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:

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

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 $a_k(t)$:

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

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

Интегрируя дифференциальные уравнения, получаем

$$a_k(t) - a_k(0) = -\frac{i\lambda}{\hbar} \sum_m \int\limits_0^t a_m(t') H_{mk}^{(1)}(t') \exp\left(i\omega_{mk} t'\right) dt' \qquad (1)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\dots$$

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 $a_k^{(1)}(t)$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Функция $\dfrac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)}{(\omega_{jk}\hbar)^2}$ 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 $|H^{(1)}_{jk}|^2$ слабо зависящей от k (вынесем из под интеграла по E_k):

$$P_k = \frac{1}{\hbar^2}|H^{(1)}_{jk}|^2 \int^{*} \rho(E_k)\left(\frac{\sin\left(\omega_{jk}t/2\right)}{\omega_{jk}/2}\right)^2 dE_k \approx \frac{1}{\hbar^2}|H^{(1)}_{jk}|^2\rho(E_k)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\sin(\omega_{jk}t/2)}{\omega_{jk}/2}\right)^2 dE_k =$$

$$= \frac{t^2}{\hbar}|H^{(1)}_{jk}|^2\rho(E_k)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\sin\left(\omega_{jk}\,t/2\right)}{\omega_{jk}\,t/2}\right) d\omega_{jk} = \left[x = \frac{\omega_{jk}t}{2}\right] = \frac{2t}{\hbar}|H^{(1)}_{jk}|^2\rho(E_k)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx =$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar}|H^{(1)}_{jk}|^2\rho(E_k),$$

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 $\left(E_k - E_j\right)/\hbar$.

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

где E_0 – амплитуда волны, $\boldsymbol{\varepsilon}$ – 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

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

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

$$H_{jk}^{(1)} = -\frac{E_0}{2} \langle j|\, \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\, |k\rangle \Big[\exp\left(i\omega t\right) + \exp\left(-i\omega t\right)\Big]$$

$$i\hbar\frac{da_k^{(1)}}{dt} = H_{jk}^{(1)} \exp\left(i\omega_{jk}t\right) = -\frac{E_0}{2} \langle j|\, \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\, |k\rangle \Big[\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right) + \exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)\Big]$$

$$a_k^{(1)} = -\frac{E_0}{2\hbar} \langle j|\, \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\, |k\rangle \left[\frac{\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)-1}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)} + \frac{\exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)-1}{\left(\omega_{jk}-\omega\right)}\right]$$

$$|a_k^{(1)}|^2 = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} \,|\, \langle j|\, \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\, |k\rangle \,|^2 \left[\frac{|\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)-1|^2}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)} + \frac{|\exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)-1|^2}{\left(\omega_{jk}-\omega\right)} + \right.$$

$$\left. + \frac{|\exp\left(i\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)-1||\exp\left(i\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)-1|}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)\left(\omega_{jk}-\omega\right)}\right] =$$

$$= \frac{E_0^2}{\hbar^2}\left[\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)}{\left(\omega_{jk}-\omega\right)^2} + \frac{8\cos\left(\omega t\right)\sin\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}+\omega\right)t\right)\sin\left(\frac{1}{2}\left(\omega_{jk}-\omega\right)t\right)}{\left(\omega_{jk}+\omega\right)\left(\omega_{jk}-\omega\right)}\right]$$

$$P_{j\to k} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} \,|\, \langle j|\, \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\, |k\rangle \,|^2 \Big[\delta(\omega_{jk}-\omega) + \delta(\omega_{jk}+\omega)\Big]$$

(Вот не могу понять откуда взялся $8\cos\left(\omega t\right)$ 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.)