

The background of the entire cover is a dark blue field filled with a dense pattern of thin, black lines. These lines radiate outwards from a central point located behind the text box, creating a sunburst or starburst effect that fills the entire frame.

KVANTOVÁ MECHANIKA II.

JAN KLÍMA – BEDŘICH VELICKÝ

KAROLINUM

Kvantová mechanika II.

doc. RNDr. Jan Klíma, CSc.

prof. RNDr. Bedřich Velický, CSc.

Kniha je věnována památce recenzentů prof. RNDr. Michala Lence, PhD. (†)
a prof. RNDr. Lubomíra Skály, DrSc. (†)

Vydala Univerzita Karlova

Nakladatelství Karolinum

Obálka Jan Šerých

Sazba studio Stará škola (staraskola.net)

Vydání první

© Univerzita Karlova, 2018

© Jan Klíma, Bedřich Velický, 2018

ISBN 978-80-246-3623-8

ISBN 978-80-246-3646-7 (online : pdf)



Univerzita Karlova
Nakladatelství Karolinum 2018

www.karolinum.cz
ebooks@karolinum.cz

OBSAH

Část třetí: Kvantová mechanika atomových soustav	9
---	----------

8. Přibližné řešení stacionární Schrödingerovy rovnice	11
8.1 Úvod	11
8.2.1 Variační metoda	12
8.2.2 Poruchová metoda – základní rozvaha	15
8.2.3 Rozdělovací metoda	17
8.2.4 Vztah rozdělovací metody a Ritzovy metody	19
8.2.5 Vztah rozdělovací metody a poruchového počtu	21
8.3.1 Nedegenerovaná hladina	24
8.3.2 Hellmannův-Feynmanův teorém	29
8.3.3 Degenerovaná a kvazidegenerovaná hladina. Starkův jev. Jemná struktura hladin atomu vodíku	32
8.4 Konvergence poruchové řady. Poruchový počet pro rezolventu	39
8.5 Neohrazené poruchy a asymptotický charakter konvergence	45
9. Technika studia nestacionárních systémů	53
9.1 Dvouhladinový systém v časově proměnném elektrickém poli	54
9.2 Diracův obraz	59
9.3 Časový poruchový počet	62
9.4 Přechody pod vlivem konstantní poruchy. Fermiho Zlaté pravidlo	65
9.5 Harmonická porucha v I. řádu. Tvar linie	68
9.6 Zapnutí konstantní poruchy. Vztah časového a nečasového poruchového počtu	71
9.7 Pravděpodobnost přechodu podle Wignera a Weisskopfa.	76
9.7.1 Úvod	76
9.7.2 Řešení Wignerova-Weisskopfova modelu	78
9.7.3 Fyzikální význam řešení Wignera a Weisskopfa	82
9.7.4 Greenova funkce, resolventa, partitioning	84
9.8 Relace neurčitosti energie-čas	89
9.8.1 Úvod	89
9.8.2 Relace energie-čas	90
10. Mnohačástečkový problém I: Atomy a molekuly	93
10.1 Úvod	93
10.2 Elektronová struktura atomů I	95
10.2.1 Základní formulace	95
10.2.2 Atom helia	99
10.2.3 Atom helia – základní stav	104
10.2.4 Atom helia – excitované stavy	111
10.3 Hartreeho-Fockova teorie	122

10.3.1	Jednoelektronová aproximace	122
10.3.2	Hartreeho-Fockovy rovnice	124
10.3.3	Koopmansův teorém	129
10.4.	Elektronová struktura atomů II.	132
10.4.1	Slupkový model atomů, LS vazba	132
10.4.2	LS-vazba, JJ-vazba, intermediální vazba	138
10.5	Atom v magnetickém poli	142
10.6	Molekuly: Bornova-Oppenheimerova aproximace	146
10.7	Dvouatomové molekuly	154
10.7.1	Molekula iontu H_2^+	156
10.7.2	Molekula vodíku – základní stav	160
10.7.3	Molekula vodíku – symetrie a excitované stavy	165
10.7.4	Molekuly včera a dnes	169
10.7.5	Rotace a kmity dvouatomové molekuly	176
11.	Mnohočásticový problém II: rozlehlé systémy	182
11.1	Redukce výrazu pro celkovou energii	183
11.2	Jellium (homogenní elektronový plyn)	189
11.2.1	Definice	189
11.2.2	Hartreeho-Fockovo přiblížení pro jellium	191
11.2.3	Jellium za HFA	198
11.3	Funkcionál hustoty	202
11.3.1	Teoretické základy metody funkcionálu hustoty	203
11.3.2	Užití metody funkcionálu hustoty: aproximace $E_{xc}[n]$	212
11.3.3	Vykročení za hranice DFT-LDA	219
11.3.4	Adiabatické propojení. KS výměnně korelační díra	222
11.4	Systematické rozvoje v teorii mnoha částic	224
11.4.1	Redukované matice hustoty. Rozvoj BBGKY	225
11.4.2	Metoda Greenových funkcí	233
12.	Teorie rozptylu	258
12.1	Úvod	258
12.2	Diferenciální účinný průřez	260
12.3	Amplituda rozptylu	262
12.4	Bornova řada	267
12.5	Rozptyl na sféricky symetrickém potenciálu	272
12.5.1	Amplituda rozptylu	272
12.5.2	Fázový posuv	277
12.5.3	ℓm – reprezentace	284
12.5.4	Analytické vlastnosti S-matice	285
12.6	Srážky dvou částic	290

13. Interakce s elektromagnetickým polem	295
13.1 Úvod	295
13.2 Interakce atomu se zářením	297
13.2.1 Kalibrační invariance	297
13.2.2 Absorpce a emise	300
13.2.3 Dipólové a kvadrupolové přechody. Výběrová pravidla	306
13.2.4 Spektra dvouatomových molekul	314
13.3 Optické materiálové konstanty	318
13.3.2 Lorenzova teorie	319
13.3.3 Zobecněná susceptibilita. Kubova formule	321
13.4 Kvantování elektromagnetického pole	328
13.4.1 Jeansova věta	328
13.4.2 Fotony	330
13.4.3 Chaotické a koherentní stavy	332
13.4.4 Jednofotonové procesy	335
13.4.5 Dvoufotonové procesy	340
13.5 Dvouhladinový atom	348
13.5.1 Model	348
13.5.2 Spontánní emise	350
13.5.3 Absorpce záření	355
13.5.4 Rezonanční rozptyl	358
Dodatek E: Rezolventa	362
Dodatek F: Funkcionální derivace	365
Literatura	368
Rejstřík	369

ČÁST TŘETÍ – KVANTOVÁ MECHANIKA ATOMOVÝCH SOUSTAV

Přibližné řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

8.1 ÚVOD

Řešením stacionární úlohy kvantové mechaniky se zpravidla rozumí nalezení spektra energií daného systému a vlastních stavů odpovídajícího hamiltoniánu. Již pro jednu částici je tento program možno analyticky uskutečnit jen v několika málo realistických trojrozměrných případech, které jsme z větší části uvedli v předchozích kapitolách. Pro systémy mnoha částic, k nimž přistoupíme v následujících kapitolách, je situace ještě vyhrcořenější. Obecný přístup proto musí být nutně založen na aproximativních metodách. Těch bylo vypracováno velké množství od speciálních obrátů až po brutální využití síly počítačů. Některé z těchto metod mají univerzální ráz a jsou založeny na obecných principech, jimž je možno podkládat i fyzikální interpretaci. Postup řešení je tak diktován i samotným pochopením problému. Příkladem z teorie mnoha částic jsou metody středního pole, jako je Hartreeho-Fockova metoda, přiblížení náhodných fází nebo metoda molekulárního pole. V této kapitole se zaměříme na dvojici metod, které při řešení úlohy

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

byly a jsou nejdůležitější a v jejichž pojmech často automaticky uvažujeme. Jsou to:

- metoda variační,
- metoda poruchová.

K nim připojíme třetí techniku, která sama o sobě není aproximativní, ale dovoluje účinnou reformulaci mnoha přibližných postupů. Je to tzv.

- metoda rozdělovací (projekční).

8.2.1 VARIČNÍ METODA

Variační metoda nahrazuje řešení (1.1) hledáním extrémálních (stacionárních) bodů funkcionálu energie $\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ při vedlejší podmínce $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Platí totiž, že variační podmínka

$$\delta(\mathcal{E}[\Psi] - E \langle \Psi | \Psi \rangle) = 0 \quad (2.1.1)$$

je ekvivalentní s (1.1) a Lagrangeův multiplikátor E respektující normovací podmínku má význam vlastní energie. K důkazu této fundamentální věty postačí pohled na explicitní tvar variační podmínky (2.1.1),

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - E | \delta\Psi \rangle = 0. \quad (2.1.2)$$

Především každé řešení rovnice (1.1) vyhovuje podmínce (2.1.2) a dříve formálně zavedený parametr E má skutečně význam energie ve stavu $|\Psi\rangle$. Naopak, platnost této podmínky pro libovolné variace $|\delta\Psi\rangle$ implikuje, že $|\Psi\rangle$ splňuje Schrödingerovu rovnici (1.1) (a $\langle\Psi|$ splňuje rovnici hermitovsky sdruženou).

❖ Variace funkcionálu $\mathcal{E}[\Psi]$ je definována jako $\mathcal{E}[\Psi + \varepsilon\eta] - \mathcal{E}[\Psi]$, kde ε je libovolně malé reálné číslo a $|\eta\rangle$ libovolný ket (srovnejte s definicí funkcionální derivace v dodatku F). Po dosazení $\mathcal{E}[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ nacházíme s přesností lineární v ε :

$$\delta\mathcal{E}[\Psi] = \varepsilon^* \langle \eta | \hat{H} | \Psi \rangle + \varepsilon \langle \Psi | \hat{H} | \eta \rangle = \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta\Psi \rangle, \text{ kde } |\delta\Psi\rangle = \varepsilon|\eta\rangle.$$

Položíme-li $|\eta\rangle \sim (\hat{H} - E)|\Psi\rangle$, vidíme hned, že podmínka $\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$ má tvar $\|(\hat{H} - E)\Psi\|^2 = 0$ a platí jen pokud je $|\Psi\rangle$ řešením Schrödingerovy rovnice s vlastní energií E .

Je však vhodné zastavit se u „systematického“ postupu. Podmínka (2.1.2) pro obecnou variaci $|\delta\Psi\rangle$ doslova zní $2\operatorname{Re}[\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle] = 0$, což by nepostačovalo. Zvolíme-li však za variaci $i|\delta\Psi\rangle$, dostaneme kýžený druhý vztah $2\operatorname{Im}[\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle] = 0$. Platí tedy pravidlo, že variace vektoru $|\delta\Psi\rangle$ a kovektoru $\langle \delta\Psi|$ lze považovat za nezávislé. ▀

Těmto úvahám lze dát názornou a zároveň i praktickou podobu. Funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ zobrazuje povrch jednotkové koule v prostoru stavů na kvadratickou nadplochu, jejíž kritické body jsou právě normované vlastní vektory diskrétního spektra. *Zejména energie základního stavu je absolutním minimem funkcionálu $\mathcal{E}$.* Často právě tento výsledek je označován jako variační princip pro stacionární stavy.

Pro zřetelnost se omezíme na případ hamiltoniánu s čistě diskrétním spektrem $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$ a odpovídajícími vlastními vektory $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots\}$.

Libovolný vektor, označovaný nyní jako „testovací“ nebo „zkušební funkce“, zapíšeme jako

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i|\Psi\rangle; \quad \sum_i |\langle\psi_i|\Psi\rangle|^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \quad (2.1.3)$$

Funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ v této reprezentaci má tvar

$$\mathcal{E}[\Psi] = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_i |\langle\psi_i|\Psi\rangle|^2 E_i. \quad (2.1.4)$$

Pro energii základního stavu E_1 přepíšme (2.1.4) ve tvaru

$$\mathcal{E}[\Psi] = E_1 + \sum_i |\langle\psi_i|\Psi\rangle|^2 (E_i - E_1) \geq E_1. \quad (2.1.5)$$

Není-li základní stav degenerovaný, je nerovnost ostrá pro každý vektor $\Psi \neq \psi_1$ a tedy funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ dává horní odhad energie základního stavu, jak shora řečeno. Pro energii excitovaného stavu E_ℓ rozdělíme sumu v (2.1.4) na tři části:

$$\mathcal{E}[\Psi] = E_\ell + \sum_{E_i < E_\ell} |\langle\psi_i|\Psi\rangle|^2 (E_i - E_\ell) + 0 + \sum_{E_i > E_\ell} |\langle\psi_i|\Psi\rangle|^2 (E_i - E_\ell). \quad (2.1.6)$$

Nyní jsme v sedlovém bodu. Nula mezi sumami v (2.1.6) odpovídá členu (v případě degenerace několika členům) sumy pro energii $E_i = E_\ell$ a případná degenerace představuje vodorovné plateau. Klesání nastává směrem do podprostoru stavů s energií $E_i < E_\ell$. Pro testovací funkce ortogonální k těmto stavům zůstává jen třetí, kladný, člen a dostáváme opět horní odhad energie E_ℓ . *Postupnou ortogonalizací k již nalezeným vlastním stavům s energií nižší a následnou minimalizací funkcionálu energie bychom tedy v principu mohli krok za krokem nalézt celé spektrum vlastních energií.* Postupná akumulace chyb při aproximativním výpočtu však omezuje úspěšnost takové metody.

PRAKTICKÉ ASPEKTY POUŽITÍ VARIČNÍ METODY

1. Prvním krokem bývá analýza symetrie hamiltoniánu. Podle kap. 5, §7 se řešení Schrödingerovy rovnice transformují podle některé z ireducibilních reprezentací (IR) grupy symetrie hamiltoniánu. Volba testovací funkce, která se transformuje podle příslušné IR, má dvojí výhodu: přibližná vlnová funkce má touž symetrii jako (neznámé) řešení exaktní a matice hamiltoniánu je automaticky diagonální vzhledem k funkcím, transformujícím se podle různých IR, což zjednoduší hledání excitovaných stavů.

2. Obvyklý postup je vybírat testovací funkce ze třídy normovaných funkcí, jež jsou parametrizovány parametry $c_1, c_2, \dots, c_s$. Funkcionál $\mathcal{E}[\Psi]$ přechází ve funkci $\mathcal{E}[c_1, \dots, c_s]$ a hledání minima spočívá v řešení soustavy rovnic

$$\frac{\partial \mathcal{E}[c_1, \dots, c_s]}{\partial c_i} = \frac{\partial}{\partial c_i} \langle \hat{H} \rangle = 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (2.1.7)$$

Úspěch závisí na příhodné volbě parametrizace: při ní se uplatní fyzikální intuice a dochází k vlastní fyzikální aproximaci. Neuvádíme zde příklady tohoto postupu – jeho významné aplikace prolínají kapitolu 10 i kapitolu 11.

3. Tvar zkušebních funkcí není nijak omezen, existují však volby, které jsou velmi často využívány. Mezi nimi je nepochybně nejvýznamnější tzv. *Ritzova variační metoda*.¹ Zkušební funkce je sestavena jako lineární kombinace konečného počtu pevně zvolených vektorů, které nemusí být vzájemně ortogonální

$$|\Psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle + \dots + c_s |\varphi_s\rangle, \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = S_{ij}. \quad (2.1.8)$$

Koeficienty c_i jsou ovšem komplexní a tak reálných variačních parametrů je $2s$. Rovnice pro optimální c_i tvoří homogenní systém lineárních rovnic

$$\sum_{j=1}^s H_{ij} c_j = E \sum_{j=1}^s S_{ij} c_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad \text{maticově} \quad \mathbb{H} \mathbb{C} = E \mathbb{S} \mathbb{C}, \quad (2.1.9)$$

kde E je střední hodnota energie ve stavu Ψ . Algebraicky jde o zobecněnou úlohu na vlastní čísla, do které vstupují dvě matice: matice hamiltoniánu $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$ a tzv. *překryvová matice* (overlap matrix)² $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$.

Zvolíme-li speciálně variační funkci ve tvaru lineární kombinace prvních s funkcí nějaké ortonormované báze $\{\varphi_i\}$, rovnice (2.1.9) přecházejí na soustavu

$$\sum_{j=1}^s H_{ij} c_j = E c_i, \quad i = 1, \dots, s, \quad (2.1.10)$$

která by vznikla oříznutím ze Schrödingerovy rovnice zapsané v reprezentaci $\{\varphi_i\}$. Tento intuitivně samozřejmý postup se tak ukazuje jako optimalizovaný.

■ Pro úplnost uveďme, že variační princip je často formulován pro funkce, které nejsou normované. Pak má funkcionál energie odlišný tvar

$$\tilde{\mathcal{E}}[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.1.11)$$

a základní variační podmínka určující kritické body (2.1.11) má nyní podobu

$$\delta \tilde{\mathcal{E}}[\Psi] = 0. \quad (2.1.12)$$

1 Jiná označení, s nimiž se setkáme, jsou např. Rayleighova-Ritzova metoda, nebo Ritzova-Galerkinova metoda.

2 Název převzatý z kvantové chemie, metody molekulárních orbitalů LCAO.

Přímochařý výpočet ukazuje, že rovnice (2.1.12) je opět rovnocenná se Schrödinge-rovou rovnicí (1.1), neboť

$$\delta\tilde{\mathcal{E}}[\Psi] = \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} - \tilde{\mathcal{E}} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} - \tilde{\mathcal{E}} | \delta\Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0. \quad (2.1.13)$$

Při praktické aplikaci (2.1.12) postupujeme analogicky jako v případě rovnice (2.1.2). Stačí zkušební funkce vhodně parametrizovat a řešit rovnice

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}[c_1, \dots, c_s]}{\partial c_i} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left\{ \langle \hat{H} \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \right\} = 0, \quad i = 1, \dots, s \quad (2.1.14)$$

analogicky k (2.1.7). ▀

8.2.2 PORUCHOVÁ METODA

Poruchová metoda vychází z rozdělení hamiltoniánu na neporušenou část $\hat{H}^{(0)}$ a poruchu $\lambda\hat{W}$:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{W}. \quad (2.2.1)$$

Názorný případ poruchy představuje stacionární vnější pole, do něhož neporušený systém vložíme. Bezrozměrný parametr λ v (2.2.1) je reálné číslo, které typicky určuje „velikost“ poruchy, např. intenzitu působícího vnějšího pole. Často je však jako porucha vyčleněna část $\hat{W}$ hamiltoniánu, jejíž působení je vhodné započíst dodatečně jako modifikaci základního obrazu obsaženého v $\hat{H}^{(0)}$. Lapidárními slovy Diracovými, hamiltonián rozdělíme na dvě části, jednoduchou a malou. Parametr λ , „vazbová konstanta“, se pak mění od 0 do 1 a interpoluje mezi neporušeným a úplným hamiltoniánem: $\hat{H}(\lambda = 0) = \hat{H}^{(0)}$, $\hat{H}(\lambda = 1) = \hat{H}$.

Řešení původní Schrödingerovy rovnice (1.1) hledáme tak, že vyjdeme od řešení neporušeného

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}; \quad i = 1, 2, \dots, \quad (2.2.2)$$

kteřé je působením poruchy modifikováno. Interpolační hamiltonián (porucha) závisí na λ analyticky a základním předpokladem poruchové teorie je, že totéž platí i o vlastních energiích a funkcích.¹ Vzájemně jednoznačnou korespondenci $\psi_i^{(0)} \leftrightarrow \psi_i$, $E_i^{(0)} \leftrightarrow E_i$ je pak možno nalézt jako rozvoj v mocninách poruchy (parametru λ). Tato formulace je zvana *Rayleighův-Schrödingerův poruchový počet*. Explicitně

¹ To není automaticky splněno. Nizkoteplotní supravodivost je umožněna slabou přitažlivou silou vyvolanou interakcí elektronů s fonony. Nicméně energie základního stavu supravodiče nezávisí analyticky na parametru λ měřícím sílu této interakce a nelze ji rozvést v Taylorovu řadu v okolí bodu $\lambda = 0$.

$$\begin{aligned}\psi_i^{(0)} &\leftrightarrow \psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots, \\ E_i^{(0)} &\leftrightarrow E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots\end{aligned}\tag{2.2.3}$$

Mluví se o adiabatické generaci porušených stavů. To souvisí s implicitní představou velmi pomalého – adiabatického – zapínání stacionární poruchy, jak bude blíže ukázáno v kapitole 9. V případě vnějších polí je tato představa plně fyzikální, její uplatnění je však stejně významné v případě započtení vnitřních interakcí, jako spin-orbitální vazby nebo elektron-elektronového působení. Rozvoje (2.2.3) se ovšem týkají jen nede degenerovaných vlastních stavů diskrétního spektra a jejich použitelnost bude obecně různá pro různé stavy.

Cílem teorie je stanovit koeficienty u jednotlivých mocnin. Standardním postupem, který je běžně reprodukován v učebnicích, je dosadit rozvoje (2.2.3) do Schrödingerovy rovnice a přejít k $E^{(0)}$ -reprezentaci. Porovnáním členů u téže mocniny λ dostaneme rekurentní vztahy, které jsou pak řešeny postupně. Zpočátku je to snadné:

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{W} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad |\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{\ell \neq i} |\psi_\ell^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_\ell^{(0)} | \hat{W} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_\ell^{(0)}}.\tag{2.2.4}$$

Pak se objeví nesnáze. Rozvoj pro vlnovou funkci není Schrödingerovou rovnicí určen jednoznačně, je nutno připojit předpis pro normování a pro neurčitou fázi vlnové funkce. Normování na jedničku není nejpohodlnější. Součin $E(\lambda)\psi(\lambda)$ stojící na pravé straně Schrödingerovy rovnice představuje součin dvou mocninných řad a tak výsledky rekurentního řešení jsou postupně stále méně přehledné.

Proto bylo v určité fázi teorie věnováno značné úsilí hledání alternativních úprav poruchové teorie. V této kapitole se letmo setkáme s Brillouinovou-Wignerovou verzí poruchového počtu a s reformulací Rayleighova-Schrödingerova poruchového počtu, kterou navrhl T. Kato. Souborný nadhled získáme použitím rozdělovací techniky.

Případ osamělého nede degenerovaného stavu je ovšem zvláště příznivý svou jednoduchostí. Ze vztahu (2.2.4) vidíme, že nutnou podmínkou je, aby všechny zlomky tvaru $\hat{W}_{i\ell}^{(0)} / (E_i^{(0)} - E_\ell^{(0)})$ byly malé. To jistě selhává pro degenerované hladiny, ale také v případě, že některé další stavy $\psi_\ell^{(0)} \leftrightarrow \psi_\ell$ jsou energeticky příliš blízko ke studovanému stavu $\psi_i^{(0)} \leftrightarrow \psi_i$, tj. $E_\ell^{(0)} \approx E_i^{(0)}$, tzv. *kvazidegenerované hladiny*. Tyto případy je zřejmě nutno pojednat jinak, symetricky ve všech zúčastněných stavech. Jak uvidíme, právě k tomu poskytuje rozdělovací metoda ideální prostředky.

Závěrem chceme upozornit, že zdánlivě zcela formální aparát poruchové teorie je nutno podpořit správnou fyzikální volbou. Ta se projeví již ve způsobu rozkladu $\hat{H} \rightarrow \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W}$. Pomocí něho lze hierarchizovat jednotlivé interakce v systému podle jejich významu. Dále je nutno specifikovat stavy, na které bude výpočet zaměřen. Sotva nastane případ, kdy poruchová metoda bude účinkovat pro celé energetické spektrum stejnoměrně. Konečně volba aproximace zpravidla spočívá v ukončení rozvoje ve zvoleném řádu.

8.2.3 ROZDĚLOVACÍ METODA (PARTITIONING)

Rozdělovací metoda je spíše známa pod anglickým názvem *partitioning* nebo též „*down-folding*“.¹ Vychází z rozdělení celého Hilbertova prostoru na dva ortogonální podprostory: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a \oplus \mathcal{H}_b$, dimenze prvního z nich je zpravidla konečná a druhého nekonečná. Každý stav, tedy i řešení Schrödingerovy rovnice (1.1), můžeme pak jednoznačně rozdělit na odpovídající ortogonální projekce:

$$\psi = \psi_a + \psi_b; \quad \langle \psi_a | \psi_b \rangle = 0.$$

Rovnice (1.1) může být takto exaktně převedena na soustavu dvou rovnic, z nichž první je nelineární rovnicí pro ψ_a a druhá umožňuje rekonstrukci $\psi_a \rightarrow \psi_b$. Fyzikální motivace tohoto formálního kroku v kontextu řešení stacionární Schrödingerovy rovnice spočívá v tom, že intuitivně předpokládáme, že prostor $\mathcal{H}_a$ je pro daný problém klíčový a komponentě ψ_a je třeba věnovat zvláštní péči, zatímco prostor $\mathcal{H}_b$ lze respektovat jen přibližně, poruchově. Co přesně tím míníme, je obsahem následujícího odstavce.

Löwdin i Feshbach² formalizovali myšlenku partitioningu pomocí projekčních operátorů $\hat{P}_a$ a $\hat{P}_b = \hat{I} - \hat{P}_a$ příslušných podprostorům $\mathcal{H}_a$ a $\mathcal{H}_b$. Násobíme-li Schrödingerovu rovnici (1.1) těmito projektory, dostaneme dvě vázané zcela symetrické rovnice:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{aa} - E) |\psi_a\rangle + \hat{H}_{ab} |\psi_b\rangle &= 0, & |\psi_u\rangle &= \hat{P}_u |\psi\rangle \\ (\hat{H}_{bb} - E) |\psi_b\rangle + \hat{H}_{ba} |\psi_a\rangle &= 0, & \hat{H}_{uv} &= \hat{P}_u \hat{H} \hat{P}_v, \quad u, v = a, b. \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

Další krok je podstatně nesymetrický. Komponentu ψ_a pokládáme za „relevantní“ a komplementární vektor ψ_b z první rovnice eliminujeme. K tomu je třeba v druhé rovnici provést inverzi operátoru $\hat{H}_{bb} - E$, rozumí se v podprostoru $\mathcal{H}_b$, v celém $\mathcal{H}$ samozřejmě tato inverze neexistuje. Se zřejmým označením pro tuto restringovanou inverzi přechází soustava (2.3.1) na

$$\begin{aligned} \hat{\hat{H}}_{aa} |\psi_a\rangle &= E |\psi_a\rangle, \quad \hat{\hat{H}}_{aa} = \hat{H}_{aa} + \hat{H}_{ab} \frac{\hat{P}_b}{E - \hat{H}_{bb}} \hat{H}_{ba} \\ |\psi_b\rangle &= \frac{\hat{P}_b}{E - \hat{H}_{bb}} \hat{H}_{ba} |\psi_a\rangle. \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

-
- 1 Jako metoda inverze matice je zavedena v algebře již dávno. Ve fyzikálním kontextu je spojována se dvěma jmény, mluví se o „Feshbach-Löwdin partitioning“.
 - 2 Feshbach, H.: Ann. Phys.(N. Y.) **5** (1958), 357, **19** (1962), 287; Löwdin, P. O.: J. Math. Phys. **3** (1962), 969–982.

Na prvním řádku máme nelineární Schrödingerovu rovnici pro relevantní komponentu ψ_a s efektivním hamiltoniánem $\hat{H}_{aa}$ závislým na energii; druhý řádek udává rekonstrukční rovnici pro ψ_b , která byla použita k získání efektivního hamiltoniánu a nyní slouží k případnému dopočtení ψ_b z již známé komponenty ψ_a .

* * * * *

Pro hlubší rozbor soustavy partitioningových rovnic zvolíme v $\mathcal{H}$ konkrétní ortonormální bázi $\{\varphi_j\}$, $j = 1, 2, \dots$. Stacionární Schrödingerova rovnice nabude tvaru rovnice pro vlastní vektory matice hamiltoniánu

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \leftrightarrow \mathbb{H}\mathbb{c} = E\mathbb{c}, \quad (2.3.3)$$

kde $\mathbb{H}$ je čtvercová (obecně nekonečná) matice s prvky $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$ a $\mathbb{c}$ je sloupcový vektor s prvky $c_i = \langle \varphi_i | \psi \rangle$, jak jsme už diskutovali v kap. 1, § 6.1. Zaveďme opět $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a \oplus \mathcal{H}_b$ a bázi v podprostoru $\mathcal{H}_a$ označme kolektivně jako $\{\varphi_a\}$, bázi ve zbývající části Hilbertova prostoru označme kolektivně $\{\varphi_b\}$. V principu mohou být oba prostory nekonečněrozměrné, ale dále budeme předpokládat, že $\mathcal{H}_a$ má konečnou dimenzi, $\dim(\mathcal{H}_a) = s$, a očíslovíme vektory báze tak, že

$$\{\varphi_a\} \equiv \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_s\}; \quad \{\varphi_b\} \equiv \{\varphi_{s+1}, \varphi_{s+2}, \dots\}. \quad (2.3.4)$$

Matice $\mathbb{H}$ v (2.3.3) získá tímto obratem blokovou strukturu řádu 2×2 a každý vektor $\mathbb{c}$ se změní v dvoukomponentový vektor:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{aa} & \mathbb{H}_{ab} \\ \mathbb{H}_{ba} & \mathbb{H}_{bb} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{c} = \begin{pmatrix} \mathbb{c}_a \\ \mathbb{c}_b \end{pmatrix}. \quad (2.3.5)$$

Matice $\mathbb{H}_{aa}$ je čtvercová a konečná, $\mathbb{H}_{bb}$ čtvercová (a obecně) nekonečná; matice $\mathbb{H}_{ab}$ a $\mathbb{H}_{ba}$ jsou obdélníkové s jednou stranou (obecně) nekonečnou. Schrödingerova rovnice (2.3.3) má nyní tvar odpovídající soustavě (2.3.1):

$$\begin{pmatrix} \mathbb{H}_{aa} & \mathbb{H}_{ab} \\ \mathbb{H}_{ba} & \mathbb{H}_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbb{c}_a \\ \mathbb{c}_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbb{c}_a \\ \mathbb{c}_b \end{pmatrix}, \quad (2.3.6)$$

neboli

$$\begin{aligned} (\mathbb{H}_{aa} - E\mathbb{1}_{aa})\mathbb{c}_a + \mathbb{H}_{ab}\mathbb{c}_b &= 0, \\ \mathbb{H}_{ba}\mathbb{c}_a + (\mathbb{H}_{bb} - E\mathbb{1}_{bb})\mathbb{c}_b &= 0. \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Další postup je opakováním cesty k rovnicím (2.3.2). Z druhé rovnice (2.3.7) vypočítáme $\mathbb{C}_b$

$$\mathbb{C}_b = (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb})^{-1} \mathbb{H}_{ba} \mathbb{C}_a \quad (2.3.8)$$

a dosadíme do první rovnice. Tajemná inverze $\hat{P}_b / (E - \hat{H}_{bb})$ v (2.3.2) nabývá známé podoby inverze maticové. Dostáváme Schrödingerovu rovnici tvaru (2.3.3), avšak s renormalizovanou maticí $\tilde{\mathbb{H}}$ řádu $s \times s$:

$$\tilde{\mathbb{H}}_{aa} \mathbb{C}_a = E \mathbb{C}_a, \quad (2.3.9)$$

kde, ve shodě s (2.3.2),

$$\tilde{\mathbb{H}}_{aa} = \left\{ \mathbb{H}_{aa} + \mathbb{H}_{ab} [E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}]^{-1} \mathbb{H}_{ba} \right\}. \quad (2.3.10)$$

Soustava rovnic (2.3.9) je plně ekvivalentní původní Schrödingerově rovnici (2.3.3) v její maticové podobě, ale na rozdíl od ní je to soustava jen pro *konečný* počet amplitud tvořících vektor $\mathbb{C}_a$. Za promítnutí (odtud název projekční technika) úlohy hledání vlastních vektorů v nekonečně rozměrném prostoru $\mathcal{H}$ na úlohu řešení systému rovnic v konečně rozměrném $\mathcal{H}_a$ jsme zaplatili dvojitou cenu:

1. výskytem inverzní matice k nekonečné matici $\mathbb{H}_{bb} - E\mathbb{1}_{bb}$.
2. nelinearitou soustavy (2.3.9), která už není úlohou na vlastní vektory matice stojící na levé straně, protože ta je sama funkcí hledaného vlastního čísla E .

Netriviální charakter rovnice (2.3.9) je patrný již z toho, že v principu má tolik řešení, co původní nekonečný systém (2.3.3).

8.2.4 VZTAH ROZDĚLOVACÍ METODY A RITZOVY VARIACNÍ METODY

Ačkoliv východiska popisovaných tří metod – variační, poruchové a rozdělovací – jsou při prvním pohledu různá, ve skutečnosti mezi nimi existují úzké vztahy. Ty budou naznačeny v následujících odstavcích. Jednotlicím prvkem bude *partitioning* jako univerzální technika, která nachází uplatnění při řešení řady problémů, nejen v kontextu poruchového počtu, o který se zajímáme přednostně. Zde ukážeme jeho použití pro analýzu Ritzovy implementace variačního principu, o níž jsme mluvili v § 1.

Variační funkci zvolíme typicky ve tvaru lineární kombinace prvních s funkcí vhodné ortonormální báze $\{\varphi_i\}$,

$$\psi = \sum_{i=1}^s c_i \varphi_i, \quad \sum_{i=1}^s |c_i|^2 = 1 \quad (2.4.1)$$

a pro určení koeficientů c_i řešíme přibližnou Schrödingerovu rovnici v prostoru $\mathcal{H}(s)$ s bází $\{\varphi_1, \dots, \varphi_s\}$, což vede na hledání vlastních řešení (hermitovské) matice hamiltoniánu, jak jsme už dříve uvedli, viz (2.1.10):

$$\sum_{j=1}^s [H_{ij} - E\delta_{ij}] c_j = 0, i = 1, \dots, s, H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle. \quad (2.4.2)$$

Nacházíme s vlastních čísel $\tilde{E}_i, i = 1, \dots, s$ a k nim příslušejících s ortonormálních vlastních vektorů $\tilde{C}_i = (\tilde{c}_1^{(i)}, \dots, \tilde{c}_s^{(i)})^T, i = 1, \dots, s$ a tudíž s funkcí

$$\tilde{\varphi}_j = \sum_{k=1}^s \tilde{c}_k^{(j)} \varphi_k, j = 1, \dots, s,$$

vzhledem k nimž je matice hamiltoniánu diagonální. Energie $\tilde{E}_1$ je horním odhadem energie základního stavu ve smyslu variačního principu a $\tilde{\varphi}_1$ je odpovídající přibližnou vlnovou funkcí.

Funkce $\{\varphi_i\}$ nyní zvolme za bázi v podprostoru $\mathcal{H}_a$ v rozdělovací metodě. Pro přesnou vlnovou funkci základního stavu ψ_1 pak platí

$$\psi_1 = \sum_{i=1}^s c_i^{(1)} \varphi_i + \psi_{1b} \quad (2.4.3)$$

a Ritzův „Ansatz“ odpovídá aproximaci $\psi_{1b} \approx 0$ a tedy $\psi_{1a} \approx \tilde{\varphi}_1$. Rozdělovací metoda respektující alespoň přibližně ψ_b tedy umožní zhodnotit po případě zlepšit Ritzův variační postup. Kdyby se kupříkladu sloupec

$$\tilde{C}_{1b} = (\tilde{E}_1 \mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb})^{-1} \mathbb{H}_{ba} \tilde{C}_{1a},$$

přibližně odpovídající vztahu (2.3.8), ukázal jako malý proti $\tilde{C}_{1a}$, mohli bychom Ritzův postup pokládat za oprávněný.

VÝZNAM DALŠÍCH VLASTNÍCH ŘEŠENÍ RITZOVY ROVNICE (2.4.2)

Pro energii a vlnovou funkci základního stavu máme tedy přibližné veličiny $\tilde{E}_1 > E_1$ a $\tilde{\varphi}_1 \approx \psi_{1a} \approx \psi_1$ – jaký ale mají význam zbývající vlastní čísla $\tilde{E}_2, \dots, \tilde{E}_s$? A lze něco říct o jejich změně, budeme-li dimenzi s zvětšovat? Zvětšeme dimenzi o jedničku a uvažujme použití Ritzovy metody v prostoru $\mathcal{H}(s+1)$ s bází $\{\tilde{\varphi}_1, \dots, \tilde{\varphi}_s; \varphi_{s+1}\}$. Matice hamiltoniánu je „ovroubená“, přibyl jí $s+1$ -ní řádek a $s+1$ -ní sloupec. Provedme nyní v $\mathcal{H}(s+1)$ partitioning $\mathcal{H}_a \leftrightarrow \{\varphi_{s+1}\}, \mathcal{H}_b \leftrightarrow \{\tilde{\varphi}_1, \dots, \tilde{\varphi}_s\}$. Dle (2.3.9), (2.3.10) je všech $s+1$ vlastních čísel η matice $(s+1) \times (s+1)$ hamiltoniánu dáno řešením jediné transcendentní rovnice

$$H_{s+1,s+1} + \sum_{k=1}^s \frac{|H_{s+1,k}|^2}{\eta - \tilde{E}_k} = \eta, H_{s+1,k} = \langle \varphi_{s+1} | \hat{H} | \tilde{\varphi}_k \rangle. \quad (2.4.4)$$

Vlastní čísla η jsou tudíž dána průsečíky dvou funkcí: přímky $y = \eta - H_{s+1,s+1}$ a funkce

$$f(\eta) = \sum_{k=1}^s \frac{C_k}{\eta - \tilde{E}_k}, \quad C_k = |H_{s+1,k}|^2 \geq 0, \quad (2.4.5)$$

kteřá je všude klesající a má póly v bodech $\tilde{E}_k$, $k = 1, \dots, s$. Z asymptotického chování $f(\eta)$ snadno vidíme, že nejmenší vlastní číslo¹ $\eta_1 \equiv \tilde{E}_1(s+1) \leq \tilde{E}_1(s)$ a největší vlastní číslo $\eta_{s+1} \equiv \tilde{E}_{s+1}(s+1) \geq \tilde{E}_s(s)$. Jelikož dále mezi každou z dvojic $(\tilde{E}_{i-1}(s), \tilde{E}_i(s))$, $i = 2, \dots, s$ se $f(\eta)$ mění od $-\infty$ do $+\infty$, existuje dalších $s-2$ řešení (průsečíků) $\eta_i \equiv \tilde{E}_i(s+1)$, $i = 2, \dots, s$ tak, že platí

$$\eta_i \equiv \tilde{E}_i(s+1) \leq \tilde{E}_i(s) \leq \tilde{E}_{i+1}(s+1) \equiv \eta_{i+1}; i = 1, 2, \dots, s.^2$$

* * * * *

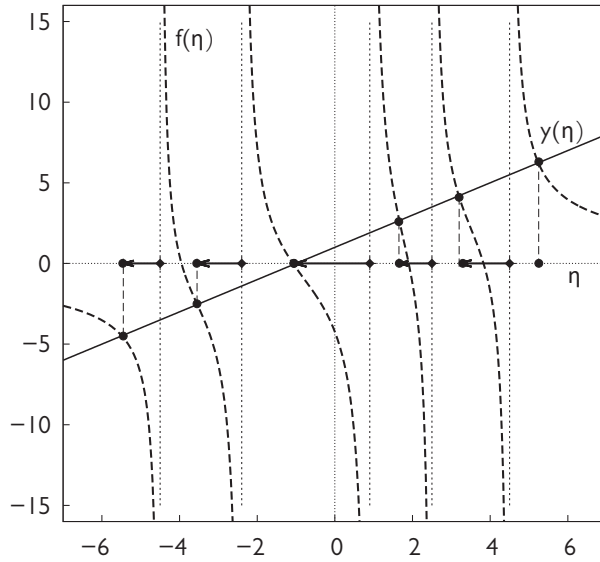
Grafické řešení transcendentní rovnice (2.4.4) pro $s = 5$ a $s = 6$ je ukázáno níže na obr. 8.1 který ukazuje, jak přidáváme-li další funkce do rozvoje ψ , tj. zvětšujeme-li postupně řád matice H_{ij} , pak nejenom, že nejnižší vlastní číslo $\tilde{E}_1$ sestupuje ve shodě s variačním principem k energii základního stavu E_1 , ale také další vlastní čísla $\tilde{E}_2, \tilde{E}_3, \dots$ sestupují a limitně se blíží energiím excitovaných stavů $E_2, E_3, \dots$

Jedinou diagonalizací matice H_{ij} , $i, j = 1, \dots, N$ tak dostaneme horní odhad prvních N energií Schrödingerovy rovnice. Tak např. použitím Ritzovy metody na řešení **kp**-rovnice (V.3.27) získáme jedinou diagonalizací (přibližné) energie elektronu v N pásech: $E_{k1}, \dots, E_{kN}$ pro každé k z první Brillouinovy zóny.

8.2.5 VZTAH ROZDĚLOVACÍ METODY A PORUCHOVÉHO POČTU

Až dosud jsme nepoužívali poruchovou strukturu hamiltoniánu (2.2.1) a nevyužili možnosti speciální volby báze v podobě vlastních vektorů $\{\psi_i^{(0)}\}$ neporušeného hamiltoniánu $\hat{H}^{(0)}$. Právě zde se uplatní fyzikální volba výběrem těch neporušených vlastních stavů, které budou vstupovat do prostoru $\mathcal{H}_a$. Jak jsme již viděli v § 2.3, maticové elementy poruchy $W_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{W} | \psi_j^{(0)} \rangle$ působí vazbu mezi stavy $|\psi_i^{(0)}\rangle$ a $|\psi_j^{(0)}\rangle$. Je-li porucha slabá, bude platit přibližně zákon zachování *neporušené* energie. V okolí zvolené referenční energie $\bar{E}$

-
- 1 Pro rozlišení vlastních čísel nalezených v prostoru $\mathcal{H}(s)$ resp. $\mathcal{H}(s+1)$ je budeme psát jako $\tilde{E}(s)$ resp. $\tilde{E}(s+1)$.
 - 2 Tento výsledek je v matematice znám jako věta o vlastních číslech vroubené matice, teorém o lokalizaci vlastních čísel hermitovské matice či (Cauchyův) interlace teorém: Jestliže v hermitovské matici $\|H(N)\|$ řádu $N \times N$ vynecháme jeden řádek a odpovídající sloupec, takže vznikne hermitovská matice $\|H(N-1)\|$, pak vlastní čísla této matice $E_i(N-1)$, $i = 1, \dots, N-1$ leží mezi odpovídajícími vlastními čísly matice $\|H(N)\|$: $E_i(N) \leq E_i(N-1) \leq E_{i+1}(N)$; $i = 1, 2, \dots, N-1$.



Obr. 8.1: Cauchyho interlacing teorém

Oscilující klesající funkce je grafické znázornění průběhu funkce $f(\eta)$ dle (2.4.5) pro $s = 5$. Svislé tečkované čáry (asymptoty $f(\eta)$) ukazují polohu 5 pólů $f(\eta)$ odpovídajících vlastním číslům matice hamiltoniánu řádu 5×5 . Šipky ukazují jejich posun do nových poloh odpovídajících vlastním číslům matice hamiltoniánu 6×6 získaných řešením (2.4.4) jako průsečíky funkce $f(\eta)$ a přímky $y = \eta - H_{s+1,s+1}$.

budou v rozvoji $|\psi(\lambda)\rangle$ hrát dominující roli funkce $|\psi_i^{(0)}\rangle$ odpovídající energiím $E_i^{(0)}$ pro něž

$$|\bar{E} - E_i^{(0)}| \lesssim \lambda \bar{W}, \quad (2.5.1)$$

kde pravá strana značí charakteristickou velikost poruchy. Tuto skupinu – řekněme s funkcí

$$\{\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_s^{(0)}\} \quad (2.5.2)$$

zvolíme za bázi podprostoru $\mathcal{H}_a$ a zbývající nekonečnou část báze přiřadíme $\mathcal{H}_b$. Mohou nastat tři případy:

- podmínce (2.5.1) vyhovuje jediná neporušená energie, řekněme $E_\ell^{(0)}$ a $s = 1$. Pak v (2.5.2) bude vystupovat jediná neporušená funkce $\psi_\ell^{(0)}$, prostor $\mathcal{H}_a$ je jednorozměrný – jde o *nedegenerovaný* případ, o němž pojednáme v § 3.1.
- podmínce (2.5.1) vyhovuje sice jediná energie $E_\ell^{(0)}$, ale ta je s -krát degenerovaná,
- nebo s -funkcí (2.5.2) patří k několika blízkým hladinám: $\dots, E_{\ell-1}^{(0)}, E_\ell^{(0)}, E_{\ell+1}^{(0)}, \dots$, které všechny vyhovují podmínce (2.5.1); obě možnosti (degeneraci i kvazidegeneraci $E_\ell^{(0)}$) je třeba respektovat stejným způsobem a prostor $\mathcal{H}_a$ je s -rozměrný – §4.

V reprezentaci neporušených stavů bude matice $\mathbb{H}^{(0)}$ diagonální a efektivní hamiltonián (2.3.10) bude mít tvar:

$$\tilde{\mathbb{H}}_{aa} = \left\{ \mathbb{H}_{aa}^{(0)} + \lambda \mathbb{W}_{aa} + \lambda^2 \mathbb{W}_{ab} \left[E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)} - \lambda \mathbb{W}_{bb} \right]^{-1} \mathbb{W}_{ba} \right\} \quad (2.5.3)$$

a podobně (2.3.8) nabude tvaru

$$\mathbb{C}_b = \lambda (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)} - \lambda \mathbb{W}_{bb})^{-1} \mathbb{W}_{ba} \mathbb{C}_a. \quad (2.5.4)$$

S přesností do prvního řádu má efektivní hamiltonián tvar $\mathbb{H}_{aa}^{(0)} + \lambda \mathbb{W}_{aa}$ a úloha na jeho diagonalizaci splývá s Ritzovým postupem. Má tedy optimální podobu a vede na s ortonormálních stavů, z nichž ve vyšších řádech poruchového rozvoje vyrostou relevantní stavy porušeného systému. Vyšetření úlohy prvního řádu je tedy nezbytným východiskem, jak v následujících paragrafech podrobně uvidíme.

Pro získání poruchového rozvoje rozvedeme inverzní matici v (2.5.3) do mocninné řady dle předpisu:

$$\begin{aligned} (\mathbb{A} - \mathbb{B})^{-1} &= \left[\mathbb{A}(1 - \mathbb{A}^{-1}\mathbb{B}) \right]^{-1} \\ &= \left[1 - \mathbb{A}^{-1}\mathbb{B} \right]^{-1} \mathbb{A}^{-1} = \mathbb{A}^{-1} + \mathbb{A}^{-1}\mathbb{B}\mathbb{A}^{-1} + \dots, \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

přičemž položíme

$$\mathbb{A} = (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)}), \quad \mathbb{B} = \lambda \mathbb{W}_{bb}. \quad (2.5.6)$$

Matice $\mathbb{A}$ je diagonální, takže inverzní matici $\mathbb{A}^{-1}$ snadno nalezneme. Efektivní hamiltonián $\tilde{\mathbb{H}}$ má s použitím rozvoje (2.5.5) tvar:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbb{H}}_{aa} &= \mathbb{H}_{aa}^{(0)} + \lambda \mathbb{W}_{aa} + \lambda^2 \mathbb{W}_{ab} (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)})^{-1} \mathbb{W}_{ba} + \\ &+ \lambda^3 \mathbb{W}_{ab} (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)})^{-1} \mathbb{W}_{bb} (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)})^{-1} \mathbb{W}_{ba} + \dots, \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

který nazýváme *Brillouinovou-Wignerovou poruchovou řadou*. Podobně

$$\mathbb{C}_b = \lambda \left\{ (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)})^{-1} + (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)})^{-1} \lambda \mathbb{W}_{bb} (E\mathbb{1}_{bb} - \mathbb{H}_{bb}^{(0)})^{-1} + \dots \right\} \mathbb{W}_{ba} \mathbb{C}_a. \quad (2.5.8)$$

Rozvoje (2.5.7), (2.5.8) nejsou však mocninné řady v poruchovém parametru λ , protože energie v inverzních maticích je rovněž funkcí λ . Chceme-li z (2.5.7), (2.5.8) obdržet poruchovou řadu v λ , tedy Rayleighův-Schrödingerův mocninný rozvoj, musíme tyto energie

rozvést v mocninnou řadu v λ a řady (2.5.7), (2.5.8) odpovídajícím způsobem přerovnat. Jak uvidíme v §8.3, pro nejnižší řady poruchového počtu to je snadné.

* * * * *

Zvažme ještě význam jednotlivých částí efektivního hamiltoniánu (2.5.3). V prvé řadě zdůrazněme, že blok $\mathbb{W}_{aa}$ vstupuje do výpočtu *neporuchově* – tato část poruchy je diagonalizována exaktně. Naproti tomu bloky $\lambda\mathbb{W}_{ab}$ a $\lambda\mathbb{W}_{ba}$ svazují oba podprostory $\mathcal{H}_a$ a $\mathcal{H}_b$ a objevují se ve všech řádech poruchového počtu počínaje druhým. Je-li tato vazba slabá, $\lambda \rightarrow 0$, spějeme, jak bylo uvedeno výše, k efektivní Ritzově úloze; tedy právě dostatečné respektování bloků $\lambda\mathbb{W}_{ab}$ a $\lambda\mathbb{W}_{ba}$ je z hlediska poruchového počtu nejvýznamnější. Konečně blok $\lambda\mathbb{W}_{bb}$ komplikuje inverzi v (2.5.3) a pouze ten je zodpovědný za vyšší řady (≥ 3) poruchového počtu. Přitom maticové elementy vystupující v $\lambda\mathbb{W}_{bb}$ spojují ty neporušené stavy, o nichž málo víme a jichž je – v principu – nekonečně mnoho. Není proto divu, že druhý řád poruchového počtu je jakousi přirozenou hranicí, která je ještě přehledná a technicky zvládnutelná. Když se nám nepodaří zachytit fyzikální esenci problému v tomto přiblížení, nezbyvá než hledat jiné cesty k řešení dané úlohy, anebo se pokusit formálně vysčítat vyšší řady poruchového počtu. To v dnešní době již nemůže odstrašovat, programy pro algebraické manipulace snadno vytvoří výrazy libovolného řádu a určí, co z nich lze stanovit analytickým způsobem a co musí být řešeno numericky. Pro jisté typy úloh pak existuje software, který automaticky generuje procedury pro výpočet jednotlivých členů poruchové řady včetně vícerozměrných integrací.

8.3.1 NEDEGENEROVANÁ HLADINA

Je-li neporušená energie $E_\ell^{(0)}$ nedegenerovaná, klademe do prostoru $\mathcal{H}_a$ jedinou funkci $\psi_\ell^{(0)}$ a rovnice (2.3.9) pro opravenou energii E_ℓ s hamiltoniánem (2.5.7) není rovnicí maticovou, ale skalární:

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{\ell\ell} c_\ell &= E_\ell c_\ell \\ \tilde{H}_{\ell\ell} &= E_\ell^{(0)} + \lambda W_{\ell\ell} + \lambda^2 \sum_{i,j \neq \ell} W_{\ell i} \frac{\delta_{ij}}{(E_\ell - E_i^{(0)})} W_{j\ell} + \dots\end{aligned}\tag{3.1.1}$$

Za předpokladu, že $c_\ell \neq 0$, plyne z (3.1.1) Brillouinova-Wignerova formule pro vlastní energii E_ℓ

$$E_\ell = E_\ell^{(0)} + \lambda W_{\ell\ell} + \lambda^2 \sum_{i \neq \ell} \frac{|W_{\ell i}|^2}{E_\ell - E_i^{(0)}} + \dots,\tag{3.1.2}$$

což je ve skutečnosti nelineární rovnice, kterou je vhodné řešit iteracemi. S přesností λ^2 můžeme také ve jmenovateli (3.1.2) nahradit hledanou energii E_ℓ energií neporušenou $E_\ell^{(0)}$, čímž získáme standardní výraz Schrödingerova poruchového počtu do druhého řádu včetně:

$$E_\ell = E_\ell^{(0)} + \lambda W_{\ell\ell} + \lambda^2 \sum_{i \neq \ell} \frac{|W_{\ell i}|^2}{E_\ell^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (3.1.3)$$

Tomuto výrazu pro energii odpovídá výraz pro vlnovou funkci prvního řádu v λ , který získáme z (2.5.4)

$$c_i = \lambda \frac{W_{i\ell}}{E_\ell^{(0)} - E_i^{(0)}} c_\ell, \quad (3.1.4)$$

takže

$$\psi_\ell = c_\ell \left\{ \psi_\ell^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq \ell} \frac{W_{i\ell}}{E_\ell^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)} \right\}. \quad (3.1.5)$$

Amplitudu c_ℓ je nutno určit z normování funkce ψ_ℓ . Zvolíme-li $c_\ell = 1$, odpovídá to často používanému normování $\langle \psi_\ell^{(0)} | \psi_\ell \rangle = 1$. Pro normování $\langle \psi_\ell | \psi_\ell \rangle = 1$ máme podmínku

$$c_\ell^2 = \frac{1}{1 + \sum_{i \neq \ell} \frac{\lambda^2 |W_{\ell i}|^2}{(E_\ell^{(0)} - E_i^{(0)})^2}}$$

a s přesností λ^2

$$c_\ell = \left\{ 1 + \sum_{i \neq \ell} \frac{\lambda^2 |W_{\ell i}|^2}{(E_\ell^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \right\}^{-1/2} \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2} \sum_{i \neq \ell} \frac{|W_{\ell i}|^2}{(E_\ell^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \quad (3.1.6)$$

* * * * *

Jako typickou netriviální aplikaci nede degenerovaného poruchového počtu zkoumejme posun energie základního stavu atomu vodíku v konstantním elektrickém poli. Zvolíme-li pole podél osy z , $\mathcal{E} = (0, 0, \mathcal{E})$ – má hamiltonián tvar:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{at}} + e\mathcal{E}z. \quad (3.1.7)$$

Jelikož vnitroatomové coulombické pole je obrovské, $\mathcal{E}^{\text{at}} \approx e / 4\pi \varepsilon_0 a_0^2 \approx 10^{11}$ V/m, můžeme interakci s vnějším polem (poslední člen v (3.1.7)) považovat za poruchu.¹

1 Přestože je vnější pole o tolik slabší než pole jádra, není striktně vzato situace tak jednoduchá. Porucha mění asymptotické chování potenciální energie a hamiltonián (3.1.7) má spojité spektrum: elektron dříve nebo později v důsledku elektrického pole unikne z atomu tunelovým jevem. Nebude-li však vnější pole extrémně silné, bude doba života elektronu v atomu velká a stavy nalezené poruchovým počtem popíší kvazistacionární stavy. Analogický problém je podrobně diskutován na případu anharmonického oscilátoru v § 6.

Tak jako klíčovou veličinou v případě interakce atomu s magnetickým polem je magnetický moment atomu – permanentní a indukovaný – je klíčovou veličinou v případě interakce s elektrickým polem elektrický *dipólový moment* atomu. Klasickým výrazem pro dipólový moment atomu vodíku (jehož proton leží v počátku a elektron v místě $\mathbf{r}$) je veličina

$$\mathbf{d} = -e\mathbf{r}, \quad (3.1.8)$$

čemuž v kvantové mechanice odpovídá

$$\langle \mathbf{d} \rangle = -e \langle \mathbf{r} \rangle = \int \rho(\mathbf{r}; \mathcal{E}) \mathbf{r} d^3r; \quad \rho(\mathbf{r}; \mathcal{E}) = -e |\psi(\mathbf{r}; \mathcal{E})|^2, \quad (3.1.9)$$

kde ρ je nábojová hustota elektronu v atomu vodíku a explicitně jsme vyznačili, že řešení Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem (3.1.7) jsou funkcí intenzity elektrického pole $\mathcal{E}$.

V duchu poruchového počtu rozvineme nábojovou hustotu v řadu v mocninách intenzity pole:

$$\rho(\mathcal{E}) = \rho^{(0)} + \mathcal{E} \rho^{(1)} + \mathcal{E}^2 \rho^{(2)} + \dots \quad (3.1.10)$$

Dosazením do (3.1.9) dostáváme předpis pro *permanentní* elektrický moment

$$\langle \mathbf{d} \rangle_{\text{perm}} = \int \rho^{(0)}(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3r \quad (3.1.11)$$

a indukovaný moment v rámci prvního přiblížení poruchového počtu

$$\langle \mathbf{d} \rangle_{\text{ind}} = \mathcal{E} \int d^3r \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \mathbf{r}. \quad (3.1.12)$$

* * * * *

V základním stavu atomu vodíku ($\psi_{100}^{(0)} \sim e^{-r/a_0}$) je nedeformovaná nábojová hustota $\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = -e |\psi_{100}^{(0)}|^2$ sudou funkcí $\mathbf{r}$, takže permanentní elektrický moment atomu vodíku je roven nule. (Permanentní elektrický dipólový moment je roven nule i u všech více-elektronových atomů – důsledek symetrie atomového hamiltoniánu vzhledem k inverzi; pouze excitované stavy atomu vodíku se svou ojedinělou ℓ -degenerací jsou výjimkou, jak uvidíme níže.)

* * * * *

Vypočtěme nyní indukovaný elektrický moment atomu vodíku v základním stavu. V prvním přiblížení poruchového počtu bude vlnová funkce dána výrazem (3.1.5), kde s přesností lineární v $\mathcal{E}$ můžeme položit normovací faktor roven jedné:

$$\begin{aligned}\psi_{100} &\cong \psi_{100}^{(0)} + \mathcal{E} \psi_{100}^{(1)} \\ &= \psi_{100}^{(0)} + e\mathcal{E} \sum_{i \neq 100} \frac{\langle i | z | 100 \rangle}{E_1^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)},\end{aligned}\quad (3.1.13)$$

kde $E_i^{(0)}, \psi_i^{(0)}$ jsou neporušené vodíkové energie a vlnové funkce a sčítání probíhá přes všechny vodíkové stavy kromě základního – *včetně spojitého spektra*. Pro jednoduchost nebudeme při indexování rozlišovat mezi stavy s radiální funkcí patřící k diskrétnímu a spojitému spektru – v obou případech je úhlová část vlnových funkcí popsána kulovými funkcemi s indexy ℓm . Nábojová hustota vystupující v (3.1.12) je rovna:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = -e \left\{ \psi_{100}^{(0)*}(\mathbf{r}) \psi_{100}^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi_{100}^{(1)*}(\mathbf{r}) \psi_{100}^{(0)}(\mathbf{r}) \right\} \quad (3.1.14)$$

a dle (3.1.13) je

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = -e^2 \left\{ \psi_{100}^{(0)*} \sum_{n \neq 1} \frac{\langle n10 | z | 100 \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_{n10}^{(0)} + \psi_{100}^{(0)} \sum_{n \neq 1} \frac{\langle 100 | z | n10 \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_{n10}^{(0)*} \right\}, \quad (3.1.15)$$

kde jsme vzali v úvahu, že $z \sim Y_{10}$, takže maticový element v čitateli (3.1.15) je nenulový jen pro stavy $|n\ell m\rangle$ s kvantovými čísly $\ell m = 10$. Dosazením do (3.1.12) pak nacházíme, že $\mathbf{d}_{\text{ind}} = (0, 0, d_{\text{ind}})$ a

$$d_{\text{ind}} = -2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10 | z | 100 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}, \quad (3.1.16)$$

kde jsme definovali *polarizovatelnost* atomu α :

$$d_{\text{ind}} = \alpha \mathcal{E}; \quad \alpha = -2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10 | z | 100 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (3.1.17)$$

Připomeňme, že energie $E_n^{(0)}$ jsou neporušené vodíkové energie, jejichž diskretní část je dána předpisem

$$E_n^{(0)} = -\frac{e'^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 2, 3, \dots,$$

ale v (3.1.17) se sčítá i přes spojité spektrum.

* * * * *

❖ Odvozený výraz pro polarizovatelnost nevypadá příliš užitečně vzhledem k přítomnosti nekonečné sumy v (3.1.17). Ve skutečnosti ale můžeme velikost α snadno odhadnout. Jelikož pro všechny excitované stavy, platí $E_n^{(0)} - E_1^{(0)} \geq E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$, tak

$$\alpha = -2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10|z|100 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} < \frac{-2e^2 \sum_{n \neq 1} |\langle 100|z|n10 \rangle \langle n10|z|100 \rangle|}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}.$$

Sčítání na pravé straně teď můžeme rozšířit na všechny stavy, nejen p -funkce, protože přidané maticové elementy budou rovny nule z důvodů symetrie, a následně použijeme relaci úplnosti vodíkových funkcí

$$\alpha < 2e^2 \left(\sum_i |\langle 100|z|i \rangle \langle i|z|100 \rangle| \right) / \frac{3e^2}{8a_0} = \frac{16}{3} a_0 \langle 100|z^2|100 \rangle, \quad (3.1.18)$$

kde jsme dosadili $E_2^{(0)} - E_1^{(0)} = \frac{e^2}{2a_0} (1 - 1/4)$. Střední hodnota $\langle z^2 \rangle$ v základním stavu je vzhledem k symetrii rovna $1/3$ střední hodnoty $\langle r^2 \rangle_{100}$, která je rovna¹ $3a_0^2$. Celkem tedy

$$\alpha < \frac{16}{3} a_0^3 \approx 5,3 a_0^3. \quad (3.1.19)$$

Podobně můžeme získat i dolní odhad: pro všechny stavy je $E_n - E_1 \geq -E_1$, tudíž

$$\begin{aligned} \alpha &= -2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10|z|100 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} > -\frac{2e^2}{E_1^{(0)}} \sum_{n \neq 1} |\langle n10|z|100 \rangle|^2 \\ &= -2e^2 \langle 100|z^2|100 \rangle / \left(-\frac{e^2}{2a_0}\right) = 4a_0^3. \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

Takže $4 < \alpha / a_0^3 < 5,3$. Přesná hodnota² činí $\alpha = 4,5 a_0^3$. Jednoduchý výpočet ukáže, že již započtení prvních dvou vázaných stavů s $n = 2, 3$ v (3.1.17) dává asi 75% této hodnoty. ▀

* * * * *

1 Dle (VI.1.27) je $\langle r^2 \rangle_{100} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^4 dr = \frac{4}{a_0^3} \frac{4!}{(2/a_0)^5} = 3a_0^2$. (Tak jako v I. díle v citaci rovnice

z jiné kapitoly označujeme číslo citované kapitoly římskou číslicí).

2 Dalgarno, A. J. – Lewis, T.: Proc. Roy. Soc (London) **1233** (1955), 70.

Poruchový počet nám také dává výraz pro posun energie základního stavu. Dle (3.1.3) je

$$E_1 = E_1^{(0)} + e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle n10 | z | 100 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (3.1.21)$$

Všimněme si, že posun energie není dán skalárním součinem indukovaného momentu s vnějším polem jako v případě permanentního momentu, ale

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 = -\int_0^{\mathcal{E}} d_{\text{ind}}(\mathcal{E}') d\mathcal{E}'.$$

Změna energie je rovna polarizační práci pole při budování indukovaného momentu.

8.3.2 HELLMANNŮV-FEYNMANŮV TEORÉM

Poruchový počet vycházel z předpokladu, že v hamiltoniánu vystupuje parametr λ měřící velikost poruchy a že energie i stacionární stavy hamiltoniánu jsou analytickými funkcemi λ , takže je lze rozvést v mocninnou řadu kolem bodu $\lambda = 0$; ten pak odpovídá neporušené úloze. Typickým příkladem je pohyb ve vnějším poli, které můžeme dle libosti zeslabovat. Hamiltonián ale může záviset na parametru (či parametrech) i neporuchově, typickým příkladem, jímž se budeme zabývat v kap. 10, je závislost molekulové vlnové funkce na polohách jader, která lze při studiu pohybu elektronů považovat s dobrou přesností za nehybná (Bornova-Oppenheimerova aproximace). V takovém případě je vítané jakékoliv přesné tvrzení o závislosti energií či vlnových funkcí na parametru a takovým tvrzením je Hellmannův-Feynmanův teorém¹. Předpokládejme, že hamiltonián hladce závisí na parametru λ má nedegenerovanou diskrétní hladinu rovněž hladce závislou na λ . Pak stacionární Schrödingerovu rovnici

$$(E_m - \hat{H}(\lambda))|\psi_m\rangle = 0$$

derivujeme dle λ

$$\left(\frac{\partial E_m}{\partial \lambda} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) |\psi_m\rangle + (E_m - \hat{H}) \left| \frac{\partial \psi_m}{\partial \lambda} \right\rangle = 0. \quad (3.2.1)$$

Násobíme-li (3.2.1) skalárně zleva bra vektorem $\langle \psi_m |$, druhý člen dá nulu a dostáváme identitu, tvořící obsah Hellmannova-Feynmanova teorému:

¹ Feynman, R.: *Forces in Molecules*. Phys. Rev. **56** (1939), 340–343. Hellmann, H.: *Zur rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte*. Z. Phys. **85** (1933), 180–190. Hellmann – fyzik a vynikající chemik – je poměrně málo znám. V roce 1934 uprchl před nacisty z Německa, kde přišel o místo, ale na rozdíl od mnoha svých kolegů neodešel do USA, ale do Ruska. Tam ho už po čtyřech letech udal ambiciózní kolega, Hellmann byl zatčen a zastřelen jako špion; bylo mu 35 let.

$$\frac{\partial E_m(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \psi_m(\lambda) | \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi_m(\lambda) \rangle. \quad (3.2.2)$$

Změna hladiny $E_m(\lambda)$ je tedy dána střední hodnotou explicitní změny hamiltoniánu a na změně vlastní funkce nezávisí. Zdůrazněme, že vlnová funkce vystupující v (3.2.2) je přesné řešení Schrödingerovy rovnice. Hladká závislost vlnových funkcí na λ je podstatná, a proto případ degenerované energie, kdy vlastní funkce nejsou jednoznačně dány, vyžaduje modifikovaný postup.¹

Má-li hamiltonián další body diskrétního spektra, pak pro $k \neq m$ násobení (3.2.1) vlastním vektorem $\langle \psi_k |$ dává

$$(E_m - E_k) \left\langle \psi_k \left| \frac{\partial \psi_m}{\partial \lambda} \right. \right\rangle = \langle \psi_k | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi_m \rangle, \quad (3.2.3)$$

tzv. *nediagonální* Hellmannův-Feynmanův teorém:

$$\left\langle \psi_k \left| \frac{\partial \psi_m}{\partial \lambda} \right. \right\rangle = \frac{1}{E_m - E_k} \langle \psi_k | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi_m \rangle, \quad m \neq k. \quad (3.2.4)$$

* * * * *

Nediagonální teorém (3.2.4) udává explicitní výrazy pro rychlost natáčení vlastního stavu $|\psi_m(\lambda)\rangle$ do směru ostatních vlastních vektorů, a má proto značný význam pro kritérium adiabatické aproximace u hamiltoniánů pomalu se měnících v čase. S tím se setkáme v kap. 10 § 6 u neadiabatických oprav v Bornově-Oppenheimerově aproximaci. Je také úzce spojen se stacionárním poruchovým počtem, odvodíme např. poruchový výraz pro vlnovou funkci $\psi_m(\lambda)$ v prvním přiblížení v λ . Zavedme normování vlnové funkce $\psi_m(\lambda)$ vztahem

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_m(\lambda) \rangle = 1. \quad (3.2.5)$$

S přesností lineární v λ můžeme vlnovou funkci $\psi_m(\lambda)$ napsat jako Taylorův rozvoj kolem bodu $\lambda = 0$

$$\psi_m(\lambda) = \psi_m^{(0)} + \lambda \left. \frac{d\psi_m}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}. \quad (3.2.6)$$

Vzhledem k normování (3.2.5) má (3.2.6) podobu

$$|\psi_m\rangle = |\psi_m^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq m} \left\{ |\psi_k^{(0)}\rangle \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \frac{d\psi_m}{d\lambda} \right. \right\rangle \right\}_{\lambda=0}$$

¹ Vatsya, S. R.: Phys. Rev. B **69** (2004), 037102.

a s lineární přesností v λ můžeme v posledním členu zaměnit $\psi_k^{(0)} \rightarrow \psi_k$

$$|\psi_m\rangle = |\psi_m^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq m} \left\{ |\psi_k^{(0)}\rangle \langle \psi_k | \frac{d\psi_m}{d\lambda} \rangle \right\}_{\lambda=0}. \quad (3.2.7)$$

Dosazením (3.2.4) do (3.2.7) a s přihlédnutím k poruchové struktuře hamiltoniánu $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W}$ dostáváme

$$\psi_m(\lambda) = \psi_m^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq m} \frac{W_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}, \quad (3.2.8)$$

čili přiblížení prvního řádu stacionárního poruchového počtu, viz (3.1.5). Fakticky lze opakovaným použitím Hellmannova-Feynmanova teorému odvodit poruchový počet v libovolném řádu.¹

* * * * *

I Hellmannův-Feynmanův teorém (3.2.2) má těsnou souvislost s poruchovým počtem: odpovídá tomu, že oprava energie prvního řádu je střední hodnotou poruchy po neporušeném stavu, viz výraz (3.1.2). Ještě významnější je jeho vztah k variačnímu principu. Ten uvidíme nejlépe z alternativního odvození (3.2.2). Hledáme přírůstek střední hodnoty hamiltoniánu (energie) při změně $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$. V lineárním přiblížení tento přírůstek $d\langle \hat{H} \rangle$ můžeme rozložit na dva příspěvky (střední hodnoty mají význam $\langle \hat{X} \rangle = \langle \psi | \hat{X} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$):

$$\begin{aligned} d\langle \hat{H} \rangle &= \delta\langle \hat{H} \rangle + \langle d\hat{H} \rangle \\ d\cdots &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \cdots d\lambda, \quad \delta\psi_m = \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi_m \cdot d\lambda \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

První příspěvek svým označením připomíná, že jde o variaci vyvolanou malou změnou vlnové funkce při fixním hamiltoniánu, tak, jako jsme toho použili v § 2.1. Variace vlnové funkce má ovšem specifický tvar, to však nic nemění na tom, že celý tento člen je při středování po vlastní funkci hamiltoniánu roven nule, jak vyžaduje variační princip. Dostáváme tak $d\langle H \rangle = \langle dH \rangle$, což je ovšem po zkrácení $d\lambda$ shodné s (3.2.2). Je tu však zásadní rozdíl. Jak jsme upozornili výše, původní odvození Hellmannova-Feynmanova teorému vyžaduje, aby středování bylo prováděno po přesném vlastním stavu. Z odvození vycházejícího z (3.2.9) je patrné, že rozhodující vlastností pro platnost (3.2.2) je stacionarita stavu ψ_m vyjádřená vymizením variace $\delta\langle H \rangle$. To znamená, že teorém platí i pro aproximativní vlastní stavy závislé na parametru λ , pokud jsou založeny na variační podmínce nad třídou testovacích stavů na parametru λ nezávislou. Tím se ovšem praktická využitelnost teorému rozšiřuje z idealizovaných teoretických úvah i do oblasti přibližných teorií a výpočetní fyziky.

* * * * *

1 Epstein, S. T.: Am. J. Phys. **22** (1954), 613. Singh, S. B. – Singh, C. A.: Am. J. Phys. **57** (1989), 894.

Zdánlivě jednoduchý teorém (3.2.2) našel mnohočetná použití. Jak Hellmann, tak Feynman směřovali především k tzv. elektrostatickému teorému pro síly působící na jádra v molekulách, jak vidíme i z názvů jejich prací. My jsme předvedli jeho využití pro odvození základní termodynamické identity (I.9.7.24).

Zde jako účinnou aplikaci Hellmannova-Feynmanova teorému odvodíme fundamentální výsledek pásové teorie krystalů, podle něhož je rychlost elektronů v n -tém pásu energií $E_n(\mathbf{k})$ dána výrazem

$$\mathbf{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (3.2.10)$$

Výsledek lze dostat prakticky okamžitě použitím Hellmannova-Feynmanova teorému na $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -rovnici, kterou jsme uvedli v kap. 5, § 3, viz (V.3.27):

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \hat{\mathbf{p}} \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \quad \varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_{n\mathbf{k}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (3.2.11)$$

Dle (3.2.2) je

$$\frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \langle u_{n\mathbf{k}} | \frac{\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.2.12)$$

Jelikož dle Blochova teorému (V.3.24) je řešení Schrödingerovy rovnice tvaru $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \hbar \mathbf{k} / m + \langle u_{n\mathbf{k}} | \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} | u_{n\mathbf{k}} \rangle = \hbar \mathbf{k} / m + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (3.2.13)$$

Rychlost elektronů v krystalu je dána gradientem energie v $\mathbf{k}$ -prostoru.

8.3.3 DEGENEROVANÁ A KVAZIDEGENEROVANÁ HLADINA. STARKŮV JEV. JEMNÁ STRUKTURA HLADIN ATOMU VODÍKU

Nyní si všimneme případu, kdy bázi prostoru $\mathcal{H}_a$ tvoří s funkcí

$$\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_s^{(0)} \quad (3.3.1)$$

příslušejících k hladinám

$$E_1^{(0)}, E_2^{(0)}, \dots, E_s^{(0)}, \quad (3.3.2)$$

kteřé mohou být buď všechny stejné (případ s -násobně degenerované hladiny) nebo jsou si blízké ve smyslu kritéria (2.5.1) (případ kvazidegenerovaných hladin). V nejnižším řádu poruchového počtu má Schrödingerova rovnice (2.3.9) tvar:

$$(\mathbb{H}_{aa}^{(0)} + \lambda \mathbb{W}_{aa}) c_a = E c_a \quad (3.3.3)$$

čili

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} - E + \lambda W_{11} & \lambda W_{12} & \dots & \lambda W_{1s} \\ \lambda W_{21} & E_2^{(0)} - E + \lambda W_{22} & \dots & \lambda W_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda W_{s1} & \lambda W_{s2} & \dots & E_s^{(0)} - E + \lambda W_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_s \end{pmatrix} = 0, \quad (3.3.4)$$

kde

$$W_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{W} | \psi_j^{(0)} \rangle. \quad (3.3.5)$$

Soustava lineárních homogenních rovnic (3.3.4) představuje standardní úlohu hledání vlastních čísel a vlastních vektorů hermitovské matice $\mathbb{H}_{aa}^{(0)} + \lambda \mathbb{W}_{aa}$. Podmínkou netriviálního řešení je, aby determinant matice soustavy byl roven nule

$$\det(\mathbb{H}_{aa}^{(0)} - E \mathbb{1}_{aa} + \lambda \mathbb{W}_{aa}) = 0. \quad (3.3.6)$$

Rovnice (3.3.6) představuje algebraickou rovnici s -tého stupně v proměnné E , která má obecně s - různých kořenů $E_1, E_2, \dots, E_s$. Dosadíme-li tyto energie zpět do soustavy (3.3.4), nalezneme obecně s vlastních vektorů $c_i^{(\alpha)}$, $i = 1, \dots, s$; $\alpha = 1, \dots, s$; přidáme-li ještě normovací podmínku:

$$\sum_{i=1}^s |c_i^{(\alpha)}|^2 = 1, \quad \alpha = 1, \dots, s, \quad (3.3.7)$$

definují tyto vektory obecně s normovaných vlnových funkcí

$$\psi^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^s c_i^{(\alpha)} \psi_i^{(0)}, \quad \alpha = 1, \dots, s \quad (3.3.8)$$

představujících opravené vlnové funkce v nejnižším řádu poruchového počtu. Ve své podstatě znamená řešení úlohy (3.3.4) nalezení takových kombinací původních neporušených funkcí $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_s^{(0)}$, které diagonalizují matici $\mathbb{H}_{aa}^{(0)} + \lambda \mathbb{W}_{aa}$, neboť

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(\alpha)} | \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W} | \psi^{(\beta)} \rangle &= \sum_{i,j=1}^s c_i^{(\alpha)*} \langle \psi_i^{(0)} | (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W}) | \psi_j^{(0)} \rangle c_j^{(\beta)} \\ &= E_\beta \sum_{i=1}^s c_i^{(\alpha)*} c_i^{(\beta)} = E_\beta \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

kde jsme dosadili z (3.3.3) a využili faktu, že vlastní vektory hermitovské matice jsou automaticky kolmé (je-li $E_\alpha \neq E_\beta$) anebo je lze kolmé volit (je-li $E_\alpha = E_\beta$). V případě degenerované hladiny neporušený hamiltonián již diagonální je, takže v uvažované aproximaci spočívá řešení poruchového počtu v diagonalizaci matice poruchy a porušené energie se pak objeví na diagonále. Mluvíme o *sejmutí degenerace* poruchou – důvodem je obvykle nižší symetrie poruchy než je symetrie neporušeného hamiltoniánu. Připomeňme kap. 5, § 7 kde se tento problém řešil v rámci teorie grup.

* * * * *

Jedná-li se o dvojnásobně degenerovanou hladinu, můžeme nalézt opravené energie a vlnové funkce v uzavřeném tvaru (pro jednoduchost nevypisujeme explicitně parametr λ , tj. $\lambda \hat{W} \rightarrow \hat{W}$).

Sekulární rovnice (3.3.6) má tvar

$$\det \begin{pmatrix} W_{11} - \Delta E & W_{12} \\ W_{12}^* & W_{22} - \Delta E \end{pmatrix} = 0, \quad \Delta E = E - E^{(0)} \quad (3.3.10)$$

a vede na kvadratickou rovnici, jejímiž kořeny jsou posuny energií:

$$\Delta E_{\pm} = \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}. \quad (3.3.11)$$

Označíme-li složky příslušných vlastních vektorů jako $\begin{pmatrix} c_1^{\pm} \\ c_2^{\pm} \end{pmatrix}$ nacházíme:

$$\left[\frac{W_{11} - W_{22}}{2} \mp \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2} \right] c_1^{\pm} + W_{12} c_2^{\pm} = 0, \quad (3.3.12)$$

$$\begin{pmatrix} c_2 \\ c_1 \end{pmatrix}_{\pm} = \frac{\left[\frac{W_{22} - W_{11}}{2} \pm \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2} \right]}{W_{12}}. \quad (3.3.13)$$

Označíme-li jako ψ_1 a ψ_2 neporušené vlnové funkce patřící k dané dvakrát degenerované hladině, pak opravené vlnové funkce jsou

$$\Psi_{\pm} = c_1^{\pm} \left\{ \psi_1 + \begin{pmatrix} c_2 \\ c_1 \end{pmatrix}_{\pm} \psi_2 \right\}, \quad (3.3.14)$$

kde koeficient c_1 je třeba určit z normování vlnové funkce (3.3.14). Výrazy se zjednoduší např. v případě $W_{11} = W_{22} = A$, $W_{12} = W_{21} = B > 0$. Pak dostáváme

$$\left(\frac{c_2}{c_1} \right)_{\pm} = \pm 1 \quad (3.3.15)$$

a normované opravené vlnové funkce jsou:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \text{ pro energii } E_+ = E^{(0)} + A + B \quad (3.3.16)$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \text{ pro energii } E_- = E^{(0)} + A - B \quad (3.3.17)$$

* * * * *

Jednoduchou ilustrací vyložené teorie je započtení vlivu elektrického pole na excitovanou hladinu atomu vodíku E_n , která je n^2 -násobně degenerovaná. Např. pro $n = 2$ je matice poruchy řádu 4×4 . Připomeňme, že vodíkové vlnové funkce $\psi_{n\ell m}$ mají paritu danou kvantovým číslem ℓ a že porucha $\hat{W} = e z \mathcal{E}$ je lichou funkcí souřadnice. Nenulové tak mohou být pouze maticové elementy poruchy mezi funkcí ψ_{200} (která je sudá) a funkcemi $\psi_{210}, \psi_{21\pm 1}$ (které jsou liché). Z vlastností kulových funkcí konečně vyplývá, že z těchto tří možností pouze jediný maticový element – a sice $\langle 200 | W | 210 \rangle$ – je skutečně nenulový; dosazením za kulové funkce (IV.4.3, IV.4.4) a za radiální vodíkové funkce (IV.6.1.28) nacházíme:

$$\begin{aligned} \langle 200 | W | 210 \rangle &= \langle 200 | e z \mathcal{E} | 210 \rangle \\ &= \frac{a_0 e \mathcal{E}}{4\sqrt{3}} \int \rho^4 (1 - \frac{\rho}{2}) e^{-\rho} d\rho \times \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \iint \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= -3e a_0 \mathcal{E} . \end{aligned} \quad (3.3.18)$$

Odpovídající sekulární rovnice tak je

$$\det \begin{pmatrix} E_2^{(0)} - E & -3e a_0 \mathcal{E} & 0 & 0 \\ -3e a_0 \mathcal{E} & E_2^{(0)} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^{(0)} - E \end{pmatrix} = 0, \quad (3.3.19)$$

odkud

$$E_{1,2} = E_2^{(0)} \pm 3e a_0 \mathcal{E}; \quad E_{3,4} = E_2^{(0)}. \quad (3.3.20)$$

Dvě hladiny se polem nezmění, zbývající dvě se rozštěpí a rozštěpení je přímo úměrné intenzitě elektrického pole – na rozdíl od základního stavu, jehož energie v konstantním elektrickém poli závisí na intenzitě pole kvadraticky.

Existence tzv. lineárního *Starkova jevu* je dána specifickou situací v atomu vodíku, v němž je v důsledku ℓ – degenerace možno sestrojit (pro excitované hladiny) stavy, které nemají paritu. V daném případě to jsou vlnové funkce:

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} \mp \psi_{210}), \quad (3.3.21)$$

jejichž asymetrická hustota náboje generuje permanentní elektrický moment $d_{\text{perm}} = \pm 3ea_0$ mířící podél osy z . (Podobně lze z funkcí ψ_{200} a $\psi_{21\pm 1}$ sestrojit stavy generující dipólový moment podél osy x a y , jejich energie ve vnějším elektrickém poli mířícím podél osy z je ale nulová.)

■ Analogické vlastnosti má dipólový elektrický moment vodíkového atomu v klasické mechanice, uvážíme-li že kvantověmechanickým středním hodnotám odpovídají časové střední hodnoty klasických veličin. Zatímco v základním stavu (kruhová orbita) je časová střední hodnota dipólového momentu rovna nule, u eliptických drah (jak plyne z konstantní plošné rychlosti) míří časová střední hodnota dipólového momentu podél hlavní osy elipsy; jakmile porušíme coulombický charakter potenciálu (tj. nejde-li o vodík) dojde ke stáčení trajektorie a časová střední hodnota elektrického momentu je opět nulová. ■

* * * * *

Poruchou nemusí být pouze vnější pole (které můžeme dle libosti zmenšovat), ale i části hamiltoniánu popisující vnitřní interakce, na jejichž velikost sice vliv nemáme, ale jsou malé vzhledem k dominující interakci. Takovým případem jsou např. relativistické efekty v atomech, srovnáme-li je s dominantní coulombickou interakcí elektronů s jádrem nebo s elektrostatickou interakcí elektronů navzájem. V případě atomu vodíku lze relativistické efekty s přesností $(v/c)^2$ započítat exaktně¹.

Z Diracovy relativistické pohybové rovnice pro elektron plynou pro $\ell \neq 0$ dvě relativistické korekce: hmotnostní a spinorbitální (viz (VII.4.16) a (VII.4.24))

$$\hat{H}^{\text{hm}} = -\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m_e^3 c^2} \quad \text{a} \quad \hat{H}^{\text{so}} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (3.3.22)$$

Uvažujme nejprve vliv hmotnostní korekce. I když je energie pro $n \neq 1$ degenerovaná, operátor $\hat{p}^4$ komutuje s $\hat{L}^2$ i $\hat{L}_z$, takže matice poruchy je diagonální v kvantových číslech ℓ, m .

1 V případě atomu vodíku lze ovšem relativistický pohyb elektronu v atomu vodíku řešit exaktně prostřednictvím Diracovy rovnice.

Nemusíme proto řešit sekulární rovnici řádu $n^2 \times n^2$ a můžeme použít vzorec pro nedege-nerovaný poruchový počet

$$\Delta E_{n\ell}^{\text{hm}} = -\frac{1}{8} \frac{1}{m_e^3 c^2} \langle \psi_{n\ell m} | \hat{\mathbf{p}}^4 | \psi_{n\ell m} \rangle, \quad (3.3.23)$$

kde $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r})$ je vodíková funkce příslušející energii $E_n = -1/n^2$ Ry. S použitím Schrödingerovy rovnice dosadíme

$$\hat{\mathbf{p}}^2 \psi_{n\ell m} = 2m_e \left(E_n + \frac{e'^2}{r} \right) \psi_{n\ell m}.$$

Takže

$$\Delta E_{n\ell}^{\text{hm}} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(E_n^2 + 2E_n \left\langle \frac{e'^2}{r} \right\rangle_{n\ell} + \left\langle \frac{e'^4}{r^2} \right\rangle_{n\ell} \right). \quad (3.3.24)$$

Střední hodnoty všech mocnin $1/r$ lze pro vodíkový atom spočítat v analytickém tvaru (viz kap. 4, § 6.1):

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_0}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{(\ell+1/2) n^3 a_0^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e'^2}, \quad E_n = -\frac{e'^2}{2a_0 n^2}.$$

Dosazením

$$\begin{aligned} \Delta E_{n\ell}^{\text{hm}} &= -\frac{e'^4}{2m_e c^2 a_0^2} \left(\frac{1}{4n^4} - \frac{1}{n^4} + \frac{1}{(\ell+1/2)n^3} \right) \\ &= -\frac{\alpha^2 |E_n|}{4n^2} \left(\frac{4n}{\ell+1/2} - 3 \right), \quad \alpha = \frac{e'^2}{\hbar c}. \end{aligned} \quad (3.3.25)$$

Nyní uvažujme spin-orbitální interakci $\hat{H}^{\text{so}}$. Jak již víme, matice poruchy není diagonální vzhledem k vlnovým funkcím $|n\ell m\rangle |s m_s\rangle$, jelikož $\hat{H}^{\text{so}}$ nekomutuje s průměty $\hat{L}_z$ a $\hat{S}_z$ a integrálem pohybu je celkový moment hybnosti $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Přejdeme-li od vektorů $|n\ell m\rangle |s m_s\rangle$ k vektorům $|n\ell s j m_j\rangle$, které jsou vlastními vektory $\hat{\mathbf{J}}^2$ a $\hat{J}_z$, bude matice poruchy diagonální.¹ Korekce k energii jsou pak dány diagonálními elementy matice poruchy:

¹ Jak plyne snadno z relace $\langle \ell s j m_j | [\hat{H}_{\text{so}}, \hat{J}_z] | \ell s j m_j' \rangle = 0$ a $\langle \ell s j m_j | [\hat{H}_{\text{so}}, \hat{J}^2] | \ell s j m_j' \rangle = 0$ pro $m_j \neq m_j'$ resp. $j \neq j'$.