Kvantummechanika XV.

Az időtől független perturbáció számítás

Általános formalizmus

→ T.f.h megoldottuk az időtől független Schrödinger-egyenletet valamilyen potenciálra:

$$H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$$

→ Ismerjük a teljes, ortonormált ψ_n^0 függvényrendszert. $\langle\psi_n^0|\psi_m^0\rangle = \delta_{mn}$, és a hozzájuk tartozó E_n^0 energia értékeket.

→ Kicsit megperturbáljuk a potenciált. Szeretnénk az megkapni az új sajátértékeket és sajátfüggvényeket:

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

→ Azonban hacsak nincs szerencsénk, nem fogjuk tudni megoldani az egyenletet erre a bonyolultabb potenciálra.

→ A perturbáció számítás elmélete közelítő megoldásokat szolgáltat számunkra.

→ Legyen az új Hamilton-függvény: $H = H^0 + \lambda H'$,
ahol H' a perturbáció. Egyelőre feltételezzük, hogy λ egy kis szám. Később 1-gyel tesszük majd egyenlővé. Írjuk fel ψ_n-t és E_n-t λ hatványsorának:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

→ Itt E_n^1 az elsőrendű korrekciója az n-edik sajátértéknek, ψ_n^1 pedig az elsőrendű korrekciója a ψ_n sajátfüggvénynek. E_n^2, ψ_n^2 a másodrendbeli korrekciók, s így tovább. A hatványsorokat beillesztjük a $H\psi_n = E_n\psi_n$ egyenletbe:

$$(H^0+\lambda H')\left[\psi_n^0+\lambda\psi_n^1+\lambda^2\psi_n^2+\dots\right] = \left(E_n^0+\lambda E_n^1+\lambda^2 E_n^2+\dots\right)\left[\psi_n^0+\lambda\psi_n^1+\lambda^2\psi_n^2+\dots\right]$$

→ λ hatványai szerint rendezve:

$$H^0\psi_n^0 + \lambda\left(H^0\psi_n^1 + H'\psi_n^0\right) + \lambda^2\left(H^0\psi_n^2 + H'\psi_n^1\right) + \dots$$

$$= E_n^0\psi_n^0 + \lambda\left(E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0\right) + \lambda^2\left(E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0\right) + \dots$$

→ A legkisebb rend: λ^0 $\quad H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$, ami az eredeti egyen.

→ Az első rend:

$$H^0\psi_n^1 + H^1\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \quad (\bullet)$$

→ A második rend:

$$H^0\psi_n^2 + H^1\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0 \quad (\bullet)$$

→ és így tovább... (végeztünk λ-val, csak egyenszöz volt a levezetéshez.)

Az első-rendű elmélet

→ Vegyük az egyenlet belső szorzatát ψ_n^0-lal (szorozzuk ψ_n^{0*}-gal):

$$\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|H^1\psi_n^0\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle$$

→ H^0 hermitikus, tehát:

$$\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^1\rangle = \langle H^0\psi_n^0|\psi_n^1\rangle = \langle E_n^0\psi_n^0|\psi_n^1\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$$

→ így egyszerűsíthetünk. Felhasználjuk még, hogy $\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle = 1$

$$\boxed{E_n^1 = \langle\psi_n^0|H^1\psi_n^0\rangle}$$

→ Ez az egyik legfontosabb egyenlete a kvantummechanikának.

→ A hullámfv. elsőrendű korrekciójának meghatározásához átírjuk a $(\bullet)$-egyenletet:

$$(H^0 - E_n^0)\psi_n^1 = -(H^1 - E_n^1)\psi_n^0$$

→ A jobb oldalon a jól ismert fv. szerepel, egy ψ_n^1-re inhomogen diff. egyenlethez jutottunk. Mivel a perturbálatlan hullámfüggvények a Hilbert tér teljes függvényrendszerét alkotják, ψ_n^1 felírható lineáriskombinációjukként:

$$\psi_n^1 = \sum_{m\neq n} c_m^{(n)}\psi_m^0$$

→ Ha ψ_n^1 kielégíti az egyenletet, akkor $(\psi_n^1 + \alpha\psi_n^0)$ is tetszőleges α konstansra, így nem kell ψ_n^0 taggal számolnunk (ezért $m\neq n$)

A kapott egyenletet a módosított (•)-be helyettesítve:

$$\sum_{m\neq n}\left(E_m^0-E_n^0\right)c_m^{(n)}\psi_m^0 = -\left(H'-E_n^1\right)\psi_n^0$$

→ Vegyük a belső szorzatát ψ_l^0-val:

$$\sum_{m\neq n}\left(E_m^0-E_n^0\right)c_m^{(n)}\langle\psi_l^0|\psi_m^0\rangle = -\langle\psi_l^0|H'|\psi_n^0\rangle + E_n^1\langle\psi_l^0|\psi_n^0\rangle$$

→ Ha $l=n$, a bal oldal nulla és visszajutunk az energia korrekciójához. Ha $l\neq n$, akkor $\langle\psi_l^0|\psi_m^0\rangle=\delta_{lm}$, így:

$$\left(E_l^0-E_n^0\right)c_l^{(n)} = -\langle\psi_l^0|H'|\psi_n^0\rangle \Rightarrow c_m^{(n)} = \frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{E_n^0-E_m^0}$$

Tehát:

$$\boxed{\psi_n^1 = \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_m^0|H'|\psi_n^0\rangle}{(E_n^0-E_m^0)}\psi_m^0}$$

→ A nevező biztonságban van egészen addig, míg a perturbálatlan energiaspektrum degenerálatlan. Ha két különböző perturbálatlan állapot ugyanazon az energián van, akkor a degenerált (elfajult) perturbációszámításra van szükségünk.

Másodrendbeni - energiák

→ Ahogy előzőleg, képezzük (•) belső szorzatát ψ_n^0-val:

$$\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^2\rangle + \langle\psi_n^0|H'\psi_n^1\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^2\rangle + E_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^2\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle$$

→ Megint kihasználjuk H^0 hermitikusságát:

$$\langle\psi_n^0|H^0\psi_n^2\rangle = \langle H^0\psi_n^0|\psi_n^2\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^2\rangle$$

→ Az első tagok tehát kiejtik egymást. Közben $\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle=1$, tehát:

$$E_n^2 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^1\rangle - E_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$$

→ De:

$$\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle = \sum_{m\neq n}c_m^{(n)}\langle\psi_n^0|\psi_m^0\rangle = 0$$

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(n)} \langle \psi_n^0 | H' \psi_m^0 \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | H' | \ldots}{E_n^0 - E_m^0}$$

→ végül:

$$\boxed{E_n^2 = \sum \frac{|\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}}$$

→ Mehetünk tovább, magasabb tagokra is, de eddig érdemes elutnunk

Degeneráltt perturbációszámítás

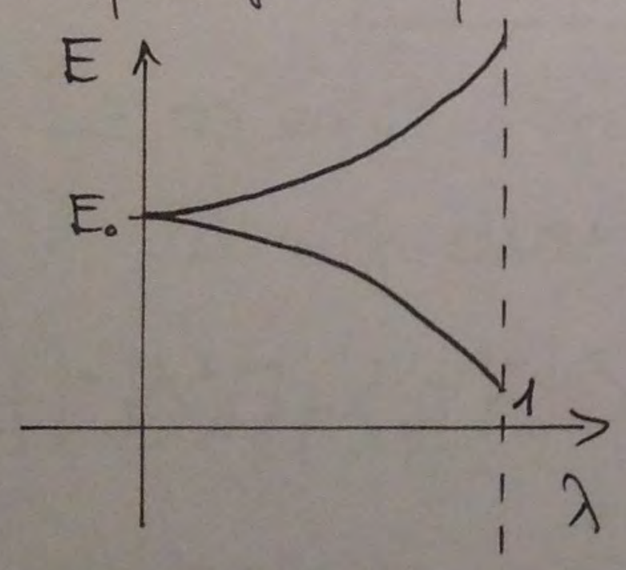
T.f.h:

$$H^0 \psi_a^0 = E^0 \psi_a^0, \quad H^0 \psi_b^0 = E^0 \psi_b^0, \quad \langle \psi_a^0 | \psi_b^0 \rangle = 0$$

→ ψ_a^0 és ψ_b^0 normáltak. Ezen állapotok lineáriskombinációja minden sajátállapota H^0-nak, E^0 sajátértékkel.

$$\psi^0 = \alpha \psi_a^0 + \beta \psi_b^0 \quad \Rightarrow \quad H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0$$

→ Tipikusan a perturbáció felszakítja, megtöri a degeneráltságot: Ahogy λ értékét 0-tól λ-ig növeljük az eredeti E^0 szétszakad. Visszafelé haladva kikapcsoljuk a perturbációt, a felső állapot visszatér ψ_a és ψ_b lineáriskombinációjába, az alsó pedig egy ezzel ortogonális lineáriskombinációba.



→ Azonban nem tudjuk, hogy mi ez a „jó" lin. kombináció. Egyelőre α és β értékét nem fixáljuk.

→ Meg akarjuk oldani a Schrödinger-egyenletet $H\psi = E\psi$, $H = H^0 + \lambda H'$ esetben.

$$E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \ldots \quad \text{és} \quad \psi = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \ldots$$

→ Beillesztve és hatványok szerint rendezve:

$$H^0 \psi^0 + \lambda (H' \psi^0 + H^0 \psi^1) + \ldots = E^0 \psi^0 + \lambda (E^1 \psi^0 + E^0 \psi^1) + \ldots$$

I.

Mivel $H^0\psi^0 = E^0\psi^0$, így:

$$H^0\psi' + H'\psi^0 = E^0\psi' + E'\psi^0$$

→ Vegyük a ψ_a^0-lal képzett belső szorzatát:

$$\langle\psi_a^0|H^0\psi'\rangle + \langle\psi_a^0|H'\psi^0\rangle = E^0\langle\psi_a^0|\psi'\rangle + E'\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle$$

→ Mivel H^0 hermitikus, az első tagok kiejtik egymást (jobb-bal). Ezt $\psi^0 = \alpha\psi_a^0 + \beta\psi_b^0$-ba helyettesítve és az ortonormalitást kihasználva:

$$\alpha\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle + \beta\langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle = \alpha E'$$

→ Kompaktabban: $\alpha W_{aa} + \beta W_{bb} = \alpha E'$, ahol:

$$W_{ij} = \langle\psi_i^0|H'|\psi_j^0\rangle \quad (i,j = a,b)$$

→ Hasonlóan, ha ψ_b^0-val képezzük a belső szorzatot:

$$\alpha W_{ba} + \beta W_{bb} = \beta E'$$

→ W-k ismertek. Írjuk:

$$\begin{pmatrix} W_{aa} & W_{ab} \\ W_{ba} & W_{bb} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E'\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

→ Tehát E' a $\underline{\underline{W}}$ mátrix sajátértéke

$$\boxed{E'_\pm = \frac{1}{2}\left[W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa}-W_{bb})^2 + 4|W_{ab}|^2}\right]}$$