ГЛАВА VI

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 38. Возмущения, не зависящие от времени

Точное решение уравнения Шредингера может быть найдено лишь в сравнительно небольшом числе простейших случаев. Большинство задач квантовой механики приводит к слишком сложным уравнениям, которые не могут быть решены точным образом. Часто, однако, в условиях задачи фигурируют величины разного порядка; среди них могут оказаться малые величины, после пренебрежения которыми задача упрощается настолько, что делается возможным ее точное решение. В таком случае первый шаг в решении поставленной физической задачи состоит в точном решении упрощенной задачи, а второй — в приближенном вычислении поправок, обусловленных малыми членами, отброшенными в упрощенной задаче. Общий метод для вычисления этих поправок называется *теорией возмущений*.

Предположим, что гамильтониан данной физической системы имеет вид

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

где $\hat{V}$ представляет собой малую поправку (*возмущение*) к «невозмущенному» оператору $\hat{H}_0$. В § 38, 39 мы будем рассматривать возмущения $\hat{V}$, не зависящие явно от времени (то же самое предполагается и в отношении $\hat{H}_0$). Условия, необходимые для того, чтобы можно было рассматривать оператор $\hat{V}$ как «малый» по сравнению с оператором $\hat{H}_0$, будут выяснены ниже.

Задача теории возмущений для дискретного спектра может быть сформулирована следующим образом. Предполагается, что собственные функции $\psi_n^{(0)}$ и собственные значения $E_n^{(0)}$ дискретного спектра невозмущенного оператора $\hat{H}_0$ известны, т. е. известны точные решения уравнения

$$\hat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}. \tag{38,1}$$

Требуется найти приближенные решения уравнения

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{V})\,\psi = E\psi, \tag{38,2}$$

т. е. приближенные выражения для собственных функций ψ_n и значений E_n возмущенного оператора $\hat{H}$.

В этом параграфе мы будем предполагать, что все собственные значения оператора $\hat{H}_0$ не вырождены. Кроме того, для упрощения выводов будем считать сначала, что имеется только дискретный спектр уровней энергии.

Вычисления удобно производить с самого начала в матричном виде. Для этого разложим искомую функцию ψ по функциям $\psi_n^{(0)}$:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}. \qquad (38,3)$$

Подставляя это разложение в (38,2), получим

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + \hat{V}) \psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E \psi_m^{(0)},$$

а умножив это равенство с обеих сторон на $\psi_k^{(0)*}$ и интегрируя, найдем

$$(E - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m V_{km} c_m. \qquad (38,4)$$

Здесь введена матрица V_{km} оператора возмущения $\hat{V}$, определенная с помощью невозмущенных функций $\psi_m^{(0)}$:

$$V_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} \, dq. \qquad (38,5)$$

Будем искать значения коэффициентов c_m и энергии E в виде рядов

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots, \qquad c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots,$$

где величины $E^{(1)}$, $c_m^{(1)}$ — того же порядка малости, что и возмущение $\hat{V}$, величины $E^{(2)}$, $c_m^{(2)}$ — второго порядка малости, и т. д.

Определим поправки к n-му собственному значению и собственной функции, соответственно чему полагаем: $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$, $m \neq n$. Для отыскания первого приближения подставим в уравнение (38,4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$, сохранив только члены первого порядка. Уравнение с $k = n$ дает

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} \, dq. \qquad (38,6)$$

Таким образом, поправка первого приближения к собственному значению $E_n^{(0)}$ равна среднему значению возмущения в состоянии $\psi_n^{(0)}$.

Уравнение (38,4) с $k \neq n$ дает

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \qquad k \neq n, \qquad (38,7)$$

а $c_n^{(1)}$ остается произвольным и оно должно быть выбрано так, чтобы функция $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ была нормирована с точностью до членов первого порядка включительно. Для этого надо положить $c_n^{(1)} = 0$. Действительно, функция

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{38,8}$$

(штрих у знака суммы означает, что при суммировании по m надо опустить член с $m = n$) ортогональна к $\psi_n^{(0)}$, а поэтому интеграл от $|\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}|^2$ отличается от единицы лишь на величину второго порядка малости.

Формула (38,8) определяет поправку первого приближения к волновым функциям. Из нее, кстати, видно, каково условие применимости рассматриваемого метода. Именно, должно иметь место неравенство

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \tag{38,9}$$

т. е. матричные элементы возмущения должны быть малы по сравнению с соответствующими разностями невозмущенных уровней энергии.

Определим еще поправку второго приближения к собственному значению $E_n^{(0)}$. Для этого подставляем в (38,4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}$ и рассматриваем члены второго порядка малости. Уравнение с $k = n$ дает

$$E_n^{(2)} c_n^{(0)} = \sum_m{}' V_{nm} c_m^{(1)},$$

откуда

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{38,10}$$

(мы подставили $c_m^{(1)}$ из (38,7) и воспользовались тем, что в силу эрмитовости оператора $\hat{V}$: $V_{mn} = V_{nm}^*$).

Отметим, что поправка второго приближения к энергии нормального состояния всегда отрицательна. Действительно, если $E_n^{(0)}$ соответствует наименьшему значению, то все члены в сумме (38,10) отрицательны.

Дальнейшие приближения можно вычислить аналогичным образом.

Полученные результаты непосредственно обобщаются на случай наличия у оператора $\hat{H}_0$ также и непрерывного спектра (причем речь идет по-прежнему о возмущенном состоянии дискретного спектра). Для этого надо только к суммам по дискретному спектру прибавить соответствующие интегралы по непрерывному спектру. Будем отличать различные состояния непрерывного спектра индексом ν, пробегающим непрерывный ряд значений; под ν

условно подразумевается совокупность значений величин, достаточных для полного определения состояния (если состояния непрерывного спектра вырождены, что почти всегда и бывает, то задания одной только энергии недостаточно для определения состояния)[1]. Тогда, например, вместо (38,8) надо будет писать

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \int \frac{V_{\nu n}}{E_n^{(0)} - E_\nu} \psi_\nu^{(0)} \, d\nu \qquad (38,11)$$

и аналогично для других формул.

Полезно привести также формулу для возмущенных значений матричных элементов какой-либо физической величины f, вычисленных с точностью до членов первого порядка с помощью функций $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ с $\psi_n^{(1)}$ из (38,8). Легко получить следующее выражение:

$$f_{nm} = f_{nm}^{(0)} + \sum_k{}' \frac{V_{nk} f_{km}^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_k{}' \frac{V_{km} f_{nk}^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}. \qquad (38,12)$$

В первой сумме $k \neq n$, а во второй $k \neq m$.

Задачи

1. Определить поправку второго приближения $\psi_n^{(2)}$ к собственным функциям.

Решение. Коэффициенты $c_k^{(2)}$ $(k \neq n)$ вычисляем из уравнений (38,4) с $k \neq n$, написанных с точностью до членов второго порядка, а коэффициент $c_n^{(2)}$ подбираем так, чтобы функция $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}$ была нормирована с точностью до членов второго порядка. В результате находим

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m{}' \sum_k{}' \frac{V_{mk} V_{kn}}{\hbar^2 \omega_{nk} \omega_{nm}} \psi_m^{(0)} - \sum_m{}' \frac{V_{nn} V_{mn}}{\hbar^2 \omega_{nm}^2} \psi_m^{(0)} - \frac{\psi_n^{(0)}}{2} \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{nm}^2},$$

где мы ввели частоты

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar} \left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right).$$

2. Определить поправку третьего приближения к собственным значениям энергии.

Решение. Выписывая в уравнении (38,4) с $k = n$ члены третьего порядка малости, получим

$$E_n^{(3)} = \sum_k{}' \sum_m{}' \frac{V_{nm} V_{mk} V_{kn}}{\hbar^2 \omega_{mn} \omega_{kn}} - V_{nn} \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2}.$$

3. Определить уровни энергии ангармонического линейного осциллятора с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \alpha x^3 + \beta x^4.$$

---

[1]) При этом волновые функции $\psi_\nu^{(0)}$ должны быть нормированы на δ-функцию от величин ν.

Решение. Матричные элементы от x^3 и x^4 можно получить непосредственно согласно правилу умножения матриц, используя выражение (23,4) для матричных элементов от x. Для отличных от нуля матричных элементов от x^3 найдем

$$(x^3)_{n-3,\,n} = (x^3)_{n,\,n-3} = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}},$$

$$(x^3)_{n-1,\,n} = (x^3)_{n,\,n-1} = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{9n^3}{8}}.$$

Диагональные элементы в этой матрице отсутствуют, так что поправка первого приближения от члена αx^3 в гамильтониане (рассматриваемого как возмущение к гармоническому осциллятору) отсутствует. Поправка же второго приближения от этого члена — того же порядка, что и поправка первого приближения от члена βx^4. Диагональные матричные элементы от x^4 имеют вид

$$(x^4)_{n,\,n} = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \frac{3}{4}(2n^2+2n+1).$$

С помощью общих формул (38,6) и (38,10) находим в результате следующее приближенное выражение для уровней энергии ангармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{15}{4}\frac{\alpha^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right) + \frac{3}{2}\beta\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right).$$

4. Сферическая потенциальная яма с бесконечно высокими стенками подвергается малой деформации (без изменения объема), принимая форму слабо вытянутого или сплюснутого эллипсоида вращения с полуосями $a = b$ и c. Найти расщепление уровней энергии частицы в яме при такой деформации (*А. Б. Мигдал*, 1959).

Решение. Уравнение границы ямы

$$\frac{x^2+y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

путем замены переменных $x \to ax/R$, $y \to ay/R$, $z \to cz/R$ превращается в уравнение сферы радиуса R: $x^2+y^2+z^2 = R^2$. Этой же заменой гамильтониан частицы $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2M = -\hbar^2\Delta/2M$ (M — масса частицы; энергия отсчитывается от дна ямы) преобразуется в $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta, \quad \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{R^2}{a^2}-1\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \left(\frac{R^2}{c^2}-1\right)\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right].$$

Таким образом, задача о движении в эллипсоидальной яме сводится к задаче о движении в сферической яме. Если эллипсоид мало отличается от сферы радиуса $R = (a^2c)^{1/3}$, то $\hat{V}$ можно рассматривать как малое возмущение. Введя «степень эллипсоидальности» β ($|\beta| \ll 1$), согласно

$$a \approx R\left(1-\frac{\beta}{3}\right), \qquad c \approx R\left(1+\frac{2\beta}{3}\right),$$

представим оператор возмущения в виде

$$\hat{V} = \frac{\beta}{3M}(\hat{\mathbf{p}}^2 - 3\hat{p}_z^2).$$

В первом порядке теории возмущений изменение уровней энергии частицы, по сравнению с уровнями в сферической яме:

$$\Delta E_{nlm} = E_{nlm} - E_{nl}^{(0)} = \langle nlm \mid V \mid nlm \rangle$$

(l и m — величина момента частицы и его проекция на ось эллипсоида; n нумерует уровни в сферической яме при заданном l; последние от числа m не зависят). Заметив, что выражение $\mathbf{p}^2 - 3p_z^2$ представляет собой zz-компоненту неприводимого тензора (тензор с равным нулю следом) $\delta_{ik}\mathbf{p}^2 - 3p_ip_k$, согласно (107,2) и (107,6), найдем, что матричный элемент $\langle nlm \mid V \mid nlm \rangle$ пропорционален $(-1)^m \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}$, и потому

$$\langle nlm \mid V \mid nlm \rangle = \left(1 - \frac{3m^2}{l(l+1)}\right) \langle nl0 \mid V \mid nl0 \rangle$$

(таблица $3j$-символов дана на стр. 512).

Далее пишем

$$\langle nl0 \mid V \mid nl0 \rangle = \frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)} + \beta\frac{\hbar^2}{M}\left\langle nl0 \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| nl0 \right\rangle =$$
$$= \frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)} - \frac{\beta\hbar^2}{M}\int \left|\frac{\partial \psi_{nl0}}{\partial z}\right|^2 r^2\, dr\, do$$

(в первом члене использовано уравнение Шредингера $\hat{H}_0\psi_{nlm} = E_{nl}^{(0)}\psi_{nlm}$ для сферической ямы, а во втором произведено интегрирование по частям). Для производной от функции $\psi_{nl0} = R_{nl}(r) Y_{l0}(\theta, \varphi)$ находим, используя выражение Y_{l0} в виде (28,11)

$$\frac{\partial}{\partial z}\psi_{nl0} = \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\psi_{nl0} =$$
$$= -\frac{l(l+1)}{[4(l+1)^2 - 1]^{1/2}}\left(R'_{nl} - \frac{l}{r}R_{nl}\right)Y_{l+1,0} +$$
$$+ \frac{il}{[4l^2-1]^{1/2}}\left(R'_{nl} + \frac{l+1}{r}R_{nl}\right)Y_{l-1,0}.$$

Радиальные интегралы вычисляются по формулам

$$\int_0^\infty R_{nl}R'_{nl}\, r\, dr = -\frac{1}{2}\int_0^\infty R_{nl}^2\, dr, \qquad \int_0^\infty R'^2_{nl}\, r^2\, dr = \frac{2M}{\hbar^2}E_{nl}^{(0)} - l(l+1)\int_0^\infty R_{nl}^2\, dr,$$

получающимся путем интегрирования по частям и использования радиального уравнения Шредингера (33,3)

$$R''_{nl} + \frac{2}{r}R'_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl} = -\frac{2M}{\hbar^2}E_{nl}^{(0)}.$$

Члены с интегралами от R_{nl}^2 в ответе взаимно сокращаются, и окончательный результат

$$\Delta E_{nlm} = 4\beta\frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)}\left[\frac{m^2}{l(l+1)} - \frac{1}{3}\right]E_{nl}^{(0)}.$$

Отметим, что

$$\frac{1}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l} E_{nlm} = E_{nl}^{(0)},$$

т. е. «центр тяжести» мультиплета не смещается.

§ 39. Секулярное уравнение

Обратимся теперь к случаю, когда невозмущенный оператор $\hat{H}_0$ имеет вырожденные собственные значения. Будем обозначать посредством $\psi_n^{(0)}$, $\psi_{n'}^{(0)}$, ... собственные функции, относящиеся к одному и тому же собственному значению энергии $E_n^{(0)}$. Выбор этих функций, как мы знаем, неоднозначен — вместо них можно выбрать любые s (s — кратность вырождения уровня $E_n^{(0)}$) независимых линейных комбинаций этих же функций. Он перестает, однако, быть произвольным, если мы подчиним волновые функции требованию, чтобы их изменение под влиянием приложенного малого возмущения было малым.

Пока что будем подразумевать под $\psi_n^{(0)}$, $\psi_{n'}^{(0)}$, ... некоторые произвольно выбранные невозмущенные собственные функции. Правильные функции нулевого приближения — линейные комбинации вида

$$c_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + c_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)} + \ldots$$

Коэффициенты в этих комбинациях определяются, вместе с поправками первого приближения к собственным значениям, следующим образом.

Выпишем уравнения (38,4) с $k = n, n', \ldots$, подставив в них в первом приближении $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$, причем для величин c_k достаточно ограничиться нулевыми значениями $c_n = c_n^{(0)}$, $c_{n'} = c_{n'}^{(0)}, \ldots$; $c_m = 0$ при $m \neq n, n', \ldots$ Тогда получим

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} V_{nn'}c_{n'}^{(0)}$$

или

$$\sum_{n'} (V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'})c_{n'}^{(0)} = 0, \qquad (39,1)$$

где n, n' пробегают все значения, нумерующие состояния, относящиеся к данному невозмущенному собственному значению $E_n^{(0)}$. Эта система однородных линейных уравнений для величин $c_n^{(0)}$ имеет отличные от нуля решения при условии обращения в нуль определителя, составленного из коэффициентов при неизвестных. Таким образом, получаем уравнение

$$|V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}| = 0. \qquad (39,2)$$