Л Е К Ц И Я 13

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Теория возмущений - один из самых мощных приближенных методов в квантовой механике. Применяется, когда гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

(считаем систему стационарной, так что $\partial \hat{H} / \partial t = 0$), где «невозмущенный» гамильтониан таков, что известны его собственные функции и энергетический спектр, т.е. умеем решать задачу

$$|\varphi_m\rangle = \varepsilon_m|\varphi_m\rangle,$$

а $\hat{V}$ - оператор возмущения, который в каком-то смысле мал по сравнению с $\hat{H}_0$ (в каком именно, уточним ниже). Собственные функции $|\psi_n\rangle$ и собственные значения E_n (энергетический спектр) полного гамильтониана $\hat{H}$ ищутся в виде разложений в ряды по степеням возмущения $\hat{V}$. Ниже предполагается, что спектры $\hat{H}_0$ и $\hat{H}$ - дискретные. Удобно ввести параметр λ, т.е. гамильтониан

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad 0 \le \lambda \le 1.$$

Очевидно, что $\hat{H}(0) = \hat{H}_0$ - невозмущенный гамильтониан, а $\hat{H}(\lambda) = \hat{H}$ - реальный полный гамильтониан. Следует различать два случая - энергетический спектр невозмущенной задачи $\{\varepsilon_m\}$ простой (невырожденный) и энергетический спектр $\{\varepsilon_m\}$ вырожденный. Рассмотрим эти случаи отдельно.

1. <u>Теория возмущений на невырожденных уровнях</u>

Итак, пусть $\{\varphi_m\}$ - система ортонормированных собственных функций невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0$ с невырожденными собственными значениями ε_m:

$$\hat{H}_0|\varphi_m\rangle = \varepsilon_m|\varphi_m\rangle, \quad \langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{mn},$$

и пусть $|\psi_n\rangle$ - собственная функция оператора $\hat{H}(\lambda)$ с собственным значением $E_n(\lambda)$:

$$\hat{H}(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle \quad \Leftrightarrow \quad (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle.$$

Ищем решения в виде степенных рядов по параметру λ:

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

и

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

Подставляем разложения в точное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \ldots) =$$

$$= (E_n^{(0)} + \lambda\, E_n^{(1)} + \lambda^2\, E_n^{(2)} + \ldots)(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \ldots).$$

Приравнивая члены слева и справа с одинаковыми степенями λ, получим бесконечную систему зацепляющихся уравнений:

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \qquad (0)$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = -\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle \qquad (1)$$

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(1)}|\psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle - \hat{V}|\psi_n^{(1)}\rangle \qquad (2)$$

. . . .

По условию решение нулевой задачи известно, причем функции $|\psi_n^{(0)}\rangle$ образуют ортонормированный базис:

$$\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle, \quad E_n^{(0)} = \varepsilon_n; \ \langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{mn}, |\psi\rangle = \sum_m C_m\, |\varphi_m\rangle.$$

Разлагаем по этому базису искомые поправки к волновым функциям:

$$\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, |\varphi_m\rangle \qquad (1'); \quad |\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_m C^{(2)}{}_{nm}\, |\varphi_m\rangle\, ; \qquad (2')$$

и подставляем разложения в уравнения (1) и (2):

$$\sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, (\varepsilon_m - \varepsilon_n)|\varphi_m\rangle - E_n^{(2)}|\varphi_n\rangle = -\hat{V}|\varphi_n\rangle$$

и

$$\sum_m C^{(2)}{}_{nn}\, (\varepsilon_m - \varepsilon_n)|\varphi_m\rangle - E_n^{(2)}|\varphi_n\rangle\} = E_n^{(1)}\{\sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, |\varphi_\mathrm{m}\rangle\} - \{\sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, \hat{V}|\varphi_m\rangle\}.$$

Умножим обе части каждого уравнения скалярно слева на $\langle\varphi_k|$ и учтем ортонормированность волновых функций нулевого приближения:

$$\{\sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, (\varepsilon_m - \varepsilon_n)\delta_{kn} - E_n^{(1)}\delta_{kn} = -\langle\varphi_k|\hat{V}|\varphi_n\rangle$$

и

$$\sum_m C^{(2)}{}_{nm}\, (\varepsilon_m - \varepsilon_n)\, \delta_{km}\} - E_n^{(2)}\delta_{kn} = E_n^{(1)}\{\sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, \delta_{km}\} - \{\sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, \langle\varphi_k|\hat{V}|\varphi_m\rangle.$$

Суммируя с помощью символа Кронекера и вводя матричные элементы типа

$$\langle\varphi_m|\hat{F}|\varphi_n\rangle \equiv F_{mn}\, ,$$

получим

$$C_{nk}^{(1)}(\varepsilon_k - \varepsilon_n) - E_n^{(1)}\delta_{kn} = -\, V_{kn} \qquad (1'')$$

и

$$C_{nk}^{(2)}(\varepsilon_k - \varepsilon_n) - E_n^{(2)}\delta_{kn} = E_n^{(1)}C_{nk}^{(1)} - \sum_m C^{(1)}{}_{nm}\, V_{km}. \qquad (2'')$$

Выполняем вычисления в *первом порядке* теории возмущений. Полагая в (1″) $k=n$, найдем первую поправку к энергии:

$$E_n^{(1)} = V_{nn}.$$

Считая теперь $k \neq n$, получим

$$C_{nk}^{(1)} = \frac{V_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (k \neq n), \qquad (\bullet)$$

т.е. поправка к волновой функции есть

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = C_{nn}^{(1)}\,|\varphi_n\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}\,|\varphi_m\rangle.$$

Коэффициент $C_{nn}^{(1)}$ остается произвольным, но для дальнейшего это несущественно, ибо самое главное - не волновые функции, а уровни энергии, а туда $C_{nn}^{(1)}$ не войдет и во втором порядке теории возмущений. (Исходя из условия нормировки, можно показать, что $C_{nn}^{(1)}$ является чисто мнимым. И не ограничивая общности, его можно положить равным нулю).

Вычисляем теперь энергию во *втором порядке* теории возмущений. Для этого полагаем в (2″) $k=n$ и подставляем туда (•):

$$E_n^{(2)} = -\,E_n^{(1)}C_{nn}^{(1)} + C_{nn}^{(1)}V_{nn} + \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}\,V_{nm}\,.$$

Так как $E_n^{(1)}=V_{nn}$, первые два члена взаимно уничтожаются (!), и мы получаем

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{V_{nm}V_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = \sum_{m\neq n} \frac{\left|V_{nm}\right|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}\,.$$

Отсюда видно, в частности, что во втором порядке теории возмущений поправка к энергии *основного состояния* всегда отрицательна, так как все $\varepsilon_m>\varepsilon_0$. Можно найти и волновую функцию во втором порядке теории возмущений, но как уже говорилось, она обычно интереса не представляет.

Окончательный итог: с точностью до членов второго порядка малости по возмущению энергетический спектр получается таким:

$$E_n = \varepsilon_n + \langle V\rangle_n + \sum_{m\neq n} \frac{\left|V_{nm}\right|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}\,,$$

где

$$\langle V\rangle_n = V_{nn} = \langle\varphi_n|\,\hat{V}\,|\varphi_n\rangle.$$

Для обоснования метода теории возмущений нужно доказать сходимость получающегося ряда (реально разложение идет не по степеням λ, а по степеням $\hat{V}$ - величина λ есть просто вспомогательный параметр). Как правило, это чрезвычайно сложная задача, и ей посвящены многие математические исследования. Фактически часто проверяют лишь необходимое условие: поправка следующего порядка меньше поправки предыдущего порядка. При этом нередко ряды теории возмущений оказываются асимптотическими: разложение имеет смысл лишь до определенного члена, а учет следующих членов лишь ухудшает результат. Итак. Чтобы был справедлив второй порядок теории возмущений, должно быть

$$\sum_{m\neq n}\frac{\left|V_{nm}\right|^2}{\varepsilon_n-\varepsilon_m} << V_{ll}.$$

Обычно считают все матричные элементы одного порядка величины, а поэтому необходимое условие применимости теории возмущений имеет вид

$$|V_{nm}| << |(\varepsilon_n - \varepsilon_m)| .$$

Конечно, эта оценка грубая (например, все может испортить сумма). Но во всяком случае нарушение данного неравенства заведомо указывает на то, что теория возмущений неприменима.

2. Теория возмущений при наличии вырождения

Теперь рассмотрим ситуацию, когда энергетические уровни вырождены или расположены очень близко друг к другу. Остальной спектр может быть и непрерывным, и тогда нужно будет просто заменить сумму на интеграл. Но рассматриваемый уровень обязан быть изолированным и удаленным от всех остальных.

Для невозмущенного гамильтониана

$$\hat{H}_0|\varphi_m\rangle = \varepsilon_m|\varphi_m\rangle.$$

Пусть нас интересует, что происходит с некоторым вырожденным уровнем с фиксированным номером n. В нулевом приближении ему отвечает S (кратность вырождения) линейно независимых функций, которые всегда можно выбрать ортонормированными:

$$\hat{H}_0|\varphi_{n\mu}\rangle = \varepsilon_n|\varphi_{n\mu}\rangle, \quad \langle\varphi_{n\mu}|\psi_{n\nu}\rangle = \delta_{\mu\nu}, \quad \mu,\nu = 1,2,\ldots,S.$$

Для точных волновых функций $|\psi_n\rangle$ и энергий E_n этого уровня имеем задачу

$$(\hat{H}_0+\lambda\hat{V})|\psi_n\rangle = E_n\,|\psi_n\rangle.$$

Подставляя разложения

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

и

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda\, E_n^{(1)} + \ldots$$

в это уравнение и приравнивая члены при λ с одинаковыми степенями, получим систему уравнений (0), (1), (2), ..., выписанную выше. Нас будет интересовать первое приближение, т.е. уравнение (1):

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle - \varepsilon_n|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = -\hat{V}\,|\psi_n^{(0)}\rangle. \qquad (1)$$

«Правильную» волновую функцию нулевого приближения ищем в виде линейной комбинации S произвольно найденных собственных функций $|\varphi_{n\mu}\rangle$ нулевого гамильтониана:

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\mu=1}^{s} \beta_{n\mu}\, |\varphi_{n\mu}\rangle.$$

Поправку $|\psi_n^{(1)}\rangle$ к волновой функции первого порядка разлагаем по собственным функциям нулевого гамильтониана, выделив номер n:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\mu} \alpha_{n\mu}\, |\varphi_{n\mu}\rangle + \sum_{m\neq n} \alpha_{nm}\, |\varphi_m\rangle.$$

Подставляем эти выражения в уравнение (1), учитывая, что

$$\hat{H}_0|\varphi_{n\mu}\rangle = \varepsilon_n|\varphi_{n\mu}\rangle, \qquad \hat{H}_0|\varphi_m\rangle = \varepsilon_n|\varphi_m\rangle.$$

Имеем:

$$\varepsilon_n \sum_{\mu} \alpha_{n\mu}\, |\varphi_{n\mu}\rangle + \sum_{m\neq n} \varepsilon_m \alpha_{nm}\, |\varphi_m\rangle\} - \{\varepsilon_n \sum_{\mu} \alpha_{n\mu}\, |\varphi_{n\mu}\rangle + \varepsilon_m \sum_{m\neq n} \alpha_{nm}\, |\varphi_m\rangle\} \quad - E_n^{(1)} \sum_{m} \beta_{nm}\, |\varphi_{n\mu}\rangle =$$

$$= -\sum_{m} \beta_{nm}\, \hat{V}|\varphi_{n\mu}\rangle.$$

Умножаем обе части слева на $\langle\varphi_{n\nu}|$ и учитываем, что

$$\langle\varphi_{n\nu}|\varphi_{n\mu}\rangle = \delta_{\nu\mu}, \qquad \langle\varphi_{n\nu}|\varphi_m\rangle = 0\ (m\neq n).$$

Получим

$$E_n^{(1)} \sum_{\mu} \beta_{n\mu}\, \delta_{\nu\mu} = \sum_{\mu} \beta_{n\mu}\, \langle\varphi_{n\nu}|\hat{V}|\varphi_{n\mu}\rangle \equiv \sum_{\mu} \beta_{n\mu}\, \hat{V}_{\nu\mu}{}^{n},$$

или

$$\sum_{\mu=1}^{s} (V_{\nu\mu}{}^{n} - E_n^{(1)}\delta_{\nu\mu})\beta_{n\mu} = 0. \qquad (**)$$

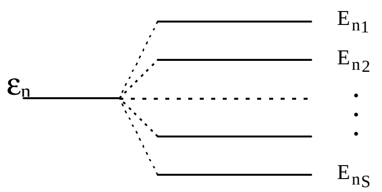
Это есть система однородных линейных алгебраических уравнений в количестве S для отыскания S неизвестных коэффициентов $\beta_{n\mu}$. Условие ее разрешимости приводит к секулярному уравнению

$$\det(\hat{V}_{\nu\mu}{}^{n} - E_n^{(1)}\,\delta_{\nu\mu}) = 0$$

или, в явном виде

$$\begin{vmatrix} V_{11}^{n} - E_n^{(1)}, V_{12}^{n} \ldots V_{1S}^{n} \\ V_{21}^{n}, V_{22}^{n} - E_n^{(1)} \ldots V_{2S}^{n} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ V_{S1}^{n}, V_{S2}^{n}, \ldots V_{SS}^{n} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Секулярное уравнение есть алгебраическое уравнение степени S для первой поправки к энергии ε_n. Таким образом, эти поправки находятся как корни секулярного уравнения. Подставляя каждый из них в систему уравнений (**), найдем соответствующий набор коэффициентов $\beta_{n\mu}$, т.е. определим соответствующую волновую функцию нулевого приближения.



Если все корни $E_n^{(1)}$ секулярного уравнения разные, то единый ранее вырожденный уровень ε_n расщепится на S подуровней, т.е. вырождение полностью снимется. Если среди корней имеются кратные, то вырождение снимется частично - среди подуровней некоторые будут вырождены, но степень вырождения каждого будет уже меньше S (если только секулярное уравнение не имеет всего один S-кратный корень). Возможно, вырождение снимется в следующих порядках теории возмущений, но их не рассматриваем.

3. Близко расположенные уровни

Значительный интерес представляет как бы промежуточный случай. Уровни не вырождены (это не случай 2), но они очень близко расположены, так что не выполняется необходимое условие применимости теории возмущений (т.е. это и не случай 1). Здесь также можно развить теорию возмущений, причем делается это методом, близким к случаю 2. Допустим, что имеется два близких уровня ε_1 и ε_2 с волновыми функциями $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$:

$$\hat{H}_0|\varphi_{1,2}\rangle = \varepsilon_{12}|\varphi_{1,2}\rangle.$$

Волновую функцию нулевого приближения ищем в виде линейной комбинации

$$|\psi^{(0)}\rangle = \beta_1|\varphi_1\rangle + \beta_2|\varphi_2\rangle.$$

Подставляя ее в точное уравнение Шредингера

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad (\hat{H}_0 + \hat{V} - E)|\psi\rangle = 0,$$

получим

$$(\hat{H}_0 + \hat{V} - E)(\beta_1|\varphi_1\rangle + \beta_2|\varphi_2\rangle) = 0.$$

Умножая слева сначала на $\langle\varphi_1|$, потом на $\langle\varphi_2|$, придем к системе уравнений

$$(\varepsilon_{11} + V_{11} - E)\beta_1 + V_{12}\beta_2 = 0$$
$$V_{21}\beta_1 + (\varepsilon_2 + V_{22} - E)\beta_2 = 0.$$

Условие разрешимости дает

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 + V_{11} - E, V_{12} \\ V_{12}, \varepsilon_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Решая это квадратное уравнение, найдем два значения энергии

$$E_{\pm} = 1/2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V_{11} + V_{22}) \pm 1/2\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}.$$

Если уровни далекие, т.е.

$$|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| >> |V_{12}|,$$

то получим результаты обычной теории возмущений (п.1):

$$E_+ = \varepsilon_1 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{(\varepsilon_1 + V_{11}) - (\varepsilon_2 + V_{21})}$$

$$E_- = \varepsilon_2 + V_{22} + \frac{|V_{12}|^2}{(\varepsilon_2 + V_{22}) - (\varepsilon_1 + V_{11})}.$$

Сейчас более интересен противоположный случай близких уровней

$$|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| << |V_{12}|.$$

Тогда будем иметь

$$E_\pm = 1/2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \left\{ |V_{12}| + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{8|V_{12}|} \right\}.$$

Из системы уравнений для β_1 и β_2 видно, что их отношение равно

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{V_{12}}{E - (\varepsilon_1 + V_{11})}.$$

Подставляя сюда значения E_+ и E_- и вводя обозначение

$$\frac{2V_{12}}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + (V_{11} - V_{22})} \equiv tg\theta,$$

получим соответственно

$$\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)_+ = \mathrm{ctg}\,\theta/2, \quad \left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)_- = -\,\mathrm{tg}\theta/2.$$

Таким образом, нормированные волновые функции состояний с энергиями E_+ и E_- имеют вид

$$|\psi_+\rangle = \cos\theta/2|\varphi_1\rangle + \sin\theta/2|\varphi_2\rangle, \qquad |\psi_-\rangle = -\sin\theta/2|\varphi_1\rangle + \cos\theta/2|\varphi_2\rangle.$$

Если уровни далекие, то $\theta \approx 0$, и

$$|\psi_+\rangle \approx |\varphi_1\rangle, \qquad |\psi_-\rangle \approx |\varphi_2\rangle,$$

что вполне естественно (ψ_+,ψ_- - функции нулевого порядка). Если же уровни близкие, то $\theta \approx \pi/2$, и исходные волновые функции входят в «правильные» с равными весами:

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle), \qquad |\psi_-\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle).$$