Глава 5

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

1. Часто случается, что собственные значения и собственные функции определенной задачи известны, и нужно найти собственные значения и функции для близкой задачи, оператор энергии которой относительно мало, „возмущением", отличается от оператора энергии решенной задачи. Теория возмущений имеет дело с методами решения задач такого рода. Один вариант теории возмущений был развит в матричной теории Борном, Гейзенбергом и Йорданом; в дальнейшем изложении мы, однако, будем следовать методу Релея — Шредингера.

Будем вести вычисления, как если бы система не имела непрерывного спектра, и примем, что возмущенная система также имеет лишь чисто точечный спектр. Некоторые усложнения, вызываемые наличием непрерывного спектра, будут обсуждаться в конце главы; сначала же теория излагается в простейшей форме.

Рассмотрим эрмитов оператор H с собственными значениями $E_1, E_2, \ldots$ и собственными функциями $\psi_1, \psi_2, \ldots$:

$$\mathsf{H}\psi_k = E_k\psi_k. \tag{5.1}$$

Требуется определить собственные значения F и собственные функции φ оператора $\mathsf{H}+\lambda\mathsf{V}$, где V также эрмитов и λ — малое число:

$$(\mathsf{H}+\lambda\mathsf{V})\varphi_k = F_k\varphi_k. \tag{5.2}$$

Прежде всего разложим F и φ в степенной ряд по λ, ограничиваясь лишь членами не выше второй степени по λ:

$$F_k = E_k + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \ldots, \tag{5.3а}$$

$$\varphi_k = \psi_k + \lambda\psi_k' + \lambda^2\psi_k'' + \ldots = \psi_k + \lambda\sum_l a_{kl}\psi_l + \lambda^2\sum_l b_{kl}\psi_l + \ldots. \tag{5.3б}$$

В (5.3а) и (5.3б) предполагается, что F_k и φ_k переходят в E_k и ψ_k при $\lambda=0$; аналогично, ψ_k' и ψ_k'' разлагаются в ряд по функциям ψ (как это обсуждалось в предыдущей главе) с коэффициентами a_{kl} и b_{kl}.

Подставим (5.3а) и (5.3б) в (5.2) и получим

$$\mathsf{H}\left[\psi_k+\lambda\sum_l a_{kl}\psi_l+\lambda^2\sum b_{kl}\psi_l\right]+\lambda\mathsf{V}\left[\psi_k+\lambda\sum_l a_{kl}\psi_l\right]=$$
$$=\left(E_k+\lambda E_k'+\lambda^2E_k''\right)\left(\psi_k+\lambda\sum_l a_{kl}\psi_l+\lambda^2\sum_l b_{kl}\psi_l\right). \quad (5.4)$$

Коэффициенты при одинаковых степенях λ в обеих частях (5.4) должны быть равны. Члены, не содержащие λ, сокращаются в силу (5.1). Равенство коэффициентов при λ и λ^2 дает

$$\sum_l a_{kl}E_l\psi_l+\mathsf{V}\psi_l=E_k'\psi_k+E_k\sum_l a_{kl}\psi_l, \quad (5.5а)$$

$$\sum_l b_{kl}E_l\psi_l+\sum_l a_{kl}\mathsf{V}\psi_l=E_k''\psi_k+E_k'\sum_l a_{kl}\psi_l+E_k\sum_l b_{kl}\psi_l. \quad (5.5б)$$

Соотношение (5.5а) позволяет найти E_k' и a_{kl} при $l\neq k$. Составляя скалярное произведение с ψ_k или ψ_l и используя соотношение ортогональности, получаем

$$a_{kk}E_k+(\psi_k,\ \mathsf{V}\psi_k)=E_k'+a_{kk}E_k, \quad (5.6)$$

$$a_{kl}E_l+(\psi_l,\ \mathsf{V}\psi_k)=E_ka_{kl} \qquad (l\neq k). \quad (5.7)$$

Если здесь ввести сокращенное обозначение

$$V_{\alpha\beta}=(\psi_\alpha,\ \mathsf{V}\psi_\beta)=(\mathsf{V}\psi_\alpha,\ \psi_\beta)=(\psi_\beta,\ \mathsf{V}\psi_\alpha)^*=V_{\beta\alpha}^* \quad (5.8)$$

($V_{\alpha\beta}$ называется *матричным элементом* оператора V), решения принимают вид

$$E_k'=(\psi_k,\ \mathsf{V}\psi_k)=V_{kk}, \quad (5.6а)$$

$$a_{kl}=\frac{(\psi_l,\ \mathsf{V}\psi_k)}{E_k-E_l}=\frac{V_{lk}}{E_k-E_l} \qquad (l\neq k). \quad (5.7а)$$

Аналогично, умножая на ψ_k^* и интегрируя по всему конфигурационному пространству, из (5.5б) получаем

$$b_{kk}E_k+\sum_l a_{kl}(\psi_k,\ \mathsf{V}\psi_l)=E_k''+E_k'a_{kk}+E_kb_{kk}. \quad (5.9)$$

Разобьем сумму по l в левой части равенства (5.9) на две части, выписывая член с $l=k$ отдельно. Тогда можно подставить значение для E_k' из (5.6а) и значение для a_{kl} из (5.7а); в результате получим

$$E_k''=\sum_{l\neq k}\frac{(\psi_l,\ \mathsf{V}\psi_k)\,(\psi_k,\ \mathsf{V}\psi_l)}{E_k-E_l}=\sum_{l\neq k}\frac{|V_{lk}|^2}{E_k-E_l}.$$

Это дает новое собственное значение F_k с учетом членов порядка λ^2:

$$F_k=E_k+\lambda V_{kk}+\lambda^2\sum_{l\neq k}\frac{|V_{lk}|^2}{E_k-E_l}. \quad (5.10)$$

Новая собственная функция φ_k дается выражением

$$\varphi_k = \psi_k + \lambda \sum_{l \neq k} \frac{V_{lk}}{E_k - E_l} \psi_l + \lambda a_{kk} \psi_k,$$

учитывающим члены порядка λ. Заметим, что a_{kk} всегда выпадало из предыдущих уравнений. Это соответствует тому обстоятельству, что нормировочная константа функции φ_k не определена. Если положить $(\varphi_k, \varphi_k) = 1$, то найдем, что $a_{kk} = 0$, и собственная функция

$$\varphi_k = \psi_k + \lambda \sum_{l \neq k} \frac{V_{lk}}{E_k - E_l} \psi_l \tag{5.11}$$

нормирована в пренебрежении членами порядка λ^2.

Следует заметить, что при совпадении собственных значений E_k и E_l двух собственных функций ψ_l и ψ_k исходной задачи в суммах (5.10) и (5.11) могут появляться бесконечно большие члены. Вскоре мы увидим, что такие члены могут быть исключены, так что их появление не представляет серьезной трудности. После того как это сделано, появляющиеся в формулах суммирования могут быть выполнены в большинстве встречающихся на практике случаев.

Однако еще ничего не было сказано о сходимости всего метода в целом, т. е. рядов (5.3а) и (5.3б). Они вполне могут расходиться; во многих примерах уже один только третий член оказывается бесконечно большим! Кроме того, известно, что дискретное собственное значение, особенно, если оно перекрывается непрерывным спектром в исходной задаче, может „размыться“ под действием возмущения, т. е. полностью перейти в непрерывный спектр.

Тем не менее, функция (5.11) сохраняет вполне определенное значение: она описывает состояние, которое при малых λ, если и не абсолютно стационарно, то почти обладает этим свойством, распадаясь лишь после очень большого промежутка времени. Собственное значение F_k в (5.10) дает приближенную энергию, а после деления на $\hbar$ — приближенную частоту для этого состояния. Если величина

$$a = (\mathsf{H} + \lambda \mathsf{V} - F_k) \varphi_k$$

образована с помощью (5.10) и (5.11), она оказывается величиной второго порядка по λ. Таким образом, если принимается, что волновая функция $\varphi(t)$ системы совпадает с φ_k при $t = 0$ $[\varphi(0) = \varphi_k]$, то можно написать

$$\varphi(t) = \varphi_k \exp\left(-i \frac{F_k}{\hbar} t\right) + \chi(t). \tag{5.12}$$

Подставляя эту функцию в зависящее от времени уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}=F_k\varphi_k\exp\left(-i\frac{F_k}{\hbar}t\right)+i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t}=(\mathsf{H}+\lambda\mathsf{V})\varphi(t)=$$
$$=F_k\varphi_k\exp\left(-i\frac{F_k}{\hbar}t\right)+a\exp\left(-i\frac{F_k}{\hbar}t\right)+(\mathsf{H}+\lambda\mathsf{V})\chi,$$

получаем

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t}=a\exp\left(-i\frac{F_k}{\hbar}t\right)+(\mathsf{H}+\lambda\mathsf{V})\chi, \tag{5.13}$$

откуда можно вычислить $(\partial/\partial t)(\chi,\chi)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\chi,\chi)=-\frac{i}{\hbar}\left[\exp\left(-i\frac{F_k}{\hbar}t\right)(\chi,a)-\exp\left(+i\frac{F_k}{\hbar}t\right)(a,\chi)\right].$$

Используя *неравенство Шварца* $|(\chi,a)|^2\leqslant(\chi,\chi)\cdot(a,a)$, можно найти верхнюю границу этой производной по времени:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\chi,\chi)\leqslant\frac{2}{\hbar}\sqrt{(\chi,\chi)(a,a)},$$

или, поскольку a не зависит от времени,

$$\begin{gathered}\frac{\partial}{\partial t}\sqrt{(\chi,\chi)}\leqslant\frac{1}{\hbar}\sqrt{(a,a)},\\ \sqrt{(\chi,\chi)}\leqslant\frac{t}{\hbar}\sqrt{(a,a)}+c.\end{gathered} \tag{5.14}$$

Мы предположили, что $\chi=0$ при $t=0$; поэтому постоянная c также равна нулю. Тогда

$$(\chi,\chi)\leqslant(a,a)\frac{t^2}{\hbar^2}.$$

Это значит, что разница между $\varphi(t)$ *и* $\varphi_k\exp\left(-i\frac{F_k}{\hbar}t\right)$ *всегда мала для* t, *малых по сравнению с* $\hbar/\sqrt{(a,a)}$. Поскольку (a,a) пропорционально λ^4, функция φ_k ведет себя как истинная собственная функция в течение сравнительно большого промежутка времени, если только λ мало.

2. Как мы уже упоминали, данное здесь изложение необходимо видоизменить, когда в исходной задаче имеет место вырождение, т. е. когда несколько линейно независимых собственных функций принадлежат одному и тому же собственному значению. Суммирование в (5.10) и (5.11) производится по *всем собственным функциям*, включая каждую собственную функцию, собственное значение которой E_l равно E_k. Поэтому эта сумма может быть составлена только в том случае, если $(\psi_l,\mathsf{V}\psi_k)$ обращается в нуль для всех собственных функций ψ_l с собственным значением $E_l=E_k$.

Пусть все собственные функции $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \ldots, \psi_{ks}$ имеют одно и то же собственное значение E_k. Мы уже предположили, что эти функции взаимно ортогональны. Но существует определенный произвол в выборе начальных собственных функций нашего приближения, так как вместо $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \ldots, \psi_{ks}$ можно выбрать другие наборы, например

$$\begin{aligned}
\psi'_{k1} &= \alpha_{11}\psi_{k1} + \alpha_{12}\psi_{k2} + \ldots + \alpha_{1s}\psi_{ks},\\
\psi'_{k2} &= \alpha_{21}\psi_{k1} + \alpha_{22}\psi_{k2} + \ldots + \alpha_{2s}\psi_{ks},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\psi'_{ks} &= \alpha_{s1}\psi_{k1} + \alpha_{s2}\psi_{k2} + \ldots + \alpha_{ss}\psi_{ks}.
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Следовательно, больше нет оснований считать, что первым приближением для φ_k являются просто ψ_k. *Если* $(\alpha_{\mu\mu'})$ — *унитарная матрица, то функции* $\psi'_{k\nu}$ *также взаимно ортогональны* (и, конечно, ортогональны другим собственным функциям с собственными значениями, отличными от E_k):

$$\begin{aligned}
(\psi'_{k\nu}, \psi'_{k\mu}) &= \Big(\sum_{\nu'} \alpha_{\nu\nu'}\psi_{k\nu'}, \sum_{\mu'} \alpha_{\mu\mu'}\psi_{k\mu'}\Big) =\\
&= \sum_{\nu'\mu'} \alpha^*_{\nu\nu'}\alpha_{\mu\mu'}(\psi_{k\nu'}, \psi_{k\mu'}) = \sum_{\nu'\mu'} \alpha^*_{\nu\nu'}\alpha_{\mu\mu'}\delta_{\nu'\mu'} = \delta_{\nu\mu}.
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Таким образом, *функции* $\psi'_{k\nu}$ *образуют столь же приемлемый базис для приближенного метода, как и исходные функции* $\psi_{k\nu}$.

В связи с этим возникает вопрос о том, нельзя ли все матричные элементы $(\psi'_{k\nu}, \mathbf{V}\psi'_{k\mu})$ (с $\nu \neq \mu$) сделать равными нулю с помощью подходящего выбора матрицы $\boldsymbol{\alpha}$. Действительно, это может быть достигнуто. Рассмотрим

$$(\psi'_{k\nu}, \mathbf{V}\psi'_{k\mu}) = \sum_{\nu,\mu'=1}^{s} \alpha^*_{\nu\nu'}\alpha_{\mu\mu'}(\psi_{k\nu'}, \mathbf{V}\psi_{k\mu'}). \tag{5.17}$$

Если мы обозначим эрмитову матрицу, образованную из величин $(\psi_{k\nu'}, \mathbf{V}\psi_{k\mu'}) = V_{k\nu'; k\mu'} = v_{\nu'\mu'}$, через $\mathbf{v}$, матрица $\boldsymbol{\alpha}$ должна быть определена так, чтобы $\boldsymbol{\alpha}^*\mathbf{v}\boldsymbol{\alpha}$ была диагональной матрицей. Если $\boldsymbol{\alpha}$ выбрана таким образом, то $(\psi'_{k\nu}, \mathbf{V}\psi'_{k\mu})$ в (5.17) обращается в нуль, кроме случая $\nu = \mu$: *использование набора* $\psi'_{k\nu}$, *во всех отношениях эквивалентного набору* $\psi_{k\nu'}$ *в качестве исходной системы для вычислений по теории возмущений гарантирует от появления в* (*5.10*) *и* (*5.11*) *каких-либо членов с нулевым знаменателем.*

Вся задача тогда заключается в таком выборе матрицы $\boldsymbol{\alpha}$, чтобы она преобразовывала матрицу $\mathbf{v}$ к диагональному виду. Поскольку $\boldsymbol{\alpha}$ унитарна, то тем же свойством обладает и $\boldsymbol{\alpha}^*$, а поэтому $\boldsymbol{\alpha}^* = \boldsymbol{\alpha}^{T-1}$.

Тогда уравнение, определяющее $\alpha_{\mu\mu'}$, имеет вид

$$\sum_{\mu'} v_{\nu\mu'}\alpha_{\mu\mu'} = \alpha_{\mu\nu} v'_{\mu}, \tag{5.18}$$

где числа v'_{μ} являются собственными значениями матрицы $\mathbf{v}$.

Мы снова будем вычислять собственные значения с учетом членов $\sim\lambda^2$, а собственные функции — с учетом членов $\sim\lambda$. На основании предшествующего абзаца предположим, что собственные функции $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \ldots, \psi_{ks}$, принадлежащие собственному значению E, сдвиг которого мы хотим вычислить, таковы, что

$$(\psi_{k\nu}, \mathbf{V}\psi_{k\mu}) = V_{k\nu;\, k\mu} = V_{k\nu;\, k\nu}\delta_{\mu\nu} = v'_{\nu}\delta_{\nu\mu}. \tag{5.19}$$

Иными словами, с самого начала будем пользоваться функциями ψ'. Остальные собственнные функции не нуждаются в двойных индексах: ψ_l принадлежит значению E_l, но не все E_l обязательно различны. Обозначим собственное значение оператора $\mathbf{H}+\lambda\mathbf{V}$, которому принадлежит собственная функция $\varphi_{k\nu}$, через $F_{k\nu}$; это обозначение будет указывать на то обстоятельство, что s-кратно вырожденное собственное значение[1]) E_k расщепляется в общем случае на s новых собственных значений.

Пусть

$$F_{k\nu} = E_k + \lambda E'_{k\nu} + \lambda^2 E''_{k\nu} + \ldots \tag{5.20}$$

и

$$\varphi_{k\nu} = \psi_{k\nu} + \lambda\sum_{\mu=1}^{s}\beta_{k\nu;\, k\mu}\psi_{k\mu} + \lambda\sum_{l\neq k} a_{k\nu;\, l}\psi_l + \\ + \lambda^2\sum_{\mu=1}^{s}\gamma_{k\nu;\, k\mu}\psi_{k\mu} + \lambda^2\sum_{l\neq k} b_{k\nu;\, l}\psi_l. \tag{5.20a}$$

Если выражения (5.20) и (5.20a) подставить в уравнение

$$(\mathbf{H}+\lambda\mathbf{V})\varphi_{k\nu} = F_{k\nu}\varphi_{k\nu}$$

и опять приравнять коэффициенты при одинаковых степенях λ, то члены нулевого порядка обратятся в нуль, а члены порядка λ и λ^2 дадут

$$\sum_{\mu} E_k\beta_{k\nu;\, k\mu}\psi_{k\mu} + \sum_{l\neq k} E_l a_{k\nu;\, l}\psi_l + \mathbf{V}\psi_{k\nu} = \\ = \sum_{\mu} E_k\beta_{k\nu;\, k\mu}\psi_{k\mu} + \sum_{l\neq k} E_k a_{k\nu;\, l}\psi_l + E'_{k\nu}\psi_{k\nu} \tag{5.21}$$

---

[1]) Это собственное значение называется так потому, что ему принадлежат s линейно независимых собственных функций.

и

$$\sum_{\mu} E_k \gamma_{k\nu;\, k\mu} \psi_{k\mu} + \sum_{l \neq k} E_l b_{k\nu;\, l} \psi_l + \sum_{\mu} \beta_{k\nu;\, k\mu} \mathsf{V} \psi_{k\mu} +$$
$$+ \sum_{l \neq k} a_{k\nu;\, l} \mathsf{V} \psi_l = \sum_{\mu} E_k \gamma_{k\nu;\, k\mu} \psi_{k\mu} + \sum_{l \neq k} E_k b_{k\nu;\, l} \psi_l +$$
$$+ \sum_{\mu} E'_{k\nu} \beta_{k\nu;\, k\mu} \psi_{k\mu} + \sum_{l \neq k} E'_{k\nu} a_{k\nu;\, l} \psi_l + E''_{k\nu} \psi_{k\nu}. \qquad (5.21a)$$

Из этих уравнений неизвестные $E'_{k\nu}$, $E''_{k\nu}$, $a_{k\nu;\, l}$ и $\beta_{k\nu;\, k\mu}$ могут быть определены точно так же, как и в случае отсутствия вырождения. Для энергии $F_{k\nu}$ получаем

$$F_{k\nu} = E_k + \lambda V_{k\nu;\, k\nu} + \lambda^2 \sum_{l \neq k} \frac{|V_{l;\, k\nu}|^2}{E_k - E_l}, \qquad (5.22)$$

а соответствующая собственная функция равняется

$$\varphi_{k\nu} = \psi_{k\nu} + \lambda \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{l \neq k} \frac{V_{k\mu;\, l} V_{l;\, k\nu}}{(E_k - E_l)(V_{k\nu;\, k\nu} - V_{k\mu;\, k\mu})} \psi_{k\mu} +$$
$$+ \lambda \sum_{l \neq k} \frac{V_{l;\, k\nu}}{E_k - E_l} \psi_l. \qquad (5.23)$$

В этих выражениях использован тот факт, что функции ψ_{k1}, ψ_{k2}, ..., ψ_{ks} уже выбраны так, что $V_{k\nu;\, k\mu} = 0$ при $\nu \neq \mu$.

Если все $V_{k\nu;\, k\nu} = v'_\nu$ при $\nu = 1, 2, \ldots, s$ различны, то собственное значение E_k расщепляется в первом приближении на s новых собственных значений. Тогда все функции $\varphi_{k\nu}$ могут быть построены сразу, поскольку в (5.23) нет обращающихся в нуль знаменателей.

Однако, если некоторые из собственных значений матрицы $\mathbf{v}$, например $v'_\nu = V_{k\nu;\, k\nu}$, равны, возмущенные собственные значения по-прежнему вырождены в первом порядке по λ. Соответствующие функции нулевого приближения $\psi_{k\nu}$ должны быть подвергнуты еще одному унитарному преобразованию. Чтобы получить $\varphi_{k\mu}$ с учетом членов первого порядка по λ, эти функции следует выбрать так, чтобы эрмитова матрица

$$w_{\mu\nu} = \sum_{l \neq k} \frac{V_{k\mu;\, l} V_{l;\, k\nu}}{E_k - E_l} \qquad (5.24)$$

стала диагональной. Тогда члены с нулевыми знаменателями в (5.23) исчезают, и суммирование может быть выполнено. Все это происходит автоматически, если правильные собственные функции первого приближения (5.15) известны из других соображений и используются с самого начала.

С точностью до этого видоизменения метод теории возмущений, следовательно, по-прежнему применим, когда несколько собственных функций (хотя и не в бесконечном числе) соответствуют одному и тому же дискретному собственному значению. Эта ситуация будет предметом нашего исследования в значительной части дальнейшего изложения, и результаты, полученные в этой главе, составляют основу большинства квантовомеханических расчетов. Действительно, такие расчеты часто ограничены линейным членом в (5.22), т. е. членом, включающим $V_{k\nu;\,k\nu} = v'_\nu$. Этот член можно вычислять путем решения секулярного уравнения (5.18) или, более прямым путем, с помощью простой квадратуры, если только известна „правильная линейная комбинация", для которой справедливы соотношения

$$v_{\nu\mu} = (\psi_{k\nu},\ \mathsf{V}\psi_{k\mu}) = 0 \qquad (\nu \neq \mu)$$

и

$$w_{\nu\nu'} = 0 \qquad \left(\nu \neq \nu' \ \text{ и } \ v'_\nu = v'_{\nu'}\right).$$

Эту „правильную линейную комбинацию" можно часто определять непосредственно из теоретикогрупповых соображений без решения секулярного уравнения. Такие определения являются одним из важных приложений теории групп к квантовомеханическим задачам.