

Семинар 10. Стационарное адиабатическое приближение. Быстрые и медленные подсистемы

10 ноября 2018

Постановка задачи

На прошлом семинаре обсуждалось решение квантомеханического уравнения Шрёдингера в ситуации, когда гамильтониан зависит от медленно меняющихся параметров. Теперь мы разберём ситуацию, когда эти медленно меняющиеся параметры сами представляют собой квантомеханические степени свободы, которые тоже необходимо рассматривать с точки зрения стационарного уравнения Шрёдингера. Как количественно выразить «медленность» или «быстроту» степеней свободы, будет разобрано ниже.

Итак, предположим, что в системе имеются «быстрые» степени свободы \mathbf{x}_f и «медленные» степени свободы \mathbf{x}_s , которые описываются квантомеханически. Гамильтониан представляет собой сумму гамильтониана быстрой подсистемы $\hat{H}_f(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_s)$ (куда включено в том числе и её взаимодействие с медленной), который зависит от конкретного положения медленной как от параметров, и гамильтониана медленной подсистемы:

$$\hat{H} = \hat{H}_s(\mathbf{x}_s) + \hat{H}_f(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_s) \quad (1)$$

Каноническим примером, для которого впервые был развит адиабатический метод, является задача о квантомеханическом описании молекулы. Молекула состоит из атомарных $\mathbf{x}_s = \{\mathbf{R}_i\}_{i=1}^{N_n}$ и электронных $\mathbf{x}_f = \{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_e}$ степеней свободы. Поскольку атомы в тысячи раз тяжелее электронов, то их движение (в том числе и квантомеханическое) — медленное, а движение электронов — быстрое. Для молекулы гамильтониан представляет собой сумму кинетических энергий всех атомов и электронов, а также попарных Кулоновских энергий взаимодействия. Разбиение гамильтониана в таком случае естественно следующее:

$$\hat{H}_s(\{\mathbf{R}_i\}) = \sum_{i=1}^{N_n} \frac{-\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2)$$

$$\hat{H}_f(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2m} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

В применении к описанию молекулы, адиабатическое приближение носит также название **приближения Борна-Оппенгеймера**.

Адиабатическое разделение переменных

Логика метода очень сильно перекликается с нестационарной адиабатикой, разобранный ранее. Если имеется сильное разделение временных масштабов, на которых «живут» различные подсистемы, то можно считать, что для «быстрой» подсистемы, «медленная» практически покоится. Поэтому разумно решать для неё стационарное уравнение Шрёдингера, считая положение быстрой системы просто как параметр:

$$\hat{H}_f(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_s) \left| \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) \right\rangle = \varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) \left| \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) \right\rangle \quad (4)$$

Таким образом мы находим полный набор состояний «быстрой» подсистемы $\psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_f, \{\mathbf{x}_s\})$ и набор уровней энергии $\varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s)$. Теперь, следуя логике нестационарной адиабатики, если «медленная» подсистема будет испытывать движение, то «быстрая» будет следовать мгновенным уровням энергии. Таким образом, энергия $\varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s)$ выступит в роли эффективной потенциальной энергии для движения медленной подсистемы. Таким образом, после этого мы можем решить уравнение Шрёдингера для быстрой подсистемы, и тем самым завершая решение задачи.

Теперь схему конкретней. Мы будем искать полное решение задачи в виде разложения по «мгновенным» собственным состояниям «быстрого» гамильтониана:

$$\Psi(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_s) = \sum u_n(\mathbf{x}_s) \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_f, \{\mathbf{x}_s\}) \quad (5)$$

Если мы сделаем такую подстановку в полное уравнение Шрёдингера, и спроецируем его на бра-вектор $\langle \psi_n^{(f)} |$, то мы получим следующее уравнение:

$$\sum_m \hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s) u_m(\mathbf{x}_s) + \varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) u_n(\mathbf{x}_s) = E u_n(\mathbf{x}_s), \quad \hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s) = \langle \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) | \hat{H}_s(\mathbf{x}_s) | \psi_m^{(f)}(\mathbf{x}_s) \rangle \quad (6)$$

Стоит отметить, что не смотря на внешнюю схожесть, $\hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s)$ не является матричным элементом какого-то оператора — ведь функции $|\psi_n^{(f)}\rangle$ относятся к гильбертовому пространству быстрой подсистемы, а \hat{H}_s — оператор, действующий на медленные степени свободы; поэтому $\hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s)$ остаётся оператором, действующим на медленные степени свободы. С другой стороны, $\hat{H}_s(\mathbf{x}_s)$ может содержать операторы типа градиентов по \mathbf{x}_s и в этом смысле будет действовать на волновые функции $|\psi_m^{(f)}(\mathbf{x}_s)\rangle$ просто как дифференцирование по соответствующему параметру — именно поэтому $\hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s)$, вообще говоря, отлично от $\hat{H}_s(\mathbf{x}_s)\delta_{nm}$. Однако в первом приближении его можно таким считать, поскольку дифференцирование «быстрой» волновой функции по параметрам медленной системы, вообще говоря, содержит малость по параметру $\omega_{nm}^{(f)} \gg \omega_{nm}^{(s)}$ (как будет показано ниже) — поэтому в ведущем приближении:

$$\boxed{[\hat{H}_s(\mathbf{x}_s) + \varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s)] u_n(\mathbf{x}_s) = E u_n(\mathbf{x}_s)} \quad (7)$$

Это и есть основное уравнение в адиабатическом приближении, и именно оно было озвучено ранее. Разберём теперь поподробнее, на чём основываются сделанные приближения.

Переходы на другие состояния До сих пор всё было точно, и полученное уравнение полностью эквивалентно исходному уравнению Шрёдингера. Однако теперь, следуя логике из разобранных ранее нестационарной адиабатики, мы можем начать делать приближения. Первое приближение заключается в том, что, как и ранее, если расстояние между соседними уровнями быстрой системы большое, то возбуждаться эти уровни не будут — что соответствует малости $\hat{H}_{n \neq m}$. Поступим в полной аналогии с нестационарной адиабатикой, когда мы оценивали выражение $\langle \psi_n | \partial_t \psi_m \rangle$:

$$\langle \psi_n^{(f)} | [\hat{H}_f(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_s), \hat{H}_s(\mathbf{x}_s)] | \psi_m^{(f)} \rangle \equiv \varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) \hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s) - \hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s) \varepsilon_m^{(f)}(\mathbf{x}_s) \quad (8)$$

Опять подчеркнём, что $\hat{H}_s(\mathbf{x}_s)$ может содержать градиенты, действующие на \mathbf{x}_s , и в этом смысле не коммутирует с $\varepsilon_n^{(f)}(\{\mathbf{x}_s\})$. Однако, если расстояние между уровнями достаточно большое $\omega_{nm}^{(f)} \gg \omega_{nm}^{(s)}$, то членом с коммутатором можно пренебречь и написать следующую оценку:

$$\hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s) \simeq \frac{\langle \psi_n^{(f)} | [\hat{H}_f(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_s), \hat{H}_s(\mathbf{x}_s)] | \psi_m^{(f)} \rangle}{\omega_{nm}^{(f)}(\mathbf{x}_s)}, \quad n \neq m \quad (9)$$

(сравните с формулой (5) предыдущего семинара. Она была точной, в то время как тут мы пренебрегли коммутатором $[\hat{H}_{nm}(\mathbf{x}_s), \varepsilon_m^{(f)}(\mathbf{x}_s)]$). Опять-таки, покуда в системе нет вырождения или близких уровней, то оффдиагональными элементами $\hat{H}_{n \neq m}$ в ведущем порядке можно пренебречь. Наконец, такая форма демонстрирует ещё один смысл адиабатического приближения. Мы знаем, что если такой коммутатор равен нулю, то это означает, что в задаче *разделяются переменные* — достаточно независимо диагонализовать оба гамильтониана, и задача будет решена. В этом смысле, стационарное адиабатическое приближение — это просто *приближённое* разделение переменных.

Диагональные элементы Теперь разберёмся с диагональными элементами — на примере задачи Борна-Оппенгеймера, где интересующая нас часть гамильтониана, которая может действовать на параметр \mathbf{x}_s , происходит просто из кинетической энергии $\hat{H}_s(\mathbf{x}_s) = \frac{\hat{p}_s^2}{2M}$. Тогда:

$$\langle \psi_n^{(f)} | \hat{p}_s^2 | \psi_n^{(f)} \rangle = \hat{p}_s^2 - 2 \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{x}_s) \hat{p}_s - \langle \psi_n^{(f)} | \nabla_s^2 \psi_n^{(f)} \rangle \quad (10)$$

где введена кривизна Берри (сравните с формулой (20) предыдущего семинара):

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{x}_s) = i \langle \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) | \nabla_s \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) \rangle \quad (11)$$

Последнее слагаемое можно преобразовать:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(f)} | \nabla_s^2 \psi_n^{(f)} \rangle &= -i \nabla_s \mathbf{A}_n(\mathbf{x}_s) - \langle \nabla_s \psi_n^{(f)} | \nabla_s \psi_n^{(f)} \rangle = \\ &= -i \nabla_s \mathbf{A}_n(\mathbf{x}_s) + \sum_k \langle \psi_n^{(f)} | \nabla_s \psi_k^{(f)} \rangle \langle \psi_k^{(f)} | \nabla_s \psi_n^{(f)} \rangle = -i \nabla_s \mathbf{A}_n(\mathbf{x}_s) - A_n^2(\mathbf{x}_s) + \sum_{k \neq n} \langle \psi_n^{(f)} | \nabla_s \psi_k^{(f)} \rangle \langle \psi_k^{(f)} | \nabla_s \psi_n^{(f)} \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

Замечательно тут то, что первые два слагаемых, совместно с первыми двумя слагаемыми исходного выражения, собираются просто в комбинацию $(-i\nabla_s - A_n(\mathbf{x}_s))^2$. Последнее же слагаемое переписывается как обычно через производные гамильтониана, и даст зависящую от координат добавку к эффективному гамильтониану медленной подсистемы. Окончательно:

$$\langle \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) | \hat{\mathbf{p}}_s^2 | \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) \rangle \equiv (\hat{\mathbf{p}}_s - \mathbf{A}_n(\mathbf{x}_s))^2 + \sum_{k \neq n} \frac{\left| \langle \psi_n^{(f)} | \frac{\partial \hat{H}_f}{\partial \mathbf{x}_s} | \psi_k^{(f)} \rangle \right|^2}{(\omega_{nk}^{(f)}(\mathbf{x}_s))^2} \quad (13)$$

Мы получили, что диагональный элемент $\hat{H}_{nn}(\mathbf{x}_s)$ в главном порядке действительно совпадает с просто $\hat{H}_s(\mathbf{x}_s)$. Однако отличие заключается в дополнительном вкладе от фазы Берри, которая войдёт в эффективный гамильтониан медленных степеней свободы, и дополнительный вклад, являющийся просто добавкой к эффективной потенциальной энергии $\varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s)$. Отметим, что его ещё можно переписать следующим образом:

$$\delta\varepsilon_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) = \frac{1}{2M} \sum_{k \neq n} \mathbf{A}_{nk} \mathbf{A}_{kn}, \quad \mathbf{A}_{nk} = i \langle \psi_n^{(f)}(\mathbf{x}_s) | \nabla_s | \psi_k^{(f)}(\mathbf{x}_s) \rangle \quad (14)$$

Кривизна Берри входит в точности как обычный электромагнитный вектор-потенциал. Любопытно, что он может модифицировать классические уравнения движения, добавив в них эффективное «магнитное поле», и вообще это — некий нетривиальный топологический вклад в движение медленной подсистемы, который приходит от нетривиальной структуры «быстрых» волновых функций.

Результат Подытожим, что же мы получили.

1. Рецепт следующий: мы фиксируем положение медленной подсистемы, решаем задачу для быстрой. Энергию, зависящую от положения медленной подсистемы, мы подставляем в стационарное уравнение Шрёдингера для медленной подсистемы, и решаем его.
2. Основные поправки происходят от возбуждений более высокоэнергетичных состояний быстрой подсистемы (пренебрежение $\hat{H}_{n \neq m}(\mathbf{x}_s)$), и малы по параметру $\omega_{nm}^{(f)} \gg \omega_{nm}^{(s)}$.
3. Кроме того, поправки происходят и от диагональных элементов $\hat{H}_{nn}(\mathbf{x}_s)$, приводят к дополнительной малой поправке к потенциальной энергии (по тому же параметру) и возникновению кривизны Берри в эффективном уравнении Шрёдингера для медленной подсистемы.

Пример. Адиабатический квантовый транспорт

Представим себе длинную двумерную полосу, ширина которой $a(x)$ как-то медленно зависит от координаты x . Такая задача имеет важные применения — буквально такие системы умеют создавать экспериментаторы, занимающиеся нанотехнологией (см. схему).

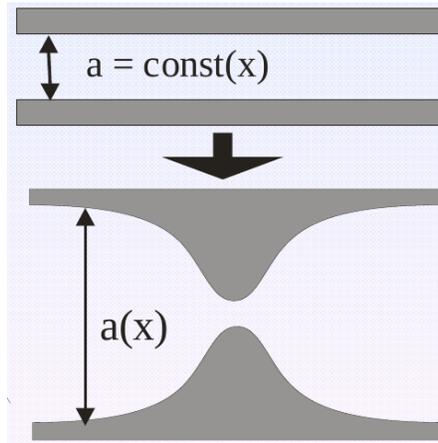


Рис. 1: Адиабатический квантовый транспорт

Решение Если бы ширина не изменялась, то переменные разделялись бы, и точное решение гамильтониана представлялось бы в виде $\psi_{p,n}(x, y) = e^{ipx} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi ny}{a} - \frac{\pi n}{2}\right)$ (если стенка соответствует $y \in (-\frac{a}{2}; \frac{a}{2})$); энергия такого состояния равнялась бы $E_{p,n} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\pi^2 n^2}{2ma^2}$. Когда ширина как-то плавно зависит от координаты x , то мы можем применить адиабатическое приближение. В данной задаче, «быстрая» подсистема соответствует поперечному движению электронов; поэтому мы в первую очередь должны зафиксировать координату x и решить задачу для быстрой подсистемы. Решение записывается тривиально: $\psi_n^{(f)}(y, x) = \sqrt{\frac{2}{a(x)}} \sin\left[\frac{\pi ny}{a(x)} - \frac{\pi n}{2}\right]$, $E_n^{(f)}(x) = \frac{\pi^2 n^2}{2ma^2(x)}$. В результате для оставшегося эффективного одномерного движения мы можем записать эффективный гамильтониан:

$$\hat{H}_{eff} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\pi^2 n^2}{2ma^2(x)} \quad (15)$$

Дальше можно уже работать с этим гамильтонианом — к примеру, интересна задача рассеяния, когда электрон запускают с фиксированной энергией E с $x \rightarrow -\infty$, и интересуются, с какой вероятностью он пройдёт через такое сужение. Однако решение оставшейся одномерной задачи (скажем, когда $a(x)$ задано явно) уже производится другими методами, которые обсуждаются в других семинарах, поэтому на этом мы остановимся.

В данной задаче адиабатическое приближение, как всегда, будет работать, покуда не будут возбуждаться другие поперечные моды. Это будет верно, если потенциал плавный и не может передать частице импульс порядка $\delta p \sim \frac{1}{a}$ — а значит, масштаб типичного изменения величины $a(x)$ должен быть меньше самой величины $a(x)$: $\frac{da}{dx} \ll 1$.

Пример. Свободная частица в эллипсе

Пусть свободная частица помещена в сильно вытянутый эллипс $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$, $a \gg b$. Мы будем интересоваться низколежащими уровнями энергии в такой задаче. Отметим, что мы уже решали такую задачу для частицы в круге $a = b$, а также в случае, если круг слегка деформирован $\epsilon = \frac{|a-b|}{a} \ll 1$.

Решение Типичный энергетический масштаб поперечного движения (вдоль y) — это $\omega^{(f)} \sim \frac{1}{mb^2}$, большая величина; из этого мы заключаем, что поперечное движение — быстрое, а продольное — медленное. Как и в предыдущем примере, мы сразу можем записать эффективный гамильтониан для движения вдоль оси x (отличие в том, что теперь $y \in (-y(x), y(x))$):

$$\psi_n^{(f)}(y, x) = \frac{1}{\sqrt{y(x)}} \sin\left[\frac{\pi ny}{2y(x)} - \frac{\pi n}{2}\right], \quad E_n^{(f)} = \frac{\pi^2 n^2}{8my^2(x)} \Rightarrow \hat{H}_{eff} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\pi^2 n^2}{8my^2(x)} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\pi^2 n^2}{8mb^2} \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{-1} \quad (16)$$

Для нахождения низколежащих уровней энергии в таком потенциале в пределе $a \gg b$ можно воспользоваться осцилляторным приближением — а именно, разложить потенциал по $x \ll a$. Полученный потенциал соответствует осциллятору с частотой $\omega^2 = \frac{\pi n}{2mab}$. Из этого мы заключаем, что низколежащие уровни энергии характеризуются двумя квантовыми числами — для быстрой подсистемы n и для медленной подсистемы l :

$$E_{n,m} = \frac{\pi^2 n^2}{8mb^2} + \frac{\pi n}{2mab} \left(l + \frac{1}{2}\right) \quad (17)$$

Убедимся, что адиабатическое приближение тут действительно работает. Разница соседних уровней энергии для быстрой подсистемы имеет порядок, как было уже сказано ранее, $\omega^{(f)} \sim \frac{1}{mb^2}$; для медленной это $\omega^{(s)} = \omega \sim \frac{1}{mab}$. Несложно видеть, что $\omega^{(f)} \gg \omega^{(s)}$, и адиабатическое приближение оправдано. В этом смысле, для буквально низколежащих уровней энергии необходимо положить $n = 1$.

Второе, что необходимо проверить — что разложение по $\frac{x}{a}$ тоже было законным. Движение вдоль оси x в нашем решении соответствует осциллятору, у которого масштаб волновой функции — это $x_0 \sim \frac{1}{\sqrt{m\omega}} = \sqrt{ab} \ll a$ — поэтому это приближение тоже работает.

Наконец, отметим, что такую же задачу можно было бы поставить и в классической механике, в которой частицу с фиксированным импульсом запускают в такой эллиптический бильярд. В таком случае уже с классической точки зрения, поперечное движение было бы быстрым (это означает, что прежде чем x -компонента импульса поменяет знак, произойдёт огромное количество столкновений вдоль оси y), а вдоль оси x частица бы испытывала практически гармонические колебания.

Пример. Конус в поле тяжести

Разберём также третий пример. Трёхмерный конус помещён в поле тяжести g как показано на рисунке. Требуется, опять-таки, найти низколежащие уровни энергии в случае, если угол раствора конуса мал $\alpha \ll 1$.

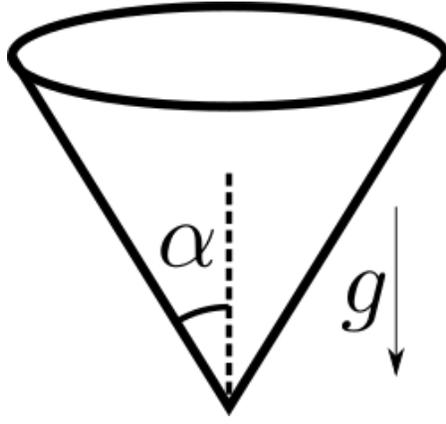


Рис. 2: Конус в поле тяжести

Решение В этой задаче имеется противоборство двух эффектов. С одной стороны, сила тяжести норовит «запихнуть» нашу частицу в самую вершину конуса. С другой — соотношение неопределённости Гейзенберга этому препятствует, ведь для локализации электрона необходимо «заплатить» большую кинетическую энергию. В результате электрон типично окажется на каком-то конечном расстоянии от вершины, которое определяется балансом этих двух эффектов. В данной задаче, опять-таки, поперечное двумерное движение — быстрое, и волновые функции для него даются функциями Бесселя (см. семинар 5); в свою очередь, уровни энергии определяются нулями функции Бесселя, которые в конечном итоге войдут и в ответ. Приведём в этой задаче оценки на буквенные параметры; а восстановить численные зависимости любопытный читатель сможет дома. Такого рода оценки всегда полезно проводить перед тем, как приступать к решению задачи — просто чтобы понять, каким методом к задаче подступиться.

Итак, энергия поперечного движения оценивается как $E_n(z) \sim \frac{1}{mR^2(z)} = \frac{1}{m\alpha^2 z^2}$. Поэтому для эффективного движения вдоль оси z потенциальная энергия устроена как

$$U_{eff}(z) \sim \frac{1}{m\alpha^2 z^2} + mgz \quad (18)$$

Мы опять попробуем применить осцилляторное разложение; тогда у энергии имеется минимум z_0 , положение которого (по порядку) определяется из равенства двух вкладов:

$$\frac{1}{m\alpha^2 z_0^2} \sim mgz_0 \Rightarrow z_0 \sim (m\alpha)^{-2/3} g^{-1/3} \quad (19)$$

(обратим внимание, что эта величина — большая, в меру малости угла $\alpha \ll 1!$). Частота осциллятора определяется из второй производной, что даёт нам

$$m\omega^2 \sim \frac{1}{m\alpha^2 z_0^4} \sim \frac{mg}{z_0} \Rightarrow \omega \sim \sqrt{\frac{g}{z_0}} = (m\alpha)^{1/3} g^{2/3} \quad (20)$$

Опять-таки, убедимся, что адиабатика тут применима приближение работает — для этого мы должны сравнить частоту с типичной энергией поперечного движения (которая по порядку, опять таки, совпадает со значением потенциальной энергии в минимуме $\sim U_{eff}(z_0)$):

$$\frac{\omega_{slow}}{\omega_{fast}} = \frac{\omega}{1/mR^2(z_0)} \sim \frac{(m\alpha)^{1/3} g^{2/3}}{m^{1/3} g^{2/3} \alpha^{-2/3}} \sim \alpha \ll 1 \quad (21)$$

Кроме того, стоит сделать и оценку осцилляторной волновой функции — убедиться, что и осцилляторное приближение работает — в этом можно сомневаться, ведь частота оказалась маленькой — а значит, волновая функция, вообще говоря, широкая:

$$\delta z \sim \frac{1}{\sqrt{m\omega}} = m^{-2/3} g^{-1/3} \alpha^{-1/6} \quad (22)$$

Тем не менее, эта величина оказывается малой по сравнению с z_0 , поэтому осцилляторное приближение всё-таки применимо:

$$\frac{\delta z}{z_0} \sim \alpha^{1/2} \ll 1 \quad (23)$$

Из приведённых рассуждений, мы заключаем, что низколежащие уровни энергии устроены как:

$$E_n = \#mg^{2/3}\alpha^{-2/3} + \#(m\alpha)^{1/3}g^{2/3}\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (24)$$

Единственное, что мы не определили — это правильные числа, которые в приведённой формуле обозначены решётками. Оставим это в качестве домашнего упражнения.