Глава 5

Теория на пертурбациите

5.1 Стационарна теория на пертурбациите

Стационарната теория на пертурбациите позволява да намерим собствените стойности и собствените функции на хамилтониана в случая, когато той може да се представи като сума от непертурбирана част $\hat{H}_0$ и малка пертурбация $\xi\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \xi\hat{V}, \qquad |\xi| \ll 1, \tag{5.1}$$

където ξ е подходящо избрано малко число, което измерва големината на пертурбацията. В стационарната теория на пертурбациите членът $\hat{V}$ не зависи от времето. Предполагаме, че знаем решенията на задачата за собствените вектори и собствените стойности на *непертурбирания* Хамилтониан:

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \qquad \langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \delta_{mn}. \tag{5.2}$$

Искаме да намерим собствените вектори и собствените стойности на *пълния* хамилтониан, т.е.

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle, \qquad \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}. \tag{5.3}$$

Очевидно, при $\xi \to 0$ полученото решение трябва да се редуцира до това за непертурбирания хамилтониан:

$$|\psi_n\rangle \underset{\xi\to 0}{\longrightarrow} |\psi_n^{(0)}\rangle, \qquad \varepsilon_n \underset{\xi\to 0}{\longrightarrow} \varepsilon_n^{(0)} \tag{5.4}$$

За тази цел разлагаме търсените собствени вектори на $\hat{H}$ в ред по известните собствени вектори на непертурбирания хамилтониан $\hat{H}_0$:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k c_{nk}|\psi_k^{(0)}\rangle, \tag{5.5}$$

където c_{nk} са неизвестни константни коефициенти, които подлежат на определяне. Заместваме това разлагане в уравнението на Шрьодингер (5.3) и намираме

$$(\hat{H}_0 + \xi\hat{V})\sum_k c_{nk}|\psi_k^{(0)}\rangle = \varepsilon_n \sum_k c_{nk}|\psi_k^{(0)}\rangle. \tag{5.6}$$

Използваме уравнението (5.2) и намираме

$$\xi\sum_k c_{nk}\hat{V}|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_k c_{nk}\big(\varepsilon_n - \varepsilon_k^{(0)}\big)|\psi_k^{(0)}\rangle. \tag{5.7}$$

Умножаваме това равенство отляво с бра-вектора $\langle\psi_l^{(0)}|$ и като използваме ортонормираността на непертурбираните собствени вектори (5.2), получаваме

$$\xi \sum_k c_{nk} \langle\psi_l^{(0)}|\hat{V}|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_k c_{nk} \big(\varepsilon_n - \varepsilon_k^{(0)}\big)\delta_{lk} = \big(\varepsilon_n - \varepsilon_l^{(0)}\big)c_{nl}. \tag{5.8}$$

Означаваме матричния елемент на пертурбацията с $V_{lk} = \langle\psi_l^0|\hat{V}|\psi_k^0\rangle$ и последното уравнение добива вида

$$\xi \sum_k V_{lk} c_{nk} = \big(\varepsilon_n - \varepsilon_l^{(0)}\big)c_{nl}, \qquad (l = 1, 2, 3, \ldots;\ n \text{ фиксирано}). \tag{5.9}$$

Последното уравнение е отправната ни точка, от която сме готови да приложим теорията на пертурбациите. Разлагаме коефициентите c_{nk} в разложението (5.5) и търсените собствени енергии на пълния хамилтониан в ред по малкия параметър ξ:

$$c_{nk} = \sum_{p=0}^{\infty} c_{nk}^{(p)} \xi^p = c_{nk}^{(0)} + c_{nk}^{(1)}\xi + c_{nk}^{(2)}\xi^2 + \ldots, \tag{5.10а}$$

$$\varepsilon_n = \sum_{p=0}^{\infty} \varepsilon_n^{(p)} \xi^p = \varepsilon_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)}\xi + \varepsilon_n^{(2)}\xi^2 + \ldots \tag{5.10б}$$

Заместваме тези две разложения в уравнението (5.9) и намираме

$$\sum_{p=0}^{\infty} \Big(\sum_k V_{lk} c_{nk}^{(p)}\Big)\xi^{p+1} = \sum_{j=0}^{\infty}\sum_{p=0}^{\infty} \varepsilon_n^{(j)} c_{nl}^{(p)} \xi^{j+p} - \varepsilon_l^{(0)} \sum_{p=0}^{\infty} c_{nl}^{(p)} \xi^p \tag{5.11}$$

$$(l = 1, 2, 3, \ldots;\ n \text{ фиксирано}).$$

Преобразуваме втората сума като полагаме $p + j = q$ и използваме тъждеството

$$\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{p=0}^{\infty} a_{jp} = \sum_{q=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{q} a_{j,q-j}. \tag{5.12}$$

Сменяме сумационния индекс $p = q - 1$ в първата сума в уравнение (5.11) и сменяме означението на сумационния индекс в третата сума $p = q$. Така намираме

$$\sum_{q=1}^{\infty} \Big(\sum_k V_{lk} c_{nk}^{(q-1)}\Big)\xi^q = \sum_{q=0}^{\infty} \Big(\sum_{j=0}^{q} \varepsilon_n^{(j)} c_{nl}^{(q-j)}\Big)\xi^q - \varepsilon_l^{(0)} \sum_{q=0}^{\infty} c_{nl}^{(q)} \xi^q. \tag{5.13}$$

Изпълнението на това тъждество изисква коефициентът пред всяка степен на ξ да е равен на нула. Предполагаме, че спектърът на непертурбирания хамилтониан е *неизроден*, т.е. $\varepsilon_n^{(0)} \neq \varepsilon_l^{(0)}$ за всеки n и l.

Случай $q = 0$**.** За $q = 0$ първата сума в (5.13) не дава принос и получаваме условието

$$\big(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}\big)c_{nl}^{(0)} = 0. \tag{5.14}$$

Оттук следва, че за $n \neq l$ трябва да имаме $c_{nl}^{(0)} = 0$. Оттук и от условието за нормираност на вълновата функция намираме, че $c_{nn}^{(0)} = 1$ (с точност до несъществен фазов фактор). Тези две условия могат да се обединят в условието

$$c_{nl}^{(0)} = \delta_{nl}, \tag{5.15}$$

където δ_{nl} е символът на Кронекер.

За $q > 0$ нулирането на коефициента пред q-тата степен на ξ в уравнение (5.13) води до условието

$$\sum_{j=0}^{q} \varepsilon_n^{(j)} c_{nl}^{(q-j)} - \varepsilon_l^{(0)} c_{nl}^{(q)} = \sum_k V_{lk} c_{nk}^{(q-1)}. \tag{5.16}$$

Случай $q = 1$. От последното условие при $q = 1$ получаваме

$$\big(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}\big) c_{nl}^{(1)} + \varepsilon_n^{(1)} \delta_{nl} = V_{ln}, \tag{5.17}$$

където сме използвали формула (5.15). Оттук намираме

$$l = n : \qquad \varepsilon_n^{(1)} = V_{nn}, \tag{5.18а}$$

$$l \neq n : \qquad c_{nl}^{(1)} = \frac{V_{ln}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}}. \tag{5.18б}$$

От величините в първи порядък остава неопределен коефициентът $c_{nn}^{(1)}$. Той се определя от условието за нормализация на $|\psi_n\rangle$ по следния начин:

$$\begin{aligned}
1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \sum_k c_{nk}^* c_{nk} = \sum_k \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} c_{nk}^{(q)*} c_{nk}^{(p)} \xi^{p+q} \\
&= \sum_k c_{nk}^{(0)*} c_{nk}^{(0)} + 2\xi \sum_k \operatorname{Re} c_{nk}^{(0)*} c_{nk}^{(1)} + \xi^2 \left(2 \sum_k \operatorname{Re} c_{nk}^{(0)*} c_{nk}^{(2)} + \sum_k c_{nk}^{(1)*} c_{nk}^{(1)} \right) + O(\xi^3) \\
&= 1 + 2\xi \operatorname{Re} c_{nn}^{(1)} + \xi^2 \left(2 \operatorname{Re} c_{nn}^{(2)} + \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{\big(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}\big)^2} \right) + O(\xi^3).
\end{aligned} \tag{5.19}$$

Понеже това условие трябва да е изпълнено за всяка стойност на ξ, е необходимо коефициентите пред степените на ξ да са нула. Оттук намираме $\operatorname{Re} c_{nn}^{(1)} = 0$. Ако изберем фазата на собствения вектор ψ_n по подходящ начин, можем да направим коефициента $c_{nn}^{(1)}$ реален. Тогава ще имаме

$$c_{nn}^{(1)} = 0. \tag{5.20}$$

Аналогично, от члена пред ξ^2 с подобна аргументация намираме

$$c_{nn}^{(2)} = - \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{2\big(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}\big)^2}. \tag{5.21}$$

Случай $q = 2$. В този случай от уравнение (5.13) намираме:

$$\big(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}\big) c_{nl}^{(2)} + \varepsilon_n^{(1)} c_{nl}^{(1)} + \varepsilon_n^{(2)} c_{nl}^{(0)} = \sum_k V_{lk} c_{nk}^{(1)}. \tag{5.22}$$

Полагаме $n = l$ и, използвайки горните резултати, намираме втората поправка към енергията:

$$\varepsilon_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}}. \tag{5.23}$$

Ако $l \neq n$, намираме втората поправка за коефициентите:

$$c_{nl}^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}} \sum_{k \neq n} \frac{V_{lk} V_{kn}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} - \frac{V_{nn} V_{ln}}{\left(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}\right)^2}. \tag{5.24}$$

Продължавайки тази процедура, можем да намерим последователно поправките към собствените енергии и коефициентите на собствените вектори от произволно висок порядък, които обаче рядко имат практическа употреба. Тук даваме като пример само формулата за поправката към енергията от трети порядък:

$$\varepsilon_n^{(3)} = \sum_{k \neq n} \sum_{p \neq n} \frac{V_{nk} V_{kp} V_{pn}}{\left(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}\right)\left(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_p^{(0)}\right)} - \sum_{k \neq n} \frac{V_{nn} |V_{kn}|^2}{2\left(\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}\right)^2}. \tag{5.25}$$

Условия за приложимост. Важен въпрос в теорията на пертурбациите са условията за нейната приложимост. Тези условия зависят от реда на поправките, до които искаме да пресмятаме. Необходимо условие за валидността на формулите е поправката на енергията от ред k да е пренебрежимо малка от тази от предходния ред $k-1$: $|\varepsilon_n^{(k)}| \ll |\varepsilon_n^{(k-1)}|$. Например от условията $|\varepsilon_n^{(2)}| \ll |\varepsilon_n^{(1)}| \ll |\varepsilon_n^{(0)}|$ намираме

$$\left| \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} \right| \ll |V_{nn}| \ll |\varepsilon_n^{(0)}|. \tag{5.26}$$

Тези условия изискват както диагоналните матрични елементи V_{nn} на пертурбационния член $\hat{V}$ в състояние ψ_n да са малки в сравнение с непертурбираната енергия $\varepsilon_n^{(0)}$ на това състояние, така и недиагоналните елементи на $\hat{V}$ между състояния ψ_n и ψ_k (т.е. взаимодействието между тях) да са малки в сравнение с разликата на непертурбираните им енергии $\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}$.