

Wyobraźmy sobie następującą sytuację:

- Nie znamy rozwiązań równania $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$.
- Umiemy jednak rozwiązać (nawet w sposób przybliżony, ale dokładnie) równanie $\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ dla podobnego problemu.
- Przez „podobny” rozumiemy taki, że $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ i $\hat{H}^{(1)}$ jest małą poprawką – czyli taką, która niewiele zmienia E_n i ψ_n ¹.

W takich sytuacjach z pomocą przychodzi nam *rachunek zaburzeń*.

UWAGA: Na ćwiczeniach przy wyprowadzaniu formuł rachunku zaburzeń prezentowane jest podejście posługujące się parametrem λ , który jest pewnego rodzaju matematyczną sztuczką, wręcz „włącznikiem” zaburzenia. W literaturze (np. podręcznikach Landaua i Lifszycy lub Shankara) można znaleźć całkowicie równoważne podejście, prowadzące do tych samych wzorów, ale nie angażujące tegoż parametru. Oprócz *rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera*, którym posługujemy się w trakcie kursu, istnieją również inne rachunki zaburzeń, np. *rachunek zaburzeń Brillouina-Wignera*.

¹Oczywiście „podobny” i „niewiele” to słowa wyjątkowo mętne jak na fizykę. Po prostu rachunek zaburzeń daje tym gorsze rezultaty (wymaga większej ilości wyrazów-poprawek lub nawet nie zbiega do poprawnej wartości), im większym zaburzeniem jest $\hat{H}^{(1)}$.

Zapiszmy hamiltonian dla rozwiązywanego problemu jako:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}, \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

λ to wspomniany „matematyczny włącznik”: dla $\lambda = 0$ zaburzenie jest nieobecne, dla $\lambda = 1$ „włączamy je”. W końcowych wzorach i tak położymy $\lambda = 1$, ale cała sztuczka polega na tym, że dzięki uzależnieniu hamiltonianu od λ możemy przyjąć, że energię i funkcję falową da się rozwinąć w szereg potęgowy w λ :

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

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

Interesuje nas wyznaczenie poprawek do energii ($E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ...) oraz funkcji falowej ($\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)}$, ...). Po wstawieniu do równania Schrödingera:

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

Jeżeli ma być to spełnione dla dowolnego² λ , to niezależnie spełnione muszą być równania uzyskane z zebrania wszystkich wyrazów stojących przy określonych potęgach λ .

²Rzecz jasna z założonego przedziału $[0, 1]$.

Przy 0. potędze odzyskujemy (rozwiązane już przecież przez nas wcześniej) równanie dla układu niezaburzonego:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

Pierwsze ciekawe rzeczy pojawiają się przy 1. potędze:

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

Aby uzyskać interesujące nas wielkości, przemnożmy równanie z lewej strony przez $\psi_m^{*(0)}$ i scałkujmy:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Działając operatorem $\hat{H}^{(0)}$ w lewo w pierwszym wyrazie, a także oznaczając dla uproszczenia całkę z operatora zaburzenia w bazie niezaburzonej jako $H_{mn}^{(1)}$, dostaniemy:

$$E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + H_{mn}^{(1)} = E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Pytanie – co zrobić z tym dalej? Jeżeli położymy $n = m$, to pierwsze wyrazy po obydwu stronach się skasują i błyskawicznie dostaniemy wyrażenie na pierwszą poprawkę do energii:

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Weźmy poprzednie równanie, ale tym razem z $m \neq n$. Ostatni wyraz z prawej strony znika na mocy ortogonalności.

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + H_{mn}^{(1)} = 0$$

By uzyskać postać poprawki do funkcji falowej, załóżmy najpierw jakąś jej postać. Znane nam rozwiązania problemu niezaburzonego tworzą układ zupełny, więc niegłupim pomysłem jest rozwinięcie poprawek w ich bazie:

$$\psi_m^{(k)} = \sum_i c_{im}^{(k)} \psi_i^{(0)}$$

Po wstawieniu do równania wyżej:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_i c_{in}^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + H_{mn}^{(1)} = 0$$

Na mocy ortogonalności suma redukuje się do wyrazu z $i = m$:

$$c_{mn}^{(1)} = \frac{-H_{mn}^{(1)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Przyjrzyjmy się teraz równaniu stojącemu przy 2. potędze λ :

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

Tym razem wyprowadźmy już tylko poprawkę do energii (oczywiście zabawę można kontynuować dowolnie daleko, wyznaczając także poprawkę do funkcji falowej oraz wyższe rzędy poprawek). Postąpmy podobnie jak poprzednio:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

Położmy $m = n$ i zadziałajmy w pierwszym wyrazie hamiltonianem w lewo:

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

Po skasowaniu się pierwszych wyrazów oraz zauważeniu ortonormalności funkcji, zostajemy z:

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

Pierwszego wyrazu po prawej stronie równania możemy pozbyć się, żądając tzw. normalizacji pośredniej naszej bazy funkcji, czyli by rzut każdej funkcji układu niezaburzonego na funkcję układu zaburzonego był równy 1:

$$\begin{aligned}\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle &= 1 \\ \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \rangle &= 1 \\ &= 1 + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots\end{aligned}$$

Znów – ma być to spełnione dla *każdej* wartości λ (czyli także niezerowej), więc:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(i)} \rangle = \delta_{0i}$$

Po zastosowaniu takiej sztuczki oraz rozwinięciu funkcji $\psi_n^{(1)}$ w pozostałym wyrazie, nasze równanie wygląda następująco:

$$E_n^{(2)} = \sum_i c_{in}^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \sum_i c_{in}^{(1)} H_{ni}^{(1)}$$

Wzór na $c_{in}^{(1)}$ znamy i możemy go tu wstawić:

$$E_n^{(2)} = \sum_i \frac{H_{in}^{(1)} H_{ni}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} = \sum_i \frac{|H_{ni}^{(1)}|^2}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

ZADANIE. Przy pomocy rachunku zaburzeń obliczmy poprawkę do energii stanu podstawowego atomu (jonu) wodoropodobnego związaną z tym, że jądro ma skończony rozmiar (nie jest punktowe).

Potraktujmy jądro jako kulę o promieniu R z jednorodnie rozmieszczonym w niej ładunkiem³ o wielkości Ze . Prawo Gaussa:

$$\Phi = \oint \vec{E} d\vec{S} = \frac{Q_{wew}}{\epsilon_0}$$

Ze względu na sferyczną symetrię, natężenie pola \vec{E} jest stałe dla danej odległości r . Rozpatrzmy trzy przypadki.

Pierwszy dla $r > R$:

$$\Phi = E4\pi r^2 = \frac{Ze}{\epsilon_0}$$

$$E = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$V = \int e\vec{E}dr = \int \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C_1$$

Dla $r \rightarrow \infty$ chcemy, by potencjał się zerował, zatem $C_1 = 0$.

³Często rozważany w fizyce jest problem, gdzie cały ładunek jest rozłożony na powierzchni sfery. Tu mamy inną sytuację.

Dla $r < R$:

$$E4\pi r^2 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{Ze}{\epsilon_0} = \frac{r^3}{R^3} \frac{Ze}{\epsilon_0}$$

$$E = \frac{Zer}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

$$V = \int e\vec{E}dr = \int \frac{Ze^2 r}{4\pi\epsilon_0 R^3} dr = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{r^2}{2} + C_2$$

Dla $r = R$ chcemy „zszycia” powyższych wzorów:

$$\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{R^2}{2} + C_2$$

$$C_2 = -\frac{3}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Zatem energia potencjalna ma postać:

$$V = \begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \frac{r^2}{2} - \frac{3}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R}, & r \leq R \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \geq R \end{cases}$$

Lub, w jednostkach atomowych:

$$V = \begin{cases} \frac{Zr^2}{2R^3} - \frac{3Z}{2R}, & r \leq R \\ -\frac{Z}{r}, & r \geq R \end{cases}$$

Dla $r \geq R$ energia potencjalna sprowadza się do energii potencjalnej oddziaływania elektronu z punktowym jądrem w jonie wodoropodobnym. Dlatego też wygodnie zapisać to w ten sposób:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \\ \hat{H}^{(0)} &= -\frac{1}{2}\Delta_e - \frac{Z}{r} \\ \hat{H}^{(1)} &= \begin{cases} Z \left(\frac{r^2}{2R^3} - \frac{3}{2R} + \frac{1}{r} \right), & r \leq R \\ 0, & r \geq R \end{cases} \end{aligned}$$

Zatem mamy problem zdefiniowany w języku rachunku zaburzeń. Rozwiążmy go!

Wzór na poprawkę pierwszego rzędu do wartości oczekiwanej energii stanu podstawowego to:

$$E_0^{(1)} = H_{00}^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle$$

$$\psi_0^{(0)} = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

Zauważmy, że $\hat{H}^{(1)}$ jest niezerowy tylko dla $r \leq R$, toteż powyższy „braket” sprowadzi się do całkowania po r w granicach nie $[0, \infty]$, ale $[0, R]$.

$$E_0^{(1)} = \frac{\alpha^3}{\pi} 4\pi \int_0^R dr r^2 Z \left(\frac{r^2}{2R^3} - \frac{3}{2R} + \frac{1}{r} \right) e^{-2\alpha r}$$

Poczyńmy w tym miejscu pewne uproszczenie (nie jest konieczne, ale ułatwia rachunek). Otóż skoro promień jądra R jest *bardzo* mały, założmy, że w granicach całkowania $e^{-2\alpha r} \approx 1$. O zasadności tego przybliżenia przekonamy się za chwilę. Ewentualnie możemy uznać, że rozwinęliśmy $e^{-2\alpha r}$ w szereg Taylora wokół 0 (czyli szereg Maclaurina) i z racji na to, że nie oddalamy się od tegoż 0 zbyt daleko, zadowolamy się wzięciem jedynie pierwszego wyrazu szeregu (czyli właśnie 1).

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= 4Z\alpha^3 \int_0^R dr \left(\frac{r^4}{2R^3} - \frac{3r^2}{2R} + r \right) \\ &= 4Z\alpha^3 \left[\frac{r^5}{10R^3} - \frac{r^3}{2R} + \frac{r^2}{2} \right]_0^R \\ &= 4Z\alpha^3 \left[\frac{1}{10}R^2 - \frac{1}{2}R^2 + \frac{1}{2}R^2 \right] = \frac{4Z\alpha^3}{10} R^2 \end{aligned}$$

Energia stanu podstawowego jonu wodoropodobnego to $E_0^{(0)} - \frac{1}{2}Z^2$. Ponadto w optymalnej funkcji falowej takiego jonu $\alpha = Z$. Toteż:

$$E_0^{(1)} = \frac{4Z\alpha^3}{10} R^2 = \frac{4Z^4}{10} R^2 = \frac{4Z^2}{5} R^2 |E_0^{(0)}|$$

Podstawmy do tego jakieś konkretne dane – np. dla atomu wodoru: $Z = 1$, $E_0^{(0)} = -\frac{1}{2}$. Jeśli chodzi o promień protonu, to, jak już była kiedyś mowa, istnieją pewne wątpliwości związane z jego wielkością (tzw. problem promienia protonu). Nie jest to jednak różnica istotna z punktu widzenia naszego oszacowania poprawki. Weźmy wartość $8.8 \times 10^{-14} \text{m}$, czyli w jednostkach atomowych $R = 1.7 \times 10^{-4} \text{Bohr}$.

$$E_0^{(1)} = 0.8(1.7 \times 10^{-4})^2 |E_0^{(0)}| = 2.3 \times 10^{-8} |E_0^{(0)}| = 1.2 \times 10^{-8} [\text{Hartree}]$$

Jak widać, jest to poprawka bardzo mała i słusznie bywa zwykle zaniedbywana⁴. Jeśli teraz chodzi o przybliżenie $e^{-2\alpha r} \approx 1$, które zrobiliśmy, zobaczymy w końcu szereg Taylora dla tej funkcji:

$$e^{-2\alpha r} = 1 - 2r + 2r^2 - \dots$$

My wzięliśmy pierwszy wyraz. Wzięcie kolejnego oznaczałoby dodanie do naszego wzoru na $E_0^{(1)}$ poprawki zależnej od potęgi R wyższej o 1 – czyli w praktyce wielkości mniejszej o te 3–4 rzędy wielkości, podczas gdy nasza precyzja ograniczała się do 2 cyfr znaczących. Wniosek: nawet byśmy tego nie zauważyli, więc przybliżenie było jak najbardziej słuszne.

Paweł Czachorowski. Zezwalam na dowolne wykorzystanie niniejszego pliku. Korzystałem z: A. Gołębiowski (1984), „Elementy mechaniki i chemii kwantowej”, PWN, Warszawa; Shankar R. (2007), „Mechanika kwantowa”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

⁴Dla porównania – wyliczona przez nas wcześniej poprawka związana z ruchem jądra była rzędu 10^{-4} .