Математические основы Квантовой Механики (осень 2020)

Лекция № 11

Динамические уравнения реальных физических систем (даже после модельных упрощений) как правило довольно сложны и не допускают точного решения (известный пример — задача трёх тел — система из трёх попарно взаимодействующих частиц). Это же верно и для квантового описания таких систем. Однако часто бывает так, что взаимодействия различных частей системы не "равноправны": какие-то силы можно считать "малыми" по сравнению с другими. И если этими малыми взаимодействиями пренебречь, то динамические уравнения могут упроститься настолько, что станет возможным их точное решение. Тогда отброшенные взаимодействия можно учесть методами теории возмущений.

Например, пусть в задаче 3х =2= тел частицы взаимодействуют посредством гравитации (3 космических объекта), но масса одной из них M гораздо больше масс 2х других частиц. Это типичная ситуация в планетарных системах звёзд. Масса Солнца $M \simeq 2 \cdot 10^{30}$ кг, а масса Земли $m \simeq 6 \cdot 10^{24}$ кг – в 300 000 раз меньше. Такие же по порядку величины массы у Меркурия, Венеры и Марса – так называемых планет земной группы. Поэтому, решая задачи о движении планет Солнечной системы, можно в качестве главного приближения рассматривать задачу о взаимодействии 2х тел: Солнца и каждой планеты по отдельности. Эта задача (задача Кеплера) решается точно, а учёт влияния других планет вносит незначительные (но вполне наблюдаемые в эксперименте) поправки в основное движение по эллиптической Кеплеровой орбите. Кстати, именно наблюдение возмущений в движении планеты Уран позволило теоретически предсказать и рассчитать орбиту восьмой планеты Солнечной системы — Нептуна. Он был открыт в Берлинской обсерватории в 1846 году на основе теоретических расчётов У. Леверье и Д. Адамса.

Мы познакомимся с теорией возмущений в квантовой механике на примере её простейшего варианта: <u>Стационарной теории возмущений</u> в случае чисто <u>дискретного</u> <u>невырожденного</u> <u>спектра</u>.

Пусть Гамильтониан квантовой системы можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Предположим, что спектр и собственные вектора оператора $\hat{H}_0$ можно найти <u>точно</u> (например, $\hat{H}_0$ – гамильтониан гармонического осциллятора). Оператор $\hat{V}$ будем считать "малым" возмущающим взаимодействием. В каком смысле "малым" – уточним позже.

Будем считать спектр $\hat{H}_0$ чисто <u>дискретным</u> и <u>невырожденным</u>:

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \qquad n \geq 1$$

и все собственные подпространства $\hat{H}_0$ – <u>одномерны</u>, $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{mn}$ – дискретный спектр.

$\boxed{\text{Зам.}}$ Изложенная ниже схема подходит и для операторов $\hat{H}_0$ со смешанным спектром: дискретным и непрерывным, только влияние ~~возмущения~~ $\hat{V}$ надо смотреть на <u>дискретный</u> уровень. Требование невырожденности – более существенно.

Образуем однопараметрическое семейство Гамильтонианов:

$$\hat{H}_\varepsilon = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V}, \quad \varepsilon \in \mathbb{R} \text{ — веществ. параметр.}$$

и будем решать спектральную задачу для $\hat{H}_\varepsilon$:

$$\hat{H}_\varepsilon |\Psi_\varepsilon\rangle = E_\varepsilon |\Psi_\varepsilon\rangle. \quad (\star)$$

Будем предполагать, что E_ε и $|\Psi_\varepsilon\rangle$ аналитически зависят от ε вблизи $\varepsilon = 0$ и их можно разложить в ряд по этому параметру:

$$E_\varepsilon = E^{(0)} + \varepsilon E^{(1)} + \varepsilon^2 E^{(2)} + \ldots$$

$$|\Psi_\varepsilon\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \varepsilon |\Psi^{(1)}\rangle + \varepsilon^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \ldots,$$

где $|\Psi^{(k)}\rangle$ — вектора Гильбертова пространства состояний, которые необходимо найти наряду с вещественными числами $E^{(k)}$ — поправками к энергии.

Применяется такая терминология:

$E^{(0)}$ и $|\Psi^{(0)}\rangle$ — главное приближение,

$E^{(1)}$ и $|\Psi^{(1)}\rangle$ — первая поправка,

$E^{(2)}$ и $|\Psi^{(2)}\rangle$ — вторая поправка и т.д.

Подставим эти разложение в ряд по ε в уравнение на собственные значения (☆):

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V})\left(|\psi^{(0)}\rangle + \varepsilon|\psi^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots\right) =$$

$$= \left(E^{(0)} + \varepsilon E^{(1)} + \varepsilon^2 E^{(2)} + \dots\right)\left(|\psi^{(0)}\rangle + \varepsilon|\psi^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots\right)$$

Если раскрыть скобки, то это уравнение будет равенством двух рядов по параметру ε. Поскольку оно должно быть верным <u>при любых ε</u> (по крайней мере, для $\forall \varepsilon \in [0, 1]$), то необходимо по-отдельности приравнять слагаемые с одинаковой степенью ε справа и слева. Тогда получим (бесконечную) систему уравнений:

<u>при ε^0:</u> $\hat{H}_0|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle$

<u>при ε^1:</u> $(\hat{H}_0 - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{V})|\psi^{(0)}\rangle$

<u>при ε^2:</u> $(\hat{H}_0 - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{V})|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle$

и так далее. $\hat{H}_0 - E^{(k)} \equiv \hat{H}_0 - E^{(k)}\hat{\mathbb{1}}$, не будем писать $\hat{\mathbb{1}}$ дальше.

Из первого уравнения при ε^0 заключаем, что главное приближение $E^{(0)}$ и $|\psi^{(0)}\rangle$ представляет собой одно из собственных значений $\hat{H}_0$ и соответствующий ему собственный вектор.

Пусть это будет некоторый уровень E_n:

$$E^{(0)} = E_n \quad |\psi^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle.$$

Напомним, что значение E_n и вид $|\psi_n\rangle$ известны точно. То, что мы будем строить дальше, — поправки к этому фиксированному уровню E_n и фиксированному вектору $|\psi_n\rangle$. Поэтому, строго говоря, следовало бы писать $E_n^{(1)}$ $|\psi_n^{(1)}\rangle$ и т.п., но мы не будем писать индекс "n" у поправок с целью упрощения внешнего вида формул.

Итак, $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle$ и $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$.

Нормировку собственного вектора $|\psi_\varepsilon\rangle$ удобно выбрать так: $\langle\psi_\varepsilon|\psi^{(0)}\rangle = 1$.

Поскольку $|\psi_\varepsilon\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \varepsilon|\psi^{(1)}\rangle + \ldots$, то из этого условия следует, что

$$\langle\psi^{(k)}|\psi^{(0)}\rangle = 0 \quad \forall\, k \geq 1.$$

То есть, все поправочные вектора $|\psi^{(k)}\rangle$ лежат в пространстве, ортогональном главному приближению $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle$. Такой выбор сильно упрощает все дальнейшие выкладки.

Обратимся к уравнению при ε^1, в которое входят первые поправки:

$$(\star\star) \quad \left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)|\psi^{(1)}\rangle = \left(E^{(1)} - \hat{V}\right)|\psi^{(0)}\rangle.$$

Умножим это равенство скалярно на вектор $|\psi^{(0)}\rangle$, и учтем, что

$$\langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0 - E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle = \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle - E^{(0)}\underbrace{\langle\psi^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle}_{=0} = \langle\psi_n|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle = E_n\langle\psi_n|\psi^{(1)}\rangle = 0$$

В последнем равенстве мы учли Эрмитовость $\hat{H}_0$. Теперь получаем:

$$0 = \langle\psi^{(0)}|E^{(1)} - \hat{V}|\psi^{(0)}\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{E^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{V}|\psi^{(0)}\rangle = \langle\psi_n|\hat{V}|\psi_n\rangle}$$

Первая поправка к уровню энергии E_n равна среднему значению оператора возмущения $\hat{V}$ в состоянии $|\psi_n\rangle$.

Найдём теперь поправку $|\psi^{(1)}\rangle$ к вектору главного приближения $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle$. Из (☆☆) на стр. =8= формально следует такое равенство:

$$|\psi^{(1)}\rangle = \left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)^{-1}\left(E^{(1)} - \hat{V}\right)|\psi^{(0)}\rangle.$$

Проблема в том, что сюда нельзя подставить $E^{(0)} = E_n$, так что это формальное равенство требует уточнения.

⊡ Оператор $\left(\hat{H}_0 - \lambda\hat{\mathbb{1}}\right)^{-1}$ называется резольвентой оператора $\hat{H}_0$. Спектр $\hat{H}_0$ — множество λ, где резольвента сингулярна: это как раз дискретные значения на вещественной оси $\lambda = E_n$.

Запишем разложение $\hat{H}_0$ в сумму ортогональных проекторов на (одномерные) собственные подпространства $\hat{H}_0$:

(☆☆) $$\hat{H}_0 = \sum_{m \geq 1} E_n \hat{P}_m$$ (спектральная теорема для самосопряжённого оператора $\hat{H}_0$).

Самосопряжённые операторы проектирования $\hat{P}_m$ ортогональны

$$\hat{P}_m \hat{P}_n = \delta_{mn} \hat{P}_m,$$

так как проектируют на разные собственные подпространства <u>самосопряжённого</u> оператора и их сумма есть единичный оператор в Гильбертовом пространстве:

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{m\geq 1} \hat{P}_m -$$

- это отражение полноты набора собственных векторов $|\psi_m\rangle$.

Действие $\hat{P}_m$ на $\forall\, |\varphi\rangle$ из Гильбертова пространства даётся формулой:

$$\hat{P}_m |\varphi\rangle = |\psi_m\rangle \langle \psi_m | \varphi\rangle.$$

Спектральное разложение ($\ast$) позволяет написать выражение для функции от оператора $\hat{H}_0$:

$$f(\hat{H}_0) = \sum_{m\geq 1} f(E_m)\, \hat{P}_m.$$

В частности, для резольвенты $(\hat{H}_0 - \lambda \hat{\mathbb{1}})^{-1}$ получаем следующее:

$$(\hat{H}_0 - \lambda \hat{\mathbb{1}})^{-1} = \sum_{m\geq 1} \frac{\hat{P}_m}{E_m - \lambda}.$$

Видно, что в это выражение нельзя подставлять значение $\lambda = E_n$. Выделим явно слагаемое, сингулярное при $\lambda = E_n$:

$$(\hat{H}_0 - \lambda \hat{\mathbb{1}})^{-1} = \frac{\hat{P}_n}{E_n - \lambda} + \sum_{m \neq n} \frac{\hat{P}_m}{E_m - \lambda} .$$

Воспользуемся ортогональностью $|\psi^{(1)}\rangle$ и $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle$:

$$\hat{P}_n |\psi^{(1)}\rangle = |\psi_n\rangle \underbrace{\langle \psi_n | \psi^{(1)} \rangle}_{=0} = 0 \; (!)$$

Образуем самосопряжённый оператор

$$\hat{Q} = \hat{\mathbb{1}} - \hat{P}_n .$$

Ортогональность проекторов $\hat{P}_n$ приводит к свойству:

$$\hat{P}_m \hat{Q} = \hat{Q} \hat{P}_m = \begin{cases} 0 & m = n \\ \hat{P}_m & m \neq n. \end{cases}$$

Таким образом получаем для резольвенты $\hat{H}_0$:

$$(\hat{H}_0 - \lambda \hat{\mathbb{1}})^{-1} \hat{Q} = \sum_{m \neq n} \frac{\hat{P}_m}{E_m - \lambda}$$ – этот

оператор есть ограничение резольвенты

на подпространство, ортогональ- ное лучу $C|\psi_n\rangle$. И в формулу для этого ограничения уже можно подставлять $\lambda = E_n$.

В итоге получаем для $|\psi^{(1)}\rangle$:

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m\geq 1}(E_m - E^{(0)})\hat{P}_m|\psi^{(1)}\rangle =$$

$$= \left(\text{т.к. } \hat{P}_n|\psi^{(1)}\rangle = 0\right) = \underbrace{\sum_{m\neq n}(E_m - E^{(0)})\hat{P}_m}_{\text{Этот оператор обратим на подпространстве } \perp |\psi^{(0)}\rangle}|\psi^{(1)}\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$|\psi^{(1)}\rangle = (\hat{H}_0 - E^{(0)}\mathbb{1})^{-1}\hat{Q}(E^{(1)} - \hat{V})|\psi^{(0)}\rangle$$

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n}\frac{1}{(E_m - E_n)}\hat{P}_m(E^{(1)} - \hat{V})|\psi^{(0)}\rangle =$$

$$= -\sum\frac{1}{E_m - E_n}\hat{P}_m\hat{V}|\psi^{(0)}\rangle.$$

В последнем равенстве мы учли, что

$$E^{(1)}\hat{P}_m|\psi^{(0)}\rangle = 0 \text{ при } m\neq n.$$

Согласно правилу действия проектора

$$\hat{P}_m\hat{V}|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_m\rangle\langle\psi_m|\hat{V}|\psi^{(0)}\rangle =$$

$$= |\psi_m\rangle\langle\psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle,$$

и мы получаем окончательный ответ:

$$\boxed{|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\psi_m\rangle \frac{\langle \psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle}{E_n - E_m}}.$$

Таким образом, уже вектор первой поправки есть, вообще говоря, ряд по всему спектру невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0$. Чтобы он сходился, желательно иметь $\langle \psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle \neq 0$ только для конечного набора $|\psi_m\rangle$ при каждом фиксированном n, или, по крайней мере:

$$|\langle \psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle| \ll |E_m - E_n|.$$

Согласно статистической интерпретации квантовой механики, $|\langle \psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle|$ – вероятность перехода из $|\psi_n\rangle$ в $|\psi_m\rangle$ под действием возмущения $\hat{V}$.

В заключение, получим выражение для второй поправки $E^{(2)}$ к уровню энергии E_n.

Для этого воспользуемся уравнением при второй степени параметра ε (см. стр. =6=):

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{V})|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle$$

Умножим скалярно на $|\psi^{(0)}\rangle$, слева будет 0 в силу ортогональности $\langle\psi^{(0)}|\psi^{(2)}\rangle = 0$ и эрмитовости $\hat{H}_0$:

$$0 = \underbrace{\langle\psi^{(0)}|(E^{(1)} - \hat{V})|\psi^{(1)}\rangle}_{= -\langle\psi^{(0)}|\hat{V}|\psi^{(1)}\rangle} + E^{(2)}\underbrace{\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle}_{=1}$$

$$-\langle\psi^{(0)}|\hat{V}|\psi^{(1)}\rangle, \text{ т.к. } \langle\psi^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle = 0$$

В итоге получаем:

$$\boxed{E^{(2)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{V}|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_m\rangle|^2}{E_n - E_m}}$$

В качестве примера рассмотрим ангармонический осциллятор:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \alpha\hat{q}^3$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega^2\hat{q}^2}{2} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) -$$

– гармонический осциллятор.

Спектр $\hat{H}_0$: $E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$
$n = 0, 1, \ldots$

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^+)^n|0\rangle, \quad \hat{a}|0\rangle = 0.$$

Оператор $\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}+\hat{a}^+)$.

Поскольку $\hat{a}|\psi_n\rangle = \sqrt{n}|\psi_{n-1}\rangle$
$\hat{a}^+|\psi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\psi_{n+1}\rangle$, то

$$\langle\psi_m|\hat{q}|\psi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \ldots \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \ldots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \ldots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix}$$

Несмотря на ∞ размеры, такие матрицы можно перемножать, поскольку каждый матричный элемент ~~др~~ матрицы-произведение будет даваться <u>конечной</u> <u>суммой</u> матричных элементов сомножителей.

Вычисляя третью степень матрицы $\langle\psi_m|\hat{q}|\psi_n\rangle$ или выражая $\hat{q}^3$ через произведения $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$, находим

Матричные элементы оператора возмущения $\alpha\hat{q}^3$:

$$\langle \psi_m | \alpha \hat{q}^3 | \psi_n \rangle = \alpha \left(\frac{\hbar}{M\omega}\right)^{3/2} \begin{cases} \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}}, & m = n \pm 3 \\ \sqrt{\frac{9}{8} n^3}, & m = n \pm 1 \end{cases}$$

Видно, что при данном n есть только 4 матричных элемента $\langle \psi_m | \alpha \hat{q}^3 | \psi_n \rangle$, отличных от нуля: $m \in \{n-3, n-1, n+1, n+3\}$.

Поэтому поправки к энергии и собственному вектору будут в виде конечных сумм.

Поскольку матрица $\langle \psi_m | \alpha \hat{q}^3 | \psi_n \rangle$ не имеет ненулевых диагональных элементов, то первая поправка равна нулю:

$$E^{(1)} = \langle \psi_n | \alpha \hat{q}^3 | \psi_n \rangle = 0$$

Вторая поправка:

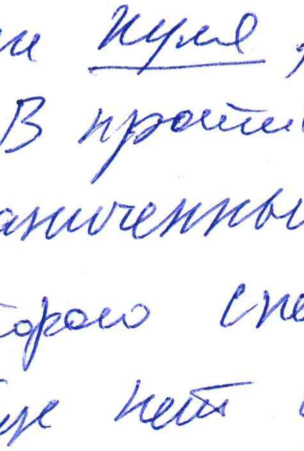
$$E^{(2)} = -\frac{15}{4} \frac{\alpha^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{M\omega}\right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{3}\right).$$

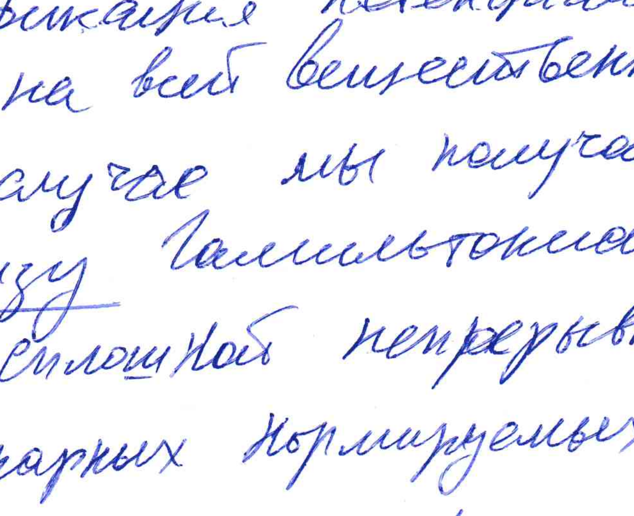
Это первая <u>ненулевая</u> поправка к уровню $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$.

В качестве комментария отметим следующее.

(1°) Поправка $E^{(2)}$ с ростом n растёт как n^2, точнее, как $(\alpha n)^2$. При любом сколь угодно малом α $\exists$ номер n, для которого $E^{(2)}$ будет сравнимо не только с <u>расстоянием</u> до ближайшего соседнего уровня $E_{n+1}-E_n=\underline{\hbar\omega}$ но и с самой величиной E_n. Очевидно, для таких уровней понятие "<u>малости</u>" поправок уже не работает и вся схема теории возмущений нуждается в пересмотре.

(2°) Поправка $\alpha\hat{q}^3$ должна рассматриваться как модификация потенциала вблизи <u>нуля</u>, а не на всей вещественной оси. В противном случае мы получаем неограниченный <u>снизу</u> Гамильтониан, у которого спектр – сплошной непрерывный и вообще нет стационарных нормируемых собств. векторов:





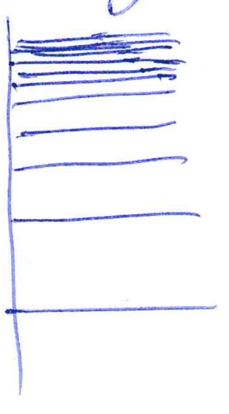
С физической точки зрения такой
Гамильтониан неприемлем.

Итак, поправку $\alpha\hat{q}^3$ нужно воспринимать как изменение потенциала вблизи нуля (при малых x), а на больших расстояниях по-прежнему растущая в $+\infty$ асимптотика у потенциала.

Кстати, малым значениям x отвечает малое значение αx^3 $\Rightarrow$ малые значения $\langle\alpha\hat{q}^3\rangle$ (и всех остальных статистических моментов). А это означает, что мы рассматриваем возмущение низколежащих уровней E_n, и не возникает проблемы слишком больших поправок, отмеченной в комментарии 1°.

3° Иногда даже при малых $|\langle\psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle|$ проблемы возникают из самой структуры спектра Гамильтониана $\hat{H}_0$.

Например, уровни атома водорода сгущаются к нулю и разности $E_n - E_m$ уменьшаются при больших m и n:



Теория возмущений начинает плохо работать для уровней с большими номерами n.

4°) Какие дополнительные трудности возникают при наличии вырождения уровней $\hat{H}_0$?

Пусть E_n – S-кратно вырожден, т. е. $\exists$ S линейно-независимых решений задачи $\hat{H}_0 |\psi_{n,i}\rangle = E_n |\psi_{n,i}\rangle$

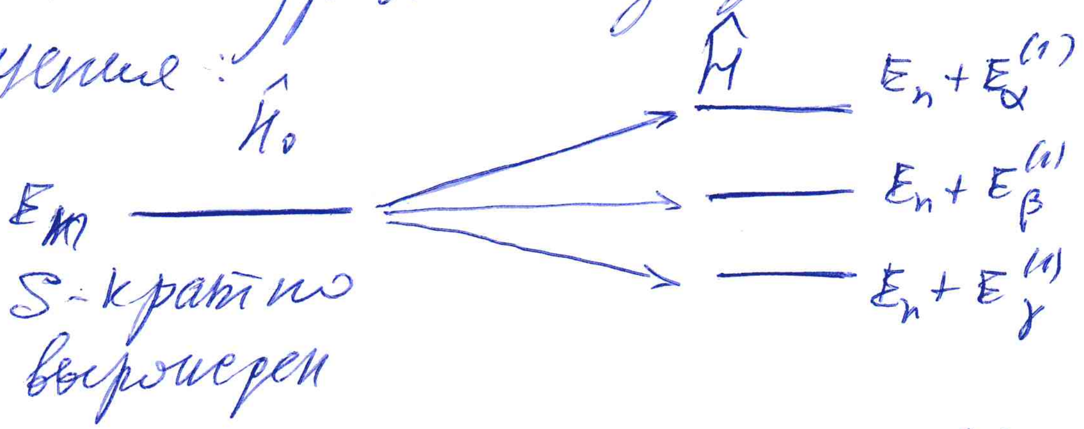
$$1 \le i \le S.$$

В нашей схеме по-прежнему возникнет уравнение $\hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$ и $\Rightarrow$ $E^{(0)} = E_n$. Но что брать в качестве $|\psi^{(0)}\rangle$? Вообще говоря, надо брать линейную комбинацию S собственных векторов, отвечающих энергии E_n

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{S} \alpha_i |\psi_{n,i}\rangle$$

Подпространство $\hat{H}_0$, отвечающее E_n, S-мерно и может возникнуть (в зависимости от свойств $\hat{V}$) несколько векторов $|\psi^{(0)}\rangle$, каждый из которых породит свою поправку $E^{(1)}$ и $|\psi^{(1)}\rangle$ и получится несколько независимых рядов по ε, дающих разные собств.

вектора полного гамильтониана $\hat{H}_0 + \hat{V}$. Это так называемое расщепление уровня под действием возмущения:



где $E^{(1)}_\alpha = \langle \psi^{(0)}_\alpha | \hat{V} | \psi^{(0)}_\alpha \rangle$, $|\psi^{(0)}_\alpha\rangle = \sum \alpha_i |\psi_{n,i}\rangle$

$E^{(1)}_\beta = \dots\dots$, $|\psi^{(0)}_\beta\rangle = \sum \beta_i |\psi_{n,i}\rangle$

$E^{(1)}_\gamma = \dots\dots$ $|\psi^{(0)}_\gamma\rangle = \sum \gamma_i |\psi_{n,i}\rangle$

Вектора $|\psi^{(0)}_\alpha\rangle$, $|\psi^{(0)}_\beta\rangle$ и $|\psi^{(0)}_\gamma\rangle$ — главные приближения к трём собственным векторам гамильтониана $\hat{H}_\varepsilon = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V}$, которые попадают в подпространство с E_n при $\varepsilon \to 0$.

Такое расщепление есть следствие понижения симметрии $\hat{H}_0$ при включении возмущения $\hat{V}$. Как мы видели, наличие неабелевой группы симметрий у $\hat{H}_0$ ведёт к вырождению уровней. Возмущение $\hat{V}$ может понижать симметрию до некоторой подгруппы G или вовсе эту симметрию разрушать. Это, в свою очередь, ведёт к уменьшению степени вырождения уровней.

Такой пример мы рассматривали, когда атом водорода помещали в магнитное поле. К гамильтониану атома водорода $\hat{H}_0$ добавлялось слагаемое $\hat{V} = \mu L_3 \mathcal{H}_3$ и исходная $SO(3)$ симметрия $\hat{H}_0$ понижалась до аксиальной симметрии – группы вращений вокруг третьей оси. В результате

$$E_n = -\frac{R}{n^2} \longmapsto -\frac{R}{n^2} + \mu \mathcal{H}_3 m \qquad -l \le m \le l$$

– снималось вырождение по числу m: проекции момента $\vec{L}$ на третью ось Oz.