

Академия наук СССР
Журнал экспериментальной и теоретической физики
Том 38, вып. 6, 1960 г.

Ю. Н. Демков

ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ
ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Ю. Н. Демков

Формулируется вариационный принцип, инвариантный относительно нормировки волновых функций, который можно использовать при неортогональности волновых функций начального и конечного состояний. Рассматривается вопрос о неоднозначности формул теории возмущений в этом случае. Обсуждаются возможности использования вариационного принципа при решении задач о распаде квазистационарного состояния и перезарядки. Из вариационного принципа получаются основные уравнения для перезарядки при больших параметрах удара.

1. Введение

При решении нестационарных задач квантовой механики нередко оказывается, что волновые функции начального и конечного состояний неортогональны или становятся ортогональными лишь в пределе при $t \rightarrow \pm\infty$. К таким процессам относятся, например, все столкновения с перераспределением и, в частности, простейшее из таких столкновений — перезарядка. Если эти задачи решать по теории возмущений, считая, что вероятность перехода мала, то мы приходим к неоднозначности основных формул теории возмущений. Действительно, добавка в возмущение произвольной функции времени изменяет вычисленную по теории возмущений вероятность перехода. Между тем эта добавка может быть исключена из оператора энергии элементарным унитарным преобразованием и, очевидно, повлиять на истинную вероятность перехода не может. Этот факт отмечался в ряде работ [1], и были предложены пути для устранения указанной неоднозначности [2].

Хорошо известно, что основные формулы теории возмущений могут быть выведены из вариационного принципа. Поэтому естественно проанализировать эту неоднозначность с помощью вариационных методов. Обычная формулировка вариационного принципа для нестационарной задачи (см., например, [3], § 25) не позволяет непосредственно решить этот вопрос. Однако оказывается, что можно сформулировать новый вариационный принцип — стационарное выражение для вероятности перехода, инвариантное относительно умножения пробных функций на произвольные функции времени. Это дает возможность устранить указанную неоднозначность.

Полученный вариационный принцип весьма удобен для исследования закона распада квазистационарного состояния. Применяв его к процессам типа перезарядки, можно выяснить, почему обычные формулы теории возмущений в этом случае неудовлетворительны, и установить, какие свойства пробных функций необходимо учесть для правильной постановки задачи. Учет этих свойств позволяет наиболее последовательным способом вывести из вариационного принципа основные уравнения для перезарядки при больших параметрах удара, полученные ранее Бейтсом [2].

2. Постановка задачи и вариационный принцип

Пусть требуется найти такое решение Ψ_1 уравнения Шредингера

$$H\Psi = ih\partial\Psi/\partial t, \quad (1)$$

которое удовлетворяет начальному условию

$$\Psi_1(t_1) = \varphi_1. \quad (2)$$

Величина

$$a_{12} = \int \varphi_2^* \Psi_1(t_2) d\tau, \quad (3)$$

которая обычно является искомой, определяет вероятность перехода системы из состояния φ_1 в момент t_1 в состояние φ_2 в момент t_2 . Мы предполагаем, что оператор H является самосопряженным и может зависеть от времени. Функции φ_1 , φ_2 , вообще говоря, неортогональны.

Для формулировки вариационного принципа рассмотрим функционал

$$J(\Phi_2, \Phi_1) = \int_{t_1}^{t_2} dt \int \Phi_2^*(t) (H - ih \partial / \partial t) \Phi_1(t) d\tau, \quad (4)$$

в котором функции Φ_1 , Φ_2 удовлетворяют условиям

$$\Phi_1(t_1) = \varphi_1, \quad \Phi_2(t_2) = \varphi_2, \quad (5)$$

и рассмотрим вариацию этого функционала в окрестности точных решений Ψ_1 , Ψ_2 уравнения Шредингера (1), удовлетворяющих соответственно условию (2) и условию

$$\Psi_2(t_2) = \varphi_2. \quad (6)$$

Используя самосопряженность оператора H , интегрируя по частям и учитывая условия $\delta\Psi_1(t_1) = \delta\Psi_2(t_2) = 0$, получаем

$$J(\Psi_2 + \delta\Psi_2, \Psi_1 + \delta\Psi_1) = -ih \int \Psi_2^*(t_2) \delta\Psi_1(t_2) d\tau + \\ + \int_{t_1}^{t_2} dt \int \delta\Psi_2^* (H - ih \frac{\partial}{\partial t}) \delta\Psi_1 d\tau. \quad (7)$$

Отсюда непосредственно следует стационарное выражение для a_{12} :

$$a_{12} = \text{St} \left\{ \int \Phi_2(t_2) \Phi_1(t_2) d\tau + \frac{1}{ih} \int_{t_1}^{t_2} dt \int \Phi_2^* (H - ih \frac{\partial}{\partial t}) \Phi_1 d\tau \right\}. \quad (8)$$

Подставляя в эту формулу такие функции Φ_1 , Φ_2 , которые мало отличаются от точных волновых функций Ψ_1 , Ψ_2 , получаем приближенное значение для a_{12} , которое отличается от точного на величину второго порядка малости.

Первый член в правой части формулы (8) представляет собой значение для a_{12} , вычисленное непосредственно по формуле (3) с помощью приближенной функции Φ_1 . В тех случаях, когда второй член не равен нулю, мы можем уточнить a_{12} , используя (8), и это уточнение часто оказывается весьма существенным.

Из формулы (7) видно, что формула (8) дает точное значение для a_{12} также и в том случае, если подставить точную волновую функцию только вместо одной из функций Φ_1 , Φ_2 , считая, что другая произвольна и удовлетворяет лишь условию (5).

Несимметрия формулы (8) относительно моментов времени t_1 , t_2 является кажущейся, ибо эта же формула может быть записана в виде

$$a_{12} = \text{St} \left\{ \int \Phi_2^*(t_1) \Phi_1(t_1) d\tau + \frac{1}{ih} \int_{t_1}^{t_2} dt \int [(H - ih \frac{\partial}{\partial t}) \Phi_2]^* \Phi_1 d\tau \right\}. \quad (9)$$

Предельный переход к стационарной задаче позволяет получить обычные формулировки вариационного принципа [3] для фазы и амплитуды рассеяния в теории столкновений.

3. Теория возмущений, неоднозначность основных формул

Рассмотрим теперь случай, когда оператор энергии может быть разбит на возмущение и невозмущенную часть двумя способами:

$$H = H_1 + V_1 = H_2 + V_2. \tag{10}$$

Пусть нам известны решения уравнений Шредингера для невозмущенных операторов

$$H_1\psi_1 = ih \partial\psi_1 / \partial t, \quad \psi_1(t_1) = \varphi_1, \tag{11}$$

$$H_2\psi_2 = ih \partial\psi_2 / \partial t, \quad \psi_2(t_2) = \varphi_2. \tag{12}$$

Тогда, считая возмущение малым, мы можем предположить, что функции ψ_1, ψ_2 мало отличаются от соответствующих решений Ψ_1, Ψ_2 уравнения (1). Подставляя функции ψ_1 и ψ_2 в функционал (8), получаем выражение для a_{12} в первом приближении теории возмущений¹⁾:

$$a_{12} = \int \varphi_2^* \psi_1(t_2) d\tau + \frac{1}{ih} \int_{t_1}^{t_2} dt \int \psi_2^* V_1 \psi_1 d\tau. \tag{13}$$

Для того чтобы выражение было инвариантно относительно добавки произвольной функции времени в возмущение V_1 , необходимо, чтобы функции ψ_1, ψ_2 были ортогональны во все моменты времени от t_1 до t_2 . Это условие выполняется в обычном случае, когда $V_1 = V_2$, а ψ_1, ψ_2 — функции различных стационарных состояний системы с оператором энергии $H_1 = H_2$. Однако и в этом случае ортогональность заведомо не выполняется, если $\varphi_1 = \varphi_2$, т. е. если мы ищем вероятность того, что система останется в прежнем состоянии. Правда, тогда величина a_{12} не обязательно является малой, но при использовании вариационного принципа, в отличие от обычной формулировки теории возмущений, предположение о малости a_{12} нигде не вводилось.

Примером задачи, которая может быть рассмотрена подобным образом, является перезарядка, т. е. переход электрона от одной атомной системы к другой при их столкновении. В простейшем приближении мы можем считать, что атомные системы движутся по классическим траекториям (при достаточно больших параметрах удара — просто по прямой), а взаимодействие с электроном описывать эффективными потенциалами U_1 и U_2 . Тогда оператор энергии имеет вид

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) + U_2(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2), \tag{14}$$

$$\mathbf{R} = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}t, \quad \boldsymbol{\rho} \mathbf{v} = 0. \tag{15}$$

Роль возмущений V_1, V_2 играют потенциалы U_1, U_2 , а функции ψ_1, ψ_2 имеют вид

$$\psi_1 = \chi_1(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2) \exp\{-\frac{1}{2} i\mathbf{v}\mathbf{r} - i(E_1 + v^2/8)t\}, \tag{16}$$

$$\psi_2 = \chi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) \exp\{\frac{1}{2} i\mathbf{v}\mathbf{r} - i(E_2 + v^2/8)t\},$$

где χ_1, χ_2 удовлетворяют уравнениям

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_2(\mathbf{r})] \chi_1(\mathbf{r}) = E_1 \chi_1(\mathbf{r}), \quad [-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_1(\mathbf{r})] \chi_2(\mathbf{r}) = E_2 \chi_2(\mathbf{r}). \tag{17}$$

¹⁾ Если подставить волновые функции ψ_1, ψ_2 в функционал (9), то та же самая величина будет выражена через матричный элемент оператора V_2 .

Тогда коэффициент a_{12} , определяющий вероятность перезарядки с переходом из состояния χ_1 в состояние χ_2 , в первом приближении теории возмущений имеет вид

$$a_{12} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_2 - E_1)t} \int \chi_2^* \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) U_1 \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \chi_1 \left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2} \right) e^{-i\mathbf{v}\mathbf{r}} d\tau. \quad (18)$$

Поскольку функции χ_1, χ_2 неортогональны при конечных t , выражение это меняется при добавлении к U_1 функции времени. Вопрос о том, как выбрать эту функцию, обсуждался Бейтсом [2].

4. Инвариантный вариационный принцип

Выясним теперь, как следует изменить формулировку вариационного принципа, чтобы при подстановке в него любых пробных функций указанная неоднозначность не возникала и выражение для вероятности перехода было автоматически инвариантным относительно добавки функции времени в оператор энергии.

Пусть нам известны функции Φ_1, Φ_2 , которые мало отличаются от точных волновых функций Ψ_1, Ψ_2 . Подставляя эти функции в (8), получаем приближенное значение для a_{12} . Далее, умножим функцию Φ_1 на f_1 , а Φ_2 на f_2 , где f_1 и f_2 — некоторые функции времени, удовлетворяющие условиям

$$f_1(t_1) = f_2(t_2) = 1. \quad (19)$$

Потребуем, чтобы функционал был стационарен относительно произвольных вариаций $\delta f_1, \delta f_2$ при условии

$$\delta f_1(t_1) = \delta f_2(t_2) = 0. \quad (20)$$

Тогда, используя выражения (8) и (9) для функционала, получаем уравнения для функций f_1, f_2 :

$$i\hbar \dot{f}_1 \int \Phi_2^* \Phi_1 d\tau = f_1 \int \Phi_2^* (H - i\hbar \partial / \partial t) \Phi_1 d\tau, \quad (21)$$

$$i\hbar \dot{f}_2^* \int \Phi_2^* \Phi_1 d\tau = f_2^* \int [(H - i\hbar \partial / \partial t) \Phi_2]^* \Phi_1 d\tau. \quad (22)$$

Решая эти уравнения с начальными условиями (19), получаем

$$f_1 = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^t L dt \right\}, \quad (23)$$

$$L = \int \Phi_2^* (H - i\hbar \partial / \partial t) \Phi_1 d\tau / \int \Phi_2^* \Phi_1 d\tau;$$

$$f_2^* = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t_2} L dt \right\} \int \Phi_2^*(t_2) \Phi_1(t_2) d\tau / \int \Phi_2^*(t) \Phi_1(t) d\tau. \quad (24)$$

Подставим теперь в функционал (8) «улучшенные» функции $f_1 \Phi_1, f_2 \Phi_2$. При этом мы немедленно убеждаемся, что подынтегральная функция в интеграле по времени от t_1 до t_2 обращается в нуль; остается только первый член, и мы получаем

$$a_{12} = \text{St} \left\{ \int \Phi_2^*(t_2) \Phi_1(t_2) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} L dt \right] d\tau \right\}. \quad (25)$$

Полученный вариационный принцип обладает всеми требуемыми свойствами. Действительно, легко убедиться, что умножение функций Φ_1, Φ_2

на произвольные функции времени f_1, f_2 , удовлетворяющие условиям (19), не меняет значение функционала. Кроме того, непосредственно видно, что добавка вещественной функции времени к оператору H изменяет a_{12} лишь на фазовый множитель.

В отличие от обычного вариационного принципа, стационарное значение функционала достигается здесь не только для точных функций Ψ_1, Ψ_2 , но и для любых других функций, отличающихся от точных лишь временным множителем. При решении задачи прямыми методами оба вариационных принципа приведут, очевидно, к одинаковым результатам, если временной множитель входил в число варьируемых параметров. Если же это условие не выполнено, то вариационный принцип (25) обеспечивает стационарность функционала в более широком классе функций и в этом смысле дает для a_{12} более точное выражение, чем функционал (8). Однако следует иметь в виду, что функционал (8) не обладает свойством экстремальности, поэтому согласие между приближенным и точным значениями a_{12} может носить случайный характер, и в этом случае расширение класса варьируемых функций иногда приводит (как мы увидим далее) к ухудшению приближенного значения для a_{12} .

В отношении нового вариационного принципа справедливы все те замечания, которые были высказаны в конце раздела 2 для вариационного принципа (8). Так, например, при подстановке в функционал (25) $\Phi_2 = \Psi_2$ и произвольной Φ_1 получаем точное значение для a_{12} . Разбивая промежуток $t_1 \leq t \leq t_2$ на два: $t_1 \leq t \leq t_0$ и $t_0 \leq t \leq t_2$, легко преобразовать выражение (25) к симметричному относительно t_1, t_2 виду. Для вероятности перехода получаем:

$$\omega_{12} = \text{St} \left\{ \left| \int \Phi_2^*(t_0) \Phi_1(t_0) d\tau \right|^2 \exp \left[\frac{2}{\hbar} \text{Im} \int_{t_1}^{t_0} L dt + \frac{2}{\hbar} \text{Im} \int_{t_0}^{t_2} L' dt \right] \right\},$$

$$L' = \int \left((H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Phi_2 \right)^* \Phi_1 d\tau / \int \Phi_2^* \Phi_1 d\tau, \tag{26}$$

причем зависимость от промежуточного момента времени должна исчезнуть в окончательном результате.

Отметим в заключение, что из формулы (25) немедленно может быть получен экспоненциальный закон распада квазистационарного состояния, если подставить вместо Φ_1 , как обычно, приближенную функцию, удовлетворяющую уравнению

$$H\Phi_1 = (E_0 - i\Gamma)\Phi_1. \tag{27}$$

В этом случае функции начального и конечного состояний совпадают, что особенно удобно для применения вариационного принципа.

5. Выбор пробных функций для задач типа перезарядки

В случае расчета перезарядки по теории возмущений естественно было бы подставить в функционал (25) $\Phi_1 = \phi_1, \Phi_2 = \phi_2$, положив при этом $t_1 = -\infty, t_2 = +\infty$. Функции ϕ_1, ϕ_2 становятся ортогональными при $t \rightarrow \pm\infty$, и для того чтобы избежать неопределенности, удобнее пользоваться эквивалентной формулой (26), положив в ней, например, $t_0 = 0$.

Для того чтобы выяснить допустимость такого подхода, вернемся к исходной формулировке вариационного принципа (8). На функции Φ_1, Φ_2 мы не налагали никаких дополнительных условий, кроме условий (5) при $t = t_1$ и $t = t_2$. В частности, для этих функций могли не выполняться условия [нормировки и условие $\int \Phi_2^* \Phi_1 d\tau = \text{const}$, которые справедливы для точных функций Ψ_1, Ψ_2 . Если теперь обратиться к «исправленным»

функциям $\Phi_1 f_1$, $\Phi_2 f_2$ и воспользоваться явным видом для f_1 , f_2 (формулы (23), (24)), то мы убеждаемся, что

$$\int \Phi_2^* f_2^* \Phi_1 f_1 d\tau = \text{const}$$

и, следовательно, нормировочные функции f_1 , f_2 в вариационном принципе (25) получаются такими, чтобы интеграл наложения оставался постоянным. Это означает, что при выборе в качестве пробных функций ψ_1 и ψ_2 нормировочные функции f_1 и f_2 будут экспоненциально возрастать со временем и близость функций Ψ_1 , Ψ_2 к точным Ψ_1 , Ψ_2 будет полностью нарушена. Действительно, соответствующие подсчеты для перезарядки протонов с атомами водорода показывают, что интегралы в показателе в формуле (26) в этом случае расходятся и, следовательно, данный выбор пробных функций неудовлетворителен.

Мы приходим, таким образом, к требованию, чтобы класс функций подставляемых в функционал, позволял выполнить условие постоянства интеграла наложения $\int \Phi_2^* \Phi_1 d\tau$ без существенного искажения волновых функций. Простейший выбор, который можно произвести в данном случае, — это суперпозиция функций ψ_1 и ψ_2 :

$$\Phi_1 = f_1^1 \psi_1 + f_1^2 \psi_2, \quad \Phi_2 = f_2^1 \psi_1 + f_2^2 \psi_2; \quad (28)$$

$$|f_1^1(-\infty)| = 1, \quad f_1^2(-\infty) = 0, \quad f_2^1(\infty) = 0, \quad |f_2^2(\infty)| = 1; \quad (29)$$

$$\omega_{12} = |f_1^2(\infty)|^2. \quad (30)$$

В этом случае нормировочный множитель входит в число варьируемых параметров, и мы можем при выводе уравнений для функций f требовать стационарности функционала (8) или даже функционала (4), считая, что вариации на концах промежутка равны нулю. Получаем одинаковые уравнения для f_1 , f_2 :

$$ih(\dot{f}^1 + S f^2) = V_{11} f^1 + V_{12} f^2, \quad ih(\dot{f}^2 + S^* f^1) = V_{21} f^1 + V_{22} f^2, \quad (31)$$

где

$$S = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau, \quad V_{ij} = \int \psi_i^* U \psi_j d\tau \quad (i, j = 1, 2). \quad (32)$$

Эти же уравнения были получены Бейтсом [2] непосредственно из уравнения Шредингера. Вывод их из вариационного принципа является более последовательным и однозначным (см. [3], § 13). Решая эти уравнения с граничными условиями (29), можно определить вероятность перезарядки при различных параметрах удара.

В работе Бейтса [2] указано, что такое приближение годится при быстрых столкновениях. Однако на самом деле главным критерием применимости метода является величина параметра удара ρ . При достаточно больших параметрах удара (практически, на расстояниях порядка двух-трех атомных радиусов) волновые функции с достаточной точностью представляются формулой (28), так что данное приближение справедливо. Можно также привести соображения в пользу того, что поляризация слабо влияет на вероятность перезарядки [4].

Из вариационного принципа непосредственно следует, что все интегралы

$$\int \Phi_i^* \left(H - ih \frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_j d\tau \quad (33)$$

обращаются в нуль. Отсюда сразу получаются условия нормировки и постоянства интеграла наложения, т. е. условие сохранения числа частиц и

принцип детального равновесия:

$$|f_1^1(\infty)|^2 + |f_1^2(\infty)|^2 = 1, \quad |f_2^1(-\infty)|^2 + |f_2^2(-\infty)|^2 = 1, \quad (34)$$

$$f_1^2(\infty) = f_2^{1*}(-\infty). \quad (35)$$

Рассматривая вопрос о применимости теории возмущений к решению системы (31), мы должны выяснить, какие параметры в данной задаче нужно считать малыми. Фактически таких параметров два — значения $\phi_1(R)$ и $\phi_2(R)$, определяющие малость коэффициентов V_{12}, V_{21} и S , и значения $U_1(R), U_2(R)$, определяющие малость коэффициентов V_{11}, V_{22} . Однако в случае кулоновского характера потенциалов U_1 и U_2 при больших R второй из этих параметров никак нельзя считать малым, более того, интегралы

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{11} dt, \quad \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{22} dt,$$

которые появятся при решении системы (31) по методу последовательных приближений, расходятся. Все коэффициенты системы могут быть приведены к одному порядку малости либо с помощью преобразования

$$f_1 = g_1 \exp\left(-\frac{i}{h} \int V_{11} dt\right), \quad f_2 = g_2 \exp\left(-\frac{i}{h} \int V_{22} dt\right), \quad (36)$$

либо путем предварительной ортогонализации функций ϕ_1, ϕ_2 . После этого можно применять обычную теорию возмущений, и оба способа приводят к полученному Бейтсом [2] выражению для вероятности перехода

$$\omega = \left| \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (V_{12} - V_{22}S) dt \right|^2. \quad (37)$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что появление дополнительных членов в формулах теории возмущений происходит в результате совместного влияния двух факторов — неортогональности волновых функций нулевого приближения в промежуточные моменты времени и того, что взаимодействие носит кулоновский характер и не может считаться малым.

Для медленных столкновений можно пользоваться при расчете перезарядки адиабатическим приближением [4,5], используя в качестве приближенных волновых функций молекулярные волновые функции с временным множителем $\exp[-(i/h) \int E(R) dt]$. Подставляя эти функции в стационарные функционалы, нетрудно рассмотреть также и адиабатическое приближение с точки зрения вариационного принципа.

6. Заключение

Полученная здесь формулировка вариационного принципа для нестационарных задач квантовой механики является более общей, чем старая формулировка (8). В частности, легко убедиться, что если интеграл наложения для пробных функций не зависит от времени, то старый вариационный принцип может быть получен из нового, если разложить экспоненту в ряд и сохранить в разложении лишь два первых члена.

Использование этого вариационного принципа в прямых расчетах, по-видимому, несколько затруднено, так как зависимость функционала от параметров пробной функции может оказаться довольно сложной. Однако в исследовании различных общих вопросов, а также в тех случаях, когда приближенные волновые функции уже известны, этот вариационный принцип может оказаться полезным для самых различных задач.

В заключение автор благодарит В. А. Фока и Г. Ф. Друкарева за подробное обсуждение данной работы и ценные советы.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
19 января 1960 г.

Литература

- [1] D. R. Bates, A. Dalgarno. Proc. Phys. Soc., A65, 919, 1952; A66, 971, 1953.
J. D. Jackson, H. Schiff. Phys. Rev., 89, 359, 1953.
- [2] D. R. Bates. Proc. Roy. Soc., A247, 294, 1958.
- [3] Ю. Н. Демков. Вариационные принципы в теории столкновений, ГИТТЛ, М., 1958.
- [4] Ю. Н. Демков. Уч. зап. ЛГУ, 146, 80, 1952.
- [5] О. Б. Фирсов. ЖЭТФ, 21, 1001, 1951. D. R. Bates, R. Mc Carroll. Proc. Roy. Soc., A245, 175, 1958.

VARIATIONAL PRINCIPLES FOR NONSTATIONARY QUANTUM MECHANICAL PROBLEMS AND PERTURBATION THEORY

Yu. N. Demkov

A variational principle is formulated which is invariant with respect to normalization of wave functions and which can be used in the case of nonorthogonal wave functions of the initial and final states. The problem of uniqueness of perturbation theory in this case is considered. The possibility of employing the variational principle for solution of problems concerning decay of the quasi-stationary state and charge exchange is discussed. The main equations for charge exchange at large impact parameters are derived from the variational principle.