Лекция 5
Теория возмущений

Пусть гамильтониан системы разбивается на две части

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1, \tag{1}$$

причем решение уравнения Шредингера для гамильтониана $\widehat{H}_0$ известно. Будем также считать, что гамильтониан $\widehat{H}_1$ приводит к небольшим именениям решений уравнения Шредингера для полного гамильтониана (1) и поэтму его можно считать "малой добавкой". В этом случае $\widehat{H}_1$ называют *возмущением.* Позже мы постараемся дать более точный критерий применимости развиваемого сейчас метода, равно как и самого понятия малой добавки к гамильтониану. Задача состоит в том, чтобы найти приближенное решение уравнения Шредингера для полного гамильтониана (1).

1 Случай дискретного спектра без вырождения

Сейчас мы рассмотрим наиболее простой случай, когда спектр решений уравнения

$$\widehat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{2}$$

дискретен и не вырожден.

Рассмотрим решения уравнения

$$\left(\widehat{H}_0 + \widehat{H}_1\right)|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle. \tag{3}$$

С этой целью будем основываться на энергетическом представлении и разложим вектор состояния по собственным состояниям невозмушенного гамильтониана

$$|\psi_m\rangle = \sum_n C_{nm}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{4}$$

При этом уравнение (3) сводится к

$$\sum_n C_{nm}\left(\widehat{H}_0 + \widehat{H}_1\right)|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_n C_{nm}\left(E_n^{(0)} + \widehat{H}_1\right)|\psi_n^{(0)}\rangle = E_m\sum_n C_{nm}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{5}$$

Умножая это равенство слева на бра–вектрор $\langle\psi_k^{(0)}|$ получим бесконечную систему линейных алгебраисеский уравнений для коэффициентов C_{nm}

$$\left(E_m - E_k^{(0)}\right)C_{km} = \sum_n C_{nm}V_{kn}, \text{ где } V_{kn} = \langle\psi_k^{(0)}\left|\widehat{H}_1\right|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{6}$$

Допустим, что матричные элементы V_{kn} имеют порядок малости λ, т.е., что они могут быть представлены как

$$V_{kn} = \lambda W_{kn}, \tag{7}$$

где W_{kn} конечно, а $\lambda \ll 1$. Изменяя параметр λ мы можем либо вообще "выключть" возмущение, либо сделать его сколь угодно малым.

Разложим энергию E_m и коэффициенты C_{nm} в ряд по λ

$$\begin{aligned} E_m &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \ldots = E_m^{(0)} + \lambda\varepsilon_m^{(1)} + \lambda^2\varepsilon_m^{(2)} + \ldots \\ C_{nm} &= \delta_{nm} + C_{nm}^{(1)} + C_{nm}^{(2)} + \ldots = \delta_{nm} + \lambda c_{nm}^{(1)} + \lambda^2 c_{nm}^{(2)} + \ldots \end{aligned} \tag{8}$$

Подставляя (8) в (6), получим

$$\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \lambda\varepsilon_m^{(1)} + \lambda^2\varepsilon_m^{(2)} + \ldots\right)\left(\delta_{km} + \lambda c_{km}^{(1)} + \lambda^2 c_{km}^{(2)} + \ldots\right) =$$
$$= \lambda\sum_n \left(\delta_{nm} + \lambda c_{nm}^{(1)} + \ldots\right) W_{kn}. \tag{9}$$

В нулевом порядке уравнение выполняется тождественно

$$\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\delta_{km} = 0. \tag{10}$$

Далее получаем:

- в первом порядке по λ

$$\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) c_{km}^{(1)} + \varepsilon_m^{(1)}\delta_{km} = W_{km} \tag{11}$$

- во втором порядке по λ

$$\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) c_{km}^{(2)} + \varepsilon_m^{(1)} c_{km}^{(1)} + \varepsilon_m^{(2)}\delta_{km} = \sum_n W_{kn} c_{nm}^{(1)}. \tag{12}$$

Сначала рассмотрим решение в первом порядке по λ. Заметим, что поправка к энергии $E_m^{(1)}$ входит только в диагональные элементы ($k = m$), а поправка к волновой функции $c_{km}^{(1)}$ — только в недиагональные. При этом $c_{mm}^{(1)}$ оказываютя неопределенными

$$\begin{aligned} \varepsilon_m^{(1)} &= W_{mm} \\ c_{km}^{(1)} &= \begin{cases} \frac{W_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} & \text{при} \quad m \neq k \\ \\ c_{mm}^{(1)} & - \quad \text{неопределенно.} \end{cases} \end{aligned} \tag{13}$$

Следовательно в первом порядке теории возмущений поправка к m-му уровню энергии равна среднему значению оператора возмущения по невозмущенному вектору состояния $|\psi_m^{(0)}\rangle$

$$E_m \approx E_m^{(0)} + V_{mm}, \tag{14}$$

а поправка к вектору состояния есть

$$|\psi_m^{(1)}\rangle = \lambda c_{mm}^{(1)}|\psi_m^{(0)}\rangle + \sum_n{}' \frac{V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{15}$$

Здесь штрих у знака суммы означает, что при суммировании опущен член, когда $n = m$. Коэффициент $c_{mm}^{(1)}$ определяется из нормировки волновой функции. При этом с точностью до членов порядка $\mathcal{O}\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ оказывается, что $c_{mm}^{(1)} = -\left(c_{mm}^{(1)}\right)^*$. Выбирая фазовый множитель так, чтобы волновые функции были действительны, получаем $c_{mm}^{(1)} = 0$.

Теперь воспользуемся уравнением (12), чтобы определить поправки к энергии порядка λ^2. Для этого опять рассмотрим диагональные элементы

$$\varepsilon_m^{(2)} = \sum_n{}' W_{mn} c_{nm}^{(1)} - \varepsilon_m^{(1)} c_{mm}^{(1)} = \sum_n{}' \frac{|W_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{16}$$

и поправка к энергии порядка λ^2 равна

$$E_m^{(2)} = \sum_n{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \tag{17}$$

Отметим, что для основного состояния знаменатель в (17) отрицателен и поэтому для него поправка второго порядка всегда отрицательна.

Недиагональные элемены уравнения (12) дают поправку к волновым функциям порядка λ^2. Ее знание необходимо для расчета поправки к энергии следующего порядка (т.е. порядка λ^3).

Очевидно, что для того, чтобы теория возмущений, применяемая к уровню m, была справедлива, необходимо считать, что

$$\left|\frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\right| \ll 1. \tag{18}$$

В связи с этим m-й уровень не может быть вырожден, т.к. в иначе знаменатель будет обращаться в нуль для вырожденных состояний. Однако приведенные выше форомулы можно применять, если часть других уровней будет вырождена. Более того, эти формулы будут справедливы, если часть уровней с $n \neq m$ будет относиться к непрерывному спектру. В этом случае только суммирование надо заменить на интегрирование.

2 Теория возмущений для двух или более близких уровней

Прежде, чем перейти к рассмотрению теории возмущений при наличии вырождения, рассмотрим один важный для многих практических задач пример использования теории возмущений, когда для двух уровней (скажем, $E_m^{(0)}$ и $E_n^{(0)}$) не выполняется условие (18)[1]. В этом случае уже в нулевом приближении соответствующие вектора состояния можно искать в виде суперпозиции состояний $|\psi_m^{(0)}\rangle$ и $|\psi_n^{(0)}\rangle$

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_n^{(0)}\rangle + \beta|\psi_m^{(0)}\rangle, \tag{19}$$

при условии, что

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1. \tag{20}$$

Это условие обеспечивает нормировку на единицу волновой функции (19). Подставляя (19) в уравнение Шредингера, получим

$$\left(\widehat{H}_0 + \widehat{H}_1\right)\left(\alpha|\psi_n^{(0)}\rangle + \beta|\psi_m^{(0)}\rangle\right) = E\left(\alpha|\psi_n^{(0)}\rangle + \beta|\psi_m^{(0)}\rangle\right). \tag{21}$$

Умножая это уравнение слева на $\langle\psi_m^{(0)}|$ и $\langle\psi_n^{(0)}|$ получим систему двух алгебраических уравнений

$$\begin{cases} (H_{nn} - E)\,\alpha + H_{nm}\beta = 0 \\ \\ H_{mn}\alpha + (H_{mm} - E)\,\beta = 0 \end{cases} \tag{22}$$

[1] Рассмотрение этого вопроса изложено по книге А.С. Давыдов, Квантовая механика. М.:Наука, 1973.

где мы ввели обозначение
$$H_{ik} \equiv \langle \psi_i^{(0)} \left| \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1 \right| \psi_k^{(0)} \rangle. \tag{23}$$
Находя α из второго уравнения
$$\alpha = \frac{E - H_{mm}}{H_{mn}} \beta \tag{24}$$
и подставляя ее в первое, найдем уравнение для энергии
$$E^2 - E\left(H_{mm} + H_{nn}\right) + H_{mm} H_{nn} - \left|H_{nm}\right|^2 = 0. \tag{25}$$
Решая это квадратное уравнение, получим два уровня энергии
$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left(H_{mm} + H_{nn} \pm \sqrt{\left(H_{mm} - H_{nn}\right)^2 + 4\left|H_{nm}\right|^2} \right) \tag{26}$$
Отметим, что недиагональные матричные элементы
$$H_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} \left| \widehat{H}_1 \right| \psi_n^{(0)} \rangle = V_{mn}. \tag{27}$$
Таким образом условие
$$\left|H_{mn}\right| \ll \left|H_{mm} - H_{nn}\right| \tag{28}$$
эквивалентно условию (18). В этом случае, разлагая корень в ряд, получим результаты предыдущего раздела. В другом предельном случае
$$\left|H_{mn}\right| \gg \left|H_{mm} - H_{nn}\right| \tag{29}$$
(26) сводится к
$$E_{1,2} = \frac{1}{2}\left(H_{mm} + H_{nn}\right) \pm \left\{ \left|H_{nm}\right|^2 + \frac{\left(H_{mm} - H_{nn}\right)^2}{8\left|H_{nm}\right|} \right\}. \tag{30}$$
Далее следует найти коэффициенты α и β. Видим, что вследствии условия (20) эти коэффициенты можно рассматривать как синус и косинус некоторого угла
$$\alpha = \sin\varphi, \quad \beta = \cos\varphi. \tag{31}$$
Тогда на основании (24) находим
$$\mathrm{tg}\varphi_{1,2} = \frac{E_{1,2} - H_{mm}}{H_{nm}} \tag{32}$$
Подставляя сюда значения E_1 и E_2 находим после несложных преобразований
$$\begin{cases} |\psi_1\rangle = \cos\varphi |\psi_m^{(0)}\rangle + \sin\varphi |\psi_n^{(0)}\rangle \\ \\ |\psi_2\rangle = -\sin\varphi |\psi_m^{(0)}\rangle + \cos\varphi |\psi_n^{(0)}\rangle \end{cases} \tag{33}$$
где
$$\mathrm{tg}2\varphi = \frac{2H_{nm}}{H_{nn} - H_{mm}}. \tag{34}$$
Далее, чтобы строить теорию возмущений, следует заменить уровни и вектора состояния
$$\begin{array}{c} E_n^{(0)} \to E_1 \quad \text{и} \quad E_m^{(0)} \to E_2, \\ |\psi_n^{(0)}\rangle \to |\psi_1\rangle \quad \text{и} \quad |\psi_m^{(0)}\rangle \to |\psi_2\rangle \end{array} \tag{35}$$

и далее проводить вычисления по старой схеме. Очевидно, что эти результаты остаются справедливыми и в случае, когда $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$.

Теперь легко рассмотреть общий случай, когда один уровень (скажем, $E_n^{(0)}$) имеет r-кратное вырождение. Обозначим соответствующие векторы состояния $|\psi_{nq}^{(0)}\rangle$ $(q = 1, 2, \ldots, r)$ и будем исходить из

$$|\psi_n\rangle = \sum_{q=1}^{r} C_q |\psi_{nq}^{(0)}\rangle, \tag{36}$$

причем

$$\sum_{q=1}^{r} |C_q|^2 = 1. \tag{37}$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера, получим систему уравнений на коэффициенты

$$\sum_{q=1}^{r} H_{qp} C_p - E C_q = 0. \tag{38}$$

Условие разрешимости этой системы

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \ldots & H_{1r} \\ H_{21} & H_{22} - E & \ldots & H_{2r} \\ \ldots & \ldots & \ddots & \ldots \\ H_{r1} & H_{r2} & \ldots & H_{rr} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{39}$$

дает r решений для энергии E. Это уравнение называют *секулярным* или *вековым уравнением*. Соответственно мы имеем r взаимно ортогональных волновых функций. Если все решения дают разные энергии, то можно говорить о полном снятии вырождения. Если часть решений совпадают, то можно говорить только о частичном снятии вырождения.