

Προβεχθιστικές μέθοδοι

Μέχρι τώρα εξετάσαμε απλά φυσικά συστήματα, για τα οποία η εξ. Schr. μπορεί να λυθεί ακριβώς. Δυστυχώς αυτό μπορεί να γίνει σε πολύ λίγες περιπτώσεις. Έτσι χρειάζονται μέθοδοι που μπορούν να δώσουν προβεχθιστικές λύσεις για την ενέργεια και τις κυματοσυναρτήσεις που εμφανίζονται στην εξίσωση του Schrödinger.

1. Θεωρία Παταράχων

Είδαμε ότι η

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi \quad (1)$$

μπορεί να γραφτεί σαν

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (2)$$

$$\text{με } \hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \quad (3)$$

Η θεωρία διαταραχών μπορεί να γράφεται
 έτσι η $\hat{H}$ μπορεί να γραφτεί

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (4)$$

όπου το $\hat{H}_1$ είναι μικρό σε σύγκριση με το $\hat{H}_0$.

• Υποθέτουμε ότι γνωρίζουμε τις ιδιοσυναρτήσεις
 και τις ιδιοτιμές της

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad (5) \text{ αδιατάραχτη εξ. Schr.}$$

$\hat{H}_0 \equiv$ αδιατάραχτη Hamiltonian, $\hat{H}_1 \equiv$ διαταραχή

(Η $\hat{H}$ εδώ υποθέτουμε ότι είναι ανεξάρτητη χρόνου)

• Το αποτέλεσμα της διαταραχής στην $\hat{H}$
 είναι να αλλάξουν κατά μικρά ποσά η ενέργειες
 και οι συναρτήσεις

$$\begin{array}{ll} \psi_0 \xrightarrow{\hat{H}_1} \psi_0 + \phi & \psi_0 \equiv \psi_k \\ E_0 \xrightarrow{\hat{H}_1} E_0 + \epsilon & E_0 \equiv E_k \end{array} \quad (6)$$

$$(5), (6) \quad (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)(\psi_0 + \phi) = (E_0 + \epsilon)(\psi_0 + \phi) \quad (7)$$

επειδή $\hat{H}_1, \phi$, ε μικρά, σε πρώτη προσέγγιση:

$$\hat{H}_0 \cancel{\psi_0} + \hat{H}_0 \phi + \hat{H}_1 \psi_0 + \hat{H}_1 \cancel{\phi} = E_0 \cancel{\psi_0} + E_0 \phi + \epsilon \psi_0 + \epsilon \cancel{\phi}$$

$$\hat{H}_0 \phi + \hat{H}_1 \psi_0 = E_0 \phi + \epsilon \psi_0 \quad (8)$$

αλλά ψ_n πλήρες σύστημα, έτσι

$$\phi = \sum c_n \psi_n \quad (9)$$

$$\begin{aligned} (8), (9) \quad \hat{H}_0 \sum_n c_n \psi_n + \hat{H}_1 \psi_k &= E_k \sum_n c_n \psi_n + \epsilon \psi_k \\ \text{και } \int \psi_m^* & \quad \int \psi_m^* \hat{H}_1 \psi_k dV \\ &= c_m E_k + \epsilon \delta_{mk} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{Για } m=k \quad \epsilon = \int \psi_k^* \hat{H}_1 \psi_k dV \quad (11)$$

$$\text{ή με συμβολισμό Dirac: } \int \psi_n^* \hat{A} \psi_m dV \equiv \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle$$

$$\epsilon = \langle \psi_k | \hat{H}_1 | \psi_k \rangle \quad (12) \quad \left\| \begin{array}{l} \text{μεταβολή} \\ \text{στην} \\ \text{ενέργεια} \end{array} \right.$$

Για $m \neq k$

$$c_m = - \frac{\langle \psi_m | \hat{H}_1 | \psi_k \rangle}{E_m - E_k} \quad (13) \quad \left\| \right.$$

Σε ποιά προβλήματα η θεωρία διαταρα-
χών 1^{ης} τάξης δίνει μηδέν, η αργά δεν
είναι καλή. Τότε χρησιμοποιούμε την (13)
για να υπολογίσουμε τους συντελεστές στην (9),
τους οποίους χρησιμοποιούμε στην (4) χωρίς
να αγνοούμε το γινόμενο μικρών ποσοτήτων.

$$\rightarrow E = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (14)$$

(άδωκη)

- Πρόβλημα αν $E_n = E_0$ στην (13) ή $E_n = E_0$
στην (14).
 - Παράδειγμα: Θα υπολογίσουμε την αλλαγή
στην ενέργεια σωματιδίου που βρίσκεται στη
θεμελιώδη κατάσταση αρμονική ταλαντωτή,
που προκύπτει από ένα πρόσθετο όρο, Ax^4
- $$V(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2 + A x^4 \quad (15)$$

$$\rightarrow \hat{H}_1 = A x^4 \quad (16)$$

$$\rightarrow \epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) A x^4 \psi_0(x) dx \quad (17)$$

όπου

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha x^2/2) \quad , \quad \alpha^2 = \frac{m\kappa}{\hbar^2}$$

$$\rightarrow \epsilon = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} A \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} A \frac{1}{\alpha^{5/2}} \int_{-\infty}^{\infty} y^4 e^{-y^2} dy$$

$$\left. \vphantom{\int_{-\infty}^{\infty} y^4 e^{-y^2} dy} \right\} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$$

$$= \frac{3}{4} \frac{A}{\alpha^2} = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2 A}{m\kappa} = \frac{3}{4} A \frac{\hbar^2 \omega^2}{\kappa^2} \quad (18)$$

$$\rightarrow E_0' = E_0 + \epsilon = \frac{\hbar\omega}{2} \left(1 + \frac{3}{2} A \frac{\hbar\omega}{\kappa^2} \right) \quad (19)$$

για A μικρό.

- Σε περίπτωση ευθυγραμμών: δηλ ψ_1, ψ_2 έχουν την ίδια ενέργεια και είναι γύσεις της

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad (20)$$

$$\rightarrow \psi' = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (21) \text{ είναι γύση με την ίδια ενέργεια}$$

Όταν υπάρχει διατάραχή τα c_1, c_2 μεταβάλλονται

να τα διαζέξουμε να ικανοποιούν την E.Sch:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \psi' = E \psi' \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow c_1 E_0 \psi_1 + c_2 E_0 \psi_2 + \hat{H}_1 (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) &= E (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \\ \underbrace{\times \psi_1^* \text{ και } \int_V}_{\times \psi_1^* \text{ και } \int_V} c_1 \{ (E_0 - E) + \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \} + c_2 \{ \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle \} &= 0 \\ \underbrace{\times \psi_2^* \text{ και } \int_V}_{\times \psi_2^* \text{ και } \int_V} c_1 \{ \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \} + c_2 \{ (E_0 - E) + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle \} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \{ (E_0 - E) + \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \} \{ (E_0 - E) + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle \} \\ = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \\ \qquad \qquad \qquad \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle^* \\ = |\langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle|^2 \quad (23) \end{aligned}$$

H (23) έχει δύο λύσεις για το E

Χρονικά εξαρτημένη θεωρία διαταραγών

Εα θεωρήσουμε τώρα τη περίπτωση που η Χαμιλιτονιακή μπορεί πάλι να χωριστεί σε δύο μέρη

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (1)$$

αλλά το $\hat{H}_1$ εξαρτάται αυστηρά από το χρόνο

Έτσι πρέπει να χρησιμοποιήσει η χρονικά εξαρτημένη εξίσωση Schr.:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2)$$

Οι χρονικά ανεξάρτητες ιδιοσυναρτήσεις Ψ_n της αταύρακτης με μόνιμης ανεξάρτητης $\hat{H}_0$ ικανοποιούν πάλι

$$\hat{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (3)$$

και αποτελούν πάλι ένα ορθοκανονικό σύστημα πάλι στο οποίο μπορεί να αναπτυχθεί οποιαδήποτε επιθυμητή συνάρτηση. Έτσι

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (4)$$

$$\rightarrow (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \sum_n c_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (5)$$

Ης βεβαιώσουμε για απρότητα που δύο καταστάσεις ψ_0, ψ_1 με E_0, E_1 . Υποθέτουμε ότι το σωματίδιο για $t=0$ βρίσκεται στην κατώτερη ενεργειακή κατάσταση E_0 . Έχουμε

$$\hat{H}_0 \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = E_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (5), (6) \rightarrow \sum_{n \neq 0} c_n(t) E_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_{n=0} c_n(t) \hat{H}_1 \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \\ = i\hbar \sum_{n \neq 0} \frac{dc_n(t)}{dt} \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} + \sum_{n=0} c_n(t) E_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \times \psi_1^* e^{iE_1 t/\hbar} \text{ και } \int \psi_1^* \psi_0 = 0 \rightarrow c_0(t) \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle e^{i(E_1 - E_0)t/\hbar} \\ + c_1(t) \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle = i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{Γενικά: } \frac{dc_j(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle j | \hat{H}_1 | n \rangle c_n e^{i(E_j - E_n)t/\hbar}$$

(συνέχεια)

(9)

$c_1, (5'), (9)$ είναι αμετέρις, δηλ δεν έχει
 γίνει προσέγγιση. Σημειώνουμε ότι όταν το $\hat{H}_1$
 μηδενίζεται τα c_j είναι σταθερά. Επομένως
 για μικρούς διαταρακτικούς όρους, $d c_j(t)/dt$
 μικρός. Έτσι οδηγούμαστε στη προσέγγιση να
 βάζουμε τις αρχικές τιμές των c_j στις (5'), (9),
 και τα υπολογίζουμε μ' αυτό το τρόπο τη
 χρονική τους εξάρτηση.

π.χ. για τις δύο καταστάσεις: $c_0(0)=1, c_1(0)=0$

$$(8) \quad c_1(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle e^{i(E_1 - E_0)t'/\hbar} dt' \quad (10)$$

- Ης θεωρήσουμε ότι ορατό φως πέφτει σε
 άτομο ($\lambda \sim 1000 \cdot \mu\epsilon\tau\rho\epsilon\delta\omicron\varsigma \alpha\tau\omicron\mu\omicron\upsilon$). Τότε
 το ηλεκτρικό πεδίο είναι σταθερό στη περιοχή
 του ατόμου, και η δυναμική ενέργεια σχηματι-
 ζία με φορτίο q σε πεδίο E στη διεύθυνση x :

$$\hat{H}_1 = q E x \cos \omega t \quad (11)$$

$$(0), (11) \quad c_1(t) = - \frac{q E}{2 \hbar} i \int_0^t \langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle (e^{i \omega t'} + e^{-i \omega t'}) e^{i \omega_0 t'} dt'$$

$$\omega_0 = E_1 - E_0 / \hbar$$

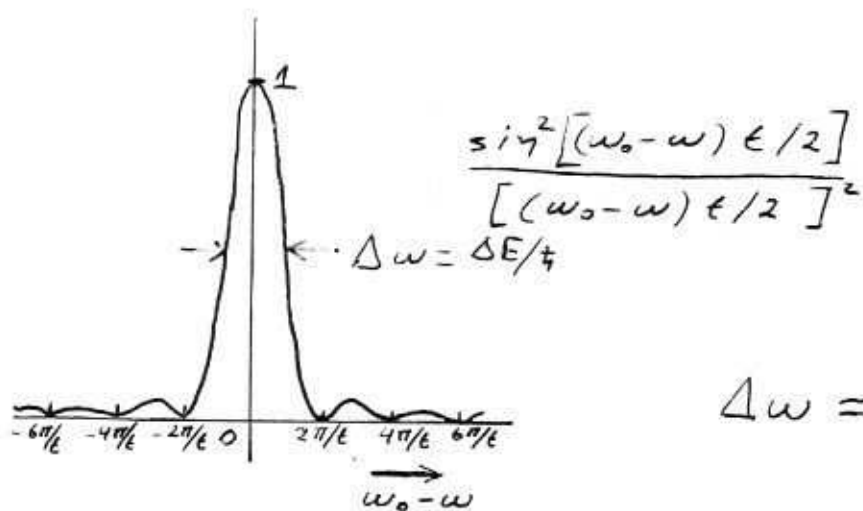
$$= - \frac{q E}{2 \hbar} \langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle \left[\frac{\exp[i(\omega_0 + \omega)t] - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{\exp[i(\omega_0 - \omega)t] - 1}{\omega_0 - \omega} \right] \quad (12)$$

Γιά να υπάρξει αξιοσημείωτη αύξηση της πιθανότητας το σύστημα να βρεθεί στη ενεργειακή κατάσταση E_1 πρέπει ένας από τους παρονομαστές στην (12) να γίνεται πολύ μικρός. Δηλ.

$$\hbar \omega_0 = E_1 - E_2 \simeq \hbar \omega \quad (13)$$

Η πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο στην κατάσταση 1 στο χρόνο t είναι:

$$|c_1(t)|^2 = \frac{q^2 E^2}{4 \hbar^2} |\langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle|^2 t^2 \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{[(\omega_0 - \omega)t/2]^2} \quad (13)$$



$$\Delta\omega = \frac{1}{t} \leadsto \Delta E \cdot t \approx \hbar$$

- Το $\langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle$ ή γενικώς το $\langle \psi_{T\epsilon_j} | x | \psi_{\varphi x} \rangle$ παίρνει σταθερό ρόλο, γιατί αν μηδενίζεται το σωματίδιο μένει στην αρχική κατάσταση ανεξάρτητα από την ένταση του εφαρμοσμένου πεδίου

π.χ. στον αρμονικό ταλαντωτή

$$\langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle \propto \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \neq 0$$

$$\langle \psi_2 | x | \psi_1 \rangle \propto \int_{-\infty}^{\infty} x^2 (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2} dx \neq 0$$

$$\langle \psi_2 | x | \psi_0 \rangle \propto \int_{-\infty}^{\infty} x (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

$\leadsto \Delta n = \pm 1$ ισχύει και γενικά στον ταλαντωτή