

Временная теория возмущений. Случай независимого от времени невозмущенного гамильтониана.

Рассмотрим вариант теории возмущений, полагая, что невозмущенный гамильтониан не зависит от времени, а возмущение зависит. Таким образом, возмущенный гамильтониан может быть разложен по степеням возмущения:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}(t) + \lambda^2 \hat{H}^{(2)}(t) + \dots$$

Используя формализм временной теории возмущений, аппроксимируем решение $\Psi(\mathbf{r}, t)$ временного уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi$$

В произвольный момент t функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ может быть разложена в полном базисе собственных функций $\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$ невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m b_m(t) \psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$$

Переобозначим коэффициенты разложения для упрощения дальнейших выкладок $b_m(t) = a_m(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t\right)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m a_m(t) \psi_m^{(0)}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t\right)$$

Подставляя данное разложение во временное уравнение Шредингера, получаем (используем бракет нотацию $\psi_m = |m^{(0)}\rangle$):

$$i\hbar \sum_m \frac{da_m(t)}{dt} |m^{(0)}\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t\right) = \sum_m a_m(t) \lambda \hat{V}(t) |m^{(0)}\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t\right)$$

Умножаем слева обе части на бра-вектор $\langle k^{(0)}|$ и используем ортонормированность собственных функций невозмущенного гамильтониана:

$$i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t\right) = \sum_m a_m(t) \lambda \langle k^{(0)}| \hat{V}(t) |m^{(0)}\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t\right)$$

При дальнейших преобразованиях будем использовать вариант теории возмущения первого порядка, возмущение будем считать линейным по параметру разложения λ : $\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}(t)$. Разрешаем уравнения относительно производных коэффициентов $a_k(t)$:

$$\frac{da_k(t)}{dt} = -\frac{i\lambda}{\hbar} \sum_m a_m(t) H_{mk}^{(1)}(t) \exp(i\omega_{mk}t),$$

где были введены обозначения резонансной частоты $\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)})$ и матричного элемента $H_{mk}^{(1)}(t) = \langle m^{(0)}| \hat{H}^{(1)} |k^{(0)}\rangle$.

Интегрируя дифференциальные уравнения, получаем

$$a_k(t) - a_k(0) = -\frac{i\lambda}{\hbar} \sum_m \int_0^t a_m(t') H_{mk}^{(1)}(t') \exp(i\omega_{mk}t') dt' \quad (1)$$

Разложим коэффициенты $a_k(t)$ в ряд по степеням параметра возмущения λ :

$$a_k(t) = a_k^{(0)}(t) + \lambda a_k^{(1)}(t) + \lambda^2 a_k^{(2)}(t) + \dots \quad (2)$$

Имеем ввиду, что параметр возмущения λ никак не связан со временем t . Считаем, что в момент времени t система не возмущена и мы все о ней знаем, для коэффициентов $a_k(t)$ это имеет следующее значение:

$$a_k(0) = a_k^{(0)}(0)$$

Дополнительно положим

$$a_m^{(0)}(0) = \delta_{mj}, \quad (3)$$

имея ввиду, что в момент времени $t = 0$ система находится исключительно в состоянии $|j^{(0)}\rangle$. Подставляя разложение (2) в уравнения (1), получим

$$\begin{aligned} a_k^{(0)}(t) - a_k^{(0)}(0) &= 0 \\ a_k^{(1)}(t) - a_k^{(1)}(0) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t a_m^{(0)}(t') H_{mk}^{(1)}(t') \exp(i\omega_{mk}t') dt' \\ a_k^{(2)}(t) - a_k^{(2)}(0) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t a_m^{(1)}(t') H_{mk}^{(1)}(t') \exp(i\omega_{mk}t') dt' \\ &\dots \end{aligned}$$

Полученные уравнения являются рекурсивными и позволяют найти значения коэффициентов более высокого порядка разложения $a_k^{(s+1)}(t)$ при наличии коэффициентов предыдущего уровня $a_k^{(s)}(t)$. Используя дополнительное предположение (3) о невозмущенном состоянии, преобразуем выражение для коэффициентов разложения первого порядка $a_k^{(1)}(t)$:

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t a_m^{(0)}(t') H_{mk}^{(1)}(t') \exp(i\omega_{mk}t') dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{jk}^{(1)}(t') \exp(i\omega_{jk}t') dt' \quad (4)$$

Вероятность найти систему в состоянии $|k^{(0)}\rangle$ в момент времени t определяется квадратом модуля коэффициента $a_k(t)$:

$$P_k(t) = |a_k(t)|^2 = |a_k^{(0)}(t) + \lambda a_k^{(1)}(t) + \lambda^2 a_k^{(2)}(t) + \dots|^2$$

Полагая $H_{jk}^{(1)}$ в (4) не зависящим от t :

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{H_{jk}^{(1)}}{\hbar} \frac{\exp(i\omega_{jk}t) - 1}{\omega_{jk}}, \quad k \neq j$$

Определим для этого случая вероятность нахождения частицы в состоянии $|k\rangle$ в момент времени t :

$$P_k = |a_k^{(1)}|^2 = |H_{jk}^{(1)}|^2 \frac{1}{\omega_{jk}^2 \hbar^2} |\exp(i\omega_{jk}t) - 1|^2$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \{\exp(i\omega_{jk}t)\} &= \cos(\omega_{jk}t) - 1 \\ \operatorname{Im} \{\exp(i\omega_{jk}t)\} &= \sin(\omega_{jk}t) \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad |\exp(i\omega_{jk}t) - 1|^2 = 2 - 2\cos(\omega_{jk}t) = 4\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)$$

$$P_k = 4|H_{jk}^{(1)}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)}{(\omega_{jk}\hbar)^2}$$

Функция $\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{jk}t)}{(\omega_{jk}\hbar)^2}$ от ω_{jk} – ядро Фейера (Fejer kernel) – представляет собой периодическую функцию с центральным пиком и осциллирующим “хвостом”, высота центрального пика растет как t^2 , а ширина уменьшается как $1/t$. Таким образом, наиболее вероятные переходы в состояния $|k\rangle$, которые лежат под центральным пиком:

$$|E_k - E_j| < \frac{2\pi\hbar}{t}$$

Дополнительно полагая, что состояния распределены непрерывным образом вокруг $|k\rangle$, определим вероятность перехода в некоторую группу состояний вокруг $|k\rangle$. Обозначим плотность состояния вокруг $|k\rangle$ за $\rho(E_k)$, будем считать $|H_{jk}^{(1)}|^2$ слабо зависящей от k (вынесем из под интеграла по E_k):

$$\begin{aligned} P_k &= \frac{1}{\hbar^2} |H_{jk}^{(1)}|^2 \int^* \rho(E_k) \left(\frac{\sin(\omega_{jk}t/2)}{\omega_{jk}/2} \right)^2 dE_k \approx \frac{1}{\hbar^2} |H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin(\omega_{jk}t/2)}{\omega_{jk}/2} \right)^2 dE_k = \\ &= \frac{t^2}{\hbar} |H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin(\omega_{jk}t/2)}{\omega_{jk}t/2} \right) d\omega_{jk} = \left[x = \frac{\omega_{jk}t}{2} \right] = \frac{2t}{\hbar} |H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} |H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k), \end{aligned}$$

где $*$ в первом интеграле означает интегрирование по близким к E_k энергиям (при больших t центральный пик ядра Фейера сужается и его интеграл становится практически равен интегралу от $-\infty$ до $+\infty$). Полученное выражение известно как *Золотое правило Ферми*.

Поглощение излучения молекулярной системой

Рассмотрим систему N взаимодействующих молекул в квантовом состоянии $|j\rangle$. Обозначим гамильтониан системы частицы \hat{H}_0 . Пусть система подвергается воздействию электрического поля частоты ω , которое вызывает переход в рассматриваемой системе в состояние $|k\rangle$, если частота (близка?) к $(E_k - E_j)/\hbar$.

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \boldsymbol{\epsilon} \cos \omega t = \frac{E_0 \boldsymbol{\epsilon}}{2} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)),$$

где E_0 – амплитуда волны, $\boldsymbol{\epsilon}$ – единичный вектор вдоль направления распространения волны. Будем считать, что длина волны рассматриваемого поля λ много больше размеров молекул, с которыми оно взаимодействует, поэтому в локальной окрестности молекул поле можно считать однородным (и рассматривать лишь его изменение во времени, но не в пространстве).

Энергия взаимодействия молекулярной системы с электрическим полем в дипольном приближении равна

$$\lambda V(t) = -E_0 (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) \cos \omega t = -\frac{E_0}{2} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)).$$

Запишем матричный элемент H_{jk} и используем его для нахождения коэффициента $a_k^{(1)}$:

$$\begin{aligned}
H_{jk}^{(1)} &= -\frac{E_0}{2} \langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \left[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \right] \\
i\hbar \frac{da_k^{(1)}}{dt} &= H_{jk}^{(1)} \exp(i\omega_{jk}t) = -\frac{E_0}{2} \langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \left[\exp(i(\omega_{jk} + \omega)t) + \exp(i(\omega_{jk} - \omega)t) \right] \\
a_k^{(1)} &= -\frac{E_0}{2\hbar} \langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \left[\frac{\exp(i(\omega_{jk} + \omega)t) - 1}{(\omega_{jk} + \omega)} + \frac{\exp(i(\omega_{jk} - \omega)t) - 1}{(\omega_{jk} - \omega)} \right] \\
|a_k^{(1)}|^2 &= \frac{E_0^2}{4\hbar^2} |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \left[\frac{|\exp(i(\omega_{jk} + \omega)t) - 1|^2}{(\omega_{jk} + \omega)^2} + \frac{|\exp(i(\omega_{jk} - \omega)t) - 1|^2}{(\omega_{jk} - \omega)^2} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{|\exp(i(\omega_{jk} + \omega)t) - 1| |\exp(i(\omega_{jk} - \omega)t) - 1|}{(\omega_{jk} + \omega)(\omega_{jk} - \omega)} \right] = \\
&= \frac{E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} + \omega)t\right)}{(\omega_{jk} + \omega)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} - \omega)t\right)}{(\omega_{jk} - \omega)^2} + \frac{8 \cos(\omega t) \sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} + \omega)t\right) \sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} - \omega)t\right)}{(\omega_{jk} + \omega)(\omega_{jk} - \omega)} \right] \\
P_{j \rightarrow k} &= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \left[\delta(\omega_{jk} - \omega) + \delta(\omega_{jk} + \omega) \right] \quad (5)
\end{aligned}$$

(Вот не могу понять откуда взялся $8 \cos(\omega t)$ в предпоследней строчке, мне кажется, что там должно быть просто произведение синусов. И, что более важно, не понимаю последний переход к дельта-функциям. Здесь же должно быть что-то сильно похожее на прием, примененный на предыдущей странице, где рассматривается непрерывный спектр в окрестности уровня $|k\rangle$. Но это приводит к появлению плотности уровней $\rho(E_k)$, ее здесь нет. И непонятно куда делось последнее слагаемое в скобке.)

Спектральная функция и автокорреляция дипольного момента

Используя выражение (5) получим скорость излучения энергии системой (скорость потому что вероятность $P_{j \rightarrow k}$ в выражении (5) нормирована на единицу времени). Умножая вероятность $P_{j \rightarrow k}$ на $\hbar\omega_{jk}$, получаем скорость излучения энергии системы в переходах $j \rightarrow k$; просуммировав по всем состояниям $|k\rangle$, получаем скорость излучения с уровня $|j\rangle$. И, наконец, просуммировав по начальным состояниям $|j\rangle$ с соответствующими весами ρ_j – вероятностью нахождения системы в состоянии $|j\rangle$ – получим скорость излучения энергии системой:

$$-\dot{E}_{rad} = \sum_j \sum_k \rho_j \hbar\omega_{jk} P_{j \rightarrow k} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk} \rho_j |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \left[\delta(\omega_{jk} - \omega) + \delta(\omega_{jk} + \omega) \right] \quad (6)$$

Раскрыв скобку в последнем выражении, отдельно рассмотрим вторую сумму (первая замена возможна, поскольку оба суммирования производятся по всем квантовым состояниям системы):

$$\begin{aligned}
\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk} \rho_j |\langle j | \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} + \omega) &= [j \leftrightarrow k] = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{kj} \rho_k |\langle k | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle|^2 \delta(\omega_{kj} + \omega) = \\
&= [\omega_{kj} = -\omega_{jk}, \delta(\omega - \omega_{jk}) = \delta(\omega_{jk} - \omega)] = -\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk} \rho_k |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega)
\end{aligned}$$

Подставляя полученный результат в (6), получаем:

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} (\rho_j - \rho_k) |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega)$$

Применим Больцмановскую статистику предполагая, что система изначально находится в состоянии теплового равновесия:

$$\rho_k = \rho_j \exp(-\beta \hbar \omega_{jk})$$

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \rho_j (1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{jk})) |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega) = \quad (7)$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} (1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \omega \sum_{j,k} \rho_j |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega) \quad (8)$$

Переход от (7) к (8) обосновывается тем, что дельта-функционал $\delta(\omega_{jk} - \omega)$ отсекает все значения ω кроме ω_{jk} .

Вектор Пойнтинга определяет поток энергии, переносимый волной (S – модуль вектора Пойнтинга):

$$S = \frac{c}{8\pi} n E_0^2,$$

где n – показатель преломления среды. Показатель поглощения среды $\alpha(\omega)$ определим как коэффициент, связывающий энергию, поглощенную средой, с энергией, переносимой полем:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega (1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \sum_{j,k} \rho_j |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega)$$

“Удобно определить“ (? , McQuarrie) спектральную функцию (absorption lineshape) $J(\omega)$ следующим образом

$$J(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2 \omega (1 - \exp(-\beta \hbar \omega))} = 3 \sum_{j,k} \rho_j |\langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega) \quad (9)$$

В дальнейшем рассуждении применяется представление Гейзенберга квантовой механики, в котором эволюция системы описывается операторами, а не состояниями, которые остаются постоянными. Эволюция оператора описывается оператором эволюции $U(t)$ следующим образом:

$$A(t) = U^*(t) A(0) U(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) A(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right)$$

В выражении (9) подставим дельта-функционал как преобразование Фурье экспоненты:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) dt$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_{j,k} \rho_j \langle j | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \langle k | \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} - \omega\right) dt$$

Соберем под интегралом Гейзенберговское представление оператора дипольного момента:

$$\begin{aligned}
& \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_j t\right)|j\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|j\rangle, \quad \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_k t\right)\langle k| = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)\langle k| \\
& \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_k - E_j)t\right)\langle k|\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}|j\rangle = \langle k|\boldsymbol{\varepsilon} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)\mathbf{M} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|j\rangle = \langle k|\mathbf{M}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}|j\rangle \langle j| \\
& J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j,k} \rho_j \langle j|\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}|k\rangle \langle k|\mathbf{M}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}|j\rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (10)
\end{aligned}$$

Заметим, что в подынтегральном выражении сумма по k дает единичный проектор:

$$\begin{aligned}
& \sum_k |k\rangle \langle k| = 1 \\
& J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_j \rho_j \langle j|\mathbf{M}(0) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}|j\rangle \exp(-i\omega t) dt
\end{aligned}$$

Сумма в подынтегральном выражении является средним по ансамблю среднего значения оператора $\mathbf{M}(0) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$, далее будем обозначать его $\langle \mathbf{M}(0) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{M}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \rangle$. Считая среду изотропной, опустим единичные векторы $\boldsymbol{\varepsilon}$.

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt$$