

Лекция 7

1 Адиабатическая теория возмущений

В ряде задач систему взаимодействующих частиц можно так разделить на две подсистемы, что в одну из них будут входить только частицы, координаты которых меняются значительно медленнее, чем координаты из второй подсистемы. Тогда небольшие изменения координат второго сорта пренебрежимо мало влияют на движение частиц первого сорта. И наоборот, малые изменения координат частиц первого сорта приводят к значительным изменениям координат частиц второго сорта. Характерными примерами могут быть названы твердое тело или молекула. Обе эти системы представляют собой совокупность двух типов частиц — ядер и электронов, массы которых отличаются в несколько тысяч раз и более. В результате, ядра можно считать как почти неподвижные частицы, в электрическом поле которых движутся быстрые электроны. Таким образом ядра относятся к частицам первого сорта, а электроны — второго.

Если такое разделение возможно, то квантово-механическая задача может быть решена специальной методом теории возмущений, которую называют *адиабатической теорией возмущений*. При этом в нулевом приближении считают частицы первого сорта покоящимися, а кинетическую энергию их движения рассматривают как возмущение.

Рассмотрим систему, состоящую из частиц массы M и m , которые взаимодействуют посредством потенциала $U(\vec{X}, \vec{x})$. Соответствующий гамильтониан есть

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \vec{X}_i^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_j^2} + U(\vec{X}, \vec{x}), \quad (1)$$

где \vec{X}_i и \vec{x}_j — координаты частиц I и II сорта, причем $M \ll m$. Знаками \vec{X} и \vec{x} будем обозначать наборы соответствующих координат

$$\vec{X} \equiv \{\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N\}, \quad \vec{x} \equiv \{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n\} \quad (2)$$

При этом кинетическая энергия частиц первого сорта

$$\widehat{T}_I = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \vec{X}_i^2} \quad (3)$$

может рассматриваться как возмущение

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= \widehat{H}_0 + \widehat{T}_I \\ \widehat{H}_0 &= \widehat{T}_{II} + U(\vec{X}, \vec{x}), \quad \widehat{T}_{II} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}_j^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Нулевое приближение соответствует случаю, когда $M \rightarrow \infty$, а координаты \vec{X} закреплены. Соответствующее уравнение Шредингера

$$\widehat{H}_0 \varphi_k(\vec{X}, \vec{x}) = \varepsilon_k(\vec{X}) \varphi_k(\vec{X}, \vec{x}) \quad (5)$$

определяет энергию $\varepsilon_k(\vec{X})$ и волновые функции $\varphi_k(\vec{X}, \vec{x})$ легких частиц, как функции набора внешних параметров \vec{X} . Если уравнение (5) решено, то общую задачу

$$\widehat{H} \psi(\vec{X}, \vec{x}) = E \psi(\vec{X}, \vec{x}) \quad (6)$$

можно решать по теории возмущений, полагая

$$\psi(\vec{X}, \vec{x}) = \sum_k C_k(\vec{X}) \varphi_k(\vec{X}, \vec{x}). \quad (7)$$

Тогда (6) сводится к

$$[\varepsilon_k(\vec{X}) + \hat{T}_I - E] C_k(\vec{X}) = \sum_{k'} \Lambda_{k'k} C_k(\vec{X}), \quad (8)$$

где

$$\Lambda_{k'k} = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \int dx \left[2\varphi_k^* \frac{\partial \varphi'_k}{\partial \vec{X}_i} \frac{\partial}{\partial \vec{X}_i} + \varphi_k^* \frac{\partial^2 \varphi'_k}{\partial \vec{X}_i^2} \right] \quad (9)$$

(где введено обозначение $dx \equiv \prod_{j=1}^n d^3 x_j$). Этот оператор называют *оператором неадиабатичности*.

Оказывается, что во многих задачах оператор неадиабатичности мал и им можно пренебречь. В частности, грубые оценки показывают, что его вклад пропорционален отношению частот колебаний Ω_i в подсистеме I к частотам $\omega \sim \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_k}{\hbar}$ колебаний частиц в подсистеме II¹. Последние намного больше первых, и наше приближение оказывается оправданным. В таком случае (8) сводится к уравнению Шредингера

$$[\hat{T}_I + \varepsilon_k(\vec{X})] C_{k\nu}^0(\vec{X}) = E_{k\nu}^0 C_{k\nu}^0(\vec{X}), \quad (10)$$

где $\varepsilon_k(\vec{X})$ играет роль потенциала, а $C_{k\nu}^0(\vec{X})$ имеет смысл волновой функции движения частиц сорта I. Иными словами, уравнение Шредингера распадается на систему двух связанных уравнений (5) и (10). Соответственно, волновая функция представляет собой произведение

$$\psi_{k\nu}(\vec{X}, \vec{x}) = C_{k\nu}^0(\vec{X}) \varphi_k(\vec{X}, \vec{x}). \quad (11)$$

Такое приближение называют *адиабатическим* или *приближением Бора–Оппенгеймера*. В этом приближении каждому состоянию k подсистемы II соответствуют различные квантовые состояния ν подсистемы медленных частиц.

С целью решения полученного уравнения (10) для полной энергии $E_{k\nu}^0$ найдем сначала равновесную конфигурацию подсистемы I при заданном квантовом состоянии k подсистемы II. Пусть она достигается при некоторых значениях координан $\vec{X} = \vec{X}^{(k)}$ и соответствует энергии $\varepsilon_k(\vec{X}^{(k)})$

$$\frac{\partial \varepsilon_k(\vec{X})}{\partial \vec{X}} = 0, \text{ при } \vec{X} = \vec{X}_k. \quad (12)$$

Раскладывая $\varepsilon_k(\vec{X})$ в ряд в области \vec{X} близкой к $\vec{X}^{(k)}$, сохраняя члены до второго порядка и переходя к нормальным координатам ξ_{kn} , получим

$$\varepsilon_k(\vec{X}) \approx \varepsilon_k(\vec{X}^{(k)}) + \frac{M}{2} \sum_{k'} \Omega_{k'k}^2 \xi_{k'k}^2. \quad (13)$$

Тогда гамильтониан, соответствующий уравнению Шредингера (10) будет

$$\widehat{H}_k^0 = \sum_{k'} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \xi_{k'k}^2} + \frac{M}{2} \Omega_{k'k}^2 \xi_{k'k}^2 + \varepsilon_k \right) \quad (14)$$

¹См. А.С. Давыдов, Квантовая механика. М.:Наука, 1973.

Он представляет собой набор осцилляторов с частотами $\Omega_{k'k}$. Его собственные функции характеризуются набором целых чисел $\nu = \{\nu_1, \nu_2, \dots\}$ для каждой из нормальных мод. Соответствующая энергия равна

$$E_{k\nu}^0 = \varepsilon_k + \hbar \sum_{k'} \Omega_{k'k} \left(\nu'_k + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

2 Нестационарная теория возмущений

До сих пор мы полагали, что возмущение не зависит от времени. Однако, во многих задачах приходится рассматривать квантово-механические системы, находящиеся в поле, зависящем явным образом от времени. Будем при этом полагать, что гамильтониан может быть представлении в виде

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_1(t), \quad (16)$$

где \widehat{H}_0 не зависит от времени, а $\widehat{H}_1(t)$ описывает малое возмущение. Будем также предполагать, что уравнение Шредингера для невозмущенного гамильтониана известно

$$\psi_n^0(\vec{x}, t) = \varphi_n^0(\vec{x}) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n t \right\} \quad (17)$$

Задача состоит в том, чтобы выразить решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(\vec{x}, t)}{\partial t} = [\widehat{H}_0 + \widehat{H}_1(t)] \psi_n(\vec{x}, t) \quad (18)$$

через решения (17). Мы будем это делать с помощью приближенного метода, впервые предложенного Дираком. Часто этот метод называют *методом вариации постоянных*.

Прежде всего отметим, что в рассматриваемом случае энергия уже не является интегралом движения. Поэтому конечной целью является не расчет энергетических уровней (которые теперь вообще не существуют), а вычисление вероятностей перехода из одного квантового состояния во второе под действием возмущения $\widehat{H}_1(t)$.

Перейдем к представлению взаимодействия и будем искать решения уравнения (18) в виде

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k^0(\vec{x}, t) = \sum_k c_k(t) \varphi_k^0(\vec{x}) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_k t \right\}. \quad (19)$$

Фактически, это есть ни что иное, как переход к представлению взаимодействия с зависящими от времени коэффициентами. Подставляя (19) в уравнение Шредингера (18), получим после очевидных преобразований следующую систему уравнений на коэффициенты $c_k(t)$

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \sum_n \langle k | \widehat{H}_1 | n \rangle e^{i\omega_{kn} t} c_n, \quad (20)$$

где частота ω_{kn} определяется формулой Бора

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}. \quad (21)$$

Будем полагать, что взаимодействие действует только в конечный промежуток времени

$$\widehat{H}_1(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t \leq 0 \\ \widehat{W}(t) & \text{при } 0 < t < \tau \\ 0 & \text{при } t \geq \tau \end{cases} \quad (22)$$

Кроме того, допустим, что до включения взаимодействия (т.е. при $t \leq 0$) система находилась в квантовом состоянии с энергией E_m :

$$\psi_{\text{нач.}}(\vec{x}, t) = \psi_m^0(\vec{x}, t) \text{ при } t \leq 0 \quad (23)$$

и следовательно до включения возмущения коэффициенты в формуле (19) равны

$$c_n(t) = \delta_{nm} \text{ при } t \leq 0. \quad (24)$$

После включения взаимодействия система начинает изменяться, что выражается в том, что коэффициенты c_n начнут изменяться со временем. Затем, начиная с момента времени $t = \tau$, c_n снова примут постоянное значение $c_n(\tau)$. Таким образом, за время действия возмущения система перейдет из квантового состояния m (которое характеризуется волновой функцией (23)) в состояние, характеризуемое волновой функцией

$$\psi_{\text{кон.}}(\vec{x}, t) = \sum_n c_n(\tau) \psi_n^0(\vec{x}, t) \text{ при } t \geq \tau. \quad (25)$$

Физический смысл коэффициентов $c_n(\tau)$ в (25) очевиден — они представляют собой амплитуду вероятности того, что в конечном состоянии система находится в стационарном состоянии с энергией E_n . С другой стороны, их можно также рассматривать как амплитуду перехода из квантового состояния m в квантовое состояние n под воздействием возмущения $\widehat{H}_1(t)$. Тогда для вероятности такого перехода имеем:

$$w_{nm} = |c_n(\tau)|^2. \quad (26)$$

Таким образом для вычисления вероятности перехода w_{nm} необходимо решить систему уравнений (20) с граничным условием (24). С этой целью разложим коэффициенты в ряд по взаимодействию

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots, \quad (27)$$

где индекс сверху обозначает степень порядка малости. Причем граничное условие дает

$$c_n^{(0)}(t) = c_n(0) = \delta_{nm}. \quad (28)$$

Затем, подставляя (28) в правую часть (20), получаем уравнение для коэффициентов в первом порядке по взаимодействию

$$i\hbar \frac{dc_n^{(1)}}{dt} = \sum_k W_{nm}(t) e^{i\omega_{nk}t} \delta_{km} = W_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t}, \quad (29)$$

где введено такое обозначение

$$W_{nm}(t) \equiv \langle n | \widehat{W}(t) | m \rangle. \quad (30)$$

Интегрируя (29) получим

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{nm}(t') e^{i\omega_{nm} t'} dt'. \quad (31)$$

Отметим, что это выражение можно также переписать в виде

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle n | \int_0^t \widetilde{W}(t') dt' | m \rangle, \quad (32)$$

где $\widetilde{W}(t)$ — оператор возмущения в представлении взаимодействия

$$\widetilde{W}(t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t \right\} \widehat{W}(t) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t \right\}. \quad (33)$$

Аналогично получаем для второго порядка

$$\begin{aligned} c_n^{(2)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t W_{nk}(t) e^{i\omega_{nk} t'} c_k^{(1)}(t') dt' = \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_k \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' W_{nk}(t') e^{i\omega_{nk} t'} W_{km}(t'') e^{i\omega_m t''} = \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_k \langle n | \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \widetilde{W}(t') | k \rangle \langle k | \widetilde{W}(t'') | m \rangle = \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \langle n | \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \widetilde{W}(t') \widetilde{W}(t'') | m \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \langle n | P \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \widetilde{W}(t') \widetilde{W}(t'') | m \rangle. \end{aligned} \quad (34)$$

Оператор P называют *хронологическим оператором*. Он был введен Дайсоном для более симметричной записи окончательного выражения. Хронологический оператор упорядочивает по времени произведение операторов, например

$$P \hat{A}_1(t_1) \hat{A}_2(t_2) = \begin{cases} \hat{A}_1(t_1) \hat{A}_2(t_2) & \text{при } t_1 > t_2 \\ \hat{A}_2(t_2) \hat{A}_1(t_1) & \text{при } t_1 < t_2 \end{cases} \quad (35)$$

Продолжая этот процесс вычисления коэффициентов в высших порядках теории возмущений, получим в результате следующее точное выражение

$$c_n(t) = \langle n | P \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \widetilde{W}(t') dt' \right\} | m \rangle, \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} P \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \widetilde{W}(t') dt' \right\} &\equiv 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \widetilde{W}(t') dt' + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_0^t \widetilde{W}(t') \int_0^{t'} \widetilde{W}(t'') dt' dt'' + \dots + \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_0^t \widetilde{W}(t') \int_0^{t'} \widetilde{W}(t'') \dots \int_0^{t^{(n)}} \widetilde{W}(t^{(n)}) dt' dt'' \dots dt^{(n)} + \dots \end{aligned} \quad (37)$$

Для многих задач достаточно рассмотреть несколько первых членов разложения коэффициентов $c_n(t)$. В частности, в первом порядке вероятности перехода имеется вид

$$w_{nm} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau W_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} dt \right|^2. \quad (38)$$

Далее мы ограничимся только рассмотрением этого порядка теории возмущений.

3 Переходы под действием гармонически меняющегося возмущения

Разберем теперь важный во многих приложениях случай, когда оператор возмущения меняется по гармоническому закону

$$\widehat{H}_1 = \widehat{W} e^{\pm i\omega t}. \quad (39)$$

Тогда на основании формулы (31) получим для коэффициентов $c_n(t)$ в первом порядке

$$c_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{W_{nm} [\exp \{i(\omega_{nm} \pm \omega)\tau\} - 1]}{\hbar(\omega_{nm} \pm \omega)}. \quad (40)$$

Соответственно для вероятности перехода получим

$$w_{nm} = \frac{|W_{nm}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{\exp \{i(\omega_{nm} \pm \omega)\tau\} - 1}{\omega_{nm} \pm \omega} \right|^2 = 4 \frac{|W_{nm}|^2 \sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{nm} \pm \omega)\tau \right]}{\hbar^2 (\omega_{nm} \pm \omega)^2}. \quad (41)$$

Теперь рассмотрим случай, когда $\tau \rightarrow \infty$. С этой целью используем соотношение

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = \pi \delta(\alpha), \quad (42)$$

и получим, что вероятность перехода пропорциональна временам взаимодействия τ

$$w_{nm}(\tau) = \tau \pi \frac{|W_{nm}|^2}{\hbar^2} \delta \left[\frac{1}{2}(\omega_{nm} \pm \omega) \tau \right] = 2\tau \pi \frac{|W_{nm}|^2}{\hbar} \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega). \quad (43)$$

Рассмотрим только такие переходы, когда конечное состояние представляет непрерывный спектр E_ν (дискретная переменная n заменяется на непрерывно меняющийся параметр ν). Тогда имеет смысл говорить о переходе в единицу времени к состояниям в интервале от ν до $\nu + d\nu$.

Для того, чтобы вычислить скорость перехода (вероятность перехода в единицу времени), когда начальное или конечное состояние принадлежит непрерывному или почти непрерывному спектру, необходимо просуммировать по всем конечным состояниям и усреднить по начальным состояниям. Этим и оправдывается использование δ -функции в (43). Если обозначить плотность конечных состояний на единицу энергии $\rho(E_\nu)$, то полная вероятность в единицу времени будет

$$\begin{aligned} P_{\nu m} &= \int \frac{w_{\nu m}}{\tau} \rho(E_\nu) dE_\nu = 2\pi \int \frac{|W_{\nu m}|^2}{\hbar} \rho(E_\nu) \delta(E_\nu - E_m \pm \hbar\omega) dE_\nu = \\ &= 2\pi \frac{|W_{\nu m}|^2}{\hbar} \rho(E_m \mp \hbar\omega). \end{aligned} \quad (44)$$

где верхний знак соответствует излучению, а нижний — поглощению кванта энергии $\hbar\omega$.

Если конечное состояние характеризуется импульсом частицы ($\nu = p$), то

$$\rho(E_p) dE_p = d^3 p = pm dE_p d\Omega, \text{ где } p = \sqrt{2m^2 E_p}. \quad (45)$$

Подставляя (45) в (44) и интегрируя по dE_p получим

$$dP_{pm} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{pm}|^2 pm d\Omega. \quad (46)$$

Полученная величина dP_{pm} имеет смысл вероятности перехода в единицу времени из квантового состояния m в состояние с импульсом \vec{p} , модуль которого равен

$$p = \sqrt{2m^2(E_m \mp \hbar\omega)} \quad (47)$$

и направлен в элемент телесного угла $d\Omega$.