Perturbációszámítás a kvantummechanikában

Marenics János
Matematikus hallgató, BME
Témalabor dolgozat
Témavezető: Andai Attila

2006. június 21.

`Tartalom`:

– A kvantummechanikai perturbációszámításról általában
– A nem elfajult állapotok elsőrendű közelítése
– Az elsőrendű közelítés anharmonikus rugónál
– A nem elfajult állapotok másodrendű közelítése
– A másodrendű közelítés anharmonikus rugónál
– Megjegyzés a magasabbrendű közelítésekről

A Schrödinger-egyenlet alakja

$$\mathbf{H}\psi = E\psi.$$

Általában nem ismert egzakt megoldás, így közelítő módszerekre van szükség.
Ehhez a Hamilton-operátort megfelelően fel kell bontani:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}',$$

ahol $\mathbf{H}_0$ sajátérték-feladatát egzaktul meg tudjuk oldani,
a $\mathbf{H}'$ operátor járuléka pedig nem túl „nagy”.
Végezzük el az $\alpha\mathbf{H}' \to \mathbf{H}'$ helyettesítést, ahol α a $(0,1)$ intervallumba eső paraméter, és a $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \alpha\mathbf{H}'$ operátor sajátértékeit és sajátvektorait α hatványai szerint haladó sorként állítjuk elő.
Az eljárás végén α helyére 1-t helyettesítve kapjuk a keresett megoldásokat.

Megoldandó:

$$\mathbf{H}\psi_n = \lambda_n\psi_n, \text{ ahol } \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}',$$

$$\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k \psi_n^{(k)}, \; E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k E_n^{(k)},$$

és $\mathbf{H}_0\varphi_n = E_n\varphi_n$ megoldásai ismertek.

$\alpha\mathbf{H}'$ behelyettesítése után az egyenlet:

$$(\mathbf{H}_0 + \alpha\mathbf{H}') \left(\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k \psi_n^{(k)} \right) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k E_n^{(k)} \right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k \psi_n^{(k)} \right).$$

A zárójeleket felbontva és a két oldalon α megfelelő hatványainak együtthatóit egyeztetve egy végtelen egyenletrendszert kapunk:

$$\begin{aligned}
&\mathbf{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \\
&\mathbf{H}_0\psi_n^{(1)} + \mathbf{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \\
&\mathbf{H}_0\psi_n^{(2)} + \mathbf{H}'\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \\
&\dots
\end{aligned}$$

Az első egyenletből a ,,nulladrendű" közelítés azonnal adódik:

$$\psi_n^{(0)} = \varphi_n,\ E_n^{(0)} = E_n.$$

A második egyenlet megoldásához felhasználjuk, hogy $\mathbf{H}_0$ sajátfüggvényei teljes ortonormált rendszert alkotnak, így felírható a $\psi_n^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}\varphi_k$ sorfejtés.

Ezt az egyenletbe behelyettesítve kapjuk, hogy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}\mathbf{H}_0\varphi_k + \mathbf{H}'\varphi_k = E_n \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}\varphi_k + E_n^{(1)}\varphi_n.$$

Ezt a φ_m függvénnyel skalárisan szorozva, és a $H'_{mn} = \langle \varphi_m \mid \mathbf{H}'\varphi_n \rangle$ jelölëst bevezetve adódik, hogy

$$H'_{mn} = E_n^{(1)}\delta_{mn} + \varrho_{nm}\left(E_n - E_m\right).$$

Az $m = n$ választással a sajátérték elsőrendű korrekciója

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}.$$

Ha $m \neq n$, akkor a sorfejtés együtthatóit kapjuk egy kivételével:

$$\varrho_{nm} = \frac{H'_{mn}}{E_n - E_m}.$$

A ϱ_{nn} együtthatót egy normálási feltételéből határozhatjuk meg: megköveteljük, hogy a sorfejtéssel adott ψ_n-re α minden rendjében $\psi_n = 1$ teljesüljön.

Ebből első rendig

$$\psi_n{}^2 = \left\langle \varphi_n + \alpha\psi_n^{(1)} \mid \varphi_n + \alpha\psi_n^{(1)} \right\rangle = \langle \varphi_n \mid \varphi_n \rangle + \alpha \left(\left\langle \psi_n^{(1)} \mid \varphi_n \right\rangle + \left\langle \varphi_n \mid \psi_n^{(1)} \right\rangle \right),$$

így a feltételhez a

$$\left\langle \psi_n^{(1)} \mid \varphi_n \right\rangle + \left\langle \varphi_n \mid \psi_n^{(1)} \right\rangle = 0$$

egyenletnek kell teljesülnie.

A $\psi_n^{(1)}$ függvény φ_n szerinti sorfejtését ide beírva $\varrho_{nn}^* + \varrho_{nn} = 0$ adódik, azaz ϱ_{nn} tetszőleges képzetes szám lehet; ezért nullának választjuk.

Az anharmonikus oszcillátor elsőrendű közelítése:

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{D}{2}x^2 \qquad D \in \mathbb{R}^+$$

$$\mathbf{H}' = D_1 x^3 + D_2 x^4 \qquad D_1, D_2 \in \mathbb{R}$$

A harmonikus oszcillátort leíró

$$\mathbf{H}_0 \varphi_n = E_n \varphi_n$$

egyenlet megoldásai

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \text{ ahol } n \in \mathbb{N}$$

$$\varphi_n(x) = A_n e^{-\frac{\beta}{2}x^2} H_n\left(\sqrt{\beta}x\right),$$

ahol H_n az n-dik Hermite-polinom, A_n normálási tényező

$$A_n = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\ \frac{2^{-n}}{n!}\right)^{1/2},$$

$\omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$ a szögsebesség, valamint $\beta = \frac{m\omega}{\hbar}$.

Meg kell határozni a H'_{mn} együtthatókat. Legyen

$$\vartheta(n,m,k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) x^k dx \qquad n,m,k \in \mathbb{N}.$$

Ha $n,m \geq 1$ és $k \geq 2$, akkor

$$\vartheta(n,m,k) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) x^k dx =$$

$$= -\frac{1}{2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(-2xe^{-x^2}\right) \left(H_n(x) H_m(x) x^{k-1}\right) dx.$$

Mivel e^{-x^2} gyorsan csökkenő, és a Hermite-polinomokra $H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x)$ teljesül, így

$$\vartheta(n,m,k) = n\vartheta(n-1,m,k) + m\vartheta(n,m-1,k) + \frac{k-1}{2}\vartheta(n,m,k-2)$$

adódik.

A Hermite-polinomok tulajdonságai alapján tudjuk, hogy

$$\vartheta(n,m,0) = 2^n n! \sqrt{\pi}\delta_{n,m},$$

továbbá

$$\vartheta(n,m,1) = n\vartheta(n-1,m,0) + m\vartheta(n,m-1,0).$$

Ezek alapján kiszámítható a nekünk kellő $\vartheta(n,m,3)$ és $\vartheta(n,m,4)$:

$$\begin{aligned}
\vartheta(n,m,3) =& 2^m n! \sqrt{\pi}\delta_{n-2,m+1} + 2^n m! \sqrt{\pi}\delta_{n+1,m-2} + \\
& + 2^{n-1} m! \sqrt{\pi}\delta_{n,m-1}(3m) + 2^{m-1} n! \sqrt{\pi}\delta_{n-1,m}(3n) \\
\vartheta(n,m,4) =& 3 \cdot 2^{n-2} n! \sqrt{\pi}\delta_{n,m}(2n^2 + 2n + 1) + 2^m n! \sqrt{\pi}\delta_{n-1,m+1}(2m+3) + \\
& + 2^n m! \sqrt{\pi}\delta_{n+1,m-1}(2n+3) + 2^m n! \sqrt{\pi}\delta_{n-2,m+2} + 2^n m! \sqrt{\pi}\delta_{n+2,m-2}
\end{aligned}$$

A H'_{mn} mátrixelemekre így

$$H'_{mn} = \langle \varphi_m \mid H'\varphi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(x) H' \varphi_n(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n(x)\varphi_m(x)\left(D_1 x^3 + D_2 x^4\right) dx$$

alapján adódik, hogy

$$H'_{mn} = A_n A_m \left(\frac{D_1}{\beta^2}\vartheta(n,m,3) + \frac{D_2}{\beta^2\sqrt{\beta}}\vartheta(n,m,4) \right).$$

A sajátérték elsőrendű közelítése tehát

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4} D_2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1),$$

azaz a harmadfokú tag elsőrendben nem ad járulékot!
Ez megegyezik az irodalomban szereplő értékkel.

A másodrendű közelítéshez a megoldandó egyenlet

$$\mathbf{H}_0\psi_n^{(2)} + \mathbf{H}'\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}.$$

Ehhez a $\psi_n^{(2)}$ függvényt is sorbafejtjük: $\psi_n^{(2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \eta_{nk}\varphi_k$.

Ezt behelyettesítve, és skalárszorozva a φ_m függvénnyel kapjuk, hogy

$$E_n^{(2)}\delta_{mn} = \eta_{nm}\left(E_m - E_n\right) - E_n^{(1)}\varrho_{nm} + \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{mk}H'_{mk}.$$

Ha $m = n$, akkor a sajátérték másodrendű korrekciója adódik:

$$E_n^{(2)} = -E_n^{(1)}\varrho_{nn} + \sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty} \frac{H'_{kn}H'_{nk}}{E_n - E_k} = \sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty} \frac{H'^2_{nk}}{E_n - E_k}$$

Ha pedig $m \neq n$, akkor a sorfejtés együtthatóit kapjuk:

$$\eta_{nm} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\varrho_{nk}H'_{mk}}{E_n - E_m} - \frac{E_n^{(1)}\varrho_{nm}}{E_n - E_m}$$

Az η_{nn} együtthatót a másodrendű normálási feltételből határozzuk meg.

$$
\begin{aligned}
{\psi_n}^2 = \langle \varphi_n \mid \varphi_n \rangle &+ \alpha \left(\left\langle \psi_n^{(1)} \mid \varphi_n \right\rangle + \left\langle \varphi_n \mid \psi_n^{(1)} \right\rangle \right) + \\
&+ \alpha^2 \left(\left\langle \varphi_n \mid \psi_n^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(1)} \mid \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(2)} \mid \varphi_n \right\rangle \right)
\end{aligned}
$$

Így a feltétel

$$
\left\langle \varphi_n \mid \psi_n^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(1)} \mid \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(2)} \mid \varphi_n \right\rangle = 0.
$$

Beírva a $\psi_n^{(1)}$ és $\psi_n^{(2)}$ függvényekre vonatkozó sorfejtést adódik, hogy

$$
\eta_{nn} + \eta_{nn}^* = \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}^2,
$$

tehát η_{nn} képzetes része szabadon választható 0-nak.

Az anharmonikus oszcillátor másodrendű közelítése az eddigiek alapján

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty} \frac{A_n^2 A_k^2}{\hbar\omega(n-k)} \left(\frac{D_1}{\beta^2}\vartheta(n,k,3) + \frac{D_2}{\beta^2\sqrt{\beta}}\vartheta(n,k,4) \right)^2 .$$

Mivel az összeg minden tagjában megjelenik a Kronecker-deltát tartalmazó ϑ, valójában csak véges összeggel van dolgunk, nyolc tag, amelyekre $0 < n-k \leq 4$, kivételével mindegyik eltűnik.

Így a másodrendű járulék

$$E_n^{(2)} = -\frac{15}{4}\frac{D_1^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 \left(n^2+n+\frac{11}{30}\right) - \frac{D_2^2}{8m\omega^2}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 (34n^3+51n^2+59n+21),$$

melyről megjegyezzük, hogy az irodalomban megtalálható képletekkel nem egyezik, azok az itt szereplő formulának csak a harmadfokhoz tartozó tagját tartalmazzák.

Az itt bemutatott eljárás elvben tetszőleges rendig folytatható, a számítások elvégzése azonban egyre nagyobb nehézségekbe ütközik. Példaként álljon itt a sajátérték harmadrendű korrekciójára kapott formula:

$$E_n^{(3)} = -E_n^{(1)}\eta_{nn} + \sum_{k=0}^{\infty}\eta_{nk}H'_{nk} =$$

$$= -\frac{H'_{nn}}{2}\sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty}\frac{H'^2_{nk}}{(E_n-E_k)^2} + \sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty}\sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty}\frac{H'_{nm}H'_{mk}H'_{nk}}{(E_n-E_k)(E_n-E_m)}$$

Ennek kiszámítása a tárgyalt anharmonikus oszcillátornál még számítógéppel is nehéz. Megjegyzendő ugyanakkor, hogy ha a perturbáció csak harmadfokú, azaz a D_2 együttható 0, akkor a sajátértékek ezen korrekciója is 0. Ugyanis a képletben szereplő első összeg előtt a perturbációs operátor mátrixának diagonális elemei állnak, melyek ebben az esetben mind nullák, a második összegben pedig az n, m, k indexek közül legalább kettő azonos paritású, így valamelyik tényező itt is mindig nulla. Tehát míg a harmadfokú tag első közelítésben nem ad járulékot, addig a negyedfokú tag harmadrendben teszi ugyanezt.

Összefoglalás:

megismerkedtem a kvantummechanikai perturbációszámítás módszerével. Ennek keretében levezettem az első- és másodrendű közelítő formulákat, melyeket egy anharmonikus oszcillátor energiaszintjeire alkalmaztam. Az irodalomban szereplő eredményt az elsőrendű közelítésről verifikáltam, a másodrendről szóló hibás közlést kijavítottam.

References

[1] Landau–Lifsic, *Elméleti Fizika III., Kvantummechanika*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1978.

[2] Marx György, *Kvantummechanika*, Műszaki könyvkiadó, 1971.

[3] Nagy Károly, *Kvantummechanika*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.