Пертурбациона теорија за недегенерисане својствене вредности

Рејли-Шредингеров метод

Може да се реши $\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$

$$\hat{H}\left|\psi_n\right\rangle = E_n\left|\psi_n\right\rangle$$

Не може да се реши егзактно

- Скуп својствених функција $\left\{\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right\}$ узимамо за базу простора стања.
- $\hat{H}^{(0)}$ даје доминантан допринос

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \lambda^3\hat{H}^{(3)} + \dots$$

Тада:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \dots$$

$$\left|\psi_n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \dots$$

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

Основа методе

Поправке првог реда

$\boxed{E_n^{(1)} \quad \hat{H}^{(1)} \quad \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle}$

Поправке другог реда

$\boxed{\hat{H}^{(2)} \quad \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle \quad E_n^{(2)}}$

$$\left[\hat{H}^{(0)}+\lambda\hat{H}^{(1)}+\lambda^2\hat{H}^{(2)}+\ldots\right]\left[\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle+\lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\lambda^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\ldots\right]=$$

$$=\left[E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2 E_n^{(2)}+\ldots\right]\left[\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle+\lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\lambda^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\ldots\right]$$

$$\left[\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right]+\lambda\left[\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right]+$$

$$+\lambda^2\left[\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle\right]+\ldots=0$$

Поправке првог
и другог реда

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$E_n^{(1)}$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\left\langle\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\left\langle E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=\hat{H}_{nn}^{(1)}$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\right|E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle$$

Корекција првог реда за енергију

$$E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}_{nn}^{(1)}-E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(1)}=0$$

$$\boxed{E_n^{(1)}=\hat{H}_{nn}^{(1)}=\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle}$$

$$E_n=E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}=E_n^{(0)}+\lambda\left\langle\psi_n^{(0)}\right|\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\left\langle\psi_k^{(0)}\right|\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-\left\langle\psi_k^{(0)}\right|E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-\left\langle\psi_k^{(0)}\right|E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\left\langle\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\left\langle E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=E_k^{(0)}\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle$$

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=\hat{H}_{kn}^{(1)}$$

Поправка првог реда за таласну функцију

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle$$

$$E_k^{(0)}\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}_{kn}^{(1)}-E_n^{(0)}\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=0$$

$$\left[E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right]\left\langle\psi_k^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}_{kn}^{(1)}=0$$

Знамо све осим $\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle=\sum_j c_{nj}\left|\psi_j^{(0)}\right\rangle$$

$$\left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right]\left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \hat{H}_{kn}^{(1)} = 0$$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_j c_{nj}\left|\psi_j^{(0)}\right\rangle$$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = c_{nn}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \sum_{j\neq n} c_{nj}\left|\psi_j^{(0)}\right\rangle$$

$$\left|\psi_n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle$$

$$\left|\psi_n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda c_{nn}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\sum_{j\neq n} c_{nj}\left|\psi_j^{(0)}\right\rangle = (1+\lambda c_{nn})\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\sum_{j\neq n} c_{nj}\left|\psi_j^{(0)}\right\rangle$$

$$1+\lambda c_{nn} = 1 \qquad c_{nn} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle$$

$$\lambda c_{nn} = 0 \qquad c_{nn} = 0$$

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = 0$$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{j\neq n} c_{nj}\left|\psi_j^{(0)}\right\rangle$$

Поправка првог реда за таласну функцију

$$\left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right]\left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \hat{H}_{kn}^{(1)} = 0$$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{j\neq n} c_{nj} \left|\psi_j^{(0)}\right\rangle$$

$$\left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right]\left\langle \psi_k^{(0)} \right| \left(\sum_{j\neq n} c_{nj} \left|\psi_j^{(0)}\right\rangle \right) + \hat{H}_{kn}^{(1)} = 0$$

$$\left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right]\sum_{j\neq n} c_{nj} \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \psi_j^{(0)} \right\rangle + \hat{H}_{kn}^{(1)} = \left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right]\sum_{j\neq n} c_{nj}\delta_{kj} + \hat{H}_{kn}^{(1)} =$$

$$= \left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right] c_{nk} + \hat{H}_{kn}^{(1)} = 0$$

$$c_{nk} = -\frac{\hat{H}_{kn}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad , \quad k \neq n$$

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k\neq n} c_{nk} \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle = -\sum_{k\neq n} \frac{\hat{H}_{kn}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle$$

Што су енергетски нивои ближи, то више пертурбују одговарајућа стања.

$$\hat{H}^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\hat{H}^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle-E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle-E_n^{(1)}\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle-E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(2)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle$$

$$-\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|E_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle-\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|E_n^{(1)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle-\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|E_n^{(2)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle=0$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(2)}\middle|\psi_n^{(0)}\right\rangle=\hat{H}_{nn}^{(2)}$$

$$E_n^{(2)}$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle=\left\langle\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle=\left\langle E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|E_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle=E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|E_n^{(1)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=E_n^{(1)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle=0$$

Поправка другог реда за енергију

$$E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle+\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}_{nn}^{(2)}-E_n^{(0)}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\psi_n^{(2)}\right\rangle-E_n^{(2)}=0$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\psi_n^{(1)}\right\rangle+\hat{H}_{nn}^{(2)}-E_n^{(2)}=0$$

$$\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\left(-\sum_{k\neq n}\frac{\hat{H}_{kn}^{(1)}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle\right)+\hat{H}_{nn}^{(2)}-E_n^{(2)}=0$$

$$-\sum_{k\neq n}\frac{\hat{H}_{kn}^{(1)}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\left\langle\psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle+\hat{H}_{nn}^{(2)}-E_n^{(2)}=-\sum_{k\neq n}\frac{\hat{H}_{kn}^{(1)}\hat{H}_{nk}^{(1)}}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}+\hat{H}_{nn}^{(2)}-E_n^{(2)}=0$$

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

Однос према варијационој методи

$\left|\psi_0^{(0)}\right\rangle$ Пробна функција

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}$$

$$\varepsilon = \left\langle \phi \middle| \hat{H} \middle| \phi \right\rangle = \left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)}$$

$\left|\psi_0^{(0)}\right\rangle + \lambda \left|\psi_0^{(1)}\right\rangle$ Пробна функција

Добија се енергија са корекцијом другог реда,...

- Ако се за пробну функцију узме стање са неким параметрима, које се изједначава са за неке вредности тих параметара, тада засигурно енергија која се добије варијационом методом није мање тачна од енергије другог реда која се добија помоћу пертурбационе теорије. А може да буде још тачнија...

Анхармонијски осцилатор: корекција за енергију првог реда

$$V=\frac{1}{2}kx^2+cx^4=\frac{1}{2}m\omega^2x^2+cx^4$$

$$\xi=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x \rightarrow \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}$$ је јединица за x

$\hbar\omega$ је јединица за V

$$c=\lambda\frac{m^2\omega^3}{\hbar}$$

$$V=\frac{1}{2}m\omega^2x^2+\lambda\frac{m^2\omega^3}{\hbar}x^4$$

$$\hat{H}^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2,\qquad E_n^{(0)}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\quad n=0,1,2,\ldots$$

$$\varphi_n^{(0)}(x)=\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}H_n(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$\hat{H}'=\hat{H}^{(1)}=\lambda\frac{m^2\omega^3}{\hbar}\hat{X}^4$$

$$\langle n+4|\hat{X}^4|n\rangle=\langle n|\hat{X}^4|n+4\rangle=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}$$

$$\langle n+2|\hat{X}^4|n\rangle=\langle n|\hat{X}^4|n+2\rangle=\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2(2n+3)\sqrt{(n+1)(n+2)}$$

$$\langle n|\hat{X}^4|n\rangle=\frac{3}{2}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right)$$

$$\langle n'|\hat{X}^4|n\rangle=0,\qquad n'\neq n,n\pm2,n\pm4$$

$$E_n^{(1)}=\hat{H}_{nn}^{(1)}=\lambda\frac{m^2\omega^3}{\hbar}\langle n|\hat{X}^4|n\rangle=\lambda\frac{m^2\omega^3}{\hbar}\frac{3}{2}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right)=\frac{3}{2}\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right)\lambda\hbar\omega$$

$$E_n=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\frac{3}{2}\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right)\lambda\hbar\omega,\qquad n=0,1,2,\ldots$$