Обычно задачи в квантах не решаются аналитически и приходится использовать различные приближения. Одно из таких называется стационарной теорией возмущений. (есть ещё нестационарная, см. тему про переходы).

Обычно студенты очень боятся теории возмущений и считать по ней поправки энергии. Действительно, ***вывод*** теории возмущений сложен. А вот ***применение*** – очень легко. Сейчас я вас научу искать поправки по теории возмущений за полминуты. Нестрого, но очень просто и быстро.

Пусть у нас гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

Где оператор возмущения $\hat{W}$ мал по сравнению с оператором $\hat{H}_0$.
Тогда СФ уравнений

$$\hat{H}_0 \Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Будут отличаться несильно.
А коли так, то давайте подсчитаем энергию ***нового*** гамильтониана, но со ***старыми*** ВФ как среднее значение нового гамильтониана:

$$E_n^{\text{новую}} = \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle$$

Вуаля, мы нашли новую энергию n-того уровня! Была она, например, ħω(n+1/2), например, станет ħω(n+23/47). Чуть-чуть сдвинулась.
Как правило, нас интересует не сама новая энергия, а как раз сдвиг, та самая поправка. Можно просто вычесть из новой энергии старую, а можно поступить иначе, заменив новый гамильтониан на оператор возмущения:

$$\text{поправка } E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle.$$

Дабы убедиться, что эта схема рабочая, напишем три уравнения над другом, как будто вычитая числа в столбик:

$$\begin{array}{rl} & \text{новая } E_n = \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle \\ - & \text{старая } E_n = \langle \varphi_n | \hat{H}_0 | \varphi_n \rangle \\ \hline & \text{поправка } E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle \end{array}$$

Что и требовалось доказать ☺

Итак, основная формула для теории возмущений, которую следует знать, как «Отче наш»: поправка $E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle$.

Пример решения задачи возьмём у квантэла:

В качестве примера, рассмотрим бесконечно глубокую потенциальную яму с наложенным электрическим полем. В этом случае $\hat{V} = -eE\hat{x}$. Для невозмущенной задачи $\phi_1^{(0)} = Csin\frac{\pi}{a}x$, где a - ширина ямы.

В теории переходов нам важно нормировать ВФ, т.е. надо узнать константу С. Узнаём:

Из условия нормировки ВФ: $C^2 \int\limits_0^a sin^2\frac{\pi}{a}xdx = 1$

$$\int\limits_0^a sin^2\frac{\pi}{a}xdx = \frac{a}{\pi}\int\limits_0^a sin^2(\frac{\pi}{a}x)d(\frac{\pi}{a}x) = \frac{a}{\pi}\int\limits_0^\pi sin^2(\zeta)d(\zeta) = \frac{a}{\pi}\frac{\pi}{2} = \frac{a}{2}$$

$$C^2\frac{a}{2} = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Получаем $\phi_1^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{a}}sin\frac{\pi}{a}x$.

Всё, получили нормированные ВФ. Готовы применять формулу: поправка $E_n = \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle$. В данном случае мы считаем поправку к ВФ основного состояния:

$$< \varphi|\hat{H}|\varphi > = \int\limits_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) * (-aE) * \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

Ничего сложного! Дальнейшее просто сводится к подсчёту этого интеграла:

$$\int\limits_0^a \frac{2}{a}(-aE)sin^2(\frac{\pi}{a}x)xdx = \frac{2eE}{a}(\frac{a}{\pi})^2\int\limits_0^a(\frac{\pi}{a}x)sin^2(\frac{\pi}{a}x)d(\frac{\pi}{a}x) =$$

$$= -\frac{2eEa}{\pi^2}\int\limits_0^\pi \zeta sin^2\zeta d\zeta = -\frac{2eEa}{2\pi^2}\int\limits_0^\pi \zeta(1-cos2\zeta)d\zeta = -\frac{eEa}{\pi^2}\frac{\zeta^2}{2}|_0^\pi = -\frac{eEa}{2}$$

$$\Delta E = -\frac{eEa}{2}$$

Вот мы и нашли поправку. Насколько она точна (напоминаю, что стационарная теория возмущений – это приближение?) Чем меньше возмущение, тем лучше. В данном случае всё зависит от напряжённости E. Чем она будет меньше по модулю, тем лучше будет работать поправка.

Задание читателю, если он хочет потренироваться: подсчитать поправку по энергии для следующего уровня энергии того же потенциала.
Или, например: подсчитать поправки от однородного электрического поля гармонического осциллятора.

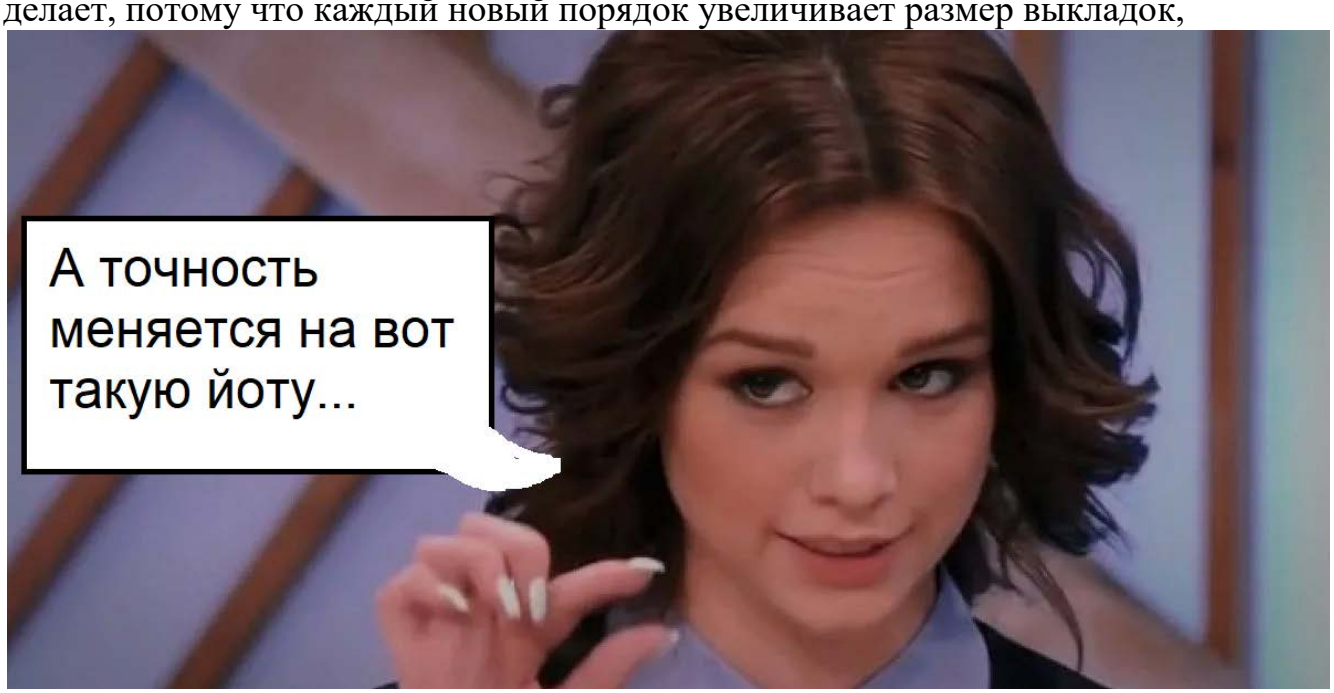
Вопрос в заключение: теория возмущений ищет поправку по энергии, а новую, поправочную ВФ он найти может?
Ответ: да:

$$\psi = \sum_k c_k \phi_k^{(0)} = \sum_k (c_k^{(0)} + c_k^{(1)}) \phi_k^{(0)} = \phi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

где $V_{mk} = \int \phi_m^{*(0)} \hat{V} \phi_k^{(0)} dq = < \phi_m^{(0)} | \hat{V} | \phi_k^{(0)} >$ – матричный элемент оператора возмущения

Но задач, где нужна поправочная ВФ, я не нашёл. Могу придумать сам и прорешать… но будет ли толк, если их с читателя нигде не спросит, т.к. семинаристы эту тему не рассказывают?

Более того, теория возмущений позволяет даже подсчитать вторую поправку по энергии:

$$E_k^{(2)} = \sum \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Потом вторую по ВФ, третью по энергии, третью по ВФ и т.д. На практике так не делает, потому что каждый новый порядок увеличивает размер выкладок,