

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-

ния уравнения (57,2) сводится к определению характера движения электронов при неподвижных ядрах, т. е. к определению электронной волновой функции φ_n и уровней энергии электронной системы. Как видно из уравнения (57,2), уровни энергии электронной подсистемы $E_n(\mathbf{R}_i)$ зависят от координат ядер (тяжелой подсистемы), как от параметров.

Геометрически электронная энергия $E_n(\mathbf{R}_i)$ образует некоторую поверхность в пространстве \mathbf{R}_i . Эту поверхность называют электронным термом.

Решение уравнения (57,1) представим в виде разложения в ряд по полной системе волновых функций φ_n , т. е. напомним

$$\psi(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = \sum_n \alpha_n(\mathbf{R}_i) \varphi_n(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (57,3)$$

Подставляем (57,3) в (57,1), а затем умножаем уравнение (57,1) на φ_m^* и интегрируем по координатам электронов $dV = dV_1 dV_2 \dots$. Учитывая формулу

$$\Delta_i \alpha_n \varphi_n = \varphi_n \Delta_i \alpha_n + \alpha_n \Delta_i \varphi_n + 2 \operatorname{grad}_i \varphi_n \cdot \operatorname{grad}_i \alpha_n,$$

находим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \Delta_i \alpha_m + E_m(\mathbf{R}_i) \alpha_m = \\ = E \alpha_m + \sum_n \sum_i \left\{ \frac{\hbar^2}{2M} \alpha_n \int \varphi_m^* \Delta_i \varphi_n dV + \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{M} \int \varphi_m^* \operatorname{grad}_i \varphi_n \cdot \operatorname{grad}_i \alpha_n dV \right\}. \end{aligned} \quad (57,4)$$

Здесь grad_i вычисляется по координатам ядер \mathbf{R}_i . Перепишем уравнение (57,4) в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \Delta_i + E_m(\mathbf{R}_i) \right] \alpha_m(\mathbf{R}_i) = E \alpha_m(\mathbf{R}_i) + \hat{C} \alpha_m, \quad (57,5)$$

где оператор \hat{C} определен следующим образом:

$$\hat{C} \alpha_m = \sum_i \sum_n \left(\frac{\hbar^2}{M} \operatorname{grad}_i \alpha_n \int \varphi_m^* \operatorname{grad}_i \varphi_n dV + \frac{\hbar^2}{2M} \alpha_n \int \varphi_m^* \Delta_i \varphi_n dV \right). \quad (57,6)$$

Оператор \hat{C} носит название оператора неадиабатичности.

Если оператор \hat{C} считать малым и опустить в уравнении (57,5), то уравнения для функции φ_m и α_m приобретают вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) \right] \varphi_m = E_m(\mathbf{R}_i) \varphi_m, \quad (57,7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \Delta_i + E_m(\mathbf{R}_i) \right] \alpha_m = E \alpha_m. \quad (57,8)$$

Таким образом, в нулевом приближении по оператору \hat{C} получаем важный результат. Уравнение (57,7) представляет собой уравнение Шредингера. Координаты ядер входят в это уравнение как параметры. Функция $\varphi_m(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)$ описывает движение электронов при неподвижных ядрах. Уравнение (57,8) содержит лишь операторы, действующие на координаты ядер. Оно может рассматриваться как уравнение Шредингера для тяжелой подсистемы — ядер. При этом энергия электронной подсистемы $E_m(\mathbf{R}_i)$ играет роль потенциальной энергии ядер.

Полная волновая функция системы в нулевом приближении $\hat{C} = 0$ может быть представлена в виде произведения волновых функций α_m и φ_m , т. е. имеет такой же вид, как если бы обе подсистемы были вполне независимыми:

$$\psi = \alpha_m(\mathbf{R}_i) \varphi_m(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i).$$

В описанном приближении можно говорить, что электронная подсистема адиабатически следует за движением ядер в том смысле, что при изменении положения ядер \mathbf{R}_i электронная подсистема остается в том же квантовом состоянии E_m . Однако ее уровень энергии E_m изменяется в соответствии с движением ядер.

В общем виде нельзя сформулировать условие малости оператора \hat{C} . В каждой конкретной задаче этот вопрос следует рассматривать отдельно. Примеры такого рассмотрения могут быть найдены в книгах В. Паули и М. Борна и Хуан Кунь¹⁾.

§ 58. Теория возмущений в интегральной форме

Теория возмущений легко может быть развита в рамках формализма Фейнмана²⁾. Для этого удобно основываться на интегральном уравнении (29,5) для функции Грина $K(\mathbf{r}_2 t_2; \mathbf{r}_1 t_1)$, которую будем обозначать как $K(2, 1)$

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} K_0(2, 3) \hat{H}'(3) K(3, 1) d^4 x_3. \quad (58,1)$$

Здесь через $K_0(2, 1)$ мы обозначили функцию Грина невозмущенной задачи $\hat{H} = \hat{H}_0$, $\hat{H}' = 0$.

Пользуясь малостью возмущения, решаем уравнение (58,1) методом последовательных приближений. В нулевом приближении,

¹⁾ В. Паули, Общие принципы волновой механики, Гостехиздат, 1947, стр. 141; М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958, стр. 193.

²⁾ Ссылка на стр. 104. См. также С. Швебер, Г. Бете, Ф. Гофман, Мезоны и поля, т. 1, стр. 78, ИЛ, 1957.