Лекція № 14

ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ (ТЗ): стаціонарна ТЗ без виродження, стаціонарна ТЗ при наявності виродження. Нестаціонарна ТЗ.

Розглянемо наближений метод розв'язку РШ для гамільтоніана. Нехай $\hat{H}$ можна розбити на дві частини:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \qquad (1)$$

$\hat{H}_0$ – називається основний гамільтоніан (незбурений), для якого відомий точний розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}, \quad \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}\right) = \delta_{mn}.$$

$\hat{V}$ – оператор збурення. Умову малості оператора збурення знайдемо пізніше. Якщо збуення явно не залежить від часу $\dfrac{\partial \hat{V}}{\partial t} = 0$ – це стаціонарна ТЗ. Якщо при цій умові рівні енергії основного гамільтоніана $\hat{H}_0$ не вироджені, то маємо стаціонарну ТВ без виродження. Якщо рівні енергії основного гамільтоніана вироджені, то це буде стаціонарна ТЗ із виродженням. При $\dfrac{\partial \hat{V}}{\partial t} \neq 0$ – будується нестаціонарна ТВ. Після включення збурення зникають стаціонарні стани. Потрібно вирішувати точно або наближено нестаціонарне РШ.

Стаціонарна теорія збурень без виродження

Вирішуємо стаціонарне РШ методом послідовних наближень

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

$$E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots; \quad \psi = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots.$$

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}) \approx (E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)})(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}). \qquad (2)$$

0-е наближення: $\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$;

Зберемо з (2) усі, що складаються 1-го порядку малості по оператору збурення:

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(0)};$$

Знайдемо скалярний добуток

$$\left(\psi_m^{(0)},(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)}\right) = \left(\psi_m^{(0)},(E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(0)}\right);$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\left(\psi_m^{(0)},\psi_n^{(1)}\right) = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \left(\psi_m^{(0)},\hat{V}\psi_n^{(0)}\right).$$

$V_{mn} = \left(\psi_m^{(0)},\hat{V}\psi_n^{(0)}\right)$ – матричні елементи оператора збурення; $\left(\psi_m^{(0)},\psi_n^{(1)}\right)$ – коефіцієнти розкладання в ряд Фур'є першої поправки до хвильової функції по ВФ незбуреного гамільтоніана $\hat{H}_0$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m C_m^{(1)}\psi_m^{(0)}; \quad C_m^{(1)} = \left(\psi_m^{(0)},\psi_n^{(1)}\right).$$

Таким чином,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})C_m^{(1)} = E_n^{(1)}\delta_{mn} - V_{mn}.$$

Якщо покладемо $m = n$, то одержимо першу поправку до енергії

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \bar{V}_n,$$

яка визначається діагональними матричними елементами оператора збурення. Вони ж одночасно є середніми значеннями оператора збурення в стані з $\psi_n^{(0)}$. Першу поправку до ХФ знаходимо, поклавши $m \neq n$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}; \qquad (3)$$

Підсумовування виконується по всіх $m \neq n$. Поправка до ХФ повинна бути багато менше, ніж основна ХФ. Необхідна умова для цього – малість усіх коефіцієнтів розкладання в (3), тобто

$$|V_{mn}| << |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \qquad (4)$$

Відстані між рівнями повинні бути багато більше матричних елементів оператора збурення. Випишемо з (2), всі доданки 2-го порядку малості

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(1)};$$

Розглянемо скалярний добуток

$$\left(\psi_m^{(0)},(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)}\right) = E_n^{(2)}\delta_{mn} + \left(\psi_m^{(0)},(E_n^{(1)} - \hat{V})\psi_n^{(1)}\right);$$

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\left(\psi_m^{(0)},\psi_n^{(2)}\right) = E_n^{(2)}\delta_{mn} + E_n^{(1)}\left(\psi_m^{(0)},\psi_n^{(1)}\right) - \left(\psi_m^{(0)},\hat{V}\psi_n^{(1)},\right);$$

Поправку до енергії $E_n^{(2)}$ знайдемо, поклавши $m = n$ з та відставивши $\psi_n^{(1)}$ з (3). Другий доданок у правій частині пропаде, тому що в (3) немає ХФ $\psi_n^{(0)}$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{V_{nm}V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m\neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}};$$

Випишемо ще раз усі отримані формули стаціонарної ТЗ без виродження:

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = V_{nn}; \\ \psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n} \dfrac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}; \quad E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \dfrac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \end{cases}$$

$V_{mn} = \left(\psi_m^{(0)}, \hat{V}\psi_n^{(0)}\right)$ – матричні елементи оператора збурювання.

$|V_{mn}| << | E_m^{(0)} - E_n^{(0)} |$ – умова застосовності ТВ.

Стаціонарна ТЗ при наявності виродження. Секулярне рівняння

У випадку виродження рівнів енергії в нульовому наближенні потрібно побудувати з відомих ХФ нульового наближення такі їхні комбінації, які б мало змінювалися під дією збурення. Виродження при включенні збурення може бути зняте повністю або частково.

$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$; $\underbrace{\psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)}, ..., \psi_{n''}^{(0)}}_{s}$ (s – кратне виродженний рівень). Вибираємо «пробну функцію» у вигляді $\psi = \sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)}$ й знаходимо наближений розв'язок УШ – рівні енергії й коефіцієнти $C_{n'}^{(0)}$

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)} = \left(E^{(0)} + E^{(1)}\right)\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)};$$

$$\left(\psi_n^{(0)}, (\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)}\right) = \left(E^{(0)} + E^{(1)}\right)\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)} \underbrace{\left(\psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)}\right)}_{\delta_{nn'}};$$

$$\sum_{n'=1}^{s} C_{n'}^{(0)}\left(V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}\right) = 0; \qquad (5)$$

Умова існування нетривіальних розв'язків у системи лінійних однорідних рівнянь (5) – рівність нулю визначника системи

$$\mathrm{Det}\left(V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}\right) = 0. \qquad (6)$$

Визначник (6) є алгебраїчним рівнянням ступеня s відносно $E^{(1)}$. Таке рівняння має s коренів. Якщо всі s коренів (6) є різними, то виродження знімається повністю. Якщо серед коренів є кратні, то виродження знімається частково. Рівняння (6) називають секулярним рівнянням. Для кожного з розв'язків (6) знаходимо відповідну ХФ. Отримаємо правильні хвильові функції нульового наближення

$$\psi = \sum_{n=1}^{s} C_n^{(0)} \psi_n^{(0)}.$$

З умови нормування на одиницю ХФ випливає, що

$$\sum_{n=1}^{s} | C_n^{(0)} |^2 = 1. \qquad (7)$$

<u>Як приклад розглянемо дворівневу систему.</u> Визначимо поправку першого наближення до власного значення й правильні хвильові функції нульового наближення для двоοразово виродженого рівня $s = 2$. Одержимо два рівняння типу (5)

$$\begin{cases} (V_{11} - E^{(1)})C_1^{(0)} + V_{12}C_2^{(0)} = 0; \\ V_{21}C_1^{(0)} + (V_{22} - E^{(1)})C_2^{(0)} = 0. \end{cases} \qquad (8)$$

Умова існування нетривіальних розв'язків (8) приймає вид

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{12} \\ V_{12}^{*} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0; \quad \left(V_{11} - E^{(1)}\right)\left(V_{22} - E^{(1)}\right) - |V_{12}|^2 = 0.$$

$$\varepsilon^2 - (V_{11} + V_{22})\varepsilon + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 = 0; \quad E^{(1)} \equiv \varepsilon.$$

Одержуємо два розв'язки квадратного рівняння

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{V_{11} - V_{22}}{2}\right)^2 + |V_{12}|^2};$$

$$\varepsilon_{\pm} \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \hbar\omega; \quad \hbar\omega = \sqrt{\left(\frac{V_{11} - V_{22}}{2}\right)^2 + |V_{12}|^2}. \qquad (9)$$

Двоοразове виродження знімається, якщо хоча б один з виразів $V_{11} - V_{22}, V_{12}$ відмінний від нуля. Припускаючи цю умову виконаною, знайдемо правильні ХФ нульового наближення. Підставимо вирази для енергії (9) в (8) і врахуємо умову нормування ХФ (7). Нижче наведені розрахунки, яких на лекції не було. Для спрощення запису покладемо далі $C_{1,2}^{(0)} \equiv C_{1,2}$.

$$\begin{cases} (V_{11} - \varepsilon_{\pm})C_1 + V_{12}C_2 = 0; \\ V_{21}C_1 + (V_{22} - \varepsilon_{\pm})C_2 = 0. \end{cases}$$

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1.$$

Визначник системи (8) тепер дорівнює нулю й рівняння стали лінійно залежними. Можна залишити одне із двох рівнянь і умову нормування (тобто потрібно вирішувати два рівняння із двома невідомими C_1, C_2). Зручніше, однак, зробити так. Виражаємо C_2 через C_1 із двох верхніх рівнянь та підставляємо добуток $C_2 C_2^* = |C_2|^2$ в умову нормування:

$$\begin{cases} C_2 = \dfrac{(\varepsilon_{\pm} - V_{11})}{V_{12}} C_1; \\ C_2 = \dfrac{V_{12}^*}{(\varepsilon_{\pm} - V_{22})} C_1. \end{cases} \quad \begin{cases} C_2 = \dfrac{(\varepsilon_{\pm} - V_{11})}{V_{12}} C_1; \\ C_2^* = \dfrac{V_{12}}{(\varepsilon_{\pm} - V_{22})} C_1^*. \end{cases} \quad |C_1|^2 \left(1 + \frac{V_{11} - \varepsilon_{\pm}}{V_{22} - \varepsilon_{\pm}}\right) = 1;$$

$$|C_1|^2 \left(\frac{\pm 2\hbar\omega}{\varepsilon_{\pm} - V_{22}}\right) = 1; \quad |C_1|^2 = \pm\frac{1}{2\hbar\omega}\left(\frac{V_{11} - V_{22}}{2} \pm \hbar\omega\right) = \frac{1}{2\hbar\omega}\left(1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right);$$

$$C_{1(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right)^{1/2}; \quad C_{2(\pm)} = \frac{1}{V_{12}}\left(-\frac{V_{11} - V_{22}}{2} \pm \hbar\omega\right) C_{1(\pm)} =$$

$$= \pm\frac{\hbar\omega}{V_{12}}\left(1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right)^{1/2} = \pm\frac{\cancel{\hbar\omega}}{V_{12}}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right)^{1/2}\frac{|V_{12}|}{\cancel{\hbar\omega}};$$

$$C_{1(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right)^{1/2}; \quad C_{2(\pm)} = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{|V_{12}|}{V_{12}}\left(1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{2\hbar\omega}\right)^{1/2}.$$

Приводимо без виводу уточнену формулу ТЗ із виродженням (див. Ландау, Лифшиц «Квантовая механика» §39, ф-ла (39.4)).

$$\sum_{n'=1}^{s}\left(V_{nn'} + \sum_k \frac{V_{nk}V_{kn'}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - E^{(2)}\delta_{n,n'}\right)C_{n'}^{(0)} = 0. \qquad (10)$$

Уточнена формула (10) ТЗ для вироджених рівнів, яка враховує в другому порядку ТВ матричні елементи для переходів у стани з іншими енергіями, знадобиться для роз'вязку задачі про плоский ротатор з моментом інерції I й дипольним моментом $\vec{d}$, який знаходиться в однорідному електричну полі, що лежить у площині обертання,

Нестаціонарна теорія збурень

Якщо оператор збурення містить явну залежність від часу, потрібно вирішувати нестаціонарне РШ. Перший крок – це перехід в енергетичне зображення:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t}=\left(\hat{H}_0+\hat{V}(t)\right)\Psi(q,t);$$

$$\Psi(q,t)=\sum_k a_k(t)\Psi_k^{(0)}(q,t);\quad \Psi_k^{(0)}(q,t)=\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar},$$

$$i\hbar\sum_k\left(\dot{a}_k(t)-\cancel{\frac{iE_k^{(0)}}{\hbar}a_k(t)}\right)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}=$$

$$=\sum_k\left(\cancel{E_k^{(0)}}+\hat{V}(t)\right)a_k(t)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}.$$

Помножимо скалярно обидві частини

$$i\hbar\sum_k\dot{a}_k(t)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}=\sum_k\hat{V}(t)a_k(t)\psi_k^{(0)}(q)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}$$

на $\left(\psi_m^{(0)}(q),\ldots\right.$:

$$i\hbar\sum_k\dot{a}_k(t)\underbrace{\left(\psi_m^{(0)},\psi_k^{(0)}\right)}_{=\delta_{mk}}e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}=\sum_k\left(\psi_m^{(0)},\hat{V}(t)\psi_k^{(0)}\right)a_k(t)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}$$

і одержимо точне нестаціонарне РШ в енергетичному зображенні

$$\boxed{i\hbar\frac{da_m}{\partial t}=\sum_k V_{mk}(t)e^{i\omega_{mk}t}a_k},$$

$$V_{mk}(t)=\left(\psi_m^{(0)},\hat{V}\psi_k^{(0)}\right)=V_{mk},\quad \omega_{mk}=\frac{E_m^{(0)}-E_k^{(0)}}{\hbar}$$

ω_{mk} – частота переходу. Поки рівняння для $a_m(t)$ є точним. Будемо вирішувати його наближено, вважаючи, що до моменту включення збурення система перебувала n-му стаціонарному стані:

$$a_{kn} \approx \delta_{k,n} + a_{kn}^{(1)}(t), \quad a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt.. \qquad (11)$$

Зокрема, отримана формула для $a_{kn}^{(1)}$ дозволяє знайти імовірність переходу з початкового стану в кінцеве під впливом збурення, що діє протягом кінцевого часу. Якщо припустити, що збурення повільно включається й вимикається, тобто $V(t \to \pm\infty) \to 0$, то з (11) випливає, що в будь-який момент часу t

$$a_{kn}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt.$$

При $t \to +\infty$

$$a_{kn}^{(1)}(+\infty) = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt$$

Таким чином, імовірність переходу з початкового стану n у кінцевий стан k дорівнює

$$w_{k\leftarrow n} = |\, a_{kn}^{(1)}(+\infty)\,|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt\right|^2. \qquad (12)$$

Можна розглянути періодичне збурювання $\hat{V} = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^{\dagger}e^{i\omega t}$:

$$V_{kn} = F_{kn}e^{-i\omega t} + F_{kn}^{*}e^{i\omega t}; \quad a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} + \frac{F_{kn}^{*}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}; \qquad (13)$$

$$\omega = \pm\omega_{kn}.$$

Можна розглянути переходи в суцільному спектрі й одержати імовірність переходу за одиницю часу

$$dW_{f\leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\,F_{fi}\,|\,\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)d\nu_f. \qquad (14)$$

з початкового стану з енергією E_i в кінцевий стан з енергією $E_f = E_i + \hbar\omega$.

Нажаль, на виводи формул (13) і (14) в рамках даного курсу часу немає. На іспиті їх не буде!