

# Семинар 8. Нестационарная теория возмущений.

27 октября 2018 г.

## Постановка задачи

В стационарной теории возмущений исследуется то, как изменяются свойства спектра при возмущении, независимом 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:

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

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

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

(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  $t \rightarrow -\infty$ ) система находилась в каком-то стационарном состоянии невозмущённого гамильтониана (initial state)  $|i\rangle$ ; а возмущение  $\hat{V}(t)$  достаточно быстро затухает при  $t \rightarrow \pm\infty$ . Мы интересуемся вероятностью возбуждения системы — а именно, вероятностью перехода в произвольное состояние (final state)  $|f\rangle$  при  $t \rightarrow \infty$ .

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

$$\psi_f^{(1)}(t) = -i \int_{-\infty}^t V_{fi}^{(I)}(\tau) d\tau \Rightarrow w_{i \rightarrow f} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{fi}(t) e^{i\omega_{fi}t} dt \right| \quad (3)$$

(величина  $w_{i \rightarrow f}$  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:

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

Допустим, при  $t \rightarrow -\infty$  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:

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

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

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

Требую 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:

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

а значит, искомая вероятность равна:

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

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:

$$w_{0 \rightarrow 2} = \frac{\pi^2 F^4 \tau^4}{8m^2 \omega^2} e^{-\omega^2 \tau^2} \quad (9)$$

Полученный результат оказался параметрически меньше  $w_{0 \rightarrow 1}$ , 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:

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

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

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

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

(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  $\omega$  (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  $T$  (ведь мы нашли линейное разложение экспоненциального закона распада  $e^{-T/\tau} = 1 - T/\tau + \dots$ ), и в пределе  $T \rightarrow \infty$  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  $T \rightarrow \infty$  превращаются в комбинацию  $\delta(\omega_{if} + \omega)\delta(\omega_{if} - \omega) \equiv 0$ ) и потому вклада не дают:

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

Опять-таки, на 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  $\frac{\sin^2 \omega t}{\omega^2} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \pi t \delta(\omega)$ . Получаем:

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

Очень важное замечание заключается в следующем. Если имеется строгий резонанс — а именно, имеется состояние дискретного спектра, отстоящее от исходного состояния ровно на  $\omega$  — 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:

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

(в формуле было восстановлено  $\hbar$  по размерности) имеет смысл количество переходов в единицу времени в полосу 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:  $1/\tau_i = \int dw_{i \rightarrow f}$ . 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  $T \rightarrow \infty$  некорректно — в рамках теории возмущений мы нашли число переходов  $T/\tau_i$ , 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 «оггибающей», на которую эта дельта-функция домножается, больше масштаба самой дельта функции (который, как было сказано выше, имеет порядок  $T^{-1}$ ). Роль «оггибающей» в выражениях играют матричные элементы  $F_{fi}$ ; таким образом, мы заключаем, что масштаб энергии, на которых меняются матричные элементы, обозначенный как  $\Omega$  (разумеется, это относится и к самой частоте  $\omega$ ), должен соотноситься как  $\omega, \Omega \gg 1/T$ . Эти два условия совместны только если найденное время жизни удовлетворяет критерию  $\omega, \Omega \gg 1/\tau$  — в противном случае, золотое правило Ферми неприменимо.

**Закон радиоактивного распада** Выше мы получили в первом порядке теории возмущений линейную зависимость вероятности остаться в связанном состоянии и интерпретируя ее как разложение настоящей экспоненциальной зависимости  $P \propto \exp T/\tau$ , нашли параметр  $1/\tau$ .

Экспоненциальную зависимость можно получить следующим способом. Разобьем процесс ионизации на небольшие отрезки размера  $\delta T \ll \tau$ , каждый из которых описывается золотым правилом Ферми. Ранее мы считали, что  $|\psi_i|^2 = 1$ , несложно видеть, что для произвольного  $\psi_i$  в  $dw_{i \rightarrow f}$  войдет множитель  $|\psi_i|^2$ . Это позволяет написать дифференциальное

уравнение  $\frac{d|\psi_i|^2}{dt} = -\frac{1}{\tau_i}|\psi_i|^2$ , которое допускает тривиальное решение — закон радиоактивного распада  $|\psi_i(t)|^2 = e^{-t/\tau_i}$ . При этом вычислении пренебрегалось обратными переходами из континуума в связанное состояние, и здесь совершенно неочевидно, почему можно так делать, ведь вероятность оказаться в континууме больше не является малой. Опустим здесь обсуждение этого вопроса.

Полученный результат допускает ещё одну интерпретацию: этот закон означает, что амплитуда (работая уже не в представлении взаимодействия)  $\langle i|\psi(t)\rangle = \exp(-iE_i t - t/2\tau)$  — 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 схема требует тривиальной модификации, если исходное состояние тоже находилось в непрерывном спектре, а возмущение постоянно ( $\hat{V} = \text{const}$ ,  $\omega = 0$ ) — к примеру, такая ситуация описывает задачу рассеяния. В таком случае оказывается, что формула устроена в точности также:

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

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

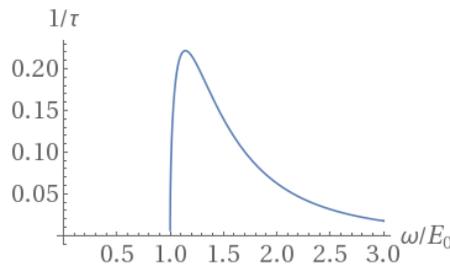
**Решение** Задача эта — на буквальное применение золотого правила Ферми. Возмущение перепишем в виде  $\hat{V} = \frac{1}{2}e\mathcal{E}x(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \Rightarrow \hat{F} = \frac{1}{2}e\mathcal{E}x$ . Следуя логике, описанной в предыдущем семинаре, переходы из основного состояния  $\psi_i(x) = \sqrt{\kappa}e^{-\kappa|x|}$  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:

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

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

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

Рис. 1: Зависимость вероятности однофотонной ионизации  $1/\tau$  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  $\omega > E_0/\hbar$ .