Семинар 8. Нестационарная теория возмущений.

Степанов Николай

28 октября 2017 г.

Постановка задачи

В стационарной теории возмущений исследуется то, как изменяются свойства спектра при возмущении, независящем от времени — решения стационарного уравнения Шрёдингера. Как несложно догадаться, постановка задачи нестационарной теории возмущений соответствует ситуации, когда малое возмущение зависит от времени, а исследуем мы решения нестационарного уравнения Шрёдингера $i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))|\psi(t)\rangle$.

Представление взаимодействия

Прежде, чем развивать теорию возмущений, необходимо избавиться от «быстрой», но тривиальной эволюции согласно невозмущённому гамильтониану. Это делается посредством так называемого представления взаимодействия. Суть его в следующем: мы раскладываем волновую функцию $|\psi(t)\rangle$ по собственным состояниям гамильтониана $\hat{H}_0$ (как мы делали бы обычно), но учитываем для этих собственных состояний их эволюцию, какая имела бы место в отсутствии взаимодействия:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \psi_n(t)\,|n(t)\rangle\,, \quad |n(t)\rangle = e^{-iE_n t}\,|n\rangle\,; \tag{1}$$

соответственно, для невозмущённой задачи решение было бы тривиальным и в каком-то смысле «медленным»: $\psi_n(t) \equiv \mathrm{const}$; именно на фоне этого решения мы и будем строить теорию возмущений. Такая подстановка в уравнение Шрёдингера даёт:

$$\boxed{i\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \sum_m V^{(I)}_{nm}(t)\psi_m(t), \quad V^{(I)}_{nm} \equiv \langle n(t)|\,\hat{V}(t)\,|m(t)\rangle = e^{i\omega_{nm}t}V_{nm}(t)} \tag{2}$$

(где, как всегда, обозначено $\omega_{nm} = E_n - E_m$). Оператор $\hat{V}^{(I)}$ с указанными матричными элементами носит название «оператора возмущения в представлении взаимодействия». Это уравнение прекрасно тем, что явно мы избавились от «быстрой» эволюции за счёт гамильтониана $\hat{H}_0$, и величины $\psi_n(t)$ зависят от времени уже за счёт слабого возмущения. Это уравнение уже можно решать методом итераций.

Возмущения, действующие в течении конечного времени

Самый простейший случай, представляющий интерес с точки зрения нестационарной теории возмущений — это если возмущение действует в течении конечного времени. Пусть в начальный момент времени (при $t \to -\infty$) система находилась в каком-то стационарном состоянии невозмущённого гамильтониана (initial state) $|i\rangle$; а возмущение $\hat{V}(t)$ достаточно быстро затухает при $t \to \pm\infty$. Мы интересуемся вероятностью возбуждения системы — а именно, вероятностью перехода в произвольное состояние (final state) $|f\rangle$ при $t \to \infty$.

Решается такая задача достаточно просто. В качестве нулевого приближения в уравнении (2) мы подставляем $\psi^{(0)}_i(-\infty) = 1$; тогда в первом приближении для произвольного другого состояния $\psi^{(1)}_f(t)$ мы получаем:

$$\psi^{(1)}_f(t) = -i\int_{-\infty}^{t} V^{(I)}_{fi}(\tau)d\tau \Rightarrow \boxed{w_{i\to f} = \left|\int_{-\infty}^{\infty} V_{fi}(t)e^{i\omega_{fi}t}dt\right|} \tag{3}$$

(величина $w_{i\to f}$ буквально соответствует вероятности перехода из $|i\rangle$ в $|f\rangle$). Разумеется, метод применим только если возмущение мало, и спадает на бесконечности достаточно быстро — так что интеграл предполагается сходящимся.

Пример. Возбуждение осциллятора

Рассмотрим задачу об возбуждении гармонического осциллятора под действием силы, которая действует в течении конечного времени:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2\hat{x}^2}{2} - F\hat{x}e^{-t^2/\tau^2} \tag{4}$$

Допустим, при $t \to -\infty$ мы находились в основном состоянии осциллятора $|i\rangle = |0\rangle$; ищем мы вероятность перехода в первое и второе возбуждённые состояния.

Решение Определим, какие матричные элементы возмущения вообще отличны от нуля. Используя лестничные операторы, мы видим, что отличны от нуля только переходы между соседними уровнями:

$$V_{nm}(t) = -Fe^{-t^2/\tau^2} \langle n| \hat{x} |m\rangle = -\frac{Fe^{-t^2/\tau^2}}{\sqrt{2m\omega}} \cdot \begin{cases} \sqrt{n}, & m = n-1 \\ \sqrt{n+1}, & m = n+1 \end{cases} \tag{5}$$

В частности, в первом порядке теории возмущений переход происходит только в первое возбуждённое состояние, разница энергий которых равна $\omega_{10} = \omega$:

$$w_{0\to 1} = \left| -\frac{F}{\sqrt{2m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/\tau^2} e^{i\omega t} dt \right|^2 = \frac{\pi F^2 \tau^2}{2m\omega} e^{-\omega^2\tau^2/2} \tag{6}$$

Требуя малость поправки, мы приходим к выводу, что теория возмущений работает по параметру $F^2\tau^2/m\omega \ll 1$ либо $\omega\tau \gg 1$.

Чтобы найти вероятность перехода во второе возбуждённое состояние, первого порядка теории возмущений недостаточно, и нужно решить уравнение (2) точнее. Во втором приближении, получаем:

$$\partial_t \psi_2^{(2)}(t) = -i \int_{-\infty}^{t} d\tau_1 V_{21}^{(I)}(\tau_1)\psi_1^{(1)}(\tau_1) = (-i)^2 \int_{-\infty}^{t} d\tau_1 V_{21}^{(I)}(\tau_1) \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 V_{10}^{(I)}(\tau_2), \tag{7}$$

а значит, искомая вероятность равна:

$$w_{0\to 2} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 V_{21}(\tau_1) e^{i\omega\tau_1} \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 V_{10}(\tau_2) e^{i\omega\tau_2} \right|^2 = \frac{2F^4}{(2m\omega)^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 e^{-\tau_1^2/\tau^2 + i\omega\tau_1} \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 e^{-\tau_2^2/\tau^2 + i\omega\tau_2} \right|^2 \tag{8}$$

Можно заметить, что стоящий тут интеграл равен половине такого же интеграла, но с бесконечными пределами $\int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_2$, благодаря чему мы можем сразу выписать для него результат:

$$w_{0\to 2} = \frac{\pi^2 F^4 \tau^4}{8m^2\omega^2} e^{-\omega^2\tau^2} \tag{9}$$

Полученный результат оказался параметрически меньше $w_{0\to 1}$, поскольку он связан со вторым порядком теории возмущений.

Золотое правило Ферми

Второй важный класс задач зависящей от времени теории возмущений — это вопрос об ионизации исходного состояния $|i\rangle$ (опять-таки, стационарного состояния невозмущённого гамильтониана) периодическим возмущением общего вида $\hat{V}(t) = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$ (с каким-то произвольным оператором $\hat{F}$ — вообще говоря, не обязательно эрмитовым; эрмитовость $\hat{V}$ автоматически удовлетворяется). Такое возмущение будет индуцировать переходы между уровнями, и через конечное время t вероятность обнаружить частицу в состоянии $|i\rangle$ уже будет отлична от единицы. Как правило, эта вероятность спадает экспоненциально $P_i \propto e^{-t/\tau}$; и характеризуется так называемой скоростью распада (ionization rate) $1/\tau$. Поиском этой величины мы и зададимся.

Рассмотрим эволюцию амплитуды какого-то состояния $|f\rangle \neq |i\rangle$, в которое будут происходить переходы. Решая уравнение итеративно, с нулевым приближением $\psi_i^{(0)}(0) = 1$, мы в первом порядке получаем:

$$i\frac{\partial \psi_f^{(1)}(t)}{\partial t} = V_{fi}^{(I)}(t)\psi_i^{(0)}(t) = (F_{fi}e^{-i\omega t} + F_{if}^* e^{i\omega t})e^{i\omega_{fi}t} \tag{10}$$

$$\psi_f^{(1)}(T) = -i\int_0^T dt (F_{fi}e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} + F_{if}^* e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}) = F_{fi}\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} + F_{if}^*\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \tag{11}$$

Исследуем структуру полученного выражения при больших временах $T \gg \omega_{fi}, \omega$. Исследуем, как устроено каждое из этих слагаемых:

$$\left|\frac{e^{i(\omega_{fi}\pm\omega)T}-1}{\omega_{fi}\pm\omega}\right| = \frac{\sin\left[(\omega_{fi}\pm\omega)T/2\right]}{(\omega_{fi}\pm\omega)/2} \underset{T\to\infty}{\to} \pi\delta\left(\frac{\omega_{fi}\pm\omega}{2}\right) = 2\pi\delta(\omega_{fi}\pm\omega) \tag{12}$$

(эта функция быстро осциллирует на $|\omega_{fi}\pm\omega| \gtrsim T^{-1}$, поэтому в пределе получается дельта-функция; а значение коэффициента получается из того, что интеграл $\int d\omega \cdot \frac{\sin(\omega T/2)}{\omega/2} = \pi$). Поэтому интерпретация следующая — переходы через большое время T происходят только в состояния, энергия которых отличается от энергии исходного на ω (на жаргоне, можно говорить об ионизации с **поглощением одного фотона**), либо $-\omega$ (что соответствует испусканию фотона). Из-за разнесения по энергиям, эти члены можно рассматривать совершенно независимо друг от друга, они существенно отличны от нуля для различных состояний $|f\rangle$.

Вероятность ионизации даётся $|\psi_f(T)|^2$. Буквально возводить дельта-функции в квадрат бессмысленно — получается бесконечность. Это разумно, ведь мы ожидаем, что количество таких переходов, вообще говоря, будет пропорционально времени T (линейное разложение экспоненты $1 - e^{-T/\tau} = \frac{T}{\tau}$), и в пределе $T \to \infty$ действительно должна получаться бесконечность. Имея это в виду, возведём выражение для $\psi_f(T)$ в квадрат, учитывая, что перекрёстные члены сильно осциллируют (а в пределе $T \to \infty$ превращаются в комбинацию $\delta(\omega_{if}+\omega)\delta(\omega_{if}-\omega) \equiv 0$) и потому вклада не дают:

$$|\psi_f(T)|^2 = |F_{fi}|^2\left(\frac{\sin^2\left[(\omega_{fi}-\omega)T/2\right]}{\left[(\omega_{fi}-\omega)/2\right]^2} + \frac{\sin^2\left[(\omega_{fi}+\omega)T/2\right]}{\left[(\omega_{fi}+\omega)/2\right]^2}\right) \tag{13}$$

Опять-таки, временах t (таких что $\omega t \gg 1$), $\frac{\sin^2\omega t}{\omega^2}$ — узкая функция с пиком в $\omega = 0$, и должна быть заменена на дельта-функцию. Однако условие нормировки даёт $\int d\omega \frac{\sin^2\omega t}{\omega^2} = \pi t$; из чего мы заключаем, что в этом случае замена делается согласно $\frac{\sin^2\omega t}{\omega^2} \underset{t\to\infty}{\approx} \pi t\delta(\omega)$. Получаем:

$$|\psi_f(T)|^2 \approx 2\pi T|F_{fi}|^2(\delta(E_f - E_i - \omega) + \delta(E_f - E_i + \omega)) \tag{14}$$

Очень важное замечание заключается в следующем. Если имеется строгий резонанс — а именно, имеется состояние дискретного спектра, отстоящее от исходного состояния ровно на ω — то эта формула теряет смысл, она обращается в бесконечность даже будучи поделённой на большое время T. Связано это с тем, что в действительности в такой ситуации будут происходить **осцилляции Раби** между парой резонансных состояний. Эта формула имеет смысл, если переходы происходят в непрерывный спектр, то есть конечное состояние $|f\rangle$ относится к непрерывному спектру с какой-то плотностью состояний $d\nu_f$. В таком случае, следующая величина:

$$\boxed{dw_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{fi}|^2\delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega)d\nu_f} \tag{15}$$

(в формуле было восстановлено $\hbar$ по размерности) имеет смысл количество переходов в единицу времени в полоску состояний $d\nu_f$ непрерывного спектра. Эта формула носит название **золотого правила Ферми (Fermi Golden Rule).** Будучи проинтегрированной по конечным состояниям, эта величина конечна и определяет вероятность ионизации в единицу времени, или время жизни состояния: $\frac{1}{\tau_i} = \int d\omega_{i\to f}$. Дельта-функция имеет смысл закона сохранения энергии, учитывающее поглощение или испускание фотона с энергией $\hbar\omega$.

Критерии применимости Стоит обсудить критерии применимости полученного метода. С одной стороны, мы работаем в рамках теории возмущений, поэтому буквально устремить $T \to \infty$ некорректно — в рамках теории возмущений мы нашли число переходов $\frac{T}{\tau_i}$, которое всё-таки должно быть маленьким: $T \ll \tau_i$. С другой стороны, мы заменяли различные осциллирующие члены на дельта-функцию, что корректно делать, только если масштаб «огибающей», на которую эта дельта-функция домножается, больше масштаба самой дельта функции (который, как было сказано выше, имеет порядок T^{-1}). Роль «огибающей» в выражениях играют матричные элементы F_{fi}; таким образом, мы заключаем, что масштаб энергии, на которых меняются матричные элементы, обозначенный как Ω (разумеется, это относится и к самой частоте ω), должен соотноситься как $\omega, \Omega \gg \frac{1}{T}$. Эти два условия совместны только если найденное время жизни удовлетворяет критерию $\boxed{\omega, \Omega \gg \frac{1}{\tau}}$ — в противном случае, золотое правило Ферми неприменимо.

Закон радиоактивного распада С другой стороны, полученный результат тривиально обобщается на случай $T \gg \tau$. Действительно, весь процесс ионизации можно разбить на небольшие отрезки размера $\delta T \ll \tau$, которые описываются золотым правилом Ферми — такое разбиение позволяет нам написать дифференциальное уравнение $\frac{d|\psi_i|^2}{dt} = -\frac{1}{\tau_i}|\psi_i|^2$ (во всём вычислении, проделанном выше, мы считали $|\psi_i|^2 = 1$; множитель $|\psi_i|^2$ для $dw_{i\to f}$ в таком случае восстанавливается тривиально), которое допускает тривиальное решение — закон радиоактивного распада $\boxed{|\psi_i(t)|^2 = e^{-t/\tau_i}}$. Полученный результат допускает ещё одну интерпретацию: этот закон означает, что амплитуда (работая уже не в представлении взаимодействия) $\langle i|\psi(t)\rangle = \exp\left(-iE_i t - t/2\tau\right)$ — то есть результат интерпретируется как маленькая мнимая поправка к уровню энергии $E_i \mapsto E_i - \frac{i}{2\tau}$.

Переходы в непрерывном спектре Полученная схему требует тривиальной модификации, если исходное состояние тоже находилось в непрерывном спектре, а возмущение постоянно ($\hat{V} = \text{const}, \quad \omega = 0$) — к примеру, такая ситуация описывает задачу рассеяния. В таком случае оказывается, что формула устроена в точности также:

$$\boxed{d\omega_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i)d\nu_f} \tag{16}$$

(единственное отличие — что матричные элементы берутся от всего возмущения, а не только от какого-то его куска, как было ранее).

Пример. Ионизация мелкой ямы периодическим электрическим полем

Рассмотрим мелкую одномерную яму под действием периодического электрического поля $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\kappa}{m}\delta(x) + e\mathcal{E}x\cos\omega t$. Пусть частица находилась в основном состоянии; требуется найти частоту переходов в состояния непрерывного спектра в однофотонном приближении.

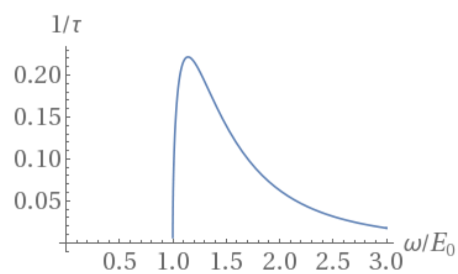
Решение Задача эта — на буквальное применение золотого правила Ферми. Возмущение перепишем в виде $\hat{V} = \frac{1}{2}e\mathcal{E}x(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \Rightarrow \hat{F} = \frac{1}{2}e\mathcal{E}x$. Следуя логике, описанной в предыдущем семинаре, переходы из основного состояния $\psi_i(x) = \sqrt{\kappa}e^{-\kappa|x|}$ будут только в нечётные состояния непрерывного спектра $\psi_k^{(-)}(x) = \sin kx$, и для матричного элемента таких переходов можно просто взять ответ с прошлого семинара:

$$F_{fi} = 2e\mathcal{E}\frac{k\kappa^{3/2}}{(\kappa^2 + k^2)^2} \tag{17}$$

С учётом плотности состояний $d\nu_f = \frac{dk}{\pi}$, непосредственное применение золотого правила Ферми в таком случае даёт (тут учтено, что член $+\hbar\omega$, отвечающий испусканию фотона, отсутствует):

$$\boxed{\frac{1}{\tau} = \int_0^\infty 2\pi|F_{fi}|^2\delta\left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2m} - \omega\right)\frac{dk}{\pi} = \frac{2e^2\mathcal{E}^2}{m}\cdot\frac{E_0^{3/2}\sqrt{\omega - E_0}}{\omega^4}} \tag{18}$$

Рис. 1: Зависимость вероятности однофотонной ионизации $\frac{1}{\tau}$ от частоты прикладываемого электрического поля (схематично)



Характерный масштаб изменения матричных элементов как функции энергии тут — это просто E_0, поэтому теория возмущений работает только покуда $E_0\tau \gg 1$. Сам параметр достаточно нетривиален — скажем, поле $\mathcal{E}$ вовсе не обязано быть маленьким (что, казалось бы, естественный параметр — глядя на гамильтониан) — оно может быть вполне конечным, если частота возмущения достаточно большая. Напротив, при $\omega \lesssim E_0$ данная формула даёт ноль, что не соответствует действительности: это огрехи однофотонного приближения. Разумеется, имеются также и **многофотонные процессы**, соответствующие старшим порядкам теории возмущений — хоть они и параметрически меньше (содержат величину электрического поля в большей степени) — но соответствуют поглощению энергии $n\omega$, и таким образом, дают отличный от нуля вклад уже при $\omega > \frac{E_0}{n}$.