บทที่ 7
วิธีหาค่าประมาณเบื้องต้น
(Introduction to Approximation Methods)

บทที่ 7
วิธีหาค่าประมาณเบื้องต้น

วัตถุประสงค์

1. ให้สามารถเลือกระบบควอนตัมที่จะคำนวณโดยวิธีประมาณได้
2. ให้สามารถคำนวณหาค่าประมาณของระบบควอนตัม โดยใช้วิธีเพอร์เทอเบชั่น การปรับค่าตัวแปร
3. ให้สามารถทำแบบฝึกหัดท้ายบทได้

7.1 ทฤษฎีเพอเทอเบชั่นที่ไม่ขึ้นต่อเวลา

(Time Independent Perturbation Theory)

ทฤษฎีเพอเทอเบชั่นซึ่งจะกล่าวถึงในที่นี้จะจำกัดเพียงปัญหาฟังก์ชั่นไอเกนและค่าไอเกนซึ่งไม่ขึ้นต่อเวลาเท่านั้น โดยทั่วไปแล้วทฤษฎีเพอเทอเบชั่นว่าด้วยระบบมาตรฐานซึ่งถูกรบกวนด้วยตัวรบกวนที่มีขนาดเล็ก ไม่ทำให้ค่าต่าง ๆ ในระบบมาตรฐานเปลี่ยนไปมากนัก

7.1.1 ทฤษฎีเพอเทอเบชั่นซึ่งมีค่าไอเกนไม่ซ้ำกัน

(Nondegenerate Perturbation Theory)

สมมติว่ามีปัญหาค่าไอเกน คือ

$$L\psi = \lambda\psi \tag{7-1}$$

ตัวดำเนินการ L อาจจะเป็นเมทริกซ์หรือตัวดำเนินการดิฟเฟอเรนเชียลเชิงเส้นก็ได้ สมมุติว่าเราอาจจะหาค่าไอเกน λ_n ซึ่งเกิดจากฟังก์ชันไอเกน ψ_n **นั่นคือ**

$$L\psi_n = \lambda_n\psi_n \tag{7-2}$$

โดยที่ L มีค่าใกล้ ๆ กับ L_0 ซึ่งมีสมการค่าไอเกน ดังนี้

$$L_0 U_k = \lambda_k^{(0)} U_k \tag{7-3}$$

U_k's เป็นชุดฟังก์ชันไอเกนออร์ทอนอร์มอลที่สมบูรณ์ โดยที่

$$L = L_0 + \alpha L_1 \tag{7-4}$$

$$L_1 \ll L_0 \tag{7-5}$$

และ α เป็นตัวแปรสำหรับการกระจาย ให้

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \alpha\psi_n^{(1)} + \alpha^2\psi_n^{(2)} + \ldots. \tag{7-6}$$

$$\lambda_n = \lambda_n^{(0)} + \alpha\lambda_n^{(1)} + \alpha^2\lambda_n^{(2)} + \ldots \tag{7-7}$$

แทนค่าสมการที่ (7-4), (7-6) และ (7-7) ลงในสมการ (7-2)

$$(L_0+\alpha L_1)(\psi_n^{(0)} + \alpha\,\psi_n^{(1)} + \alpha^2\psi_n^{(2)} + \ldots)$$

$$= (\lambda_n^{(0)} + \alpha\,\lambda_n^{(1)} + \alpha^2\,\lambda_n^{(2)} + \ldots)(\psi_n^{(0)} + \alpha\,\psi_n^{(1)} + \alpha^2\psi_n^{(2)} + \ldots) \tag{7-8}$$

เราอาจจะหาสมการต่าง ๆ อันเกิดจากการเทียบสัมประสิทธิ์ตามกำลังของตัวแปรสำหรับการกระจายได้ ดังนี้

$$\alpha^0 .: \quad L_0\,\psi_n^{(0)} = \lambda_n^{(0)}\,\psi_n^{(0)} \tag{7-9}$$

$$\alpha^1 : \quad L_0\,\psi_n^{(1)} + L_1\,\psi_n^{(0)} = \lambda_n^{(0)}\,\psi_n^{(1)} + \lambda_n^{(1)}\,\psi_n^{(0)} \tag{7-10}$$

$$\alpha^2 : \quad L_0\,\psi_n^{(2)} + L_1\,\psi_n^{(1)} = \lambda_n^{(0)}\,\psi_n^{(2)} + \lambda_n^{(1)}\,\psi_n^{(1)} + \lambda_n^{(2)}\,\psi_n^{(0)} \tag{7-11}$$

$$\ldots \qquad \ldots$$

สมการที่ (7-9) อาจจะหา limit ได้ดังนี้

$$\lim_{\alpha\to 0} L\,\psi_n = \lambda_n\,\psi_n \rightarrow L_0\,\psi_n^{(0)} = \lambda_n^{(0)}\,\psi_n^{(0)} \tag{7-12}$$

n เป็นตัวเลขบอกดัชนี ดังนั้นเมื่อ $n = k$ สมการที่ (7-12) ก็คือสมการที่ (7-3)

ซึ่งหมายถึงว่า

$$\psi_n^{(0)} = U_k = U_n \tag{7-13}$$

สมการที่ (7-10) มี $\psi_n^{(1)}$ และ $\lambda_n^{(1)}$ ซึ่งเราต้องการจะทราบค่า กระจาย $\psi_n^{(1)}$ ลงบนฟังก์ชันมูลฐาน U_i

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{i=1}^{\infty} CiVi \tag{7-14}$$

แทน (7-14) ลงใน (7-10)

$$L_0\sum_i C_i\,U_i + L_1\,\psi_n^{(0)} = \lambda_n^{(0)}\sum_i C_i\,U_i + \lambda_n^{(1)}\,\psi_n^{(0)}$$

$$\therefore \quad \sum_i \lambda_i^{(0)}\,C_i\,U_i + L_1\,\psi_n^{(0)} = \lambda_n^{(0)}\,\sum_i C_i\,U_i + \lambda_n^{(1)}\,\psi_n^{(0)}$$

คูณตลอดด้วย U_j^* แล้วอินทีเกรต ใช้สมการ (7-13) และ (7-3)

$$\sum_i \lambda_i^{(0)}\,C_i < j\,|\,i > + < j\,|L_1|\,n > = \lambda_n^{(0)}\sum_i C_i < j|i > + \lambda_n^{(1)} < j|n >$$

$$\therefore \quad C_j\lambda_j^{(0)} + < j|L_1|n > = \lambda_n^{(0)}\,C_j + \lambda_n^{(1)}\,\delta_{jn} \tag{7-15}$$

ถ้า $j = n$

$$\lambda_n^{(1)} = < n\,|L_1|\,n > \tag{7-16}$$

ถ้า $j \neq n$ $\qquad C_j(\lambda_n^{(0)} - \lambda_j^{(0)}) = \langle j|L_1|n\rangle$

$$C_j = \frac{\langle j|L_1|n\rangle}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_j^{(0)})} \tag{7-17}$$

สมการที่ (7-17) สามารถทำให้เราเขียนสมการที่ (7-14) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i \frac{\langle i|L_1|n\rangle}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} U_i, \quad i \neq n \tag{7-18}$$

สมการที่ (7-16) และ (7-18) เรียกว่าตัวแก้ค่าไอเกน และฟังก์ชันไอเกน ออร์เดอร์ที่หนึ่ง ทำให้เราเขียนค่าไอเกนและฟังก์ชันไอเกนที่แก้ไขแล้วถึงออร์เดอร์ที่หนึ่งได้ ดังนี้

$$\lambda_n = \lambda_n^{(0)} + \alpha\langle n|L_1|n\rangle \tag{7-19}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \alpha\sum_i \frac{\langle i|L_1|n\rangle}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} U_i, \quad i \neq n \tag{7-20}$$

ฟังก์ชันคลื่นในสมการที่ (7-20) ยังไม่ได้นอร์มอลไลซ์ การนอร์มอลไลซ์ทำได้ ดังนี้

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1 \tag{7-21}$$

แทนค่าสมการที่ (7-6) ลงในสมการที่ (7-21)

$$\begin{aligned}\langle\psi_n|\psi_n\rangle &= \langle\psi_n^{(0)} + \alpha\psi_n^{(1)} + \alpha^2\psi_n^{(2)} + \ldots|\psi_n^{(0)} + \alpha\psi_n^{(1)} + \alpha^2\psi_n^{(2)} + \ldots\rangle \\ &= \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \alpha\{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle\} \\ &\quad + \alpha^2\{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\} + \ldots\end{aligned} \tag{7-22}$$

แต่เนื่องจากว่า $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \langle n|n\rangle = 1$ ดังนั้นจากสมการที่ (7-21) และ (7-22)

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 0 \tag{7-23}$$

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \langle\psi_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 0 \tag{7-24}$$

$$\ldots$$

จากสมการที่ (7-23) จะเห็นว่า

$$R_e\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0 \tag{7-25}$$

แทนค่า $\psi_n^{(0)}$ และ $\psi_n^{(1)}$ จากสมการที่ (7-13) และสมการที่ (7-14) ลงในสมการที่ (7-25) ได้ผลลัพธ์เป็น

$$R_e\langle U_n|\sum_i C_i U_i\rangle = R_e C_n = 0$$

ดังนั้น เราอาจจะเขียนสัมประสิทธิ์ C_n เป็น $C_n = i\gamma$ โดยที่ γ เป็นค่าจริงใด ๆ และสมการที่ (7-20) เราอาจจะเขียนเสียใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n^{(0)} + \alpha\, \psi_n^{(1)} \\ &= U_n + \alpha\, i\gamma\, U_n + \alpha \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} |i> \\ &= (1+\alpha i\gamma)\, U_n + \alpha \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} |i>\end{aligned}$$

แต่เนื่องจากเฟสของฟังก์ชันคลื่น ไม่ทำให้ค่าคาดหมายใด ๆ เปลี่ยนไป เราอาจจะเลือก $\gamma = 0$ ดังนั้น ฟังก์ชันคลื่นที่แก้ไขแล้วในออร์เดอร์ที่หนึ่ง คือ

$$\psi_n = U_n + \alpha \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}}\, U_i$$

$$\lim_{\alpha \to 1} \psi_n = U_n + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}}\, U_i = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} \tag{7-26}$$

ค่าไอเกนที่แก้ไขแล้วถึงออร์เดอร์ที่หนึ่งก็คือ

$$\lim_{\alpha \to 1} \lambda_n = \lambda_n^{(0)} + <n|L_1|n> = \lambda_n^{(0)} + \lambda_n^{(1)} \tag{7-27}$$

การแก้ไขฟังก์ชันคลื่นและค่าไอเกนในออร์เดอร์ที่สองทำได้โดยพิจารณาสมการ (7-11) จะเห็นว่า ถ้าแทนค่า $\lambda_n^{(1)}$ และ $\psi_n^{(1)}$ จากสมการ (7-27) และ (7-26) ตามลำดับทำให้ได้ผลลัพธ์ ดังนี้

$$L_0\, \psi_n^{(2)} + L_1 \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}}\, U_i$$

$$= \lambda_n^{(0)}\, \psi_n^{(2)} + <n|L_1|n> \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}}\, U_i + \lambda_n^{(2)}\, \psi_n^{(0)} \tag{7-28}$$

ให้

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m C_m U_m \tag{7-29}$$

แทนสมการที่ (7-29) ลงในสมการ (7-28) คูณตลอดด้วย U_ℓ^* แล้วอินทีเกรต

$$<\ell|L_0| \sum_m C_m U_m> + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<\ell|L_1|i><i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}}$$

$$= \lambda_n^{(0)} <\ell| \sum_m C_m U_m> + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n><n|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} <\ell|i>$$

$$+ \lambda_n^{(2)} <\ell|n> \tag{7-30}$$

ถ้าหาก $\ell = n$ สมการที่ (7-30) กลายเป็น

$$\lambda_n^{(0)} C_n + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{|<n|L_1|i>|^2}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} = \lambda_n^{(0)} C_n + \lambda_n^{(2)}$$

$$\therefore \quad \lambda_n^{(2)} = \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{|<n|L_1|i>|^2}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} \tag{7-31}$$

ถ้าหาก $\ell \neq n$ สมการที่ (7-30) จะกลายเป็น

$$\lambda_\ell^{(0)} C_\ell + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<\ell|L_1|i><i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} = \lambda_n^{(0)} C_\ell + \frac{<\ell|L_1|n><n|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_\ell^{(0)}}$$

$$\therefore \quad (\lambda_n^{(0)} - \lambda_\ell^{(0)}) C_\ell = \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<\ell|L_1|i><i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} - \frac{<\ell|L_1|n><n|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_\ell^{(0)}}$$

$$\therefore \quad C_\ell = \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<\ell|L_1|i><i|L_1|n>}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)})(\lambda_n^{(0)} - \lambda_\ell^{(0)})} - \frac{<\ell|L_1|n><n|L_1|n>}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_\ell^{(0)})^2} \tag{7-32}$$

แทนค่าสมการที่ (7-32) ลงในสมการที่ (7-29)

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m U_m \Big\{ \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<m|L_1|i><i|L_1|n>}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)})(\lambda_n^{(0)} - \lambda_m^{(0)})} - \frac{<m|L_1|n><n|L_1|n>}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_m^{(0)})^2} \Big\} \tag{7-33}$$

ดังนั้น ฟังก์ชันคลื่นที่แก้ไขแล้วถึงออร์เดอร์ที่สอง คือ

$$\psi_n = U_n + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<i|L_1|n>}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} U_i + \sum_m \Big\{ \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{<m|L_1|i><i|L_1|n>}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)})(\lambda_n^{(0)} - \lambda_m^{(0)})} - \frac{<m|L_1|n><n|L_1|n>}{(\lambda_n^{(0)} - \lambda_m^{(0)})^2} \Big\} U_m \tag{7-34}$$

ค่าไอเกนที่แก้ไขแล้วถึงออร์เดอร์ที่สอง คือ

$$\lambda_n = \lambda_n^{(0)} + <n|L_1|n> + \sum_{\substack{i \\ i \neq n}} \frac{|<n|L_1|i>|^2}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} \tag{7-35}$$

ฟังก์ชันคลื่นในสมการ (7-34) ยังไม่ได้นอร์มอลไลซ์

ตัวอย่างที่ 1 ฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ในหนึ่งมิติมีแฮมมิลโทเนียน เขียนได้ดังนี้

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$$

สมมติว่าเราเพิ่มค่าคงที่ของสปริง จาก k เป็น k+a จงหาความเปลี่ยนแปลงของพลังงานในระดับต่ำสุด (ground state) โดยใช้วิธีการเพอเทอเบชั่น แล้วเทียบกับการเปลี่ยนค่าของพลังงานจากสมการโชร์ดิงเจอร์

วิธีทำ ค่าไอเกนของพลังงานในระดับต่ำที่สุดจากสมการ (1-49) คือ

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \text{โดยที่} \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ฟังก์ชันคลื่นของระดับพลังงานนี้ก็คือ

$$\psi_0 = \left(\frac{k}{\pi\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{kx^2}{2\hbar\omega}\right)$$

จากสมการที่ (7-16)

$$\lambda_n^{(1)} = \langle \psi_0 | \frac{ax^2}{2} | \psi_0 \rangle$$

$$= \frac{a}{2}\left(\frac{k}{\pi\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{k}{\hbar\omega}x^2\right)dx \qquad (7\text{-}36)$$

ให้ $\alpha = \frac{k}{\hbar\omega}$ ดังนั้น $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{k}{\hbar\omega}x^2\right) dx$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2)dx$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2)dx \qquad (7\text{-}37)$$

ให้

$$y = \sqrt{\alpha}\, x$$

$$\therefore \quad dy = \sqrt{\alpha}\, dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2)dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2)dy$$

$$^{12} \cong \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$= I$$

ดังนั้น

$$-\frac{\partial I}{\partial\alpha} = (-)\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{\frac{3}{2}}}\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2)dx$$

$$\therefore \quad \frac{1}{2}\pi^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^{\frac{3}{2}} = +\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{k}{\hbar\omega}x^2\right)dx$$

แสดงว่า

$$\lambda_n^{(1)} = \frac{a}{4}\left(\frac{k}{\pi\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^{\frac{3}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{a}{4}\left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)$$

$$\lambda_n = \text{พลังงานในระดับต่ำสุด}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{a}{4}\left(\frac{k\omega}{k}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(1+\frac{a}{2k}\right)\hbar\omega$$

พลังงานในระดับต่ำสุดจากสมการโชร์ดิงเจอร์ก็คือ

$$E = \lambda_n$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega' = \frac{1}{2}\hbar\left(\frac{k+a}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1+\frac{a}{k}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega\left(1+\frac{a}{2k}+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)\frac{1}{2}\frac{a^2}{k^2}+\ldots\right)$$

$$\cong \frac{1}{2}\hbar\omega\left(1+\frac{a}{2k}\right)$$

แสดงว่าการใช้เพอเทอเบชั่นให้ค่าที่เพิ่มขึ้นได้ถูกต้อง

7.1.2 ทฤษฎีเพอเทอเบชั่นที่มีค่าไอเกนซ้ำกัน

(Degenerate Perturbation Theory)

สมมุติว่าเรามีปรากฏการณ์ซึ่งแปลกจากในกรณีแรก ดังนี้

ให้
$$L_0U_k = \lambda_k^{(0)}U_k \tag{7-38}$$

$$L_0U_p = \lambda_p^{(0)}U_p \tag{7-39}$$

โดยที่ $\lambda_k^{(0)} = \lambda_p^{(0)}$ และ $< U_k \mid U_p > = < k \mid p > = 0$ (7-40)

แสดงว่า U_k กับ U_p เป็นฟังก์ชันคลื่นที่ออร์ทอนอร์มอลกัน แต่มีค่าไอเกนเหมือนกัน สมมติว่าเราสนใจเฉพาะการหาค่าไอเกนซึ่งเกิดจากเพอเทอเบชั่นในออร์เดอร์ที่หนึ่ง เราก็ทำได้ง่าย ๆ ดังนี้

$$\psi_n^{(0)} = C_kU_k + C_pU_p \tag{7-41}$$

---

12. ดร.พิสิทฐ์ วรสิงห์, *ฟิสิกส์เชิงคณิตศาสตร์* พิมพ์ครั้งแรก กทม : โรงพิมพ์คุณพินอักษร, 2527, หน้าสด-50

$\psi_n^{(0)}$ เรียกว่าฟังก์ชันไอเกนซึ่งทำให้ค่าซ้ำกันหายไป แทนค่าสมการที่ (7-41) ลงในสมการที่ (7-8) รักษาไว้แต่เทอมซึ่งจะให้เพอเทอเบชั่นในออร์เดอร์ที่หนึ่ง

$$(L_0 + \alpha L_1)(C_k U_k + C_p U_p + \alpha \psi_n^{(1)} + \ldots)$$
$$= (\lambda_n^{(0)} + \lambda_n^{(1)} + \ldots)(C_k U_k + C_p U_p + \alpha \psi_n^{(1)} + \ldots) \tag{7-42}$$

สมการที่ (7-9) และ (7-10) อาจจะเขียนเสียใหม่ได้ดังนี้

$$\alpha^0 : L_0 (C_k U_k + C_p U_p) = \lambda_n^{(0)} (C_k U_k + C_p U_p) \tag{7-43}$$

$$\alpha^1 : L_1 (C_k U_k + C_p U_p) + L_0 \psi_n^{(1)} = \lambda_n^{(1)} (C_k U_k + C_p U_p) + \lambda_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \tag{7-44}$$

ดำเนินการตามวิธีในหัวข้อ 7.1.1 คือ ให้

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i C_i U_i \tag{7-45}$$

แทนค่าสมการที่ (7-45) ลงในสมการ (7-44)

$$L_1 (C_k U_k + C_p U_p) + L_0 \sum_i C_i U_i = \lambda_n^{(1)} (C_k U_k + C_p U_p) + \lambda_n^{(0)} \sum_i C_i U_i \tag{7-46}$$

คูณสมการ (7-46) ด้วย U_k^* แล้วอินทีเกรต

$$C_k < k |L_1| k > + C_p < k |L_1| p > + C_k \lambda_k^{(0)}$$
$$= \lambda_n^{(1)} C_k + C_k \lambda_n^{(0)} \tag{7-47}$$

แต่จากสมการที่ (7-38), (7-39) และ (7-43) $\lambda_n^{(0)} = \lambda_p{}^{(0)} = \lambda_k{}^{(0)}$ (7-48)

$$\therefore \quad C_k < k |L_1| k > + C_p < k |L_1| p > = \lambda_n^{(1)} C_k$$

$$(< k |L_1| k > - \lambda_n^{(1)}) C_k + < k |L_1| p > C_p = 0 \tag{7-49}$$

คูณสมการที่ (7-46) ด้วย U_p^* แล้วอินทีเกรต

$$C_k < p |L_1| k > + C_p < p |L_1| p > + C_p \lambda_p^{(0)} = \lambda_n^{(1)} C_p + \lambda_n^{(0)} C_p$$

ใช้สมการที่ (7-48) จัดสมการเสียใหม่

$$< p |L_1| k > C_k + (< p |L_1| p > - \lambda_n^{(1)}) C_p = 0 \tag{7-50}$$

สมการที่ (7-49) และ (7-50) จะให้ค่า C_k และ C_p ที่ต่างจากศูนย์เมื่อดีเทอร์มีเนนท์

$$\begin{vmatrix} < k |L_1| k > - \lambda_n^{(1)} & < k |L_1| p > \\ < p |L_1| k > & < p |L_1| p > - \lambda_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{7-51}$$

หรือ $(< k |L_1| k > - \lambda_n^{(1)})(< p |L_1| p > - \lambda_n^{(1)}) - < p |L_1| k >< k |L_1| p > = 0$

ดังนั้น $(\lambda_n^{(1)})^2 - \lambda_n^{(1)}(< k|L_1|k > + < p|L_1|p >) - |< p|L_1|k >|^2$

$$+ < k|L_1|k >< p|L_1|p > = 0 \qquad (7\text{-}52)$$

สมการ (7-52) คือ สมการกำลังสองซึ่งเราอาจจะจัดหารากของมันได้ ดังนี้

$$\lambda_n^{(1)} = \left(\frac{< k|L_1|k > + < p|L_1|p >}{2}\right) \pm$$

$$\frac{1}{2}\left\{(< k|L_1|k > - < p|L_1|p >)^2 + 4|< p|L_1|k >|^2\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (7\text{-}53)$$

จะเห็นว่า บัดนี้เราได้ค่า $\lambda_n^{(1)}$ สองค่า ซึ่งไม่เท่ากันทำให้ความซ้ำกันของค่าไอเกนหมดไป เราอาจจะแทนค่า $\lambda_n^{(1)}$ จากสมการ (7-53) ลงในสมการ (7-49) และสมการที่ (7-50) เพื่อหา $\psi_n^{(0)}$ ในสมการ (7-41)

ตัวอย่างที่ 2 จงหาผลต่อระดับพลังงาน (n = 2) ถึงเพอเทอเบชั่นออร์เดอร์ที่หนึ่งของการที่นำเอาไฮโดรเจนอะตอมเข้าไปในสนามไฟฟ้าซึ่งมีลักษณะสม่ำเสมอ มีขนาด $\bar{E}$ (linear Stark effect)

วิธีทำ ให้แกน z ขนานกับสนาม $\bar{E}$ จะเห็นว่าฟังก์ชันคลื่นของไฮโดรเจน (n = 2)[13] มีดังนี้

$$|200> = \psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$|210> = \psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$$

$$|21\pm1> = \psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

เนื่องจาก $\bar{E} = E\hat{k}$ เพราะทิศของ $\bar{E}$ ไปทาง +z ดังนั้น L_1 คือ

$$-eE\hat{k}\cdot\bar{z} = -eEz$$

เมื่อจุดกำเนิด (origin) อยู่ที่ศูนย์กลางของมวล และ e เป็นประจุของโปรตอน

ดังนั้น $$[L_1, L_Z] = -eE\left[r\cos\theta, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\right] = 0 \qquad (7\text{-}54)$$

L_1 และ L_Z จึงมีฟังก์ชันคลื่นชุดเดียวกัน ความสัมพันธ์ที่ (7-54) ทำให้เราหาเพียงเพอเทอเบชั่นระหว่างฟังก์ชันไอเกนซึ่งมีค่า m_ℓ เหมือนกัน ดังนี้

---

13. ธีรพันธุ์ ม่วงไทย op. cit. หน้า 291

$< 200 | L_1 | 200 >$, $< 210 | L_1 | 210 >$, $< 211 | L_1 | 211 >$, $< 21-1 | L_1 | 21-1 >$, และ $< 200 | L_1 | 210 >$ เท่านั้น

เนื่องจาก $< 200 | L_1 | 200 > \; = \; -eE \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^3 dr \int_0^{\pi} \cos\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$

R(r) คือ ฟังก์ชันคลื่นของรัศมี r

$$\therefore \; < 200 | L_1 | 200 > \; \alpha \; \int_0^{\pi} \sin\theta d \sin\theta \; = \; 0$$

จากการวิเคราะห์โดยทำนองเดียวกัน จะเห็นว่า

$$< 210 | L_1 | 210 > \alpha \int_0^{\pi} \cos^3\theta \, d\cos\theta \; = \; 0$$

$$\left. \begin{array}{l} < 211 | L_1 | 211 > \\ < 21-1 | L_1 | 21-1 > \end{array} \right\} \alpha \int_0^{\pi} \sin^3\theta \, d\sin\theta \; = \; 0$$

คงเหลือองค์ประกอบของเมทริกซ์เพียงตัวเดียว คือ

$$< 200 | L_1 | 210 > \; = \; \frac{-eE}{(4)^2 2\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{\infty} r^3 \, dr \left\{\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\right\} e^{-Zr/a_0}$$

$$\times \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \; = \; \frac{-eE}{3\times 8}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{\infty} r^3 dr \left\{\frac{2Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right\} e^{-Zr/a_0} dr$$

$$= \; 3eEa_0, \; Z = 1 \qquad (7\text{-}55)$$

จากสมการ (7-53) $\lambda_n^{(1)} \; = \; \pm 3eEa_0$

ให้ $\lambda_n^{(1)} \; = \; E_2^{(+1)} \; = \; 3eEa_0$

เราอาจจะเขียนสมการ (7-49) ดังนี้

$$-3eEa_0 C_k + 3eEa_0 C_p \; = \; 0$$

$$C_k \; = \; C_p \qquad (7\text{-}56)$$

ให้ $\lambda_n^{(1)} \; = \; E_2^{(-1)} \; = \; -3eEa_0$

เราอาจจะเขียนสมการ (7-49) ในกรณีนี้ ได้ดังนี้

$$C_k \; = \; -C_p$$

ดังนั้น ฟังก์ชันคลื่นชุดใหม่ซึ่งเกิดจากสมการที่ (7-41) คือ

$$\psi_2^{(+0)} \; = \; \frac{1}{(2)^{\frac{1}{2}}} \{ | 200 > + | 210 > \}$$

เมื่อ $$E_2^{(+1)} = 3eEa_0 \tag{7-57}$$

$$\psi_2^{(-0)} = \frac{1}{(2)^{\frac{1}{2}}}\{ |200> - |210> \}$$

เมื่อ $$E_2^{(-1)} = -3eEa_0 \tag{7-58}$$

$\psi_2^{(\pm 0)}$ เป็นฟังก์ชันคลื่นที่นอร์มอลไลซ์แล้ว

7.2 ทฤษฎีเพอเทอเบชั่นซึ่งมีเวลาเกี่ยวข้องด้วย

(Time Dependent Perturbation Theory)

สมมุติว่าเราประสงค์จะแก้ปัญหาในกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งตัวดำเนินการ L เป็นแฮมมิลโทเนียน H ซึ่งสามารถแยกได้ออกเป็นสองส่วน คือ

$$H = H_0 + H_1 \tag{7-59}$$

H_0 เป็นแฮมมิลโทเนียนซึ่งไม่ถูกรบกวน (unperturbed Hamiltonian) ซึ่งไม่ขึ้นกับเวลา

$$H_0 U_k = E_k U_k \tag{7-60}$$

$H_0 >> H_1$ และ U_k เป็นชุดฟังก์ชันไอเกนออร์ทอนอร์มอล สมมุติว่า

$$H\psi = (H_0 + H_1)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{7-61}$$

และ $$\psi = \sum_k C_k(t)\exp\left(-\frac{iE_k}{\hbar}t\right) U_k$$

ดังนั้น เราอาจจะเขียนองค์ประกอบของเมทริกซ์ของตัวดำเนินการ H_0 และ H_1 ได้ดังนี้

$$< j | H_0 | k > = E_k \delta_{jk} \tag{7-62}$$

$$< j | H_1 | k > = \int U_j^*(\bar{r}) H_1 U_k(\bar{r}) d\bar{r} \tag{7-63}$$

เมทริกซ์ของตัวดำเนินการ H_0 มีค่าเฉพาะบนแนวทแยง ซึ่งควรจะเป็นที่คาดหมายกัน เนื่องจากฟังก์ชันมูลฐาน (base functions) เป็นฟังก์ชันไอเกนของ H_0 คูณสมการที่ (7-61) ด้วย U_j^* แล้วอินทีเกรต ได้ผลดังนี้

$$\begin{aligned} < j | H | \psi > &= < j | H | \sum_k C_k(t)\exp\left(-\frac{iE_k t}{\hbar}\right) | k > \\ &= < j | i\hbar\frac{\partial}{\partial t} | \sum_k C_k(t)\exp\left(-\frac{iE_k t}{\hbar}\right) | k > \\ &= < j | H_0 + H_1 | \sum_k C_k(t)\exp\left(-\frac{iE_k t}{\hbar}\right) | k > \end{aligned} \tag{7-64}$$

$\therefore$ จะเห็นว่า $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_j(t)\exp\left(-\frac{iE_j t}{\hbar}\right) + C_j(t)E_j\exp\left(-\frac{iE_j t}{\hbar}\right)$

$$= C_j(t) E_j \exp\left(-\frac{i E_j t}{\hbar}\right) + \sum_k C_k(t) \exp\left(-\frac{i E_k t}{\hbar}\right) < j | H_1 | k >$$

คงเหลือ
$$\frac{\partial}{\partial t} C_j = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) \exp\left\{ (-i) \left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} \right) t \right\} < j | H_1 | k > \tag{7-65}$$

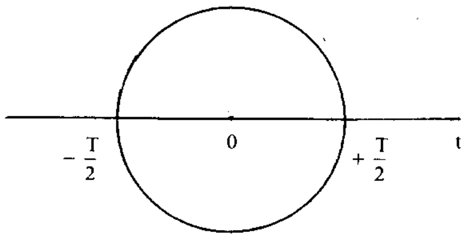
เมื่อกำหนดค่าเฉพาะของ H_1 เราอาจจะหาค่า $C_j(t)$ ได้ นั่นหมายถึงเราอาจจะหาความน่าจะเป็นของการที่ระบบควอนตัมเปลี่ยนจากสถานะควอนตัมหนึ่ง ไปยังอีกสถานะควอนตัมหนึ่งได้ เราจะพิจารณาปัญหาเฉพาะสักอันหนึ่ง

สมมติว่า
$$H = H_0 + V = \frac{p^2}{2m} + V \tag{7-66}$$

$$H_0 | n > = E_n | n > = E_n | E_n, \alpha > \tag{7-67}$$

ตัวแปร n แทนสถานะควอนตัม ซึ่งมีดัชนีควอนตัม E_n และ α เป็นดัชนีควอนตัมหรืออักษรอื่นที่จะบอกสถานะควอนตัมของระบบซึ่งเรากำลังพิจารณา สมมติว่า $| \psi_i(t) >$ เป็นฟังก์ชันคลื่นของระบบควอนตัมที่เราสนใจอยู่ จากสมการที่ (7-61) จะเห็นว่า

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi_i(t) > = (H_0 + V) | \psi_i(t) >$$
$$= (E_n + V) | \psi_i(t) > \tag{7-68}$$



รูปที่ (7-1) สถานะเบื้องต้นและขอบเขตของปัญหาการกระเจิง

สมมติว่าสถานะเบื้องต้นของปัญหามีดังนี้

$$t \leqslant -\frac{T}{2} \rightarrow | \psi_i \left(-\frac{T}{2} \right) > = | i > e^{-iE_i t/\hbar} \tag{7-69}$$

แสดงว่าคลื่นเคลื่อนจากซ้ายไปขวาด้วยพลังงาน E_i เป็นปัญหาการกระเจิง เราอาจจะสมมติคำตอบของสมการ (7-68) มีดังนี้

$$|\psi_i(t)> \;=\; \sum_n |n> e^{-iE_nt/\hbar} a_{ni}(t) \tag{7-70}$$

โดยที่

$$a_{ni}\left(-\frac{T}{2}\right) \;=\; \delta_{ni} \tag{7-71}$$

จากสมการที่ (7-69) (7-70) และ (7-71) แสดงว่าเดิมอนุภาคมีพลังงาน E_i วิ่งมาจากทางซ้าย เมื่อเวลา $t = -\frac{T}{2}$ อนุภาคนั้นกระทบกับโพเทนเชียลและเมื่อเวลา $t = \frac{T}{2}$ อนุภาคนั้นวิ่งออกจากบริเวณซึ่งมีโพเทนเชียล มันอาจจะอยู่ในสถานะควอนตัมใหม่หรืออยู่ในสถานะควอนตัมเดิมก็ได้ สมมติว่าเดิมอนุภาคอยู่ในสถานะควอนตัม i เมื่อมันวิ่งออกจากโพเทนเชียล สมมติให้มันอยู่ในสถานะควอนตัม f ดังนั้น ความน่าจะเป็นซึ่งอนุภาคจะอยู่ในสถานะควอนตัม f เมื่อเวลา $t > \frac{T}{2}$ ก็คือ

$$\omega(t) \;=\; |< f|\psi_i(t) >|^2 \;=\; |a_{fi}(t)|^2 \tag{7-72}$$

ความน่าจะเป็นอีกอันหนึ่งซึ่งเราอาจจะหาได้ก็คือ ความน่าจะเป็นต่อหนึ่งหน่วยเวลาซึ่งระบบควอนตัมจะอยู่ในสถานะควอนตัม f สมมติว่าความน่าจะเป็นนี้ คือ

$$W_{fi} \;=\; \lim_{T\to\infty} \frac{\omega\left(\frac{T}{2}\right)}{T} \;=\; \frac{\left|a_{fi}\left(\frac{T}{2}\right)\right|^2}{T} \tag{7-73}$$

แทนค่าสมการที่ (7-70) ลงในสมการที่ (7-68) ได้ผลลัพธ์ ดังนี้

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\sum_n |n> e^{-iE_nt/\hbar} a_{ni}(t) > \;=\; (H_0 + V)|\sum_n |n> e^{-iE_nt/\hbar} a_{ni}(t) >$$

ทางซ้ายมือของสมการบนก็คือ

$$E_n|\psi_i(t)> + i\hbar\sum_n |n> e^{iE_nt/\hbar}\frac{d}{dt}a_{ni}(t)$$

ทางด้านขวามือของสมการเดียวกันก็คือ

$$E_n|\psi_i(t)> + V\sum_n |n> e^{-iE_nt/\hbar} a_{ni}(t)$$

ดังนั้น จะเห็นได้ว่า

$$i\hbar\sum_n |n> e^{-iE_nt/\hbar}\frac{d}{dt}a_{ni}(t) \;=\; \sum_n V|n> e^{-iE_nt/\hbar} a_{ni}(t) \tag{7-74}$$

เนื่องจากในที่สุดระบบควอนตัมนี้ จะอยู่ในสถานะควอนตัม f ดังนั้น เราจึงคูณตลอดสมการที่ (7-74) ด้วย U_j^* แล้วอินทีเกรต

$$i\hbar\sum_n < f|n> e^{-iE_nt/\hbar}\frac{d}{dt}a_n(t) \;=\; i\hbar\, e^{-iE_tt/\hbar}\frac{d}{dt}a_{fi}(t)$$

$$= \sum_n < f|V|n > e^{-iE_n t/\hbar} a_{ni}(t)$$

$$\therefore \quad \frac{d}{dt} a_{fi}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n < f|V|n > e^{i(E_f - E_n)t/\hbar} a_{ni}(t) \qquad (7\text{-}75)$$

สมการที่ (7-75) คือ สมการที่ (7-65) ซึ่งเรานำมาประยุกต์กับการกระเจิงจากภาวะเบื้องต้น สมการที่ (7-71) เราอาจจะเขียนสมการที่ (7-75) ให้กระทัดรัดได้ ดังนี้

$$\int d a_{fi} = \int_{-\infty}^{-\frac{T}{2}} \frac{1}{i\hbar} \sum_n < f|V|n > e^{i(E_f - E_n)t/\hbar} a_{ni}(t)dt$$

$$+ \int_{-\frac{T}{2}}^{t} \frac{1}{i\hbar} \sum_n < f|V|n > e^{i(E_f - E_n)t/\hbar} a_{ni}(t)dt \qquad (7\text{-}76)$$

ทางด้านซ้ายมือของสมการที่ (7-76) คือ $a_{fi}(t)$ ทางด้านขวามือเทอมแรก ถ้า

$$V = 0, \qquad a_{ni}(t) = \delta_{ni} \lim_{v\to 0} < f|V|n > = \delta_{fn}$$

$$\therefore \qquad a_{fi} = \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_{-\frac{T}{2}}^{t} < f|V|n > e^{i(E_f - E_n)t'/\hbar} a_{ni}(t')dt' \qquad (7\text{-}77)$$

$< f|V|n >$ คือ องค์ประกอบของ transistion matrix เนื่องจาก V เป็นค่าน้อย ๆ ดังนั้น เราสามารถที่จะประมาณได้ ดังนี้

การประมาณครั้งแรก ให้ $\qquad a_{fi} = \delta_{fi} \qquad$ (7-78)

แสดงว่าไม่มีการกระเจิงหรืออีกนัยหนึ่ง $\qquad V = 0$

การประมาณครั้งที่สองให้ $\qquad a_{ni} = \delta_{ni}$

แสดงว่าอัตราการเปลี่ยนไปของ a_{fi} มีน้อย

จากสมการที่ (7-77) จะเห็นว่า

$$a_{fi} = \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_{-\frac{T}{2}}^{t} < f|V|n > e^{i(E_f - E_n)t'/\hbar} \delta_{ni} dt'$$

$$= \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} < f|V|i > \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} dt' \qquad (7\text{-}79)$$

เราจะเอาใจใส่เฉพาะปรากฏการณ์ของการกระเจิงซึ่งสถานะควอนตัมสุดท้ายต่างจากสถานะควอนตัมเบื้องต้น ในกรณีนี้ $\delta_{fi} = 0$ เราอาจจะเขียนสมการที่ (7-79) เสียใหม่ได้ดังนี้

$$a_{fi} = \frac{1}{i\hbar} < f|V|i > \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} dt' \tag{7-80}$$

แทนค่าลงในสมการที่ (7-73)

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} | < f|V|i > |^2 \lim_{T\to\infty} \left[\hbar \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} \frac{dt}{\hbar} \right]$$

$$\times \left[\frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{-i(E_f - E_i)t/\hbar} dt \right] \tag{7-81}$$

ในสมการที่ (7-81) เราใช้ t แทน t′ จะเห็นว่าในวงเล็บแรกของทางขวามือของสมการที่ (7-81) คือ $2\pi\hbar\,\delta(E_f - E_i)$ ส่วนวงเล็บที่สอง หาค่าได้ดังนี้

$$I = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} e^{-i(E_f-E_i)t/\hbar} dt$$

$$= \frac{\hbar}{T(-i(E_f - E_i))} \left\{ e^{-i(E_f - E_i)T/2\hbar} - e^{i(E_f - E_i)T/2\hbar} \right\}$$

$$\frac{2\hbar}{T(E_f - E_i)} \sin\left\{ \frac{(E_f - E_i)T}{2\hbar} \right\} \tag{7-82}$$

$\lim (E_f - E_i) = \hbar\omega \quad \rightarrow \quad I = 1$

ดังนั้น

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} < f |V| i>|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{7-83}$$

สมการที่ (7-83) ให้ความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนสถานะควอนตัมจากสถานะ i ไปสู่สถานะ f แต่ในเชิงปฏิบัติ โมเมนตัมของอนุภาคจะกระจายไม่เป็นค่าหนึ่งค่าใดเพียงค่าเดียว สมมติว่าค่าสุดท้ายของโมเมนตัมอยู่ระหว่าง $\bar{p}_f$ และ $\bar{p}_f + d\bar{p}_f$

ดังนั้น จำนวนสถานะควอนตัมในช่วงนี้ก็คือ

$$\rho(p_f)\, d\,\bar{p}_f = \rho(p_f)\, p_f^2 dp_f d\Omega_f \tag{7-84}$$

เมื่อ $\rho(p_f)$ ก็คือ ความหนาแน่นของสถานะควอนตัม Ω_f คือ มุมตันในโมเมนตัมสเปซ ถ้าหากเราต้องการให้เป็นไปตามกฎอนุรักษ์พลังงาน เราจะทำได้โดยให้

$$\rho(E_f) = \delta(E_i - E_f)\, \rho(p_f) d\bar{p}_f \tag{7-85}$$

ดังนั้น การเปลี่ยนสถานะควอนตัมจากสถานะ i ไปยังกลุ่มสถานะควอนตัมรอบ ๆ สถานะ f คือ

$$d\omega_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |< f|V|i >|^2 \delta(E_f - E_i)\rho(p_f)d\bar{p}_f$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |< f|V|i >|^2 \rho(E_f) \qquad (7\text{-}86)$$

สมการ (7-86) มีชื่อเรียกว่า กฎของโกลเดน (Golden Rule)

7.2.1 กฎการเลือก (Selection Rules)

transistion matrix มีกฎซึ่งทำให้ค่าของเมทริกซ์ต่างจากศูนย์ กฎนี้เรียกว่ากฎการเลือก การหาว่าค่าใดของ transistion matrix ต่างจากศูนย์ สังเกตได้จากตัวอย่างดังนี้

สมมติว่า $V = P_z$ โดยที่ $[J_z, P_z] = 0$

$|f> = |j\, m_j>$ และ $|i> = |j'\, m_j'>$

ดังนั้น ถ้า $< f|V|i > = < j\, m_j | P_z | j'\, m_j' >$

เราจะแสดงการหากฎการเลือกได้ดังนี้

เนื่องจาก P_z สับเปลี่ยนกันได้กับ J_z ดังนั้น

$$< j\, m_j | [J_z, P_z] | j'\, m_j' > = < j\, m_j | J_z P_z - P_z J_z | j'\, m_j' > = 0$$

$$= (m_j - m_j') < j\, m_j | P_z | j'\, m_j' > \qquad (7\text{-}87)$$

จะเห็นว่า $< j\, m_j | P_z | j'\, m_j' >$ จะต่างจากศูนย์เมื่อ

$$\Delta m_j = m_j - m_j' = 0$$

ดังนั้น การที่ P_z และ J_z สับเปลี่ยนกันได้ ทำให้การเปลี่ยนสถานะควอนตัมของระบบจะเกิดขึ้นเมื่อ $m_j = m_j'$ เราจะมาพิจารณาตัวอย่างอีกสักอันหนึ่ง

ตัวอย่างที่ 3 สมมติว่า $V = P_+$ โดยที่ $(J_z - \hbar)P_+ - P_+J_z = 0$ จงหากฎการเลือก

วิธีทำ พิจารณา $< j\, m_j | \{J_z - \hbar)P_+ - P_+J_z\} | j'm_j' > = 0$

$$= \left((m_j - \hbar) - m_j'\right) < j\, m_j | P_+ | j'm_j' > = < f|V|i > \qquad (7\text{-}88)$$

$\therefore$ $< j\, m_j |P_+| j'\, m_j' >$ จะต่างจากศูนย์เมื่อ

$$m_j - m_j' = \hbar = \Delta m_j$$

เรากล่าวว่า กฎการเลือกก็คือ $\Delta m_j = \hbar$ ถ้าหากว่าการเปลี่ยนไปของดัชนีควอนตัมระหว่างสถานะเบื้องต้นและสถานะสุดท้ายไม่เป็นไปตามนี้ องค์ประกอบของเมทริกซ์จะเป็นศูนย์

7.3 วิธีการปรับค่าตัวแปร (Variational Method)

วิธีเพอเทอเบชั่นใช้ได้กับระบบซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับระบบซึ่งสามารถหาคำตอบโดยตรงได้ ในปัญหาซึ่งไม่มีระบบควอนตัมใดมีค่าใกล้เคียง เราก็ไม่อาจจะใช้วิธีเพอเทอเบชั่นได้ แต่ในบางกรณีค่าคาดหมายแฮมมิลโทเนียนในสถานะต่ำสุด (ground state) อาจจะหาได้โดยเราสมมุติฟังก์ชันคลื่นขึ้นให้มีตัวแปรในฟังก์ชันคลื่นที่จะปรับค่าได้ การปรับค่าตัวแปรในฟังก์ชันคลื่นที่สมมุติขึ้นจนได้ค่าต่ำสุดคือ วิธีการปรับค่าตัวแปร (variational method) ที่เรากล่าวถึง

ให้ ψ เป็นฟังก์ชันคลื่นจะให้ค่าไอเกน E_0 ซึ่งเป็นค่าไอเกนต่ำสุด ดังนั้น

$$< \psi |H| \psi > \;\; \geqslant \;\; E_0 \tag{7-89}$$

สมมติว่า U_k เป็นออร์ทอนอร์มอลไอเกนฟังก์ชันของ H ดังนั้น

$$\psi = \sum_k C_k U_k \tag{7-90}$$

$$\therefore \quad < H > = \sum_k |C_k|^2 E_k \tag{7-91}$$

จะเห็นว่า ถ้าหาก ψ มีส่วนของ U_1 อยู่ 0.1 (นั่นคือ $|C_1| = 0.1$) ถ้า E_1 จะมีอยู่ใน $< H >$ เพียง 1% เท่านั้น แสดงว่า เราอาจจะใช้ฟังก์ชันคลื่นที่สมมติขึ้นไม่ดีนัก แต่ก็ได้ค่าคาดหมายออกมาไม่ผิดไปจากความจริงมากนัก สมมติว่า

$$\psi = \psi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \bar{r}) \tag{7-92}$$

ค่าของตัวแปร λ_j จะหาได้จากภาวะซึ่ง

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} < H > = 0 \tag{7-93}$$

ตัวอย่างที่ 4 แฮมมิลโทเนียนของแอนฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ในหนึ่งมิติคือ $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + ax^4$ จงคำนวณหาความเปลี่ยนไปของพลังงานในสถานะต่ำสุด โดยใช้วิธีปรับค่าตัวแปรเทียบกับวิธีเพอเทอเบชั่น

วิธีทำ การปรับค่าตัวแปร

สมมติว่าฟังก์ชันคลื่นที่ต้องการคือ $\psi_0 = \frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} \exp\left(-\frac{\alpha^2 x^2}{2}\right)$

ดังนั้น ค่าของพลังงานที่เปลี่ยนไปจากสถานะต่ำสุดของฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ธรรมดาคือ

$$< \psi_0 | \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + ax^4 | \psi_0 > = < \psi_0 | -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 + ax^4 | \psi_0 >$$

$$= \frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}dx \exp\left(-\frac{\alpha^2x^2}{2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\exp\left(-\frac{\alpha^2x^2}{2}\right) + \frac{1}{2}k\int_{-\infty}^{\infty}dx\, x^2\exp(-\alpha^2x^2)$$

$$+ a\int_{-\infty}^{\infty}x^4\exp(-\alpha^2x^2)dx\Big]$$

$$= \frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}\Big[\int_{-\infty}^{\infty}dx\exp(-\alpha^2x^2)\Big\{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} + \left(\frac{1}{2}k - \frac{\hbar^2\alpha^4}{2m}\right)x^2 + ax^4\Big\}\Big]$$

$$= \frac{\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}}\Big[\Big\{\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\alpha}\left(\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\right) + \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2\alpha^3}\left(\frac{1}{2}k - \frac{\hbar^2\alpha^4}{2m}\right) + \frac{3}{4}\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\alpha^5}a\Big\}\Big]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 + \frac{1}{2\alpha^2}\left(\frac{1}{2}k - \frac{\hbar^2\alpha^4}{2m}\right) + \frac{3}{4}\frac{a}{\alpha^4}$$

$$= \frac{\hbar^2\alpha^2}{4m} + \frac{k}{4\alpha^2} + \frac{3a}{4\alpha^4} = \langle H \rangle \qquad (7\text{-}94)$$

ถ้าหากจะแก้ปัญหาตามแบบวิธีปรับค่าโดยตรง เราต้องหาอนุพันธ์ของ $< H >$ เทียบกับ α แล้วให้เท่ากับศูนย์ แต่เพื่อเทียบกับการหาค่าโดยวิธีเพอร์เทอเบชั่น เราจะใช้การประมาณดังนี้ เนื่องจากในสถานะที่พลังงานต่ำสุดของฮาร์มอนิคออสซิลเลเตอร์

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}kx^2 \right\rangle = \frac{\hbar\omega}{4} \qquad (7\text{-}95)$$

เราจึงคาดว่า เทอมแรกกับเทอมที่สองจะมีค่าไม่ต่างกันมากนัก ดังนั้น

$$\langle H \rangle \cong \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} + \frac{3a}{4\alpha^4}$$

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\langle H \rangle = \frac{\hbar^2}{m}\alpha - \frac{3a}{\alpha^5} = 0$$

$$\alpha^6 = \frac{3am}{\hbar^2}$$

$$\alpha = \left(\frac{3am}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{6}} \qquad (7\text{-}96)$$

ขณะเดียวกัน เราอาจจะสมมติอีกครั้งหนึ่งว่า

$$\langle H \rangle \cong \frac{k}{2\alpha^2} + \frac{3a}{4\alpha^4}$$

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\langle H \rangle = -\frac{k}{\alpha^3} - \frac{3a}{\alpha^5} = 0$$

$$\alpha^2 = -\frac{3a}{k}$$

$$\alpha = \left(-\frac{3a}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7\text{-}97)$$

สมการที่ (7-97) จะให้ค่า α เป็นค่าจริงเมื่อ a เป็นค่าลบ ซึ่งเราจะไม่สนใจในที่นี้ แทนค่า α จากสมการ (7-96) ลงในสมการ (7-94) เราจะได้พลังงานในระดับต่ำสุด ดังนี้

$$E = \frac{\hbar^2}{4m}\left(\frac{3am}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} + \frac{k}{4}\left(\frac{\hbar^2}{3am}\right)^3 + \frac{3a}{4}\left(\frac{\hbar^2}{3am}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (7\text{-}98)$$

สองเทอมแรกของสมการ (7-98) เราคาดหมายว่าจะได้ค่าใกล้เคียงกับ $\frac{\hbar\omega}{2}$

การหาเพอร์เทอเบชั่น

ค่าพลังงานต่ำสุดคือ $\frac{\hbar\omega}{2}$ บวกค่าแก้ไขในออร์เดอร์ที่หนึ่งตามสมการที่ (7-16) ดังนี้

$$E_1 = \langle \psi_0 \; ax^4 \mathbf{I} \; \psi_0 \rangle = \left(\frac{k}{\pi\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}} a \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-\frac{k}{\hbar\omega}x^2\right) dx$$

$$= \left(\frac{k}{\pi\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}} a \; \frac{3}{4}\pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^{\frac{5}{2}} \quad (7\text{-}99)$$

$$E_1 = \frac{3}{4} a \left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^2 \quad (7\text{-}100)$$

เทอมสุดท้ายของสมการ (7-98) คือ $\frac{3a}{4}\left(\frac{\hbar^2}{3am}\right)^{\frac{3}{2}}$ จะมีค่าประมาณ $\frac{3}{4}a\left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^2$ จากสมการ (7-100)

7.4 สรุป

ทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นซึ่งมีค่าไอเกนไม่ซ้ำกัน

ปัญหาค่าไอเกน : $L\psi = \lambda\psi$ (7-1)

เกิดจากตัวดำเนินการ $L = L_0 + L_1$

ตัวรบกวน $L_1 << L_0$

$$L_0 U_k = \lambda_{(k)}^{(0)} U_k \quad (7\text{-}3)$$

U_k เป็นฟังก์ชันไอเกน ออร์ทอนอร์มอลที่สมบูรณ์

$$L\psi_n = \lambda_n \psi_n$$

ให้ $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \alpha\psi_n^{(1)} + \alpha^2\psi_n^{(2)} + \ldots$ (7-6)

$\lambda_n = \lambda_n^{(0)} + \alpha\lambda_n^{(1)} + \alpha^2\lambda_n^{(2)} + \ldots$ (7-7)

$$\lambda_n^{(1)} = \langle n|L_1|n\rangle \tag{7-16}$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i \frac{\langle i|L_1|n\rangle}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} U_i$$

$$\lambda_n^{(2)} = \sum_{\substack{i \\ i\neq n}} \frac{|\langle n|L_1|i\rangle|^2}{\lambda_n^{(0)} - \lambda_i^{(0)}} \tag{7-31}$$

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m \Big\{ \sum_{\substack{i \\ i\neq n}} \frac{\langle m|L_1|i\rangle\langle i|L_1|n\rangle}{(\lambda_n^{(0)}-\lambda_i^{(0)})(\lambda_n^{(0)}-\lambda_m^{(0)})}$$

$$- \frac{\langle m|L_1|n\rangle\langle n|L_1|n\rangle}{(\lambda_n^{(0)}-\lambda_m^{(0)})^2} \Big\} U_m \tag{7-33}$$

ทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นซึ่งมีค่าไอเกนซ้ำกัน

ให้ $$L_0 U_p = \lambda_p^{(0)} U_p$$

$$L_0 U_k = \lambda_k^{(0)} U_k$$

หา $$\psi_n^{(0)} = C_k U_k + C_p U_p$$

ซึ่งทำให้ค่าไอเกนไม่ซ้ำกัน ทำให้ได้ค่าไอเกน

$$\lambda_n^{(1)} = \left(\frac{\langle k|L_1|k\rangle + \langle p|L_1|p\rangle}{2}\right)$$

$$\pm \frac{1}{2}\Big\{(\langle k|L_1|k\rangle - \langle p|L_1|p\rangle)^2 + 4|\langle p|L_1|k\rangle|^2\Big\}^{\frac{1}{2}}$$

ทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นซึ่งมีเวลาเกี่ยวข้องด้วย

ให้ $$H = H_0 + H_1 \tag{7-59}$$

$$H_0 U_k = E_k U_k \tag{7-60}$$

$$H\psi = (H_0 + H_1)\psi = ih\frac{\partial}{\partial t}\psi \tag{7-61}$$

$$\psi = \sum_k C_k(t) \exp\left(-\frac{i E_k t}{\hbar}\right) U_k$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_j(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) \exp\Big\{(-i)\Big(\frac{E_k - E_j}{\hbar}\Big)t\Big\} \langle j|H_1|k\rangle \tag{7-65}$$

กฎการเลือกเกิดจากการหาค่าของ transistion matrix ซึ่งต่างจากศูนย์

วิธีการปรับค่าตัวแปร

ให้ ψ เป็นฟังก์ชันคลื่นซึ่งจะให้ค่าไอเกน E_0 เป็นค่าต่ำสุด

$$< \psi |H| \psi > \ \geq \ E_0 \tag{7-89}$$

สมมติว่าฟังก์ชันคลื่น $\psi = \psi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$ ค่า λ_j จะหาได้จาก

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_j} < H > \ = \ 0 \tag{7-93}$$

7.5 คำถามท้ายบท

1. ทฤษฎีการประมาณแบบเพอร์เทอเบชั่นมีหลักการกว้าง ๆ อย่างไรบ้าง ?
2. ปัญหาทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นซึ่งมีค่าไอเกนซ้ำกันและไม่ซ้ำกันนั้น มีการแก้ต่างกันและเหมือนกันอย่างไร ?
3. จงกล่าวถึงสมมติฐานซึ่งทำให้มีการใช้ทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่น ซึ่งขึ้นต่อเวลาได้
4. กฎของโกลเดน มีใจความว่าอย่างไร ?
5. จงอธิบายความสมเหตุสมผลของค่าประมาณต่าง ๆ ซึ่งได้จากวิธีปรับค่าตัวแปร ?

แบบฝึกหัดบทที่ 7

1. จงใช้วิธีเพอร์เทอเบชั่น คำนวณหาค่าไอเกนในสถานะต่ำสุดของฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ชนิดง่าย

2. จงใช้วิธีปรับค่าตัวแปรคำนวณหาค่าไอเกนต่ำที่สุดของอะตอมของไฮโดรเจน ถ้าหากว่าโพเทนเชียลถูกรบกวนด้วยฟิลด์ของนิวเคลียสทำให้มีลักษณะเป็น

$$V = \frac{-e^2}{(r + r_0)} \quad \text{เมื่อ} \quad 0 < r_0 \ll a_0,\ a_0 \text{ คือ Bohr radius}$$

3. กำหนดให้โพเทนเชียลของแอนฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ในหนึ่งมิติ มีลักษณะดังนี้

$$V = \frac{1}{2} kx^2 + sx^4$$

ก. จงใช้วิธีปรับค่าตัวแปรหาค่าไอเกนต่ำที่สุดของระบบโดยใช้ฟังก์ชันคลื่น

$$\psi = \alpha U_0 + \beta U_2$$

เมื่อ U_0 และ U_2 เป็นฟังก์ชันคลื่นของฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ชนิดง่าย เลือก $\frac{\beta}{\alpha}$ และ ω เป็นตัวแปรซึ่งเราอาจจะปรับค่าได้

ข. จงเทียบผลการคำนวณระหว่างวิธีนี้กับวิธีเพอร์เทอเบชั่น

4. ในทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นซึ่งไม่ขึ้นกับเวลา แฮมมิลโทเนียนอาจจะเขียนได้ในรูป $H = H_0 + H'$ จงแสดงว่า

$$\sum_m |H'_{nm}|^2 = (H'^2)_{nn}$$

5. สมมติว่าไฮโดรเจนอะตอมอยู่ในสถานะต่ำสุด (ground state) มีสนามไฟฟ้า $\bar{E}$ ผ่าน กำหนดให้ทิศของ $\bar{E}$ ไปทาง $+z$ และตัวรบกวน $H' = eEz$ จงแสดงว่าเพอร์เทอร์เบชั่นในออร์เดอร์ที่หนึ่ง $H'_{11} = 0$, H'_{11} เป็นองค์ประกอบของตัวรบกวนโดยใช้ฟังก์ชันคลื่นในระดับต่ำที่สุด

6. สมการค่าไอเกนสำหรับพลังงานในหนึ่งมิติสมการหนึ่ง คือ

$$\frac{d^2}{dx^2} U_n - x^2 U_n = E_n U_n$$

มีค่าไอเกนคือ $E_n = 2n+1$ และมีองค์ประกอบแมททริกซ์

$$< m|x|n > = \sqrt{\frac{m}{2}}\,\delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\,\delta_{m+1,\,n}$$

ก. จงใช้ทฤษฎีเพอร์เทอเบชันหาค่าไอเกนให้ถึงเทอม α และ α^2 ของสมการ

$$\frac{d^2}{dx^2} v - x^2 v - \alpha x v = E' v$$

ข. จงหาค่าไอเกนของสมการในข้อ ก. โดยตรงแล้ว เทียบกับค่าที่ได้จากทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่น

ค. ถ้าสมการของตัวแปร U แทนฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์แบบง่าย ๆ รอบจุด $x = 0$ จงอธิบายที่มาของสมการของตัวแปร v

7. ถ้าหากฟังก์ชันคลื่นของสมการของตัวแปร U ในข้อ 6 คือ

$$U_n = \frac{H_n(x) \exp(-x^2/2)}{\pi^{\frac{1}{4}} \sqrt{2^n n!}}$$

ก. จงหา v_n โดยทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นออร์เดอร์ที่หนึ่ง

ข. จงกระจาย v_n ซึ่งได้จากสมการในข้อ 6 ก. ในรูป α แล้วเทียบกับผลที่ได้โดยวิธีเพอร์เทอเบชั่นในข้อ 6 ก.

ค. ลองหาความสัมพันธ์ recursion ระหว่าง H_n กับ H_n' จากผลในข้อ ข.

8. จงคำนวณหาค่าโดยประมาณของค่าไอเกนใน P – state ที่ต่ำที่สุดของอนุภาคซึ่งมีมวล m เคลื่อนที่ในโพเทนเชียล $\frac{A}{\sqrt{r}}$

คำแนะนำ: ลองแก้ปัญหาโชร์ดิงเจอร์โดยใช้โพเทนเชียล $V = \frac{A}{\sqrt{r}}$

9. แอนฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ในหนึ่งมิติมีสมการการเคลื่อนที่ในฟิสิกส์แบบฉบับเป็น

$m\ddot{x} + kx + ax^3 = 0$

ก. จงหาค่าไอเกนทั้งหมดโดยใช้ทฤษฎีเพอร์เทอเบชั่นออร์เดอร์ที่หนึ่ง

ข. จงหาฟังก์ชันคลื่นของค่าไอเกนที่น้อยที่สุด

10. ออสซิลเลเตอร์ในหนึ่งมิติมีมวล m แขวนอยู่กับสปริงซึ่งมีค่าคงที่ k อยู่ในสถานะควอนตัมที่มีค่าไอเกนต่ำที่สุด ทางด้านสูงสุดของสปริงถูกดึงขึ้นไปเป็นระยะ d พอเวลาผ่านไป T สปริงด้านนั้นถูกลดลงมาในตำแหน่งเดิม

ก. สมมติว่าปัญหานี้แก้ได้โดยใช้เพอร์เทอเบชั่นออร์เดอร์ที่หนึ่ง จงหาความน่าจะเป็นที่ระบบออสซิลเลเตอร์จะอยู่ในสถานะโลดที่หนึ่ง (first excited state)

ข. จงแสดงว่าในเพอร์เทอเบชั่นออร์เดอร์ที่หนึ่งนั้น transistion ที่เป็นไปได้ คือ transistion ในข้อ ก.

11. จงหาค่าประมาณของค่าไอเกนที่ต่ำที่สุดของอะตอมของไฮโดรเจน โดยใช้วิธีการปรับค่าตัวแปร โดยมีฟังก์ชันคลื่นสำหรับการทดลองเป็นฟังก์ชันคลื่นในสถานะต่ำสุด ดังนี้

$$\psi = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-ar^2)$$: ฟังก์ชันคลื่นในสามมิติ