

УДК 539.194:681.3.06

РЕКУРРЕНТНЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОПРАВОК ЛЮБОГО ПОРЯДКА В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

О. Ю. НИКИТИН, Б. К. НОВОСАДОВ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Рассматривается решение уравнения Шредингера методом теории возмущений. Получены рекуррентные соотношения для вычисления поправок любого порядка к волновой функции и энергии.

Теория возмущений (ТВ) применяется в самых различных областях квантовой механики, являясь предметом пристального внимания теоретиков [2]. Эта теория позволяет по заданному разбиению взаимодействий в системе рассчитать поправки к основной их части со стороны возмущающих взаимодействий. Ценность ТВ заключается в возможности точного расчета спектра и волновых функций при сложном взаимодействии частиц системы на основе матричных элементов, вычисленных в базе волновых функций квантового уравнения с основным взаимодействием.

В данной статье для всех порядков ТВ даны единообразные формулы, позволяющие использовать один и тот же алгоритм для вычисления поправок любого порядка к значениям уровней энергии и волновым функциям для систем, в которых можно ввести естественный малый параметр.

Как известно из общей ТВ самосопряженных операторов [1], если ограниченный самосопряженный оператор \hat{H} можно разложить в сходящийся степенной ряд

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \mu \hat{H}^{(1)} + \mu^2 \hat{H}^{(2)} + \dots \quad (1)$$

и это разложение не сопровождается появлением сингулярностей более сильных, чем кулоновские полюса, то собственные значения и собственные функции оператора \hat{H} также можно представить в виде сходящихся рядов

$$E = E_0 + \mu E_1 + \mu^2 E_2 + \dots, \quad (2)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \mu \Psi_1 + \mu^2 \Psi_2 + \dots, \quad (3)$$

где — достаточно малый параметр разложения; E_0 и Ψ_0 — спектральная пара невозмущенного оператора $\hat{H}^{(0)}$. Пусть требуется решить уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4)$$

где \hat{H} — гамильтониан некоторой системы, представленный в виде ряда (1).

Подставим ряды (1)—(3) в уравнение (4) и соберем члены при одинаковых степенях μ . В итоге получим степенной ряд по μ , равный нулю

$$\sum_{i=0}^{\infty} \mu^i \left[(\hat{H}^{(0)} - E_0) \Psi_i + \sum_{k=1}^i (\hat{H}^{(k)} - E_k) \times \Psi_{i-k} \right] = 0, \quad (5)$$

где $\Psi_{-1}=0$. Обращение коэффициентов этого ряда в нуль приводит к цепочке уравнений ТВ

$$(\hat{H}^{(0)} - E_0) \Psi_i + \sum_{k=1}^i (\hat{H}^{(k)} - E_k) \Psi_{i-k} = 0, \quad (6)$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$

При $i=0$ из уравнения (6) будем иметь

$$(\hat{H}^{(0)} - E_0) \Psi_0 = 0. \quad (7)$$

Предположим, что мы можем точно решить уравнение (7), причем оператор $\hat{H}^{(0)}$ обладает только штурмовским спектром, т. е. не имеет непрерывного спектра. Умножим

уравнение (6) слева на функцию Ψ_0^* и проинтегрируем по переменным

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}^{(0)} - E_0 | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_0 | \sum_{k=1}^i (\hat{H}^{(k)} - E_k) | \Psi_{i-k} \rangle = 0. \quad (8)$$

В силу самосопряженности оператора $\hat{H}^{(0)}$ первый интеграл в (8) равен нулю. В результате получим формулу для поправки i -го порядка к энергии n -го уровня E_{in}

$$E_{in} = \langle \Psi_{0n} | \sum_{k=1}^i \hat{H}^{(k)} | \Psi_{i-k} \rangle - \sum_{k=1}^{i-1} E_{kn} \langle \Psi_{0n} | \Psi_{i-k} \rangle, \quad (9)$$

которая выражена через поправки низших порядков $i-1, i-2, \dots, 1$. Разложим функцию Ψ_i по полной системе собственных функций оператора $\hat{H}^{(0)}$

$$\Psi_i = \sum_l C_{il} \Psi_{0l}. \quad (10)$$

Подставим разложение (10) в уравнение (6), умножим его слева на функцию Ψ_{0m}^* ($m \neq n$) и проинтегрируем по переменным. В результате мы приходим к формулам для коэффициентов разложения C_{im} :

$$C_{im} = (E_{0n} - E_{0m})^{-1} \left(\sum_{k=1}^i \langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(k)} | \Psi_{i-k} \rangle - \sum_{k=1}^{i-1} E_k \langle \Psi_{0m} | \Psi_{i-k} \rangle \right), \quad (11)$$

где $E_{0n} \neq E_{0m}$.

Для удобства последующих расчетов выберем нормировку собственной функции Ψ оператора \hat{H} в виде

$$\langle \Psi | \Psi_{0n} \rangle = 1 \quad (12)$$

(промежуточная нормировка). Тогда с учетом соотношений (3) и (10) получим

$$\langle \Psi_i | \Psi_{0n} \rangle = 0, \quad (13)$$

$$C_{in} = 0 \quad (14)$$

для $i=1, 2, \dots$. При условии (13) уравнение (9) примет вид

$$E_{in} = \sum_{k=1}^i \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(k)} | \Psi_{i-k} \rangle. \quad (15)$$

При $i=1$ из формул (15) и (11) получим

$$E_{1n} = \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{0n} \rangle \equiv H_{nn}^{(1)}, \quad (16)$$

$$C_{1m} = (E_{0n} - E_{0m})^{-1} \langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{0n} \rangle \equiv (E_{0n} - E_{0m})^{-1} H_{mn}^{(1)}. \quad (17)$$

При $i=2$ из формул (15) и (11) будем иметь

$$E_{2n} = \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_{0n} \rangle, \quad (18)$$

$$C_{2m} = (E_{0n} - E_{0m})^{-1} (\langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_{0n} - E_{1n} \langle \Psi_{0m} | \Psi_1 \rangle). \quad (19)$$

С учетом соотношений (10), (16) и (17) формулы (18) и (19) приобретут вид

$$E_{2n} = \sum_{m \neq n} (E_{0n} - E_{0m})^{-1} H_{mn}^{(1)} H_{nm}^{(1)} + H_{nn}^{(2)}, \quad (20)$$

$$C_{2m} = \sum_{l \neq n} (E_{0n} - E_{0m})^{-1} (E_{0n} - E_{0l})^{-1} \times \\ \times H_{ln}^{(1)} H_{ml}^{(1)} - (E_{0n} - E_{0m})^{-2} H_{mn}^{(1)} H_{nn}^{(1)} + \\ + (E_{0n} - E_{0m})^{-1} H_{mn}^{(2)}. \quad (21)$$

При $i=3$ из формул (15) и (11) получим

$$E_{3n} = \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_1 \rangle + \\ + \langle \Psi_{0n} | \hat{H}^{(3)} | \Psi_{0n} \rangle, \quad (22)$$

$$C_{3m} = (E_{0n} - E_{0m})^{-1} (\langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_2 \rangle + \\ + \langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(3)} | \Psi_{0n} \rangle - \\ - E_1 \langle \Psi_{0m} | \Psi_2 \rangle - E_2 \langle \Psi_{0m} | \Psi_1 \rangle). \quad (23)$$

С учетом соотношений (21) и (17) для поправки третьего порядка к энергии получим

$$E_{3n} = \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq n} (E_{0n} - E_{0m})^{-1} (E_{0n} - \\ - E_{0l})^{-1} H_{ln}^{(1)} H_{ml}^{(1)} H_{nm}^{(1)} - \\ - \sum_{m \neq n} (E_{0n} - E_{0m})^{-2} H_{mn}^{(1)} H_{nn}^{(1)} H_{nm}^{(1)} + \\ + 2 \sum_{m \neq n} (E_{0n} - E_{0m})^{-1} H_{mn}^{(1)} H_{nm}^{(2)} + H_{nn}^{(3)}. \quad (24)$$

В частном случае линейного по μ возмущения $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \mu \hat{H}^{(1)}$ приходим к хорошо известным формулам Т. В. Рэлея-Шредингера.

При наличии кратных собственных значений уравнению (7) отвечает произвольная линейная комбинация волновых функций, принадлежащих вырожденному собственному значению. Поэтому в уравнение (16) следует подставить вместо Ψ_{0n}

$$\Psi_{0n} = \sum_{j=1}^p a_j \Psi_{nj}, \quad (25)$$

где коэффициенты a_j — произвольны; p — кратность вырождения уровня.

После подстановки (25) в уравнение (16)

$$E_{1n} = \sum_{j=1}^p \sum_{l=1}^p a_j a_l \langle \Psi_{nj} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{nl} \rangle \quad (26)$$

Следовательно, E_{1n} — квадратичная форма относительно переменных a_j с постоянными коэффициентами $\langle \Psi_{nj} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{nl} \rangle$. Таким образом, задача вычисления поправок первого порядка к энергии и коэффициентов a_j в линейной комбинации (25) сводится к диагонализации матрицы $H_p^{(1)}$ с элементами $H_{jl}^{(1)} = \langle \Psi_{nj} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{nl} \rangle$, где $j, l = 1, 2, \dots, p$. Коэффициенты C_{1m} вычислим по формуле (17), причем вместо функций Ψ_{0n} будет фигурировать линейная комбинация (25)

$$C_{1m} = (E_{0n} - E_{0m})^{-1} \sum_{j=1}^p a_j \langle \Psi_{0m} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{nj} \rangle. \quad (27)$$

В следующей статье нами будет изложен новый численный метод Т. В.

ЛИТЕРАТУРА

1. К а т о Т. Теория возмущений линейных операторов. — М.: Мир, 1972.—
2. S c h r o d i n g e r E. — Ann. Physik, 1926, vol. 4, N 80, p. 437.
Статья поступила 6 ноября 1985 г.

SUMMARY

A solution of Schrodinger equation by perturbation theory method is considered. Recurrence relations are obtained for calculating corrections of any order to a wave function and to energy.