Perturbációszámítás a kvantummechanikában

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

2006. június 10.

Kivonat

A dolgozat célja a kvantummechanikában használt perturbációszámítás általános elveinek bemutatása, és egy konkrét példára való alkalmazása. Ennek keretében meghatározzuk az anharmonikus oszcillátor energiaszintjeinek első– és másodrendű korrekcióját, mely utóbbiról kiderül, hogy az irodalomban szereplő kifejezés mellett további járulékot is ad.

1 Bevezetés

A Schrödinger-egyenlet alakja

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

ahol $\psi \in L^2(\mathbb{R},\mathbb{C}) \cap C^\infty(\mathbb{R},\mathbb{C})$ a vizsgált részecske- vagy fizikai rendszer hullámfüggvénye; $\mathbf{H}$ a részecske Hamilton-operátora, $\mathbf{H}$ önadjungált operátor az $L^2(\mathbb{R},\mathbb{C})$ Hilbert-téren, valamint $E \in \mathbb{R}$ a részecske energiája. Részecske megtalálási valószínűségét meghatározó ψ függvényre a $||\psi||^2 = 1$ normálási feltétel teljesülését követeljük meg. Az $L^2(\mathbb{R},\mathbb{C})$ Hilbert-teret mindig a megszokott skaláris szorzással tekintjük. A Hamilton operátort általában a

$$(\mathbf{H}\psi)(x) = \left(-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi(x) + V(x)\psi(x)$$

alakban írhatjuk fel, ahol az első tag a részecske mozgási energiáját, a második tag a helytől függő potenciális energiát reprezentálja. A $\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34}$Js a Planck-állandó és $m \in \mathbb{R}^+$ a részecske tömege.

A Schrödinger-egyenlet megoldása a kvantummechanika alkalmazása során felmerülő egyik legfontosabb feladat. Az egzakt megoldások meghatározása azonban viszonylag kevés esetben lehetséges. Legtöbbször a Hamilton-operátor túl bonyolult ahhoz, hogy ezt megtehessük. Azonban bizonyos esetekben felbontható két olyan operátor összegére, melyek közül az egyik feladatát egzaktul meg tudjuk oldani, a másik tag járuléka pedig elegendően kicsiny ahhoz, hogy a ,,megfelelő" pontosságú közelítő számításokat végezzünk. A módszer speciális esete, amikor a perturbációs operátor időben állandó, figyelmünket a továbbiakban erre korlátozzuk. A Hamilton-operátort tehát $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'$ alakban írjuk fel, ahol $\mathbf{H}_0$ sajátértékfeladatának megoldását ismerjük, $\mathbf{H}'$ pedig a perturbációs tag, melyet az eljárás során a $\alpha\mathbf{H}'$ operátorral helyettesítünk, ahol α a $(0,1)$ intervallumba eső paraméter. A $\mathbf{H}_0+\alpha\mathbf{H}'$ operátor sajátértékeit és sajátvektorait α hatványai szerint haladó sorként állítjuk elő, az eljárás végén pedig α helyére 1-t helyettesítve kapjuk a keresett megoldásokat.

2 Nem elfajult állapotok elsőrendű perturbációja

2.1 Az elsőrendű járulék levezetése általános esetben

A feladat tehát a

$$\mathbf{H}\psi_n = \lambda_n \psi_n \tag{1}$$

sajátértékegyenlet közelítő megoldása, ahol

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

a $\mathbf{H}_0$ operátor sajátértékei egyszeresek, továbbá ismerjük a

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

egyenlet megoldásait. Végezzük el az $\alpha\mathbf{H}' \to \mathbf{H}'$ helyettesítést, és írjuk be a

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

sorfejtéseket az (1) egyenletbe.

$$(\mathbf{H}_0 + \alpha\mathbf{H}')\left(\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k \psi_n^{(k)}\right) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k E_n^{(k)}\right)\left(\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k \psi_n^{(k)}\right) \tag{2}$$

Mivel α folytonosan változó paraméter, a megfelelő hatványainak együtthatói a két oldalon megegyeznek. Az így kapott egyenletekből kell meghatározni egymás után a megfelelő rendű sajátértékeket és sajátfüggvényeket. A nulladrendre adódó egyenlet

$$\mathbf{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)},$$

mely alapján $\psi_n^{(0)} = \varphi_n$, $E_n^{(0)} = E_n$ választható. Az elsőrendből származó egyenlet

$$\mathbf{H}_0\psi_n^{(1)} + \mathbf{H}'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}. \tag{3}$$

Ennek megoldásához felhasználjuk, hogy $\mathbf{H}_0$ sajátfüggvényei teljes ortonormált rendszert alkotnak, így felírhatjuk a $\psi_n^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}\varphi_k$ sorfejtés. Ezt a (3) egyenletbe helyettesítve

$$\sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}\mathbf{H}_0\varphi_k + \mathbf{H}'\varphi_k = E_n \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}\varphi_k + E_n^{(1)}\varphi_n \tag{4}$$

adódik. Felhasználva, hogy $\mathbf{H}_0\varphi_k = E_k\varphi_k$, a (4) egyenletet a φ_m függvénnyel skalárisan szorozva

$$\sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk}E_k \langle \varphi_m \mid \varphi_k\rangle + \langle \varphi_m \mid \mathbf{H}'\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk} \langle \varphi_m \mid \varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \langle \varphi_m \mid \varphi_n\rangle$$

adódik. Bevezetve a $H'_{mn} = \langle \varphi_m \mid \mathbf{H}'\varphi_n \rangle$ jelölést és felhasználva a φ_n függvények ortonormáltságát az előző egyenlet

$$H'_{mn} = E_n^{(1)}\delta_{mn} + \varrho_{nm}\left(E_n - E_m\right) \tag{5}$$

alakban írható. Ebből a sajátérték elsőrendű korrekciójára $m = n$ választással $E_n^{(1)} = H'_{nn}$ adódik. Az $m \neq n$ esetben az együtthatókra kapjuk, hogy

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

Már csak az ϱ_{nn} együttható ismeretlen, ezt ψ_n normálási feltételéből határozhatjuk meg: megköveteljük, hogy a sorfejtéssel adott ψ_n-re α minden rendjében $||\psi_n|| = 1$ teljesüljön. Mivel nulladrendben már normált, írjuk fel normája négyzetét első rendig.

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

A $||\psi_n||^2 = 1$ normálási 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 most nullának választjuk. Ezzel meghatároztuk a sajátértékek és a sajátfüggvények elsőrendű közelítését.

2.2 Az anharmonikus oszcillátor elsőrendű közelítése

Mivel tisztán harmonikus rezgés az alkalmazások során nagyon ritkán valósul meg, például a rugó nem tökéletes rugalmassága miatt, a valóság pontosabb leírását kapjuk, ha a

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

operátort kiegészítjük a

$$\mathbf{H}' = D_1x^3 + D_2x^4 \qquad D_1, D_2 \in \mathbb{R}$$

taggal, és ezekre alkalmazzuk az előző részben ismertetett módszert. A

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

egyenlet megoldásai jelen esetben

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

illetve

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

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

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

$\omega = \sqrt{\dfrac{D}{m}}$ a szögsebesség, valamint $\beta = \dfrac{m\omega}{\hbar}$. Láttuk, hogy a sajátérték elsőrendű tagjának és a sorfejtési együtthatóknak a meghatározásához ki kell számolni a perturbációs operátor mátrixának H'_{mn} elemeit. Ez egy kis előkészítést igényel. Vezessük be a következő jelölést.

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

Levezetünk egy rekurziós formulát a ϑ függvényre $n,m \geq 1$ és $k \geq 2$ esetén

$$\begin{aligned}\vartheta(n,m,k) = &\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) x^k dx = \\ &= -\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(-2xe^{-x^2}\right)\left(H_n(x)H_m(x)x^{k-1}\right)dx,\end{aligned}$$

teljesül. Parciálisan integrálva, mivel e^{-x^2} gyorsan csökkenő

$$\begin{aligned}&\vartheta(n,m,k) = \\ &= \frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\left(H'_n(x)H_m(x)x^{k-1} + H_n(x)H'_m(x)x^{k-1} + (k-1)H_n(x)H_m(x)x^{k-2}\right)dx\end{aligned}$$

adódik. 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 nyilvánvaló, hogy

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

Ezek alapján egymás után kiszámíthatók a $\vartheta(n,m,2)$, $\vartheta(n,m,3)$ és $\vartheta(n,m,4)$ mennyiségek. Mivel csak az utóbbi kettőre lesz szükségünk, most csak ezeket közöljük.

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

Ezek ismeretében már lehetséges a H'_{mn} mátrixelemek kiszámítása.

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

A sajátfüggvényeket beírva és az $y = \sqrt{\beta} x$ változócserét elvégezve adódik, hogy

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

Ez alapján a sajátérték elsőrendű közelítése

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

Vegyük észre, hogy a harmadfokú tag elsőrendben nem ad járulékot!

3 Nem elfajult állapotok másodrendű perturbációja

3.1 A másodrendű járulék levezetése általános esetben

Nézzük most a másodrendű közelítést. A $\psi_n^{(2)}$ függvényt is sorbafejtjük a φ_k rendszer szerint $\psi_n^{(2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \eta_{nk} \varphi_k$. Az (1) egyenletben α^2 együtthatóit egyenlővé téve és a $\psi_n^{(2)}$ sorfejtését beírva

$$\sum_{k=0}^{\infty} \eta_{nk} \mathbf{H}_0 \varphi_k + \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk} \mathbf{H}' \varphi_k = E_n \sum_{k=0}^{\infty} \eta_{nk} \varphi_k + E_n^{(1)} \sum_{k=0}^{\infty} \varrho_{nk} \varphi_k + E_n^{(2)} \varphi_n$$

adódik. Átrendezve és skalárszorozva a φ_m függvénnyel az előző egyenletet 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.

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

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 ismeretlen η_{nn} együtthatót ismét a normálási feltételből határozzuk meg. A normát másodrendig felírva

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

adódik. Így a $||\psi_n||^2 = 1$ normálási feltétel a

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

egyenletre redukálódik. A $\psi_n^{(1)}$ és $\psi_n^{(2)}$ függvényekre vonatkozó sorfejtést behelyettesítve kapjuk, hogy

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

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

3.2 Az anharmonikus oszcillátor másodrendű közelítése

Az energiasajátértékek másodrendű korrekciójához, már minden a rendelkezésünkre áll, „csupán" az

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

összegzést kell elvégezni. Mivel az összeg minden tagjában megjelenik ϑ, valójában csak véges összeggel van dolgunk, ugyanis nyolc tag, amelyekre $0 < |n-k| \leq 4$, kivételével mindegyik eltűnik. A behelyettesítések és a megmaradó tagok összegzése után az

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

másodrendű járulékot kapjuk. Megjegyezzük, hogy az irodalomban [1, 2, 3] megtalálható képletek hibásak, az itt szereplőnek csak a harmadfokhoz tartozó tagját tartalmazzák.

4 Megjegyzés a magasabbrendű perturbációkról

Az első két rendbeli közelízés kiszámításához használt módszer tovább alkalmazható tetszőleges rendű korrekció meghatározására, azonban mind a levezetés, mind az eredményül kapott képlet bonyolultsága gyorsan növekszik. Erre való tekintettel a nem elfajult állapotok magasabb rendű perturbációjáról most csak sajátértékek harmadrendű közelítésére kapott formulát közöljük.

$$\begin{aligned} E_n^{(3)} &= -E_n^{(1)}\eta_{nn} + \sum_{k=0}^{\infty} \eta_{nk} H'_{nk} = \\ &= -\frac{H'_{nn}}{2} \sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty} \frac{|H'_{nk}|^2}{(E_n - E_k)^2} + \sum_{\substack{k=0\\k\neq n}}^{\infty} \sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty} \frac{H'_{nm}H'_{mk}H'_{nk}}{(E_n - E_k)(E_n - E_m)} \end{aligned}$$

Ezen képlet nehéz kezelhetőségét illusztrálja, hogy a példaként tárgyalt anharmonikus oszcillátor adatainak behelyettesítése után az összegek kiszámítása még számítógéppel is csak nagy nehézségek után végezhető el. Ha azonban 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. A dolgozatot azzal a megjegyzéssel zárom tehát, hogy míg a harmadfokú tag első közelítésben nem ad járulékot, addig a negyedfokú tag harmadrendben teszi ugyanezt.

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.