

## Rozdział 19

# Stacjonarny rachunek zaburzeń

### 19.1 Istota problemu

W wielu praktycznych problemach i obliczeniach kwantowo-mechanicznych musimy rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (19.1)$$

lecz nie umiemy tego zrobić. Przedstawimy więc metodę przybliżoną dla przypadku, w którym hamiltonian  $H$  można zapisać w postaci

$$H = H_0 + V, \quad (19.2)$$

przy czym spełnione są następujące założenia.

Zarówno  $H_0$  jak i  $V$  nie zależą od czasu, to znaczy

$$\frac{\partial}{\partial t} H_0 = \frac{\partial}{\partial t} V = 0. \quad (19.3)$$

Sytuacją, w której pojawia się jawna zależność od czasu zajmiemy się oddzielnie, konstruując tzw. rachunek zaburzeń z czasem (zależny od czasu).

Część hamiltonianu  $V$  nazwiemy oddziaływaniem lub zaburzeniem. Przyjmiemy, że elementy macierzowe  $V$  są małe w porównaniu z odpowiednimi elementami dla operatora  $H_0$  zwanego hamiltonianem niezaburzonym. Warunek ten uściślimy zresztą dalej. Innymi słowy, przyjmujemy że energie związane z oboma członami hamiltonianu spełniają oszacowanie

$$|E_{H_0}| \gg |E_V|, \quad (19.4)$$

co jeszcze doprecyzujemy. Warunek ten pozwala uzasadnić, że oddziaływanie  $V$  jest tylko małym zaburzeniem w stosunku do członu głównego, którym jest  $H_0$ .

Powyższe założenie pozwala nam napisać

$$V = \lambda W, \quad (19.5)$$

gdzie  $\lambda$  jest małym, lecz dowolnym, parametrem pomocniczym. W praktyce oddziaływanie  $V$  często zawiera mały parametr. Natomiast operator  $W$  ma już elementy macierzowe (energie – wartości oczekiwane) tego samego rzędu co hamiltonian niezaburzony  $H_0$ .

Założymy, że znamy (potrafimy rozwiązać) problem własny dla hamiltonianu niezaburzonego. Przyjmiemy, że  $H_0$  ma dyskretne widmo  $\{E_n^{(0)}\}$ , oraz stany własne  $\{|\varphi_n^i\rangle\}$ , gdzie indeks

$n$  numeruje poziomy energetyczne, zaś indeks  $i$  stany zdegenerowane, tj. wszystkie różne stany, które odpowiadają jednej i tej samej energii  $E_n^{(0)}$ . A więc mamy

$$H_0 |\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^i\rangle. \quad (19.6)$$

Odnotujmy, że indeks  $n$  może odpowiadać jednej liczbie kwantowej numerującej stany, lub też pewnemu zbiorowi liczb kwantowych (a więc  $n$  może być tzw. multiindeksem). Podobnie indeks  $i$ , dla określonego  $n$  indeks  $i$  ma  $g_n$  różnych wartości, czyli tyle ile wynosi krotność degeneracja poziomu energetycznego  $E_n^{(0)}$ . Zgodnie z ogólnymi zasadami wiemy, że stany własne  $\{|\varphi_n^i\rangle\}$  posiadają niezbędne własności, tzn. tworzą bazę w rozważanej przestrzeni stanów i spełniają warunki ortonormalności i zupełności

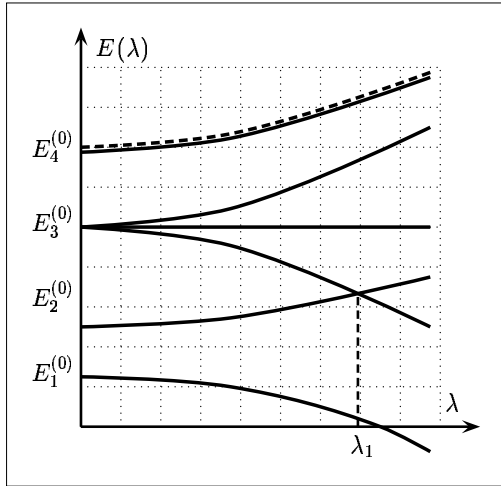
$$\langle \varphi_n^i | \varphi_m^j \rangle = \delta_{ij} \delta_{nm}, \quad \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i\rangle \langle \varphi_n^i| = \hat{1}. \quad (19.7)$$

Zapiszmy pełny hamiltonian w postaci

$$H = H(\lambda) = H_0 + \lambda W, \quad (19.8)$$

i przedyskutujmy w skrócie jego własności. Dla hamiltonianu (19.8) możemy oczekiwać, że jego stany i wartości własne jakoś będą zależeć od parametru  $\lambda$ . Wobec tego zagadnienie własne (19.1) zapiszemy w postaci

$$H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle. \quad (19.9)$$



**Rys. 19.1:** Energie zaburzone w funkcji parametru  $\lambda$ .

Oczywiście gdy  $\lambda \rightarrow 0$  to  $H(\lambda) = H_0$ , a więc problem z oddziaływaniem redukuje się do problemu niezaburzonego, tzn., do równania (19.6). Wobec tego, oczekujemy, że

$$\text{dla } \lambda \rightarrow 0 \quad \begin{cases} E(\lambda) \rightarrow E_n^{(0)}, \\ |\psi(\lambda)\rangle \rightarrow |\varphi_n^i\rangle. \end{cases} \quad (19.10)$$

Schematyczny rysunek ilustruje przykład rozważanej sytuacji. Gdy  $\lambda = 0$  (brak zaburzenia) kolejnym energiom  $E_n^{(0)}$  odpowiadają niezaburzone stany własne hamiltonianu  $H_0$ . Energie  $E_1^{(0)}$  i  $E_2^{(0)}$  są niezdegenerowane,  $E_3^{(0)}$  jest zdegenerowana trzykrotnie, zaś  $E_4^{(0)}$  dwukrotnie. Zaburzenie (gdy  $\lambda > 0$ ) zmienia wartości energii (hamiltonianem jest już  $H(\lambda)$ , a nie  $H_0$ ), a także częściowo usuwa degenerację. Zaburzona energia  $E_3^{(0)}$  ulega rozszczepieniu na trzy podpoziomy i degeneracja zostaje usunięta. Natomiast w przypadku  $E_4^{(0)}$  zaburzenie degeneracji nie usuwa. Zwróćmy uwagę, że

dla pewnych wartości zaburzenia może się pojawić dodatkowa degeneracja. Tak dzieje się dla  $\lambda = \lambda_1$ .

Tak więc problem nasz polega na znalezieniu (choćby przybliżonych) rozwiązań pełnego zagadnienia własnego (19.9) dla hamiltonianu  $H(\lambda)$  na podstawie znanych rozwiązań dla hamiltonianu niezaburzonego.

Jedną z metod poszukiwania przybliżonych rozwiązań zagadnienia własnego (19.9) można zaproponować w następujący sposób. Przyjmijmy, że poszukiwane energie i stany własne można rozwinąć w szeregi względem parametru  $\lambda$ :

$$E(\lambda) = \varepsilon^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \dots, \quad (19.11a)$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi^{(3)}\rangle + \dots, \quad (19.11b)$$

gdzie współczynniki  $\varepsilon^{(k)}$  oraz  $|\phi^{(k)}\rangle$  nie zależą od parametru  $\lambda$ . Celem poszukiwanego przybliżenia jest wyliczeniu poprawek – choćby tylko kilku wyrazów rozwinąć.

Tu jednak powstaje pewna trudność. A mianowicie nasz problem może charakteryzować się degeneracją. Jeśli  $E(\lambda)$  przy  $\lambda \rightarrow 0$  dąży do poziomu zdegenerowanego o energii  $E_n^{(0)}$ , to któremu spośród stanów  $|\varphi_n^i\rangle$  odpowiada stan  $|\phi^{(0)}\rangle$ , do którego w myśl rozwinięcia (19.11b) zbiega  $|\psi(\lambda)\rangle$ .

Ze względu na tę trudność rozważymy oddzielnie najpierw przypadek bez degeneracji, a potem przypadek zdegenerowany.

## 19.2 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego

### 19.2.1 Wprowadzenie

Rozważamy teraz następującą sytuację. Stan  $|\varphi_n\rangle$  jest jednym ze stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu  $H_0$ . Odpowiada on energii  $E_n^{(0)}$  i jest niezdegenerowany (dlatego nie ma górnego indeksu). A zatem piszemy

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle. \quad (19.12)$$

Jak zmieni się energia  $E_n^{(0)}$  oraz stan własny  $|\varphi_n\rangle$  pod wpływem zaburzenia  $V = \lambda W$ . Szukamy rozwiązań dla pełnego zagadnienia własnego

$$[H_0 + \lambda W] |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle, \quad (19.13)$$

takich, że dla  $\lambda \rightarrow 0$  zachodzi

$$E_n(\lambda) \longrightarrow E_n^{(0)}, \quad |\psi_n(\lambda)\rangle \longrightarrow |\varphi_n\rangle. \quad (19.14)$$

Tak jak to ogólnie omawialiśmy, szukamy rozwiązań równania zaburzonego (19.13) w postaci rozwinięć w szereg względem parametru  $\lambda$ , przy czym teraz jawnie zaznaczamy (za pomocą dolnego indeksu  $n$ ), że szukamy poprawek do energii i wektora stanu określonego przez równanie własne (19.12). Analogicznie do rozwinięć (19.11) mamy teraz

$$E_n(\lambda) = \varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon_n^{(3)} + \dots, \quad (19.15a)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi_n^{(3)}\rangle + \dots. \quad (19.15b)$$

*A priori* ket  $|\phi_n^{(0)}\rangle$  nie musi być równy rozwiązaniu niezaburzonemu  $|\varphi_n\rangle$ . Jednak ze względu na relację (19.14) oczywiste jest, że dla  $\lambda \rightarrow 0$  mamy

$$|\psi_n(\lambda)\rangle \longrightarrow |\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle. \quad (19.16)$$

W analogiczny sposób oczywiste jest, że  $\varepsilon_n^{(0)}$  w (19.15a) odpowiada niezaburzonej energii własnej z (19.12)

$$E_n(\lambda) \longrightarrow \varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}. \quad (19.17)$$

czyli niezaburzonej energii własnej z (19.12). Należy tutaj podkreślić, że w rozwinięciach (19.15) traktujemy wielkości  $\varepsilon_n^{(k)}$ , oraz  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  dla  $k \geq 1$  jako poprawki, które po pomnożeniu przez odpowiednie potęgi parametru  $\lambda$  są małe. Taka interpretacja wymagać więc będzie przynajmniej jakiegoś uzasadnienia. Pojawia się tu też problem czy szeregi (19.11) są zbieżne. Do dyskusji tych problemów wrócimy na zakończenie. Na razie przyjmujemy, że dalsze kroki są sensowne i uzasadnione.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że równanie (19.13) określa  $|\psi(\lambda)\rangle$  z dokładnością do czynnika fazowego. Aby określić ten czynnik zażądamy, aby poprawki  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  dla  $k \geq 1$  były ortogonalne do rozwiązania niezaburzonego  $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ . A więc mamy warunek

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(k)} \rangle = \langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = \delta_{0k}, \quad k \geq 0, \quad (19.18)$$

co, wobec (19.16), od razu uwzględnia normowanie stanu niezaburzonego.

Warunek (19.18) można też wprowadzić inaczej. A mianowicie zażądajmy, aby rzut stanu zaburzonego na stan niezaburzony był unormowany do jedynki. Odpowiada to żądaniu spełnienia relacji

$$\langle \varphi_n | \psi_n(\lambda) \rangle = 1. \quad (19.19)$$

Podstawiając rozwinięcie (19.15b) otrzymujemy

$$1 = \langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda^1 \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \lambda^3 \langle \varphi_n | \phi_n^{(3)} \rangle + \dots, \quad (19.20)$$

co musi być spełnione dla dowolnego  $\lambda$ . A więc pierwszy człon jest jedynką  $\langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle = 1$ , a następne człony muszą zniknąć  $\langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = 0$  dla  $k \geq 1$ . Zatem warunek (19.19) prowadzi do tego samego rezultatu co bezpośrednio narzucona relacja (19.18). Wnioskujemy więc, że warunki (19.18) i (19.19) są sobie równoważne.

### 19.2.2 Formalizm matematyczny

Bierzemy równanie (19.13) i podstawiamy rozwinięcia (19.15). Otrzymujemy

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda W) [ |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots ] \\ = (\varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots) [ |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots ]. \end{aligned} \quad (19.21)$$

W dalszym ciągu naszych obliczeń będziemy na ogół ograniczać się do wyrazów co najwyżej rzędu  $\lambda^2$  (przypominamy, że traktujemy  $\lambda$  jako mały parametr). Wobec tego wymnażając powyższe rozwinięcie dostajemy z dokładnością do  $\lambda^2$ :

$$\begin{aligned} H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 H_0 |\phi_n^{(2)}\rangle + \lambda^1 W |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^2 W |\phi_n^{(1)}\rangle = \\ = \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(2)}\rangle \\ + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (19.22)$$

Wyrazy pominięte zarówno po lewej jak i po prawej stronie powyższego równania zawierają parametr  $\lambda$  co najmniej w trzeciej potęgce. Następnie po obu stronach równania (19.22) porządkujemy wyrazy przy jednakowych potęgach  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 [ H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + W |\phi_n^{(0)}\rangle ] + \lambda^2 [ H_0 |\phi_n^{(2)}\rangle + W |\phi_n^{(1)}\rangle ] \\ = \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 [ \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle ] \\ + \lambda^2 [ \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(2)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle ]. \end{aligned} \quad (19.23)$$

Rozwinięcia względem parametru  $\lambda$  muszą mieć równe współczynniki przy tych samych potęgach  $\lambda$ . A więc z (19.23) wynika ciąg równań

$$\begin{aligned}\lambda^0: \quad H_0 |\phi_n^{(0)}\rangle &= \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle, \\ \lambda^1: \quad H_0 |\phi_n^{(1)}\rangle + W |\phi_n^{(0)}\rangle &= \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle, \\ \lambda^2: \quad H_0 |\phi_n^{(2)}\rangle + W |\phi_n^{(1)}\rangle &= \varepsilon_n^{(0)} |\phi_n^{(2)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle.\end{aligned}\tag{19.24}$$

Oczywiście możemy dalej konstruować analogiczne równania (dla wyższych potęg parametru  $\lambda$ ), lecz w praktycznych zastosowaniach ograniczenie się do powyższych członów jest najzupełniej wystarczające.

Zapiszmy jeszcze układ równań (19.24) w postaci wygodnej do dalszych obliczeń

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(0)}\rangle = 0, \tag{19.25a}$$

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(1)}\rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) |\phi_n^{(0)}\rangle = 0, \tag{19.25b}$$

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(2)}\rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) |\phi_n^{(1)}\rangle - \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle = 0. \tag{19.25c}$$

Od razu zauważamy, że wobec (19.16) i (19.17) równanie odpowiadające członowi rozwinięcia z dokładnością do  $\lambda^0$  odpowiada równaniu niezaburzonemu (19.6), a więc nie wnosi nic przydatnego do obliczeń poprawek.

Nietrudno jest uogólnić nasze rozważania i wypisać równanie rzędu  $k$  (tj. odpowiadające wyrazom przy  $\lambda^k$ ). Zawiera ono poprawki do rzędu  $k$  włącznie i ma postać

$$\begin{aligned}(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(k)}\rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) |\phi_n^{(k-1)}\rangle \\ - \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(k-2)}\rangle - \varepsilon_n^{(3)} |\phi_n^{(k-3)}\rangle - \dots - \varepsilon_n^{(k)} |\phi_n^{(0)}\rangle = 0.\end{aligned}\tag{19.26}$$

Zwróćmy uwagę, że w każdym ze składników tego równania suma górnych indeksów numerujących rzędy poprawek zawsze wynosi  $k$ . Cecha ta przysługuje także dalszym relacjom wyprowadzonym ze wzoru (19.26). Dlatego też jest pomocna przy sprawdzaniu poprawności kolejnych kroków naszego wyprowadzenia. Oczywiście równania (19.25) stanowią szczególne przypadki wzoru (19.26), odpowiednio dla  $k = 0$ ,  $k = 1$  oraz dla  $k = 2$ . Równania (19.26) wraz z warunkiem ortogonalności (19.18) lub (19.19) odgrywać będą zasadniczą rolę w dalszych obliczeniach prowadzących do wyrażen dla kilku pierwszych poprawek  $\varepsilon_n^{(k)}$  do energii, a także poprawek  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  do wektora stanu.

Dalej prowadząc nasze rozważania, przypomnijmy, iż przybliżenie rzędu zerowego

$$|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle, \quad \text{oraz} \quad \varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}, \tag{19.27}$$

jest już nam znane (por. (19.16) i (19.17)). Natomiast poprawki  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  dla  $k \geq 1$  możemy rozłożyć w bazie wektorów  $\{|\varphi_m^j\rangle\}$ , bowiem są to (z założenia) stany własne niezaburzonego hamiltonianu  $H_0$ , które tworzą bazę w przestrzeni stanów. A więc mamy

$$|\phi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k)} \rangle, \tag{19.28}$$

gdzie pominęliśmy w sumie człon  $m = n$ , który ze względu na relację ortogonalności (19.18) i tak nie daje wkładu. Stany  $|\varphi_m^j\rangle$  przy  $m \neq n$  mogą być zdegenerowane, z czego zdaje sprawę górny indeks. Stwierdzamy, że wyznaczenie poprawek  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  do wektora stanu  $|\varphi_n\rangle$  sprowadza się do obliczenia współczynników  $\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k)} \rangle$  w rozkładzie (19.28) dla indeksów  $m \neq n$ .

Dalszą analizę problemu opieramy na równaniu (19.26). Pomnóżmy to równanie lewostronnie przez  $\langle \varphi_m^i |$ . Otrzymamy wtedy

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_m^i | (H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) | \phi_n^{(k)} \rangle + \langle \varphi_m^i | (W - \varepsilon_n^{(1)}) | \phi_n^{(k-1)} \rangle \\ & - \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \varepsilon_n^{(3)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-3)} \rangle - \dots - \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (19.29)$$

Ponieważ hamiltonian niezaburzony  $H_0$  jest hermitowski, a  $\langle \varphi_m^j |$  jest sprzężeniem stanu własnego odpowiadającego energii  $E_m^{(0)}$ , więc dostajemy

$$\begin{aligned} & (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle + \langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle \\ & - \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-1)} \rangle - \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \dots - \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (19.30)$$

Wygodnie jest zapisać powyższą formułę w postaci

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = - \langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle + \sum_{p=1}^k \varepsilon_n^{(p)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (19.31)$$

Zauważmy, że w sumie każdy ze składników ma górne indeksy dodające się do  $k$  (tak jak to być powinno), bowiem po lewej stronie równania występuje współczynnik  $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$  – obliczany w  $k$ -tym rzędzie.

Zbadajmy teraz równanie (19.31) dla dwóch przypadków  $m = n$  oraz  $m \neq n$ .

W pierwszym przypadku, to jest dla  $m = n$ , mamy oczywiście  $\langle \varphi_m^i | = \langle \varphi_n |$  (indeks  $i$  staje się zbędny, bo z założenia badamy poziom niezdegenerowany). Człon zawierający różnicę energii znika, zatem z (19.31) mamy

$$\langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \sum_{p=1}^k \varepsilon_n^{(p)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (19.32)$$

Ze względu na wybrany warunek (19.18) widzimy, że za wyjątkiem członu  $k = p$ , wszystkie pozostałe składniki sumy znikają. Otrzymujemy zatem

$$\langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle. \quad (19.33)$$

Ponieważ  $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$  (por. (19.27)) więc iloczyn skalarny po prawej, to po prostu jedynka. A zatem

$$\varepsilon_n^{(k)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle. \quad (19.34)$$

A więc do obliczenia poprawki  $\varepsilon_n^{(k)}$  rzędu  $k$  do energii stanu niezdegenerowanego potrzebujemy poprawki rzędu  $(k-1)$ -szego do wektora stanu. Fakt, że poprawka  $k$ -tego rzędu do energii wyraża się poprzez poprawki do wektora stanu w rzędzie o jeden niższym ma, jak widać, ogólny charakter. Z tego też względu w praktycznych problemach poprawki do wektora stanu obliczamy zazwyczaj w rzędzie o jeden niższym niż poprawki do energii.

Zobaczmy teraz jak obliczyć poprawki do wektora stanu. W tym celu trzeba skorzystać ze wzoru (19.28), a więc obliczyć współczynniki  $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$  przy  $m \neq n$ . Aby tego dokonać posłużymy się ponownie równaniem (19.31), z którego wynika

$$\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum_{p=1}^k \frac{\varepsilon_n^{(p)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (19.35)$$

Ostatni człon sumy (w którym  $p = k$ ) zawiera czynnik  $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle$ . Na mocy relacji (19.27)  $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ , zaś powstały tak czynnik (iloczyn skalarny)  $\langle \varphi_m^i | \varphi_n \rangle = 0$ , co wynika to z (19.7), ponieważ tutaj  $m \neq n$ . A więc suma w (19.35) przebiega efektywnie do  $k-1$ , czyli mamy

$$\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum_{p=1}^{k-1} \frac{\varepsilon_n^{(p)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (19.36)$$

Widzimy więc, że do obliczenia współczynników  $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$  określających według wzoru (19.28) poprawkę rzędu  $k$  do wektora stanu potrzebujemy poprawek niższych rzędów. Obliczając te współczynniki według powyższego wzoru, podstawiamy je następnie do wzoru (19.28) i w ten sposób znajdujemy poprawki  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  do wektora stanu w postaci

$$|\phi_n^{(k)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} - \sum_{p=1}^{k-1} \frac{\varepsilon_n^{(p)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k-p)} \rangle \right\}. \quad (19.37)$$

Ogólne równania (19.34) oraz (19.37) stanowią zakończenie formalnej analizy problemu zaburzonego. Wskazują one, że procedura obliczeń ma charakter sukcesywny. Poprawki rzędu zerowego znamy, (patrz równania (19.27)), są to po prostu wartości i stany własne dla zagadnienia niezaburzonego. Za ich pomocą możemy zbudować poprawki pierwszego rzędu, następnie drugiego, i tak dalej. Zilustrujemy tę procedurę obliczając poprawki pierwszego i drugiego rzędu.

### Uwaga terminologiczna

Na zakończenie ogólnych rozważań wyjaśnijmy pewną kwestię terminologiczną. Obliczone tutaj poprawki  $\varepsilon_n^{(k)}$  oraz  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  są poprawkami w sensie rozwinąć (19.11) lub (19.15). Faktyczne poprawki do energii i wektora stanu znajdziemy mnożąc  $\varepsilon_n^{(k)}$  i  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  przez  $\lambda^k$ . A zatem

$$E_n^{(k)} = \lambda^k \varepsilon_n^{(k)}, \quad |\psi_n^{(k)}\rangle = \lambda^k |\phi_n^{(k)}\rangle. \quad (19.38)$$

Poprawki  $\varepsilon_n^{(k)}$  oraz  $|\phi_n^{(k)}\rangle$  zależą od elementów macierzowych operatora  $W = V/\lambda$  (por. (19.5)). Wymnożenie jak w powyższych wzorach doprowadzi do tego, że końcowe wyniki dla poprawek  $E_n^{(k)}$  i  $|\psi_n^{(k)}\rangle$  nie będą zależę od  $W$  lecz od  $V$  – wyjściowego zaburzenia. Parametr  $\lambda$  zaś wszędzie się poskraca, w tym sensie jest to parametr pomocniczy. Wtedy też energia własna i stan własny pełnego hamiltonianu wyrażą się przez szeregi

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \dots, \quad (19.39a)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + |\psi_n^{(3)}\rangle + \dots. \quad (19.39b)$$

przy czym  $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$  co wynika z (19.16) i (19.38). Wyrazy szeregu zależą od wartości i stanów własnych hamiltonianu niezaburzonego oraz od operatora oddziaływania  $V$ .

### 19.2.3 Poprawki pierwszego rzędu

Poprawki pierwszego rzędu do energii  $E_n^{(0)}$  i do wektora stanu  $|\varphi_n\rangle$  obliczamy ze wzorów (19.34) i (19.37) kładąc w nich  $k = 1$ . Dla energii, z (19.34) otrzymujemy od razu

$$\varepsilon_n^{(1)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(0)} \rangle = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle, \quad (19.40)$$

gdzie skorzystaliśmy z relacji (19.27). Mnożąc obie strony przez  $\lambda$  i podstawiając  $W = V/\lambda$ , w myśl relacji (19.38) mamy

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle. \quad (19.41)$$

Poprawka 1-ego rzędu do energii wyraża się więc przez element macierzowy operatora zaburzenia obliczony na stanach  $|\varphi_n\rangle$ .

Poprawka pierwszego rzędu do wektora stanu wynika z (19.37), przy czym widzimy, że dla  $k = 1$  suma po  $p$  nie daje wkładu. Wobec tego

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.42)$$

Korzystając z (19.27), mnożąc stronami przez  $\lambda$  i podstawiając  $W = V/\lambda$ , zgodnie z (19.38) dostajemy poprawkę do wektora stanu

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.43)$$

Wobec tego, możemy dla niezaburzonego (niezdegenerowanego) stanu  $|\varphi_n\rangle$  i dla jego energii  $E_n^{(0)}$  napisać wyrażenia "poprawione" w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle, \quad (19.44a)$$

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.44b)$$

Oczywiście drugie człony po prawej stronie powyższych równań stanowią poprawki pierwszego rzędu rachunku zaburzeń do wielkości niezaburzonych.

Zwróćmy w tym miejscu uwagę na problem normowania. Z ortonormalności stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu i ze wzoru (19.44b) łatwo obliczyć kwadrat normy stanu  $|\psi_n\rangle$  znalezione w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

$$\| |\psi_n\rangle \|^2 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2}, \quad (19.45)$$

bowiem człony "mieszane" znikają, ze względu na relację ortonormalności (19.7). Widzimy więc, że "poprawiony" w pierwszym rzędzie stan własny pełnego hamiltonianu jest nieunormowany. Oczywiście po obliczeniu normy według powyższego wzoru nie ma żadnego problemu w skonstruowaniu stanu unormowanego

$$|\psi_n\rangle \longrightarrow |\tilde{\psi}_n\rangle = \frac{|\psi_n\rangle}{\| |\psi_n\rangle \|}. \quad (19.46)$$

Stan z "tyldą" jest w evidentny sposób unormowany, wobec tego można się nim posługiwać w różnorodnych obliczeniach (np. średnich, czy też wartości oczekiwanych), w których niezbędna jest znajomość unormowanego stanu własnego pełnego hamiltonianu (z dokładnością do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń).

Dalszą dyskusję rozwiązań uzyskanych w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, przeprowadzimy dalej, po wykonaniu obliczeń w rzędzie drugim.

### 19.2.4 Poprawki drugiego rzędu

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń wynika ponownie ze wzoru (19.34) wziętego tym razem dla  $k = 2$ .

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle, \quad (19.47)$$

gdzie podstawiamy  $|\phi_n^{(1)}\rangle$  według wzoru (19.42). W rezultacie otrzymujemy

$$\varepsilon_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \langle \varphi_n | W | \varphi_m^j \rangle \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | W | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (19.48)$$

Mnożąc obie strony przez  $\lambda^2$  i zastępując  $W$  przez  $V/\lambda$ , w myśl (19.38) otrzymamy

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (19.49)$$

Poprawka 2-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego wyraża się przez kwadrat elementu macierzowego operatora zaburzenia. Można udowodnić, że poprawki  $k$ -tego rzędu do energii będą się wyrażać przez  $k$ -tą potęgę elementu macierzowego zaburzenia  $V$ .

Obliczenia poprawki drugiego rzędu do wektora stanu są niestety nieco żmudniejsze. Ze wzoru (19.37), dla  $k = 2$  widzimy, że suma ma jeden składnik. A więc mamy

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \varepsilon_n^{(1)} \frac{\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \right\}, \quad (19.50)$$

gdzie znów musimy podstawić  $|\phi_n^{(1)}\rangle$  – poprawkę rzędu pierwszego daną w (19.42), oraz poprawkę  $\varepsilon_n^{(1)}$  daną w (19.40). Uzyskujemy dość złożony rezultat

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \langle \varphi_m^j | \varphi_p^i \rangle \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (19.51)$$

Z relacji ortonormalności (19.7) wynika, że w drugiej linii mamy  $\langle \varphi_m^j | \varphi_p^i \rangle = \delta_{mp} \delta_{ij}$ , a więc zostaje z niej tylko jeden człon. Wobec tego dostajemy

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle \langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (19.52)$$

Oczywiście, zgodnie z (19.38) mnożąc stronami przez  $\lambda^2$  i zastępując  $W = V/\lambda$ , otrzymamy poprawkę drugiego rzędu do wektora stanu w postaci

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | V | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (19.53)$$

Formuła ta, choć poprawna, ze względu na swoją złożoność jest w praktyce rzadko stosowana (chyba że w obliczeniach numerycznych).

Teraz możemy wypisać energię i wektor stanu "poprawione" w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Formuły (19.44) uzupełniamy poprawkami drugiego rzędu (19.49) i (19.53) i otrzymujemy

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (19.54)$$

oraz wektor stanu

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ -\frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} - \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_p^i \rangle \langle \varphi_p^i | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (19.55)$$

Ponownie wróćmy do problemu normowania. Struktura stanu własnego hamiltonianu zaburzonego w drugim rzędzie jest podobna jak w rzędzie pierwszym (por. równanie (19.44b)). Z (19.55) mamy bowiem

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle A_m^i, \quad (19.56)$$

gdzie współczynnik  $A_m^i$  jest po prostu wyrażeniem w nawiasie klamrowym po prawej stronie wzoru (19.55). Z ortonormalności niezaburzonych stanów własnych wynika

$$\| |\psi_n(\lambda)\rangle \|^2 = \langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = 1 + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |A_m^i|^2, \quad (19.57)$$

przy czym każdy ze składników  $|A_m^i|^2$  jest mocno skomplikowany. Jednakże, podobnie jak w rzędzie pierwszym, jeśli chcemy wykonywać praktyczne obliczenia średnich (wartości oczekiwanych) to niestety, mimo żmudności rachunków, musimy przeprowadzić normowanie. Nie jest to trudne, choć technicznie złożone.

Na tym kończymy konkretne obliczenia poprawek do energii i wektora stanu zaburzonego zagadnienia własnego (19.13). Obliczeń w trzecim rzędzie rachunku zaburzeń już nie prowadzimy.

### 19.2.5 Dyskusja uzyskanych rezultatów

Rozważmy przede wszystkim poprawkę drugiego rzędu do energii, daną w (19.49), lub jako trzeci człon po prawej stronie wzoru (19.54)

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (19.58)$$

Na wstępie wspominaliśmy, że oddziaływanie ma być małe. Możemy teraz nieco dokładniej sformułować to żądanie. Z powyższego wzoru jasno widać, że poprawka będzie mała, jeśli tylko elementy macierzowe oddziaływania będą małe w porównaniu z różnicami energii charakteryzującymi układ niezaburzony.

Analizując równania (19.34) i (19.37) można łatwo stwierdzić, że poprawki wyższych rzędów będą mieć strukturę matematyczną podobną do  $E_n^{(2)}$ , tzn. będą ilorazami elementów macierzowych oddziaływania przez "mianowniki energetyczne". A więc przy spełnieniu warunku

$$|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^i \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \quad (19.59)$$

można mieć nadzieję, że szeregi perturbacyjne (19.11) lub (19.15) będą zbieżne. Ścisłe zbadanie zbieżności jest ogromnie trudne. Okazuje się, że warunek typu (19.59) na ogół wystarczy jedynie do zapewnienia tzw. *zbieżności asymptotycznej*. Nie będziemy wchodzić w niuanse matematyczne. Zadowolimy się stwierdzeniem, że przy spełnieniu warunku (19.59) przynajmniej kilka pierwszych rzędów rachunku zaburzeń daje doskonałe przybliżenia rzeczywistych (eksperymentalnie mierzonych) wartości.

Zwróćmy uwagę, że im mniejsza jest różnica energii  $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ , tym większe są poprawki w drugim rzędzie. Jeżeli ponadto  $E_n^{(0)} > E_m^{(0)}$  to poprawka jest dodatnia. Więc  $E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(2)}$  wzrasta. Co więcej, poprawka rośnie, gdy energia  $E_m^{(0)}$  zbliża się do  $E_n^{(0)}$  (od dołu, bo jest mniejsza niż  $E_n^{(0)}$ ). A więc w miarę zbliżania się  $E_m^{(0)}$  do  $E_n^{(0)}$  (od dołu) poprawka rośnie podnosząc  $E_n^{(0)}$ , tym samym (przynajmniej częściowo) niwelując wzrost  $E_m^{(0)}$ . Możemy zatem powiedzieć, że oddziaływanie  $V$  sprawia, iż poziomy się "odpychają". Analogiczne "odpychanie" ma miejsce, gdy  $E_n^{(0)} < E_m^{(0)}$  i poziom  $E_m^{(0)}$  zbliża się do  $E_n^{(0)}$  od góry.

Spróbujmy teraz dokonać oszacowania poprawki  $E_n^{(2)}$ . Niech  $\Delta E^{(0)}$  oznacza bezwzględną wartość najmniejszej z różnic  $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ , czyli więc

$$\Delta E^{(0)} \leq |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \quad (19.60)$$

Zastępując w (19.58) mianowniki czymś mniejszym ułamek powiększamy, a więc mamy oszacowanie

$$|E_n^{(2)}| = \frac{1}{\Delta E^{(0)}} \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle \langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle. \quad (19.61)$$

Gdyby w sumie nie brakowało członu zawierającego operator rzutowy  $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$ , (w którym nie ma indeksu  $i$ , bo jest to poziom niezdegenerowany), to mielibyśmy w środku relację zupełności (19.7). Możemy jednak dodać i odjąć człon  $\langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle$ . Grupując jeden z nich wraz z pozostałą sumą, korzystamy z relacji zupełności. W ten sposób z relacji (19.61) otrzymujemy

$$\begin{aligned} |E_n^{(2)}| &\leq \frac{1}{\Delta E^{(0)}} [\langle \varphi_n | V^2 | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle^2] \\ &= \frac{1}{\Delta E^{(0)}} [\langle V^2 \rangle_n - \langle V \rangle_n^2]. \end{aligned} \quad (19.62)$$

Rozpoznajemy kwadrat dyspersji oddziaływania  $V$  w stanie niezaburzonym

$$|E_n^{(2)}| \leq \frac{\sigma_n^2(V)}{\Delta E^{(0)}}. \quad (19.63)$$

Uzyskane oszacowanie pozwala nam inaczej sformułować warunek małości zaburzenia. Uznajemy, że rachunek zaburzeń jest stosowny (daje dobre wyniki) gdy dyspersja oddziaływania jest mała w porównaniu z różnicami energii charakteryzującymi układ niezaburzony.

### 19.2.6 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego. Podsumowanie

- Szukamy przybliżonego rozwiązania zagadnienia własnego

$$H|\psi\rangle = (H_0 + V)|\psi\rangle, \quad (19.64)$$

którego nie umiemy (nie możemy) rozwiązać w sposób ścisły. Zakładamy, że przy braku zaburzenia, rozwiązania zagadnienia własnego niezaburzonego

$$H_0|\varphi_m^i\rangle = E_m^{(0)}|\varphi_m^i\rangle, \quad (19.65)$$

znamy. Mają one wszelkie niezbędne własności (ortonormalność, zupełność, itp.). Rozwiązania problemu zaburzonego (19.64) poszukujemy w postaci rozwinięć (szeregów perturbacyjnych)

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \dots, \quad (19.66a)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + |\psi_n^{(3)}\rangle + \dots. \quad (19.66b)$$

Szukamy poprawek do energii  $E_n^{(0)}$ , o której zakładamy, że jest niezdegenerowana. Odpowiada jej jeden i tylko jeden wektor stanu  $|\varphi_n\rangle$ , (indeks  $i$  oznaczający degenerację pomijamy, bo jest on tu zbyteczny).

- W rzędzie zerowym rachunku zaburzeń rozwiązaniami są po prostu rozwiązania niezaburzone  $E_n^{(0)}$  oraz  $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ .
- W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawki wyrażają się wzorami

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle, \quad (19.67a)$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.67b)$$

- Poprawki w drugim rzędzie rachunku zaburzeń dane są wzorami

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^i \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (19.68a)$$

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^i | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum_{p \neq n} \sum_{j=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^i | V | \varphi_p^j \rangle \langle \varphi_p^j | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (19.68b)$$

- W praktyce na ogół ograniczamy się do drugiego rzędu przy obliczeniach energii, i do pierwszego rzędu przy obliczeniach wektora falowego
- Przypominamy, że wektor stanu  $|\psi_n\rangle$  obliczony czy to w pierwszym, czy w drugim rzędzie jest nieunormowany. Jeżeli chcemy obliczać średnie (lub wartości oczekiwane) to należy przeprowadzić normowanie. Nie jest to trudne, choć bywa technicznie żmudne i skomplikowane.

## 19.3 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego

### 19.3.1 Wprowadzenie

W poprzednim podrozdziale badaliśmy wpływ oddziaływania – zaburzenia na stan własny hamiltonianu niezaburzonego  $H_0$ . Zakładaliśmy przy tym, że stan ten (oznaczaliśmy go przez  $|\varphi_n\rangle$ ) był niezdegenerowany, tzn., że był jedynym stanem odpowiadającym energii  $E_n^{(0)}$ . Dopuszczaliśmy jednak możliwość, że inne stany (odpowiadające energiom  $E_m^{(0)}$ , ( $m \neq n$ )) mogły być zdegenerowane.

Znów rozpatrujemy problem zaburzony, tj. hamiltonian (19.8). Tym razem jednak do dalszej analizy wybieramy spośród stanów własnych hamiltonianu  $H_0$  poziom energetyczny o energii  $E_n^{(0)}$ , który jest zdegenerowany. Poziomowi temu odpowiadają stany własne

$$|\varphi_n^i\rangle, \quad \text{gdzie } i = 1, 2, 3, \dots, g_n, \quad (19.69)$$

przy czym  $g_n > 1$  jest krotnością degeneracji rozważanego poziomu. Tak więc poziomowi  $E_n^{(0)}$  odpowiada podprzestrzeń stanów  $\mathcal{H}_n$  o wymiarze  $\dim \mathcal{H}_n = g_n$ .

Oczekujemy, że zaburzenie częściowo (lub nawet całkowicie) usunie degenerację. Oznaczmy więc przez  $E_{na}(\lambda)$  energie – wartości własne pełnego hamiltonianu  $H(\lambda)$ , które mają własności

$$\begin{aligned} E_{na}(\lambda) &\neq E_{nb}(\lambda) & \text{gdy} & \quad a \neq b, \\ E_{na}(\lambda) &\longrightarrow E_n^{(0)} & \text{dla każdego } a, & \text{ gdy } \lambda \longrightarrow 0. \end{aligned} \quad (19.70)$$

Zakładamy więc, że pod wpływem zaburzenia poziom  $E_n^{(0)}$  zostanie rozszczepiony na podpoziomy o energiach  $E_{na}(\lambda)$ , numerowane przez dodatkowy indeks  $a$  przebiegający zbiór  $a = 1, 2, 3, \dots, A$ , przy czym oczywiście  $A \leq g_n$ . Każdy spośród omawianych podpoziomów może nadal być zdegenerowany. Krotność degeneracji podpoziomu o numerze  $a$  oznaczmy przez  $g_a$ . Spełniony musi być warunek  $\sum_{a=1}^A g_a = g_n$ . Jeśli  $A = g_n$  to wszystkie  $g_a = 1$ , i degeneracja jest wtedy całkowicie usunięta.

Rozwiązań zagadnienia własnego dla pełnego hamiltonianu (19.8) szukamy w postaci

$$|\psi\rangle = |\psi(\lambda)\rangle = |\psi_{na}(\lambda)\rangle \quad (19.71)$$

Trudność jaka się tu pojawia polega na tym, że nie wiadomo do czego powinny zbiegać kety  $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$  przy  $\lambda \rightarrow 0$ . Wynika to stąd, że dowolna kombinacja liniowa  $\sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle$  jest wektorem własnym niezaburzonego hamiltonianu  $H_0$  odpowiadającym energii  $E_n^{(0)}$ . A więc do jakiej kombinacji takiego typu ma zbiegać ket  $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$  – nie wiadomo.

### 19.3.2 Formalizm rachunku zaburzeń z degeneracją

Analizujemy problem podobnie jak poprzednio, tzn., postulujemy rozwinięcia dla  $E_{na}(\lambda)$  i dla  $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$  w szereg względem parametru pomocniczego  $\lambda$ . Postępowanie takie jest w pełnej analogii z rozwinięciami (19.15a) i (19.15b) dla przypadku bez degeneracji. Tym razem jednak wyrazy rozwinięć są opatrzone dodatkowym indeksem  $a$ . A więc teraz piszemy

$$E_{na}(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_{na}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{na}^{(2)} + \dots, \quad (19.72a)$$

$$|\psi_{na}(\lambda)\rangle = |\phi_{na}^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_{na}^{(2)}\rangle + \dots. \quad (19.72b)$$

W rozwinięciu dla energii od razu położyliśmy człon zerowy  $\varepsilon_{na}^{(0)} = E_n^{(0)}$ , co wynika z zastosowania drugiej z relacji (19.70) do szeregu (19.72b). Indeksy  $a$  numerujące podpoziomy mogą przebiegać różne (coraz większe) zbiory wartości wraz ze wzrostem rzędu poprawek. Może się bowiem okazać, że w pierwszym rzędzie (tj. dla poprawek  $\varepsilon_{na}^{(1)}$  i  $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$ ) degeneracja nie zostanie usunięta całkowicie. W następnym rzędzie może być ona znowu usunięta tylko częściowo. Więc dla wyższych rzędów zakres zmienności indeksu  $a$  może się powiększać. Fakt ten prowadzi do znacznych komplikacji. Nie będziemy jednak tego tutaj badać. Ograniczymy się do poprawek co najwyżej rzędu pierwszego. Omawiany problem częściowego usuwania degeneracji przedyskutujemy dalej tylko w odniesieniu do rzędu zerowego i pierwszego. Zostawimy więc ten problem poza naszymi rozważaniami, choć pamiętać należy, że zakres  $a$  może zależeć od rzędu poprawek.

Przy dyskusji przypadku bez degeneracji pomocna była relacja graniczna (19.16). Jak wspominaliśmy wyżej, dla sytuacji z degeneracją nie mamy takiego przejścia granicznego. Zamiast tego przyjmujemy, że zerowy człon rozwinięcia (19.72b), do którego zbiega stan  $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$  przy  $\lambda \rightarrow 0$ , wyraża się jako kombinacja liniowa (względem indeksu  $i$ ) stanów  $|\varphi_n^i\rangle$  odpowiadających niezaburzonej energii  $E_n^{(0)}$ . Czyli szukamy unormowanego przybliżenia zerowego  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  w postaci

$$|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^{g_n} |C_{ai}|^2 = 1. \quad (19.73)$$

Zwracamy uwagę, że współczynniki  $C_{ai}$  mogą (co zresztą wyraźnie zaznaczamy) zależeć od indeksu  $a$ , to znaczy, kombinacje liniowe (19.73) mogą być różne dla różnych podpoziomów numerowanych przez indeks  $a$ . Oczywiście stoi przed nami problem wyznaczenia współczynników  $C_{ai}$  kombinacji liniowej (19.73). Ponadto chcemy, aby powyższa kombinacja liniowa była jednoznaczna (o ile to możliwe).

Odnajdujemy fakt, że postulat (założenie) (19.73) sprawia, że stany  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  są automatycznie stanami własnymi hamiltonianu niezaburzonego. Istotnie (por. (3.49))

$$H_0 |\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} H_0 |\varphi_n^i\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} E_n^{(0)} |\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{na}^{(0)}\rangle. \quad (19.74)$$

Rzeczywiście więc stany  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ , i to dla każdego  $a = 1, 2, 3, \dots, A$ , odpowiadają niezaburzonej energii własnej  $E_n^{(0)}$ . Jest to intuicyjnie zgodne z interpretacją stanów  $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$  jako rozwiązań zerowego rzędu, tj. takich dla których  $\lambda = 0$ , a więc zaburzenie znika.

Badając problem zaburzenia stanu niezdegenerowanego posługiwaliśmy się warunkiem ortogonalności (19.18) lub (19.19). Tutaj postępujemy podobnie. Żądamy, aby spełniony był dodatkowy warunek

$$\langle \phi_{na}^{(0)} | \psi_{na}(\lambda) \rangle = 1. \quad (19.75)$$

Jeśli teraz podstawimy rozwinięcie (19.72b) zamiast keta  $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ , to stwierdzimy, że warunek (19.75) pociąga za sobą

$$\langle \phi_{na}^{(0)} | \phi_{na}^{(k)} \rangle = 0, \quad \text{dla} \quad k \geq 1, \quad (19.76)$$

czyli ortogonalność poprawek do przybliżenia zerowego. Jednak, ze względu na rozkład (19.73) warunek ten nie oznacza, że poprawki są ortogonalne do stanów niezaburzonych  $|\varphi_n^i\rangle$ . Nie ma bowiem powodów, aby kombinacja liniowa (19.73) wstawiona do relacji (19.76) miała dawać zero.

Dalsze obliczenia są w dużej mierze podobne do przypadku bez degeneracji. Rozwinięcia (19.72) wstawiamy do zagadnienia własnego dla zaburzonego hamiltonianu (19.8). Krok ten jest analogiczny do sposobu, w jaki uzyskaliśmy równanie (19.21). Jedyne różnica (jak dotąd) polega na obecności dodatkowych indeksów  $a$  zdających sprawę z dopuszczalnej degeneracji. Uporządkowanie rozwinięć, a następnie przyrównanie wyrazów przy jednakowych potęgach parametru  $\lambda$ , prowadzi do równań praktycznie takich samych jak równania (19.25). Nie ma więc potrzeby powtarzania tej procedury. Postępowanie takie prowadzi teraz do układu równań

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |\phi_{na}^{(0)}\rangle = 0, \quad (19.77a)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |\phi_{na}^{(1)}\rangle + (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) |\phi_{na}^{(0)}\rangle = 0, \quad (19.77b)$$

Równanie (19.72a) jest równaniem własnym (19.74), nie wnosi ono żadnych nowych informacji. Tu jednak kończą się analogie z przypadkiem bez degeneracji.

Przechodzimy do analizy równania (19.77b). Przemnożmy je lewostronnie przez bra  $\langle \varphi_n^i |$  – sprzężenie jednego spośród stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu odpowiadających energii  $E_n^{(0)}$ . W rezultacie otrzymujemy

$$\langle \varphi_n^i | (H_0 - E_n^{(0)}) |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) |\phi_{na}^{(0)}\rangle = 0. \quad (19.78)$$

Pierwszy człon znika, bowiem  $\langle \varphi_n^i | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n^i |$  (energii w nawiasie się znoszą). Zostaje więc nam

$$\langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) |\phi_{na}^{(0)}\rangle = 0 \quad (19.79)$$

Podstawiamy teraz kombinację liniową (19.73) zamiast keta  $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$ . Dostajemy wtedy

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \varphi_n^j \rangle C_{aj} = 0 \quad (19.80)$$

Równanie (19.80) pełni kluczową rolę, więc dokładnie je przeanalizujemy. Głównym naszym celem jest wyznaczenie (i to w sposób jednoznaczny, o ile to możliwe) współczynników  $C_{aj}$  określających zerowe przybliżenie według wzoru (19.73).

Przed wszystkim zauważmy, że równanie (19.80) stanowi tak naprawdę układ  $g_n$  równań numerowanych indeksem  $i = 1, 2, \dots, g_n$  (bo tylokrotna jest degeneracja poziomu  $E_n^{(0)}$ , i tyle jest stanów własnych  $|\varphi_n^i\rangle$ ). Dalej więc mówimy już o układzie równań (19.80). Kontynuując, rozpisujemy element macierzowy w równaniach (19.80)

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[ \langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle - \varepsilon_{na}^{(1)} \langle \varphi_n^i | \varphi_n^j \rangle \right] C_{aj} = 0. \quad (19.81)$$

Korzystamy z relacji ortonormalności (19.7) stanów własnych  $H_0$  i dostajemy

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[ \langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle - \varepsilon_{na}^{(1)} \delta_{ij} \right] C_{aj} = 0. \quad (19.82)$$

Wprowadzamy teraz macierz o wymiarze  $g_n \times g_n$ , zwaną macierzą zaburzenia

$$W_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle. \quad (19.83)$$

Wobec tego nasz układ równań (19.82) wygląda teraz tak

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[ W_{(n)}^{ij} - \varepsilon_{na}^{(1)} \delta_{ij} \right] C_{aj} = 0. \quad (19.84)$$

Jest to układ równań liniowych jednorodnych względem nieznanych współczynników  $C_{aj}$  kombinacji liniowej (19.73), definiującej zerowe przybliżenie rozwiązania badanego zagadnienia.

### 19.3.3 Dyskusja macierzy zaburzenia

Równanie (19.84) i macierz zaburzenia (19.83) stanowią podstawowe narzędzia analizy problemu zaburzenia stanu zdegenerowanego. Poświęcimy im teraz wiele uwagi. Zapiszmy równanie (19.84) inaczej, a mianowicie pomnożmy obie jego strony przez  $\lambda$ . Zamiast elementu macierzowego operatora  $W$  będziemy mieć  $V$  i zamiast poprawki  $\varepsilon_{na}^{(1)}$  odpowiednią poprawkę energetyczną  $E_{na}^{(1)}$

$$\sum_{j=1}^{g_n} V_{(n)}^{ij} C_{aj} = E_{na}^{(1)} C_{ai}, \quad \text{gdzie} \quad V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle. \quad (19.85)$$

co ponownie jest układem  $g_n$  równań (numerowanych indeksem  $i$ ). Równania te mają postać zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia  $V_{(n)}^{ij}$ . Wartościami własnymi są poprawki pierwszego rzędu do energii, są one numerowane indeksem  $a$ , indeks  $n$  jest ustalony przez wybór poziomu, dla którego liczymy poprawki. Odpowiednie wektory własne (też numerowane indeksem  $a$ ) są zbiorami współczynników rozkładu przybliżeń zerowych wektora stanu na stany własne niezaburzonego hamiltonianu. Taka interpretacja równania (19.85) wymaga pewnych wyjaśnień. Podamy je, przy czym jednocześnie będziemy budować procedurę obliczeń i sposób konstrukcji poszukiwanych rozwiązań.

1. Biorąc stany  $|\varphi_n^i\rangle$ , ( $i = 1, 2, \dots, g_n$ ) dla zdegenerowanego poziomu o energii  $E_n^{(0)}$  (stany własne hamiltonianu niezaburzonego) budujemy macierz zaburzenia

$$V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle, \quad (19.86)$$

która ma wymiar  $(g_n \times g_n)$ .

2. Tworzymy i rozwiązujemy formalne zagadnienie własne dla macierzy zaburzenia

$$V_{(n)} \begin{pmatrix} \xi_1^{(a)} \\ \vdots \\ \xi_{g_n}^{(a)} \end{pmatrix} = \mu_a \begin{pmatrix} \xi_1^{(a)} \\ \vdots \\ \xi_{g_n}^{(a)} \end{pmatrix}. \quad (19.87)$$

Znajdujemy wartości własne  $\mu_a$ , oraz odpowiadające im  $g_n$ -wymiarowe wektory własne, tzn. kolumny  $(\xi_1^{(a)}, \xi_2^{(a)}, \dots, \xi_{g_n}^{(a)})$ . Indeks  $a$  numeruje kolejne wartości i odpowiadające im wektory własne macierzy zaburzenia. Macierz zaburzenia ma co najwyżej  $g_n$  różnych wartości własnych. Jeśli jedna (lub więcej) wartości własnych  $\mu_a$  ma krotność większą od jednośc, to indeks  $a$  ma zakres mniejszy niż  $g_n$ .

3. Porównując zagadnienie własne (19.87) z równaniami (19.85) dokonujemy reinterpretacji wyników. Wartości własne  $\mu_a$  macierzy zaburzenia utożsamiamy z poprawkami pierwszego rzędu do energii:

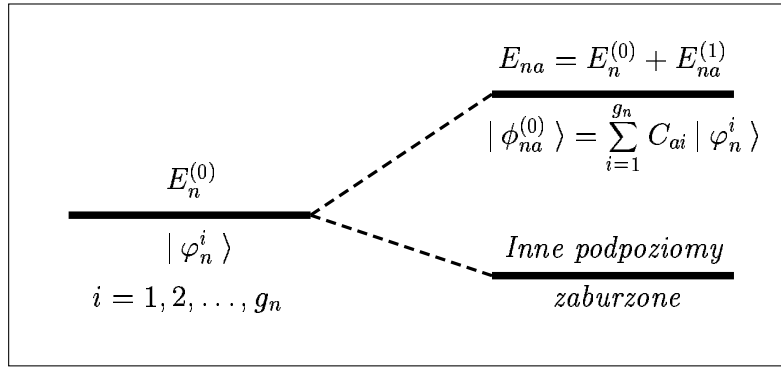
$$E_{na}^{(1)} \equiv \mu_a. \quad (19.88)$$

Natomiast wektory własne interpretujemy jako współczynniki rozkładu (19.73):

$$(\xi_1^{(a)}, \xi_2^{(a)}, \dots, \xi_{g_n}^{(a)}) \equiv (C_{a1}, C_{a2}, \dots, C_{ag_n}) \quad (19.89)$$

dla kolejnych (numerowanych indeksem  $a$ ) zerowych przybliżeń  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  zaburzonych stanów własnych pełnego hamiltonianu. Utworzoną kombinację (19.73) trzeba (o ile to możliwe) unormować.

4. Załóżmy, że wartość własna  $\mu_a = E_{na}^{(1)}$  macierzy zaburzenia jest niezdegenerowana. Wówczas mamy dobrze określoną poprawkę do energii niezaburzonej  $E_n^{(0)}$ . Poziom pierwotnie zdegenerowany został rozszczepiony i podpoziom o energii  $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$  jest już niezdegenerowany. Sytuacja ta jest schematycznie przedstawiona na rysunku. Jednorodny układ równań (19.87) ma znikający wyznacznik, zaś ze względu na to, że wartość własna jest jednokrotna, tylko jedno spośród równań układu jest zależne liniowo od pozostałych. Możemy więc obliczyć  $g_n - 1$  współczynników  $\xi_i^{(a)} = C_{ai}$  w zależności od pozostałego. Ten ostatni współczynnik wyznaczamy z warunku normalizacji wektora stanu  $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$  danego jako kombinacja liniowa  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle$ . Tak więc przybliżenie zerowego rzędu dla wektora stanu jest w tym przypadku wyznaczone jednoznacznie. Dokonujemy tu jeszcze jednego kroku interpretacyjnego. W zasadzie stan  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  (zgodnie z relacją (19.74)) jest stanem własnym hamiltonianu niezaburzonego. Reinterpretujemy jednak  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  jako przybliżenie zerowego rzędu dla stanu własnego hamiltonianu pełnego (z zaburzeniem) odpowiadającego energii  $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$  rzędu.
5. Jeśli jednak wartość własna  $\mu_a = E_{na}^{(1)}$  zagadnienia (19.87) ma krotność większą niż 1, wówczas podpoziom o energii  $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$  jest nadal zdegenerowany, przy czym krotność degeneracji  $g_a$  jest równa krotności wartości własnej. W tym wypadku nie można jednoznacznie wyznaczyć wektorów własnych macierzy zaburzenia. Nie można więc jednoznacznie wyznaczyć rozkładów typu (19.73).



**Rys. 19.2:** Ilustracja do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń z degeneracją. Podpoziom zaburzony o energii  $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$  jest niezdegenerowany. Przypisujemy mu (w zerowym rzędzie rachunku zaburzeń) stan  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ . Inne podpoziomy zaburzone odpowiadające innym wartościom własnym macierzy zaburzenia są zaznaczone schematycznie, mogą one być także rozszczepione i leżeć poniżej lub powyżej podpoziomu o energii  $E_{na}$ .

### 19.3.4 Poprawki pierwszego rzędu do wektorów stanu

Posługiwanie się rachunkiem zaburzeń dla stanów zdegenerowanych jest niestety pracochłonne, chodzi tu szczególnie o rozwiązanie zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia. Dlatego też, w praktycznych obliczeniach na ogół poprzestajemy na znalezieniu poprawek  $E_{na}^{(1)}$  pierwszego rzędu dla energii i zerowego rzędu  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  dla wektorów stanu. Mimo to jednak przedstawimy w skrócie sposób obliczania poprawek pierwszego rzędu do wektora stanu. Nie zawsze to można zrobić, bo zaburzenie nie musi usunąć degeneracji.

Założymy, że zaburzenie całkowicie usuwa degenerację. Na podstawie wyżej opisanej procedury diagonalizacji macierzy zaburzenia znamy już  $g_n$  różnych poprawek do energii:  $E_{na}^{(1)}$ , ( $a = 1, 2, \dots, g_n$ ). W zerowym rzędzie mamy również  $g_n$  różnych kombinacji liniowych  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle$  dla odpowiednich wektorów stanu.

Przystępujemy do konstrukcji poprawek pierwszego rzędu do wektorów stanu. Podobnie jak w przypadku niezdegenerowanym szukamy  $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$  w postaci

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = \sum_m \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle, \quad (19.90)$$

co wynika z relacji zupełności (19.7) dla stanów niezaburzonych. Problem sprowadza się do wyznaczenia współczynników  $\langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle$ . Aby je znaleźć wrócimy do równania (19.77b). Zanim to jednak zrobimy, zauważmy, że rozkład (19.90) nie może zawierać po prawej składnika, w którym  $m = n$ . Istotnie, wektor  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  jest kombinacją liniową stanów  $|\varphi_n^i\rangle$ . Poprawka  $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$  jest (zgodnie z (19.76)) ortogonalna do  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ , więc nie może zawierać przyczynków równoległych do  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ , czyli nie może zawierać wektorów  $|\varphi_n^i\rangle$ . A więc w konsekwencji, zamiast (19.90) mamy

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle. \quad (19.91)$$

Przechodzimy do dyskusji równania (19.77b), które mnożymy lewostronnie przez bra  $\langle \varphi_m^i |$  przy  $m \neq n$  i otrzymujemy

$$\langle \varphi_m^i | (H_0 - E_n^{(0)}) | \phi_{na}^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \phi_{na}^{(0)} \rangle. \quad (19.92)$$

Ponieważ  $\langle \varphi_m^i | H_0 = E_m^{(0)} | \varphi_m^i \rangle$  więc

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^i | W | \phi_{na}^{(0)} \rangle + \varepsilon_{na}^{(1)} \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(0)} \rangle. \quad (19.93)$$

Zauważmy, że gdyby było  $m = n$ , to oba czynniki po lewej się zerują, natomiast po prawej odtworzy się zagadnienie własne dla macierzy zaburzenia. Sytuacja, w której  $m \neq n$  wnosi nowe informacje. Ostatni iloczyn skalarny znika, bo  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  jako kombinacja stanów  $|\varphi_n^i\rangle$  jest ortogonalny do wektorów  $|\varphi_{m \neq n}^j\rangle$ . W świetle powyższych uwag z (19.93) mamy

$$\langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.94)$$

Relacji tych jest tyle, ile jest możliwych wartości indeksu  $a$ . Ponieważ przyjęliśmy, że degeneracja jest całkowicie usunięta więc mamy  $g_n$  równań typu (19.94). Obliczywszy współczynniki, konstruujemy  $g_n$  poprawek pierwszego rzędu do wektora stanu. Wstawiamy (19.94) do wzoru (19.91) i otrzymujemy

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | W | \psi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (19.95)$$

gdzie występują znane już przybliżenia zerowe  $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$  do wektora stanu. Wreszcie mnożąc obie strony przez parametr  $\lambda$  otrzymamy końcowe wyrażenie dla poprawki pierwszego rzędu do wektora stanu

$$|\psi_{na}^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | V | \psi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.96)$$

Podkreślmy, że formuła ta jest stosowalna tylko wtedy, gdy zaburzenie usuwa degenerację już w pierwszym rzędzie, gdy wszystkie wartości własne macierzy zaburzenia są różne.

### 19.3.5 Rachunek zaburzeń z degeneracją – podsumowanie

Zasadniczy problem rachunku zaburzeń dla  $g_n$ -krotnie zdegenerowanego stanu o energii  $E_n^{(0)}$  polega na konieczności szukania rozwinięć typu (19.73), tj.

$$|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^{g_n} |C_{ai}|^2 = 1. \quad (19.97)$$

W praktyce problem sprowadza się do rozwiązania zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia

$$\sum_{j=1}^{g_n} V_{(n)}^{ij} C_{aj} = E_{na}^{(1)} C_{ai}, \quad \text{gdzie} \quad V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle. \quad (19.98)$$

Wartości własne tej macierzy (numerowane indeksem  $a$ ) to poprawki pierwszego rzędu do energii. Wektory własne zaś tworzą dla kolejnych  $a$  zbiory współczynników  $C_{ai}$  w kombinacjach (19.97). Krotności wartości własnych określają, czy zaburzenie usuwa degenerację czy też nie. Jeśli wartość własna  $E_{na}^{(1)}$  jest jednokrotna, to wyznacza ona podpoziom niezdegenerowany o energii  $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ . Dla podpoziomu tego można jednoznacznie wyznaczyć rozkład (19.97). Jeśli inna wartość własna  $E_{nb}^{(1)}$  jest  $g_b$ -krotna, to podpoziom o energii  $E_{nb} = E_n^{(0)} + E_{nb}^{(1)}$  pozostaje zdegenerowany  $g_b$ -krotnie i nie można dlań znaleźć jednoznacznego rozkładu (19.97). Z tego powodu, w praktyce zwykle poprzestajemy na zbadaniu zagadnienia własnego macierzy zaburzenia i wniosków płynących z jego rozwiązania.

\*\*\*\*\*