Curs 12

Teoria perturbațiilor

Cele mai multe probleme nu pot fi rezolvate exact și din cauza asta se caută metode care permit găsirea unei aprox. ptr fct de undă.

Notăm cu H - Hamiltonianul sistemului.

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$$

În teoria perturbațiilor construim perturbații fct de undă și energiile asociate.

$$H = H_0 + H_p$$

H_0 - reprezintă Hamiltonianul ptr care cunoaștem fct de undă asociate și energiile.

H_p - reprezintă perturbația (este mic în comparație cu H_0)

$H_p = \lambda \cdot W$ $\quad$ λ - parametru adimensional, $\lambda \ll 1$.

Ec. Schrödinger:

$$\boxed{(H_0 + \lambda \cdot W)|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle}$$

Teoria perturbațiilor ptr sisteme cu stări nedegenerate

Ne limităm la cazul când H_0 are un spectru nedegenerat.

Notăm $E_n^{(0)}$ - valori energiilor libere $\Big\}$ presupuse a
$|\phi_n\rangle$ - fct proprii ale lui H_0 $\Big\}$ fi cunoscute.

$$\boxed{H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle}$$

- ecuația Schrödinger poate fi rezolvată exact!

Teoria perturbațiilor presupune că valorile proprii E_n și funcțiile proprii $|\Psi_n\rangle$, care dorim să le evaluăm pot fi dezvoltate în serie de puteri ale lui λ

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \cdot E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|\Psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \underbrace{|\Psi_n^{(1)}\rangle}_{\text{corecția de ordinul I}} + \lambda^2 \cdot \underbrace{|\Psi_n^{(2)}\rangle}_{\text{corecția de ordinul II}} + \dots$$

$$(H_0 + \lambda \cdot W)\left(|\phi_n\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \cdot |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots\right) =$$

$$= \left(E_n^{(0)} + \lambda \cdot E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\right)\left(|\phi_n\rangle + \lambda|\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \cdot |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots\right)$$

Rescriem ec. generală și identificăm puterile lui λ.

→ ordinul λ^0:

$$H_0 \cdot |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} \cdot |\phi_n\rangle$$

→ ordinul λ^1:

$$H_0 \cdot |\Psi_n^{(1)}\rangle + W \cdot |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} \cdot |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \cdot |\phi_n\rangle$$

→ ordin λ^2:

$$H_0 \cdot |\Psi_n^{(2)}\rangle + W \cdot |\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle$$

Dorim să evaluăm $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ..., $|\Psi_n^{(1)}\rangle$, $|\Psi_n^{(2)}\rangle$, ...

$|\Psi_n\rangle$ și $|\phi_n\rangle$.

În teoria perturbațiilor se presupune că $|\Psi_n\rangle$ și $|\phi_n\rangle$ sunt apropiate și

$$\langle \phi_n | \Psi_n \rangle = 1. \quad \text{și}$$

$$\langle \phi_n | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \Psi_n^{(2)} \rangle = \dots = 0.$$

$$\langle\phi_n|\cdot\Big|\quad H_0\cdot|\psi_n^{(1)}\rangle + W\cdot|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\cdot|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\cdot|\phi_n\rangle$$

$$\langle\phi_n|W|\phi_n\rangle = E_n^{(1)}\cdot\underbrace{\langle\phi_n|\phi_n\rangle}_{=1}$$

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle\phi_n|W|\phi_n\rangle} \Rightarrow \boxed{E_n = E_n^{(0)} + \lambda\cdot\langle\phi_n|W|\phi_n\rangle}$$

Ptr găsirea lui $|\psi_n^{(1)}\rangle$ ne folosim de relația de completitudine a stărilor $|\phi_n\rangle$.

$$\sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m| = \mathbb{1}.$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \mathbb{1}\cdot|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$= \sum_{m\neq n} \langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle\cdot|\phi_m\rangle.$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle\cdot|\phi_m\rangle$$

$$\overset{m\neq n}{\langle\phi_m|}\quad H_0\cdot|\psi_n^{(1)}\rangle + W\cdot|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\cdot|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\cdot|\phi_n\rangle$$

$$\langle\phi_m|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_m|W|\phi_n\rangle = \langle\phi_m|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_m|E_n^{(1)}|\phi_n\rangle$$

$$E_m^{(0)}\underline{\langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle} + \langle\phi_m|W|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}\underline{\langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle} + E_n^{(1)}\cdot\underbrace{\langle\phi_m|\phi_n\rangle}_{=0\ (m\neq n)}$$

$$\langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle\cdot\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) = \langle\phi_m|W|\phi_n\rangle$$

$$\langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\phi_m|W|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad m\neq n$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle\phi_m|W|\phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\cdot|\phi_m\rangle$$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m\neq n} \frac{\langle \phi_m | w | \phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot |\phi_m\rangle$$

Corecția de ordinul I pentru funcția de undă și energie.

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{\langle \phi_m | H_p | \phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot |\phi_m\rangle + \dots}$$

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | H_p | \phi_n\rangle + \dots} \qquad H_p = \lambda \cdot W.$$

Corecția de ordinul II. $\Rightarrow$ det. $E_n^{(2)}$ și $|\psi_n^{(2)}\rangle, \dots$

$$\langle\phi_n| \quad H_0 \cdot |\psi_n^{(2)}\rangle + W \cdot |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle$$

$$\langle \phi_n | H_0 | \psi_n^{(2)}\rangle + \langle \phi_n | w | \psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \phi_n | \psi_n^{(2)}\rangle}_{0} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \phi_n | \psi_n^{(1)}\rangle}_{0} + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \phi_n | \phi_n\rangle}_{1}$$

$$E_n^{(0)} \underbrace{\langle \phi_n | \psi_n^{(2)}\rangle}_{0} + \langle \phi_n | w | \psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(2)}$$

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | w | \psi_n^{(1)}\rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{n\neq m} \frac{\langle \phi_m | H_p | \phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \cdot \langle \phi_n | H_p | \phi_m\rangle$$

In ordinul II

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | H_p | \phi_n\rangle + \sum_{n\neq m} \frac{|\langle \phi_m | H_p | \phi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots}$$

În continuare folosind același procedeu se pot evalua corecțiile la energie $E_n^{(3)}, \ldots$ în ordin superior a teoriei perturbațiilor sau corecțiile la fct de undă $|\psi_n^{(2)}\rangle, \ldots$

Exemple:

Oscilator armonic plasat într-un câmp electric

O particulă de masă m și sarcină q se mișcă într-un potențial armonic unidimensional $V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ și se găsește într-un câmp electric extern cu intensitatea E.

a) Să se găsească valorile exacte ale energiilor

b) Folosind teoria perturbațiilor să se determine corecțiile energetice până în ordinul II.

a) Rezolvarea exactă.

$$F = q \cdot E \quad \Rightarrow \quad V(x) = -\int_{\infty}^{x} F \cdot dx = qE \cdot x.$$

$V(x) = q \cdot E \cdot x$ - reprezintă potențialul generat de un câmp electric extern.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \partial_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + qEx$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x^2 + \frac{2qE \cdot x}{m\omega^2} \right)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x^2 + \frac{2qE \cdot x}{m\omega^2} + \frac{q^2E^2}{m^2\omega^4} - \frac{q^2E^2}{m^2\omega^4} \right)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x + \frac{qE}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{q^2E^2}{m\omega^2}.$$

Facem schimbarea de variabilă $y = X + \frac{qE}{m\omega^2}$

$$\partial_x = \partial_y$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_y^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 y^2 - \frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{q^2E^2}{2m\omega^2}}$$

- spectrul exact ptr oscilatorul armonic în câmp electric extern

b) Rezolvarea perturbativă a oscilatorului în câmp electric ext.

În teoria perturbațiilor:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle\phi_n|H_p|\phi_n\rangle + \sum_{n\neq m}\frac{|\langle\phi_m|H_p|\phi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \ldots$$

Ptr oscilatorul armonic $|\phi_n\rangle$ sunt $|n\rangle$.

$$H_p = q\cdot E\cdot X$$

$$\boxed{\begin{aligned} X &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,(a + a^+) \\ a|n\rangle &= \sqrt{n}\,|n-1\rangle \\ a^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \end{aligned}}$$

$$E_n^{(1)} = \langle n|qE\hat{X}|n\rangle = qE\cdot\langle n|\hat{X}|n\rangle = 0 \quad (\text{veti cursul } 8)$$

$$E_n^{(2)} = q^2E^2\sum_{n\neq m}\frac{|\langle m|\hat{X}|n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\hat{X}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,(a + a^+)|n\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\cdot\left(\sqrt{n}\,|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle\right)$$

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{nr. cuantic}}}{\langle m | X | n \rangle} = \sqrt{\frac{\hbar}{\underset{\substack{\uparrow \\ \text{masă}}}{2m}\omega}} \cdot \left\{ \sqrt{n} \cdot \underset{\substack{\Uparrow \\ m = n-1}}{\langle m | n-1 \rangle} + \sqrt{n+1} \, \underset{\substack{\Uparrow \\ m = n+1}}{\langle m | n+1 \rangle} \right\}.$$

$$E_n^{(2)} = g^2 \cdot E^2 \cdot \left\{ \frac{|\langle n-1 | \hat{x} | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} + \frac{|\langle n+1 | \hat{x} | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} \right\}.$$

$$|\langle n-1 | \hat{x} | n \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot n$$

$$|\langle n+1 | \hat{x} | n \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot (n+1)$$

$$E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\left(n - 1 + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega.$$

$$E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)} = -\hbar\omega$$

$$E_n^{(2)} = g^2 E^2 \cdot \left\{ \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot n \cdot \frac{1}{\hbar\omega} + \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \frac{(n+1)}{(-\hbar\omega)} \right\}$$

$$= -\frac{g^2 E^2 \cancel{\hbar}}{2m \cancel{\hbar} \omega^2} = -\frac{g^2 E^2}{2m\omega^2}.$$

În ordinul II al teoriei perturbațiilor:

$$\boxed{E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{g^2 E^2}{2m\omega^2}}$$

Teoria perturbațiilor ptr sisteme cu stări degenerate

Dorim găsirea aproximativă a spectrului energetic E_n și a stărilor proprii $|\psi_n\rangle$

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$$\boxed{H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{rezolvabil exact}}}{H_0} + H_p} \leftarrow \text{perturbația} \quad ; \quad H_p \ll H_0$$

H_0 - prezintă un spectru energetic degenerat.

$$\boxed{H_0|\phi_{n\alpha}\rangle = E_n^{(0)}|\phi_{n\alpha}\rangle} \qquad \alpha = 1, 2, \dots f$$

f - gradul de degerare a nivelului energetic $E_n^{(0)}$.

α - indexează stările proprii

În ordinul 0 al teoriei perturbațiilor:

$$\boxed{|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha |\phi_{n\alpha}\rangle}$$

Alegem $\{|\phi_{n\alpha}\rangle\}$ un set ortonormat $\langle\phi_{n\alpha}|\phi_{n\beta}\rangle = \delta_{\alpha\beta}$

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$$

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{f}\sum_{\beta=1}^{f} \langle\phi_{n\alpha}|a_\alpha^* \cdot a_\beta|\phi_{n\beta}\rangle$$

$$= \sum_{\alpha,\beta=1}^{f} a_\alpha^* a_\beta \cdot \underbrace{\langle\phi_{n\alpha}|\phi_{n\beta}\rangle}_{\delta_{\alpha\beta}} = \sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha^* \cdot a_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{f} |a_\alpha|^2$$

$$\sum_{\alpha=1}^{f} |a_\alpha|^2 = 1.$$

Dorim determinarea coeficienților a_α și a corecției în ordinul I la energie $E_n^{(1)}$.

$$(H_0 + H_p)|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$$

$$(H_0 + H_p)\cdot\sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha|\phi_{n\alpha}\rangle = E_n\cdot\sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha|\phi_{n\alpha}\rangle$$

$$\sum_{\alpha=1}^{f}\left(H_0|\phi_{n\alpha}\rangle + H_p|\phi_{n\alpha}\rangle\right)\cdot a_\alpha = E_n\sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha|\phi_{n\alpha}\rangle$$

$$\langle\phi_{n\beta}|\quad \sum_{\alpha=1}^{f}\left(E_n^{(0)}|\phi_{n\alpha}\rangle + H_p|\phi_{n\alpha}\rangle\right)\cdot a_\alpha = E_n\sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha|\phi_{n\alpha}\rangle$$

$$\sum_{\alpha=1}^{f}\left(E_n^{(0)}\delta_{\alpha\beta} + \langle\phi_{n\beta}|H_p|\phi_{n\alpha}\rangle\right)a_\alpha = E_n\sum_{\alpha=1}^{f} a_\alpha\cdot\delta_{\alpha\beta}$$

$$a_\beta E_n^{(0)} + \sum_{\alpha=1}^{f}\langle\phi_{n\beta}|H_p|\phi_{n\alpha}\rangle\cdot a_\alpha = E_n\cdot a_\beta.$$

$$a_\beta E_n = a_\beta E_n^{(0)} + \sum_{\alpha=1}^{f}\langle\phi_{n\beta}|H_p|\phi_{n\alpha}\rangle a_\alpha$$

notăm: $E_n^{(1)} = E_n - E_n^{(0)}$

$$\sum_{\alpha=1}^{f}\langle\phi_{n\beta}|H_p|\phi_{n\alpha}\rangle a_\alpha - a_\beta\cdot E_n^{(1)} = 0.$$

$$\boxed{\sum_{\alpha=1}^{f}\left(\langle\phi_{n\beta}|H_p|\phi_{n\alpha}\rangle\cdot a_\alpha - E_n^{(1)}\delta_{\alpha\beta}\right) = 0}$$

reprezintă un sistem omogen ptr găsirea valorii $E_n^{(1)}$
Sistemul are o soluție nenulă $\{a_\alpha\}$ dacă determinantul său este zero

$$H_{p,\beta\alpha} = \langle\phi_{n\beta}|H_p|\phi_{n\alpha}\rangle$$

$$\begin{vmatrix} H_{p,11} - E_n^{(1)} & H_{p,12} & \dots & & H_{p,1f} \\ H_{p,21} & H_{p,22} - E_n^{(1)} & H_{p,23} & \dots & H_{p,2f} \\ \vdots & & & & \\ H_{p,f1} & H_{p,f2} & \dots & H_{p,ff-1} & H_{p,ff} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Ec. reprezintă o ec. polinomială de gradul f care permite găsirea a f -valori $E_n^{(1)}$

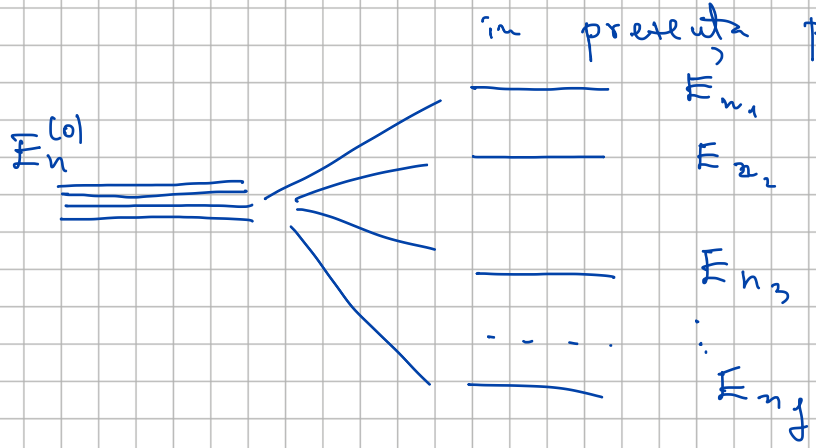
$E_{n\alpha}^{(1)}$ - reprezintă rădăcinile ec. caracteristice.

Corecția în ordinul 1 este:

$$\boxed{E_{n\alpha} = E_n^{(0)} + E_{n\alpha}^{(1)}} \qquad \alpha = 1, 2, \dots f$$

$$\boxed{|\psi_{n\alpha}\rangle = \sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta} \, |\phi_{n\beta}\rangle}$$

În general perturbația introdusă reduce gradul de degenerare a nivelului energetic și duce la o despicare a nivelelor energetic.

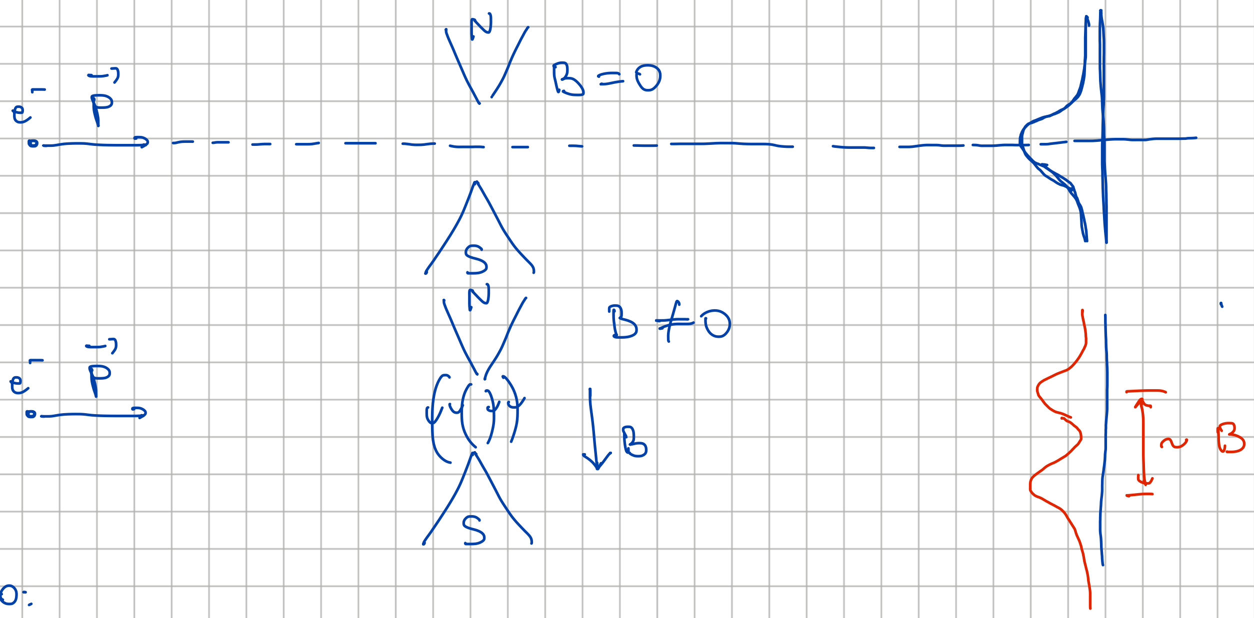


se spune că degenerarea este ridicată.

Interacțiunea Zeeman (interacția dintre un moment magnetic - spinul particulei - și un câmp magnetic extern) poate fi privită ca o perturbație cu deg.

Exemplu

Mișcarea unui e^- în câmp magnetic și interacția dintre momentul de spin $\vec{S}$ și câmpul magnetic $\vec{B}$.



B = 0:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$ - energia mișcare

În prezența câmpului magnetic $B \neq 0$, spinul e^- interacț. sub formă de int. Zeeman cu câmpul magnetic

$$H_p = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{B}.$$

$s = \frac{1}{2}$ ptr e^-.

$m_s = \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$.

spinul are 2 stări degenerate $|\underbrace{\tfrac{1}{2}}_{s}, \underbrace{\tfrac{1}{2}}_{m_s}\rangle$, $|\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle$

ptr $B \parallel Oz$:

$$H_{p,11} = \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | g \mu m B | \tfrac{1}{2} \; \tfrac{1}{2} \rangle = \tfrac{1}{2} g \mu_B B$$

$$H_{p,12} = \langle \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} | g \mu m B | \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2} \rangle = 0.$$

$$H_{p,21} = 0$$

$$H_{p,22} = -\tfrac{1}{2} g \mu_B \cdot B$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} g\mu_B B - E_n^{(1)} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} g\mu_B B - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

$$\left(\frac{1}{2} g\mu_B B - E_n^{(1)}\right)\left(-\frac{1}{2} g\mu_B B - E_n^{(1)}\right) = 0$$

$$E_{n,1}^{(1)} = \frac{1}{2} g\mu_B B$$

$$E_{n,2}^{(1)} = -\frac{1}{2} g\mu_B \cdot B$$

Interacția dintre câmpul magnetic și spin duce la o despicare a energiilor.