Квантэл очень любит эту тему. Подробно она будет у вас в 7-м семестре, а здесь я вырежу из моих методичек ту часть, которую квантэл читает (и требует со студиосов на экзамене). Фул читатель найдёт в 7-м семестре ☺

Было у нас связанное состояние с гамильтонианом $\hat{H}$. И тут опа – мы подключили возмущение $\hat{V}(t)$. 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 $\left|\Psi > (t)\ = \sum_{n=0}^{N} c_n\ (t)e^{-\frac{iE_n t}{h}}\right|\varphi_n >$. Обратите внимание, что мы в любой момент времени раскладываем по СФ невозмущённого гамильтониана $\hat{H}$, а не текущего $\hat{H}+\hat{V}(t)$. Это делается специально, т.к.у невозмущённого гамильтониана $\hat{H}$ СФ проще и чаще считаются аналитически.

Тогда запишем нестационарное ур-е Шрёдингера:

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

Подставляем разложение Ψ:

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

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

Преобразуем левую часть:

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

Тогда

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

Скалярно умножим на бра φ_k:

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

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

Какие только приближённые методы не были придуманы! Вам в 4-м семе будут рассказывать один – теорию возмущений. А именно, её первый порядок.

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 $c_n(0) = б_{ni}$ – 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 с-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

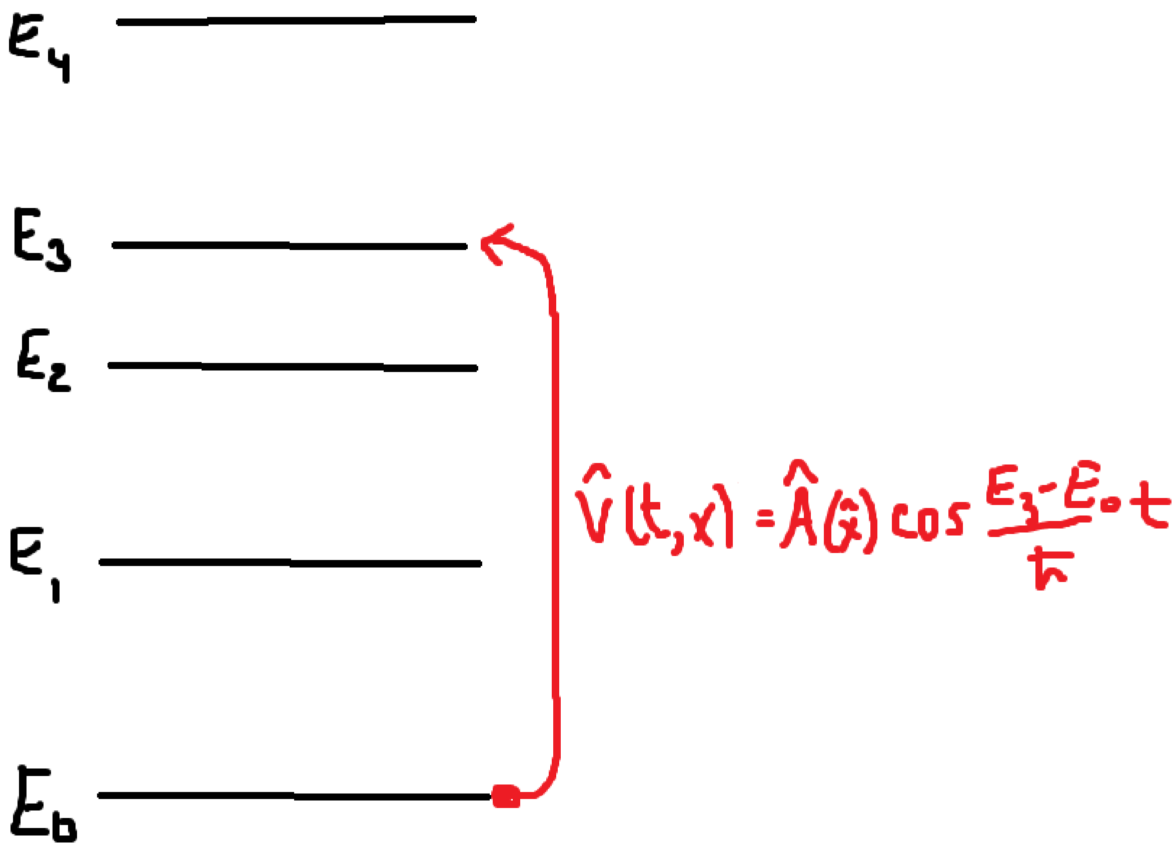
$$\frac{dc_k(t)^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{h}V_{ki}(t)e^{i\omega_{ki}t}$$

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

Если у нас резонанс, т.е. одна из частот возмущения попала как на энергию перехода между какими-то уровнями:



То частица будет скакать между двумя этими уровнчми, а переходы на все остальные уровни будут сильно подавлены (мы будем считать вероятности перехода туда =0).

Вспомним, что у нас была система дифуров:

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

Коли у нас всего два уровня, то в этой системе не бесконечного много ДУ, а всего два:

$$\begin{cases} \dfrac{dc_k(t)}{dt} = -\dfrac{i}{h}\left(c_k(t)V_{kk}(t) + c_m(t)V_{km}(t)e^{i\omega_{km}t}\right) \\ \dfrac{dc_m(t)}{dt} = -\dfrac{i}{h}\left(c_k(t)V_{mk}(t)e^{-i\omega_{km}t} + c_m(t)V_{mm}(t)\right) \end{cases}$$

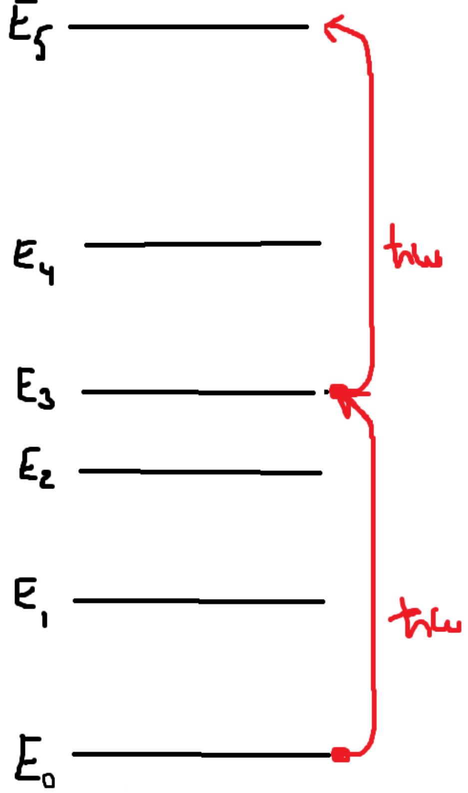
А систему из двух ДУ мы уже решить не можем! Скажу, что поможет замена $c_k(t) = a(t)e^{\frac{i\omega_{km}t}{2}}, c_m(t) = b(t)e^{-\frac{i\omega_{km}t}{2}}$. Тогда

Итогом будут осцилляции между нашими двумя уровнями:

Примером таких осцилляций могут служить осцилляции Раби: https://ru.wikipedia.org/wiki/Частота_Раби

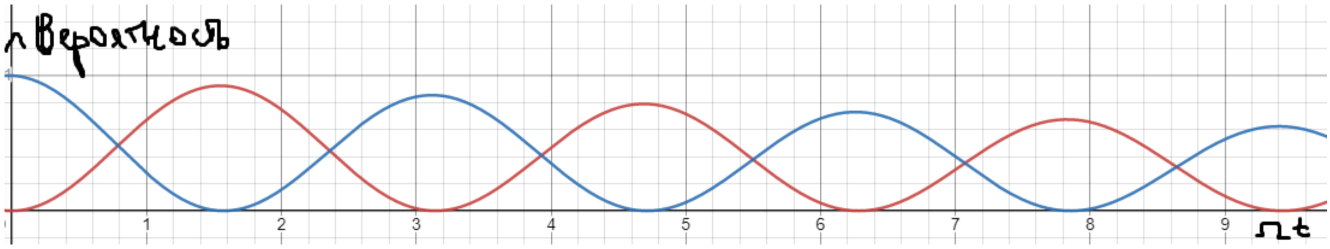
Что может нарушить эту идиллию?

Во-первых, наличие третьего уровня, который также расположен в резонансе:

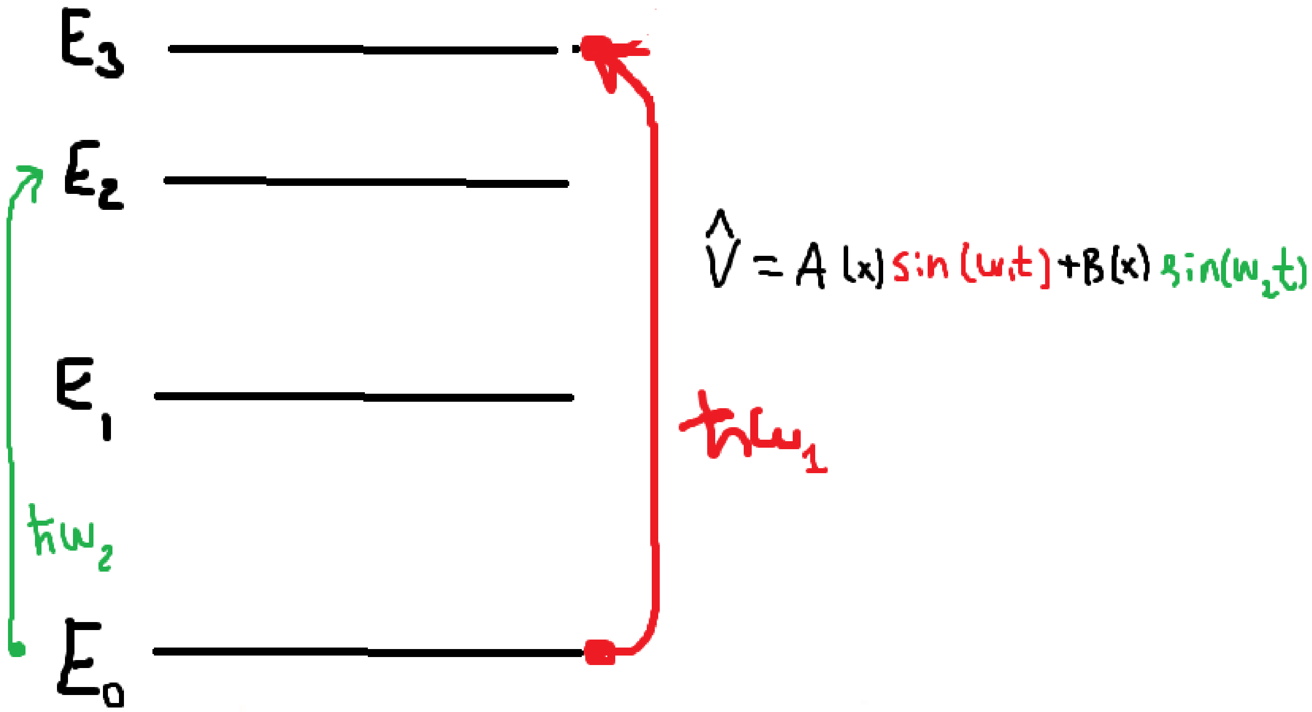


Тогда в системе будет уже три уравнения. Аналогично в системе резонансных уровней может быть и большее число уровней (и дифуров в системе).

Во-вторых, напоминаю, что мы учитываем (по теории возмущений!), что переходов на НЕрезонансные уровни нет. А они есть, просто подавлены. Но со временем вероятность с наших двух уровней будет утекать на другие, не резонансные:



В-третьих, исходное возмущение может содержать не одну, а несколько частот. Тогда для каждой частоты будет своя резонансная система:



К счастью, они независимы (в первом порядке теории возмущений). В этом случае нужно по отдельности рассмотреть каждую из систем.

Всё хорошо, если энергетический спектр дискретный. А что, если не так? Если он непрерывный?
В этом случае нужно применять (вывод не приводим, да он и сложный кабсздец) Золотое Правило Ферми (ЗПФ):

$$\frac{dP_{if}}{dt} = V_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|A_{if}|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Где:

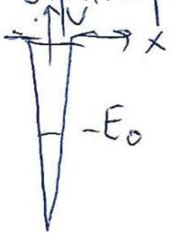
1) v_{if} – ***скорость*** вероятности перехода с i-тый на f-тый, т.е. $v_{if}(t) = \frac{dp_{if}(t)}{dt}$.
Размерность – 1/сек.
2) Возмущение имеет вид $\hat{V}(t) = (Ae^{i\omega t} + A^*e^{-i\omega t})$ - где А – амплитуда синусоидального возмущения!

Увы, понимать ЗПФ и уметь пользоваться – две абсолютно разные стадии. Давайте посмотрим.
ЗПФ утверждает, что v имеет вид дельта-функции: 0 в отсутствие резонанса и ∞ при его наличии. Категорично! А на другие уровни вероятность попасть будет 0, получается? На самом деле нет. ЗПФ – тоже приближение, основанное на первом

порядке теории возмущений, в котором мы пренебрегаем вероятностями перехода на «нерезонансные» уровни.
Тогда зачем нужно ЗПФ, если в резонансе скорость равна бесконечности? К этому мы ещё вернёмся в задачах, а пока скажу, что в ЗПФ основная информация кроется именно ***в коэфе*** перед дельта-функией.

Теперь переходим к задачам!

Пример: дельта-яма:



Одно связанное состояние: $E_0 = -\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2m}$

$\psi(x) = \sqrt{\varkappa}\, e^{-\varkappa x}$,

где $\varkappa = \frac{m V_0}{\hbar^2}$.

Мы подействовали на частицу возмущением:

$V(x,t) = U_0 \sin(\omega t - qx)$, где $U_0 \ll |E_0|$, $\omega \gg \frac{|E_0|}{\hbar}$

Найти $p_{00}(t)$ – вероятность остаться на нулевом (связанном) уровне к моменту времени t.

Решение: Сверху, при $E > 0$ у нас свободные непрерывные уровни, на один из которых частицу „забрасывает" возмущение $\Rightarrow$ надо использовать ЗПФ.

$$V = \frac{2\pi}{\hbar} \int dt\, |\langle f|\underbrace{\hat{A}}_{\hat{A}_{if}}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Рассчитаем матричный элемент A_{if}:

$|i\rangle = \sqrt{\varkappa}\, e^{-\varkappa x}$

$|f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ – ВФ свободного состояния.

Остановимся на |f>.
1) Откуда мы определяем k? Это волновое число «выбитой» из ямы частицы.
Логично определить k из ЗСЭ:

Чему равно k? $E = -|E_0| + \hbar\omega \leftarrow$ энергия „заброса" от возмущения

$\nwarrow$ энергия конечного состояния, $\quad$ исходного

$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (потому что $E = \frac{p^2}{2m}$, $p = \hbar k$). Отсюда определяем k

Конкретно в нашей задаче $\omega \gg \frac{|E_0|}{\hbar}$, что позволяет упростить формулу до $E = h\omega = \frac{h^2k^2}{2m} => k = \sqrt{\frac{2m\omega}{h}}$.

2) Обратите внимание на коэф нормировки $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. У ВФ свободного состояния коэф именно такой и это надо запомнить. Это важно, потому что коэф войдёт в матричный элемент A_{if} и в дальнейшем – в скорость.

Теперь считаем матричный элемент:

$$A_{if} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx}}_{\langle f|} \cdot \underbrace{\frac{i}{2} U_0 e^{iqx}}_{A} \underbrace{\sqrt{\varkappa}\, e^{-\varkappa x}}_{|i\rangle}$$

Подставляем матричный элемент в ЗПФ… О, а тут тоже есть нюанс. От нас требуют найти скорость распада.

Вот это –

$$\frac{dP_{if}}{dt} = V_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

- скорость распада конкретно в f-тое состояние.

А чтобы найти скорость распада из i-того состояния вообще, нужно проинтегрировать по всем возможным конечным состояниям, т.е. по всем возможным волновым числам k:

$$V_{распада} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{\varkappa^3 U_0^2}{2\pi} \frac{1}{[\varkappa^2 + (q-k)^2]^2} \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_0 - \hbar\omega\right)$$

Аккуратное взятие интеграла даст

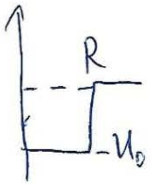
$$V_{распада} = \frac{\varkappa^3 U_0^2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m}{2\hbar\omega}} \left\{ \frac{1}{\left(\varkappa^2 + \left(q - \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\right)^2\right)^2} + \frac{1}{\left(\varkappa^2 + \left(q + \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\right)^2\right)^2} \right\}$$

Да, ответ противный, но тем не менее, он получен аналитически.

Если читатель очень любознательный и умный, то вот ему более приближенный к реальности трёхмерный случай:

Рассмотрим сферическую прямоугольную потенциальную яму. Тут иногда возникает недопонимание: СФЕРИЧЕСКАЯ ПРЯМОУГОЛЬНАЯ потенциальная яма. А разгадка очень проста: это СФЕРИЧЕСКАЯ, ПРЯМОУГОЛЬНАЯ, ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ яма! – К.В.Парфёнов на семинаре

Итак, сферическая потенциальная яма:



Рассмотрим сферически симметричный случай, с $l=0$:
(А другого быть и не может, т.к. в яму попадает только 1 уровень, а $l=0$ соответствует мин. энергии).

Тогда $\psi(\vec{r}) \to \psi(r) = r\,\chi(r)$, где $\chi(r) = \begin{cases} A\cos(qr), & r \le R \\ Be^{-\varkappa r}, & r \ge R \end{cases}$

Это мы подсчитали $|f\rangle$; А $|i\rangle$ будет $\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{iQr}$

Где Q определяется вновь из ЗСЭ.
Задача решается аналогично, вот только интеграл будет трёхмерный, т.к. множество исходов трёхмерно – у волнового вектора **Q** три проекции:

$$V_{распада} = \frac{2\pi}{\hbar} \iiint_{R^3} d^3 V(\vec{Q}) \, |B_{if}|^2 \, \delta\left(\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} - \hbar\omega\right)$$

И дельта-функция снимет лишь один интеграл, потому что определит лишь модуль Q. А вот по θ и φ придётся честно проинтегрировать. Я мог бы их изложить, но вы всё равно не будете их смотреть. Цитата Парфёнова: «*Теперь вы понимаете, почему задачи* ***для студентов*** *на ЗПФ, как правило, одномерные?*»

Отметим отличие резонансных переходов из дискретного спектра в дискретный и из дискретного в непрерывный (за что как раз отвечает ЗПФ). В случае резонанса между дискретными уровнями у нас осцилляции:

А в случае непрерывного спектра частица, если до него добирается, становится свободной и вылетает нахрен. Подальше от ямы. Навсегда ☺ Поэтому вместо осцилляций – экспоненциальное падение вероятности остаться в возбуждённом состояние. А ЗПФ нужно, чтобы как раз эту скороть распада найти.