ЛЕКЦИЯ #05
НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ - 4
ЛИНЕЙНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

TEST 02

§ 5.1 Линейная поляризуемость

◆ По определению, средний дипольный момент $<\hat{\vec{d}}(t)>\equiv\vec{d}(t)$ (для удобства письма опускаем угловые скобки и знак оператора) квантовой системы в состоянии $|\Psi\rangle$ есть

$$\vec{d}(t)=\langle\Psi(t)|e\hat{\vec{r}}|\Psi(t)\rangle. \tag{1}$$

Далее будем называть $\vec{d}(t)$ просто *дипольным моментом*. Рассмотрим поведение дипольного момента системы с дискретным спектром, находящейся под действием адиабатически включаемого гармонического возмущения $\hat{V}_0(t)=-e\vec{r}\vec{E}\cos\omega t$. Если $|n\rangle$ - начальное (невозмущенное) стационарное состояние системы, то в первом порядке теории возмущений дипольный момент дается выражением

$$\vec{d}(t)=\int\left(\varphi_n^*(\vec{r})e^{i\omega_n t}+\sum_k a_k^*(t)\varphi_k^*(\vec{r})e^{i\omega_k t}\right)(e\vec{r})\left(\varphi_n(\vec{r})e^{-i\omega_n t}+\sum_k a_k(t)\varphi_k(\vec{r})e^{-i\omega_k t}\right)d\vec{r}$$

где амплитуды $a_k(t)$ определяются формулой первого порядка теории возмущений. Будем считать, что состояния $|n\rangle$ и $|k\rangle$ дискретного спектра обладают определенной четностью. Тогда

$$\vec{d}(t)=\sum_k\left[\vec{d}_{nk}e^{i\omega_{nk}t}a_k(t)+\vec{d}_{kn}e^{i\omega_{kn}t}a_k^*(t)\right]. \tag{2}$$

Подставляя в это выражение значения амплитуд (см. формулу 2.33),

$$a_k(t)=-\frac{V_{kn}}{\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\omega_{kn}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\omega_{kn}-\omega}\right], \tag{3}$$

приходим к формуле

$$\vec{d}(t)=\cos\omega t\sum_k\left[\frac{\vec{d}_{nk}V_{kn}}{\hbar}\left(\frac{1}{\omega_{nk}+\omega}+\frac{1}{\omega_{nk}-\omega}\right)\right]. \tag{4}$$

> В первом порядке теории возмущений дипольный момент системы пропорционален величине возмущения и зависит от времени гармонически, с частотой поля.

◆ Определим *тензор линейной поляризуемости* системы S соотношением $d_\alpha = \chi_{\alpha\beta}\mathcal{E}_\beta$ (подразумевается суммирование по повторяющимся индексам). Из вида оператора возмущения $\hat{V}_0(t) = -e\vec{r}\vec{E}\cos\omega t$ и формулы (4) получается выражение

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar}\sum_k \frac{2\omega_{kn}(r_\alpha)_{nk}(r_\beta)_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2} \tag{5}$$

В дальнейшем, когда речь пойдет об оценках, мы будем называть поляризуемостью и отдельную компоненту тензора, положив условно $\chi = \chi_{xx}$. Итак,

$$\boxed{\chi(\omega) = \frac{e^2}{\hbar}\sum_k \frac{2\omega_{kn}x_{nk}^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}} \tag{6}$$

Вблизи резонансов линейная поляризуемость неограниченно возрастает. Это возрастание имеет фантомный характер, поскольку предпосылкой вывода формулы (6) является применимость первого порядка теории возмущений для расчета амплитуд (см. (2.37)).

◆ Оценим величину поляризуемости вдали от резонансов, на низких частотах: $\chi(\omega) \approx \chi(0)$.

① Стандартная оценка. Для атома в основном состоянии можно принять $x_{nk} \sim a_0$, $\omega_{nk} \sim \omega_a$ и $\chi(0) \sim e^2 a_0^2/\hbar\omega_a \sim a_0^3$, что согласуется с предварительной оценкой в примере 1 §1.3.

② Квазивырождение сильно увеличивает восприимчивость. Если по каким-либо причинам в спектре имеется уровень, близкий к начальному, $\omega_{nk} \ll \omega_a$, то может оказаться, что $\chi(0) \gg a_0^3$ (много больше геометрической оценки).

★ **Пример**. Из-за взаимодействия атома с вакуумом электромагнитного поля уровни дискретного спектра сдвигаются по отношению к положениям, найденным в модели атома, описываемой уравнением Дирака (*лэмбовский сдвиг*). Лэмбовский сдвиг приводит к расщеплению уровней $2p_{1/2}$ и $2s_{1/2}$ у атома водорода: частота перехода между ними $\omega_{2sp} \approx 6.6\cdot 10^9\ \text{с}^{-1} \approx 0.41\alpha^3\omega_a$. Статическая поляризуемость атома в состоянии $2p_{1/2}$ имеет величину $\chi(0) = 1.13\cdot 10^8 a_0^3$.

☆ Может ли статическая поляризуемость атома $\chi(0)$ быть отрицательной?

☆ Определить зависимость статической поляризуемости системы с квазивырождением от амплитуды поля.

③ Квазиклассическая область. Оценим статическую поляризуемость атома в ридберговском состоянии с квантовым числом $n \gg 1$. В области больших n $x_{nk} \sim a_0 n^2$, $\omega_{nk} \sim \omega_a n^{-3}$. Типичное слагаемое в сумме в формуле (6) растет как n^7. Слагаемые, соответствующие состояниям $k=n+p$ и $k=n-p$, дают в сумму вклады близкой величины, но разного знака. Поэтому

$$\chi(0) \sim \frac{d}{dn} a_0^3 n^7 \sim a_0^3 n^6, \tag{7}$$

что в общем согласуется с наивной геометрической оценкой §1.3 (пример 3).

◆ Мы исследовали зависимость χ от матричных элементов длины и собственных элементов частот. Рассмотрим зависимость от частоты поля для двух одномерных систем в возбужденных состояниях ($n=2$).

①. Для гармонического осциллятора с уровня $n=2$ разрешены переходы только на уровни $n=1$ и $n=3$. Частота перехода равна частоте колебаний осциллятора Ω, откуда

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \frac{2\Omega}{\Omega^2-\omega^2} \left(x_{23}^2 - x_{21}^2 \right). \tag{8}$$

Матричные элементы удобно вычислять с помощью операторов рождения и уничтожения:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega}} \left(\frac{\hat{a}+\hat{a}^+}{\sqrt{2}} \right), \tag{9}$$

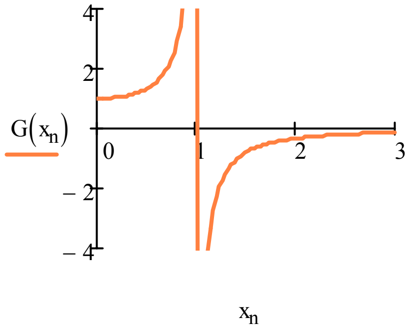
откуда

$$x_{23} = L\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}, \qquad x_{21} = L\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}}, \tag{10}$$

и

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \frac{2\Omega}{\Omega^2-\omega^2} \cdot \frac{\hbar}{m\Omega} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{2} \right) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\Omega^2-\omega^2}, \tag{11}$$

что в точности совпадает с классическим выражением. Результат не зависит от того, в каком состоянии находится осциллятор: все равно в ответ войдет разность квадратов матричных элементов, пропорциональных $\sqrt{n+1}$ и $\sqrt{n}$.



Зависимость поляризуемости гармонического осциллятора от отношения частоты поля к собственной частоте.

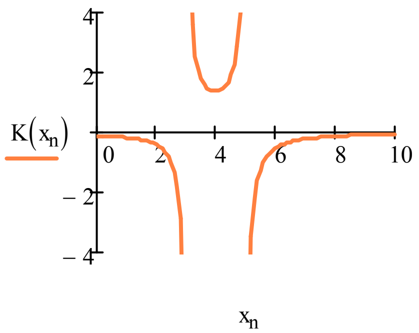
②. Для частицы в прямоугольном ящике спектр энергий имеет вид

$$E_n = \hbar\Omega n^2, \quad \hbar\Omega = \frac{\pi^2}{8}\frac{\hbar^2}{ma^2}. \tag{12}$$

Низкочастотные резонансы соответствуют переходам $2 \to 1$ ($\Omega_{21} = -3\Omega$) и $2 \to 3$ ($\Omega_{23} = 5\Omega$). Ограничимся этими членами:

$$\chi(\omega) \approx \frac{-3\Omega x_{21}^2}{9\Omega^2 - \omega^2} + \frac{5\Omega x_{23}^2}{25\Omega^2 - \omega^2}. \tag{13}$$

Матричные элементы можно определить численно: $x_{21} = 1.132a$, $x_{32} = 1.222a$. График представляет собой суперпозицию двух поверну–тых по-разному гипербол:



Зависимость поляризуемости частицы в прямоугольном ящике от отношения частоты поля к «номинальной» частоте.

◆ Наряду с поляризуемостью (коэффициентом пропорциональности между дипольным моментом и амплитудой электрического поля) в теоретической физике рассматривают [ЛЛV, §123] (обобщенную) *восприимчивость* $\alpha(\omega)$, определенную соотношением $\alpha(\omega) = e^{-2}\chi(\omega)$ и представляющую коэффициент пропорциональности между фурье-компонентами смещения и силы. Размерность восприимчивости $[\alpha] = \mathrm{M}^{-1}\mathrm{T}^2$.

§ 5.2 Высокочастотное разложение линейной поляризуемости

◆ В области высоких частот, $\omega \to \infty$, полученное в предыдущем параграфе выражение для поляризуемости

$$\boxed{\chi(\omega) = \frac{e^2}{\hbar}\sum_k \frac{2\omega_{kn} x_{nk}^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}} \tag{14}$$

можно представить в виде формального разложения по степеням ω^{-2}:

$$\chi(\omega) = -\frac{e^2}{\hbar}\sum_k \frac{2\omega_{kn}x_{nk}^2}{\omega^2\left(1-\frac{\omega_{kn}^2}{\omega^2}\right)} = -\frac{1}{\omega^2}\sum_{m-0}^{\infty}\frac{A_m}{\omega^{2m}}, \tag{15}$$

где

$$A_m = \frac{e^2}{\hbar}\sum_k 2x_{nk}^2\omega_{kn}^{2m+1}. \tag{16}$$

Коэффициенты A_m могут быть записаны в форме средних значений некоторых операторов по начальному состоянию $|n\rangle$. Это позволяет приближенно вычислять поляризуемость $\chi(\omega)$ без предварительного определения всех частот переходов ω_{kn} и матричных элементов x_{kn}.

◆ Основой преобразований является связь между матричными элементами **произвольного** оператора $\hat{Z}$ и его производной по времени $\dot{\hat{Z}}$ между стационарными состояниями системы с гамильтонианом $\hat{H}$. Из уравнения Гейзенберга

$$\dot{\hat{Z}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{Z},\hat{H}\right] \tag{17}$$

получаем

$$\left(\dot{Z}\right)_{nk} = i\omega_{nk}Z_{nk}. \tag{18}$$

◆ Отметим полезный частный случай этого соотношения. Для систем с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U\left(\hat{\vec{r}}\right) \tag{19}$$

для оператора координаты $\hat{x}$ получаем

$$\dot{\hat{x}} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{x},\hat{H}\right] = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{x},\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}\right] = \frac{\hat{p}}{m}, \tag{20}$$

откуда получается соотношение между матричными элементами операторов координаты и соответствующей компоненты импульса:

$$\boxed{p_{nk} = im\omega_{nk}x_{nk}.}. \tag{21}$$

> Матричный элемент оператора импульса пропорционален произведению частоты перехода на матричный элемент оператора координаты.

EOL ☯