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 всегда связано с симметрией гамильтониана по отношению к определенному классу преобразований координат системы. Возмущение, как правило, не обладает той же симметрией. Поэтому и результирующий гамильтониан возмущенной системы не будет иметь прежней симметрии и его уровни энергии не будут вырожденными. Таким образом, возмущение снимает вырождение. Например, при рассмотрении движения в центрально-симметричном поле мы видели, что $(2l+1)$-кратное вырождение уровней энергии связано с симметрией (неизменностью) гамильтониана по отношению к вращению системы вокруг центра сил. Если поместить теперь систему во внешнее поле, то полный гамильтониан уже не будет обладать сферической симметрией. Возмущение (в данном случае внешнее поле) снимает $(2l+1)$-кратное вырождение по направлениям момента количества движения.

После наложения возмущения вырожденный уровень энергии расщепляется на $s$ близких уровней, каждому из которых соответствует своя волновая функция, являющаяся линейной комбинацией функций $\psi_{nr}^{(0)}$

$$\psi = \sum_{m,\,r} c_{mr}\psi_{mr}^{(0)}. \tag{54,1}$$

Мы по-прежнему будем считать возмущение малым и будем искать в первом приближении теории возмущений близкие уровни энергии (их часто называют подуровнями), на которые расщепляется вырожденный уровень. Одновременно мы будем искать соответствующую совокупность волновых функций в нулевом приближении. Именно мы должны найти в нулевом приближении правильные выражения для амплитуд $c_{mr}$ в сумме (54,1), чтобы линейная комбинация (54,1) отвечала бы одному из подуровней, на которые расщепляется исходный уровень энергии и уже мало изменялась при учете возмущения в следующем приближении.

Рассмотрим вначале случай двукратного вырождения. В этом случае формула (54,1) дает

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2.$$

Подставляя это значение в уравнении Шредингера (53,2), находим

$$-c_1(E-E^{(0)}) + H_{12}c_2 + H_{11}c_1 = 0,$$
$$c_1H_{21} - c_2(E-E^{(0)}) + c_2H_{22} = 0.$$

Полагая $E = E^{(0)} + E^{(1)}$, получаем систему однородных уравнений

$$(H_{11}-E^{(1)})\,c_1 + H_{12}c_2 = 0,$$
$$H_{21}c_1 + (H_{22}-E^{(1)})\,c_2 = 0.$$

Условием разрешимости этой системы служит равенство нулю определителя

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

откуда

$$(H_{11}-E^{(1)})(H_{22}-E^{(1)}) = |H_{12}|^2,$$

или

$$E^{(1)}_{1,2} = \frac{H_{11}+H_{22}}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11}-H_{22})^2+4|H_{12}|^2}.$$

Мы видим, что вырожденный уровень расщепляется на два уровня, отвечающих двум различным знакам перед корнем.

Если

$$|H_{12}|^2 \ll (H_{11}-H_{22})^2,$$

то мы возвращаемся к случаю двух независимых уровней, энергии которых равны

$$E_1 = E^{(0)} + E^{(1)} = E^{(0)} + H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{11}-H_{22}},$$

$$E_2 = E^{(0)} + H_{22} - \frac{|H_{12}|^2}{H_{11}-H_{22}}.$$

Если же

$$|H_{12}|^2 \gg H_{11}-H_{22},$$

то мы получаем

$$E_1 = E^{(0)} + \frac{H_{11}+H_{22}}{2} + |H_{12}|^2 + \frac{(H_{11}-H_{22})^2}{8|H_{12}|},$$

$$E_2 = E^{(0)} + \frac{H_{11}+H_{22}}{2} - |H_{12}|^2 - \frac{(H_{11}-H_{22})^2}{8|H_{12}|}.$$

Совершенно аналогичные результаты получаются и в общем случае $n$-кратного вырождения.

Подставляя (54,1) в уравнение Шредингера (53,2), мы получим, аналогично (53,5),

$$c_{mp}\left(E - E^{(0)}_m\right) = \sum_{k,r} H'_{mp;\,kr} c_{kr}, \tag{54,2}$$

где обозначено

$$H'_{mp;\,kr} = \int \psi^{(0)*}_{mp} \hat{H}' \psi^{(0)}_{kr}\, dV.$$

В уравнении (54,2) мы должны положить $m = n$ и приравнять друг другу члены первого порядка малости. В соответствии с этим мы должны взять амплитуды $c_{kr}$ в нулевом приближении. Но в нулевом приближении волновая функция $\psi$ есть суперпозиция функции $\psi^{(0)}_{nr}$, т. е. $c^{(0)}_{kr}$ отличны от нуля лишь при $k = n$.

Написав энергию $E$ в уравнении (54,2) в виде $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$, получаем

$$c_p^{(0)} E^{(1)} = \sum_{r=1}^{s} H'_{pr} c_r^{(0)} \tag{54,3}$$

(мы опустили в обозначениях фиксированный индекс $n$).

Система однородных уравнений (54,3) имеет нетривиальное решение лишь в том случае, если обращается в нуль детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных, т. е. при условии

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} & \ldots H'_{1s} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^{(1)} & \ldots H'_{2s} \\ H'_{s1} \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots & \ldots H'_{ss} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \tag{54,4}$$

Уравнение (54,4) называется секулярным или вековым уравнением. Секулярное уравнение является уравнением $s$-го порядка относительно $E^{(1)}$ и имеет, следовательно, $s$ корней. Разрешив его относительно $E^{(1)}$, находим для этой величины $s$ значений. Это означает, что $n$-й уровень энергии расщепляется на $s$-подуровней $E_n^{(0)} + E_1^{(1)}$, $E_n^{(0)} + E_2^{(1)}$, ..., $E_n^{(0)} + E_s^{(1)}$. В частном случае некоторые корни секулярного уравнения могут оказаться равными между собой. При этом возмущение только частично снимает вырождение в системе.

Подставляя найденные значения $E^{(1)}$ в уравнение (54,3), мы можем определить амплитуды $c_{nr}^{(0)}$, соответствующие данной поправке к энергии $E^{(1)}$. Тем самым мы найдем в нулевом приближении правильные волновые функции, отвечающие энергетическим подуровням, на которые расщепляется уровень $E_n^{(0)}$. Эти волновые функции уже слабо искажаются под действием возмущения.

Изложенный метод применим и в том случае, когда собственные значения оператора $\hat{H}_0$ не вырождены, однако расположены так близко друг к другу, что неравенство (53,24) не выполняется [1]).

В качестве примера применения методов, изложенных в этом и предыдущем параграфах, мы рассмотрим смещение основного энергетического уровня водородоподобного атома, а также расщепление первого возбужденного уровня, обусловленное конечными размерами ядра.

При рассмотрении водородоподобных атомов мы считали, что электрон находится в кулоновском поле ядра. При этом,

[1]) Подробнее см. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, 1932, стр. 92.

однако, не учитывалось отличие поля от кулоновского в области самого ядра. Будем считать ядро равномерно заряженным шариком радиуса $r_0$. Тогда потенциальная энергия электрона при $r \leqslant r_0$ имеет вид [см. (9,4), ч. IV]

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r_0}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{r^2}{r_0^2}\right). \tag{54,5}$$

Гамильтонианом возмущения будет отличие потенциальной энергии электрона от ее значения, взятого для чистого кулоновского поля

$$\hat{H}' = \begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{r_0}\left(\dfrac{3}{2} - \dfrac{1}{2}\dfrac{r^2}{r_0^2}\right) + \dfrac{Ze^2}{r}, & r \leqslant r_0 \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \tag{54,6}$$

Определим поправку первого приближения к основному уровню энергии:

$$E^{(1)} = H'_{00} = \int \psi_0^* \hat{H}' \psi_0 \, dV. \tag{54,7}$$

Волновая функция основного состояния согласно (38,22)

$$\psi_0 = 2\sqrt{\frac{Z^3}{a^3}}\, e^{-\frac{Zr}{a}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \tag{54,8}$$

Подставляя (54,8) в (54,7), получаем

$$E^{(1)} = \frac{Z^3}{a^3} 4 \int_0^{r_0} e^{-\frac{2Zr}{a}} \left[\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r_0}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\frac{r^2}{r_0^2}\right)\right] r^2 \, dr. \tag{54,9}$$

Так как радиус первой боровской орбиты $a \sim 10^{-8}$ *см*, а $r_0 \sim 10^{-12}$ *см*, то показатель экспоненты в (54,9) очень мал, и экспоненту можно заменить на единицу. Вычисляя интеграл (54,9), находим

$$E^{(1)} = \frac{2}{5}\frac{Z^4 e^2}{a}\left(\frac{r_0}{a}\right)^2 = -\frac{4}{5} E_1^{(0)} \left(\frac{r_0}{a}\right)^2 Z^2. \tag{54,10}$$

Даже для самых тяжелых атомов $Z \sim 100$ отношение $\dfrac{E^{(1)}}{E_1^{(0)}} \sim 10^{-4}$.

Рассмотрим теперь первый возбужденный уровень $n = 2$. Как мы установили в § 38, этот уровень будет 4-кратно вырожден (состояния $\psi_{200}$, $\psi_{211}$, $\psi_{210}$, $\psi_{21,-1}$). Будем нумеровать эти волновые функции индексом $s$, соответственно $s = 1, 2, 3, 4$. Уже из общих соображений ясно, что возмущение частично снимет вырождение. Действительно, в кулоновском поле мы имеем вырождение по двум квантовым числам $l$ и $m$. Вырождение по квантовому числу $l$ специфично для кулоновского поля. Вырождение же по магнитному квантовому числу $m$ имеет место в произвольном поле с центральной симметрией. Ввиду того, что поле при учете возмущения уже не будет строго кулоновским, хотя и останется центральным, вырождение по квантовому числу $l$ снимется.

Таким образом, мы можем ожидать, что уровень с $n = 2$ расщепится на 2 уровня с $n = 2$, $l = 0$ и $n = 2$, $l = 1$. Покажем, что расчет действительно приводит к этому расщеплению.

Секулярное уравнение в нашем случае будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22}-E^{(1)} & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33}-E^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44}-E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \qquad (54,11)$$

Матричные элементы берутся по функциям $\psi_{nlm}: \psi_1 = \psi_{200}$, $\psi_2 = \psi_{211}$, $\psi_3 = \psi_{210}$ и $\psi_4 = \psi_{21,-1}$.

Ввиду того, что оператор возмущения $\hat{H}'$ (54,6) зависит только от координаты $r$, все недиагональные матричные элементы в (54,11) обращаются в нуль из-за ортогональности сферических функций (30,18). Действительно, при интегрировании по угловым переменным получим

$$\int Y^*_{l'm'} Y_{lm} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}.$$

Для диагональных матричных элементов, используя (38,22)—(38,24), получим (интеграл по угловым переменным равен единице)

$$H'_{11} = \frac{Z^3}{2a^3} \int_0^{r_0} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a}} \left(\frac{Ze^2}{r} - \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{r_0} + \frac{1}{2}\frac{Ze^2r^2}{r_0^3}\right) r^2\,dr, \qquad (54,12)$$

$$H'_{22} = H'_{33} = H'_{44} = \frac{Z^3}{24a^3} \int_0^{r_0} e^{-\frac{Zr}{a}} \frac{Z^2r^2}{a^2} \left(\frac{Ze^2}{r} - \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{r_0} + \frac{1}{2}\frac{Ze^2r^2}{r_0^3}\right) r^2\,dr. \qquad (54,13)$$

Пренебрегая членами порядка $r_0/a$ по сравнению с единицей, получаем

$$E_1^{(1)} = \frac{1}{20}\frac{Z^4e^2}{a}\left(\frac{r_0}{a}\right)^2, \qquad (54,14)$$

$$E_2^{(1)} = \frac{1}{1120}\frac{Z^2e^2}{a}\left(\frac{Zr_0}{a}\right)^4. \qquad (54,15)$$

Мы видим, что исходный уровень расщеплен на два подуровня. Смещение каждого из них по отношению к положению исходного уровня дается формулами (54,14) и (54,15). Величина смещения уровня $n = 2$, $l = 0$ примерно на порядок меньше, чем смещение уровня $n = 1$, $l = 0$. Смещение уровня $n = 2$, $l = 1$ еще меньше благодаря множителю $10^{-3}\left(\frac{Zr_0}{a}\right)^2$. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что электрон в состоянии $n = 2$, $l = 1$ находится в основном вне области ядра и искажение кулоновского поля в этой области очень слабо сказывается на его состоянии.

Заметим, наконец, что рассмотренные поправки оказываются значительно более существенными для мезоатомов. Это связано с тем, что мезоны значительно тяжелее электронов и потому находятся в основном много ближе к ядру (см. § 38). Так для $\mu$-мезоатома относительное смещение уровня с $l = 0$ примерно в $4\cdot 10^4$ раз больше, чем для обычного атома, и становится уже заметной величиной.

## § 55. Теория нестационарных возмущений

Весьма часто возмущения, действующие на квантовомеханическую систему, имеют нестационарный характер (т. е. зависят от времени). Это означает, что оператор возмущения $\hat{H}'$ является явной функцией времени $\hat{H}'(t)$. Многочисленные примеры такого рода возмущений будут приведены ниже. Мы будем предполагать, что стационарные состояния невозмущенной системы известны, т. е. известны волновые функции

$$\psi_n^{(0)}(x, t) = \psi_n^{(0)}(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},$$

удовлетворяющие невозмущенному уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\psi_n^{(0)}(x, t)}{\partial t} = \hat{H}_0\psi_n^{(0)}(x, t). \tag{55,1}$$

Мы ограничимся сначала простейшим случаем, когда состояния невозмущенной системы принадлежат дискретному спектру.

Если на систему действует малое возмущение, описываемое оператором $\hat{H}'(t)$, то волновая функция возмущенной системы $\psi$ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{H}')\,\psi. \tag{55,2}$$

Метод приближенного решения этого уравнения был разработан Дираком и часто называется теорией возмущения Дирака или