Семинар 7. Стационарная теория возмущений

Степанов Николай

28 октября 2017 г.

Точно-решаемых квантомеханических задач, в действительности, очень мало, и огромное значение имеют различные приближённые методы. Рассмотрение мы начнём с классической теории возмущений. Задача ставится так — имеется гамильтониан $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где спектр «невозмущённого» гамильтониана $\hat{H}_0 \left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n^{(0)}\right\rangle$ известен, а матричные элементы возмущения $\hat{V}$ — в каком-то смысле малы (дальше мы выясним, что именно это означает). Интересуемся же мы устройством спектра полного гамильтониана. Если возмущение действительно мало, то малы и поправки — мы ожидаем, что точные волновые функции и точные уровни энергии $\hat{H}\left|n\right\rangle = E_n \left|n\right\rangle$ будут параметрически близки к невозмущенным. Идея метода заключается в подстановке в стационарное уравнение Шрёдингера волновых функций и энергий в виде ряда по малому параметру, который содержится в операторе $\hat{V}$:

$$\left|n\right\rangle = \left|n^{(0)}\right\rangle + \left|n^{(1)}\right\rangle + \ldots, \quad E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \ldots \tag{1}$$

и дальнейшем итеративном нахождении этих самых поправок. Сразу отметим, что ряды теории возмущений часто имеют смысл асимптотических рядов, и в действительности чаще всего они расходятся. Это никак не умаляет её ценности — чаще всего точность, которой можно достичь теорией возмущений, вполне достаточна для приложений.

Стоит сделать замечание, что условия $\hat{H}\left|n\right\rangle = E_n \left|n\right\rangle$ недостаточно, чтобы однозначно зафиксировать все поправки теории возмущений — как минимум, необходимо добавить также условие нормировки в произвольном порядке p, которое записывается следующим образом:

$$\left\langle n|n\right\rangle = 1 \Rightarrow \sum_{l=0}^{p} \left\langle n^{(l)}|n^{(p-l)}\right\rangle = 0 \tag{2}$$

Невырожденный случай

Итак, сделаем искомую подстановку в стационарное уравнение Шрёдингера, и соберём члены порядка p:

$$\hat{H}_0 \left|n^{(p)}\right\rangle + \hat{V}\left|n^{(p-1)}\right\rangle = \sum_{l=0}^{p} E_n^{(p-l)} \left|n^{(l)}\right\rangle \tag{3}$$

Это уравнение рекуррентно выражает поправку порядка p через предыдущие. Искать поправку произвольного порядка можно в виде разложения по исходному базису: $\left|n^{(p)}\right\rangle = \sum_m c_m^{(p)} \left|m^{(0)}\right\rangle$; в таком случае, проецируя это уравнение на бра-вектор $\left\langle m^{(0)}\right|$, мы получаем систему уравнений на коэффициенты $c_m^{(p)}$:

$$E_m^{(0)} c_m^{(p)} + \sum_k V_{mk} c_k^{(p-1)} = E_n^{(0)} c_m^{(p)} + \sum_{l=0}^{p-1} E_n^{(p-l)} c_m^{(l)} \Rightarrow \boxed{c_{m\neq n}^{(p)} = \frac{1}{\omega_{nm}}\left(\sum_k V_{mk} c_k^{(p-1)} - \sum_{l=0}^{p-1} E_n^{(p-l)} c_m^{(l)}\right)}, \tag{4}$$

и тут введены обозначения $\omega_{nm} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ и $V_{nm} = \left\langle n^{(0)}\right|\hat{V}\left|m^{(0)}\right\rangle$ — величины, определяемые чисто из решения исходной задачи. При $m = n$, это же уравнение задаёт поправку p-того порядка к уровню энергии:

$$\boxed{E_n^{(p)} = \sum_k V_{nk} c_k^{(p-1)} - \sum_{l=1}^{p-1} E_n^{(p-l)} c_n^{(l)}} \tag{5}$$

Это уравнение позволяет найти все коэффициенты, кроме $m = n$, когда знаменатель обращается в ноль. Коэффициент при $n = m$ однозначно фиксируется требованием нормировки, которое даёт:

$$c_n^{(p)} + (c_n^{(p)})^* + \sum_{l=1}^{p-1} \left\langle n^{(l)}|n^{(p-l)}\right\rangle = 0 \Rightarrow \boxed{c_n^{(p)} = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{p-1}\sum_k c_k^{(l)*} c_k^{(p-l)}} \tag{6}$$

Опять-таки, мнимая часть $\mathrm{Im} c_n^{(p)}$ произвольна — и связано это с оставшейся свободой выбора фазы состояния $|n\rangle$, которая остаётся даже после наложения условия нормировки. Если мы дополнительно потребуем, чтобы $\langle n^{(0)}|n\rangle$ было чисто вещественным, что буквально означает $\mathrm{Im} c_n^{(p)} = 0$, то мы избавимся и от этой свободы, после чего весь ряд оказывается однозначно определённым. Взятые в рамку уравнения можно итерировать явно, получая порядок за порядком. На практике же, как правило, достаточно первых двух-трёх порядков, формулы для которых мы и приведём.

Первый порядок теории возмущений Чтобы найти поправку первого порядка к уровню энергии E_n, достаточно заметить, что $c_k^{(0)} = \delta_{nk}$; поэтому непосредственно уравнения, выписанные выше, дают:

$$\boxed{E_n^{(1)} = V_{nn}, \quad c_{m\neq n}^{(1)} = \frac{V_{mn}}{\omega_{nm}}, \quad c_n^{(1)} = 0} \tag{7}$$

Второй порядок теории возмущений Как правило, исследовать второй порядок теории возмущений имеет смысл, если первый по каким-то причинам занулился (что, вообще говоря, не является редкостью — в приложениях чаще всего в силу симметрии, матричный элемент V_{nn} равен нулю). Тем не менее, общие формулы дают:

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{V_{nk}V_{kn}}{\omega_{nm}}, \quad c_{m\neq n}^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{V_{mk}V_{kn}}{\omega_{nk}\omega_{nm}} - \frac{V_{nn}V_{mn}}{\omega_{nm}^2}, \quad c_n^{(2)} = -\frac{1}{2}\sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{\omega_{kn}^2}} \tag{8}$$

Третий порядок теории возмущений Поправка энергии третьего порядка получается достаточно просто из поправки к волновым функциям второго порядка, поэтому приведём также и формулу для неё:

$$\boxed{E_n^{(3)} = \sum_{m\neq n}\sum_{k\neq n} \frac{V_{nm}V_{mk}V_{kn}}{\omega_{nk}\omega_{nm}} - V_{nn}\sum_{m\neq n} \frac{V_{nm}V_{mn}}{\omega_{nm}^2}} \tag{9}$$

Дальнейшее обсуждение Во-первых, формулы непосредственно обобщаются и на случай непрерывного спектра — просто суммы по промежуточным виртуальным состояниям нужно заменить на интеграл с соответствующей этим состояниям плотностью состояний $\int d\nu_k$ (с этим объектом мы познакомились ранее, на семинаре про непрерывный спектр).

Стоит также обсудить критерии применимости метода. Разумеется, как и для любого итеративного метода решения, разумно требовать, чтобы поправки были малыми — условно это можно записать как $E_n^{(p)} \ll E_n^{(p-1)}$ и $\langle n^{(p)}|n^{(p)}\rangle \ll \langle n^{(p-1)}|n^{(p-1)}\rangle$. Это — самый главный и применяемый критерий, который обосновывается *a-posteriori* — сперва применяется теория возмущений, а затем требуется малость поправок.

Тем не менее, какие-то общие слова можно сказать. Глядя, например, на поправку первого порядка к волновым функциям $c_{m\neq n}^{(1)}$ мы, в принципе, видим, что они малы если $|V_{nm}| \ll |\omega_{nm}|$ — то есть матричные элементы возмущения меньше типичного расстояния между соседними уровнями. Бросается в глаза явно проблематичный случай, когда имеются какие-то уровни, которые близки друг к другу — или даже в точности совпадают — как говорят, случай *вырождения*. Для него тоже можно применить теорию возмущений, но требуется её модификация.

Пример. Сжатие сферы с бесконечными стенками (первый порядок теории возмущений)

В качестве примера рассмотрим такую задачу. Имеется трёхмерная сфера радиуса R с бесконечными стенками; потенциал имеет вид:

$$U(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 0, & |\boldsymbol{r}| < R \\ \infty, & |\boldsymbol{r}| > R \end{cases} \tag{10}$$

что соответствует граничным условиям $\psi(\boldsymbol{r})|_{|\boldsymbol{r}|=R} = 0$. Требуется найти сдвиг энергии основного состояния при слабом сжатии сферы вдоль оси z (сфера превращается в эллипс $\frac{x^2+y^2}{R^2} + \frac{z^2}{R'^2} = 1$ и $\epsilon = \frac{R-R'}{R} \ll 1$).

Вообще говоря, гамильтониан у возмущённой и невозмущённой задачи совпадают — это просто гамильтониан свободного движения $\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}$, и сходу непонятно, как применять теорию возмущений. Однако, удобно сделать замену, которая сделать граничные условия совпадающими — а именно, сделать замену $\hat{z}' = \hat{z}\cdot\frac{R}{R'}$, которая переведёт эллипсоид обратно в сферу; при этом из-за ненулевого якобиана такого перехода, возникнет поправка к гамильтониану. При таком сжатии $\hat{p}_z' = \hat{p}_z \cdot \frac{R'}{R}$, и поэтому гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}'^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z'^2}{2m}\left(\left(\frac{R}{R'}\right)^2 - 1\right) \approx \underbrace{\frac{\hat{\boldsymbol{p}}'^2}{2m}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{\hat{p}_z^2 \epsilon}{mR}}_{\hat{V}} \tag{11}$$

Теперь мы уже можем применять теорию возмущений. Невозмущённый гамильтониан представляет собой просто свободное движение в сфере, которое можно решить, используя сферические координаты. Основное состояние сферически-симметрично, и для него УШ записывается следующим образом:

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = E\psi(r), \quad \psi(r = R) = 0 \tag{12}$$

Стандартная подстановка $\psi(r) = \frac{\chi(r)}{r}$ сводит задачу к одномерному уравнению Шрёдингера:

$$-\frac{1}{2m}\chi''(r) = E\chi(r) \Rightarrow \chi(r) = A\sin(kr) + B\cos(kr), \quad \frac{k^2}{2m} = E \tag{13}$$

В силу граничных условий, $\chi(r) = r\psi(r)$ и значит[1] $\chi(0) = 0 \Rightarrow B = 0$, и условие квантование на импульс даёт $kR = \pi n$; в частности, для основного состояния $k = \frac{\pi}{R}$ и $E_0 = \frac{\pi^2}{2mR^2}$. Для применения теории возмущений, это состояние необходимо отнормировать:

$$\int_0^R 4\pi r^2 dr \cdot \frac{\sin^2 kr}{r^2} = 2\pi R \Rightarrow \psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}}\frac{\sin kr}{r} \tag{14}$$

Наконец, поправка первого порядка теории возмущений записывается как $E_0^{(1)} = \langle\psi|\,\hat{V}\,|\psi\rangle = \frac{\epsilon}{mR}\langle\psi|\,\hat{p}_z^2\,|\psi\rangle$. Поскольку основное состояние сферически симметрично, то $\left\langle p_z^2\right\rangle = \frac{1}{3}\left\langle p^2\right\rangle = \frac{2m}{3}\left\langle\hat{H}\right\rangle = \frac{2m}{3}E_0$. Значит:

$$E_0^{(1)} = \frac{\pi^2}{3mR^3}\epsilon \tag{15}$$

Обратим внимание на следующий факт. Этот сдвиг можно было найти иначе, посчитав *работу*, которую необходимо было бы затратить, чтобы адиабатически сжать такую сферу. Работа даётся выражением $E_0^{(1)} = P\cdot\Delta V$, где $\Delta V = \frac{4\pi}{3}(R^3 - R^2R') = \frac{4\pi}{3}R^3\epsilon$ — изменение объёма, а $P = -\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{1}{4\pi R^2}\frac{\partial E_0}{\partial R}$ — давление, которое оказывает частица на стенки. Такое выражение в точности воспроизводит ответ; и, оно показывает явно, что на самом деле важно лишь изменение объёма — совершенно не важно, как именно сфера сжимается. Однако, такой способ явно требует сферической симметрии состояния (в противном случае давление бы зависело от углов).

Пример. Поляризуемость дельта-ямы (второй порядок теории возмущений)

Классическое применение теории возмущений — это различные задачи о линейном отклике. Примером такой задачи является нахождение поляризуемости — к системе прикладывается слабое электрическое поле $\mathcal{E}$, описываемое гамильтонианом $\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{d}}\boldsymbol{\mathcal{E}}$, где $\hat{d}$ — оператор дипольного момента; в таком случае система поляризуется и в ней возникает дипольный момент $\left\langle\hat{d}\right\rangle = \chi\mathcal{E}$. Величина χ носит название поляризуемости, и её можно и нужно находить используя теорию возмущений. Эффект линейный по полю, поэтому достаточно найти линейную по полю поправку к волновой функции, и по поправке уже определить поляризуемость. Абсолютно эквивалентный подход заключается в исследовании поправки второго порядка к энергии — поскольку[2] $\frac{\partial E_0}{\partial\mathcal{E}} = \left\langle\frac{\partial\hat{V}}{\partial\mathcal{E}}\right\rangle = -\left\langle\hat{d}(\mathcal{E})\right\rangle = -\chi\mathcal{E} \Rightarrow \delta E_0 = -\frac{1}{2}\chi\mathcal{E}^2$. Именно второй поправкой к уровню энергии мы и займёмся. Для конкретности, мы будем исследовать поляризуемость основного состояния в одномерной мелкой яме $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\kappa}{m}\delta(x)$, в которой параметр κ связан с энергией связанного состояния в этой яме как $E_0 = \frac{\kappa^2}{2m}$; и в таком случае, оператор дипольного момента — это просто $\hat{d} = -e\hat{x}$.

Волновая функция связанного состояния мелкой ямы $\langle x|\psi_0\rangle = \sqrt{\kappa}e^{-\kappa|x|}$ является чётной; возмущение же — нечётное. Поэтому первый порядок теории возмущений $E_0^{(1)} = \langle\psi_0|\,\hat{V}\,|\psi_0\rangle \equiv 0$ — что неудивительно (если сдвиг энергии линеен по полю, то это означает, что исходно система обладает дипольным моментом $\frac{\partial E_0}{\partial\mathcal{E}} = d = \text{const}$). Волновые функции непрерывного спектра также удобно классифицировать по чётности — имеются чётные функции $\psi_k^{(+)}$ и нечётные функции $\psi_k^{(-)}$:

$$\left\langle x|\psi_k^{(-)}\right\rangle = \sin kx, \quad \left\langle x|\psi_k^{(+)}\right\rangle = \cos(k|x| + \varphi_k), \quad E_k = \frac{k^2}{2m} \tag{16}$$

[1] Как уже обсуждалось ранее, вообще говоря ничего не мешает волновой функции иметь особенность в нуле типа $\psi(r\to 0) \approx C/r$ — при этом волновая функция останется нормируемой, ведь интеграл $|\psi(r)|^2 r^2 dr$ сходится. Но такая особенность соответствовала бы дельта-функциональному потенциалу в нуле.

[2] Это утверждение носит название теоремы Геллмана-Фейнмана, оно будет доказано в адиабатике

Такой вид волновых функций обусловлен следующим соображением. Нечётная функция в нуле обращается в ноль, из-за чего она эффективно «не чувствует» дельта-яму — поэтому волновая функция нечётного состояния совпадает с волновой функцией свободного движения. Чётная же функция обязана испытывать излом при $x = 0$, что обуславливает наличие фазового сдвига φ_k, как-то зависящего от параметров задачи.

Явный вид фазового сдвига, тем не менее, нам не нужен — ведь, опять-таки, из соображений чётности, виртуальные переходы будут только в нечётные состояния непрерывного спектра (только для них матричный элемент возмущения V_{0k} отличен от нуля). Поправка второго порядка тогда имеет вид:

$$E_0^{(2)} = \int d\nu_k \frac{|V_{k0}|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{17}$$

Плотность состояний непрерывного спектра $d\nu_k$ находится из нормировки волновых функций — несложно убедиться, что $\left\langle \psi_{k'}^{(+)} | \psi_k^{(+)} \right\rangle = \pi\delta(k - k')$, поэтому $d\nu_k = \frac{dk}{\pi}$. Наконец, матричные элементы вычисляются непосредственно:

$$V_{k0} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx \sin kx \cdot e\mathcal{E}x \cdot \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|} = -2e\mathcal{E}\sqrt{\kappa}\partial_k \mathrm{Re} \int\limits_0^{\infty} dx e^{ikx - \kappa x} = 4e\mathcal{E}\frac{k\kappa^{3/2}}{(\kappa^2 + k^2)^2} \tag{18}$$

Обезразмеривая оставшийся интеграл по k подстановкой $k = \kappa x$, и выражая ответ через физическую величину — энергию связанного состояния в яме, мы получаем:

$$E_0^{(2)} = -\frac{8me^2\mathcal{E}^2}{\pi\kappa^4} \int\limits_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{(1 + x^2)^5} = -\frac{5}{32}\frac{e^2\mathcal{E}^2}{mE_0^2} \Rightarrow \boxed{\chi = -\frac{\partial^2 E_0}{\partial \mathcal{E}^2} = \frac{5}{16}\frac{e^2}{mE_0^2}} \tag{19}$$

Случай вырождения

Итак, пусть в системе теперь имеется обратная ситуация — имеется несколько уровней, для которых матричные элементы возмущения оказываются большими, по сравнению с расстоянием между этими уровнями[3] — в таком случае можно считать, что уровень энергии один, но он вырожден — в невозмущённой задаче имеются N уровней $\left| n_\alpha^{(0)} \right\rangle$, соответствующие энергии $E_n^{(0)}$. В таком случае выбор вырожденного состояния, к которому мы ищем поправку, неоднозначен — вообще говоря, в качестве невозмущённой функции необходимо рассматривать произвольную линейную комбинацию $\left| n^{(0)} \right\rangle = \sum_\alpha c_{n,\alpha}^{(0)} \left| n_\alpha^{(0)} \right\rangle$.

Первый порядок вырожденной теории возмущений Общие формулы, выведенные выше, тем не менее, работают, и в первом порядке теории возмущений мы можем записать:

$$\hat{H}_0 \left| n^{(1)} \right\rangle + \hat{V} \left| n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left| n^{(0)} \right\rangle \tag{20}$$

Рассматривая поправку первого порядка опять-таки в виде разложения (которое, вообще говоря, включают в себя как вырожденный подуровень, состояния которого мы обозначаем греческой буквой α, так и все остальные) $\left| n^{(1)} \right\rangle = \sum_\alpha c_{n,\alpha}^{(1)} \left| n_\alpha^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \left| k^{(0)} \right\rangle$, мы получаем:

$$\sum_{k \neq n} E_k^{(0)} c_k^{(1)} \left| k^{(0)} \right\rangle + \sum_\alpha c_{n,\alpha}^{(0)} \hat{V} \left| n_\alpha^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \left| k^{(0)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left(\sum_\alpha c_{n,\alpha}^{(0)} \left| n_\alpha^{(0)} \right\rangle \right) \tag{21}$$

Проецируя это уравнение на состояния вырожденного уровня $\left\langle n_\beta^{(0)} \right|$, мы получаем:

$$\boxed{\sum_\alpha V_{\beta\alpha} c_{n,\alpha}^{(0)} = E_n^{(1)} c_{n,\beta}^{(0)}}, \tag{22}$$

Данное уравнение выглядит в точности, как уравнение Шрёдингера — с единственным отличием в том, что в роли гамильтониана тут выступает не полный гамильтониан (как правило, некоторая бесконечномерная матрица), а лишь гамильтониан, спроецированный на вырожденное подпространство, то есть матрица $N \times N$ — задача, несоизмеримо более простая (ведь, как правило, вырождение если и имеется, то достаточно слабое). В этом выражается эссенция вырожденной

[3] К примеру, в атоме водорода уровни энергии расщепляются из-за релятивистских поправок — спин-орбитальному взаимодействию (слабое расщепление), а также из-за взаимодействия спинов электрона со спинами ядра (сверхтонкое расщпление), и большое вырождение $2n^2$ уровней энергии частично снимается. Тем не менее, когда энергетические масштабы возмущения больше, чем это расщепление, им можно пренебречь и применять вырожденную теорию возмущений для всего уровня.

теории возмущений — достаточно рассматривать задачу лишь для вырожденных уровней, как будто остальных в задаче вовсе нет.

Дальше — просто. Поправки первого порядка определяются как собственные значения спроецированного на вырожденное подпространство возмущения, из так называемого **секулярного уравнения** $\det(\hat{V} - E_n^{(1)}) = 0$ — и их N штук. Если они различны, то говорят о снятии вырождения возмущением или о расщеплении мультиплета[4]. Собственные вектора, отвечающие этим значениям, носят название **правильных волновых функций ведущего приближения** — именно такие волновые функции будут иметь уже невырожденные уровни энергии.

Проецируя же основное уравнение на остальные уровни $\left\langle m^{(0)} \right|$, мы получаем поправку первого порядка к остальным коэффициентам — для них теория возмущений никак не модифицируется:

$$\boxed{c^{(1)}_{m\neq n} = \sum_\alpha c^{(0)}_{n,\alpha}\frac{V_{m\alpha}}{\omega_{nm}}, \quad c^{(1)}_\alpha \equiv 0} \tag{23}$$

(действительно, поскольку $\sum_\alpha c^{(0)}_{n,\alpha} V_{m\alpha} \equiv V_{mn}$, где $\left| n^{(0)} \right\rangle$ — исходное состояние, поправку к которому мы искали). Зануление коэффициентов $c^{(1)}_\alpha$ следует, как и ранее, из сохранения нормировки.

Второй порядок вырожденной теории возмущений Разумеется, может быть ситуация, в которой возмущение не снимается в первом порядке (или снимается лишь частично) — в таком случае нужно двигаться дальше. Опять-таки, мы используем уравнение (3)

$$\hat{H}_0 \left| n^{(2)} \right\rangle + \hat{V} \left| n^{(1)} \right\rangle = E_n^{(2)} \left| n^{(0)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left| n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(0)} \left| n^{(2)} \right\rangle \tag{24}$$

Тут мы ограничимся лишь поправкой второго порядка к уровням энергии, поэтому спроецируем сразу это уравнение на $\left\langle n^{(0)}_\beta \right|$:

$$\boxed{\sum_{m\neq n} \frac{V_{\beta m} V_{m\alpha}}{\omega_{nm}} c^{(0)}_{n,\alpha} \equiv \sum_\alpha \hat{H}^{(eff)}_{\beta\alpha} c^{(0)}_{n,\alpha} = E_n^{(2)} c^{(0)}_{n,\beta}, \quad H^{(eff)}_{\beta\alpha} = \sum_{m\neq n} \frac{V_{\beta m} V_{m\alpha}}{\omega_{nm}}} \tag{25}$$

Полученное уравнение, как и в первом порядке, устроено в точности как уравнение Шрёдингера, спроецированное на вырожденное подпространство, но с **эффективным гамильтонианом** $H^{(eff)}$ (который раньше попросту совпадал с исходным гамильтонианом $\hat{V}$). Поступать с ним нужно точно так-же — если вырождение не было снято в первом порядке, то поправки второго порядка определяются секулярным уравнением $\det(\hat{H}^{(eff)} - E_n^{(2)}) = 0$, а правильные волновые функции ведущего приближения будут соответствовать этим уровням энергии.

Пример. Вырожденная теория возмущений

Продемонстрируем, как пользоваться приведёнными выше формулами, на примере минимальной модели — матрица 3×3, которая описывает двухкратно вырожденный уровень энергии E_1 и отделённый от него энергетической щелью уровень энергии E_2. При этом возмущение — туннелирование между этими уровнями энергии, и оно не снимает вырождение в первом порядке теории возмущений:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & t_1 \\ 0 & E_1 & t_2 \\ t_1 & t_2 & E_2 \end{pmatrix}, \quad \Delta = |E_1 - E_2| \gg t^2_{1,2} \tag{26}$$

Разумеется, задачу эту можно решить точно. Точные собственные значения записываются следующим образом:

$$E = \left\{ E_1, \quad \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \sqrt{(\Delta/2)^2 + |t_1|^2 + |t_2|^2} \right\} \approx \left\{ E_1 - \frac{t_1^2 + t_2^2}{\Delta}, \quad E_1, \quad E_2 + \frac{t_1^2 + t_2^2}{\Delta} \right\} \tag{27}$$

Во-первых, поскольку возмущение не связывает состояния с вырожденного подпространства, то можно наивно было бы попробовать применить второй порядок *невырожденной* теории возмущений, скажем, к первому уровню энергии:

$$E^{(2)}_{1,1} = \frac{|V_{13}|^2}{E_1 - E_2} = -\frac{t_1^2}{\Delta}, \quad E^{(2)}_{1,2} = \frac{|V_{23}|^2}{E_1 - E_2} = -\frac{t_2^2}{\Delta}, \quad E^{(2)}_2 = \frac{|V_{31}|^2}{E_2 - E_1} + \frac{|V_{32}|^2}{E_2 - E_1} = \frac{t_1^2 + t_2^2}{\Delta} \tag{28}$$

что для уровня энергии E_2 даёт правильный ответ, а для вырожденного уровня E_1 — нет. Чтобы получить правильные ответы, необходимо пользоваться вторым порядком вырожденной теории возмущений. Рецепт говорит, что необходимо составить эффективный гамильтониан для первых двух уровней:

[4] Скажем, в случае с магнитным полем, приложенным к атому, это явление носит название **эффекта Зеемана**

$$H_{11}^{(eff)} = \frac{V_{13}V_{31}}{E_2 - E_1} = -\frac{t_1^2}{\Delta}, \quad H_{12}^{(eff)} = H_{21}^{(eff)} = \frac{V_{13}V_{32}}{E_2 - E_1} = -\frac{t_1 t_2}{\Delta}, \quad H_{22}^{(eff)} = \frac{V_{23}V_{32}}{E_2 - E_1} = -\frac{t_2^2}{\Delta} \Rightarrow \hat{H}^{(eff)} = -\frac{1}{\Delta}\begin{pmatrix} t_1^2 & t_1 t_2 \\ t_1 t_2 & t_2^2 \end{pmatrix} \tag{29}$$

Диагонализуя матрицу, мы немедленно получаем поправки второго порядка к вырожденному уровню:

$$E_{1,1}^{(2)} = 0, \quad E_{1,2}^{(2)} = -\frac{t_1^2 + t_2^2}{\Delta} \tag{30}$$

которые на сей раз воспроизводят точный ответ.