

ГЛАВА XVI

СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 1. Общее введение к четвертой части

Незначительное число задач в квантовой механике, которые могут быть решены точно, относятся к очень простым и специальным системам. Практически ни одну из физических систем нельзя изучать без использования подходящего приближенного метода. Искусство физика в большой степени состоит в умении определить относительную значимость различных факторов в данной физической системе и в выборе подходящего приближенного метода. Вообще говоря, для каждой задачи существует свой приближенный метод, и рассмотреть все возможные методы мы не можем. В данной книге излагаются только достаточно общие методы, которые заслуживают систематического изучения. Мы уже рассматривали классическое приближение и метод ВКБ в главе VI и метод фазовых сдвигов для задач рас- сеяния в главе X. Другие методы будут предметом исследования в этой, четвертой, части нашей книги.

Математическое описание квантовой системы состоит в определении ее оператора эволюции $U(t, t_0)$ или по крайней мере в определении основных свойств этого оператора. Если гамильтониан H не зависит от времени, то проблема сводится к решению задачи на собственные значения для оператора H , так как в этом случае

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$$

и свойства $U(t, t_0)$ непосредственно связаны со свойствами H . Ситуация становится более сложной, когда H зависит от времени. Однако ясно, что и в этом случае важную роль в определении свойств U будут играть собственные значения и собственные функции H , которые тоже будут зависеть от времени.

Как правило, задачи рассеяния, которые относятся к непрерывному спектру, значительно сложнее задач, относящихся к связанным состояниям. Теория рассеяния будет рассматриваться в последней главе этой части (гл. XIX). В остальных главах (гл. XVI — XVIII) в основном исследуются связанные

состояния, хотя развитые в них методы могут использоваться и для изучения состояний непрерывного спектра.

Задачи о связанных состояниях можно разделить на два класса. Одни связаны с определением стационарных состояний, иначе говоря, с решением задачи на собственные значения оператора H . К другому классу относятся задачи о переходах между состояниями. Для решения задачи на собственные значения обычно используют один из трех методов. Метод ВКБ основан на квазиклассическом приближении — приближении больших квантовых чисел и малых длин волн. Стационарная теория возмущений основана на точном решении задачи на собственные значения для некоторого оператора H_0 , мало отличающегося от H , собственные значения и собственные функции H выражаются в виде рядов по разности $H - H_0$. Если упомянутые методы не применимы, то можно воспользоваться вариационным методом при условии, что имеется хорошее априорное представление об общем виде искомых собственных функций. В настоящей главе рассматривается стационарная теория возмущений, а в главе XVIII — вариационный метод. Основные методы исследования эволюции связанных состояний, когда гамильтониан зависит от времени, и, в частности, вычисление переходов между состояниями, изложены в главе XVII.

Раздел I. ВОЗМУЩЕНИЕ НЕВЫРОЖДЕННОГО УРОВНЯ

§ 2. Разложение по степеням возмущения

Предположим, что гамильтониан H можно записать в виде суммы «невозмущенного гамильтониана» H_0 и возмущения, которое принято записывать в форме λV , где λ — вещественный параметр, а V — так же как и H не зависящий от времени эрмитов оператор

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (1)$$

Предположим, что проблема собственных значений для оператора H_0 решена и

$$E_1^0, E_2^0, \dots, E_i^0, \dots -$$

последовательность его собственных значений, а $|E_i^0\alpha\rangle$ — соответствующий набор собственных векторов; квантовое число α различает собственные векторы, отвечающие вырожденному собственному значению:

$$H_0 |E_i^0\alpha\rangle = E_i^0 |E_i^0\alpha\rangle. \quad (2)$$

Спектр H непрерывно меняется с изменением λ и совпадает со спектром H_0 при $\lambda = 0$. Рассмотрим данное собственное зна-

чение E_a^0 оператора H_0 . Мы хотим вычислить собственное значение (или значения) H , которое стремится к E_a^0 , когда $\lambda \rightarrow 0$, и определить соответствующие собственные состояния оператора H . Для упрощения записи будем считать, что спектр H_0 чисто дискретный; в действительности нижеследующие рассуждения остаются справедливыми и в том случае, если часть спектра H_0 непрерывна, лишь бы E_a^0 принадлежало дискретному спектру.

Если собственное значение E_a^0 не вырождено, то метод вычисления особенно прост. В настоящем разделе мы будем рассматривать именно этот случай. Пусть E — невырожденное собственное значение H , которое стремится к E_a^0 , когда $\lambda \rightarrow 0$. Соответствующий ему собственный вектор $|\psi\rangle$ определен с точностью до константы, которую можно фиксировать произвольным условием. Мы примем следующее определение $|\psi\rangle$:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3)$$

$$\langle\psi| = \langle 0|0\rangle = 1, \quad (4)$$

где использовано обозначение $|E_a^0\rangle = |0\rangle$. Согласно этому определению $|\psi\rangle$ стремится к $|0\rangle$, когда $\lambda \rightarrow 0$.

Если возмущение λV достаточно мало, то разумно предположить, что E и $|\psi\rangle$ можно разложить в быстро сходящиеся степенные ряды по λ , т. е. можно записать:

$$E = E_a^0 + \lambda \epsilon_1 + \lambda^2 \epsilon_2 + \dots + \lambda^n \epsilon_n + \dots, \quad (5)$$

$$|\psi\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots + \lambda^n |n\rangle + \dots \quad (6)$$

Сохраняя только первые члены этих рядов, получаем приближенные выражения для E и $|\psi\rangle$, приближение будет тем лучше, чем быстрее сходится ряд.

Метод теории возмущений заключается в определении коэффициентов разложений (5) и (6). Для этого мы подставим выражения (1), (5) и (6) в обе части уравнения (3), которое тем самым превращается в равенство между двумя степенными рядами по λ . Для того чтобы это равенство выполнялось, необходимо, чтобы коэффициенты при каждой степени λ были по отдельности равны. В результате получаем уравнения

$$(H_0 - E_a^0)|0\rangle = 0, \quad (7^0)$$

$$(H_0 - E_a^0)|1\rangle + (V - \epsilon_1)|0\rangle = 0, \quad (7^1)$$

$$(H_0 - E_a^0)|2\rangle + (V - \epsilon_1)|1\rangle - \epsilon_2|0\rangle = 0, \quad (7^2)$$

$$\ddots \quad (H_0 - E_a^0)|n\rangle + (V - \epsilon_1)|n-1\rangle \dots - \epsilon_n|0\rangle = 0, \quad (7^n)$$

• •

Переписав тем же способом условие (4), получаем

$$\langle 0 | 1 \rangle = \langle 0 | 2 \rangle = \dots = \langle 0 | n \rangle = \dots = 0. \quad (8)$$

Уравнение (7⁰) определяет собственное значение и собственный вектор в нулевом порядке. Вместе с условиями (8) уравнение (7¹) определяет поправки первого порядка к этим величинам, уравнение (7²) — поправки второго порядка, ..., уравнение (7ⁿ) — поправки n -го порядка.

Покажем, что действительно уравнение (7ⁿ) определяет ε_n и $|n\rangle$ в терминах поправок низшего порядка. Для этого спроектируем уравнение (7ⁿ) на базисные векторы H_0 . Проектируя на $|0\rangle$ и используя (8), получаем

$$\varepsilon_n = \langle 0 | V | n - 1 \rangle. \quad (9)$$

Проектируя на другие базисные векторы H_0 , получаем соответствующие компоненты вектора $|n\rangle$ вдоль этих векторов

$$\begin{aligned} \langle E^0 a | n \rangle &= \frac{1}{E_a^0 - E^0} [\langle E^0 a | (V - \varepsilon_1) | n - 1 \rangle - \\ &- \varepsilon_2 \langle E^0 a | n - 2 \rangle - \dots - \varepsilon_{n-1} \langle E^0 a | 1 \rangle] \quad (E_a^0 \neq E^0). \end{aligned}$$

Поскольку $\langle 0 | n \rangle = 0$, то вектор $|n\rangle$ полностью определен. Удобно обозначить

$$Q \equiv 1 - |0\rangle\langle 0| = \sum_{E^0 \neq E_a^0} \sum_a |E^0 a\rangle\langle E^0 a|$$

и

$$\frac{Q_0}{a} \equiv Q_0 \frac{1}{E_a^0 - H^0} Q_0 = \sum_{E^0 \neq E_a^0} \frac{\sum_a |E^0 a\rangle\langle E^0 a|}{E_a^0 - E^0}. \quad (10)$$

Используя эти обозначения, можно записать

$$|n\rangle = \frac{Q_0}{a} [(V - \varepsilon_1) |n - 1\rangle - \varepsilon_2 |n - 2\rangle - \dots - \varepsilon_{n-1} |1\rangle]. \quad (11)$$

Уравнения (9) и (11) эквивалентны уравнению (7ⁿ), что и завершает доказательство.

§ 3. Возмущение первого порядка

Поправки первого порядка следуют из уравнения (7¹). Они получаются, если записать уравнения (9) и (11) в частном случае $n = 1$.

Уравнение (9) дает поправку первого порядка к уровню энергии

$$\varepsilon_1 = \langle 0 | V | 0 \rangle, \quad (12)$$

откуда получаем выражение для энергии в первом порядке

$$E = \langle 0 | H | 0 \rangle + O(\lambda^2), \quad (13)$$

т. е. среднее значение гамильтониана H , вычисленное на собственном векторе невозмущенного гамильтониана H_0 .

Уравнение (11) дает поправку первого порядка к собственному вектору

$$|1\rangle = \frac{Q_0}{a} (V - \epsilon_1) |0\rangle,$$

но поскольку $Q_0 |0\rangle = 0$, это выражение сводится к

$$|1\rangle = \frac{Q_0}{a} V |0\rangle. \quad (14)$$

Вектор $|\psi\rangle$ в первом порядке дается выражением

$$|\psi\rangle = \left(1 + \lambda \frac{Q_0}{a} V \right) |0\rangle + O(\lambda^2), \quad (15)$$

а его норма $\| |\psi\rangle \|$ равна

$$\| |\psi\rangle \|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \langle 0 | 0 \rangle + \langle \psi | Q_0 | \psi \rangle \approx$$

$$\approx \langle 0 | 0 \rangle + \lambda^2 \langle 1 | 1 \rangle = 1 + \lambda^2 \langle 0 | V \frac{Q_0}{a^2} V | 0 \rangle = 1 + O(\lambda^2).$$

Согласно (14) коэффициенты поправок первого порядка к $|0\rangle$ вдоль других базисных векторов H_0 даются уравнением

$$\lambda \langle E^0 \alpha | 1 \rangle = \frac{\langle E^0 \alpha | (\lambda V) | 0 \rangle}{E_a^0 - E^0} \quad (E^0 \neq E_a^0). \quad (16)$$

Следовательно, коэффициент поправки, пропорциональной $|E^0 \alpha\rangle$, равен матричному элементу возмущения, связывающему $|0\rangle$ с $|E^0 \alpha\rangle$, деленному на разность энергий этих двух невозмущенных состояний. Наименьшая из этих величин определяет скорость сходимости ряда теории возмущений.

§ 4. Основное состояние атома гелия

В качестве первого примера¹⁾ применения метода теории возмущений, вычислим энергию основного состояния атома гелия или, говоря более общим образом, энергию основного состояния любого $(Z - 2)$ -кратно ионизированного атома. Такой атом состоит из ядра с зарядом Ze и двух электронов. Ядро предполагается бесконечно тяжелым, так что получаем гамильтониан двух электронов в потенциале

$$-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

¹⁾ Мы используем пример из книги: L. Pauling, E. B. Wilson, loc. cit. (см. первую сноску к § XIV. 12).

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — координаты первого и второго электронов, а $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ — расстояние между электронами.

Если пренебречь потенциалом взаимного отталкивания e^2/r_{12} , то гамильтониан системы сводится к гамильтониану двух независимых частиц в кулоновском поле $-Ze^2/r$, для которого задача на собственные значения может быть решена точно. Мы возьмем этот гамильтониан в качестве «невозмущенного», а потенциал e^2/r_{12} будем рассматривать как возмущение. В основном состоянии H_0 оба электрона находятся в состоянии $1s$.

Пусть E_H — энергия связи в основном состоянии атома водорода. Тогда энергия основного состояния H_0 равна сумме энергий двух электронов

$$E_a^0 = -2Z^2 E_H.$$

Соответствующая собственная функция равна произведению собственных функций каждого электрона (см. § Б. 3)

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-(r_1 + r_2)/a}/\pi a^3,$$

где

$$a = \frac{a_0}{Z} = \frac{\hbar^2}{Zme^2} \quad (\approx Z^{-1} \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}).$$

Поправки к энергии от возмущения $V = e^2/r_{12}$ в первом порядке вычисляются по формуле (12) ($\lambda = 1$)

$$e_1 = \int \Phi_a V \Phi_a d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{e^2}{\pi^2 a^6} \int \frac{e^{-2(r_1 + r_2)/a}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (17)$$

Это электростатическая энергия двух сферических распределений электричества с плотностями $-e\rho_1(r_1)$ и $-e\rho_2(r_2)$, где

$$\rho_1(r) = \rho_2(r) = e^{-2r/a}/\pi a^3. \quad (18)$$

Для вычисления интеграла

$$I = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho_1(r_1) \rho_2(r_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

мы используем разложение (Б. 99). После интегрирования по углам получаем

$$\begin{aligned} I &= 16\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho_1(r_1) \rho_2(r_2) r_1^2 r_2^2 / r = \\ &= 16\pi^2 \int_0^\infty \rho_1(r_1) r_1 dr_1 \left\{ \int_0^{r_1} \rho_2(r_2) r_2^2 dr_2 + r_1 \int_{r_1}^\infty \rho_2(r_2) r_2 dr_2 \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя (18) и вычисляя I , находим, что поправка $\epsilon_1 = e^2 I$ равна

$$\epsilon_1 = \frac{5}{4} Z E_H. \quad (20)$$

Приближение тем лучше, чем меньше энергия взаимного отталкивания электронов по сравнению с энергией притяжения к ядру, т. е. чем больше Z . Это проиллюстрировано в табл. I.

Таблица I

Энергии связи атомов He, Li⁺, Be⁺⁺ в основном состоянии*)

Атом	1	2	3	4	5	6
	Z	E_a^0	ϵ_1	$E_{\text{pert}} = E_a^0 + \epsilon_1$	E_{var}	E_{exp}
He	2	-108	34	-74	-76,6	-78,6
Li ⁺	3	-243,5	50,5	-193	-195,6	-197,1
Be ⁺⁺	4	-433	67,5	-365,5	-368,1	-370,0

*) Энергии приведены в электрон-вольтах. Столбцы 2, 3, 4 дают невозмущенную энергию, поправку первого порядка и их сумму соответственно. Столбец 5 содержит результат вычисления вариационным методом из § XVIII. 6, последний столбец — экспериментальное значение энергии основного состояния (по книге: L. Pauling, E. B. Wilson, loc. cit.)

где приведены экспериментально наблюдаемые энергии связи для основных состояний He, Li⁺ и Be⁺⁺ и результаты вычислений по теории возмущений. Разложение по теории возмущений сходится быстрее, чем можно было бы ожидать, рассматривая ситуацию *a priori*, и вычисление энергии связи в первом порядке уже дает разумное согласие с наблюдаемой величиной даже в случае гелия ($Z = 2$).

§ 5. Кулоновская энергия атомных ядер

В атомных ядрах, где расстояние между нуклонами порядка 10^{-13} см, силы, действующие между нуклонами и характеризующие ядерные взаимодействия, значительно превосходят силы кулоновского отталкивания протонов. Таким образом, кулоновское взаимодействие можно рассматривать как возмущение. Обозначим H_0 сумму кинетической энергии нуклонов и потенциальной энергии чисто ядерного происхождения. Возмущение V состоит из $1/2Z(Z - 1)$ членов кулоновского отталкивания Z протонов ядра

$$V = \sum_{i < j \leq z} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (21)$$

($r_{ij} = |r_i - r_j|$ — расстояние между протонами i и j). Вычислим по теории возмущений сдвиг E_c уровня энергии стационарного состояния, вызванный кулоновским взаимодействием.

Пусть j — спин невозмущенного состояния. Кратность вырождения такого состояния равна $(2j + 1)$ и имеется $(2j + 1)$ ортонормированных невозмущенных векторов Φ_μ^j , соответствующих различным значениям μ компоненты J_z полного момента импульса.

Несмотря на это вырождение, мы можем использовать развитую выше теорию возмущений. Действительно, возмущение V , как и H_0 , инвариантно относительно вращений, и можно рассматривать задачу на собственные значения независимо в каждом из подпространств $\mathcal{E}(j\mu)$ векторов состояния с заданным моментом $(j\mu)$. Основное состояние в таком подпространстве не вырождено, и поправка первого порядка к энергии вычисляется по формуле (12)

$$E_c \approx \langle \Phi_\mu^j | V | \Phi_\mu^j \rangle. \quad (22)$$

Видно, что поправка не зависит от μ : возмущение не устраниет вырождения. Это верно для всех порядков теории возмущений. Поскольку H , так же как и H_0 , инвариантен относительно вращений, то его собственные значения имеют ту же кратность вырождения, что и собственные значения H_0 .

Волновая функция состояния Φ_μ^j зависит от координат и внутренних спинов Z протонов и $N = N - Z$ нейтронов. Так как она антисимметрична по переменным, которые описывают протоны, то $\frac{1}{2} Z(Z - 1)$ слагаемых в V дают одинаковый вклад

и $E_c = \frac{1}{2} Z(Z - 1) e$, где

$$\begin{aligned} e &= \langle \Phi_\mu^j | (e^2/r_{12}) | \Phi_\mu^j \rangle = \\ &= \sum \int |\Phi_\mu^j|^2 (e^2/r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_z d\mathbf{r}_{z+1} \dots d\mathbf{r}_N, \end{aligned}$$

суммирование происходит по спиновым переменным всех нуклонов. Обозначим $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ плотность вероятности найти в данный момент протон 1 в точке \mathbf{r}_1 , а протон 2 — в точке \mathbf{r}_2 :

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum \int |\Phi_\mu^j|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Используя это обозначение, получаем

$$e = \int (e^2/r_{12}) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Для оценки E_c возьмем очень грубую модель, в которой пренебрегают корреляцией между протонами¹⁾, т. е.

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \quad (23)$$

и в которой плотность $\rho(r)$ постоянна внутри сферы радиуса R

$$\rho(r) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi R^3} & \text{при } r < R, \\ 0 & \text{при } r > R. \end{cases} \quad (24)$$

Вычисления подобны проделанным в § 4. Подставляя плотности в интеграл I (формула (19)), получаем

$$E_c \approx \frac{3}{5} Z(Z-1) \frac{e^2}{R}. \quad (25)$$

Хотя формула (25) дает относительно грубую оценку величины E_c , ее можно использовать для проверки гипотезы о независимости ядерных сил от заряда (см. § XIV. 15). При этом удобно пользоваться формализмом изотопического спина. Согласно этой гипотезе невозмущенный гамильтониан инвариантен относительно вращений в зарядовом пространстве, и состояния из данного изотопического мультиплета должны иметь одну и ту же энергию связи. Наблюдаемая разность между этими энергиями будет тогда равна разности их кулоновских энергий. Если взять

$$R = 1,45 \cdot N^{\frac{1}{3}} \cdot 10^{-13} \text{ см},$$

то, используя формулу (25), можно получить разумную оценку для разности энергий основных состояний зеркальных ядер.

§ 6. Поправки высших порядков

Поправки второго порядка, которые следуют из уравнения (7²), мы получим, переписав уравнения (9) и (11) для случая $n = 2$ и использовав выражения (12) и (14) для поправок первого порядка. Тогда имеем

$$\epsilon_2 = \langle 0 | V | 1 \rangle = \langle 0 | V \frac{Q_0}{a} V | 0 \rangle, \quad (26)$$

$$| 2 \rangle = \frac{Q_0}{a} (V - \epsilon_1) | 1 \rangle = \left[\frac{Q_0}{a} V \frac{Q_0}{a} - \frac{Q_0}{a^2} V | 0 \rangle \langle 0 | \right] V | 0 \rangle. \quad (27)$$

Выражения для поправок высших порядков получаются таким же образом. Формулы слишком длинны для того, чтобы выписывать их здесь, но они упрощаются в важном частном

¹⁾ Таким образом, мы, конечно, завышаем E_c , поскольку принцип Паули требует, чтобы $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ было значительно меньше при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$.

случае, когда все поправки низких порядков к невозмущенной энергии исчезают. Тогда, если

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_{n-1} = 0, \quad (28)$$

то рекуррентные формулы (9) и (11) дают

$$\varepsilon_n = \langle 0 | V \left(\frac{Q_0}{a} V \right)^{n-1} | 0 \rangle, \quad (29)$$

$$| n \rangle = \frac{Q_0}{a} V | n-1 \rangle = \left(\frac{Q_0}{a} V \right)^2 | n-2 \rangle = \dots = \left(\frac{Q_0}{a} V \right)^n | 0 \rangle, \quad (30)$$

и условие (28) можно записать в виде

$$\langle 0 | V | 0 \rangle = \langle 0 | V \frac{Q_0}{a} V | 0 \rangle = \dots = \langle 0 | V \left(\frac{Q_0}{a} V \right)^{n-2} | 0 \rangle = 0. \quad (28')$$

В тех случаях, когда это условие не выполняется, редко приходится продолжать вычисления до порядка n . Теория возмущений удобна, только если сходимость достаточно быстрая, так что можно ограничиться вычислением поправок низших порядков. Сложность вычислений быстро растет с увеличением порядка, и вычисления становятся практически невыполнимыми.

Однако общий характер поведения поправок высших порядков представляет интерес при исследовании сходимости разложений по теории возмущений. Так, переписав (26) в терминах матричных элементов V в $\{|E^0\alpha\rangle\}$ -представлении, для ε_2 получим выражение

$$\varepsilon_2 = \sum_{E^0 \neq E_a^0} \frac{\sum_a |\langle 0 | V | E^0 \alpha \rangle|^2}{E_a^0 - E^0}. \quad (31)$$

Поправки зависят от отношений матричных элементов $\lambda \langle 0 | V | E^0 \alpha \rangle$ к разностям энергии $|E_a^0 - E^0|$. Более общим образом можно сказать, что сходимость ряда теории возмущений тем лучше, чем меньше отношения матричных элементов $\lambda \langle E^0 \alpha | V | E^{0'} \alpha' \rangle$ между двумя собственными состояниями H_0 с энергиями E^0 и $E^{0'}$ к разностям $|E_a^0 - E^0|$ и $|E_a^0 - E^{0'}|$ между этими энергиями и невозмущенной энергией E_a^0 .

Можно получить верхнюю оценку для ε_2 , оценивая по абсолютной величине каждое слагаемое в правой части равенства (31). Заменяя каждый знаменатель на δE_{\min} — расстояние от E_a^0 до ближайшего уровня, получим

$$|\varepsilon_2| \leq \frac{1}{\delta E_{\min}} \sum_{E^0 \neq E_a^0} \sum_a \langle 0 | V | E^0 \alpha \rangle \langle E^0 \alpha | V | 0 \rangle,$$

или

$$|\epsilon_2| \leq \frac{1}{\delta E_{\min}} \langle 0 | V Q_0 V | 0 \rangle.$$

Используя определение Q_0 , имеем

$$\langle 0 | V Q_0 V | 0 \rangle = \langle 0 | V (1 - |0\rangle\langle 0|) V | 0 \rangle = \langle 0 | V^2 | 0 \rangle - \langle 0 | V | 0 \rangle^2 = (\Delta V)^2,$$

где $(\Delta V)^2$ — среднее квадратичное отклонение потенциала в состоянии $|0\rangle$. Таким образом,

$$|\epsilon_2| \leq \frac{(\Delta V)^2}{\delta E_{\min}}. \quad (32)$$

§ 7. Эффект Штарка для жесткого ротатора

Как правило, вычисление поправки второго порядка ϵ_2 (31), включающее суммирование бесконечного числа матричных элементов, значительно сложнее вычисления поправки первого порядка, для которой нужно вычислить только один матричный элемент потенциала V . Однако бывают случаи, когда большинство матричных элементов, фигурирующих в (31), равны нулю, и сумма содержит только конечное число слагаемых.

В качестве примера рассмотрим сдвиг уровня энергии жесткого ротатора в эффекте Штарка. Задача такого типа встречается при исследовании поляризации двухатомных молекул в электрическом поле. Жесткий ротатор описывает движение ядер двухатомной молекулы в пределе, когда требуется бесконечно большая энергия для возбуждения колебательного движения. Единственные степени свободы ротатора это угловые переменные (θ, ϕ), фиксирующие пространственную ориентацию. Обозначим L момент импульса ротатора, а $I = mr_0^2$ — его момент инерции (m — приведенная масса, r_0 — расстояние между ядрами). Гамильтониан ротатора имеет вид

$$H_0 = \frac{\mathbf{L}^2}{2I},$$

а собственными функциями являются сферические функции $Y_l^m(\theta, \phi)$. Обозначим $|lm\rangle$ вектор, отвечающий Y_l^m . Соответствующая энергия зависит только от l

$$H_0 |lm\rangle = E_l^0 |lm\rangle, \quad E_l^0 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1).$$

Если ротатор находится в однородном электрическом поле \mathcal{E} , направленном вдоль оси z , то к гамильтониану следует добавить член

$$V = -d\mathcal{E} \cos \theta,$$

где d — электрический дипольный момент ротора. Вычислим влияние этого члена по теории возмущений.

В $\{|lm\rangle\}$ -представлении почти все матричные элементы V равны нулю¹⁾. Для того чтобы

$$\langle l_1 m_1 | V | l_2 m_2 \rangle \neq 0,$$

необходимо, чтобы

$$m_1 = m_2, \quad l_1 = l_2 \pm 1.$$

При выполнении этих условий матричный элемент можно вычислить по формуле (см. (Б. 90))

$$\langle lm | \cos \theta | l - 1m \rangle = \langle l - 1m | \cos \theta | lm \rangle = \left(\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (33)$$

Все невозмущенные уровни энергии, за исключением уровня $l = 0$, вырождены. Однако поскольку H_0 и $H \equiv H_0 + V$ коммутируют с L_z , то можно решать задачу на собственные значения для H независимо в каждом из подпространств \mathcal{E}_m , отвечающих заданному собственному значению m оператора L_z . В каждом из этих подпространств спектр оператора H_0 не вырожден и можно использовать развитую выше теорию возмущений.

Рассмотрим невозмущенное состояние $|lm\rangle$ в \mathcal{E}_m . В силу приведенных выше правил отбора

$$\langle lm | V | lm \rangle = 0,$$

и поправка первого порядка к энергии исчезает. Из тех же соображений поправка второго порядка, вычисляемая по формуле (31), содержит два члена, соответствующих $l \pm 1$:

$$\begin{aligned} \epsilon_2^{lm} &= \frac{2I(d\mathcal{E})^2}{\hbar^2} \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle lm | \cos \theta | l'm \rangle|^2}{l(l+1) - l'(l'+1)} = \\ &= \frac{2I(d\mathcal{E})^2}{\hbar^2} \left[\frac{|\langle lm | \cos \theta | l+1m \rangle|^2}{l(l+1) - (l+1)(l+2)} + \frac{|\langle lm | \cos \theta | l-1m \rangle|^2}{l(l+1) - l(l-1)} \right]. \end{aligned}$$

Выражение в скобках легко вычислить, используя формулы (33). В результате получим

$$\epsilon_2^{lm} = \frac{(d\mathcal{E})^2}{E_l^0} \frac{l(l+1) - 3m^2}{2(2l-1)(2l+3)},$$

и спектр энергии с точностью до членов второго порядка равен

$$E_{lm} \approx E_l^0 \left[1 + \left(\frac{d\mathcal{E}}{E_l^0} \right)^2 \frac{l(l+1) - 3m^2}{2(2l-1)(2l+3)} \right]. \quad (34)$$

¹⁾ Эти замечательные свойства связаны с тем, что V есть 0-компоненты неприводимого тензорного оператора порядка 1 и его четность равна (-1) .

Вырождение снимается лишь частично, поскольку E_{lm} зависит от l и m^2 . Состояния, для которых m отличаются только знаком, отвечают одному и тому же уровню. Это остаточное вырождение сохраняется во всех порядках, так как является следствием инвариантности H по отношению к отражениям в плоскостях, проходящих через ось Oz . Мы еще вернемся к этому вопросу в § 13.

Раздел II. ВОЗМУЩЕНИЕ ВЫРОЖДЕННОГО УРОВНЯ

§ 8. Элементарная теория

Предположим, что собственное значение E_a^0 невозмущенного гамильтонiana g_a -кратно вырождено. Мы сохраним обозначения § 2 и обозначим \mathcal{E}_a^0 подпространство, отвечающее E_a^0 , а P_0 — проектор на \mathcal{E}_a^0 .

Теперь к E_a^0 при $\lambda \rightarrow 0$ может стремиться более одного собственного значения H . Обозначим эти собственные значения E_1, E_2, \dots, E_n , кратности их вырождения g_1, g_2, \dots, g_n и отвечающие им подпространства $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_n$. Тогда имеем

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = g_a,$$

и пространство $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots + \mathcal{E}_n$ при $\lambda \rightarrow 0$ стремится к \mathcal{E}_a^0 . Если P — проектор на $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots + \mathcal{E}_n$, то он является непрерывной функцией λ и

$$P \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} P_0.$$

Определение собственных значений и собственных функций по теории возмущений сложнее, чем в случае невырожденного невозмущенного собственного значения. В разделе III будет дано строгое решение этой задачи во всех порядках. Здесь же, оставляя в стороне строгость изложения и ограничиваясь низшими порядками, рассмотрим, что дает метод § 2 в применении к этой задаче.

Пусть E — одно из собственных значений E_1, E_2, \dots, E_n , а $|\psi\rangle$ — один из собственных векторов, отвечающих E . В пределе, когда $\lambda \rightarrow 0$, $|\psi\rangle$ стремится к некоторому вектору $|0\rangle$, о котором пока можно только сказать, что он принадлежит пространству \mathcal{E}_a^0 . Предположим, что E и $|\psi\rangle$ можно представить в виде разложений (5) и (6) с условием нормировки (4). Их коэффициенты связаны друг с другом уравнениями (7) и (8) и могут быть определены рекуррентно.

Уравнение (7⁰) требует, чтобы вектор $|0\rangle$ принадлежал \mathcal{E}_a^0

$$P_0|0\rangle = |0\rangle. \quad (35)$$