Рассмотрим ситуацию.
Было у нас связанное состояние с гамильтонианом $\widehat{H}$. И тут опа – мы подключили возмущение $\widehat{V}(t)$. Что будет? Как вы догадались из названия методички, будут переходы. Но куда и с какой вероятностью?
Пусть исходное состояние $|\Psi_i> = \sum_{n=0}^{N} c_n|\varphi_n>$. Ψ_i - от «initial», начальный.
В произвольный момент времени $\Big|\Psi > (t) \;= \sum_{n=0}^{N} c_n\,(t)e^{-\frac{iE_n t}{h}}\Big|\varphi_n >$.
Обратите внимание, что мы в любой момент времени раскладываем по СФ невозмущённого гамильтониана $\widehat{H}$, а не текущего $\widehat{H} + \widehat{V}(t)$. Это делается специально, т.к.у невозмущённого гамильтониана $\widehat{H}$ СФ проще и чаще считаются аналитически.
Тогда запишем нестационарное ур-е Шрёдингера:

$$ih\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(\widehat{H} + \widehat{V}(t)\right)\Psi(t)$$

Подставляем разложение Ψ:

$$ih\sum_{n=0}^{N} e^{-\frac{iE_n t}{h}}\left(\frac{dc_n(t)}{dt} - \frac{iE_n}{h}c_n\right)\varphi_n = \left(\widehat{H} + \widehat{V}(t)\right)\sum_{n=0}^{N} c_n\,(t)\varphi_n$$

$$= \sum_{n=0}^{N} c_n\,(t)\left(E_n + \widehat{V}(t)\right)\varphi_n$$

Преобразуем левую часть:

$$ih\sum_{n=0}^{N} e^{-\frac{iE_n t}{h}}\left(\frac{dc_n(t)}{dt} - \frac{iE_n}{h}c_n\right)\varphi_n = ih\sum_{n=0}^{N} e^{-\frac{iE_n t}{h}}\frac{dc_n(t)}{dt}\;\varphi_n + \sum_{n=0}^{N} c_n\,(t)E_n\varphi_n$$

Тогда

$$ih\sum_{n=0}^{N} e^{-\frac{iE_n t}{h}}\frac{dc_n(t)}{dt}\;\varphi_n = \sum_{n=0}^{N} c_n\,(t)\widehat{V}(t)\varphi_n$$

Скалярно умножим на бра φ_k:

$$ihe^{-\frac{iE_k t}{h}}\frac{dc_k(t)}{dt} = \sum_{n=0}^{N} c_n(t) < \varphi_k\left|\widehat{V}(t)\right|\varphi_n >$$

Обозначим $V_{kn}(t) =< \varphi_k\left|\widehat{V}(t)\right|\varphi_n >, \omega_{kn} \;= \frac{E_k - E_n}{h}$. Получаем

$$\frac{dc_k(t)}{dt} = -\frac{i}{h}\sum_{n=0}^{N} c_n(t)V_{kn}(t)e^{i\omega_{kn}t}$$

Получили систему ДУ из бесконечно многих уравнений. В общем случае не решается! Поэтому теория возмущения – это набор способов, каждый из который работает в каких-то условиях. Половина успеха – выбрать способ, и лишь оставшаяся половина – решить задачу.

Начнём с теории возмущений. Нестационарной теории возмущений- НТВ. «Телевизионщики украли это название», как сказал Пётр Константинович. В этом случае в правую часть

$$\frac{dc_k(t)}{dt} = -\frac{i}{h}\sum_{n=0}^{N} c_n(t)V_{kn}(t)e^{i\omega_{kn}t}$$

подставляется коэффициенты $c_n(t)$ низшего порядка.

Например, пусть изначально ВФ была в СФ $\widehat{H}$ φ_i, тогда $c_n(0) = \text{б}_{ni}$ – т.е. $c_i(0) = 1$, остальные же =0. В нулевом порядке так будет продолжаться вечно (т.е. переходов вообще не будет). Чтобы найти первый, нужно подставить c-шки нулевого порядка в правую часть:

$$\frac{dc_k(t)^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{h}\sum_{n=0}^{N} c_n(t)^{(0)}V_{kn}(t)e^{i\omega_{kn}t}$$

В скобках пишется порядок теории возмущений.

Тогда

$$\frac{dc_k(t)^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{h}V_{ki}(t)e^{i\omega_{ki}t}$$

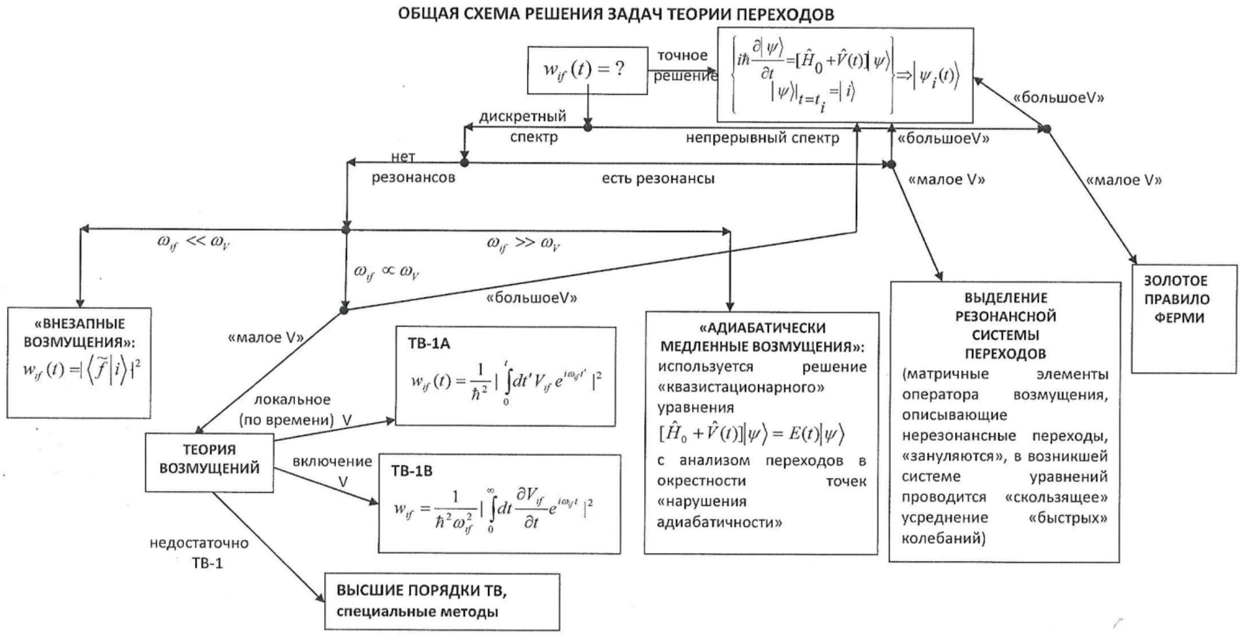
Это легчайшее ДУ 

: $c_k(t)^{(1)} = \int_0^t -\frac{i}{h}V_{ki}(\tau)e^{i\omega_{ki}\tau}d\tau$.

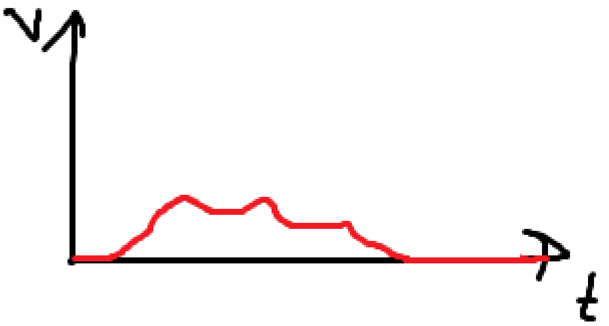
Нижний предел интегрирования – время, когда включилось возмущение. В некоторых задачах это может быть и -∞, будьте внимательны.

А вероятность – это квадрат модуля$c_k(t)^{(1)}$: $p_{ki}(t) = \left|c_k(t)^{(1)}\right|^2 = \frac{1}{h^2}\left|\int_0^t V_{ki}(\tau)e^{i\omega_{ki}\tau}d\tau\right|^2$

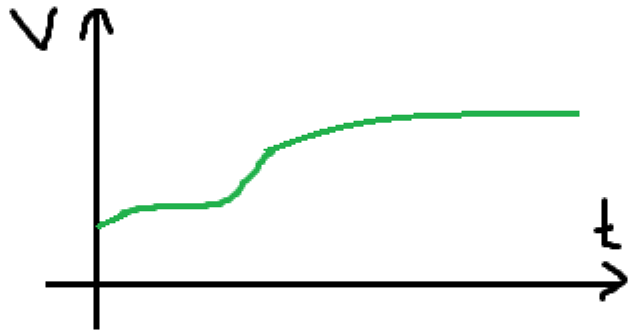
Парфёнов эту формулу обозначает как ТВ-1А. ТВ – теория возмущений, 1 – порядок, А – потому что будет ТВ-1В.



Зачем нужна ещё ТВ-1В, когда есть ТВ-1А $p_{ki}(t) = \frac{1}{h^2}\left|\int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau\right|^2$? ? Если t мало, то всё хорошо. Но в системе h=1 масштаб единиц времени – наносекунды. Тогда интеграл $\frac{1}{h^2}\left(\int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau\right)^2$ при огромном t превысит 1 и улетит куда-то не туда. (Сами виноваты, потому что пользовались приближением – ТВ в первом порядке). Так что при больших t ТВ-1А можно пользоваться лишь тогда, когда возмущение локализовано и длилось недолго:



А вот если возмущение такое, что при $t \to +\infty$ оно никуда не делось, но зато при $t \to +\infty$ стремится к нулю его производная:



То ситуацию можно спасти, взяв интеграл от ТВ-1А по частям. Получим ТВ-1В:

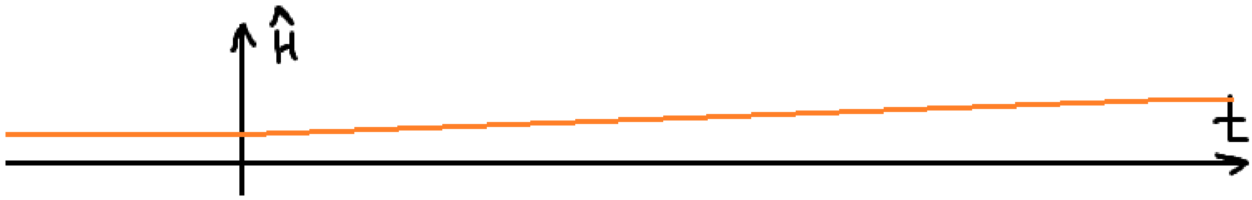
$$p_{ki}(t) = \frac{1}{h^2\omega_{ki}^2}\left|\int_0^{+\infty} \frac{dV_{ki}(\tau)}{d\tau} e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau\right|^2$$

ТВ пригодна лишь для малых возмущений. А что делать, когда возмущение не малое? Теория возмущений уже неприменима. Но нас могут спасти два других случая:

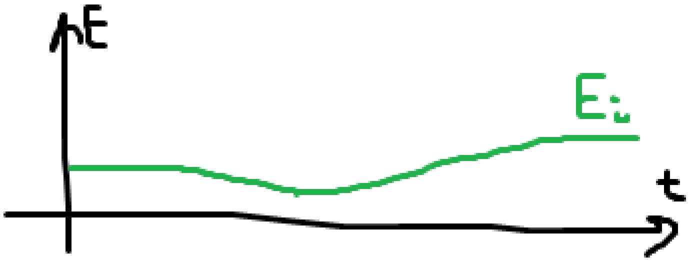
1) возмущение включается очень быстро и затем не изменяется. Мгновенно гамильтониан изменился с $\widehat{H_0}$ на $\widehat{H_0} + \hat{V}$:

Значит, нужно найти СФ нового гамильтониана $\widehat{H_0} + \hat{V}$. Да, это может быть противно, но зато у нас нет никакой зависимости от времени.
А как найдём, то вероятность перехода из i в f будет $|< \widetilde{\varphi_f}|\varphi_i > |^2$. Волну ставим не случайно – чтобы подчеркнуть, что это f-тая СФ ***нового*** гамильтониана.

2) возмущение включается очень медленно. При этом оно может по окончательной величине большое (по сравнению с $\widehat{H_0}$), главное, чтобы включалось медленно:

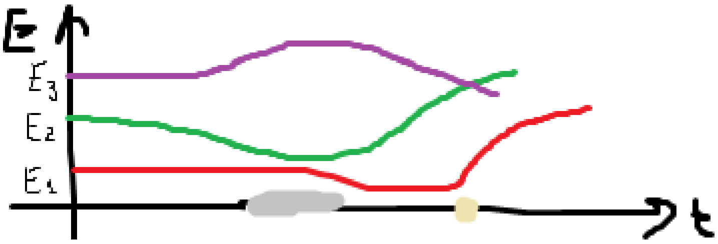


Тут выкладки посолиднее (не буду их воспроизводить, посмотрите у Силаева). Скажу результат: частица останется на том же i-том уровне, но вот энергия и ВФ будут «подстраиваться» под текущий гамильтониан



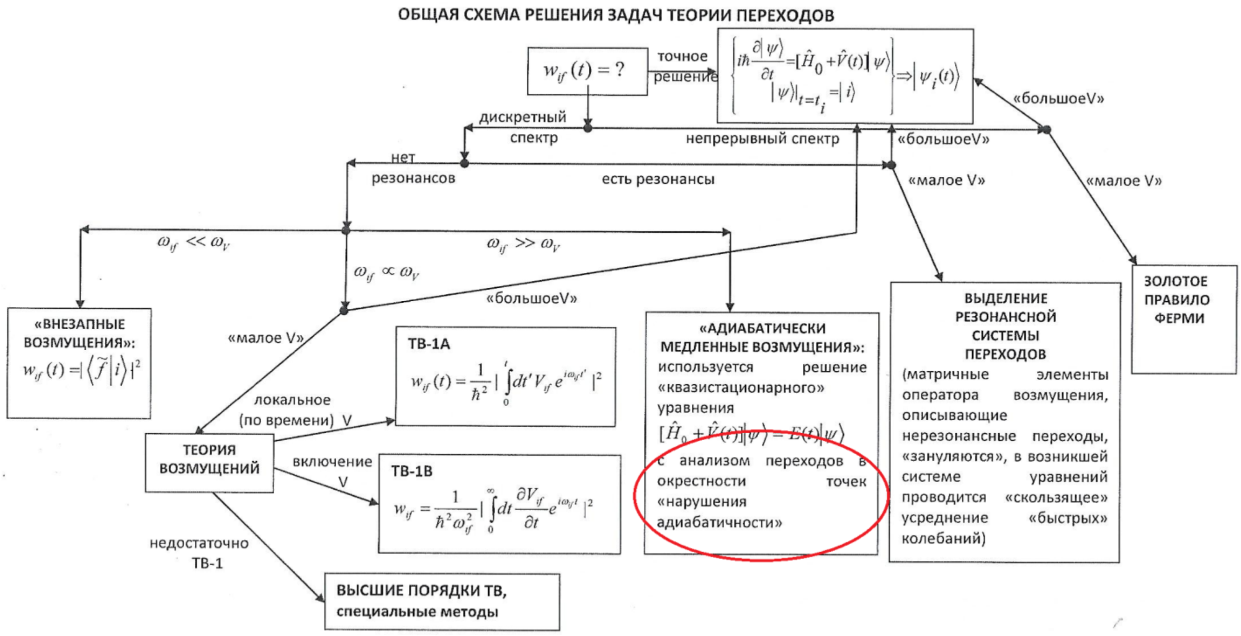
Оставаясь на i-том уровне, но текущего гамильтониана (т.е. в данный момент времени) $\widehat{H_0} + \hat{V}(t)$.

Эта ситуация называется «адиабатически медленные возмущения». Но есть нюанс. Что, если различные уровни энергии себя ведут так?



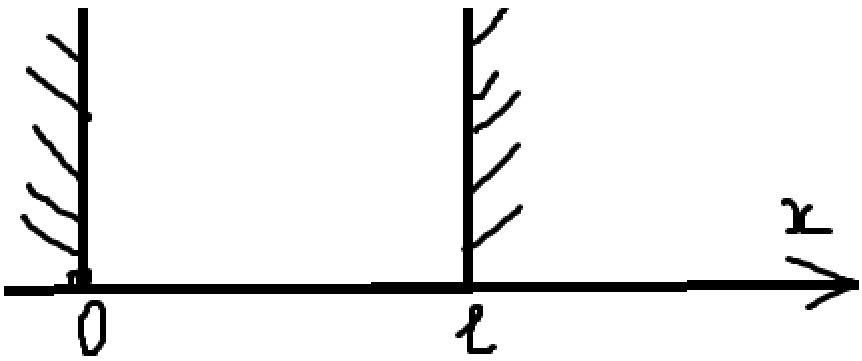
Как мы видим, зелёный и красный уровни в серые моменты времени опасно сближаются, там может быть переход. А зелёный и фиолетовый в бежевый вообще пересекаются.

Плохая ситуация, требуется исследование. Именно это имеет в виду Парфёнов, когда пишет «требуется анализ»:



Понятней станет, когда начнём решать задачи. Приступим!

Задача от Парфёнова. Рассмотрим бесконечно глубокую потенциальную яму:



Напомним, что для неё $E_n = \frac{\pi^2 h^2}{2ml^2} n^2, \varphi_n(x) = \sin\left(\frac{\pi x n}{l}\right)$

Ниже приведены четыре возможные возмущения. Каким бы способом вы стали решать задачу в каждом из способов?

$$1)\ V(x,t) = \frac{h^2}{200ml^2} e^{-\frac{\pi^2 h}{ml^2}t} \frac{\pi^2 h}{ml^2}\ t \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

$$2)\ V(x,t) = \frac{h^2}{200ml^2} \sin^2\left(\frac{3\pi^2 h}{4ml^2} t\right) \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

$$3)\ V(x,t) = \frac{h^2}{200ml^2} \operatorname{arctg}\left(\frac{\pi^4 h}{500ml^2} t\right) \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

$$4)\ V(x,t) = \frac{2h^2}{ml^2}\left(1 - e^{-\frac{200ht}{ml^2}}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right)$$

Решать не надо, просто определить способ для каждого возмущения.

Как мы видим, зависимость от x везде одна и та же и нужна, чтобы матричный элемент с 1-го на 2-й уровень был точно не 0:

$$V_{12} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_1(x) V(x) \varphi_2(x) dx = \int_0^l \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) dx! = 0$$

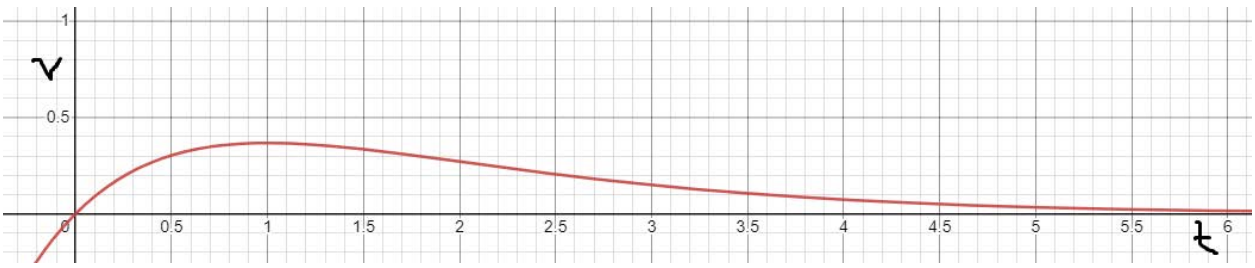
Так что весь сок в зависимости от t.

Давайте сначала найдём резонанс. Он обычно возникает, когда возмущение периодическое – как у нас в 2). Проверим. Разложим синус:

$$\sin^2\left(\frac{3\pi^2 h}{4ml^2} t\right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sin\left(\frac{3\pi^2 h}{2ml^2} t\right)$$

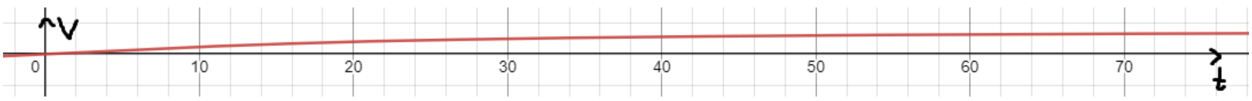
А $\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{1}{h}\left(\frac{\pi^2 h^2}{2ml^2} 2^2 - 1^2\right) = \frac{3\pi^2 h}{2ml^2}$! Вот и резонанс. Что делать в этом случае, разберём позже.

В 1) возмущение в зависимости от времени выглядит как $e^{-t} t$:

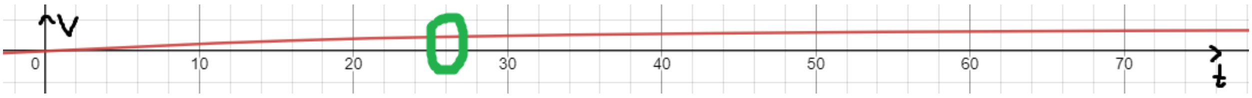


При этом оно мало. Это явно НТВ-1а.

В 3) возмущение нарастает медленно и в дальнейшем упостояниваается:



Здесь применимы 2 способа: ТВ-1В, т.к. возмущение мало и упостояниваетcя на бесконечности, и адиабатически медленно возмущение, т.к. нарастает оно уж очень медленно. (Отметим, что если вдруг от нас хотят вероятности не на бесконечности, а где-нибудь тут



то тут ТВ-1В не применима, т.к. она работает только на бесконечности).
Наконец, в 4) у нас график выглядит так:

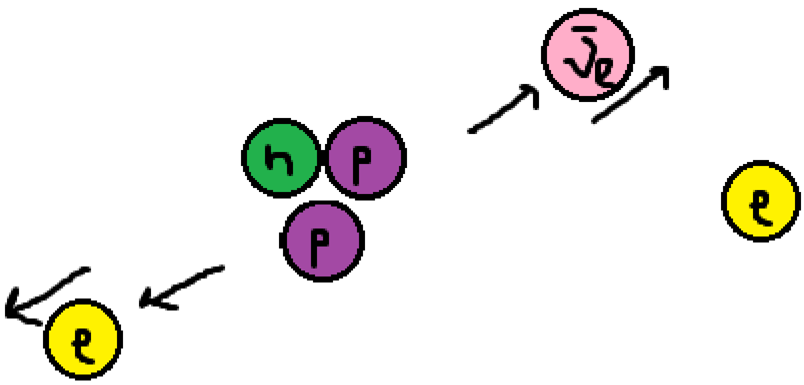
Это явно мгновенное возмущение.

Ещё одна обязательная задача от Парфёнова:

5. Найти вероятность возбуждения электрона в атоме трития, находящегося в основном состоянии, при β-распаде одного из нейтронов ядра.

У нас было ядро трития: два нейтрона, протон и вращающийся электрон:

И тут опа – происходит бета-распад:



Нейтрон становится протоном, и из ядра вылетают электрон и антинейтрино.

Изначально электрон находился на 1s водорода, а после распада он может и возбудиться, перейдя на 2s/2p… уже гелия.

У водорода уровни энергии

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}$$

У гелия:

$$E_n = -\frac{4Ry}{n^2}$$

Как мы видим, возмущение совсем не малое, а значит, НТВ применить не получится. Остаётся уповать на мгновенность возмущения, или, напротив, его адиабатичность. Оценим время бета-распада:

$$E_{\text{бета−распада}} \sim \text{МэВы}$$

$$E_{\text{электрона}} \sim 10 \text{ эВ}$$

А время обратно пропорционально энергии (Et $\sim h$). Вот и получаем, что время бета-распада много меньше, чем период обращения электрона. Т.е. бета-распад происходит очень быстро! Электрон ещё ничего не «успел понять», а из ядра уже на полном ходу вылетели антинейтрино и электрон (так быстро, что даже провзаимодействовать с нашим электроном не успели),

а заряд вырос в 2 раза.

Рассчитаем вероятность электрона остаться на 1s (уже гелия).

ВФ 1s водорода:

$$\Psi_{1s}^{H}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

ВФ 1s гелия:

$$\Psi_{1s}^{He}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-2r/a}$$

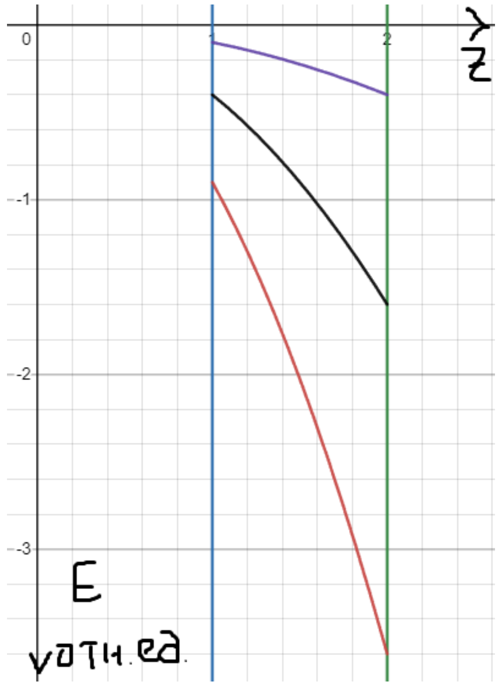
Скалярно домножаем:

$$< \Psi_{1s}^{He} | \Psi_{1s}^{H} > = \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 dr * \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-2r/a} = \frac{16\sqrt{2}}{27}$$

Вероятность остаться равна $|< \Psi_{1s}^{He} | \Psi_{1s}^{H} >|^2$, т. е. $\frac{512}{729}$ – около 70%. А $\frac{217}{729}$ - вероятность возбуждения/ионизации.

Кстати, а что будет, если мы каким-то образом меняем заряд ядра Z адиабатически медленно?

Посмотрим тогда, как будут выглядеть графики энергий уровней в зависимости от времени (т.е. от Z):



Как мы видим, нигде они не пересекаются и даже отдаляются друг от друга. Так что в этом случае электрон останется на том уровне, где был изначально.