

Семинар 7. Стационарная теория возмущений

20 октября 2018 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 $\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$ известен, а матричные элементы возмущения $\hat{V}$ — в каком-то смысле малы (далее 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 $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ будут параметрически близки к невозмущённым. Идея метода заключается в подстановке в стационарное уравнение Шрёдингера волновых функций и энергий в виде ряда по малому параметру, который содержится в операторе $\hat{V}$:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + |n^{(1)}\rangle + \dots, \quad E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots \quad (1)$$

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

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

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

Невырожденный случай

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

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

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

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

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

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

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

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

Опять-таки, мнимая часть $\text{Im}c_n^{(p)}$ 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 $\text{Im}c_n^{(p)} = 0$, 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:

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

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:

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

Формула для поправки к энергии особенно часто возникает в приложениях. Ее можно интерпретировать, как вклад виртуальных переходов с уровня n на уровень k и обратно. Заметим, что из нее следует, что поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна.

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:

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

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:

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

что соответствует граничным условиям $\psi(\mathbf{r})|_{|\mathbf{r}|=R} = 0$. 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 $\hat{H} = \frac{\hat{p}_m^2}{2m}$, и сходно непонятно, как применять теорию возмущений. Однако, можно сделать замену, которая сделает граничные условия совпадающими — а именно, сделать преобразование $\hat{z}' = \hat{z} \cdot \frac{R}{R'}$, которое 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

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

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:

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

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

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

В силу граничных условий, $\chi(r) = r\psi(r)$ и значит¹ $\chi(0) = 0 \Rightarrow B = 0$, 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:

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

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

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

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 $\Delta V = \frac{4\pi}{3} (R^3 - R'^3) = \frac{4\pi}{3} R^3 \epsilon$ — изменение объёма, а P — давление, которое оказывает частица на стенки. Его удобно найти, рассмотрев изотропное изменение объёма: $P = -\partial E / \partial V = -1/(4\pi R^2) \cdot \partial E_0 / \partial R$. Такое выражение в точности воспроизводит полученный ранее ответ, это подтверждает утверждение о том, что в первом порядке теории возмущений важно лишь изменение объёма — совершенно не важно, как именно сфера сжимается (до тех пор, пока это сжатие мало). В частности так можно решить задачу о изменении энергии в случае, когда у сферы отрезают сферический сегмент малого объёма. Заметим, что здесь также важную роль сферическая симметрия невозмущённого 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 $\hat{V} = -\hat{d}\mathcal{E}$, где $\hat{d}$ — оператор дипольного момента; в таком случае система поляризуется и в ней возникает дипольный момент $\langle \hat{d} \rangle = \chi \mathcal{E}$. 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 — поскольку² $\frac{\partial E_0}{\partial \mathcal{E}} = \left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial \mathcal{E}} \right\rangle = -\left\langle \hat{d}(\mathcal{E}) \right\rangle = -\chi \mathcal{E} \Rightarrow \delta E_0 = -\frac{1}{2} \chi \mathcal{E}^2$. Именно второй поправкой к уровню энергии мы и займёмся. Для конкретности, мы будем исследовать поляризуемость основного состояния в одномерной мелкой яме $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/(2m) - (\kappa/m) \cdot \delta(x)$, в которой параметр κ связан с энергией связанного состояния в этой яме как $E_0 = \kappa^2/(2m)$; 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

¹Как уже обсуждалось ранее, вообще говоря ничего не мешает волновой функции иметь особенность в нуле типа $\psi(r \rightarrow 0) \approx C/r$ — 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.

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

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 $\psi_k^{(-)}$:

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

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:

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

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

$$V_{k0} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \sin kx \cdot e\mathcal{E}x \cdot \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|} = -2e\mathcal{E}\sqrt{\kappa} \partial_k \text{Re} \int_0^{\infty} dx e^{ikx - \kappa x} = 4e\mathcal{E} \frac{k\kappa^{3/2}}{(\kappa^2 + k^2)^2} \quad (18)$$

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

$$E_0^{(2)} = -\frac{8me^2\mathcal{E}^2}{\pi\kappa^4} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{(1+x^2)^5} = -\frac{5}{32} \frac{e^2\mathcal{E}^2}{mE_0^2} \Rightarrow \boxed{\chi = -\frac{\partial^2 E_0}{\partial \mathcal{E}^2} = \frac{5}{16} \frac{e^2}{mE_0^2}} \quad (19)$$

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 уровнями³ — в таком случае можно считать, что уровень энергии один, но он вырожден — в невозмущённой задаче имеются N уровней $|n_\alpha^{(0)}\rangle$, 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 $|n^{(0)}\rangle = \sum_\alpha c_{n,\alpha}^{(0)} |n_\alpha^{(0)}\rangle$.

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

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

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) $|n^{(1)}\rangle = \sum_\alpha c_{n,\alpha}^{(1)} |n_\alpha^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} |k^{(0)}\rangle$, мы получаем:

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

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

³К 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 расщепление), 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.

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

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 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 мультиплета⁴. 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 $\langle n^{(0)} |$, мы получаем поправку первого порядка к остальным коэффициентам — для них теория возмущений никак не модифицируется:

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

(действительно, поскольку $\sum_{\alpha} c_{n,\alpha}^{(0)} V_{m\alpha} \equiv V_{mn}$, где $|n^{(0)}\rangle$ — исходное состояние, поправку к которому мы искали). Зануление коэффициентов $c_{\alpha}^{(1)}$ 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)

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

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

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

Полученное уравнение, как и в первом порядке, устроено в точности как уравнение Шрёдингера, спроецированное на вырожденное подпространство, но с **эффективным гамильтонианом** $H^{(\text{eff})}$ (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 $\det(\hat{H}^{(\text{eff})} - E_n^{(2)}) = 0$, а правильные волновые функции ведущего приближения будут соответствовать этим уровням энергии.

Про эффективный гамильтониан можно думать, как про вклад виртуальных переходов с одного из уровней вырожденного подпространства $E_{\alpha}^{(0)}$ на невырожденный уровень $E_n^{(0)}$ и обратно на уровень $E_{\beta}^{(0)}$, принадлежащий тому же вырожденному подпространству ($E_{\alpha}^{(0)} = E_{\beta}^{(0)}$), но не обязательно являющийся тем же состоянием (только для $\alpha = \beta$).

Пример. Вырожденная теория возмущений

Продemonстрируем, 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:

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

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

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

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

Поскольку возмущение не связывает состояния с вырожденного подпространства, то можно было бы попробовать наивно применить второй порядок *невыврожденной* теории возмущений (8):

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

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:

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

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

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

которые на сей раз воспроизводят правильный ответ (27), полученный из точного решения. Наивный же подход не учитывает недиагональные элементы матрицы эффективного гамильтониана, которые дают вклад того же порядка, что и диагональные.