

## 24 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

Nieco inną klasę problemów niż rozpatrywane do tej pory poszukiwania poziomów energetycznych, stanowią problemy zależne od czasu. Jeżeli hamiltonian jawnie zależy od czasu, nie istnieją stacjonarne rozwiązania równania Schrödingera. Typowym przykładem może tu być oddziaływanie atomu ze zmiennym polem elektromagnetycznym.

Podobnie jak w przypadku stacjonarnego rachunku zaburzeń rozdzielimy hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \quad (24.1)$$

przy czym  $\hat{H}'$  jest teraz funkcją czasu. Dla  $\hat{H}_0$  spełnione jest równanie własne

$$\hat{H}_0 u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r}). \quad (24.2)$$

Efektom zaburzenia będą przejścia układu między stanami stacjonarnymi  $|n\rangle$ .

Rozważmy zależne od czasu równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (24.3)$$

i rozwińmy funkcję  $\psi$  w bazie rozwiązań stacjonarnych

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} \quad (24.4)$$

gdzie  $\omega_n = E_n/\hbar$ . Zauważmy, że funkcja  $\psi$  z  $a_n(t) = \text{const}$  spełnia równanie (24.3) z  $\hat{H}' = 0$ . Podstawmy (24.4) do równania (24.3)

$$\sum_n (i\hbar \dot{a}_n(t) + E_n a_n(t)) u_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} = \sum_n a_n(t) (E_n u_n(\vec{r}) + \hat{H}' u_n(\vec{r})) e^{-i\omega_n t} \quad (24.5)$$

Pomnożmy (24.5) z lewej strony przez  $u_m^*(\vec{r})$  i scałkujmy po  $d^3\vec{r}$  korzystając z ortonormalności funkcji  $u_n$ :

$$i\hbar \dot{a}_m(t) e^{-i\omega_m t} = \sum_n \langle m | \hat{H}' | n \rangle a_n(t) e^{-i\omega_n t} \quad (24.6)$$

Stąd równanie na  $a_m$  ma postać

$$\dot{a}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) \langle m | \hat{H}' | n \rangle e^{i\omega_{mn} t} \quad (24.7)$$

gdzie  $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ .

Równanie (24.7) jest równaniem dokładnym. Zastosujemy teraz trick użyty już w trakcie dyskusji stacjonarnego rachunku zaburzeń, mianowicie założymy, że hamiltonian  $\hat{H}'$  zawiera mały parametr  $\lambda$ :

$$\hat{H}' \rightarrow \lambda \hat{H}' \quad (24.8)$$

a współczynniki  $a(t)$  mają postać szeregu

$$a_m(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k a_m^{(k)}(t). \quad (24.9)$$

Wówczas równanie (24.7) przyjmuje postać:

$$(\dot{a}_m^{(0)}(t) + \lambda \dot{a}_m^{(1)}(t) + \lambda^2 \dot{a}_m^{(2)}(t) + \dots) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n (a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \dots) \langle m | \lambda \hat{H}' | n \rangle e^{i\omega_{mn}t},$$

co można przepisać jako zespół równań rekurencyjnych:

$$\begin{aligned} \dot{a}_m^{(0)}(t) &= 0, \\ \dot{a}_m^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(0)}(t) \langle m | \hat{H}'(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t}, \\ \dot{a}_m^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(1)}(t) \langle m | \hat{H}'(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (24.10)$$

Założmy, że w chwili początkowej, np. w  $t_0 = -\infty$ , układ znajdował się w stanie  $|k\rangle$ :

$$a_m^{(0)} = \delta_{mk} \quad \text{lub} \quad a_m^{(0)} = \delta(m - k). \quad (24.11)$$

Takie  $a_m^{(0)}$  jest oczywiście rozwiązaniem pierwszego z równań (24.10). Równanie na pierwszą poprawkę przyjmuje postać

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle m | \hat{H}'(t') | k \rangle e^{i\omega_{mk}t'} \quad (24.12)$$

Konkretna postać  $a_m^{(1)}(t)$  zależy od kształtu  $H'$  jak funkcji  $t$ .

## 24.1 Prawdopodobieństwo przejścia

Jeżeli  $H'$  byłoby stałe to wówczas otrzymujemy

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle m | \hat{H}' | k \rangle \int_{-\infty}^t dt' e^{i\omega_{mk}t'}. \quad (24.13)$$

W granicy  $t \rightarrow \infty$  dostajemy

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{2\pi i}{\hbar} \langle m | \hat{H}' | k \rangle \delta\left(\frac{1}{\hbar}(E_m - E_k)\right). \quad (24.14)$$

Widzimy zatem, że dozwolone końcowe stany  $|m\rangle$  to stany o tej samej energii, co stan początkowy  $|k\rangle$ . Jest to wynik intuicyjnie zrozumiały, jednakże w wzorze (24.14) czai się matematyczna pułapka. Tak na prawdę wielkością mierzalną jest nie tyle funkcja falowa (24.4) ale kwadrat modułu. Całkując po przestrzeni  $\psi^*\psi$  dostajemy

$$\int d^3\vec{r} \psi^*\psi = \sum_{n,m} a_m^* a_n e^{i\omega_{mn}t} \int d^3\vec{r} u_m^* u_n = \sum_m |a_m(t)|^2 = 1. \quad (24.15)$$

Z powyższej formuły widać, że  $|a_m(t)|^2$  ma sens prawdopodobieństwa, że w chwili  $t$  układ jest w stanie  $|m\rangle$ . Ponieważ badamy ewolucję układu kwantowego, który na początku by w stanie  $|k\rangle$ ,  $|a_m(t)|^2$  nazywamy *prawdopodobieństwem przejścia* do stanu  $|m\rangle$ .

Jednakże ze wzoru (24.14) wynika, że takie prawdopodobieństwo jest proporcjonalne do funkcji  $\delta$  Diraka w kwadracie, czyli do wyrażenia matematycznie źle określonego. Aby nadać mu sens posłużmy się następującym trickiem:

$$\delta^2(\omega) = \frac{1}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{i\omega t} \delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} dt \delta(\omega) = \frac{\delta(\omega)}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} T. \quad (24.16)$$

Wyprowadzenie wzoru (24.16) nie jest oczywiście ściśle matematycznie. Wrócimy do niego w następnym podrozdziale. Widzimy zatem, że wielkością dobrze określoną jest nie tyle prawdopodobieństwo przejścia, co *prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu*:

$$\begin{aligned} \Gamma_{k \rightarrow m} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{|a_m(t)|^2}{T} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle m | \hat{H}' | k \rangle \right|^2 \delta \left( \frac{1}{\hbar} (E_m - E_k) \right) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m | \hat{H}' | k \rangle \right|^2 \delta(E_m - E_k). \end{aligned} \quad (24.17)$$

Całkowite prawdopodobieństwo przejścia (do dowolnego stanu końcowego) definiujemy jako całkę

$$\Gamma = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int dE_m \rho(E_m) |a_m(t)|^2 = \int dE_m \rho(E_m) \Gamma_{k \rightarrow m} \quad (24.18)$$

gdzie funkcja  $\rho(E_m)$  jest gęstością stanów.

Oczywiście trick z podzieleniem prawdopodobieństwa przez  $T$  nie zmienia faktu, że prawdopodobieństwo dla dużych czasów przekroczy 1. Jest to oczywiście sygnał załamania się rachunku perturbacyjnego. Dokładne rozwiązanie równania (24.7) oczywiście nie wykazuje takiej patologii. Typowo dokładne rozwiązania mają postać funkcji trygonometrycznej

$$a_m(t) \sim \sin \omega t \quad (24.19)$$

której rozwinięcie (co odpowiada rachunkowi zaburzeń) dla małych czasów daje  $a_m(t) \sim t$ .

## 24.2 Zasada nieoznaczoności energia-czas

Wzór (24.17) warto wyprowadzić najpierw dla skończonych czasów. Wyliczmy całkę (24.13) dla skończonego  $t_0$ , które możemy interpretować jako czas włączenia stałego zaburzenia

$$H'(t) = \begin{cases} 0 & \text{dla } t < t_0 \\ H' & \text{dla } t \geq t_0 \end{cases} \quad (24.20)$$

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mk}t'} &= \frac{i}{\omega_{mk}} (e^{i\omega_{mk}t_0} - e^{i\omega_{mk}t}) \\ &= i \frac{e^{i\omega_{mk}t_0}}{\omega_{mk}} (1 - e^{i\omega_{mk}\Delta t}) = \end{aligned} \quad (24.21)$$

gdzie  $\Delta t = t - t_0$ . Podnosząc do kwadratu

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{e^{i\omega_{mk}t_0}}{\hbar} \langle m | \hat{H}' | k \rangle (1 - e^{i\omega_{mk}\Delta t})$$

dostajemy

$$\begin{aligned} |a_m^{(1)}(t)|^2 &= \frac{|\langle m | \hat{H}' | k \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} (1 - e^{-i\omega_{mk}\Delta t}) (1 - e^{i\omega_{mk}\Delta t}) \\ &= \frac{|\langle m | \hat{H}' | k \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} 2(1 - \cos \omega_{mk}\Delta t) \\ &= \frac{|\langle m | \hat{H}' | k \rangle|^2}{\hbar^2} 4 \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk}\Delta t}{2}}{\omega_{mk}^2}. \end{aligned} \quad (24.22)$$

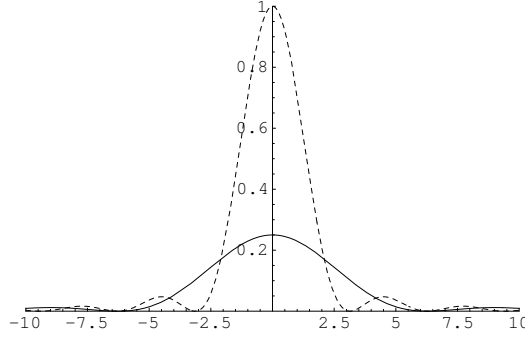
Zauważmy, że w module uprościł się czynnik  $e^{i\omega_{mk}t_0}$ , ponadto wzór na  $|a_m^{(1)}(t)|^2$  zależy jedynie od różnicy czasów  $\Delta t$ . Warto wykreślić sobie funkcję (24.22):

Widzimy, że dla skończonych  $\Delta t$  energia stanu końcowego nie musi być równa energii stanu początkowego. Następuje tu pewne rozmycie energii, które jest proporcjonalne to  $1/\Delta t$ . Rzeczywiście, jeśli zdefiniować szerokość rozkładów przedstawionych na rysunku 1 jako np. połowę odległości między dwoma pierwszymi (symetrycznymi) zerami funkcji (24.22)

$$\frac{\omega_{mk}\Delta t}{2} = \pi \quad (24.23)$$

dostajemy

$$\omega_{mk} \sim \frac{2\pi}{\Delta t} \quad (24.24)$$



Rysunek 1: Zależność  $|a_m^{(1)}(t)|^2$  od  $\omega_{mk}$  dla  $\Delta t = 1$  (linia ciągła) i  $\Delta t = 2$  (przerywana).

stąd (przyjmując  $\Delta E = E_m - E_k$ )

$$\Delta t \Delta E \sim h. \quad (24.25)$$

Warto zaznaczyć, że współczynnik proporcjonalności zależy od definicji szerokości (24.23). Wzór (24.25) jest analogiczny do znanej nam zasady nieoznaczoności dla operatorów sprzężonych. Jednakże zasada nieoznaczoności *energia-czas* ma zupełnie inny charakter. Tutaj zaburzenie  $H'$  jest odzwierciedleniem wykonanego na układzie pomiaru, który trwa skończony czas  $\Delta t$ . W wyniku tego zaburzenia (pomiaru) układ może przejść z pewnym prawdopodobieństwem do stanu o innej energii, jednakże im dłużej trwa ten pomiar, tym mniejszy jest zakres prawdopodobnych energii końcowych. Wreszcie dla  $\Delta t \rightarrow \infty$  możemy skorzystać ze wzoru

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk} \Delta t}{2}}{\frac{\omega_{mk}^2}{4}} = 2\pi \delta(\omega_{mk}) \quad (24.26)$$

aby otrzymać wzór (24.17), czyli znikanie rozmycia energii. Wzór (24.26) (a tym samym wzór (24.16)) możemy wyprowadzić w następujący sposób. Zbadajmy granicę ciągu funkcji

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \frac{\sin^2 T\omega}{\omega^2} \quad (24.27)$$

(pamiętajmy, że  $\pi\delta(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} (\sin T\omega)/\omega$ ). Policzmy całkę

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\sin^2 T\omega}{\omega^2} f(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} f\left(\frac{\xi}{T}\right) = f(0) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} = \pi f(0), \quad (24.28)$$

gdzie skorzystaliśmy z:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} = \pi. \quad (24.29)$$