НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ
Факультет физики

# Домашнее задание

## Квантовая механика, неделя 15

Задание выполнил студент 2 курса
Захаров Сергей Дмитриевич

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Москва
2020

# Задача 1

Для основного состояния атома водорода известна волновая функция (в размерных единицах):

$$\psi_0(r) = \frac{e^{-r/a_B}}{\sqrt{\pi a_B^3}} \tag{1}$$

Здесь $a_B$ — боровский радиус.
В таком случае:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{\pi a_B^3} \int\limits_0^\infty dr \int\limits_0^\pi d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \, e^{-r/a_B} \cdot r^2 \cdot e^{-r/a_B} \cdot r^2 \cdot \sin\theta = \frac{4}{a_B^3} \int\limits_0^\infty dr \, r^4 \cdot e^{-2r/a_B} =$$

$$= \frac{4}{a_B^3} \cdot \frac{4! a_B^5}{2^5} = \boxed{3a_B^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{\pi a_B^3} \int\limits_0^\infty dr \int\limits_0^\pi d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \, e^{-r/a_B} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-r/a_B} \cdot r^2 \cdot \sin\theta = \frac{4}{a_B^3} \int\limits_0^\infty dr \, r \cdot e^{-2r/a_B} = \boxed{\frac{1}{a_B}}$$

$$\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle = \frac{1}{\pi a_B^3} \int\limits_0^\infty dr \int\limits_0^\pi d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \, e^{-r/a_B} \cdot \left( -\hbar^2 \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left[ r e^{-r/a_B} \right] \right) \cdot r^2 \cdot \sin\theta =$$

$$= \frac{4\hbar^2}{a_B^3} \int\limits_0^\infty dr \, e^{-r/a_B} \left( \frac{r e^{-r/a_B}}{a_B^2} - \frac{2e^{-r/a_B}}{a_B} \right) \cdot r = \boxed{\frac{\hbar^2}{a_B^2}}$$

Последние интегралы берутся по частям, кроме того, они широко известны и посчитаны, например, на Wiki, поэтому приводить их взятие нужным не считаю.

Проверим теперь теорему Вириала: согласно ей для кулоновского поля мы должны иметь:

$$2\langle T \rangle_n = -\langle U \rangle_n$$

Подставляя $T = \hat{\mathbf{p}}^2/(2m)$ и $U = -e^2/r$ и вспоминая, чему равен боровский радиус $a_B = \hbar^2/(me^2)$, получаем:

$$2 \cdot \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = -\left\langle -\frac{e^2}{r} \right\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\hbar^2}{m a_B^2} = \frac{e^2}{a_B} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{e^2}{a_B} = \frac{e^2}{a_B}$$

Видимо, что оно теорема приводит нас к тождественному равенству, т.е. она выполняется.

# Задача 2

Вне ядра потенциал, создаваемый им, совпадает с кулоновским и равняется $\varphi_o = e/r$. Внутри же ядра создается потенциал $\varphi_i$, который отличается от кулоновского потенциала на величину

$$\delta\varphi = \varphi_i - e/r \tag{2}$$

Это отличие в свою очередь будет определять интересующее нас возмущение, которое задается формулой $V(r) = -e\delta\varphi(r)$.

Согласно теории возмущений, искомый нами сдвиг по энергии будет определяться формулой:

$$\Delta E_{1s} = \int\limits_V dV\ \psi_0^\dagger(r)V(r)\psi_0(r)$$

С учетом того, что радиус ядра много меньше боровского радиуса, мы можем заменить в интеграле $\psi_0(r)$ на $\psi_0(0)$, т.к. она мало меняется. В таком случае мы получим следующее:

$$\Delta E_{1s} \approx -e\psi_0^\dagger(0)\psi_0(0)\int\limits_V dV\ \delta\varphi \tag{3}$$

Чтобы взять последний интеграл воспользуемся фокусом: $\Delta r^2 = 6$. Тогда мы можем переписать:

$$\int\limits_V dV\ \delta\varphi = \frac{1}{6}\int\limits_V dV\ \delta\varphi\Delta r^2 = \frac{1}{6}\int\limits_V dV\ r^2\Delta\delta\varphi$$

Переход к последнему равенству произведен по частям.

Расписав $\delta\varphi$ по формуле (2) получим:

$$\Delta\delta\varphi = -4\pi\rho + 4\pi e\delta^3(r) = -4\pi(\rho - \delta^3(r))$$

Здесь использовано уравнение Пуассона $\Delta\varphi_i = -4\pi\rho$ и лапласиан функции $1/r$: $\Delta 1/r = -4\pi\delta^3(r)$. $\rho$ — объемная плотность заряда, в нашем случае она равна:

$$\rho = \frac{e}{4/3\pi r_0^3} = \frac{3e}{4\pi r_0^3}$$

Подставляя в интеграл:

$$-\frac{1}{6}\int\limits_V dV\ 4\pi r^2(\rho - \delta^3(r)) = -\frac{e}{2r_0^3}\int\limits_V dV\ r^2 = -\frac{e}{2r_0^3}\int\limits_0^{r_0} dr\int\limits_0^{\pi} d\theta\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\ r^4\sin\theta = -\frac{2\pi r_0^2 e}{5}$$

Теперь, согласно формуле (3) и подставляя $\psi_0(0)$ из формулы (1):

$$\Delta E_{1s} = \frac{2\pi r_0^2 e^2}{5}\cdot\frac{1}{\pi a_B^3} = \boxed{\frac{2r_0^2e^2}{5a_B^3}}$$

# Задача 3

Для начала запишем волновые функции, которыми мы будем пользоваться (будем представлять их в виде $\psi = R_{nl}(r)\cdot Y_l^m$, где $R$ — радиальная часть):

$$|2s0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2a_B^3}} \cdot \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r/2a}$$
$$|2p0\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{24a_B^5}}\ re^{-r/2a} \cos\theta$$
$$|2p1\rangle = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{1}{\sqrt{24\pi a_B^5}}\ re^{-r/2a} \sin\theta e^{i\varphi}$$
$$|2p-1\rangle = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{1}{\sqrt{24\pi a_B^5}}\ re^{-r/2a} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

Расположим ось $z$ в направлении электрического поля. В таком случае, возмущение будет выражаться следующим образом:

$$\mathcal{V} = e\mathcal{E} r\cos\theta$$

Для того, чтобы найти поправки, нам надо будет рассматривать штуки вида $\langle 2lm| V |2l'm'\rangle$. С точки зрения интеграла по $\theta$ мы в итоге получим пропорциональность интегралу вида:

$$I_{nm} = \int\limits_0^\pi d\theta\ \sin^n\theta \cos^m\theta \tag{4}$$

При этом $n$ может принимать значения 1, 2, 3; $m$ может принимать значения 1, 2, 3. Один $\sin\theta$ приходит от перехода в сферические координаты. Один $\cos\theta$ — из формулы для возмущения $\mathcal{V}$. Видно, что из имеющихся наборов ненулевым интеграл будет только в случае $n = 1, m = 2$ или $n = 2, m = 2$ (вариант $n = 2, m = 2$ нас потенциально тоже удовлетворяет, но он недостижим: см. волновые функции, равно как и вариант $n = 3, m = 2$).

Вариант $n = 1, m = 2$ соответствует интегралу $I_{12} = 2/3$. Интеграл берется с помощью формулы понижения степени, поэтому приводить это я не буду. Такая ситуация возможна при рассмотрении элемента $\langle 2s0| \mathcal{V} |2p0\rangle$ или транспонированного: $\langle 2p0| \mathcal{V} |2s0\rangle$.

Вариант $n = 2, m = 2$ соответствует интегралу $I_{22} = \pi/8$ и возникает при рассмотрении $\langle 2p1| \mathcal{V} |2p0\rangle$ (и транспонированного) и $\langle 2p-1| \mathcal{V} |2p0\rangle$ (и транспонированного). Однако рассмотрим теперь интеграл, который получится при этом с точки зрения интегрирования по $\varphi$. Он будет включать в себя интегрирование $e^{\pm i\varphi}$ в пределах $\varphi \in [0..2\pi]$. Оно по очевидным соотношениям даст нам 0, поэтому этот случай рассматривать смысла нет.

Посчитаем единственный по итогам интересующий нас элемент: $\langle 2s0| \mathcal{V} |2p0\rangle$

$$\langle 2s0| \mathcal{V} |2p0\rangle = \frac{\sqrt{3}e\mathcal{E}}{a_B^4 \cdot 4\pi\sqrt{48}} \cdot \int\limits_0^\infty dr \int\limits_0^\pi d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \cdot e^{-r/a} \cdot r^4 \cos^2\theta \sin\theta =$$
$$= \frac{\sqrt{3}e\mathcal{E}}{a_B^4 \cdot 2\sqrt{48}} \cdot \int\limits_0^\infty dr \int\limits_0^\pi d\theta \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \cdot e^{-r/a} \cdot r^4 \cos^2\theta \sin\theta = \frac{e\mathcal{E}}{12a_B^4} \cdot \int\limits_0^\infty dr \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \cdot e^{-r/a} \cdot r^4 =$$
$$= \frac{e\mathcal{E}}{12a_B^4} \cdot \int\limits_0^\infty dr\ r^4 \cdot e^{-r/a} - \frac{e\mathcal{E}}{12a_B^4} \cdot \int\limits_0^\infty dr\ \frac{r^5}{2a_B} \cdot e^{-r/a} = -3a_B e\mathcal{E}$$

Таким образом мы получаем, что матрица $V$ имеет следующий вид:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & -3a_B e\mathcal{E} & 0 & 0 \\ -3a_B e\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{5}$$

Найдем собственные числа этой матрицы: они оказываются равными 0 (двукратное) и $\pm 3a_B e\mathcal{E}$. Таким образом вырождение частично снимается: у нас оказываются три состояния: одно с энергией $\boxed{E_{20}}$ — энергией, которая была у уровня изначально, без возмущения (вырождено с кратностью 2), одно с энергией $\boxed{E_20 + 3a_B e\mathcal{E}}$ и одно с энергией $\boxed{E_{20} - 3a_B e\mathcal{E}}$.

Для нахождения правильных волновых функций найдем собственные вектора матрицы. Они окажутся равными:

$$u_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad u_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad u_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad u_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{6}$$

Первые два вектора отвечают собственному значению, равному 0, третий — значению $3a_B e\mathcal{E}$, четвертый — собственному значению $-3a_B e\mathcal{E}$. Таким образом получается, что правильные волновые функции нулевого порядка оказываются равными:

$$\begin{aligned}
\psi_{g1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s0\rangle + |2p0\rangle) = \frac{1}{4\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/2a} \cdot \left(1 - \frac{r}{2a_B} + \frac{r}{2a_B} \cdot \cos\theta\right) = \\
&= \frac{1}{4\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/2a} \cdot \left(1 - \frac{r}{2a_B} \cdot [1 - \cos\theta]\right) \\
\psi_{g2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2p0\rangle - |2s0\rangle) = \frac{1}{4\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/2a} \cdot \left(-1 + \frac{r}{2a_B} \cdot [1 + \cos\theta]\right) \\
\psi_{g3} &= |2p1\rangle = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{r}{a_B} e^{-r/2a} \sin\theta e^{i\varphi} \\
\psi_{g4} &= |2p-1\rangle = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{r}{a_B} e^{-r/2a} \sin\theta e^{-i\varphi}
\end{aligned}$$

# Задача 4*

Подробнее распишем данное в условии соотношение:

$$\frac{d\langle \hat{p}_r \rangle}{dt} = \langle F_r \rangle = -\left\langle \frac{\partial U_{eff}}{\partial r} \right\rangle \tag{7}$$

Иным способом распишем левую производную (как производную оператора):

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle \hat{p}_r \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial p_r}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle [\hat{H}, \hat{p_r}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \left[ \langle n| \hat{H}\hat{p}_r |n\rangle - \langle n| \hat{p}_r \hat{H} |n\rangle \right] = \\
= \frac{i}{\hbar} \left[ \langle n| E_n \hat{p}_r |n\rangle - \langle n| \hat{p}_r E_n |n\rangle \right] = 0
\end{aligned}$$

Исходя из выражения (7) и вспоминая, что:

$$U_{eff} = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

Получаем:

$$\left\langle \frac{\partial U_{eff}}{\partial r} \right\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left\langle \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle - \left\langle \frac{\hbar^2 l(l+1)}{mr^3} \right\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad e^2 \cdot \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \tag{8}$$

Осталось посчитать каким-то образом среднее $r^{-2}$. Для этого воспользуемся теоремой Геллмана-Фейнмана. Посчитаем левую часть (берем производную по $l$):

$$\langle n| \frac{\partial H}{\partial l} |n\rangle = \frac{\hbar^2(2l+1)}{2m} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \tag{9}$$

Поскольку остальные члены гамильтониана от $l$ не зависят. Теперь посчитаем правую часть, принимая во внимание наличие четкой связи $n$ и $l$ для атома водорода $n = n_r + l + 1$:

$$\left\langle \frac{\partial E_n}{\partial l} \right\rangle = \frac{me^4}{\hbar^2 n^3} \tag{10}$$

Объединяя левую (9) и правую (10) части получаем:

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2m^2 e^4}{\hbar^4 (2l+1) n^3}$$

Подставляя теперь полученное среднее в выражение (8), получаем:

$$\frac{2m^2 e^6}{\hbar^4(2l+1)n^3} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2m^3 e^6}{\hbar^6 n^3 l(2l+1)(l+1)}}$$