Глава 10. Теория возмущений

10.1 Стац. теория возмущ. в случае невырожд. знач-й

Представим гам-н в виде: $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$

Причем реш-е $\hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$ — известно; $\{\Psi_n^{(0)}\}$ — ортонорм. сист.

$\hat{V}$ — возмущение. Т. возмущ. работает с "малыми" возмущениями.

Необх. решить ур-е $(\hat{H}^{(0)} + \hat{V})\Psi_m = E_m \Psi_m$

Будем искать реш-е, т.ч. $\Psi_m \xrightarrow[\hat{V}\to 0]{} \Psi_m^{(0)}$; $E_m \xrightarrow[\hat{V}\to 0]{} E_m^{(0)}$.

Разложим Ψ_m по $\Psi_n^{(0)}$: $\Psi_m = \sum\limits_n C_n \Psi_n^{(0)}$

Ут.: $(E_m - \hat{H}^{(0)})\Psi_m = \hat{V}\Psi_m$

$$\Rightarrow \sum_n C_n (E_m - \hat{H}^{(0)})\Psi_n^{(0)} = \sum_n \hat{V} C_n \Psi_n^{(0)} \quad \Big| \cdot \int dV\, \Psi_k^{(0)*}$$

$$\Rightarrow \underset{\text{левая часть}}{} \sum_n C_n \int \Psi_k^{(0)*} (E_m - \hat{H}^{(0)}) \Psi_n^{(0)} dV = \sum_n C_n (E_m - E_n^{(0)}) \int \Psi_k^{(0)*} \Psi_n^{(0)} dV =$$

$$= \Big/ \int \Psi_k^{(0)*} \Psi_n^{(0)} dV = \delta_{kn} \text{ т.к. ортонорм} \Big/ = \sum_n C_n (E_m - E_n^{(0)}) \delta_{kn} =$$

$$= C_k (E_m - E_k^{(0)})$$

пр. часть: $\int dV\, \Psi_k^{(0)*} \sum\limits_n \hat{V} C_n \Psi_n^{(0)} = \sum\limits_n C_n \int \Psi_k^{(0)*} \hat{V} \Psi_n^{(0)} dV$

$$V_{kn} \equiv \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} \, dV$$

матричный элемент оператора $\hat{V}$

$$\Rightarrow \quad C_k \left(E_m - E_k^{(0)} \right) = \sum_n V_{kn} C_n$$

Представим E и C в виде разложений:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots \, ; \qquad C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots \, ;$$

$$\Rightarrow \quad \psi_m = \underbrace{\sum_n C_n^{(0)} \psi_n^{(0)}}_{\psi_m^{(0)}} + \underbrace{\sum_n C_n^{(1)} \psi_n^{(0)}}_{\psi_m^{(1)}} + \dots$$

т.к. величины $E_m^{(1)}$ и $C_n^{(1)}$ — того же порядка малости, что и V_{kn}.

$E_m^{(p)}$ и $C_n^{(p)}$ — величины p-го порядка малости по ср. с V_{kn}

Подставляем

$$\left(C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + \dots \right) \left(E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + \dots - \left(E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + \dots \right) \right) =$$

$$= \sum_n V_{kn} \left(C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + \dots \right).$$

Приравниваем величины одного порядка малости справа и слева:

$p=0$: $\quad C_k^{(0)} \left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} \right) = 0$

$p=1$: $\quad C_k^{(0)} E_m^{(1)} + C_k^{(1)} E_m^{(0)} - C_k^{(1)} E_k^{(0)} = \sum_n V_{kn} C_n^{(0)}$

$p=2$: $\quad C_k^{(0)} E_m^{(2)} + C_k^{(1)} E_m^{(1)} + C_k^{(2)} E_m^{(0)} - C_k^{(2)} E_k^{(0)} = \sum_n V_{kn} C_n^{(1)}$

и т.д. ...

Решаем последовательно:

из 1го ур-я: $\quad m \neq k \Rightarrow C_k^{(0)} = 0; \quad m = k \Rightarrow C_k^{(0)} \neq 0.$

$\Rightarrow$ можно положить $C_k^{(0)} = \delta_{mk}$

подставим во 2е ур-е: $\quad \delta_{km} E_m^{(1)} + C_k^{(1)} E_m^{(0)} - C_k^{(1)} E_k^{(0)} = \sum_n V_{kn} \delta_{nm}$

V_{km}

$$\Rightarrow \quad C_k^{(1)}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) + \delta_{km} E_m^{(1)} = V_{km}$$

при $k=m$: $\quad C_k^{(1)}\cdot 0 + E_m^{(1)} = V_{mm} \Rightarrow \boxed{E_m^{(1)} = V_{mm}}$ (1я поправка к э.н.)

при $k\neq m$: $\quad C_k^{(1)}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right) = V_{km} \Rightarrow \boxed{C_k^{(1)} = \dfrac{V_{km}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}}$ $(k\neq m)$

1я поправка к коэфф. разл.

Усл. норм. для волн. ф. до 1° порядка малости:

$$\int \left|\psi_m^{(0)} + \psi_m^{(1)}\right|^2 dV = \int \left(\psi_m^{(0)*} + \psi_m^{(1)*}\right)\left(\psi_m^{(0)} + \psi_m^{(1)}\right) dV =$$

$$\simeq \int \left(\psi_m^{(0)*}\psi_m^{(0)} + \psi_m^{(0)*}\psi_m^{(1)} + \psi_m^{(1)*}\psi_m^{(0)}\right) dV =$$

$$= 1 + \int \psi_m^{(0)*}\underbrace{\psi_m^{(1)}}_{=\sum_n C_n^{(1)}\psi_n^{(0)}} dV + \int \sum_n C_n^{(1)*}\psi_n^{(0)*}\psi_m^{(0)} dV =$$

$$= 1 + C_m^{(1)} + C_m^{(1)*} = 1.$$

Т.о. $\quad \mathrm{Re}\, C_m^{(1)} = 0$

Т.к. мнимая часть в.ф. опр-ет фазу и не влияет на вероятность

$\Rightarrow$ без. огр. общности можно положить $C_m^{(1)} = 0$.

Т.о. $$\boxed{\psi_m^{(1)} = \sum_{n\neq m} \frac{V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_n^{(0)}}$$

$\Rightarrow$ Требование "малости" возмущения имеет вид: $\quad |V_{nm}| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|$

Подставляем в ур-е для 3-го порядка:

$(1-\delta_{km})$ — т.к. $C_m^{(1)}=0$.

$$\delta_{mk} E_m^{(2)} + \frac{V_{km} V_{mm}}{E_m^{(0)}-E_k^{(0)}} + C_k^{(2)}\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right) = \sum_{n\neq m} V_{kn} \frac{V_{nm}}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

$k=m \Rightarrow$
$$\boxed{E_m^{(2)} = \sum_{n\neq m} \frac{V_{mn}V_{nm}}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}}$$

$k\neq m \Rightarrow$
$$\frac{V_{km}V_{mm}}{\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right)} + C_k^{(2)}\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right) = \sum_{n\neq m} \frac{V_{kn}V_{nm}}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

т.о.
$$\boxed{C_k^{(2)} = -\frac{V_{km}V_{mm}}{\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right)^2} + \sum_{n\neq m} \frac{V_{kn}V_{nm}}{\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}\right)}}$$

и т.д.

③ В общ. случае $\sum_n$ может включать и инт-е по сост. непр. спектра.

10.2. Ортогонализация соб. ф-й для вырожд. соб. знач.

Рассм. вырожд. соб. знач. эн. $E_m^{(0)}$, кот. соотв. i соб. ф-й (т.е. степень вырожд. — i): $\psi_{m\beta_1}^{(0)}, \psi_{m\beta_2}^{(0)}, \dots, \psi_{m\beta_i}^{(0)}$.

В общ. случае они не ортогональны. Но можно их (эту сист.) ортогонализовать. Рассм. $\psi_{m\alpha_j}^{(0)} = \sum_{\beta_i} a_{\alpha_j\beta_i} \psi_{\beta_i}^{(0)}$ — это тоже соб. ф. с соб. знач. $E_m^{(0)}$

Можно подобрать $a_{\alpha_j\beta_i}$ т.ч. $\psi_{m\alpha_j}^{(0)}$ будут орт.

Например, рассм. случай 2х кр. вырожд.: ψ_{β_1} и ψ_{β_2}

$$\Rightarrow \quad \psi_{\alpha_1} = a_{\alpha_1\beta_1}\psi_{\beta_1} + a_{\alpha_1\beta_2}\psi_{\beta_2}$$
$$\psi_{\alpha_2} = a_{\alpha_2\beta_1}\psi_{\beta_1} + a_{\alpha_2\beta_2}\psi_{\beta_2}$$

Имеем 4 неизв. a и 2 ур-е $\Rightarrow$ можем зафикс. 2 знач.:

$$a_{\alpha_1\beta_1} = 1; \quad a_{\alpha_1\beta_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi_{\alpha_1} = \psi_{\beta_1}.$$

$\Rightarrow$ усл-е ортогональности: $\int \psi^*_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\,dV = a_{\alpha_2\beta_1} + a_{\alpha_2\beta_2}\int \psi^*_{\beta_1}\psi_{\beta_2}\,dV = 0$

$$\Rightarrow \quad a_{\alpha_2\beta_1} = -C\cdot a_{\alpha_2\beta_2}, \text{ где } C = \int \psi^*_{\beta_1}\psi_{\beta_2}\,dV$$

$$\Rightarrow \quad \psi_{\alpha_2} = a_{\alpha_2\beta_2}(-C\psi_{\beta_1} + \psi_{\beta_2})$$

а $a_{\alpha_2\beta_2}$ можно получить из усл-е нормировки $\int |\psi_{\alpha_2}|^2 dV = 1$.

10.3. Стац. теор. возм. для вырожд. соб. знач.

Пусть $E_m^{(0)}$ соотв. набор $\psi^{(0)}_{m\alpha_1}, \psi^{(0)}_{m\alpha_2}, \ldots, \psi^{(0)}_{m\alpha_i}$ соб. ф-й.

Тогда $\psi_m = C_1\psi_1^{(0)} + \ldots + \underbrace{(C_{m\alpha_1}\psi^{(0)}_{m\alpha_1} + \ldots + C_{m\alpha_i}\psi^{(0)}_{m\alpha_i})}_{\text{член с } n=m} + C_{m+1}\psi^{(0)}_{m+1} + \ldots$

и ур-е для порядков малости приобретут вид:

$p=0$: при $k=m$ $\quad C^{(0)}_{m\alpha_j}(E_m^{(0)} - E_m^{(0)}) = 0$

$$C_k^{(0)}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0 \Rightarrow C_k^{(0)} = 0.$$

$p=1$: $\quad C^{(0)}_{m\alpha_j}E_m^{(1)} + C^{(1)}_{m\alpha_j}E_m^{(0)} - C^{(1)}_{m\alpha_j}E_k^{(0)} = \sum_{n,\alpha_2} V_{m\alpha_j, n\alpha_2}C^{(0)}_{n\alpha_2}$

Т.о. при $k=m$
$$C^{(0)}_{m\alpha_j} E^{(1)}_m + C^{(1)}_{m\alpha_j}\left(\cancel{E^{(0)}_m - E^{(0)}_m}\right)^{\to 0} = \sum_{l=1}^{i} V_{m\alpha_j, m\alpha_l} \underline{C^{(0)}_{m\alpha_l}}$$

$$\Rightarrow \quad \underline{\sum_{l=1}^{i} C^{(0)}_{m\alpha_l}\left(V_{m\alpha_j, m\alpha_l} - E^{(1)}_m \delta_{lj}\right) = 0} \quad (*)$$

Эта сист. имеет нетрив. реш-е, если равен нулю соотв. определитель:

$$\begin{vmatrix} V_{\alpha_1\alpha_1} - E^{(1)} & V_{\alpha_1\alpha_2} & \dots & V_{\alpha_1\alpha_i} \\ V_{\alpha_2\alpha_1} & V_{\alpha_2\alpha_2} - E^{(1)} & \dots & V_{\alpha_2\alpha_i} \\ - & - & - & - \\ V_{\alpha_i\alpha_1} & V_{\alpha_i\alpha_2} & \dots & V_{\alpha_i\alpha_i} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Это ур-е i-ой степени отн. $E^{(1)}$, решив его получим в общ. случае i поправок к энергии:

$$\underline{E^{(1)}_m = E^{(1)}_{m_1}, \dots, E^{(1)}_{m_i}}$$

Т.к. V – мало $\Rightarrow$

$\Rightarrow E^{(1)}_{m_j}$ – также малы.

Т.о. вместо одного $E^{(0)}_m$ получаем i значений (в первом прибл-и*)

$$E_{m_j} = E^{(0)}_m + E^{(1)}_{m_j} \quad , \underline{j = 1, 2, \dots, i}.$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\text{Вырождение снимается!}}$

(*) Возможно частичное снятие вырождения.

$\forall E^{(1)}_{m_j}\ \exists$ реш-е ур-е $(*)$: $\underline{\left\{C^{(0)}_{m\alpha_1 j}, C^{(0)}_{m\alpha_2 j}, \dots, C^{(0)}_{m\alpha_i j}\right\}}$.

$\Rightarrow \forall E_{m_j}\ \exists$ соб-ф-е: $\underline{\psi^{(0)}_{m_j} = \sum_l C^{(0)}_{m\alpha_l j} \psi^{(0)}_{m\alpha_l}}$.

Возможен случай $V_{m\alpha_l, m\alpha_j} = 0 \Rightarrow E_m^{(1)} = 0$ (из ур-я для $p=1$), и

надо рассм. следующий порядок малости.

Ур-е для $p=0$ - то же $\Rightarrow$ $\underline{C_k^{(0)} = 0}$.

Для $p=2$ и $m=k$:

$$C_{m\alpha_j}^{(0)} E_m^{(2)} + \cancel{C_k^{(1)} \cdot \underset{E_m^{(1)}}{0}} + \cancel{C_{m\alpha_j}^{(2)} (E_m^{(0)} - E_m^{(0)})} = \sum_{n \neq m} V_{m\alpha_j, n} C_n^{(1)}$$

Ур-е при $p=1$ для $k \neq m$:

$$C_k^{(1)} (E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) + \cancel{C_k^{(0)} E_m^{(1)}} = \sum_n V_{kn} C_n^{(0)} = \left/ C_n^{(0)} = 0,\ n \neq m \right/ = \sum_{\alpha_j} V_{k, m\alpha_j} C_{m\alpha_j}^{(0)}$$

$$\Rightarrow \quad C_k^{(1)} = \sum_{\alpha_j} \frac{V_{k, m\alpha_j}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} C_{m\alpha_j}^{(0)}$$

$\Rightarrow$ имеем ур-е

$$\underline{C_{m\alpha_j}^{(0)} E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} V_{m\alpha_j, n} \sum_{\alpha_l} \frac{V_{n, m\alpha_l}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} C_{m\alpha_l}^{(0)}}$$

Опр-ль этой сист. д.б. равен нулю: $\Rightarrow$

Получаем поправки $\underline{E_{m_j}^{(2)}}$.

Т.о. вырождение все равно $\underline{\text{снимается}}$.