Семинар по теме “Алгебраическая теория возмущений”

Сводка результатов

Обозначения

Линейные операторы мы будем обозначать как $\hat{H}$, а вектора линейного пространства, в котором этот оператор действует - как $|e\rangle$. Обозначим $\langle e| \equiv (|e\rangle)^\dagger$ (где $\dagger$ - это эрмитово сопряжение; эрмитово сопряжение эквивалентно одновременно транспонированию и комплексному сопряжению. Действие оператора $\hat{H}$ на вектор $|e\rangle$ будем обозначать как $\hat{H}\,|e\rangle$. В таком случае, скалярное произведение векторов $|a\rangle$ и $|b\rangle$ запишется просто как $\langle a|b\rangle$.

Матричным элементом оператора $\hat{H}$ по векторам $|a\rangle$ и $|b\rangle$ называется просто число $\left\langle a \middle| \hat{H} \middle| b \right\rangle$. Часто для удобства его обозначают просто как H_{ab}.

Например, пусть оператор $\hat{H}$ выражается как

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & 5 & 4 \\ 5 & 1 & 3 \\ 4 & 3 & 2 \end{pmatrix}$$

вектор $|a\rangle$ выражается как:

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

и вектор $|b\rangle$ выражается как:

$$|b\rangle = \begin{pmatrix} 5 \\ 1 \\ 3 \end{pmatrix}$$

Эрмитово сопряженный вектор:

$$\langle b| \equiv \begin{pmatrix} 5 \\ 1 \\ 3 \end{pmatrix}^\dagger = \begin{pmatrix} 5 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

Скалярное произведение:

$$\langle b|a\rangle = \begin{pmatrix} 5 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} = 5 + 2 + 0 = 7$$

Действие оператора на вектор:

$$\hat{H}\,|a\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 5 & 4 \\ 5 & 1 & 3 \\ 4 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + 10 + 0 \\ 5 + 2 + 0 \\ 4 + 6 + 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 11 \\ 7 \\ 10 \end{pmatrix}$$

Матричный элемент:

$$\left\langle b \middle| \hat{H} \middle| a \right\rangle = \begin{pmatrix} 5 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 5 & 4 \\ 5 & 1 & 3 \\ 4 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 11 \\ 7 \\ 10 \end{pmatrix} = 55 + 7 + 30 = 92$$

Эти обозначения пришли из квантовой механики, в которой чаще всего применяется теория возмущений. Однако, это просто альтернативный способ обозначения объектов, с которыми мы уже умеем работать.

Общие сведения

Говорят, что вектор $|a\rangle$ - собственный вектор для оператора $\hat{H}$, сооветствующий собственному числу λ, если:

$$\hat{H}|a\rangle = \lambda |a\rangle$$

Матрица $\hat{H}$ называется эрмитовой, если $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$ (операция эрмитового сопряжения $\dagger$ представляет собой одновременное транспонирование и комплексное сопряжение). Известно, что для любого эрмитового оператора можно выбрать базис пространства, состоящий из его собственных векторов. Это эквивалентно утверждению о том, что существует базис $\{|n\rangle\}_{n=1}^{N}$, такой, что матрица $\hat{H}$, записанная в этом базисе (то есть матрица $H_{nm} = \left\langle n \middle| \hat{H} \middle| m \right\rangle$, $n = 1 \dots N$, $m = 1 \dots N$) является диагональной:

$$H_{nm} = \mathtt{diag}\left(\lambda_1, \dots, \lambda_N\right)$$

Этот базис можно выбрать ортонормированным, так что:

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$

Теория возмущений

Постановка задачи Пусть имеется линейный оператор $\hat{H}_0$, для которого известен ортонормированный базис $\left\{\left|n^{(0)}\right\rangle\right\}_{n=1}^{N}$ из его собственных векторов:

$$\hat{H}_0 \left|n^{(0)}\right\rangle = \lambda_n^{(0)} \left|n^{(0)}\right\rangle$$

Теория возмущений решает задачу о (приближенном) нахождении собственных векторов и собственных значений матрицы $\hat{H} = \hat{H}_0 + \epsilon\hat{V}$, где параметр $\epsilon \ll 1$, в виде разложения по малости параметра ϵ:

$$\hat{H}|n\rangle = \lambda_n |n\rangle$$

при этом

$$\lambda_n = \lambda_n^{(0)} + \epsilon\lambda_n^{(1)} + \epsilon^2\lambda_n^{(2)} + \dots$$

и аналогично для векторов $|n\rangle$.

Невырожденный случай Если собственное число $\lambda_k^{(0)}$ оказывается невырожденным (это означает, что ему соответствует ровно один из векторов $\left\{\left|n^{(0)}\right\rangle\right\}_{n=1}^{N}$), то в первом порядке теории возмущений поправка к нему дается выражением:

$$\lambda_k^{(1)} = V_{kk} \equiv \left\langle k^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| k^{(0)} \right\rangle$$

а во втором порядке теории возмущений - выражением:

$$\lambda_k^{(2)} = \sum_{n\neq k} \frac{V_{kn}V_{nk}}{\lambda_k^{(0)} - \lambda_n^{(0)}} = \sum_{n\neq k} \frac{|V_{nk}|^2}{\lambda_k^{(0)} - \lambda_n^{(0)}} = \sum_{n\neq k} \frac{\left|\left\langle n \middle| \hat{V} \middle| k \right\rangle\right|^2}{\lambda_k^{(0)} - \lambda_n^{(0)}}$$

Поправки к собственному вектору в первом порядке теории возмущений даются выражением:

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{V_{nk}}{\lambda_k^{(0)} - \lambda_n^{(0)}} \left|k^{(0)}\right\rangle$$

Видно, что если имеется случай, когда $V_{kn} \neq 0$, но $\lambda_k^{(0)} = \lambda_n^{(0)}$, то имеется проблема. Это называется вырождением, и такие случаи нужно рассматривать отдельно.

Вырожденный случай Если же теперь собственное число $\lambda_k^{(0)}$ является s-кратно вырожденным (что означает, что среди набора $\left\{\left|n^{(0)}\right\rangle\right\}_{n=1}^{N}$ имеются s различных векторов $\left\{\left|n_k^{(0)}\right\rangle\right\}_{k=1}^{s}$), то поступать нужно по-другому. Сперва запишем матрицу $\hat{V}$ в проекции на собственное подпространство из векторов $\left\{\left|n_k^{(0)}\right\rangle\right\}_{k=1}^{s}$. Это значит, что нужно рассмотреть матрицу размера $s\times s$, которая записывается как:

$$\hat{\tilde{V}} = \left(V_{n_a n_b}\right)_{a,b=1}^{s} = \begin{pmatrix} V_{n_1n_1} & V_{n_1n_2} & \cdots & V_{n_1n_s} \\ V_{n_2n_1} & V_{n_2n_2} & \cdots & V_{n_2n_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n_sn_1} & V_{n_sn_2} & \cdots & V_{n_sn_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left\langle n_1^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_1^{(0)}\right\rangle & \cdots & \left\langle n_1^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_s^{(0)}\right\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left\langle n_s^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_1^{(0)}\right\rangle & \cdots & \left\langle n_s^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_s^{(0)}\right\rangle \end{pmatrix}$$

Затем нужно найти её собственные вектора и значения (что гораздо проще - исходная матрица была размера $N\times N$, а эта матрица - размера $s\times s$; как правило, кратность вырождения s - не очень большое число). Для этого стандартным образом записывается так называемое секулярное уравнение:

$$P(\mu) \equiv \det\left(\hat{\tilde{V}} - \mu\right) \equiv \det\begin{pmatrix} V_{n_1n_1}-\mu & V_{n_1n_2} & \cdots & V_{n_1n_s} \\ V_{n_2n_1} & V_{n_2n_2}-\mu & \cdots & V_{n_2n_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n_sn_1} & V_{n_sn_2} & \cdots & V_{n_sn_s}-\mu \end{pmatrix} = 0$$

затем находятся s его собственных чисел $\{\mu_k\}_{k=1}^{s}$ и s его собственных векторов $\{|m_k\rangle\}_{k=1}^{s}$. Эти вектора, записанные в исходном базисе, называются “правильными векторами ведущего приближения”. Во-первых, они были выбраны таким образом, что они тоже являются собственными векторами исходного оператора $\hat{H}_0$, с собственным числом $\lambda_k^{(0)}$. Поэтому можно перейти от базиса исходных векторов $\left\{\left|n_k^{(0)}\right\rangle\right\}_{k=1}^{s}$ к базису из $\{|m_k\rangle\}_{k=1}^{s}$.

После такой процедуры, случая, когда $V_{kn}\neq 0$, но $\lambda_k^{(0)}=\lambda_n^{(0)}$ уже не будет. А это значит, что, используя правильные вектора ведущего приближения, можно пользоваться уже обычной невырожденной теорией возмущений.

Заметим, что при этом числа $\{\mu_k\}_{k=1}^{s}$ (которые являлись собственными числами матрицы $\widetilde{V}$) будут играть роль первой поправки $\lambda_k^{(1)}$ к собственному числу $\lambda_k^{(0)}$; кроме того, поскольку этих чисел в общем случае s, и они в общем случае различны, то говорят о снятии вырождения возмущением - число $\lambda_k^{(0)}$ перестаёт быть вырожденным, происходит расщепление.

Замечание Параметр ϵ был введён лишь для того, чтобы аккуратно следить за тем, какой порядок теории возмущений рассматривается. Оказывается, что в k-м порядке теории возмущений, матрица $\hat{V}$ входит ровно k раз (и этот порядок домножается на ϵ^k); это позволяет нам формально положить параметр $\epsilon=1$ во всех выражениях, и просто считать саму матрицу $\hat{V}$ малой.

Примеры применения теории возмущений

Задача 1

Пусть невозмущенная матрица $\hat{H}_0$ имеет вид

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix}$$

а возмущение имеет вид:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix}$$

(пусть при этом $a\geq b$). Исследуем задачу с матрицей $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}=\begin{pmatrix} a & \epsilon \\ \epsilon & b \end{pmatrix}$

Решение

Невозмущенные собственные вектора и собственные значения матрицы $\hat{H}_0$ записываются тривиально как:

$$\begin{cases} |1\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \lambda_1^{(0)} = a \\ |2\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \lambda_2^{(0)} = b \end{cases}$$

Следуя теории возмущений, первая поправка к собственным числам $\lambda_1^{(0)}$ записываются как:

$$\begin{cases} \lambda_1^{(1)} &= V_{11} = \left\langle 1 \middle| \hat{V} \middle| 1 \right\rangle = 0 \\ \lambda_2^{(1)} &= V_{22} = \left\langle 2 \middle| \hat{V} \middle| 2 \right\rangle = 0 \end{cases}$$

Эти поправки оказались нулевыми, поэтому необходимо исследовать следующий порядок теории возмущений. Он даёт нам:

$$\begin{cases} \lambda_1^{(2)} &= \sum_{k\neq 1} \frac{|V_{k1}|^2}{\lambda_1^{(0)} - \lambda_k^{(0)}} = \frac{|V_{21}|^2}{a-b} = \frac{\epsilon^2}{a-b} \\ \lambda_2^{(2)} &= \sum_{k\neq 2} \frac{|V_{k2}|^2}{\lambda_2^{(0)} - \lambda_k^{(0)}} = \frac{|V_{12}|^2}{b-a} = \frac{\epsilon^2}{b-a} \end{cases}$$

Таким образом, приближенно спектр записывается как:

$$\begin{cases} \lambda_1 &\approx a + \frac{\epsilon^2}{a-b} \\ \lambda_2 &\approx b - \frac{\epsilon^2}{a-b} \end{cases}$$

Точное решение Эту задачу можно решить точно. Уравнение на собственные значения для матрицы $\hat{H}$ записывается как:

$$\det\left(\hat{H} - \lambda\right) = \det\begin{pmatrix} a-\lambda & \epsilon \\ \epsilon & b-\lambda \end{pmatrix} = (a-\lambda)(b-\lambda) - \epsilon^2 = 0$$

$$\lambda^2 - (a+b)\lambda + ab - \epsilon^2 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{a+b}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(a+b)^2 + 4\epsilon^2 - 4ab} = \frac{a+b}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(a-b)^2 + 4\epsilon^2}$$

Представим ответ в виде разложения по ϵ:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \frac{a+b}{2} \pm \frac{a-b}{2}\sqrt{1 + \frac{4\epsilon^2}{(a-b)^2}} \approx \frac{a+b}{2} \pm \frac{a-b}{2}\left(1 + \frac{2\epsilon^2}{(a-b)^2}\right) = \\ &= \frac{a+b}{2} \pm \frac{a-b}{2} \pm \frac{\epsilon^2}{a-b} = \begin{cases} a + \frac{\epsilon^2}{a-b} \\ b - \frac{\epsilon^2}{a-b} \end{cases} \end{aligned}$$

таким образом, ответ, полученный теорией возмущений и точное решение совпадают.

Задача 2 (эффект Штарка)

В атоме водорода энергетические уровни нумеруются тремя квантовыми числами n, l и m. При этом число $n = 1, 2, \ldots,$; при фиксированном n, число $l = 0, 1, \ldots, n-1$, а при фиксированных n и l, число $m = -l, \ldots, l$. Энергия же состояния атома водорода зависит только от числа n (и выражается как $E = -\frac{\mathtt{Rd}}{n^2}$, где $\mathtt{Rd}$ называется постоянной Ридберга); тем самым, состояние с $n = 2$ оказывается четырёхкратно вырожденным по энергии (энергии E_2 соответствуют состояния $|n, l, m\rangle \in \{|2,0,0\rangle, |2,1,-1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle\}$. Наложение электрического поля воспринимается в этой задаче как возмущение; при этом возмущенный оператор энергии (гамильтониан), записывается как:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_2 & V & 0 & 0 \\ V^* & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Собственные значения этого оператора в квантовой механике играют роль допустимых значений энергии системы. Требуется найти поправки при наложении такого возмущения.

Решение

В данном случае у невозмущенного оператора $\hat{H}_0$ имеется четырехкратно вырожденный уровень энергии E_2, и имеются четыре собственных вектора:

$$\left|1^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}, \left|2^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix}, \left|3^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}, \left|4^{(0)}\right\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

Поскольку имеется вырождение, то необходимо применять вырожденный случай теории возмущений. Следуя ему, необходимо записать секулярное уравнение:

$$\det\left(\hat{V} - \mu\right) = \det\begin{pmatrix}-\mu & V & 0 & 0\\ V^* & -\mu & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\mu & 0\\ 0 & 0 & 0 & -\mu\end{pmatrix} = \mu^2\left(\mu^2 - |V|^2\right) = 0 \Rightarrow \begin{cases}\mu_{1,2} & = \pm|V|\\ \mu_{3,4} & = 0\end{cases}$$

Далее, необходимо найти собственные вектора, соответствующие этим собственным значениям. Пусть $V = |V|\, e^{i\varphi}$ (V - комплексное число). Тогда, уравнения на собственные вектора записываются как:

$$\left(\hat{V} - \mu_k\right)|m_k\rangle = 0$$

Получаем:

$$\begin{pmatrix}-|V| & |V|\, e^{i\varphi} & 0 & 0\\ |V|\, e^{-i\varphi} & -|V| & 0 & 0\\ 0 & 0 & -|V| & 0\\ 0 & 0 & 0 & -|V|\end{pmatrix}\begin{pmatrix}m_{11}\\m_{12}\\m_{13}\\m_{14}\end{pmatrix} = 0 \Rightarrow |m_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\varphi}\\1\\0\\0\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}|V| & |V|\, e^{i\varphi} & 0 & 0\\ |V|\, e^{-i\varphi} & |V| & 0 & 0\\ 0 & 0 & |V| & 0\\ 0 & 0 & 0 & |V|\end{pmatrix}\begin{pmatrix}m_{21}\\m_{22}\\m_{23}\\m_{24}\end{pmatrix} = 0 \Rightarrow |m_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{i\varphi}\\-1\\0\\0\end{pmatrix}$$

и тривиально $|m_3\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}$ и $|m_4\rangle = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$. Как мы помним, вектора $|m_k\rangle$ называются "правильными векторами ведущего приближения", и они замечательны тем, что вместо базиса $\left\{\left|k^{(0)}\right\rangle\right\}_{k=1}^4$ можно рассматривать базис $\{|m_k\rangle\}_{k=1}^4$, для которого применять формулы невырожденной теории возмущений. В первом порядке теории возмущений эти формулы дадут как раз значения μ_k. Таким образом, получается результат:

$$\begin{cases}E_{2;1} & = E_2 - |V|\\ E_{2;2} & = E_2 + |V|\\ E_{2;3,4} & = E_2\end{cases}$$

Таким образом, уже в первом порядке теории возмущений, вырождение частично снялось (вместо четырехкратно вырожденного уровня энергии E_2 мы получаем однократно вырожденный уровень энергии $E_2+|V|$, однократно вырожденный уровень $E_2-|V|$ и двукратно вырожденный уровень E_2). Кроме того, расщепление линейно по возмущению $|V|$; это - прямое следствие вырождения в этой задаче; в квантовой механике это называется линейным эффектом Штарка. Если бы вырождения не было, то ведущий порядок был бы лишь во втором порядке теории возмущений, и поправки к уровням энергии были бы квадратичны по $|V|$ (как в первой задаче).

Задачи для домашнего решения

Задача 1 Воспроизвести вывод выражений для поправки первого и второго порядков по теории возмущений к собственным значениям, а также для поправки первого порядке теории возмущений к собственным векторам (было на лекции)

Задача 2* Вывести поправку третьего порядка к собственным значениям и второго порядка к собственным векторам.

Замечание в определенный момент необходимо будет учесть, что возмущённый собственный вектор должен быть нормированным (то есть иметь длину 1). Это условие даст дополнительное уравнение на коэффициенты.

Список литературы

[1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Курс теоретической физики, Том III "Квантовая механика. Нерелятивистская теория", §38 ("возмущения, не зависящие от времени") и §39 ("секулярное уравнение")