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

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

Это уравнение — s-й степени по $E^{(1)}$ и имеет, вообще говоря, s различных вещественных корней. Эти корни и представляют собой искомые поправки первого приближения к собственным значениям. Уравнение (39,2) называют *секулярным* [1]). Отметим, что сумма его корней равна сумме диагональных матричных элементов V_{nn}, $V_{n'n'}$, ... (это есть коэффициент при $E^{(1)\,s-1}$ в уравнении).

Подставляя поочередно корни уравнения (39,2) в систему (39,1) и решая последнюю, найдем коэффициенты $c_n^{(0)}$ и таким образом определим собственные функции нулевого приближения.

В результате возмущения первоначально вырожденный уровень энергии перестает, вообще говоря, быть вырожденным (корни уравнения (39,2), вообще говоря, различны); как говорят, возмущение «снимает» вырождение. Снятие вырождения может быть как полным, так и частичным (в последнем случае после наложения возмущения остается вырождение меньшей кратности, чем первоначальная).

Может оказаться, что по тем или иным причинам все матричные элементы для переходов внутри одной группы взаимно вырожденных состояний n, n', ... особенно малы (или даже вообще равны нулю). Тогда может иметь смысл вместе с учетом в первом порядке матричных элементов $V_{nn'}$ учесть в более высоких порядках матричные элементы V_{nm} ($m \neq n$, n', ...) для переходов в состояния с другими энергиями. Сделаем это с учетом матричных элементов V_{mn} во втором порядке.

В уравнении (38,4) с $k = n$ в левой стороне равенства полагаем $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$ (сохраняем обозначение $E^{(1)}$ для поправки к энергии в рассматриваемом приближении), а вместо c_n пишем $c_n^{(0)}$. Имея в виду, что $c_m^{(0)} = 0$ для всех $m \neq n$, n', ..., имеем

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_m V_{nm}c_m^{(1)} + \sum_{n'} V_{nn'}c_{n'}^{(0)}. \tag{39,3}$$

Уравнения же (38,4) с $k = m \neq n$, n', ... дают, с точностью до членов первого порядка,

$$\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_m^{(1)} = \sum_{n'} V_{mn'}c_{n'}^{(0)},$$

откуда

$$c_m^{(1)} = \sum_{n'} \frac{V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_{n'}^{(0)}.$$

Подставив это в (39,3), находим

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} c_{n'}^{(0)} \left(V_{nn'} + \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right).$$

---

[1]) Или вековым (французское слово siècle — век); название заимствовано из небесной механики.

Эта система уравнений заменяет теперь систему (39,1); условие их совместности снова приводит к секулярному уравнению, отличающемуся от (39,2) заменой

$$V_{nn'} \to V_{nn'} + \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{39,4}$$

Задачи

1. Определить поправки первого приближения к собственному значению и правильные функции нулевого приближения для двукратно вырожденного уровня.

Решение. Уравнение (39,2) имеет здесь вид

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{21} \\ V_{12} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

(индексы 1, 2 соответствуют двум произвольно выбранным невозмущенным собственным функциям $\psi_1^{(0)}$ и $\psi_2^{(0)}$ данного вырожденного уровня). Решая его, находим

$$E^{(1)} = \frac{1}{2}\left[V_{11} + V_{22} \pm \hbar\omega^{(1)}\right], \tag{1}$$

где введено обозначение

$$\hbar\omega^{(1)} = \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4\,|V_{12}|^2}$$

для разности двух значений поправки $E^{(1)}$. Решая, далее, уравнения (39,1) с этими значениями $E^{(1)}$, получим для коэффициентов в нормированных правильных функциях нулевого приближения $\psi^{(0)} = c_1^{(0)}\psi_1^{(0)} + c_2^{(0)}\psi_2^{(0)}$ значения

$$\begin{aligned} c_1^{(0)} &= \left\{\frac{V_{12}}{2\,|V_{12}|}\left[1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}, \\ c_2^{(0)} &= \pm\left\{\frac{V_{21}}{2\,|V_{12}|}\left[1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}. \end{aligned} \tag{2}$$

2. Вывести формулы для поправок первого приближения к собственным функциям и второго приближения для собственных значений.

Решение. Будем считать, что в качестве функций $\psi_n^{(0)}$ выбраны правильные функции нулевого приближения. Определенная с их помощью матрица $V_{nn'}$, очевидно, диагональна по индексам n, n' (относящимся к одной и той же группе функций вырожденного уровня), причем диагональные элементы V_{nn}, $V_{n'n'}$ равны соответствующим поправкам первого приближения $E_n^{(1)}$, $E_{n'}^{(1)}$, ...

Рассматриваем возмущение собственной функции $\psi_n^{(0)}$, так что в нулевом приближении $E = E_n^{(0)}$, $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$ при $m \neq n$. В первом приближении $E = E_n^{(0)} + V_{nn}$, $c_n = 1 + c_n^{(1)}$, $c_m = c_m^{(1)}$. Выпишем из общей системы (38,4) уравнение с $k \neq n, n', \ldots$, сохраняя в нем члены первого порядка:

$$\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right) c_k^{(1)} = V_{kn} c_n^{(0)} = V_{kn},$$

откуда

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad \text{при} \quad k \neq n,\ n', \ldots \tag{1}$$

Далее, выписываем уравнение с $k=n'$, сохранив в нем члены второго порядка:

$$E_n^{(1)}c_{n'}^{(1)} = V_{n'n'}c_{n'}^{(1)} + \sum_m{}' V_{n'm}c_m^{(1)}$$

(в сумме по m опускаются члены с $m=n, n', \ldots$). Подставляя $E_n^{(1)}=V_{nn}$ и выражение (1) для $c_m^{(1)}$, получим при $n' \neq n$

$$c_{n'}^{(1)} = \frac{1}{(V_{nn}-V_{n'n'})}\sum_m{}' \frac{V_{n'm}V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \tag{2}$$

(коэффициент же $c_n^{(1)}$ в этом приближении равен нулю). Формулы (1), (2) определяют поправку $\psi_n^{(1)} = \sum_m c_m^{(1)}\psi_m^{(0)}$ первого приближения к собственным функциям [1]).

Наконец, выписывая члены второго порядка в уравнении (38,4) с $k=n$, получим для поправки второго порядка к энергии формулу

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{V_{nm}V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}, \tag{3}$$

формально совпадающую с (38,10).

3. В начальный момент времени $t=0$ система находится в состоянии $\psi_1^{(0)}$, относящемся к двукратно вырожденному уровню. Определить вероятность того, что в дальнейший момент времени t система будет находиться в другом состоянии $\psi_2^{(0)}$ той же энергии; переход происходит под влиянием постоянного возмущения.

Решение. Составляем правильные функции нулевого приближения:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \qquad \psi' = c_1'\psi_1 + c_2'\psi_2,$$

где c_1, c_2 и c_1', c_2' — две пары коэффициентов, определяемые формулами (2) задачи 1 (верхние индексы (0) у всех величин для краткости опускаем).

Обратно:

$$\psi_1 = \frac{c_2'\psi - c_2\psi'}{c_1c_2' - c_1'c_2}.$$

Функции ψ и ψ' относятся к состояниям с возмущенными энергиями $E+E^{(1)}$ и $E+E^{(1)\prime}$, где $E^{(1)}$, $E^{(1)\prime}$ — два значения поправки (1) задачи 1. Вводя временные множители, переходим к волновой функции, зависящей от времени:

$$\Psi_1 = \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}{c_1c_2'-c_1'c_2}\left[c_2'\psi e^{-\frac{i}{\hbar}E^{(1)}t} - c_2\psi' e^{-\frac{i}{\hbar}E^{(1)\prime}t}\right]$$

(в момент $t=0$ $\Psi_1=\psi_1$). Наконец, выражая снова ψ, ψ' через ψ_1, ψ_2, получим Ψ_1 в виде линейной комбинации от ψ_1, ψ_2 с коэффициентами, зависящими от времени. Квадрат модуля коэффициента при ψ_2 определяет искомую вероятность перехода w_{21}. Вычисление с использованием (1) и (2) задачи 1 дает

$$w_{21} = 2\frac{|V_{12}|^2}{(\hbar\omega^{(1)})^2}[1-\cos\omega^{(1)}t].$$

---

[1]) Обратим внимание на то, что условие малости величин (1) и (2) (а тем самым и условие применимости рассматриваемого метода теории возмущений) требует по-прежнему соблюдения условий (38,9) лишь для переходов между состояниями, относящимися к различным уровням энергии. Переходы же между состояниями, относящимися к одному и тому же вырожденному уровню, учитываются секулярным уравнением в известном смысле точным образом.

Мы видим, что вероятность периодически колеблется с частотой $\omega^{(1)}$. Для времен t, малых по сравнению с соответствующим периодом, выражение в фигурных скобках, а с ним и вероятность w_{21} пропорциональны t^2:

$$w_{21} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{12}|^2 t^2;$$

эту формулу можно совсем просто получить изложенным в следующем параграфе методом (с помощью уравнения (40,4)).

§ 40. Возмущения, зависящие от времени

Перейдем к изучению возмущений, зависящих явно от времени. Говорить о поправках к собственным значениям энергии в этом случае вообще нельзя, поскольку при зависящем от времени гамильтониане (каковым будет возмущенный оператор $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$) энергия вообще не сохраняется, так что стационарных состояний не существует. Задача заключается здесь в приближенном вычислении волновых функций по волновым функциям стационарных состояний невозмущенной системы.

Для этой цели мы применим метод, соответствующий известному методу вариации постоянных для решения линейных дифференциальных уравнений (*P. A. M. Dirac*, 1926). Пусть $\Psi_k^{(0)}$ — волновые функции (включающие временной множитель) стационарных состояний невозмущенной системы. Тогда произвольное решение невозмущенного волнового уравнения может быть написано в виде суммы $\Psi = \sum a_k \Psi_k^{(0)}$. Будем теперь искать решение возмущенного уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi \tag{40,1}$$

в виде суммы

$$\Psi = \sum_k a_k(t) \Psi_k^{(0)}, \tag{40,2}$$

где коэффициенты разложения являются функциями времени. Подставив (40,2) в (40,1) и помня, что функции $\Psi_k^{(0)}$ удовлетворяют уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_k^{(0)},$$

получим

$$i\hbar \sum_k \Psi_k^{(0)} \frac{da_k}{dt} = \sum_k a_k \hat{V} \Psi_k^{(0)}.$$