

Лекция 9. Молекулы во внешнем электромагнитном поле

0.1 Временное уравнение Шрёдингера для состояний системы во внешнем электромагнитном поле

Пусть \hat{H}_0 — гамильтониан свободной частицы. При обсуждении гамильтониана молекулы во внешнем электромагнитном поле необходимо добавить к гамильтониану свободной частицы гамильтониан внешнего поля \hat{H}_f и гамильтониан взаимодействия поля с молекулами \hat{H}_{mf} .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_f + \hat{H}_{mf} = \hat{H}_{(0)} + \hat{H}' \quad (1)$$

Заметим, что электромагнитное поле в общем случае может меняться со временем, а значит, для решения задачи с таким гамильтонианом нужно воспользоваться временным уравнением Шрёдингера.

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \hat{H} \tilde{\Psi} \quad (2)$$

Для свободной частицы временное уравнение Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (3)$$

Учитывая, что оператор Гамильтона не зависит в явном виде от времени, решение уравнения можно искать в виде произведения двух волновых функций, одна из которых зависит только от координат частиц молекулярной системы, а вторая зависит только от времени:

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) f_k(t) \quad (4)$$

Тогда методом разделения переменных временное уравнение Шрёдингера можно свести к системе двух уравнений:

$$\begin{cases} \hat{H}_{(0)} \Psi_k^{(0)} = E_k \Psi_k^{(0)} \\ i\hbar \frac{\partial f_k}{\partial t} = E_k f_k \end{cases} \quad (5)$$

Решение второго уравнения — экспоненциальная функция от времени. Тогда решение временного уравнения Шрёдингера можно записать как:

$$\tilde{\Psi}_k^{(0)} = \Psi_k^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (6)$$

Теория возмущений

Для упрощения задачи предположим, что в начальный момент времени система представлена одним состоянием $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$. После выключения внешнего воздействия (рис. 9) молекула может оказаться в состоянии, которое можно записать как линейную комбинацию возможных исходных состояний:

$$\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (7)$$

Вероятность перехода системы из состояния $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$ в состояние $\tilde{\Psi}_k^{(0)}$ определяется квадратом коэффициента c_{nk} :

$$W_{nk} = |c_{nk}|^2 \quad (8)$$

Подставим линейную комбинацию в уравнение (3):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) = \hat{H} \left(\sum_k c_{nk} \tilde{\Psi}_k^{(0)} \right) \quad (9)$$

После дифференцирования и подстановки гамильтониана из уравнения (1) получаем:

$$\sum_k c_{nk} i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}_k^{(0)}}{\partial t} + \sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \tilde{\Psi}_k^{(0)} = \sum_k c_{nk} \hat{H}_0 \tilde{\Psi}_k^{(0)} + \sum_k c_{nk} \hat{H}' \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (10)$$

Первые слагаемые в левой и правой частях согласно уравнению (3) равны, поэтому:

$$\sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \tilde{\Psi}_k^{(0)} = \sum_k c_{nk} \hat{H}' \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (11)$$

Развитие теории возмущений

Домножим уравнение (11) на функцию $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$, собственную для оператора $\hat{H}_{(0)}$, и проинтегрируем по всему конфигурационному пространству:

$$\sum_k i\hbar \frac{\partial c_{nk}}{\partial t} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle = \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (12)$$

Учитывая ортогональность и ортонормированность базиса, получим:

$$i\hbar \frac{\partial c_{nm}}{\partial t} = \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (13)$$

Перепишем это дифференциальное уравнение в интегральном виде:

$$c_{nm}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (14)$$

Приближенное решение

Полученное уравнение (система уравнений) достаточно сложное. Вводят следующее приближение: в момент отключения внешнего поля система выбирает одно состояние, либо исходное, либо какое-то другое с вероятностью, равным поправке в теории возмущений. Решение ищут в виде:

$$\tilde{\Psi}_n = \tilde{\Psi}_n^{(0)} + \Delta; \quad \Delta = \sum_{k \neq n} c_{nk}(t) \tilde{\Psi}_k^{(0)} \quad (15)$$

Тогда уравнение (13) можно переписать в виде:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)} + \dots) = \sum_k (\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)} + c_{nk}^{(2)} + \dots) \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (16)$$

Теория возмущений первого порядка

В первом порядке теории возмущений оставляем только первые слагаемые:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(1)} = \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle \quad (17)$$

$$c_{nm}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_n^{(0)} \rangle dt \quad (18)$$

Теория возмущений второго порядка

Во втором порядке теории возмущений учитываем следующие слагаемые:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{nm}^{(2)} = \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle \quad (19)$$

$$c_{nm}^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau \sum_k c_{nk}^{(1)} \langle \tilde{\Psi}_m^{(0)} | \hat{H}' | \tilde{\Psi}_k^{(0)} \rangle dt \quad (20)$$

Физическая интерпретация

Физический смысл выражения (18): если оператор \hat{H}' переводит функцию из состояния $\tilde{\Psi}_n^{(0)}$ в состояние $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$, интеграл не равен нулю и получается ненулевой коэффициент вероятности. Такие переходы называются:

- одноквантовые процессы (поглощение и испускание)
- двухквантовые процессы (стоксово рассеяние, антистоксово рассеяние, релеевское рассеяние)

Физический смысл выражения (20) — вероятность двух переходов: сначала в *виртуальное состояние* $\tilde{\Psi}_k^{(0)}$, затем в состояние $\tilde{\Psi}_m^{(0)}$.

Рис. 1: Одно- и двухквантовые процессы