KVANTNA MEHANIKA

Zadaci za vježbe 29. 5. 2025.

19 Vremenski neovisan račun smetnje: degenerirana stanja

19.1 Promotrimo česticu mase m koja se slobodno može gibati u jednodimenzionalnom području duljine L čije su krajnje točke spojene. Na primjer, možemo zamisliti klizač koji se giba bez trenja po kružnoj žici duljine L.
(a) Pokažite da stacionarna stanja mogu biti zapisana u obliku

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \mathrm{e}^{2\pi i n x/L} \; ; -L/2 < x < L/2$$

gdje je $n = 0, \pm 1, \pm 2, ...$, a da su energije jednake

$$E_n = \frac{2}{m}\left(\frac{n\pi\hbar}{L}\right)^2$$

Primijetite da su sva stanja, osim osnovnog, dvostruko degenerirana.
(b) Pretpostavimo da na ovaj sustav počne djelovati smetnja

$$H' = -V_0 \, \mathrm{e}^{-x^2/a^2}$$

gdje je $a \ll L$. Smetnju možemo zamisliti kao "jamicu" na mjestu $x = 0$, kao da smo savili žicu pa klizač može biti "uhvaćen" u jamici. Nađite korekcije prvog reda za energije E_n .
(c) Koje linearne kombinacije od ψ_n i ψ_{-n} su "dobre", odnosno koje dijagonaliziraju smetnju H' ?
(d) Nađite hermitski operator A koji zadovoljava pretpostavke Teorema o dijagonalizaciji smetnje. Pokažite da su stanja nađena pod (c) svojstvena stanja za H_0 i A.

19.2 Promotrite trodimenzionalnu, beskonačnu, potencijalnu jamu

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 \; ; 0 < x < a, 0 < y < a, 0 < z < a \\ \infty \; ; \text{drugo} \end{cases}$$

Neka na sustav počne djelovati smetnja

$$H' = \begin{cases} V_0 \; ; 0 < x < a/2, 0 < y < a/2 \\ 0 \; ; \text{drugo} \end{cases}$$

Nađite energije u prvom redu računa smetnje za osnovno i prvo pobuđeno stanje. Uzmite da je $V_0 > 0$.

19.3 ***Normalni Zeemanov efekt*** Hamiltonijan za elektron u vodikovom atomu kojeg smo stavili u konstantno magnetsko polje **B**, zanemarujući spin elektrona, glasi

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r} + \left(\frac{e}{2m}\right)\mathbf{L}\cdot\mathbf{B}$$

gdje je **L** angularni moment elektrona, a $e'^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0)$. Prije uključivanja magnetskog polja, postojat će samo jedna spektralna linija za prijelaz iz stanja $n = 4$, $l = 3$ u stanje $n = 3$, $l = 2$ sukladno ***izbornim pravilima*** ($\Delta m = \pm 1, 0$ i $\Delta l = \pm 1$).
(a) Kako će se navedena linija promijeniti u prisutnosti magnetskog polja? Nacrtajte dijagram sa mogućim prijelazima i pri tome uzmite u obzir izborna pravila.
(b) Kakav će efekt na linije imati električno polje **K** koje je paralelno polju **B**?

19.4 ***Fina struktura vodika*** Energije elektrona u atomu vodika (Bohrove energije) mijenjaju se ako uzmemo u obzir sljedeće efekte:
1. Relativistička korekcija
2. Interakcija spin-orbita (spin-staza)
3. Lambov pomak
4. Hiperfina struktura

U donjoj tablici dani su redovi veličina svih doprinosa. Broj α naziva se ***konstanta fine strukture*** i jedna je od najvažnijih konstanti u fizici:

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cong \frac{1}{137,036}$$

Energije	Red veličine
Bohrove	$\alpha^2 mc^2$
Fina struktura = relativistička korekcija + interakcija spin-orbita	$\alpha^4 mc^2$
Lambov pomak	$\alpha^5 mc^2$
Hiperfina struktura	$(m/m_p)\alpha^4 mc^2$

Fina struktura vodika je ***relativistička korekcija*** energija i korekcija zbog ***interakcija spin-staza***. Napomenimo da se u finu strukturu također, ubraja i ***Darwinov član*** kojeg ćemo zanemariti.
(a) Izračunajte relativističku korekciju energija u vodikovom atomu. Krenite od relativističke formule za kinetičku energiju

$$T = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} - mc^2$$

(b) Potencijalna energija za opis interakcije spin-orbita za vodik glasi

$$H_{LS} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$$

Izračunajte korekciju energija elektrona u vodikovom atoma zbog interakcije spin-orbita.
(c) Zbrojite doprinose u (a) i (b) da dobijete finu strukturu vodika. Zbrojite te doprinose sa Bohrovim energijama.

19.5 ***Zeemanov efekt*** Stavimo atom vodika u magnetsko polje **B**. Hamiltonijan za vodikov elektron glasi

$$H = H_0 + H_{LS} + H_B$$

gdje su

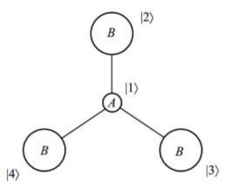
$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}\,; \quad H_{LS} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\,; \quad H_B = \frac{e}{2m}(\mathbf{L}+2\mathbf{S})\cdot\mathbf{B}$$

(a) Pretpostavimo da je magnetsko polje **B** slabo. Uzmite da H_B slaba smetnja i izračunajte korekcije za energije hamiltonijana $H_0 + H_{LS}$ koje ste već izračunali u 19.4 (c).
(b) ***Paschen-Backov efekt*** Pretpostavimo da je magnetsko polje **B** jako. Uzmite da H_{LS} slaba smetnja i izračunajte korekcije za energije hamiltonijana $H_0 + H_B$.

19.6 Promotrimo molekulu čija 4 atoma leže u jednoj ravnini: jedan atom je tipa A, ostala tri su tipa B kao što je prikazano na crtežu. Elektron se može naći u blizini svakog od atoma. Ako je elektron blizu atoma A njegova energija jednaka je E_1^0; ako je u blizini nekog od atoma tipa B energija je E_2^0, gdje je $E_1^0 < E_2^0$. Stanja koja opisuju nalaženje elektrona u blizini nekog od atoma su

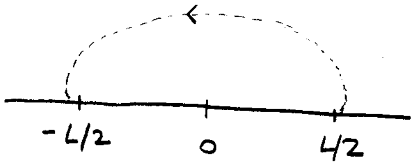
$$|1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}; |2\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix}; |3\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}; |4\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

(a) U prvoj aproksimaciji, elektron se ne može gibati s jednog na drugi atom. Upotrijebite gornje vektore i napišite odgovarajući hamiltonijan za taj problem.
(b) Promotrimo slučaj kad se elektron može gibati sa atoma A na B i natrag, ali se ne može gibati s B na B. Označimo energiju prijelaza $A \leftrightarrow B$ s ε, gdje je $\varepsilon << E_1^0$. Napišite matricu za smetnju u ovom slučaju.
(c) Upotrijebite korekciju drugog reda u računu smetnje za energiju stanja $|1\rangle$, te korekciju prvog reda računa smetnje za energiju stanja $|2\rangle$, $|3\rangle$, $|4\rangle$.
(d) Izračunajte ***točno*** korekcije za energije E_1^0, E_2^0. Pokažite da u granici $\varepsilon << E_1^0$ dobijete rezultat pod (c).



19.1

(a)



Na intervalu $[-L/2, L/2]$ čestica je slobodna

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2$$

$$H_0\psi = E\psi$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{k^2}\psi = 0$$

$$\psi = Ae^{ikx}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Rubni uvjet (točnije, periodični rubni uvjet)

$$\psi(x+\tfrac{L}{2}) = \psi(x-\tfrac{L}{2})$$

$$Ae^{ik(x+\frac{L}{2})} = Ae^{ik(x-\frac{L}{2})}$$

$$e^{ikL} = 1 \Rightarrow k\cdot L = 2\pi n;\ n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_n = \frac{2\pi}{L}n.$$

Rješenje:

$$\psi_n(x) = Ae^{ik_n \cdot x} = Ae^{i\frac{2\pi n}{L}x}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{2}{m}\cdot\left(\frac{n\pi\hbar}{L}\right)^2$$

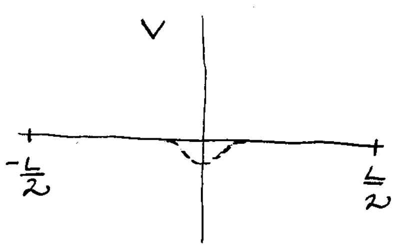
Normalizacija:

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^* \psi_n \, dx = 1$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

(b) Smetnja

$$H' = -V_0 e^{-x^2/a^2}$$



Osnovno stanje: $n=0$ (nedegenerirano)

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

Primijenit ćemo prvi red računa smetnje za nedegenerirana stanja

$$E_0^1 = \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle = -V_0 \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1}{\sqrt{L}}\right)^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx \underset{a \ll L}{\simeq} -\frac{V_0}{L} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = -\frac{V_0 a\sqrt{\pi}}{L}$$

Pobuđena stanja: n i $-n$ $(n \neq 0)$ imaju iste energije. Imamo dvostruku degeneraciju. Prvi red računa smetnje za degenerirana stanja: zanimaju nas matrični elementi

$$\langle \psi_n | H' | \psi_n \rangle, \langle \psi_{-n} | H' | \psi_{-n} \rangle, \langle \psi_{-n} | H' | \psi_n \rangle, \langle \psi_n | H' | \psi_{-n} \rangle$$

Izračunat ćemo, općenito

$$\langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle = -\frac{V_0}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i\frac{2\pi}{L}(n-m)x} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx$$

$$\overset{a \ll L}{\simeq} -\frac{V_0}{L} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{2\pi}{L}(n-m)x} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx$$

Ovaj integral rješavamo tako da se eksponent svede na kvadrat

$$-\frac{1}{a^2}(x-\alpha)^2 + z^2$$

te se uvede zamjena $x - \alpha = y$.

$$\boxed{\alpha = \frac{i\pi a^2 (n-m)}{L} \qquad z^2 = \frac{\pi^2 (n-m)^2 a^2}{L^2}}$$

Rezultat

$$\langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle = -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} e^{-\frac{a^2 (m-n)^2 \pi^2}{L^2}}$$

Stoga su matrični elementi koji nam trebaju

$$\langle \psi_n | H' | \psi_n \rangle = \langle \psi_{-n} | H' | \psi_{-n} \rangle = -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L}$$

$$\langle \psi_n | H' | \psi_{-n} \rangle = \langle \psi_{-n} | H' | \psi_n \rangle = -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} e^{-\frac{4a^2\pi^2 n^2}{L^2}}$$

Matrica smetnje u bazi $\{\psi_n, \psi_{-n}\}$ glasi

$$H' \doteq \begin{array}{cc} \begin{pmatrix} -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} & -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} e^{-\frac{4a^2\pi^2n^2}{L^2}} \\ -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} e^{-\frac{4a^2\pi^2n^2}{L^2}} & -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} \end{pmatrix} & \begin{array}{c} n \\ -n \end{array} \\ \begin{array}{cc} \quad n \quad & \quad -n \quad \end{array} & \end{array}$$

Dijagonalizacija smetnje: $-V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} = f$; $e^{-\frac{4a^2\pi^2 n^2}{L^2}} = g$

$$\det(H' - \lambda \mathbb{1}) = 0 \Rightarrow \det\begin{pmatrix} f-\lambda & f\cdot g \\ f\cdot g & f-\lambda \end{pmatrix} = 0$$

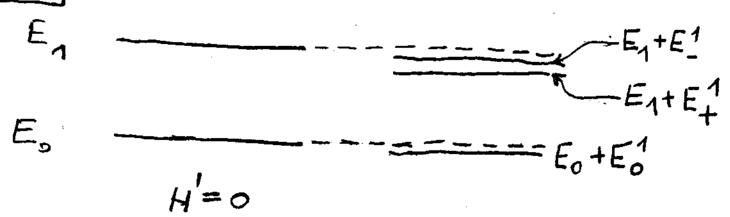
$$(f-\lambda)^2 = (f\cdot g)^2$$

$$\lambda_{1/2} = f \pm fg$$

$$\lambda_1 = E_+^1 = -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} - V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} e^{-\frac{4\pi^2 a^2 n^2}{L^2}}$$

$$\lambda_2 = E_-^1 = -V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} + V_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{L} e^{-\frac{4\pi^2 a^2 n^2}{L^2}}$$

Shematski: $\boxed{V_0 > 0}$



Vlastiti vektori za λ_1, λ_2

$\underline{\lambda = \lambda_1}$
$$\begin{pmatrix} -f\cdot g & f\cdot g \\ f\cdot g & -f\cdot g \end{pmatrix}\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = 0 \qquad v_1 = +v_2$$

U bazi $\{|\psi_n\rangle, |\psi_{-n}\rangle\}$ taj vektor glasi

$$|\psi_+\rangle \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ +1 \end{pmatrix} = |\psi_n\rangle + |\psi_{-n}\rangle$$

Normalizacija:
$$|\psi_+\rangle = A\left(|\psi_n\rangle + |\psi_{-n}\rangle\right)$$

$$\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = 1$$
$$= |A|^2 \left(\langle \psi_n| + \langle \psi_{-n}|\right)\left(|\psi_n\rangle + |\psi_{-n}\rangle\right)$$
$$= |A|^2 \left(\underbrace{\langle \psi_n|\psi_n\rangle}_{=1} + \underbrace{\langle \psi_n|\psi_{-n}\rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \psi_{-n}|\psi_n\rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \psi_{-n}|\psi_{-n}\rangle}_{=1}\right)$$

$$1 = \langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = |A|^2 \cdot 2$$

$$\Rightarrow \quad |A|^2 = \frac{1}{2} \, , \quad A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Prvo stanje glasi

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_n\rangle + |\psi_{-n}\rangle \right)$$

Ili, ako pomnožimo s lijeva sa $\langle x|$

$$\langle x|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle x|\psi_n\rangle + \langle x|\psi_{-n}\rangle \right)$$

$$\psi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_n(x) + \psi_{-n}(x) \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi n}{L}x} + \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{2\pi n}{L}x} \right)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{2L}} \cdot \frac{e^{i\frac{2\pi n}{L}x} + e^{-i\frac{2\pi n}{L}x}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{L} \cos\left(\frac{2\pi n}{L}x\right)$$

Slično,

$\underline{\lambda = \lambda_2}$

$$\begin{pmatrix} +fg & fg \\ fg & +fg \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = 0 \qquad v_1 = v_2$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_n\rangle - |\psi_{-n}\rangle \right)$$

$$\psi_-(x) = \frac{i\sqrt{2}}{L} \sin\left(\frac{2\pi n}{L}x\right)$$

(c) Ako zapišemo smetnju u bazi $\{|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle\}$, bit će dijagonalna.

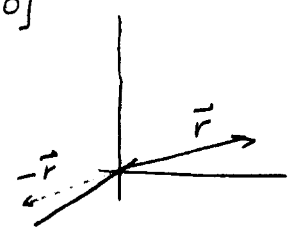
$$H' \doteq \begin{pmatrix} f+fg & \phi \\ \phi & f-fg \end{pmatrix}$$

(d) Operator parnosti π (paritet) [točna definicija: $\{\pi, \vec{r}\} = 0$]

$$\pi|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle$$

Djeluje na valnu funkciju

$$\pi\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$$



Valne funkcije ψ_+ i ψ_- su vlastite funkcije od H_0. Π komutira sa H_0 i H_0', a stanja ψ_+ i ψ_- daju različite vlastite vrijednosti za Π.

$$\Pi \psi_-(x) = \psi_-(-x) = \frac{i\sqrt{2}}{L} \sin\left(\frac{2\pi n}{L}(-x)\right)$$
$$= -\psi_-(x)$$

Vlastita vrijednost je (-1).

Također,

$$\Pi \psi_+(x) = \psi_+(-x) = \frac{\sqrt{2}}{L} \cos\left(\frac{2\pi n}{L}(-x)\right)$$
$$= \psi_+(x)$$

Vlastita vrijednost je 1.

Naravno,

$$H_0 \psi_+(x) = E_n \psi_+(x)$$
$$H_0 \psi_-(x) = E_n \psi_-(x)$$

Ako prihvatimo, bez dokaza, da vrijedi

$$\{x, \Pi\} = 0 \quad \text{(antikomutator)}$$
$$\{p, \Pi\} = 0 \quad \text{(antikomutator)}$$

tada je veoma lako pokazati da vrijedi

$$[H_0, \Pi] = 0$$

Znamo da je $H_0 \propto p^2$

$$[p^2, \Pi] = [p, \Pi]p + p[p, \Pi]$$
$$= (p\Pi - \Pi p)p + p(p\Pi - \Pi p)$$

$$p\Pi = -\Pi p \quad \text{(antikomutator)}$$

$$[p^2, \Pi] = 2p\Pi p - 2p\Pi p = 0$$

$\boxed{19.2}$ Stacionarna stanja za beskonačnu kubičnu potencijalnu jamu glase

$$\psi^0_{n_x n_y n_z} = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right)$$

i energije

$$E^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

Osnovno stanje $n_x = n_y = n_z = 1$ je nedegenerirano, dok su pobuđena stanja degenerirana.

Uvedimo u sistem smetnju H'!

1. Osnovno stanje

Primijenimo račun smetnje za nedegenerirana stanja. Prva korekcija energije za osnovno stanje $n_x = n_y = n_z = 1$

$$E_0^1 = \langle \psi^0_{111} | H' | \psi^0_{111} \rangle$$

gdje je

$$\psi^0_{111}(x,y,z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{\pi}{a} z\right)$$

$$E_0^1 = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \underbrace{\int_0^{a/2} dx \sin^2\left(\frac{\pi}{a} x\right)}_{\frac{a}{4}} \underbrace{\int_0^{a/2} dy \sin^2\left(\frac{\pi}{a} y\right)}_{\frac{a}{4}} \underbrace{\int_0^{a} dz \sin^2\left(\frac{\pi}{a} z\right)}_{\frac{a}{2}}$$

$$E_0^1 = \frac{V_0}{4}$$

2. Prvo pobuđeno stanje

Prvo pobuđeno stanje je trostruko degenerirano. Označimo:

$$\psi^0_{211} = \psi^0_1$$

$$\psi^0_{121} = \psi^0_2$$

$$\psi^0_{112} = \psi^0_3$$

Račun smetnje za degenerisana stanja: dijagonaliziramo H' koji je bazi $\{ |\psi_1^\circ\rangle, |\psi_2^\circ\rangle, |\psi_3^\circ\rangle \}$.

Matrični elementi: dijagonalni su svi jednaki.

$$\langle \psi_1^\circ | H' | \psi_1^\circ \rangle = \langle \psi_2^\circ | H' | \psi_2^\circ \rangle = \langle \psi_3^\circ | H' | \psi_3^\circ \rangle$$

Uzmimo prvog

$$\langle \psi_1^\circ | H' | \psi_1^\circ \rangle = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \int_0^{a/2} \underbrace{dx \sin^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right)}_{\frac{a}{4}} \int_0^{a/2} \underbrace{dx \sin^2\left(\frac{\pi}{a}y\right)}_{\frac{a}{4}} \int_0^{a} \underbrace{dx \sin^2\left(\frac{\pi}{a}z\right)}_{\frac{a}{2}}$$

$$= \frac{V_0}{4}$$

Vandijagonalni elementi:

$$\langle \psi_1^\circ | H' | \psi_2^\circ \rangle = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \int_0^{a/2} \underbrace{dx \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)}_{\frac{2}{3}\frac{a}{\pi}} \int_0^{a/2} \overbrace{dy \sin\left(\frac{\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}y\right)}^{\frac{2}{3}\frac{a}{\pi}} \times \int_0^{a} \underbrace{dz \sin^2\left(\frac{\pi}{a}z\right)}_{\frac{a}{2}}$$

$$= \frac{16}{9\pi^2} V_0$$

$$\langle \psi_1^\circ | H' | \psi_3^\circ \rangle = \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \int_0^{a/2} dx \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \int_0^{a/2} dy \sin^2\left(\frac{\pi}{a}y\right) \times \int_0^{a} \underbrace{dz \sin\left(\frac{\pi}{a}z\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}z\right)}_{=0}$$

Imamo,

$$H'_{12} = H'_{21} = \frac{16}{9\pi^2} V_0$$

Ostali vandijagonalni elementi su jednaki nuli. Matrica smetnje u bazi $\{ |\psi_1^\circ\rangle, |\psi_2^\circ\rangle, |\psi_3^\circ\rangle \}$ glasi

$$H' \doteq \begin{pmatrix} V_0/4 & \frac{16 V_0}{9\pi^2} & 0 \\ \frac{16 V_0}{9\pi^2} & V_0/4 & 0 \\ 0 & 0 & V_0/4 \end{pmatrix}$$

Dijagonaliziranje:

$$\det\left(H' - \lambda I\right) = 0$$

$$\det\begin{pmatrix} V_0/4-\lambda & \frac{16V_0}{9\pi^2} & 0 \\ \frac{16V_0}{9\pi^2} & V_0/4-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & V_0/4-\lambda \end{pmatrix} = 0$$

$$\left(\frac{V_0}{4}-\lambda\right)\left[\left(\frac{V_0}{4}-\lambda\right)^2 - \left(\frac{16V_0}{9\pi^2}\right)^2\right] = 0$$

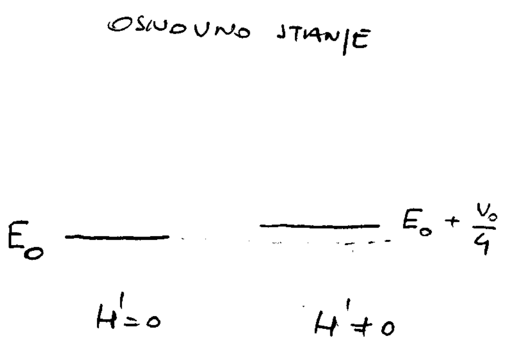
Rješenje:

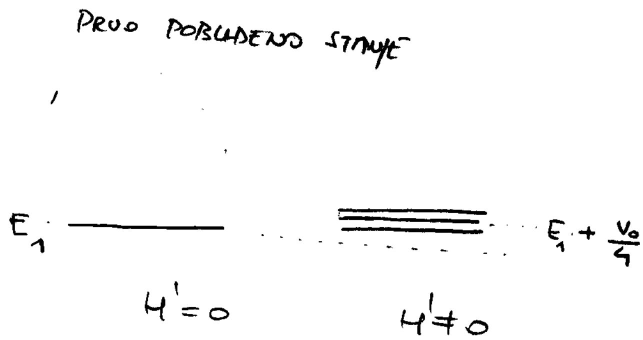
$$\lambda_1 \equiv E_1^1 = \frac{V_0}{4}$$

$$\lambda_2 \equiv E_2^1 = \frac{V_0}{4} - \frac{16V_0}{9\pi^2}$$

$$\lambda_3 \equiv E_3^1 = \frac{V_0}{4} + \frac{16V_0}{9\pi^2}$$

Shematski





19.3

Označimo

$$H_0 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} - \frac{e'^2}{r}$$

$$H' = \frac{e}{2m} \vec{L}\cdot\vec{B}$$

Ako z-os koordinatnog sustava postavimo u smjeru magnetskog polja

$$\vec{B} = B\vec{e}_z$$

$$H' = \frac{eB}{2m} L_z$$

Treba naći da je

$$[H_0, H'] = 0$$

te se H_0, H' mogu dijagonalizirati u bazi $\{|n l m_l\rangle\}$ gdje su n, l, m_l standardni kvantni brojevi u vodikovom atomu. Imamo

$$H|nlm_l\rangle = (H_0 + H')|nlm_l\rangle = H_0|nlm_l\rangle + H'|nlm_l\rangle$$

$$= E_n|nlm_l\rangle + \frac{eB\hbar}{2m} m_l |nlm_l\rangle$$

$$= \left(E_n + \frac{eB\hbar}{2m} m_l\right)|nlm_l\rangle = E|nlm_l\rangle$$

Ovdje smo izračunali

$$L_z|nlm_l\rangle = m_l\hbar|nlm_l\rangle$$

$$H_0|nlm_l\rangle = E_n|nlm_l\rangle$$

$$E_n = -\frac{me'^2}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}$$

Stoga su energije

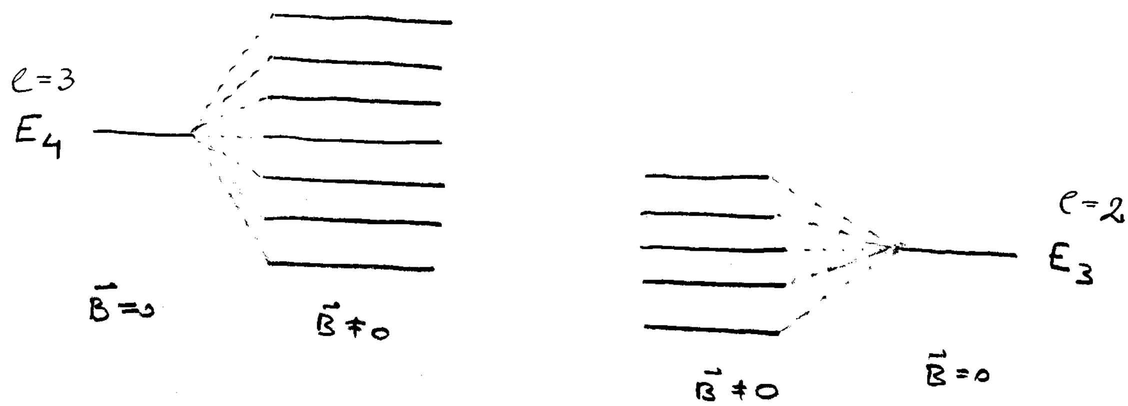
$$E = -\frac{me'^2}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2} + \frac{eB\hbar}{2m} m_l$$

(a) Promatramo spektralnu liniju dobivenu prijelazom

$$n=4, l=3 \rightarrow n=3, l=2$$

Energijski nivo $n=4, l=3$ nakon uvođenja magnetskog polja cijepa se na 7 nivoa jer za $l=3$ imamo $2l+1=7$ različitih vrijednosti za m_l.

Energijski nivo $n=3, l=2$ cijepa se na 5 nivoa jer za $l=2$ imamo $2l+1=5$ različitih vrijednosti za m_l. Schematski



U skladu sa izbornim pravilima imamo prijelaze

$$|4,3,3\rangle \rightarrow |3,2,2\rangle$$

$$|4,3,2\rangle \rightarrow |3,2,2\rangle ; |3,2,1\rangle$$

$$|4,3,1\rangle \rightarrow |3,2,1\rangle ; |3,2,0\rangle , |3,2,2\rangle$$

$$|4,3,0\rangle \rightarrow |3,2,0\rangle ; |3,2,1\rangle ; |3,2,-1\rangle$$

$$|4,3,-1\rangle \rightarrow |3,2,-1\rangle ; |3,2,0\rangle , |3,2,-2\rangle$$

$$|4,3,-2\rangle \rightarrow |3,2,-1\rangle , |3,2,-2\rangle$$

$$|4,3,-3\rangle \rightarrow |3,2,-2\rangle$$

Sve skupa imamo 15 dozvoljenih prijelaza. No, ustvari opazit ćemo samo 2 nove spektralne linije koje odgovaraju prijelazima

$$\Delta m = \pm 1$$

Odnosno promijenjena energije

$$\Delta E_{4\to 3} = -\frac{me'^2}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{3^2}\right) + \begin{cases} \frac{eB\hbar}{2m} ; & \Delta m = 1 \\ 0 ; & \Delta m = 0 \\ -\frac{eB\hbar}{2m} ; & \Delta m = -1 \end{cases}$$

(b)

Magnetsko polje cijepa, također, ostala stanja. Na primjer, uz promatrano stanje $|n=4, l=3, m_l\rangle$, bit će rascijepljeno i stanje $|n=4, l=2, m_l\rangle$ te $|n=4, l=1, m_l\rangle$ jer energije koje smo dobili ne ovisi o l.

Stanje $|n=4, l=3, m_l=3\rangle$ bit će nedegenerirano nakon cijepanja. No, stanje $|n=4, l=3, m_l=2\rangle$ imat će jednaku energiju kao i stanje $|n=4, l=2, m_l=2\rangle$, dakle, imat ćemo dvostruku degeneraciju.

Gornji zaključci vrijede ako uz magnetsko polje primijenimo i električno polje (Starkov efekt). Pomoću izbornih pravila možemo zaključiti da je

$$\langle n'l'm_l' | H' | n l m_l\rangle \propto \langle n'l'm_l' | z | n l m_l\rangle \propto \delta_{m_l' m_l} \cdot \delta_{l', l\pm1}$$

Očito, prvi red računa smetnje za nedegenerirano stanje unijet će nulu jer se matrični element pojavljuje u obliku

$$\langle n l m_l | z | n l m_l\rangle = 0$$

No, ako imamo degeneraciju, električno polje može rascijepiti stanja. Na primjer, stanja $|n=4, l=3, m_l=2\rangle$ i $|n=4, l=2, m_l=2\rangle$ koja su bez električnog polja degenerirana, bit će u električnom polju rascijepljena.

$\boxed{19.4}$

(a)

$$T = \sqrt{\vec{p}^{\,2}c^2 + m^2c^4} - mc^2 = mc^2\left(\sqrt{1+\frac{\vec{p}^{\,2}}{m^2c^2}} - 1\right)$$
$$= mc^2\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\vec{p}^{\,2}}{m^2c^2} - \frac{1}{8}\frac{\vec{p}^{\,4}}{m^4c^4} + \ldots - 1\right)$$
$$= \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} - \frac{\vec{p}^{\,4}}{8m^3c^2}$$

Smetnja ima oblik

$$H' = -\frac{\vec{p}^{\,4}}{8m^3c^2}$$

Korekcija energije u prvom redu računa smetnje glasi

$$E_n^1 = \langle nlm|H'|nlm\rangle$$
$$= -\frac{1}{8m^3c^2}\langle nlm|\vec{p}^{\,2}\vec{p}^{\,2}|nlm\rangle$$

gdje su $|nlm\rangle$ vektori stanja za elektron u vodikovom atomu.
(n glavni kvantni broj, l orbitalni, a m magnetski kvantni broj)

Vremenski nezavisna Schrödingerova jednadžba

$$\vec{p}^{\,2}|nlm\rangle = 2m(E_n^0 - V)|nlm\rangle$$

Budući da je E_n^0 realan broj imamo

$$E_n^1 = -\frac{1}{8m^3c^2}\cdot 4m^2\,\langle nlm|(E_n^0 - V)^2|nlm\rangle$$
$$= -\frac{1}{2mc^2}\left\{(E_n^0)^2 - 2E_n^0\langle nlm|V|nlm\rangle + \langle nlm|V^2|nlm\rangle\right\}$$

gdje je V Coulombski potencijal

$$V = -\frac{e'^2}{r}$$

Na vježbama br. 15 napisali smo formule

$$\langle nlm|\frac{1}{r}|nlm\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}$$
$$\langle nlm|\frac{1}{r^2}|nlm\rangle = \frac{1}{a_0^2 n^3}\cdot\frac{1}{l+1/2}$$

$$E_n^1 = -\frac{1}{2mc^2}\left\{ (E_n^0)^2 + 2E_n^0 e'^2 \frac{1}{a_0 n^2} + e'^4 \cdot \frac{1}{a_0^2 n^3} \cdot \frac{1}{\ell + 1/2} \right\}$$

$$E_n^0 = -\frac{e'^4 \cdot m}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \;; \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e'^2}$$

$$= -\frac{e'^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Izrazimo Bohrov radijus pomoću energije E_n^0

$$a_0 = -\frac{e'^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{E_n^0}$$

Imamo za korekcije prvog reda

$$E_n^1 = -\frac{1}{2mc^2}\left\{ (E_n^0)^2 - 4(E_n^0)^2 + 4(E_n^0)^2 \frac{n}{\ell + 1/2} \right\}$$

$$= -\frac{(E_n^0)^2}{2mc^2}\left\{ \frac{4n}{\ell + 1/2} - 3 \right\}$$

<u>PRIMJEDBA</u>: upotrijebili smo račun smetnje za nedegenerirana stanja, iako su stanja $|n\ell m\rangle$ n^2-degenerirana (ili $2n^2$ ako uzmemo spinu doživ). No, teorem o dijagonalizaciji smetnje nam u ovom slučaju pomaže: operatori $\vec{L}^2, L_z$ komutiraju sa H' i imaju različite vlastite vrijednosti za svaku energiju E_n.

(b) Smetnja je dika

$$H_{LS} = \frac{e'^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Ako je ukupni angularni moment $\vec{J}$ jednak

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

tada je produkt $\vec{L} \cdot \vec{S}$

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} + \vec{S}^2$$

$$\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}\left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right)$$

Treba primijetiti da operatori $\vec{J}^2, \vec{S}^2, \vec{L}^2, J_z$ komutiraju sa H_{LS} i sa H_0. Na drugoj strani, $[H_0, H_{LS}] \neq 0$ pa moramo upotrijebiti račun smetnje za degenerirana stanja. Upotrebom teorema o dijagonalizaciji smetnje možemo si pojednostaviti račun ako za "dobra" stanja tj. ona koja odmah dijagonaliziraju smetnju H_{LS} odaberemo vlastita stanja gore navedenih operatora $\{|n; ls; jm\rangle\}$ pri čemu je

$$H_0 |n; ls; jm\rangle = E_n^0 |n; ls; jm\rangle$$
$$\vec{L}^2 |n; ls; jm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |n; ls; jm\rangle$$
$$\vec{S}^2 |n; ls; jm\rangle = s(s+1)\hbar^2 |n; ls; jm\rangle$$
$$\vec{J}^2 |n; ls; jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |n; ls; jm\rangle$$
$$J_z |n; ls; jm\rangle = m\hbar |n; ls; jm\rangle$$

Računamo prvu korekciju u energijama.

$$E_n^1 = \frac{e'^2}{2m^2c^2} \cdot \langle n; ls; jm | \frac{1}{r^3} \cdot \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) | n; ls; jm\rangle$$
$$= \frac{e'^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{2} \left\{ j(j+1)\hbar^2 - l(l+1)\hbar^2 - s(s+1)\hbar^2 \right\} \langle n; ls; jm | \frac{1}{r^3} | n; ls; jm\rangle$$

Može se izračunati

$$\langle n; ls; jm | \frac{1}{r^3} | n; ls; jm\rangle = \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)\, n^3 a_0^3}$$

Za korekciju energije kod spin-orbita interakcije dobijamo

$$E_n^1 = \frac{e'^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right\} \cdot \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1) n^3 a_0^3}$$

Ako izrazimo Bohrov radijus preko energije

$$a_0 = -\frac{e'^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{E_n^0}$$
$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e'^2}$$

dobijamo

$$E_n^1 = \frac{(E_n^0)^2}{mc^2}\left\{ \frac{n\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right]}{\ell(\ell+1)(\ell+\frac{1}{2})} \right\}$$

NAPOMENA: Na koji smo način izračunali matični element

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \langle n; \ell s; jm | \frac{1}{r^3} | n; \ell s; jm \rangle \quad ?$$

Budući da vrijedi

$$\left[\frac{1}{r^3}, \vec{J}^2\right] = 0$$

$$\left[\frac{1}{r^3}, J_z\right] = 0$$

$$\left[\frac{1}{r^3}, \vec{S}^2\right] = 0$$

i da možemo pisati

$$|n; \ell s; jm\rangle = |n\ell\rangle |sjm\rangle$$

zaključujemo da je

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \underbrace{\langle sjm | sjm \rangle}_{=1} \langle n\ell | \frac{1}{r^3} | n\ell \rangle = \langle n\ell | \frac{1}{r^3} | n\ell \rangle$$

Vidimo da matični element ovisi samo o n i ℓ.

(c) Zbrojimo prve korekcije u energiji pod (a) i (b) da dobijemo

$$E^1 = -\frac{(E_n^0)^2}{2mc^2}\left\{\frac{4n}{\ell+\frac{1}{2}} - 3\right\} + \frac{(E_n^0)^2}{mc^2}\left\{ \frac{n\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right]}{\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \right\}$$

Zbog $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ (i za "+" i "−" daje jednak rezultat!) na kraju dobijamo

$$E^1 = \frac{(E_n^0)^2}{2mc^2}\left(3 - \frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\right)$$

Vidimo da fina struktura razbija degeneraciju po ℓ (odnosno j). U običnom vodikovom atomu kvantni broj n je nosilac informacije o energetskoj ljusci. Ako uzmemo u obzir finu strukturu tada i elektroni sa različitim orbitalnim angularnim momentom, čiji je nosilac informacije kvantni broj l, imaju različitu energiju.

19.6

(a) U bazi $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle\}$ hamiltonijan je dijagonalan

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix} \qquad E_2^0 > E_1^0$$

(b) Mogući prijelazi su

$|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$

$|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$

$|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$

Matrični elementi:

$$\langle 2|H'|1\rangle = \langle 1|H'|2\rangle = \varepsilon$$

$$\langle 3|H'|1\rangle = \langle 1|H'|3\rangle = \varepsilon$$

$$\langle 4|H'|1\rangle = \langle 1|H'|4\rangle = \varepsilon$$

Smetnja je oblika

$$H' = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(c) Energija koja odgovara stanju $|1\rangle$ je E_1^0. Ta je energija nedegenerirana. Do drugog reda, korekcije energije su

$$E_1 = E_1^0 + \underbrace{\langle 1|H'|1\rangle}_{=0} + \sum_{i=2}^{4} \frac{|\langle i|H'|1\rangle|^2}{E_1^0 - E_i^0} = E_1^0 + \frac{3\varepsilon^2}{E_1^0 - E_2^0}$$

Energiji E_2^0 odgovaraju stanja $|2\rangle, |3\rangle$ i $|4\rangle$. No, matrica za smetnju H' u toj je bazi nul-matrica. Prema tome, korekcije prvog reda za energiju E_2^0 su sve jednake nuli:

(d) Točno rješenje problema zahtjeva dijagonalizaciju za puni hamiltonijan

$$H = H_0 + H' = \begin{pmatrix} E_1^0 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & E_2^0 & 0 & 0 \\ \varepsilon & 0 & E_2^0 & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 & E_2^0 \end{pmatrix}$$

$\det(H - \lambda I) = 0$ (po 4 stupcu)

$$-\varepsilon\left[-(E_2^0-\lambda)\cdot(-\varepsilon)(E_2^0-\lambda)\right] + (E_2^0-\lambda)\left[-\varepsilon(E_2^0-\lambda)\varepsilon\right.$$
$$\left.+ (E_2^0-\lambda)\left[(E_1^0-\lambda)(E_2^0-\lambda)-\varepsilon^2\right]\right] = 0$$

$$(E_2^0-\lambda)^2\left[-\varepsilon^2-\varepsilon^2+(E_1^0-\lambda)(E_2^0-\lambda)-\varepsilon^2\right] = 0$$

Proizlaze korijeni

$$\lambda_{1,2} = E_2^0$$
$$\lambda_{3,4} = \frac{1}{2}(E_1^0+E_2^0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1^0-E_2^0)^2+12\varepsilon^2}$$

Degeneracija nije posve uklonjena na E_2^0. Energetske razine ostale su iste kao i prije djelovanja smetnje za dva stanja energije E_2^0.

$$\lambda_{3,4} \approx \frac{1}{2}(E_1^0+E_2^0) \pm \frac{1}{2}(E_2^0-E_1^0)\cdot\left(1+\frac{1}{2}\cdot 12\frac{\varepsilon^2}{(E_1^0-E_2^0)^2}+\dots\right.$$

$$\lambda_3 \simeq E_1^0 + \frac{3\varepsilon^2}{E_1^0-E_2^0}\ ; \quad \lambda_4 \simeq E_2^0 - \frac{3\varepsilon^2}{E_1^0-E_2^0}$$

λ_3 smo dobili drugim redom računa smetnje za nedegenerirana stanja. λ_4 NISMO DOBILI prvim redom računa smetnje za degenerirana stanja.