

т. е.

$$c_k(0) = \delta_{kn}. \quad (55,7)$$

Начиная с момента времени $t = 0$, система подвергается действию малого возмущения. Будем предполагать, что вследствие слабости возмущения волновая функция $\psi_n^{(0)}$ начального состояния мало меняется с течением времени. Соответственно, коэффициенты $c_k(t)$ в момент времени $t > 0$ ищем в виде

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + c_k^{(1)}(t) + c_k^{(2)}(t) + \dots, \quad (55,8)$$

где

$$c_k^{(0)}(t) = c_k(0) = \delta_{nk}.$$

Поправка $c_k^{(1)}(t)$ имеет тот же порядок малости, что и возмущение, $c_k^{(2)}(t)$ — квадратична по возмущению и т. д. Подставляя разложение (55,8) в уравнение (55,5), находим

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \sum_k H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(0)} = H'_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \quad (55,9)$$

При этом опущены все члены второго и более высокого порядка малости по возмущению. Интегрируя (55,9), получаем

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{mn} e^{i\omega_{mn}t} dt. \quad (55,10)$$

Аналогичным образом можно найти поправки к $c_m^{(0)}$ второго и более высокого порядка малости. Например, для поправки второго порядка $c_m^{(2)}$ без труда получается выражение

$$c_m^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t H'_{mk} e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(1)} dt. \quad (55,11)$$

Если возмущение достаточно мало, то в разложении можно ограничиться малым числом членов. Таким образом, волновая функция в любой момент времени $t > 0$ может быть найдена, в принципе, с желаемой степенью точности.

§ 56. Переход системы в новые состояния под влиянием возмущений

Мы выяснили, что, если на систему, находившуюся при $t \leq 0$ в определенном энергетическом состоянии и описывавшуюся волновой функцией $\psi_n^{(0)}$, действует возмущение $\hat{H}'(t)$, то при $t > 0$ система оказывается в новом состоянии с волновой функ-

ций (55,3). Это означает, что при $t > 0$ система может быть найдена в любом из ее возможных стационарных квантовых состояний; вероятность найти систему в некотором квантовом состоянии m определяется согласно общим правилам квантовой механики значением величины $|c_m|^2$. Так как в начальный момент $t = 0$ система находилась в n -м стационарном состоянии, то, следовательно, $|c_m(t)|^2$ определяет вероятность перехода системы из n -го состояния в m -е за время t , $W_{mn}(t) = |c_m(t)|^2 \equiv \equiv |c_{mn}(t)|^2$. Здесь вторым индексом мы отметили начальное состояние системы.

Итак, возмущение оказывается причиной, вызывающей переход системы из одного квантового состояния в другое. Характерной особенностью этого процесса, не имеющей аналогии в классической физике, является то, что данное возмущение вызывает переход системы из стационарного состояния с определенной энергией в новое состояние, в котором энергия не имеет какого-либо определенного значения. Часто это понимают так, что под действием возмущения система скачком переходит в одно из возможных энергетических состояний. В каком именно состоянии окажется система — дело случая. Однако такая трактовка ошибочна и противоречит физическим основам квантовой механики. В действительности конечное состояние описывается волновой функцией ψ и является поэтому определенным (в квантовомеханическом смысле) состоянием.

Переход из начального в конечное состояние не совершается скачком, а разыгрывается во времени. Действительно, как мы увидим ниже, вероятность перехода определяется характером возмущения и его зависимостью от времени.

Наибольший интерес представляют переходы из дискретного в непрерывный спектр, именно такие переходы мы и будем рассматривать в дальнейшем.

Для нахождения вероятности перехода необходимо, очевидно, знать зависимость матричного элемента оператора возмущения $\hat{H}'_{\nu n}$ от времени. Здесь индексом ν мы характеризуем состояние в непрерывном спектре.

Рассмотрим прежде всего важный случай, когда оператор возмущения является гармонической функцией времени. При этом матричный элемент оператора возмущения (взятый по невозмущенным волновым функциям не зависящим от времени) также является гармонической функцией времени, т. е.

$$H'_{\nu n}(t) = H'_{\nu n}(0) \cos \omega t. \quad (56,1)$$

Будем считать, что частота ω удовлетворяет соотношению

$$\hbar\omega > E_0 - E_n^{(0)},$$

где через E_0 обозначено то значение энергии системы, с которого начинается непрерывный спектр. Подставляя выражение (56,1) в (55,10), находим:

$$c_{\nu n}^{(1)} = -\frac{1}{2\hbar} H'_{\nu n}(0) \left[\frac{e^{i(\omega_{\nu n} + \omega)t} - 1}{\omega_{\nu n} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{\nu n} - \omega)t} - 1}{\omega_{\nu n} - \omega} \right]. \quad (56,2)$$

Здесь вторым индексом у $c_{\nu n}^{(1)}$ мы отмечаем начальное состояние системы. Так как непрерывный спектр лежит в области больших энергий, чем дискретный, то $\omega_{\nu n} > 0$. Из структуры выражения (56,2) следует, что при $\omega_{\nu n} \approx \omega$ знаменатель одного из слагаемых близок к нулю. Переходы в состояния, для которых выполняется условие $\omega_{\nu n} \approx \omega$, осуществляются с наибольшей вероятностью. Именно, из дальнейшего будет видно, что вероятность перехода в такие состояния линейно растет со временем. Опуская поэтому в формуле (56,2) второе слагаемое, имеем

$$c_{\nu n}^{(1)} = -\frac{1}{2\hbar} H'_{\nu n}(0) \frac{e^{i(\omega_{\nu n} - \omega)t} - 1}{\omega_{\nu n} - \omega}. \quad (56,3)$$

Соответственно для квадрата модуля $|c_{\nu n}^{(1)}|^2$ получаем

$$|c_{\nu n}^{(1)}|^2 = \frac{1}{4\hbar^2} |H'_{\nu n}(0)|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{\nu n} - \omega)t}{\frac{1}{4}(\omega_{\nu n} - \omega)^2} = \frac{\pi |H'_{\nu n}(0)|^2}{4\hbar^2} t f(\alpha, t), \quad (56,4)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2}(\omega_{\nu n} - \omega) \quad \text{и} \quad f(\alpha, t) = \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha^2 t}.$$

Обычно на практике представляет интерес знание величины $|c_{\nu n}^{(1)}|^2$ при больших значениях времени t (напоминаем, что момент включения возмущения принят за начало отсчета времени $t = 0$). Поэтому необходимо рассмотреть поведение функции $f(\alpha, t)$, когда $t \rightarrow \infty$. Легко видеть, что при $\alpha \neq 0$ и $t \rightarrow \infty$, $f(\alpha, t) \rightarrow 0$. При $\alpha = 0$ $f(0, t) = \frac{t}{\pi}$ и неограниченно возрастает с ростом t . Наконец, интегрируя $f(\alpha, t)$ по всем значениям α , находим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha^2 t} d\alpha = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = 1. \quad (56,5)$$

Сравнивая указанные свойства функции $f(\alpha, t)$ со свойствами δ -функции, мы убеждаемся в их тождественности (см. приложение III). Таким образом, $\lim_{t \rightarrow \infty} f(\alpha, t)$ есть один из возможных

конкретных видов δ -функции и мы можем написать:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha t} = \delta(\alpha) = \delta\left(\frac{\omega_{\nu n} - \omega}{2}\right).$$

Подставляя это выражение в формулу (56,4) и пользуясь известными свойствами δ -функции (см. приложение III), получаем:

$$|c_{\nu n}^{(1)}|^2 = \frac{\pi}{4\hbar^2} |H'_{\nu n}(0)|^2 t \delta\left(\frac{\omega_{\nu n} - \omega}{2}\right) = \frac{\pi}{2\hbar} |H'_{\nu n}(0)|^2 t \delta(E_{\nu} - E_n^{(0)} - \hbar\omega). \quad (56,6)$$

Формулы (56,4) и (56,6) будут справедливы при условии, что вероятность перехода из данного n -го состояния в любое ν -е состояние мала, т. е.

$$\int |c_{\nu n}^{(1)}|^2 d\nu \ll 1.$$

Лишь при этом выполняется исходное предположение о малости изменения волновой функции начального состояния. Так как вероятность перехода линейно растет со временем, то для применимости теории возмущений необходимо, чтобы время действия возмущения t не было бы слишком большим. Поэтому выясним, какие заключения можно сделать о вероятности перехода за конечный интервал времени t . Для этого исследуем формулу (56,4), не переходя к пределу $t \rightarrow \infty$, т. е. рассмотрим поведение функции $f(\alpha, t)$. График этой функции, зависящей от времени t , как от параметра, представлен на рис. 16.

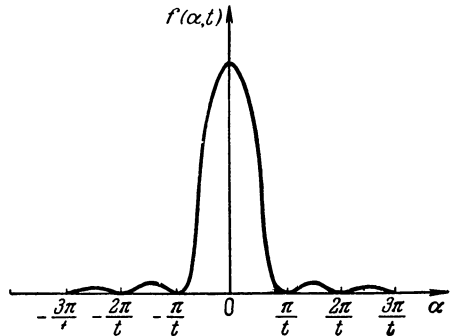


Рис. 16.

Из вида функции $f(\alpha, t)$ следует, что в основном осуществляются переходы в такие состояния, для которых величина α лежит в пределах главного максимума, т. е. $\Delta\alpha \sim \frac{1}{t}$. Разброс значений параметра α определяет разброс значений энергии конечного состояния системы

$$\Delta E_{\nu} \sim \hbar \Delta\alpha \sim \frac{\hbar}{t}. \quad (56,7)$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что за время t система под влиянием возмущения (56,1) может переходить в состояния с энергией $E_{\nu} = E_n^{(0)} + \hbar\omega + \Delta E_{\nu}$, где $\Delta E_{\nu} \sim \frac{\hbar}{t}$.

Неопределенность энергии конечного состояния $\Delta E_\nu \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Отметим, что именно такую величину неопределенности энергии конечного состояния $\Delta E_\nu \sim \frac{\hbar}{t}$ и следовало ожидать, исходя из соотношения неопределенности для времени и энергии (см. § 34).

Из требования малости неопределенности энергии конечного состояния ΔE_ν по сравнению с энергией $\hbar\omega$ вытекает неравенство

$$t \gg \frac{1}{\omega}.$$

Следовательно, $\Delta E_\nu \ll \hbar\omega$, если время действия возмущения велико по сравнению с периодом возмущения.

Переход к δ -функции в формуле (56,6) означает, что время t может быть достаточно большим, так что неопределенностью энергии конечного состояния можно пренебречь, и тем не менее условие применимости теории возмущений еще выполняется.

Формула (56,6), содержащая δ -функцию, имеет смысл, конечно, лишь потому, что в дальнейшем имеется в виду интегрирование по аргументу δ -функции.

Заметим, что условия применимости теории возмущений нарушаются при рассмотрении переходов в дискретном спектре в так называемом резонансном случае, т. е. когда $|\omega_{Rn}| \approx \omega$. При этих условиях поправки к волновой функции $\psi_n^{(0)}$ становятся большими и задача должна решаться точно¹⁾.

Вероятность перехода из квантового состояния с энергией $E_n^{(0)}$ в состояние непрерывного спектра в интервале $d\nu$, отнесенная к единице времени, определяется формулой

$$dW_{\nu n} = \frac{1}{t} |c_{\nu n}^{(1)}|^2 d\nu = \frac{\pi}{2\hbar} |H'_{\nu n}(0)|^2 \delta(E_\nu - E_n^{(0)} - \hbar\omega) d\nu. \quad (56,8)$$

При этом волновые функции сплошного спектра должны быть нормированы на δ -функцию в ν -пространстве. Формула (56,8) показывает, что под влиянием возмущения, гармонически зависящего от времени, система может совершать переходы только в состояния с энергией

$$E_\nu = E_n^{(0)} + \hbar\omega.$$

Вероятность перехода определяется квадратом матричного элемента оператора возмущения и зависит, разумеется, от выбора величин, характеризующих состояние непрерывного спектра. Часто в качестве одного из параметров, характеризующих состояние в непрерывном спектре, выбирают энергию

¹⁾ См. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 173.

частицы. Тогда, интегрируя по остальным параметрам, имеем

$$dW_{En} = \frac{\pi}{2\hbar} |H'_{En}(0)|^2 \rho(E) \delta(E - E_n^{(0)} - \hbar\omega) dE, \quad (56,9)$$

где $\rho(E)dE$ — число состояний с энергией в интервале от E до $E + dE$ и введено обозначение

$$dE \int |H'_{vn}|^2 \frac{dv}{dE} = |H'_{En}|^2 \rho(E) dE.$$

Интегрируя по энергии, находим полную вероятность перехода в единицу времени из состояния с энергией $E_n^{(0)}$ в состояние непрерывного спектра под влиянием гармонического возмущения:

$$W = \frac{\pi}{2\hbar} |H'_{En}(0)|^2 \rho(E), \quad (56,10)$$

где

$$E = E_n^{(0)} + \hbar\omega.$$

Заметим, что если бы мы в отличие от (56,1) матричный элемент возмущения обозначили, введя экспоненциальные функции, как

$$H'_{vn}(t) = H'_{vn}(0)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}),$$

то числовой коэффициент в формулах (56,8) — (56,10) изменился бы, очевидно, в четыре раза. Например, формула (56,8) переписется при этом в виде

$$dW_{vn} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{vn}(0)|^2 \delta(E_v - E_n^{(0)} - \hbar\omega) dv \quad (56,8')$$

и аналогично изменятся формулы (56,9) и (56,10).

Другим важным частным случаем является переход, вызываемый возмущением, не зависящим от времени. Выражение для вероятности перехода можно получить из формулы (56,8), полагая в ней частоту $\omega = 0$ и удваивая матричный элемент возмущения. Последнее обстоятельство связано с тем, что при переходе от (56,2) к (56,3) был опущен член, который при $\omega = 0$ совпадает с оставленным. Для вероятности перехода имеем

$$dW_{v_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{v_0}|^2 \delta(E_v - E_{v_0}) dv. \quad (56,11)$$

Возмущение, не зависящее от времени может вызывать переходы только в состояние с той же энергией. Иными словами, оно может вызывать переходы лишь между вырожденными состояниями. Мы обозначили здесь начальное состояние индексом v_0 , так как при действии постоянного возмущения основной интерес представляют переходы в непрерывном спектре. Конечно, все приведенные выше рассуждения, связанные с переходом к δ -функции, сохраняются и в данном случае.

Интегрируя (56,11) по энергиям конечных состояний, можем записать вероятность перехода в другой форме:

$$dW_{\nu_0} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |H'_{\nu\nu_0}|^2 \frac{d\nu}{dE} \delta(E - E_{\nu_0}) dE = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{\nu\nu_0}|^2 \frac{d\nu}{dE}. \quad (56,12)$$

Полную вероятность перехода запишем, аналогично (56,10), в виде

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{E\nu_0}|^2 \rho(E), \quad (56,13)$$

где

$$E = E_{\nu_0}.$$

Пусть, например, конечное состояние характеризуется заданием импульса частицы, так что

$$d\nu = dp_x dp_y dp_z = p^2 dp d\Omega = pm dE d\Omega,$$

где $E = \frac{p^2}{2m}$ — энергия конечного состояния частицы и $d\Omega$ — элемент телесного угла.

Формула (56,12) переписется в данном случае в виде

$$dW_{p\nu_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{p\nu_0}|^2 mp d\Omega, \quad \text{где } p = \sqrt{2mE_{\nu_0}}. \quad (56,14)$$

Здесь волновые функции конечного состояния должны быть нормированы на δ -функцию в импульсном пространстве.

При другом способе нормировки этих функций, например нормировке в «ящике» [см. (26,16), (26,17)] интервал конечных состояний $d\nu'$ будет иметь вид

$$d\nu' = dn_x dn_y dn_z = \frac{dp_x dp_y dp_z V}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (56,15)$$

Выражение для вероятности перехода (56,14) при этом, конечно, не изменится. Заметим, наконец, что выражения (56,11) — (56,14) зависят от способа нормировки волновой функции начального состояния, также принадлежащего непрерывному спектру.

Очень часто матричный элемент оператора возмущения оказывается равным нулю. В этом случае вероятность перехода обращается в нуль. Это значит, что соответствующий переход невозможен в первом приближении теории возмущений. В следующем приближении вероятность соответствующего перехода может оказаться отличной от нуля.

Найдем для этого случая вероятность перехода, вызываемого возмущением, не зависящим от времени, во втором приближении теории возмущений.

Формула (55,11) дает

$$c_v^{(2)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t H'_{vk} c_k^{(1)}(t) e^{i\omega_{vk}t} dt. \quad (56,16)$$

Входящая сюда сумма (по сплошному спектру — интеграл) берется по промежуточным или, как их иногда называют, виртуальным состояниям, так что сам переход можно трактовать как переход через промежуточные состояния. Необходимо подчеркнуть, что переход системы через промежуточные состояния не является реальным физическим процессом, а служит лишь для трактовки полученных формул. Поэтому, например, при переходах в виртуальные состояния энергия системы не обязана сохраняться. Подставляя в (56,16) выражение для $c_k^{(1)}$ из (56,2) ($\omega = 0$) и интегрируя, получаем

$$c_v^{(2)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k H'_{vk} H'_{kv_0} \left[\frac{e^{i\omega_{vv_0}t} - 1}{\omega_{kv_0} \omega_{vv_0}} - \frac{e^{i\omega_{vk}t} - 1}{\omega_{kv_0} \omega_{vk}} \right]. \quad (56,17)$$

Поскольку по предположению переходы в первом приближении теории возмущения отсутствуют, матричный элемент оператора возмущения $H'_{kv_0} = 0$ для переходов, происходящих с сохранением энергии $\omega_{kv_0} = 0$. В соответствии с этим те промежуточные состояния, для которых $\omega_{kv_0} = 0$, не вносят вклада в амплитуду (56,17). Для переходов, происходящих с сохранением энергии¹⁾ ($\omega_{vv_0} = 0$), второе слагаемое в квадратных скобках формулы (56,17) не существенно. Действительно, оно могло бы дать заметный вклад лишь при $\omega_{vk} = 0$. Но $\omega_{vv_0} = \omega_{vk} + \omega_{kv_0}$ и при $\omega_{vv_0} = 0$ и $\omega_{vk} = 0$ получаем, что и ω_{kv_0} обратится в нуль. Для таких переходов $H'_{kv_0} = 0$ и, следовательно, их можно не учитывать. Исходя из этого, мы можем переписать (56,17) как

$$c_v^{(2)} = -\frac{1}{\hbar} \Lambda_{vv_0} \frac{e^{i\omega_{vv_0}t} - 1}{\omega_{vv_0}}, \quad (56,18)$$

где

$$\Lambda_{vv_0} = \sum_k \frac{H'_{vk} H'_{kv_0}}{E_{v_0} - E_k} \quad (56,19)$$

(по сплошному спектру имеется в виду интегрирование).

¹⁾ Возможность переходов с несохранением энергии связана с предположением о внезапности включения возмущения, см. (56,1). Более подробное обсуждение этого вопроса см., например, в книге Л. Шиффа, Квантовая механика, ИЛ, 1957, стр. 234, 251.

Мы видим, что при записи в форме (56,18) выражение для амплитуды $c_v^{(2)}$ совпадает с (56,2) ($\omega = 0$). Поэтому полученные результаты, в частности формула для вероятности перехода (56,8), сохраняются с условием, что мы должны заменить матричный элемент H'_{vv_0} на матричный элемент Λ_{vv_0} .

§ 57. Адиабатическая теория возмущений

В некоторых случаях возмущение, действующее на квантовую систему, связано с медленным, адиабатическим изменением параметров, от которых зависит состояние системы.

В случае адиабатического изменения некоторых параметров, характеризующих систему, оказывается возможным развить специальный приближенный метод расчета, именуемый адиабатической теорией возмущений. Нам придется встретиться с этим методом в дальнейшем при изучении свойств молекул и твердого тела. В таких системах имеются два сорта частиц: легкие электроны, движущиеся с большими скоростями, и тяжелые ядра, совершающие сравнительно медленное движение. Назовем электроны, входящие в систему, быстрой подсистемой, а тяжелые ядра — медленной подсистемой. Грубо говоря, характерное время, требующееся для изменения состояния быстрой подсистемы, весьма мало по сравнению с соответствующим временем для медленной подсистемы. Сущность адиабатической теории возмущений сводится к тому, что движение быстрой подсистемы рассматривается в первом приближении при заданных координатах медленной подсистемы.

Иными словами, движения быстрой и медленной подсистемы являются до известной степени независимыми.

Рассмотрим движение системы, состоящей из электронов и ядер. Уравнение Шредингера запишем в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) \right\} \psi(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = E\psi(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (57,1)$$

Здесь m и M — соответственно массы электронов и ядер. Суммирование по k проводится по координатам электронов, суммирование по i отвечает суммированию по координатам ядер. U — оператор энергии взаимодействия частиц между собой.

Предположим далее, что можно найти решение следующего уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) \right] \varphi_n(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = E_n(\mathbf{R}_i) \varphi_n(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (57,2)$$

Уравнение (57,2) имеет следующий физический смысл. Ядра предполагаются закрепленными в точках \mathbf{R}_i . Нахождение реше-