

HOOFDSTUK V STORINGSREKENING

Storingsrekening is een in eerste benadering goedkopere methode dan variatierekening. Indien de storingsreeks convergeert, is het in principe net zo exact als variatierekening. Hoewel in de praktijk minder algemeen toepasbaar, is het een veel gebruikte methode om op simpele manier een schatting van een bepaald effect te krijgen, en het kan zo ook dienen om snel kwalitatief inzicht te krijgen.

Stel we hebben de oplossingen voor een simpele (benaderde) Hamiltoniaan \hat{H}^0 , die slechts weinig verschilt van de volledige Hamiltoniaan \hat{H} , waarin we geïnteresseerd zijn¹. Het verschil tussen de twee is de storing

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (1)$$

Het systeem met operator \hat{H}^0 is het ongestoorde probleem, waarvoor we de oplossing weten

$$\hat{H}^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0 \quad (2)$$

Je zou kunnen denken aan het geval dat \hat{H}^0 een geïsoleerd molecuul beschrijft, terwijl er een elektrisch veld is aangelegd, zodat \hat{H} het molecuul in het veld beschrijft. \hat{V} is dan de operator voor het elektrisch veld.

<1>

We willen met storingsrekening een waterstof-atoom in een homogeen (zwak) elektrisch veld beschrijven (Stark effect). Geef de uitdrukkingen voor \hat{H} , \hat{H}^0 en \hat{V} .

De essentie van storingsrekening is dat je de correctie ten gevolge van de storing op de energie en de golf functie in (grootte)-ordes kunt onderverdelen. Om de ordes te kunnen herkennen voeren we een dimensieloze parameter λ in die de grootte van de storing aangeeft. We krijgen voor het gestoorde probleem :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

¹Deze \hat{H} hoeft niet noodzakelijkerwijs de echte Hamiltoniaan voor het systeem te zijn; We vinden dan natuurlijk ook geen benadering van het echte antwoord.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^0 + \lambda \hat{V} \\ \Psi &= \Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Als λ naar 0 gaat, gaat de Hamiltoniaan naar de ongestoorde Hamiltoniaan \hat{H}^0 en wordt de oplossing die van het ongestoorde probleem.

Substitutie van (3) in de Schrödinger Vergelijking voor het gestoorde probleem $\hat{H} \Psi = E \Psi$ geeft.

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V}) (\Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots) (\Psi^0 + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (4)$$

Rangschikken we dit naar orde (\equiv machten van λ):

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \Psi^0 + \lambda (\hat{H}^0 \Psi^{(1)} + \hat{V} \Psi^0) + \lambda^2 (\hat{H}^0 \Psi^{(2)} + \hat{V} \Psi^{(1)}) + \dots &= E^0 \Psi^0 + \\ + \lambda (E^0 \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi^0) + \lambda^2 (E^0 \Psi^{(2)} + E^{(1)} \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi^0) + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Vergelijking (5) moet nu opgaan voor elke waarde van λ . Derhalve moeten de termen met gelijke machten van λ links en rechts gelijk zijn. Zo krijgen we door verzamelen van gelijke machten van λ :

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \Psi^0 &= E^0 \Psi^0 \\ \hat{H}^0 \Psi^{(1)} + \hat{V} \Psi^0 &= E^0 \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi^0 \\ \hat{H}^0 \Psi^{(2)} + \hat{V} \Psi^{(1)} &= E^0 \Psi^{(2)} + E^{(1)} \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi^0 \end{aligned} \quad (6)$$

of

$$\begin{aligned} [\hat{H}^0 - E^0] \Psi^0 &= 0 \\ [\hat{H}^0 - E^0] \Psi^{(1)} &= -[\hat{V} - E^{(1)}] \Psi^0 \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (7)$$

<2>

Breid (6) uit tot de termen in λ^3 .
Voeg de derde rij in vergelijking (7) toe.

Uit (7) blijkt dat bij $\Psi^{(1)}$, zonder bezwaar een willekeurige hoeveelheid Ψ^0 opgeteld kan worden. Dit betekent dat $\Psi^{(1)}$, zonder verlies van algemeenheid, orthogonaal op Ψ^0 gekozen mag worden.

<3>

Bewijs bovenstaande bewering.

We kunnen nu (7) gebruiken om de uitdrukkingen voor de correcties op de energie en golffuncties te vinden. Vermenigvuldigen we de tweede¹ rij in (7) links met Ψ^{0*} en integreren we over alle coördinaten, dan vinden we:

$$\langle \Psi^0 | H^0 - E^0 | \Psi^{(1)} \rangle = -\langle \Psi^0 | V - E^{(1)} | \Psi^0 \rangle = -\langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | E^{(1)} | \Psi^0 \rangle \quad (8)$$

Omdat H^0 hermitisch is kunnen we het linker lid schrijven als

$$\langle \Psi^0 | H^0 - E^0 | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | H^0 - E^0 | \Psi^0 \rangle^* = \langle \Psi^{(1)} | E^0 - E^0 | \Psi^0 \rangle^* = 0 \quad (9)$$

zodat, gebruikmakend van het feit dat Ψ^0 genormeerd is

$$E^{(1)} = \langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle \quad (10)$$

De eerste orde correctie op de energie kan verkregen worden als een verwachtingswaarde van de storing met de ongestoorde golffunctie. Het is de respons van de onaangepaste golffunctie op de storing.

Voor de 2^e orde energie-correctie is het nodig om in 1^e orde na te gaan hoe de golffunctie zich aanpast aan de storing, zoals blijkt als we de derde regel in (6) links met Ψ^{0*} vermenigvuldigen en integreren :

$$E^{(2)} = \langle \Psi^0 | V | \Psi^{(1)} \rangle \quad (11)$$

en $\Psi^{(1)}$ verkrijgen we (formeel) uit (7):

$$\Psi^{(1)} = -[\hat{H}^0 - E^0]^{-1} [\hat{V} - E^{(1)}] \Psi^0 \quad (12)$$

<4>

Bewijs (11); Maak gebruik van de hermiticiteit van \hat{H}^0 en de orthogonaliteit van Ψ^0 op de set $\{\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \dots, \dots\}$

¹Uit de eerste rij komt met deze procedure de verwachtingswaarde voor de energie (postulaat 5)

Vergelijking (12) wordt, wanneer de functies worden geëxpandeerd in een set functies (net als bij variatierekening) een lineair stelsel. Een logische keuze is, dat de functies waarin de gezochte correcties uitgedrukt worden, de eigenfuncties van H^0 zijn¹ :

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \Psi_i^0 \quad (13)$$

Een uitdrukking voor de coëfficiënten in (13) volgt dan uit (7) door (13) in te vullen en van links met Ψ_j^0 te vermenigvuldigen en te integreren.

$$\langle \Psi_j^0 | H^0 - E^0 | \sum C_i \Psi_i^0 \rangle = -\langle \Psi_j^0 | V - E^{(1)} | \Psi^0 \rangle \quad (14)$$

Door de orthonormaliteit van de set eigenfuncties van H^0 $\{\Psi^0, \Psi_1^0, \Psi_2^0, \dots, \dots\}$ krijgen we

$$(E_j^0 - E^0) C_j = -\langle \Psi_j^0 | V | \Psi^0 \rangle \quad (15)$$

of

$$C_j = -\frac{\langle \Psi_j^0 | V | \Psi^0 \rangle}{(E_j^0 - E^0)} \quad (16)$$

uit (16) en (13) vinden we nu voor de tweede orde energie:

$$E^{(2)} = -\sum_j \frac{\langle \Psi_j^0 | V | \Psi^0 \rangle^2}{(E_j^0 - E^0)} \quad (17)$$

We zullen deze procedure niet verder voortzetten. Opgemerkt kan nog worden dat voor het berekenen van $E^{(3)}$ kennis van $\Psi^{(1)}$ voldoende is, maar dat voor $E^{(4)}$ de 2^e orde correctie op de golffunctie $\Psi^{(2)}$ bepaald moet worden.

<5>

Probeer zelf de juistheid van (16) en (17) na te gaan

¹Omdat $\Psi^{(1)}$ orthogonaal op Ψ^0 gekozen wordt komt Ψ^0 zelf niet voor in de sommatie.

We kunnen uit (16) en (17) een paar conclusies trekken.

- Als een systeem gestoord wordt zal in eerste instantie de energie lineair met de storing veranderen ($E^{(1)}$), dan de golf functie ook, terwijl de energie hierop kwadratisch reageert.
- Alleen die eigenfuncties zullen in eerste orde bijgemengd worden in de ongestoorde golf functie Ψ^0 , die een matrix-element over de storing hebben, dat ongelijk 0 is (vergelijk overgangsmoment in hfdstk. IX). De mate van bijmenging is evenredig met dit matrix-element, en omgekeerd evenredig met het energie-verschil tussen de uitgangstoestand Ψ^0 en de bij te mengen toestand Ψ_j^0 . (Dit soort redenering wordt ook toegepast bij het opstellen van MO-diagrammen (1^e jaars-college)).
- Storingsrekening vereist dat de storing klein is, omdat anders niet volstaan kan worden met de eerste paar termen in de reeks in (3). Ook is niet zeker of de reeksen bij grotere storing eigenlijk wel convergeren.
- Tenslotte zie je dat storingsrekening volledig faalt, als een Ψ_j^0 gedegenereerd is met Ψ^0 (de noemer in (16) en (17) wordt dan 0).

<6>

Beschouw het waterstof-atoom in een elektrisch veld (Stark effect), (kern op (0,0,0)).

- a. Behandel het elektrisch veld als storing, en bereken de 1^e orde storings-energie voor de grondtoestand. (De storingsoperator is de potentiële energie voor een elektron in een elektrisch veld in de z-richting (eFz)).
- b. Ga na welke atomaire orbitals onder invloed van de storing bijgemengd zullen worden in de 1s-functie.

<7>

Bedenk een manier om de polariseerbaarheid van het waterstof-atoom te bepalen met behulp van storingsrekening.
