ГЛАВА VII

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 53. Теория возмущений, не зависящих от времени

Уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением в частных производных с переменными коэффициентами. Его точное решение может быть найдено лишь для отдельных, наиболее простых задач, часть которых была рассмотрена в предыдущих параграфах.

Однако в большинстве случаев получение точного решения уравнения Шредингера сопряжено с огромными математическими трудностями. Поэтому в квантовой механике разработан ряд приближенных методов его решения. К ним относится рассмотренный уже выше метод квазиклассического приближения. Другим важнейшим приближенным методом решения уравнения Шредингера является так называемая теория возмущений. Термин «возмущение» и идеи этого метода, представляющего некоторый вариант известного в математике метода разложения по малому параметру, были введены в квантовую механику по аналогии с методом возмущений классической механики, игравшим особенно большую роль в решении задач небесной механики.

Мы изложим в общем виде теорию возмущений. Ее приложения к решению конкретных задач будут проиллюстрированы в дальнейшем на многочисленных примерах.

Рассмотрим прежде всего простейший случай квантовомеханической системы, у которой оператор Гамильтона $\hat{H}$ не зависит от времени явно.

Предположим, что оператор $\hat{H}$ можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \tag{53,1}$$

где оператор $\hat{H'}$ можно считать малым по сравнению с оператором $\hat{H}_0$ (что́ именно понимается под словом «малый», поясним ниже). Тогда уравнение Шредингера приобретает вид

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi = E\psi. \tag{53,2}$$

Предположим далее, что решение уравнения

$$\hat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \tag{53,3}$$

известно. Тогда для решения уравнения (53,2) можно воспользоваться методом, представляющим по существу метод последовательных приближений. В дальнейшем гамильтониан $\hat{H}_0$ и волновую функцию $\psi^{(0)}$ будем именовать невозмущенными, а оператор $\hat{H}'$ — оператором возмущения. «Малость» оператора $\hat{H}'$ означает, что под действием возмущения состояние системы должно изменяться сравнительно слабо. Нашей задачей является нахождение решения уравнения Шредингера в предположении, что волновая функция $\psi^{(0)}$ невозмущенной системы известна. Мы будем рассматривать возмущения состояний, принадлежащих к дискретному спектру оператора $\hat{H}_0$. При этом, однако, оператор $\hat{H}_0$ может помимо собственных значений, принадлежащих дискретному спектру, иметь и собственные значения непрерывного спектра.

Решение уравнения (53,2) ищем в виде ряда по собственным функциям оператора $\hat{H}_0$

$$\psi(x) = \sum_k c_k\psi_k^{(0)}. \tag{53,4}$$

Если оператор $\hat{H}_0$ обладает также и непрерывным спектром, то мы должны добавить к сумме (53,4) соответствующий интеграл, взятый по непрерывному спектру. Подставляя сумму (53,4) в уравнение (53,2) с учетом (53,3), получаем:

$$\sum_k \hat{H}'c_k\psi_k^{(0)} = \sum_k c_k\left(E - E_k^{(0)}\right)\psi_k^{(0)}.$$

Умножим левую и правую части уравнения на $\psi_m^{(0)*}$ и проинтегрируем его по всей области изменения независимых переменных. Воспользовавшись ортогональностью функций $\psi_k^{(0)}$, находим

$$c_m\left(E - E_m^{(0)}\right) = \sum_k H'_{mk}c_k, \qquad m = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots, \tag{53,5}$$

где

$$H'_{mk} = \int \psi_m^{(0)*}\hat{H}'\psi_k^{(0)}\,dV \tag{53,6}$$

есть матричный элемент оператора возмущения, вычисленный с помощью волновых функций невозмущенной задачи. Система уравнений (53,5) в точности эквивалентна уравнению (53,2). Она представляет уравнение Шредингера в энергетическом представлении. Воспользуемся теперь нашим предположением о малости оператора возмущения. При этом уровни энергии и волновые функции в нашей задаче будут близки к соответствующим значениям невозмущенной системы. Поэтому будем искать их в виде следующего ряда:

$$\left.\begin{aligned} E &= E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots, \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{53,7}$$

Здесь $E^{(0)}$, $c_m^{(0)}$ — невозмущенные значения. Поправки $E^{(1)}$, $c_m^{(1)}$ того же порядка малости, что и возмущение, $E^{(2)}$, $c_m^{(2)}$ — квадратичны по возмущению и т. д.

Найдем поправку к n-му уровню энергии и соответственно к n-й собственной функции невозмущенной задачи, ограничиваясь при этом членами второго порядка малости:

$$\left.\begin{aligned} E &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}, \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)}. \end{aligned}\right\} \tag{53,8}$$

В этом параграфе мы будем предполагать, что n-й уровень энергии невозмущенной задачи не вырожден. Для остальных уровней это предположение не обязательно. В нулевом приближении волновая функция совпадает с функцией $\psi_n^{(0)}$. Это дает

$$\psi = \sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)} = \psi_n^{(0)}, \quad \text{т. е.} \quad c_k^{(0)} = \delta_{kn}. \tag{53,9}$$

Подставляя (53,8) в уравнение (53,5), получаем:

$$\left(\delta_{mn} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}\right) = \\ = \sum_k H'_{mk}\left(\delta_{kn} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}\right). \tag{53,10}$$

В уравнении (53,10) следует приравнять члены одного порядка малости. Для членов первого порядка малости получаем соотношение

$$\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_m^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{mn} = \sum_k H'_{mk} \delta_{kn} = H'_{mn}. \tag{53,11}$$

Полагая $m = n$, находим:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} \, dV. \tag{53,12}$$

Мы видим, что поправка первого порядка к уровню энергии равна среднему значению энергии возмущения в невозмущенном состоянии $\psi_n^{(0)}$. Из уравнения (53,11) при $m \neq n$ находим поправку первого порядка к волновой функции

$$c_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{53,13}$$

Выпишем теперь уравнение для членов второго порядка малости:

$$\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) c_m^{(2)} + c_m^{(1)} E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{mn} = \sum_k H'_{mk} c_k^{(1)}. \tag{53,14}$$

Полагая $m \neq n$, находим из уравнения (53,14) поправку второго порядка малости к невозмущенной волновой функции

$$c_m^{(2)} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\sum_k H'_{mk} c_k^{(1)} - E_n^{(1)} c_m^{(1)} \right). \tag{53,15}$$

Значение амплитуд $c_n^{(1)}$ и $c_n^{(2)}$ можно получить из условия нормировки, которое с учетом (53,4) запишется в виде

$$\sum_k |c_k|^2 = 1. \tag{53,16}$$

Подставляя в (53,16) разложение (53,8), получим

$$\sum_k \left| \delta_{kn} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} \right|^2 = 1. \tag{53,17}$$

Приравниваем слева и справа величины одного порядка малости. Тогда имеем

$$\left. \begin{aligned} c_n^{(1)} + c_n^{(1)*} &= 0, \\ c_n^{(2)} + c_n^{(2)*} + \sum_k \left| c_k^{(1)} \right|^2 &= 0. \end{aligned} \right\} \tag{53,18}$$

Из соотношений (53,18) следует, что мнимые части амплитуды $c_n^{(1)}$ и $c_n^{(2)}$ являются произвольными величинами. Появление этого произвола связано с тем, что волновая функция определена с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$, где α также можно представить в виде ряда. В соответствии с этим, без ограничения общности, можем считать

$$\left. \begin{aligned} c_n^{(1)} &= 0, \\ c_n^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_k{}' \frac{|H'_{kn}|^2}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)^2}. \end{aligned} \right\} \tag{53,19}$$

Здесь штрих у суммы означает, что при суммировании исключается член с $k = n$.

Из (53,15) находим $c_m^{(2)}$

$$c_m^{(2)} = \sum_k{}' \frac{H'_{mk} H'_{kn}}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} - \frac{H'_{mn} H'_{nn}}{\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right)^2}, \quad m \neq n \tag{53,20}$$

Полагая в уравнении (53,14) $m = n$, находим поправку второго порядка к уровню энергии системы:

$$E_n^{(2)} = \sum_k{}' \frac{H'_{nk}H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{53,21}$$

Поправка второго порядка к основному уровню энергии оказывается отрицательной независимо от характера возмущения. Таким образом, с точностью до членов второго порядка малости энергия системы, как это следует из (53,8), (53,12) и (53,21), равна

$$E = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_k{}' \frac{|H'_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{53,22}$$

Аналогичным образом получаем выражение для возмущенной волновой функции системы

$$\psi = \psi_n^{(0)} + \sum_k{}' \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \ldots \tag{53,23}$$

(Эту формулу мы выписали лишь с точностью до членов первого порядка малости.)

Из выражения (53,23) следует, что поправка первого порядка будет действительно мала, если выполняется неравенство

$$|H'_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|. \tag{53,24}$$

Таким образом, метод теории возмущений, развитый выше, применим, если матричные элементы оператора возмущения малы по сравнению с расстояниями между соответствующими энергетическими уровнями невозмущенной системы.

§ 54. Теория возмущений при наличии вырождения

Предположим теперь, что собственные значения невозмущенного оператора $\hat{H}_0$ вырождены и кратность вырождения n-го уровня (с энергией $E_n^{(0)}$) равна s.

Это означает, что состояние невозмущенной системы с энергией E_n описывается взаимно ортогональными волновыми функциями $\psi_{n1}^{(0)}, \ldots, \psi_{ns}^{(0)}$ или их произвольными линейными комбинациями, которые можно выбрать так, чтобы волновые функции были по-прежнему ортогональны. При наложении возмущения собственные значения оператора $\hat{H}_0$, как правило, оказываются невырожденными или во всяком случае кратность вырождения уменьшается. Это обстоятельство тесно связано с самой природой вырождения. Мы указывали уже в § 35, что вырождение