ЛЕКЦИЯ 14

§ 49. Теория возмущений для стационарного уравнения Шредингера

1. Общие уравнения

Предположим, что гамильтониан системы можно представить в виде суммы двух эрмитовых операторов

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}, \tag{49.1}$$

причем $\widehat{H}_0$ имеет известный чисто дискретный спектр

$$\widehat{H}_0\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n, \quad \langle\varphi_n\varphi_m\rangle\delta_{nm}, \tag{49.2}$$

а $\widehat{V}$ — оператор «малого» взаимодействия, который называется *оператором возмущения.* $\widehat{H}_0$ обычно является гамильтонианом некоторой идеализированной задачи, допускающей точное решение, а оператор возмущения $\widehat{V}$ является частью гамильтониана реальной системы, которая не учитывалась в идеализированной задаче. Задача теории возмущений состоит в получении формул, определяющих собственные значения и собственные функции полного гамильтониана $\widehat{H}$ по известным собственным значениям ε_n и собственным функциям $\varphi_n(\xi)$ «невозмущенного» гамильтониана $\widehat{H}_0$. При этом существенно используется «малость» возмущения, и решение представляется в виде ряда по малому параметру.

Введем вспомогательный оператор

$$\widehat{\mathscr{H}} = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V}, \tag{49.3}$$

где λ — некоторый безразмерный параметр, принимающий значения из интервала

$$0 \leqslant \lambda \leqslant 1. \tag{49.4}$$

Найдем собственные значения и собственные функции этого оператора

$$\widehat{\mathscr{H}}\psi_l = \mathscr{E}_l\psi_l, \tag{49.5}$$

которые, как показано в математике, являются дифференцируемыми функциями параметра λ. Тогда имеем

$$\lim_{\lambda\to 0}\widehat{\mathscr{H}}(\lambda)=\widehat{H}_0,\quad \lim_{\lambda\to 0}\psi_l(\lambda)=\varphi_l,\quad \lim_{\lambda\to 0}\mathscr{E}_l(\lambda)=\varepsilon_l,\tag{49.6}$$

$$\lim_{\lambda\to 1}\widehat{\mathscr{H}}(\lambda)=\widehat{H},\quad \lim_{\lambda\to 1}\psi_l(\lambda)=\Psi_l,\quad \lim_{\lambda\to 1}\mathscr{E}_l(\lambda)=E_l,\tag{49.7}$$

где Ψ_l и E_l — собственные функции и собственные значения оператора $\widehat{H}$:

$$\widehat{H}\Psi_l=E_l\Psi_l.\tag{49.8}$$

Представим функции $\varphi_l(\lambda)$ и $\mathscr{E}_l(\lambda)$ в виде степенных рядов:

$$\psi_l(\lambda)\psi_l^{(0)}+\lambda\psi_l^{(1)}+\lambda^2\psi_l^{(2)}+\ldots,\tag{49.9}$$

$$\mathscr{E}_l(\lambda)\mathscr{E}_l^{(0)}+\lambda\mathscr{E}_l^{(1)}+\lambda^2\mathscr{E}_l^{(2)}+\ldots,\tag{49.10}$$

где

$$\mathscr{E}_l^{(0)}=\mathscr{E}_l(0)=\varepsilon_l.\tag{49.11}$$

2. Невырожденные собственные значения

Предположим, что все собственные значения «невозмущенного» гамильтониана $\widehat{H}_0$ невырождены (см. (49.2)). Разложим $\psi_l^{(1)}$ и $\psi_l^{(2)}$ по полному набору $\{\varphi_n\}_{0\infty}$, образованному собственными функциями $\widehat{H}_0$:

$$\psi_l^{(1)}=\sum_{n=0}^{\infty}a_{ln}\varphi_n,\quad \psi_l^{(2)}=\sum_{n=0}^{\infty}b_{ln}\varphi_n.\tag{49.12}$$

Подставляя ряды (49.9), (49.10), (49.12) в уравнение Шредингера (49.5), получаем

$$(\widehat{H}_0+\lambda\widehat{V})\Big(\psi_l^{(0)}+\lambda\sum_n a_{ln}\varphi_n+\lambda^2\sum_n b_{ln}\varphi_n+\ldots\Big)=$$
$$=(\varepsilon_l+\lambda\mathscr{E}_l^{(1)}+\lambda^2\mathscr{E}_l^{(2)}+\ldots)\times$$
$$\times\Big(\psi_l^{(0)}+\lambda\sum_n a_{ln}\varphi_n+\lambda^2\sum_n b_{ln}\varphi_n+\ldots\Big).\tag{49.13}$$

Мы имеем здесь равенство двух многочленов относительно λ, выполняющееся в интервале (49.4). Поэтому коэффициенты при одинаковых степенях λ слева и справа должны быть равны:

$$\lambda^0 | \widehat{H}_0 \psi_l^{(0)} = \varepsilon_l \psi_l^{(0)}, \tag{49.14}$$

$$\lambda^1 | \sum_n a_{ln} \varepsilon_n \varphi_n + \widehat{V} \psi_l^{(0)} = \varepsilon_l \sum_n a_{ln} \varphi_n + \mathscr{E}_l^{(1)} \psi_l^{(0)}, \tag{49.15}$$

$$\lambda^2 | \sum_n b_{ln} \varepsilon_n \varphi_n + \widehat{V} \sum_n a_{ln} \varphi_n =$$
$$= \varepsilon_l \sum_n b_{ln} \varphi_n + \mathscr{E}_l^{(1)} \sum_n a_{ln} \varphi_n + \mathscr{E}_l^{(2)} \psi_l^{(0)}, \ldots \tag{49.16}$$

Из (49.14) получаем

$$\psi_l^{(0)} = \varphi_l, \tag{49.17}$$

так как по предположению все собственные значения «невозмущенного» гамильтониана $\widehat{H}_0$ невырождены.

Составим скалярное произведение левой и правой частей уравнения (49.15) сперва с φ_l, а затем с φ_m $(m \neq l)$:

$$a_{ll} \varepsilon_l + \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle = \varepsilon_l a_{ll} + \mathscr{E}_l^{(1)}, \tag{49.18}$$

$$a_{lm} \varepsilon_m + \langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_l \rangle = \varepsilon_l a_{lm}. \tag{49.19}$$

Отсюда получаем

$$\mathscr{E}_l^{(1)} = \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle, \tag{49.20}$$

$$a_{lm} = \frac{\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_l \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_m} \quad (m \neq l). \tag{49.21}$$

Теперь составим скалярное произведение обеих частей уравнения (49.16) с функцией φ_l

$$b_{ll} \varepsilon_l + \sum_n a_{ln} \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_n \rangle = \varepsilon_l b_{ll} + \mathscr{E}_l^{(1)} a_{ll} + \mathscr{E}_l^{(2)}, \tag{49.22}$$

откуда получаем

$$\mathscr{E}_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} a_{ln} \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_n \rangle + a_{ll} \langle \varphi_l | \widehat{V} | \varphi_l \rangle - \mathscr{E}_l^{(1)} a_{ll}.$$

Подставляя сюда (49.20) и (49.21), имеем

$$\mathscr{E}_l^{(2)} = \sum_{n\neq l} \frac{|\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_n}. \tag{49.23}$$

Для функции ψ_l на основании (49.9), (49.17), (49.12) и (49.21) получаем

$$\psi_l = \varphi_l + \lambda \sum_{n\neq l} \frac{\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n}\varphi_n + \lambda a_{ll}\varphi_l + \ldots \tag{49.24}$$

Значение коэффициента a_{ll} определим из условия нормировки:

$$\langle\psi_l|\psi_l\rangle = 1,$$

т. е.

$$|1 + \lambda a_{ll}|^2 + \lambda^2 \sum_{n\neq l} \left| \frac{\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} \right|^2 + \ldots = 1.$$

С точностью до членов порядка λ отсюда получаем

$$1 + 2\lambda \operatorname{Re} a_{ll} = 1,$$

т. е.

$$\operatorname{Re} a_{ll} = 0.$$

Выбирая соответствующим образом фазу функции φ_l, можно сделать a_{ll} действительным, а тогда

$$a_{ll} = 0. \tag{49.25}$$

Итак, получаем следующие выражения для собственных значений и собственных функций оператора $\widehat{H}$:

$$E_l = \mathscr{E}_l(\lambda = 1) = \mathscr{E}_l^{(0)} + \mathscr{E}_l^{(1)} + \mathscr{E}_l^{(2)} + \ldots =$$
$$= \varepsilon_l + \langle\varphi_l|\widehat{V}|\varphi_l\rangle + \sum_{n\neq l} \frac{|\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} + \ldots, \tag{49.26}$$

$$\Psi_l = \psi_l(\lambda{=}1) = \psi_l^{(0)} + \psi_l^{(1)} + \ldots = \varphi_l + \sum_{n\neq l} \frac{\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n}\varphi_n + \ldots \tag{49.27}$$

Мы видим, что поправка 1-го порядка к энергии уровня $\mathscr{E}_l^{(1)}$ равна диагональному матричному элементу оператора возмущения $\widehat{V}$, т. е. среднему значению этого оператора в соответствующем «невозмущенном» состоянии.

Поправка 2-го порядка $\mathscr{E}_l^{(2)}$ к энергии основного состояния ($l = 0$), как это видно из (49.23), всегда отрицательна, так как $\varepsilon_0 - \varepsilon_n < 0$ при $n > 0$.

При вычислении энергии по теории возмущений часто ограничиваются 1-м приближением. Для этого необходимо, чтобы поправка 2-го порядка $\mathscr{E}_l^{(2)}$ была малой по сравнению с поправкой 1-го порядка $\mathscr{E}_l^{(1)}$, т. е.

$$|\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle| \ll |\varepsilon_l - \varepsilon_n| \quad \text{при любом} \quad n \neq l. \tag{49.28}$$

Это условие означает, что недиагональные матричные элементы оператора возмущения должны быть малыми по сравнению с абсолютной величиной разности соответствующих собственных значений «невозмущенного» гамильтониана. Будем называть это условие необходимым условием применимости теории возмущений.

3. Вырожденные собственные значения

Формулы (49.26) и (49.27) получены в предположении отсутствия вырождения всех собственных значений гамильтониана $\widehat{H}_0$. Теперь откажемся от этого предположения. Начнем со случая, когда все уровни ε_n, кроме ε_l, вырождены с кратностью r_n, т. е. каждому ε_n $(n \neq l)$ соответствуют r_n функций

$$\{\varphi_{n,\,\alpha_n}\}_{\alpha_n=1}^{r_n}. \tag{49.29}$$

Нетрудно проверить, что полученные формулы будут действительны и в этом случае, если произвести замену

$$n \to n,\ \alpha_n$$

и при каждом значении $n \neq l$ суммировать по всем возможным значениям α_n:

$$E_l = \varepsilon_l + \langle\varphi_l|\widehat{V}|\varphi_l\rangle + \sum_{\substack{n\neq l\\ \alpha_n}} \frac{|\langle\varphi_{n,\,\alpha_n}|\widehat{V}|\varphi_l\rangle|^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_n} + \ldots, \tag{49.30}$$

$$\Psi_l = \varphi_l + \sum_{\substack{n\neq l\\ \alpha_n}} \frac{\langle\varphi_{n,\,\alpha_n}|\widehat{V}|\varphi_l\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n}\varphi_{n,\,\alpha_n} + \ldots \tag{49.31}$$

Теперь предположим, что исходный уровень ε_l, поправки к энергии которого вычисляются, тоже вырожден с кратностью s:

$$\widehat{H}_0 \varphi_{l\mu} = \varepsilon_l \varphi_{l\mu} \quad (\mu = 1,\, 2,\, 3,\, \ldots,\, s),$$
$$\langle \varphi_{l\mu} | \varphi_{l\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}. \tag{49.32}$$

Полученные выше формулы в этом случае неприменимы, потому что при их выводе существенно использовалось условие (49.17):

$$\psi_l^{(0)} = \psi_l$$

(о неприменимости полученных формул говорит также обращение в бесконечность некоторых членов рядов из-за деления на нуль). В случае вырождения уровня ε_l функция нулевого приближения $\psi_l^{(0)}$ может быть некоторой линейной комбинацией функций $\{\varphi_{l\mu}\}$, принадлежащих собственному значению ε_l невозмущенного гамильтониана $\widehat{H}_0$:

$$\psi_l^{(0)} = \sum_{\mu=1}^{s} \beta_{l\mu} \varphi_{l\mu}. \tag{49.33}$$

Для определения коэффициентов разложения $\{\beta_{l\mu}\}$ представим $\psi_l^{(1)}$ в виде ряда по собственным функциям оператора $\widehat{H}_0$:

$$\psi_l^{(1)} = \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \sum_{\mu=1}^{s} \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu}; \tag{49.34}$$

подставим (49.33) и (49.34) в уравнение Шредингера (49.5):

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}) \left(\psi_l^{(0)} + \lambda \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \lambda \sum_{\mu=1}^{s} \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \ldots \right) =$$
$$= (\varepsilon_l + \lambda \mathscr{E}_l^{(1)} + \ldots) \left(\psi_l^{(0)} + \lambda \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \lambda \sum_{\mu=1}^{s} \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \ldots \right). \tag{49.35}$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях λ, получаем

$$\lambda^0 | \widehat{H}_0 \psi_l^{(0)} = \varepsilon_l \psi_l^{(0)}, \tag{49.36}$$

$$\lambda^1 | \sum_{n \neq l} a_{ln} \varepsilon_n \varphi_n + \varepsilon_l \sum_{\mu=1}^{s} \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \widehat{V} \psi_l^{(0)} =$$

$$= \varepsilon_l \sum_{n \neq l} a_{ln} \varphi_n + \varepsilon_l \sum_{\mu=1}^{s} \alpha_{l\mu} \varphi_{l\mu} + \mathscr{E}_l^{(1)} \psi_l^{(0)}. \tag{49.37}$$

Уравнение (49.36) удовлетворяется функцией (49.33) при любых значениях коэффициентов $\{\beta_{l\mu}\}$.

Составим скалярное произведение обеих частей уравнения (49.37) с функцией $\varphi_{l\varkappa}$:

$$\langle \varphi_{l\varkappa} | \widehat{V} | \psi_l^{(0)} \rangle = \mathscr{E}_l^{(1)} \langle \varphi_{l\varkappa} | \psi_l^{(0)} \rangle. \tag{49.38}$$

Подставляя сюда (49.33), получаем

$$\sum_{\mu=1}^{s} \beta_{l\mu} \langle \varphi_{l\varkappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle = \mathscr{E}_l^{(1)} \beta_{l\varkappa},$$

т. е.

$$\sum_{\mu=1}^{s} (\langle \varphi_{l\varkappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle - \mathscr{E}_l^{(1)} \delta_{\varkappa\mu}) \beta_{l\mu} = 0, \tag{49.39}$$

где $\varkappa = 1, 2, \ldots, s$.

Это есть система линейных однородных уравнений относительно $\beta_{l\mu}$ порядка s. Условием ее нетривиальной разрешимости является равенство нулю определителя матрицы коэффициентов:

$$\operatorname{Det} || \langle \varphi_{l\varkappa} | \widehat{V} | \varphi_{l\mu} \rangle - \mathscr{E}_l^{(1)} \delta_{\varkappa\mu} || = 0, \tag{49.40}$$
$$\varkappa, \ \mu = 1, 2, \ldots, s.$$

Это уравнение представляет собой алгебраическое уравнение степени s относительно $\mathscr{E}_l^{(1)}$. (Аналогичное уравнение мы получили в § 24 при решении задачи диагонализации эрмитова оператора и назвали его секулярным, или вековым.)

Таким образом, корни секулярного уравнения (49.40) дают поправки первого порядка к энергии ε_l невозмущенной системы. Если все корни различны, исходный уровень с энергией ε_l расщепляется на s подуровней, т. е., как говорят, вырождение снимается полностью. Если же имеются кратные корни, то некоторые подуровни остаются вырожденными и говорят, что вырождение снимается лишь частично.

Уравнение (49.39) есть уравнение на собственные значения оператора возмущения $\widehat{V}$ в s-мерном линейном пространстве, элементами которого являются собственные функции невозмущенного гамильтониана $\widehat{H}_0$, принадлежащие его собственному значению ε_l, т. е.

$$\widehat{V}\psi_l^{(0)} = \mathscr{E}_l^{(1)}\psi_l^{(0)}, \tag{49.41}$$

где

$$\psi_l^{(0)} = \sum_{\mu=1}^{4} \beta_{l\mu}\varphi_{l\mu}. \tag{49.42}$$

Следовательно,

$$\mathscr{E}_l^{(1)} = \langle\psi_l^{(0)}|\widehat{V}|\psi_l^{(0)}\rangle, \tag{49.43}$$

т. е. в случае вырождения поправка 1-го порядка к энергии уровня дается диагональным матричным элементом оператора возмущения в представлении его собственных функций в линейном пространстве, элементами которого являются собственные функции невозмущенного гамильтониана, принадлежащие некоторому его собственному значению. При этом собственные функции оператора возмущения являются функциями нулевого приближения.

Из (49.43) следует, что система уравнений (49.39) инвариантна относительно умножения оператора возмущения $\widehat{V}$ на произвольное число. Поэтому функции нулевого приближения (49.33) не зависят от абсолютной величины возмущения, а зависят только от его вида.

Отметим также, что функции $\psi_l^{(0)}$, конечно, не зависят от того, как выбран исходный базис $\{\varphi_{l\mu}\}$, который используется для диагонализации оператора возмущения.

В дальнейшем мы встретимся с рядом случаев, когда собственные функции $\varphi_{l\mu}$ невозмущенного гамильтониана $\widehat{H}_0$ одновременно являются собственными функциями оператора возмущения $\widehat{V}$. В этих случаях матрица $\langle\varphi_{l\varkappa}|\widehat{V}|\varphi_{l\mu}\rangle$ диагональна и сразу можно написать решение секулярного уравнения (49.40) в виде

$$\mathscr{E}_l^{(1)} = \langle\varphi_{l\varkappa}|\widehat{V}|\varphi_{l\varkappa}\rangle. \tag{49.44}$$

Этот результат является частным случаем соотношения (49.43) при $\beta_{l\mu} = \delta_{\mu\varkappa}$ в (49.42).

4. Пример: расщепление двукратно вырожденного уровня

Проиллюстрируем полученные результаты на примере расщепления двукратно вырожденного уровня невозмущенного гамильтониана. Опуская индекс l, запишем функцию нулевого приближения (49.33) в виде

$$\psi^{(0)} = \beta_1\varphi_1 + \beta_2\varphi_2. \tag{49.45}$$

Коэффициенты β_1 и β_2 определяются из системы уравнений (49.39):

$$\begin{aligned} &(V_{11} - \mathscr{E}^{(1)})\beta_1 + V_{12}\beta_2 = 0, \\ &V_{21}\beta_1 + (V_{22} - \mathscr{E}^{(1)})\beta_2 = 0, \end{aligned} \tag{49.46}$$

где

$$V_{ik} \equiv \langle\varphi_i|\widehat{V}|\varphi_k\rangle.$$

Секулярное уравнение (49.40) принимает вид

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \mathscr{E}^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \mathscr{E}^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \tag{49.47}$$

т. е.

$$(\mathscr{E}^{(1)})^2 - \mathscr{E}^{(1)}(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 = 0,$$

откуда получаем

$$\mathscr{E}^{(1)} = \frac{1}{2}\Big(V_{11}+V_{22} \pm \sqrt{(V_{11}+V_{22})^2 - 4V_{11}V_{22} + 4|V_{12}|^2}\Big). \tag{49.48}$$

Таким образом, исходный двукратно вырожденный уровень с энергией ε расщепляется на два подуровня с энергиями $E^{(+)}$ и $E^{(-)}$:

$$E^{(\pm)} = \varepsilon + \frac{1}{2}\Big(V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}\Big). \tag{49.49}$$

Подставляя значения $\mathscr{E}^{(1)}$ из (49.48) в систему уравнений (49.46), получаем

$$\beta_1 = -V_{12}\beta, \quad \beta_2 = (V_{11} - \mathscr{E}^{(1)})\beta, \tag{49.50}$$

где β — некоторая константа, которая определяется из условия нормировки:

$$|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1,$$

т. е.

$$|\beta|^2(|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathscr{E}^{(1)}|^2) = 1.$$

Следовательно,

$$\beta = \frac{e^{i\delta}}{\sqrt{|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathscr{E}^{(1)}|^2}},$$

где δ — произвольное действительное число. Поскольку фаза волновой функции может выбираться произвольно, положим $\delta = 0$. Тогда получаем

$$\beta = (|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathscr{E}^{(1)}|^2)^{1/2}, \tag{49.51}$$

т. е.

$$\begin{aligned} \beta_1 &= -\frac{V_{12}}{\sqrt{|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathscr{E}^{(1)}|^2}}, \\ \beta_2 &= -\frac{V_{11} - \mathscr{E}^{(1)}}{\sqrt{|V_{12}|^2 + |V_{11} - \mathscr{E}^{(1)}|^2}}. \end{aligned} \tag{49.52}$$

Отсюда видно, что β_1 и β_2 не зависят от абсолютной величины возмущения, т. е. волновая функция (49.45) нулевого приближения зависит только от вида оператора возмущения $\widehat{V}$.

§ 50. Теория возмущений для матрицы плотности

В этом параграфе мы рассмотрим лишь некоторые применения теории возмущений для вычисления матрицы плотности, ограничиваясь, как и в предыдущем параграфе, стационарными задачами квантовой механики.

1. Матрица плотности чистого стационарного состояния возмущенной системы

Начнем с простейшего случая — чистого стационарного состояния. Будем исходить из предположений (49.1) и (49.2). Для определенности примем, что все уровни невозмущенной системы невырождены. Пусть, как и в (49.8), Ψ_l — волновая функция стационарного состояния возмущенной системы. Матрица плотности этого состояния в представлении собственных функций (49.2) невозмущенного гамильтониана согласно (28.3) есть

$$\langle\varphi_n|\widehat{\rho}_l|\varphi_m\rangle = \langle\varphi_n|\Psi_l\rangle\langle\Psi_l|\varphi_m\rangle. \tag{50.1}$$

Для приближенного вычисления этой матрицы воспользуемся разложением (49.27) функции Ψ_l, ограничиваясь членами первого порядка:

$$\Psi_l = \varphi_l + \sum_{k\neq l} \frac{\langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_l\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_k}\varphi_k. \tag{50.2}$$

Подставляя (50.2) в (50.1), получаем

$$\widehat{\rho}_l = \widehat{\rho}_l^{(0)} + \widehat{\rho}_l^{(1)}, \tag{50.3}$$

где

$$\langle\varphi_n|\widehat{\rho}_l^{(0)}|\varphi_m\rangle = \langle\varphi_n|\varphi_l\rangle\langle\varphi_l|\varphi_m\rangle = \delta_{ln}\delta_{nm} \tag{50.4}$$

— матрица плотности невозмущенной системы,

$$\langle\varphi_n|\widehat{\rho}_l^{(1)}|\varphi_m\rangle = \left(\frac{\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_n}\delta_{ml} + \frac{\langle\varphi_l|\widehat{V}|\varphi_m\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_m}\delta_{nl}\right)(1 - \delta_{nm}) \tag{50.5}$$

— поправка первого порядка к матрице плотности невозмущенной системы. Условие ее малости имеет вид

$$|\langle\varphi_n|\widehat{V}|\varphi_l\rangle| \ll |\varepsilon_l - \varepsilon_n| \quad \text{при любом} \quad n \neq l, \tag{50.6}$$

что совпадает с условием (49.28) применимости теории возмущений к вычислению волновой функции.

Нетрудно видеть, что

$$\mathrm{Sp}\,\widehat{\rho}_l = \mathrm{Sp}\,\widehat{\rho}_l^{(0)} = 1. \tag{50.7}$$

Это условие нормировки находится в соответствии с условием нормировки на единицу волновой функции Ψ_l с точностью до членов первого порядка.

2. Теория возмущений для состояния системы в термостате

В § 31 мы рассматривали квантовую систему, находящуюся в статистическом равновесии со средой при температуре T, и видели, что состояние системы является смешанным и описывается статистическим оператором (31.2)

$$\widehat{\rho} = e^{-\beta \widehat{H}} / Z(\beta), \tag{50.8}$$

где $\widehat{H}$ — гамильтониан системы,

$$\beta = 1/kT, \tag{50.9}$$

$$Z(\beta) = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta \widehat{H}} \tag{50.10}$$

— статистическая сумма состояния.

Представим гамильтониан $\widehat{H}$ в виде (49.1) и введем матрицу плотности невозмущенной системы

$$\widehat{\rho}^{(0)} = e^{-\beta \widehat{H}_0} / Z_0(\beta), \tag{50.11}$$

$$Z_0(\beta) = \mathrm{Sp}(e^{-\beta \widehat{H}_0}). \tag{50.12}$$

Найдем поправки к $\widehat{\rho}^{(0)}$, используя «малость» возмущения V. Будем искать решение этой задачи в виде

$$\widehat{\rho} = \widehat{\rho}^{(0)} \widehat{U}, \tag{50.13}$$

где искомый оператор $\widehat{U}$ в силу малости возмущения должен быть близок к единичному оператору $\widehat{I}$. Подставляя (50.8) и (50.11) в (50.13), получаем

$$\widehat{U} = \frac{Z_0(\beta)}{Z(\beta)} e^{-\beta \widehat{H}_0} e^{-\beta \widehat{H}}. \tag{50.14}$$

(Заметим, что показатели экспонент в этом операторе нельзя складывать, поскольку $\widehat{H}_0$ и $\widehat{V}$, вообще говоря, не коммутируют.) Рассмотрим вспомогательный оператор

$$\widehat{S}(\lambda) = e^{\lambda \beta \widehat{H}_0} e^{-\lambda \beta \widehat{H}}, \tag{50.15}$$

где λ — произвольный вещественный параметр. Легко видеть, что

$$\widehat{U} = \frac{Z_0(\beta)}{Z(\beta)} \widehat{S}(1), \tag{50.16}$$

$$\widehat{\rho} = \frac{\widehat{\rho}^{(0)} \widehat{S}(1)}{Z(\beta)/Z_0(\beta)}. \tag{50.17}$$

Используя (50.10), (50.11) и (50.15), нетрудно проверить, что знаменатель этого выражения можно представить в виде среднего значения оператора $\widehat{S}(1)$ в состоянии $\widehat{\rho}^{(0)}$:

$$Z(\beta)/Z_0(\beta) = \mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{\,(0)}\widehat{S}(1)). \qquad (50.18)$$

Следовательно, (50.17) можно записать в виде

$$\widehat{\rho} = \widehat{\rho}^{\,(0)}\widehat{S}(1)/\,\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}(1)). \qquad (50.19)$$

Такое представление статистического оператора возмущенной системы позволяет непосредственно видеть, что

$$\mathrm{Sp}\,\widehat{\rho} = 1, \qquad (50.20)$$

причем эта нормировка сохраняется в любом приближении для оператора $\widehat{S}$.

Переходим к вычислению этого оператора. Дифференцируя (50.15) по параметру λ, получаем уравнение для $\widehat{S}(\lambda)$:

$$d\widehat{S}(\lambda)/d\lambda = -\widehat{W}(\lambda)\widehat{S}(\lambda), \qquad (50.21)$$

где

$$\widehat{W}(\lambda) \equiv e^{\lambda\beta\widehat{H}_0}\beta\widehat{V}e^{-\lambda\beta\widehat{H}_0}, \qquad (50.22)$$

а дополнительное условие согласно (50.15) имеет вид

$$\widehat{S}(0) = \widehat{I}. \qquad (50.23)$$

Заметим, что «малость» оператора $\widehat{W}(\lambda)$ определяется «малостью» оператора $\beta\widehat{V} = \widehat{V}/kT$. Дифференциальное уравнение (50.21) с дополнительным условием (50.23) эквивалентно интегральному уравнению

$$\widehat{S}(\lambda) = \widehat{I} - \int\limits_0^\lambda \widehat{W}(\lambda')\widehat{S}(\lambda')\,d\lambda'. \qquad (50.24)$$

Будем решать это уравнение методом последовательных приближений (итераций). Если возмущение $\widehat{V}$ мало, можно в нулевом приближении считать, что интегральный член в (50.24) равен нулю. Тогда получаем

$$\widehat{S} = \widehat{I}. \qquad (50.25)$$

Для получения первого приближения подставляем (50.25) в правую часть (50.24) и находим

$$\widehat{S}(\lambda) = \widehat{I} - \int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda')\,d\lambda'. \tag{50.26}$$

Для получения второго приближения надо в правую часть (50.24) подставить (50.26). Получаем

$$\widehat{S}(\lambda) = \widehat{S}_0 + \widehat{S}_1(\lambda) + \widehat{S}_2(\lambda), \tag{50.27}$$

где

$$\widehat{S}_0 = \widehat{I}, \quad \widehat{S}_1(\lambda) = -\int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda')\,d\lambda', \tag{50.28}$$

$$\widehat{S}_2(\lambda) = \int_0^\lambda \widehat{W}(\lambda')\left(\int_0^{\lambda'} \widehat{W}(\lambda'')\,d\lambda''\right)d\lambda'. \tag{50.29}$$

Подставляя (50.27) в (50.19), получаем статистический оператор системы во втором порядке теории возмущений. Найдем соответствующую матрицу плотности в представлении собственных функций (49.2) невозмущенного гамильтониана $\widehat{H}_0$. Используя (50.28), (50.29) и (50.22), находим

$$n|\widehat{S}_0|m\rangle = \delta_{nm}, \tag{50.30}$$

$$n|\widehat{S}_1(1)|m\rangle = V_{nm}e^{\beta\varepsilon_n}\frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \tag{50.31}$$

$$\langle n|\widehat{S}_2(1)|m\rangle = \sum_k \frac{V_{nk}V_{km}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m}e^{\beta\varepsilon_n}\times$$
$$\times\left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_k}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} - \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}\right), \tag{50.32}$$

где

$$V_{nm} \equiv \langle n|\widehat{V}|m\rangle, \tag{50.33}$$

а суммирование проводится по всем стационарным состояниям гамильтониана $\widehat{H}_0$. Неопределенность при $\varepsilon_n = \varepsilon_m$ раскрывается следующим образом:

$$\lim_{\varepsilon_n \to \varepsilon_m} \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = -\beta e^{-\beta\varepsilon_m}. \tag{50.34}$$

Далее вычислим нормировочный множитель (50.18). Используя матрицы (50.11), (50.30), (50.31), находим

$$\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}_0) = 1, \tag{50.35}$$

$$\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}_1(1)) = -\frac{\beta}{Z_0(\beta)}\sum_n V_{nn}e^{-\beta\varepsilon_n}. \tag{50.36}$$

Аналогично с помощью (50.32) получаем

$$\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}_2(1)) = \frac{\beta}{Z_0(\beta)} \sum_{\substack{nm \\ \varepsilon_n \neq \varepsilon_m}} \frac{|V_{nm}|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} e^{-\beta\varepsilon_n} + \\ + \frac{\beta^2}{2Z_0(\beta)} \sum_{\substack{nm \\ \varepsilon_n = \varepsilon_m}} |V_{nm}|^2 e^{-\beta\varepsilon_n}. \tag{50.37}$$

Нетрудно проверить, что это выражение можно записать в более компактном виде:

$$\mathrm{Sp}(\widehat{\rho}^{(0)}\widehat{S}_2(1)) = -\frac{\beta}{2Z_0(\beta)}\sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_m}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \tag{50.38}$$

Собирая вместе (50.35), (50.36) и (50.38), получаем нормировочный множитель (50.18) в виде

$$Z(\beta)/Z_0(\beta) = 1 - \beta\sum_n V_{nn}\rho_n^{(0)} - \frac{\beta}{2}\sum_{nm} |V_{nm}|^2 \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \tag{50.39}$$

где

$$\rho_n^{(0)} = e^{-\beta\varepsilon_n}/Z_0(\beta) \tag{50.40}$$

— собственное значение статистического оператора (50.11) невозмущенной системы.

Используя (50.11), (50.30)–(50.32), находим матрицу статистического оператора (50.17), т. е. матрицу плотности возмущенной системы:

$$\langle n|\widehat{\rho}|m\rangle = \frac{Z_0(\beta)}{Z(\beta)}\left(\rho_n^{(0)}\delta_{nm} + V_{nm}\frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \right.$$

$$\left. + \sum_k \frac{V_{nk}V_{km}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m}\left(\frac{\rho_n^{(0)} - \rho_k^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} - \frac{\rho_n^{(0)} - \rho_m^{(0)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}\right)\right), \quad (50.41)$$

где множитель $Z_0(\beta)/Z(\beta)$ вычисляется согласно (50.39).

В заключение получим критерий применимости теории возмущений. Для этого, используя (50.34), найдем поправку первого порядка к диагональному элементу $\rho_n^{(0)}$ матрицы плотности невозмущенной системы:

$$\langle n|\widehat{\rho}|n\rangle \approx \frac{\rho_n^{(0)} - \beta V_{nn}\rho_n^{(0)}}{1 - \beta\sum\limits_n V_{nn}\rho_n^{(0)}}. \quad (50.42)$$

В качестве условия применимости теории возмущений можно взять условие малости поправки $-\beta V_{nn}\rho_n^{(0)}$ по сравнению с $\rho_n^{(0)}$, т. е.

$$|V_{nn}| \ll kT. \quad (50.43)$$

Следовательно, средняя энергия возмущения для каждого чистого стационарного состояния невозмущенной системы должна быть малой по сравнению со средней кинетической энергией теплового движения.

Упражнения к лекции 14

14.1. Найти в низшем неисчезающем порядке теории возмущений поправки к энергетическим уровням линейного гармонического осциллятора, обусловленные возмущением вида

а) $V = \alpha x^4$, б) $V = \alpha x^3$,

где α — некоторая константа.

Получить условие малости поправок и сравнить его с классическим условием малости ангармоничности колебаний.

14.2. Рассчитать расщепление энергетического уровня атома водорода с $n = 2$, обусловленное неточечностью протона. Протон считать равномерно заряженным шаром со среднеквадратичным радиусом $0{,}8 \cdot 10^{-13}$ см.

14.3. Рассчитать в первом порядке теории возмущений энергию связи основного состояния атома гелия, считая возмущением взаимодействие электронов друг с другом. Сравнить полученный результат с (46.30).

14.4. Показать, пользуясь теорией возмущений, что ангармонические добавки вида $\Delta V = \alpha r^4$ к потенциалу трехмерного изотропного гармонического осциллятора снимают вырождение уровней по орбитальному моменту.

14.5. Найти в первом порядке теории возмущений энергии и волновые функции трех низших стационарных состояний системы, состоящей из двух одинаковых линейных гармонических осцилляторов, потенциальная энергия взаимодействия которых

$$V = \alpha x_1 x_2$$

считается малой. Здесь α — некоторая константа, x_1 и x_2 — координаты осцилляторов. Сравнить полученный результат с результатом упражнения 3.9.

14.6. Взаимодействие электрона и протона, приводящее к сверхтонкому расщеплению низшего энергетического уровня атома водорода, можно представить в виде

$$\widehat{V} = \alpha(\widehat{\mathbf{s}}_e\widehat{\mathbf{s}}_p),$$

где $\widehat{\mathbf{s}}_e$, $\widehat{\mathbf{s}}_p$ — операторы спина электрона и протона, α — некоторая константа. Показать, что в этом случае полный спин является интегралом движения. Определить значение константы α, зная, что длина волны радиоизлучения, испускаемого при переходе между уровнями сверхтонкой структуры низшего энергетического уровня атома водорода, равна 21 см, а триплетный уровень лежит выше синглетного.

14.7. Согласно одночастичной модели оболочек потенциальная энергия нуклона в ядре может быть представлена в виде

$$\widehat{V} = \widehat{V}_0(r) + a(\widehat{\mathbf{l}}\widehat{\mathbf{s}}),$$

где $\widehat{\mathbf{l}}$, $\widehat{\mathbf{s}}$ — операторы орбитального и спинового моментов нуклона, a — некоторый параметр. Определить значение параметра a, если известно, что уровень $1d_{5/2}$ лежит на 5 МэВ ниже уровня $1d_{3/2}$.