12 Stacjonarny rachunek zaburzeń

12.1 Przypadek bez degeneracji

Dyskutowane w poprzednich rozdziałach potencjały dopuszczały dokładne rozwiązanie problemu własnego. Jednak bardzo często nie potrafimy analitycznie uzyskać takich rozwiązań. Dlatego w takich przypadkach musimy szukać przybliżonych metod znajdywania energii i funkcji falowych. W tym rozdziale omówimy tzw. stacjonarny rachunek zaburzeń. Jest to metoda w której hamiltonian układu dzielimy na dwie części: $\hat{H}_0$, dla której znane są dokładne rozwiązania problemu własnego i na część *zaburzającą* $\hat{H}'$. Aby wyprowadzić rachunek zaburzeń posłużymy się trickiem wprowadzając formalny parametr λ, który posłuży nam jako parametr rozwinięcia

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \tag{12.1}$$

W trakcie rachunku będziemy zakładać że $\lambda \ll 1$, jednak na końcu położymy $\lambda = 1$. Metoda taka może wydawać się niepoprawna, jednak za każdym razem upewnimy się, czy uzyskane w ten sposób poprawki do spektrum $\hat{H}_0$ są rzeczywiście małe. Może się jednak czasem zdarzyć, że metodą tą potrafimy otrzymać poprawne rezultaty, nawet gdy warunek ten nie jest spełniony. Dyskusja stosowalności otrzymanych wyników jest nieodłącznym elementem przeprowadzenia rachunku zaburzeń.

Okazuje się, że musimy tu wyróżnić dwa przypadki: pierwszy, kiedy spektrum $\hat{H}_0$ nie jest zdegenerowane i drugi, kiedy degeneracja występuje.

Napiszmy równanie własne dla hamiltonianu (12.1):

$$\begin{aligned} \hat{H}\,|\tilde{n}\rangle &= \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}\right)|n\rangle = E_n\,|n\rangle\,, \\ \hat{H}_0\,|n\rangle &= E_n^{(0)}\,|n\rangle_0\,. \end{aligned} \tag{12.2}$$

Stany $|n\rangle$ są szukanymi stanami własnymi pełnego hamiltonianu. Stan $|n\rangle_0$ to stan, do którego redukuje się stan $|n\rangle$ w granicy $\lambda \to 0$. Stany $|n\rangle_0$ stanowią niezdegenerowany układ zupełny unormowanych stanów własnych $\hat{H}_0$ do wartości własnej $E_n^{(0)}$. Ponieważ stany $|n\rangle_0$ stanowią układ zupełny, więc każdy stan, w tym $|n\rangle$, możemy rozwinąć jako

$$|n\rangle = \sum_m c_{mn}\,|m\rangle_0\,. \tag{12.3}$$

O współczynikach c_{mn} i energiach własnych E_n założymy, że mają postać szeregu potęgowego w λ:

$$\begin{aligned} c_{mn} &= \delta_{mn} + \lambda\, c_{mn}^{(1)} + \lambda^2\, c_{mn}^{(2)} + \ldots\,, \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda\, E_n^{(1)} + \lambda^2\, E_n^{(2)} + \ldots\,. \end{aligned} \tag{12.4}$$

Zauważmy, że w granicy $\lambda \to 0$ odtwarzamy stan własny $|n\rangle_0$ i energię $E_n^{(0)}$ niezaburzonego hamiltonianu $\hat{H}_0$. Założymy też, że dla $r \neq 0$ $c_{nn}^{(r)} = 0$. W ten sposób unikniemy podwójnego liczenia stanu $|n\rangle_0$ w szeregu (12.3). Podstawiając (12.4) i (12.3) do (12.2) otrzymujemy równanie

$$\begin{aligned}
&\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right)\left(|n\rangle_0 + \lambda \sum_{m\neq n} c^{(1)}_{mn}\,|m\rangle_0 + \lambda^2 \sum_{m\neq n} c^{(2)}_{mn}\,|m\rangle_0 + \dots\right) \\
&= \left(E^{(0)}_n + \lambda\, E^{(1)}_n + \lambda^2\, E^{(2)}_n + \dots\right)\left(|n\rangle_0 + \lambda \sum_{m\neq n} c^{(1)}_{mn}\,|m\rangle_0 + \lambda^2 \sum_{m\neq n} c^{(2)}_{mn}\,|m\rangle_0 + \dots\right).
\end{aligned} \tag{12.5}$$

Przemnażając przez siebie szeregi występujące w (12.5) i porównując stronami wyrazy przy tych samych potęgach λ otrzymujemy układ równań:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0\,|n\rangle_0 &= E^{(0)}_n\,|n\rangle_0\,, \\
\hat{H}'\,|n\rangle_0 + \sum_{m\neq n} E^{(0)}_m\, c^{(1)}_{mn}\,|m\rangle_0 &= E^{(1)}_n\,|n\rangle_0 + E^{(0)}_n \sum_{m\neq n} c^{(1)}_{mn}\,|m\rangle_0\,, \\
\sum_{m\neq n} c^{(1)}_{mn}\hat{H}'\,|m\rangle_0 + \sum_{m\neq n} E^{(0)}_m c^{(2)}_{mn}\,|m\rangle_0 &= E^{(2)}_n\,|n\rangle_0 + E^{(1)}_n \sum_{m\neq n} c^{(1)}_{mn}\,|m\rangle_0 + E^{(0)}_n \sum_{m\neq n} c^{(2)}_{mn}\,|m\rangle_0\,, \\
&\dots
\end{aligned} \tag{12.6}$$

12.1.1 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

Pierwsze z równań (12.6) jest po prostu równaniem własnym układu nie zaburzonego. Pozostałe równania dają się rozwiązać ze względu na $E^{(i)}_n$ i $c^{(i)}_{mn}$. W tym celu pomnóżmy drugie z równań (12.6) przez ${}_0\langle n|$ i weźmy iloczyn skalarny

$${}_0\langle n|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0 = E^{(1)}_n. \tag{12.7}$$

W ten sposób otrzymaliśmy wzór na pierwszą poprawkę do energii własnej. Mnożąc (12.6) przez ${}_0\langle k|$, gdzie $k \neq n$ otrzymujemy:

$${}_0\langle k|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0 + E^{(0)}_k\, c^{(1)}_{kn} = E^{(0)}_n\, c^{(1)}_{kn}, \tag{12.8}$$

skąd

$$c^{(1)}_{kn} = -\frac{{}_0\langle k|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{E^{(0)}_k - E^{(0)}_n}. \tag{12.9}$$

Zatem w rzędzie λ funkcja falowa ma postać:

$$|n\rangle = |n\rangle_0 - \lambda \sum_{m\neq n} |m\rangle_0\, \frac{{}_0\langle m|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{E^{(0)}_m - E^{(0)}_n} + \mathcal{O}(\lambda^2). \tag{12.10}$$

Sprawdźmy, czy stan $|n\rangle$ jest unormowany:

$$\begin{aligned}\langle n\,|n\rangle &= {}_0\langle n'\,|n\rangle_0 + \lambda^2 \sum_{m\neq n}\sum_{k\neq n} \frac{{}_0\langle n|\,\hat{H}'\,|k\rangle_0}{E_k^{(0)}-E_n^{(0)}}\,{}_0\langle k\,|m\rangle_0\,\frac{{}_0\langle m|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}} \\ &= 1+\lambda^2\sum_{m\neq n}\frac{{}_0\langle n|\,\hat{H}'\,|m\rangle_{00}\langle m|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right)^2} = 1+\lambda^2 W \end{aligned}\tag{12.11}$$

Zatem stan $|n\rangle$ należy pomnożyć przez pierwiastek odwrotności z wyrażenia (12.11). Ponieważ jednak wszystkie wielkości rozwijamy w potęgi λ musimy także rozwinąć pierwiastek:

$$|n\rangle \to \frac{|n\rangle}{\sqrt{1+\lambda^2 W}} = |n\rangle\left(1-\frac{1}{2}\lambda^2 W+\ldots\right).\tag{12.12}$$

Ponieważ jednak stan $|n\rangle$ znamy z tylko dokładnością do wyrazu liniowego w λ, człon kwadratowy w rozwinięciu czynnika normalizacyjnego musimy pominąć. Trzeba jednak pamiętać, że da on przyczynek w drugim rzędzie rachunku zaburzeń.

12.1.2 Drugi rząd rachunku zaburzeń

Mnożąc trzecie z równań (12.6) przez stan $\langle n|$ otrzymujemy

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} c_{mn}^{(1)}\,{}_0\langle n|\,\hat{H}'\,|m\rangle_0 = -\sum_{m\neq n}\frac{{}_0\langle n|\,\hat{H}'\,|m\rangle_{00}\langle m|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}.\tag{12.13}$$

Drugą poprawkę do funkcji falowej otrzymujemy mnożąc trzecie z równań (12.6) przez stan ${}_0\langle k|$, $k\neq n$:

$$\sum_{m\neq n} c_{mn}^{(1)}\,{}_0\langle k|\,\hat{H}'\,|m\rangle_0 + E_k^{(0)}c_{kn}^{(2)} = E_n^{(1)}c_{kn}^{(1)} + E_n^{(0)}c_{kn}^{(2)}.\tag{12.14}$$

Stąd $c_{kn}^{(2)}$ przyjmuje postać

$$\begin{aligned}c_{kn}^{(2)} &= \sum_{m\neq n} c_{mn}^{(1)}\frac{{}_0\langle k|\,\hat{H}'\,|m\rangle_0}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} - c_{kn}^{(1)}\frac{E_n^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \\ &= \sum_{m\neq n}\frac{{}_0\langle n|\,\hat{H}'\,|m\rangle_{00}\langle m|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{\left(E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right)\left(E_m^{(0)}-E_n^{(0)}\right)} - \frac{{}_0\langle k|\,\hat{H}'\,|n\rangle_{00}\langle n|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0}{\left(E_k^{(0)}-E_n^{(0)}\right)^2}.\end{aligned}\tag{12.15}$$

12.1.3 Oscylator harmoniczny zaburzony stałą siłą

Aby zilustrować metodę rachunku zaburzeń rozpatrzmy znany nam już jednowymiarowy oscylator harmoniczny poddany działaniu stałej siły F :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2}\hat{x}^2 + F\,\hat{x}.\tag{12.16}$$

Po pierwsze warto zauważyć, że poprzez prostą zmianę zmiennych

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{p}_x^2}{m}+\omega^2 m\left(\hat{x}^2+2\frac{F}{\omega^2 m}\,\hat{x}+\frac{F^2}{\omega^4 m^2}-\frac{F^2}{\omega^4 m^2}\right)\right)\\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{p}_y^2}{m}+\omega^2 m\,\hat{y}^2\right)-\frac{F^2}{2\omega^2 m},\end{aligned} \tag{12.17}$$

gdzie $y = x + F/\omega^2 m$ hamiltonian (12.16) daje się sprowadzić do sumy hamiltonianu opisującego oscylator bez zaburzenia i stałego (ujemnego) członu proporcjonalnego do kwadratu siły F . Energię takiego układu możemy napisać natychmiast, korzystając ze wzoru (???)

$$E_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}+n\right)-\frac{F^2}{2\omega^2 m}. \tag{12.18}$$

Aby zastosować do hamiltonianu (12.16) rachunek zaburzeń, przyjmiemy jako H_0 hamiltonian oscylatora niezaburzonego, zaś jako H':

$$\hat{H}' = F\,\hat{x}. \tag{12.19}$$

W poprzednim rozdziale wyliczyliśmy już element macierzowy operatora $\hat{x}$ między stanami własnymi H_0. Stąd

$${}_0\langle m|\,\hat{H}'\,|n\rangle_0 = \sqrt{\frac{\hbar F^2}{2m\omega}}\left(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}+\sqrt{n}\delta_{m,n-1}\right). \tag{12.20}$$

Jak widać ze wzoru (12.20) element diagonalny operatora $\hat{H}'$ znika i dlatego pierwsza poprawka do energii jest też równa 0. Natomiast nie znika druga poprawka do energii

$$\begin{aligned}E_n^{(2)} &= -\frac{\hbar F^2}{2m\omega}\sum_{m\neq n}\frac{\left(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}+\sqrt{n}\delta_{m,n-1}\right)^2}{\hbar\omega\,(m-n)}\\ &= -\frac{F^2}{2m\omega^2}\left((n+1)-n\right)\\ &= -\frac{F^2}{2m\omega^2}.\end{aligned} \tag{12.21}$$

Widać stąd, że druga poprawka całkowicie odtwarza stałą ze wzoru (12.18). Zatem drugi rząd rachunku zaburzeń daje dokładny wynik na poziomy energetyczne zaburzonego stałą siłą oscylatora harmonicznego.