestrzeni $\mathbb{E}$, w której występuje degeneracja. W tym celu konstruujemy operator

$$\hat{Z} = \sum_{m \notin \mathbb{E}} \frac{\hat{V} |\psi_m\rangle\langle\psi_m| \hat{V}}{\epsilon_1 - \epsilon_m} = \frac{\hat{V} |\psi_3\rangle\langle\psi_3| \hat{V}}{\epsilon_1 - \epsilon_2}. \tag{21}$$

Wyznaczamy macierz tego operatora w $\mathbb{E}$ i otrzymujemy

$$\langle \psi_1 | \hat{Z} | \psi_1 \rangle = \frac{|a|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad \langle \psi_2 | \hat{Z} | \psi_2 \rangle = \frac{|b|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad \langle \psi_1 | \hat{Z} | \psi_2 \rangle = \frac{ab^*}{\epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad \langle \psi_1 | \hat{Z} | \psi_2 \rangle = \frac{a^* b}{\epsilon_1 - \epsilon_2}. \tag{22}$$

Co daje wartości własne

$$E_0^{(2)} = 0, \quad E_1^{(2)} = \frac{|a|^2 + |b|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}. \tag{23}$$

Wszystkie te wyniki są zgodne z rozwinięciem do drugiego rzędu z pierwszej części zadania.

Zadanie 4

Treść: Rozważ cząstkę o masie m i ładunku q w potencjale anizotropowego trójwymiarowego oscylatora harmonicznego $\omega_x \neq \omega_y = \omega_z \equiv \omega$. Cząstka potraktowana jest zewnętznym jednorodnym polem magnetycznym $\vec{B} = B\hat{e}_x$.

a) Zapisz Hamiltonian $\hat{H}$ układu.

b) Zakładając, że B jest małe zaś anizotropia słaba ($|\omega_x - \omega| \ll \omega$) rozdziel $\hat{H}$ na część zerową i zaburzającą.

c) Zakładając, że rozszczepienie w wyniku działania pola B jest porównywalne z rozszczepieniem powodowanym przez anizotropię ale małe w porównaniu z $\hbar\omega$, wyznacz w pierwszym rzędzie poprawki do pierwszego stanu wzbudzonego. Czy zaburzenie w pełni znosi degenerację?

d) Zakładając, że potencjał oscylatora jest izotropowy, zaś człon kwadratowy w B jest mały, zdiagonalizuj otrzymany Hamiltonian.

Rozwiązanie:
Dla dowolnego potencjału wektorowego mamy

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc}(\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{q^2}{2mc^2}\vec{A}^2 + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(y^2 + z^2). \tag{24}$$

Korzystając z własności iloczynu wektorowego, oraz przyjmując, zgodnie z treścią, że $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$, otzymujemy

$$\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{B} \cdot \vec{L}, \quad \vec{A}^2 = \frac{1}{4}\left[\vec{B}^2\vec{r}^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2\right]. \tag{25}$$

Przyjmując, że pole jest skierowane wzdłóż osi x, otrzymujemy

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{qB}{2mc}\hat{L}_x + \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\left(\omega^2 + \frac{q^2B^2}{4mc^2}\right)(y^2 + z^2). \tag{26}$$

Następnie wprowadzamy wielkości o wymiarze częstości

$$\omega_L = \frac{qB}{2mc}, \quad \Omega = \sqrt{\omega^2 + \omega_L^2}. \tag{27}$$

Rozbijamy Hamiltonian na dominującą część i zaburzenie w następujący sposób

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2\vec{r}^2, \quad \hat{V} = -\omega_L\hat{L}_x + \frac{1}{2}m(\omega_x^2 - \Omega^2)x^2 \tag{28}$$

i jest to punkt startowy naszych rozważań.

Energie niezaburzone mają postać

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right), \quad n_i \in \mathbb{N}. \tag{29}$$

Pierwszy stan wzbudzony, do którego mamy wyznaczyć kolektywną poprawkę pochodzącą od $\hat{V}$ jest trzykrotnie zdegenerowany

$$E_{1,0,0} = E_{0,1,0} = E_{0,0,1} = \frac{5}{2}\hbar\omega. \tag{30}$$

Zatem od tej pory "działamy" w tej trójwymiarowej podprzestrzeni. Zaczynamy od rozpisana operatorów położenia i pędu przy pomocy stosownych operatorów kreacji i anihilacji. Mamy

$$\hat{r}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega}}(\hat{a}_i + \hat{a}_i^\dagger), \quad \hat{p}_i = i\sqrt{\frac{m\Omega\hbar}{2}}(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad i = x, y, z. \tag{31}$$

Następnie zauważamy, że zachodzi

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\Omega}(\hat{a}_x^2 + \hat{a}_x^{\dagger 2} + 2\hat{n}_x + 1), \quad \hat{L}_x = i\hbar\left(\hat{a}_z^\dagger\hat{a}_y - \hat{a}_y^\dagger\hat{a}_z\right). \tag{32}$$

Wprowadźmy pomocnicze oznaczenia na dwie części potencjału zaburzającego, mianowicie

$$\hat{V}_x = \hbar\frac{\omega_x^2 - \Omega^2}{4m\Omega}(\hat{a}_x^2 + \hat{a}_x^{\dagger 2} + 2\hat{n}_x + 1), \quad \hat{V}_{yz} = i\hbar\omega_L\left(\hat{a}_y^\dagger\hat{a}_z - \hat{a}_z^\dagger\hat{a}_y\right). \tag{33}$$

Jako że operator $\hat{V}_x$ nie "dotyka" liczb kwantowych n_y oraz n_z, więc w podprzestrzeni pierwszego stanu wzbudzonego mamy

$$\langle n_x, n_y, n_z|\hat{V}_x|n_x', n_y', n_z'\rangle = \delta_{n_y,n_y'}\delta_{n_z,n_z'}\langle n_x|\hat{V}_x|n_x'\rangle, \quad n_x, n_x' = 0, 1. \tag{34}$$

Pozostałe do wyrażenia elementy mają postać

$$\langle 0|\hat{V}_x|0\rangle = \hbar\frac{\omega_x^2 - \Omega^2}{4m\Omega}, \quad \langle 1|\hat{V}_x|1\rangle = 3\hbar\frac{\omega_x^2 - \Omega^2}{4m\Omega}, \quad \langle 0|\hat{V}_x|1\rangle = 0. \tag{35}$$

Zatem w tej bazie macierz zaburzenia $\hat{V}_x$ ma postać

$$\hat{V}_x^{ij} = a\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad a = \hbar\frac{\omega_x^2 - \Omega^2}{4m\Omega}. \tag{36}$$

Analogicznie możemy wyznaczyć macierz zaburzenia $\hat{V}_{yz}$, które nie rusza stopni swobody związanych z n_x. Bezpośredni rachunek daje

$$\hat{V}_{yz}^{ij} = ib\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad b = \hbar\omega_L. \tag{37}$$

Zagadnienie własne po zsumowaniu tych dwu macierzy jest trywialne i otrzymujemy

$$E_0^{(1)} = 3a, \quad E_\pm^{(1)} = a \pm 3|b|. \tag{38}$$

Przechodząc do ostatniego punktu, jeżeli zaniedbywalny jest człon kwadratowy w polu B oraz $\omega_x \sim \omega$, otrzymujemy w przybliżeniu

$$a = \hbar \frac{\omega_x^2 - \omega^2}{4m\omega} \simeq \frac{\hbar}{2}(\omega_x - \omega). \tag{39}$$

Wtedy zachodzi również

$$|a| \simeq |b| \;\Rightarrow\; |\omega_x - \omega| \simeq \left|\frac{qB}{mc}\right|. \tag{40}$$

W tym przybliżeniu Hamiltonian ma postać

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\vec{r}^2 - \omega_L \hat{L}_x. \tag{41}$$

Ten Hamiltonian komutuje z $\hat{L}_x$ oraz $\hat{L}^2$, zatem możemy go zdiagonalizować w bazie stanów $|nlm\rangle$, gdzie $n = n_x + n + y + n_z$ to liczby kwantowe związane z oscylatorowymi stopniami swobody, zaś l i m to odpowiednio całkowity moment pędu i jego rzut na oś x.

Zadanie 5

Treść: Rozważ elektron o masie m i ładunku $-e$ w atomie wieloelektronowym, przymując, że potencjał, którego doświadcza jest efektywnie ekranowany i ma postać

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}e^{-r/R}. \tag{42}$$

Używając ansatzu

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}, \tag{43}$$

gdzie a jest parametrem, wyznacz metodą wariacyjną energię stanu podstawowego tego elektronu. Wyznacz najmniejsze R, dla którego rozwiązanie istnieje.

Rozwiązanie:
Energia wariacyjna, po wyknoaniu całkowania przez części ma postać

$$E(a) = \int d^3r \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left|\nabla\psi(r)\right|^2 + V(r)\psi^2(r)\right]. \tag{44}$$

We współrzędnych sferycznych zachodzi

$$\nabla\psi(r) = \psi'(r)\hat{e}_r = -\frac{1}{\sqrt{\pi a^5}}e^{-r/a}\hat{e}_r. \tag{45}$$

Stąd całka daje

$$E(a) = \frac{1}{\pi a^3}\int d^3r\left[\frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{Ze^2}{r}e^{-r/R}\right]e^{-2r/a} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{Ze^2}{a}\frac{4R^2}{(2R+a)^2}. \tag{46}$$

Poszukujemy minimum energii, które daje warunek

$$f(x) \equiv \frac{x}{(1+x)^2}\left(1 + \frac{2x}{1+x}\right) = \frac{r_0}{2R}, \quad x = \frac{a}{2R}, \quad r_0 = \frac{a_0}{Z}. \tag{47}$$

Funkcja znika w zerze i w $+\infty$, zaś ma maksimum dla $x_0 \simeq 1.55$ wynoszące $f(x_0) \simeq 0.528$. Warunek na istnienie rozwiązania ma zatem postać $r_0 \leqslant 2Rf(x_0)$. Zatem musi zachodzić $R \geqslant r_0/(2f(x_0))$.

Zadanie 6

Treść: Wyznacz metodą wariacyjną energię stanu podstawowego używając następujących $\psi_i(r) = u_i(r,\beta)/r$ i dwu funkcji próbnych

$$u_1(x,\beta) = \frac{x}{x^2+\beta^2}, \quad u_2(x,\beta) = x^2 e^{-\beta x}, \tag{48}$$

gdzie $x = r/a_0$, zaś a_0 jest promieniem Bohra a β jest parametrem wariacyjnym. Która z tych funkcji próbnych daje lepsze oszacowanie? Policz także przekrycie otrzymanych funkcji wariacyjnych z rozwiązaniem dokładnym $|\psi_0\rangle$, czyli

$$\delta_i = 1 - |\langle\psi_0|\psi_i\rangle|^2 \,. \tag{49}$$

Rozwiązanie:
W celu wyznaczenia energii wariacyjnej należy policzyć wartość oczekiwaną Hamiltonianu oraz normę funkcji falowej i podzielić otrzymane przez siebie wyniki. Innymi słowy dla każdej z funkcji próbnych mamy

$$E_i(\beta) = E_0 \left[\int_0^\infty dx u_i(x;\beta)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2}{x}\right) u_i(x;\beta)\right] \left[\int_0^\infty dx u_i^2(x;\beta)\right]^{-1}, \tag{50}$$

gdzie wprowadziliśmy

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0}, \quad x = \frac{r}{a_0} \tag{51}$$

i w liczniku i mianowniku skróciliśmy czynniki 4π pochodzące od całek po kątach. Wyniki są następujące:

$$E_1(\beta)/E_0 = (8\beta - \pi)/(2\pi\beta^2), \quad E_2(\beta)/E_0 = \beta - \beta^2/3 \tag{52a}$$

$$\beta_1^* = \frac{\pi}{4}, \quad \beta_2^* = \frac{3}{2} \tag{52b}$$

$$E_1^*/E_0 = \frac{8}{\pi^2}, \quad E_2^*/E_0 = \frac{3}{4} \tag{52c}$$

$$\delta_1 = 0.21, \quad \delta_2 = 0.05. \tag{52d}$$

Widać zatem, że pierwsza funkcja próbna lepiej odtwarza energię, zaś druga funkcję falową.