KAPITTEL 9:
TIDSUAVHENGIG PERTURBASJONSTEORI

Schrödingerlikningen kan løses eksakt bare for noen få potensialer $V(x)$:

Firkantbrønn
Coulombpotensial
Harmonisk oscillator-potensial
⋮

Men Schrödingerlikningen er lineær:
En liten forandring i $V(x)$ medfører en liten forandring i ψ og E.
Dette er grunnlaget for perturbasjonsteori som løsningsmetode.

9.1 Utledning av tidsuavhengig perturbasjonsteori

Nå:
Matematisk beregning av forandring i E, forårsaket av en liten forandring i H.
Hvis forandringen er konstant i tid $\Rightarrow$ tidsuavhengig perturbasjonsteori.

(Hvis ikke, hopp til kapittel 11!)
Anta start med en Hamiltonfunksjon der vi kjenner eksakt løsning:

$$H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

Introduserer en liten "forstyrrelse":

$$H = H_0 + \lambda H' \qquad (\lambda \ll 1, \text{ dimensjonsløs})$$

$$\Rightarrow \quad H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad (9.1, 9.2)$$

Introduserer en rekkeutvikling i potenser av λ:

$$E = E_n + \lambda E^{[1]} + \lambda^2 E^{[2]} + \dots \qquad (9.3)$$

$$|\psi\rangle = |\psi_n\rangle + \lambda|\phi_1\rangle + \lambda^2|\phi_2\rangle + \dots \qquad (9.4)$$

Vi starter altså med en av de ∞ mange løsningene $|\psi_n\rangle$.

Hvis λ er liten ($\ll 1$) vil hovedbidraget til forandringen komme fra orden λ og orden λ^2.

Sett inn, ordne i potenser av λ, der leddene for forskjellige potenser ikke påvirker hverandre:

$$(H_0 + \lambda H')(|\psi_n\rangle + \lambda|\phi_1\rangle + \lambda^2|\phi_2\rangle + \dots)$$
$$= (E_n + \lambda E^{[1]} + \lambda^2 E^{[2]} + \dots)(|\psi_n\rangle + \lambda|\phi_1\rangle + \lambda^2|\phi_2\rangle + \dots) \qquad (9.5)$$

For λ^0: $\quad H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \qquad (9.6)$

" λ^1: $\quad \lambda H'|\psi_n\rangle + \lambda H_0|\phi_1\rangle = \lambda E_n|\phi_1\rangle + \lambda E^{[1]}|\psi_n\rangle \qquad (9.7)$

" λ^2: $\quad \lambda^2 H_0|\phi_2\rangle + \lambda^2 H'|\phi_1\rangle = \lambda^2 E^{[1]}|\phi_1\rangle + \lambda^2 E^{[2]}|\psi_n\rangle + \lambda^2 E_n|\phi_2\rangle \qquad (9.8)$

Bruk nå en ortonormal basis for løsningene for høyere orden i λ:

$$|\phi_1\rangle = c_1|\psi_1\rangle + \dots + c_m|\psi_m\rangle + \dots = \sum_i c_i|\psi_i\rangle \qquad (9.9)$$

$$|\phi_2\rangle = \sum_i d_i|\psi_i\rangle \qquad (9.10)$$

dvs. vi har innført løsningene av uperturbert likning for å uttrykke de perturberte bidragene!

Dermed:

$$H_0|\phi_1\rangle = H_0\left(\sum_i c_i|\psi_i\rangle\right) = \sum_i E_i c_i|\psi_i\rangle \qquad (9.11)$$

$$H_0|\phi_2\rangle = \sum_i E_i d_i|\psi_i\rangle \qquad (9.12)$$

Innsatt i (9.7):

$$\lambda H'|\psi_n\rangle + \lambda\sum_i E_i c_i|\psi_i\rangle = \lambda E_n \sum_i c_i|\psi_i\rangle + \lambda E^{[1]}|\psi_n\rangle \qquad (9.13)$$

Ta indre produkt med $\langle \psi_n|$, dvs. fra venstre:

$$\lambda \langle \psi_n|H'|\psi_n\rangle + \lambda \sum_i E_i c_i \underbrace{\langle \psi_n|\psi_i\rangle}_{=\delta_{ni}\,!}$$

$$= \lambda E_n \sum_i c_i \underbrace{\langle \psi_n|\psi_i\rangle}_{=\delta_{ni}\,!} + \lambda E^{[1]} \qquad (9.14)$$

Som gir:

$$\lambda \langle \psi_n|H'|\psi_n\rangle + \lambda E_n c_n = \lambda E_n c_n + \lambda E^{[1]}$$

Og altså:

$$\boxed{\lambda E^{[1]} = \langle \psi_n|\lambda H'|\psi_n\rangle} \qquad (9.15)$$

Høyere orden?

Generelt irrelevant, unntatt for $\lambda E^{[1]} = 0$
(slike tilfeller finnes!) —
da gir $\lambda^2 E^{[2]}$ det dominante energibidraget.

Sett derfor (9.9) og (9.10) inn i (9.8) for å finne det:

$$\lambda^2 \sum_i d_i E_i|\psi_i\rangle + \lambda^2 H' \sum_i c_i|\psi_i\rangle$$

$$= \lambda^2 E^{[1]} \sum_i c_i|\psi_i\rangle + \lambda^2 E^{[2]}|\psi_n\rangle + \lambda^2 E_n \sum_i d_i|\psi_i\rangle$$

Ta nå indre produkt fra venstre med $\langle \psi_n|$:
(Og skriv $\langle \psi_n|H'|\psi_n\rangle$ for $E^{[1]}$)

$$\lambda^2 d_n E_n + \lambda^2 \sum_i c_i \langle \psi_n|H'|\psi_i\rangle$$

$$= \lambda^2 c_n \langle \psi_n|H'|\psi_n\rangle + \lambda^2 E^{[2]} + \lambda^2 E_n d_n$$

$$\lambda^2 E^{[2]} = \lambda^2 \sum_i c_i \langle \psi_n|H'|\psi_i\rangle - \lambda^2 c_n \langle \psi_n|H'|\psi_n\rangle$$

Eller:

$$\lambda^2 E^{[2]} = \lambda^2 \sum_{i\neq n} c_i \langle \psi_n|H'|\psi_i\rangle \qquad (9.16)$$

Koeffisientene c_i gjenstår å finne:
Ta indre produkt av (9.13) med $\langle \psi_m |$, der $\underline{m \neq n}$:

$$\lambda \langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle + \lambda E_m c_m = \lambda E_n c_m + 0$$

$$c_m = \frac{\langle \psi_m | H' | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} \quad (m \neq n\ !) \qquad (9.17)$$

Innsatt i uttrykket (9.16) for $E^{[2]}$:

$$\lambda^2 E^{[2]} = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_n | \lambda H' | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \lambda H' | \psi_n \rangle}{E_n - E_m}$$

Og såfremt H' er hermitesk:

$$\boxed{\lambda^2 E^{[2]} = \sum_{i \neq n} \frac{|\langle \psi_n | \lambda H' | \psi_i \rangle|^2}{E_n - E_i}} \qquad (9.18)$$

Gå over til en enklere notasjon –
λ var ~~bare~~ innført for ~~størrelsesordensbokholderiets~~ skyld:

Sett
$$\lambda H' = H_1 \qquad (H_1 \ll H_0)$$

slik at
$$\lambda E^{[1]} = E^{(1)}, \quad \lambda^2 E^{[2]} = E^{(2)}$$

Og da har vi, med

$$\boxed{H = H_0 + H_1}$$

det følgende for første og annen ordens forandringer i energien:

$$\boxed{\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \psi_n | H_1 | \psi_n \rangle && (9.19) \\ E^{(2)} &= \sum_{i \neq n} \frac{|\langle \psi_n | H_1 | \psi_i \rangle|^2}{E_n - E_i} && (9.20) \end{aligned}}$$

De indre produktene kan representere integraler over bølgefunksjoner, eller matriseprodukter (for spinn), osv.

Resultatene BRYTER SAMMEN hvis det er degenerasjon til stede, dvs. hvis to bølgefunksjoner $|\psi_n\rangle$ og $|\psi_m\rangle$ med $n \neq m$ har $E_n = E_m$.
(Dette tilfellet er utafor framstillinga i læreboka!)
I ~~ett~~ tenkelig degenerert tilfelle kan vi likevel bruke resultatene:
Dersom $\langle\psi_n|H_1|\psi_i\rangle = 0$ overalt hvor $E_n = E_i$.

Perturbert bølgefunksjon:

Til laveste orden, fra (9.4), med (9.17) innsatt:

$$|\psi\rangle = |\psi_n\rangle + \lambda|\phi_1\rangle + \ldots$$

$$\lambda|\phi_1\rangle = \sum_{i\neq n} \frac{\langle\psi_i|\lambda H'|\psi_n\rangle}{E_n - E_i}|\psi_i\rangle$$

$$= \sum_{i\neq n} \frac{\langle\psi_i|H_1|\psi_n\rangle}{E_n - E_i}|\psi_i\rangle$$

$n=i$ – leddet sløyfet: gir bidrag $\propto |\psi_n\rangle$ som kan absorberes i $|\psi_n\rangle$ – leddet.

Til første orden, altså:

$$\boxed{|\psi\rangle = |\psi_n\rangle + \sum_{i\neq n} \frac{\langle\psi_i|H_1|\psi_n\rangle}{E_n - E_i}|\psi_i\rangle}$$

Effekten av perturbasjonen er altså å "blande sammen" alle de uperturberte til den nye perturberte bølgefunksjonen.

Eksempel 9.1 Anharmonisk oscillator

Fra kap. 4, for 1D harmonisk oscillator:

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2$$

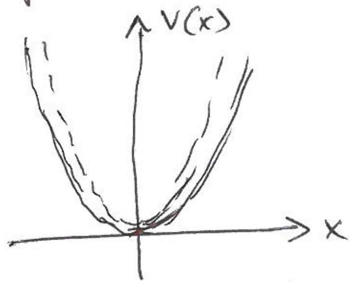
$$E = (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad \text{(klassisk svingefrekvens)}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_0(s) &= \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-s^2/2} \\ \psi_1(s) &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} s e^{-s^2/2} \\ &\vdots \end{aligned}\right\} \quad s = \frac{(Km)^{1/4}}{\hbar^{1/2}} x$$

Adder et lite anharmonisk bidrag til potensialet:

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2 + \beta x^4$$



Hva skjer med energien til tilstanden $|\psi_1\rangle$, som upertubert er $\frac{3}{2}\hbar\omega$?

Første ordens perturbasjon:

$$E^{(1)} = \langle n=1 | \beta x^4 | n=1 \rangle$$

Med normaliserte bølgefunksjoner uttrykt ved s:

$$E^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} s e^{-s^2/2}\right]^* \beta \frac{\hbar^2}{Km} s^4 \left[\frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} s e^{-s^2/2}\right] ds$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \frac{\hbar^2}{Km} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} s^6 e^{-s^2} ds}$$

$I_6(1)$, se løsningen til oppgave 3.1!

$$= \frac{15}{4} \beta \frac{\hbar^2}{Km}$$

Total energi inkludert perturbasjon:

$$\boxed{E = \hbar\omega\left(\frac{3}{2} + \frac{15}{4}\beta\frac{\hbar\omega}{K^2}\right)}$$

Eksempel 9.2 Spinn i et magnetisk felt.

Fra kap. 8:

$$V = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

$$\vec{\mu}_s = \frac{g_s \mu_B}{\hbar}\vec{S} \qquad (g_s = 2 \text{ for elektron})$$

Hamiltonfunksjon dermed:

$$H_0 = \frac{g_s \mu_B}{\hbar}\vec{B}\cdot\vec{S} = \frac{g_s}{2}\mu_B \vec{B}\cdot\vec{\sigma}$$

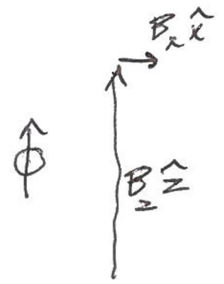
Egentilstander og energiegenverdier:

$$|\uparrow\rangle : \quad E_+ = \mu_B B_z$$

$$|\downarrow\rangle : \quad E_- = -\mu_B B_z$$

For $|\uparrow\rangle$:

Hva blir elektronets energiforandring hvis et lite feltbidrag i ~~x~~ retning adderes? $B_x \hat{x}$ $(B_x \ll B_z)$



Perturbasjonspotensial:

$$V_1 = \frac{g_s}{2}\mu_B B_x \sigma_x$$

Første ordens energiforandring:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \psi_n | H_1 | \psi_n \rangle \\ &= \langle \uparrow | \mu_B B_x \sigma_x | \uparrow \rangle \qquad (g_s \cong 2) \\ &= \mu_B B_x \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \mu_B B_x \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \underline{\underline{0}} \end{aligned}$$

Annen orden:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{i \neq n} \frac{|\langle \psi_n | H_1 | \psi_i \rangle|^2}{E_n - E_i} \\ &= \frac{|\langle \uparrow | \mu_B B_x \sigma_x | \downarrow \rangle|^2}{E_+ - E_-} \\ &= \frac{[\mu_B B_x]^2}{2\mu_B B_z} \Big| \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}}_{\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1} \Big|^2 \\ &= \underline{\underline{\frac{\mu_B B_x^2}{2B_z}}} \end{aligned}$$

stemmer med eksakt løsning – se oppgave 9.1