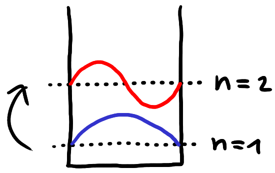
Nestacionární poruchová teorie

motivace: studium přechodů v kvantověmechanickém systému vyvolaných vnějšími vlivy

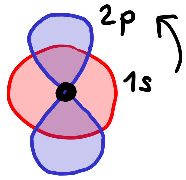
porušený Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(t)$$

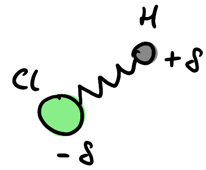
EM pole světelné vlny



kvant. jáma



atom vodíku



$n=1, \ell \pm 1$

$\uparrow$

$n=0, \ell$

molekula HCl

1 Obecný postup nestacionární poruchové teorie

- dynamika neporušeného systému
  - neporušený systém popsaný Hamiltoniánem $\hat{H}_0$, jehož vlastní stavy známe: $\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$
  - časový vývoj obecného stavu bez poruchy $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |n\rangle$

    $c_n = \langle n|\psi(t=0)\rangle$ – koeficienty rozkladu $|\psi\rangle$ v $t=0$ do báze vlastních stavů $\hat{H}_0$

- **porucha** je časově závislý přídavek do Hamiltoniánu $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t)$

  speciální případy: 1) poruchu zapneme v čase $t=0$ a dále bude konstantní

  $$\hat{W}(t) \rightarrow \hat{W}\,\theta(t) \qquad \hat{W} \text{ konstantní}, \quad \theta(t) = \begin{cases} 1 & t>0 \\ 0 & t<0 \end{cases}$$

  2) porucha s harmonickým průběhem zapnutá v čase $t=0$

  $$\hat{W}(t) \rightarrow \left(\hat{W} e^{-i\omega t} + \hat{W}^{+} e^{i\omega t}\right)\theta(t) \qquad \hat{W} \text{ konstantní}$$

- působení poruchy
  - budeme se držet báze vlastních stavů $\hat{H}_0$, c_n byly původně konstanty, vlivem poruchy získají (slabou) časovou závislost $c_n \rightarrow c_n(t)$: $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |n\rangle$

    časová závislost c_n zachycuje přelévání váhy / přechody mezi vlastními stavy $\hat{H}_0$
  - dosazení do nestac. Sch. r. $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$ a úpravy:

$$i\hbar \sum_n \left(\frac{dc_n}{dt} - \frac{i}{\hbar}E_n c_n\right) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\left(\hat{H}_0 + \hat{W}(t)\right)|n\rangle$$

kompenzace členů s $E_n|n\rangle$ a $\hat{H}_0|n\rangle$

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\,\hat{W}(t)|n\rangle$$

/ aplikace $\langle m|$ na obě strany

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\langle m|\hat{W}(t)|n\rangle \rightarrow \frac{dc_m}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\sum_n e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t}\langle m|\hat{W}(t)|n\rangle\, c_n$$

Vzniklá soustava svázaných dif. rovnic je stále exaktní, poruchová teorie je založena na aproximaci c_n na pravé straně a vyřešení systému ODR, které poskytne přesnější koeficienty c_n – odpovídá přidání jednoho řádu v poruchové řadě (uplatní se o jedno $\hat{W}$ navíc)

- nestacionární poruchová teorie 1. řádu

- poruchu zapneme v čase $t=0$, výchozím stavem v čase $t=0$ bude $|n\rangle$ (vlastní stav $\hat{H}_0$ s energií E_n) $\rightarrow$ $c_m(0) = \delta_{mn}$

- na pravé straně ODR pro c_m použijeme aproximaci nultého řádu tj. konstantní c_n dané $t=0$

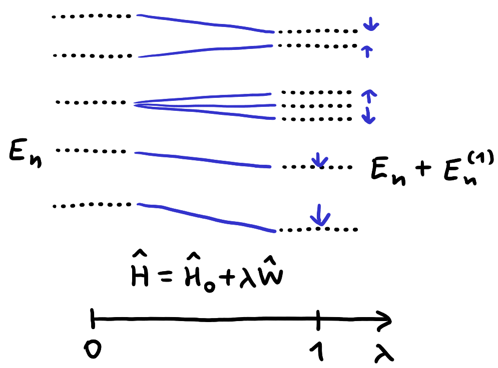
$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\sum_{n'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_{n'})t}\langle m|\hat{W}(t)|n'\rangle\,\delta_{n'n} = \frac{1}{i\hbar}\langle m|\hat{W}(t)|n\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t}$$

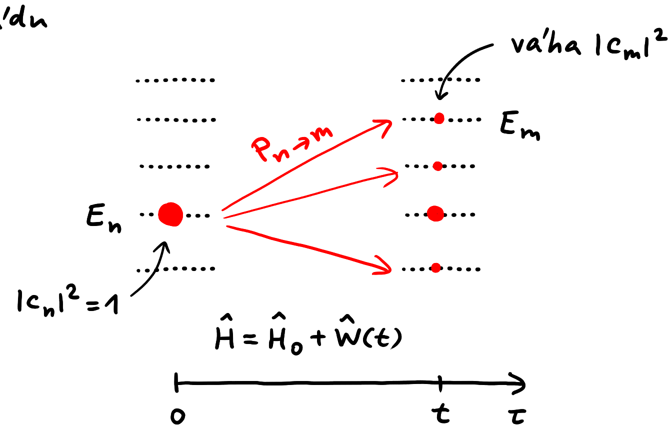
integrací získáme: $$c_m(t) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle m|\hat{W}(\tau)|n\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)\tau}\,d\tau \qquad (*)$$

- zajímavé jsou zejména $c_{m\neq n}(t)$, které udávají pravděpodobnost přechodu $P_{n\to m}(t) = |c_m(t)|^2$ ze stavu $|n\rangle$ do stavu $|m\rangle$ pod vlivem poruchy $\hat{W}(t)$ zapnuté v $t=0$

- použitelné v případě, že se $c_m(t)$ jen málo odchýlí od původních hodnot (slabá porucha)

- srovnání stacionární a nestacionární PT 1. řádu





korekce vlastních energií (posuvy a štěpení) narůstající při postupném zapínání poruchy až na její plnou sílu

přechody mezi vlastními stavy $\hat{H}_0$ podnícené poruchou, charakterizováno časově závislými pravděpodobnostmi přechodů

2 Významné případy – porucha konstantní v čase a harmonická porucha

A) Konstantní porucha

- dosazení do rovnice (*): $\hat{W}(t) \rightarrow \hat{W}$ zapnuté v čase $t=0$

$$c_m(t) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle m|\hat{W}|n\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)\tau}\,d\tau = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar}W_{mn}\int_0^t e^{i\omega_{mn}\tau}\,d\tau =$$

$$= \delta_{mn} + \frac{1}{\hbar}W_{mn}\frac{1-e^{i\omega_{mn}t}}{\omega_{mn}} = \delta_{mn} + \frac{1}{\hbar}W_{mn}F_1(\omega_{mn},t)$$

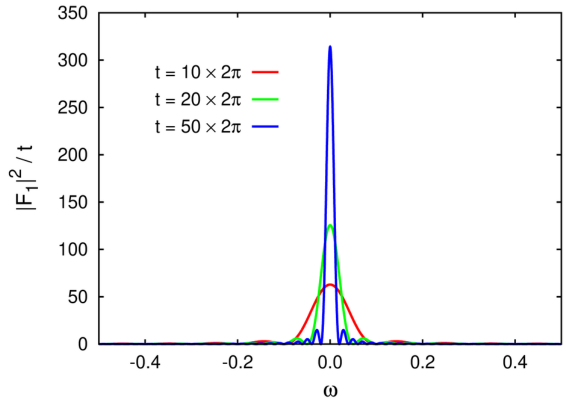
označení: maticový element poruchy $W_{mn} = \langle m|\hat{W}|n\rangle$, frekvence přechodu $\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n)$

pomocná funkce $F_1(\omega,t) = \dfrac{1-e^{i\omega t}}{\omega} = -2i\,\dfrac{\sin\frac{\omega t}{2}}{\omega}\,e^{i\frac{\omega t}{2}}$

- pravděpodobnost přechodu $n\to m$ ($\neq n$)

$$P_{n\to m}(t) = |c_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|W_{mn}|^2\,|F_1(\omega_{mn},t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|W_{mn}|^2\,\frac{4\sin^2\frac{\omega_{mn}t}{2}}{\omega_{mn}^2}$$

• chování $|F_1|^2 = \frac{4\sin^2\frac{\omega t}{2}}{\omega^2}$ jako funkce ω pro velké t :



- dominantní úzký pík na $\omega = 0$ s šířkou $\sim \frac{1}{t}$
- plocha pod $|F_1|^2$: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} |F_1|^2 d\omega = 2\pi\,|t|$

$\rightarrow$ $|F_1|^2$ se blíží $2\pi t\,\delta(\omega)$ pro $t \to \infty$

v limitě $t \to \infty$ ($t \gg$ perioda $2\pi/\omega_{mn}$) pak platí

$$P_{n\to m}(t) \approx t\,\frac{2\pi}{\hbar^2}\,|W_{mn}|^2\,\delta(\omega_{mn})$$

δ-funkci lze upravit na $\delta(\omega_{mn}) = \hbar\,\delta(E_m - E_n)$

$\rightarrow$ pravděpodobnost přechodu za jednotku času:

$$\frac{dP_{n\to m}}{dt} \approx \frac{2\pi}{\hbar}\,|W_{mn}|^2\,\delta(E_m - E_n)$$

Fermiho zlaté pravidlo

Pozn.: FZP pro konstantní poruchu je užitečné, pokud E_n leží v hustém kontinuu stavů (např. problém rozptylu elektronů v pevné látce)

B) Harmonická porucha

• dosazení do rovnice (*): $\hat W(t) \rightarrow \hat W e^{-i\omega t} + \hat W^+ e^{i\omega t}$ zapnutá v čase $t = 0$

$$c_m(t) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t \left[\langle m|\hat W|n\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n - \hbar\omega)\tau} + \langle m|\hat W^+|n\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n + \hbar\omega)\tau}\right] d\tau$$

$$= \delta_{mn} + \frac{1}{\hbar}\langle m|\hat W|n\rangle\, F_1(\omega_{mn} - \omega, t) + \frac{1}{\hbar}\langle m|\hat W^+|n\rangle\, F_1(\omega_{mn} + \omega, t)$$

pro dlouhé časy t směřují F_1 opět k zachování energie

$$\left.\begin{array}{l} F_1(\omega_{mn} - \omega, t) \text{ vede na } E_m \approx E_n + \hbar\omega \\ F_1(\omega_{mn} + \omega, t) \text{ vede na } E_m + \hbar\omega \approx E_n \end{array}\right\} \text{ přijatý/odebraný „balíček" energie } \hbar\omega$$

• v limitě $t \to \infty$ ($t \gg$ perioda $2\pi/\omega_{mn}$) vznikne další Fermiho zlaté pravidlo s δ-funkcemi

zjednodušení: $\hat W^+ = \hat W$ $\rightarrow$ $c_m(t) = \delta_{mn} + \frac{1}{\hbar} W_{mn} F_2(\omega_{mn}, \omega, t)$

$$\frac{dP_{n\to m}}{dt} \approx \frac{2\pi}{\hbar^2}\,|W_{mn}|^2\left[\delta(\omega_{mn} - \omega) + \delta(\omega_{mn} + \omega)\right] = \frac{2\pi}{\hbar}\,|W_{mn}|^2\left[\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega)\right]$$

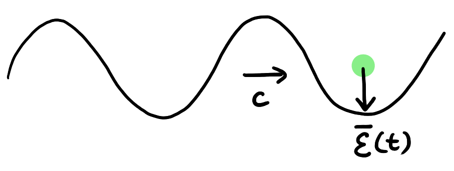
pravděpodobnost přechodu $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ za jednotku času

• obě FZP mají stejnou strukturu

$$\frac{dP_{n\to m}}{dt} \sim |\text{matic. prvek poruchy mezi stavy } |n\rangle, |m\rangle|^2 \times (\delta\text{-funkce vyjadřující zachování energie})$$

3 Přechody vyvolané EM vlnami, výběrová pravidla

• systém vystavený působení EM vlny s vlnovou délkou $\gg$ velikost systému (např. atomu)



$\rightarrow$ popíšeme jako systém v oscilujícím homogenním poli $\vec{E}(t)$, které přinese harmonickou poruchu $\hat W \sim \cos\omega t$

(magnetické působení je slabší faktorem v/c)

např. homog. pole $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos\omega t$ ve směru osy x je popsané elektrostat. potenciálem $\phi = -\mathcal{E}_0 x \cos\omega t$

$$\hat{W}(t) = e\mathcal{E}_0 \hat{x} \cos\omega t = \tfrac{1}{2} e \mathcal{E}_0 \hat{x} \left(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}\right) \;\rightarrow\; \text{v předchozím značení } \hat{W} = \hat{W}^+ = \tfrac{1}{2} e\mathcal{E}_0 \hat{x}$$

- působení oscilujícího el. pole vyhodnotíme pomocí FZP s výchozím stavem $|n\rangle$ v $t=0$, kdy přiletí vlna

$$\frac{dP_{n\to m}}{dt} \approx \frac{\pi}{2\hbar}(e\mathcal{E}_0)^2 \overbrace{|\langle m|\hat{x}|n\rangle|^2}^{\text{dipólový maticový prvek}} \overbrace{\left[\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega)\right]}^{\text{„zachování energie"}}$$

schematické znázornění odpovídajících procesů:

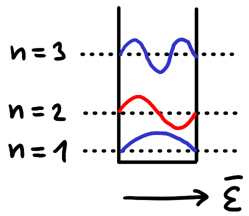
absorpce EM záření emise stimulovaná EM polem

Pozn.: bez QED nelze řádně zachytit spontánní emisi (vychází úměrná $\omega^3|\langle m|\hat{x}|n\rangle|^2$)

(balíček energie $\hbar\omega$ je v jazyku kvantové elektrodynamiky QED přinesen/odnesen fotonem, tj. kvantem EM pole)

- dipólový matic. prvek má obecněji tvar $\langle m|\bar{\varepsilon}\cdot\hat{\bar{r}}|n\rangle$ – pro lineárně polariz. vlnu s polarizací danou jednotkovým vektorem $\bar{\varepsilon}$, $|\langle m|\bar{\varepsilon}\cdot\hat{\bar{r}}|n\rangle|^2$ pak rozhoduje o intenzitě přechodu a často je kvůli symetrii stavů nulový $\rightarrow$ výběrová pravidla pro dipólové přechody

Př. dipólové přechody v nekonečně hluboké kvantové jámě



elektrické pole ve směru osy x: $W_{mn} \sim \langle m|\hat{x}|n\rangle = \int_{-a}^{+a} \psi_m^*(x)\, x\, \psi_n(x)\, dx$

$\rightarrow$ možné dipólové přechody jen mezi n a m s odlišnou paritou (výběrové pravidlo)

ilustrace: numericky určená $\psi(x,t)$, výchozí stav $\psi_n(x)$

doplněk: pravděpodobnost přechodu pro rezonanční případ $\Delta\omega = \omega_{mn} - \omega \rightarrow 0$

$$P_{n\to m}(t) \approx \frac{1}{\hbar^2}|W_{mn}|^2 |F_1(\Delta\omega, t)|^2 \sim t^2, \text{ protože } F_1(\Delta\omega,t) = \frac{1-e^{i\Delta\omega t}}{\Delta\omega} \approx \frac{-i\Delta\omega t}{\Delta\omega} = -it$$

- systémy se sférickou symetrií

- vlastní stavy tvaru $\psi_{n\ell m}(r,\vartheta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)$
- vyšetříme dipólový matic. element pro polarizaci $\parallel z$, výchozí stav $|n\ell m\rangle$ a finální stav $|n'\ell' m'\rangle$

$$W \sim \langle n'\ell'm'|\hat{z}|n\ell m\rangle \sim \int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi\; R_{n'\ell'}(r)\, Y^*_{\ell'm'}(\vartheta,\varphi)\; z\; R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)$$

$$z = r\cos\vartheta \sim r\, Y_{10}(\vartheta,\varphi)$$

$$\sim \int_0^\infty dr\, r^2 R_{n'\ell'}(r)\, r\, R_{n\ell}(r) \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi\; Y^*_{\ell'm'}(\vartheta,\varphi)\, Y_{10}(\vartheta,\varphi)\, Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)}_{\text{univerzální úhlový integrál}}$$

univerzální úhlový integrál – nenulový jen pro $\ell' = \ell \pm 1$ a $m' = m$ $\rightarrow$ výběrová pravidla

Př. dipólové přechody v atomu vodíku a složitějších atomech

$\ell = 0$ s-orbitaly, $\ell = 1$ p-orbitaly, $\ell = 2$ d-orbitaly, $\ell = 3$ f-orbitaly

v důsledku výb. pravidla $\ell' = \ell \pm 1$ jsou možné jen přechody $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$, $d \leftrightarrow f$ ...

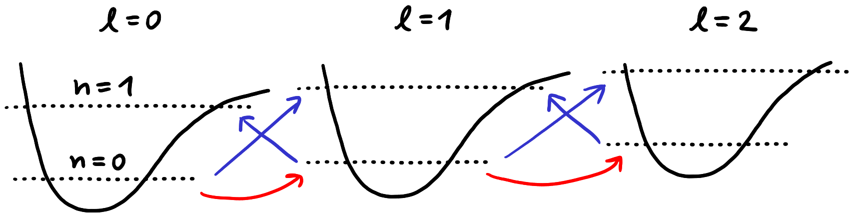
ilustrace: Grotrianovy diagramy

Př. rotačně-vibrační spektrum HCl

efektivní potenciál pro radiální Sch. rovnici – meziiontová interakce + odstředivý příspěvek $\hat{L}^2$

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$$

$$\rightarrow \quad E_{n\ell} \approx E_0 + \underbrace{\hbar\omega_0\left(n+\tfrac{1}{2}\right)}_{\text{vibrace}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r_0^2}}_{\text{rotace}}$$



výběrové pravidlo: změna ℓ na $\ell \pm 1$

hlavní IR absorbce: zvětšení n na $n+1$

čistě rotační přechody ($\rightarrow$) – mikrovlnná oblast

rotačně-vibrační přechody ($\rightarrow$) – infračervená oblast

soubor molekul v rovnováze na teplotě T

$\rightarrow$ pravděpodobnost obsazení výchozího stavu $|n\ell m\rangle$ s energií $E_{n\ell}$ je $P_{therm}(E_{n\ell}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{n\ell}}{k_B T}}$

výsledek: IR spektrum tvořené absorpčními píky na pozicích $\hbar\omega = E_{n+1,\ell\pm1} - E_{n\ell}$

a s intenzitami $I \sim |\langle n+1, \ell\pm1, m| \vec{\varepsilon}\cdot\hat{\vec{r}} |n\ell m\rangle|^2 \, P_{therm}(E_{n\ell})$

ilustrace: IR spektrum vč. izotopového jevu získané numerickým řešením radiální Sch. r.

Doplněk – kvantitativní souvislost mezi stac. a nestac. PT 1. řádu

a) korekce stavu $|n\rangle$ v 1. řádu stacionární PT: $\quad |n\rangle \to |n\rangle - \sum_{m\neq n} |m\rangle \frac{\langle m|\hat{W}|n\rangle}{E_m - E_n}$

b) tatáž kombinace stavů se objeví v 1. řádu nestac. PT při pozvolném zapínání poruchy na dlouhém časovém intervalu, např. použitím $\hat{W}(t) \to \hat{W} e^{\Lambda t}$ s $\Lambda \to 0^+$ na intervalu $t \in (-\infty, 0)$, v $t = -\infty$ začneme s $|n\rangle$ a v čase $t=0$ najdeme opravený stav:

$$c_m(-\infty) = \delta_{mn} \quad \to \quad c_{m\neq n}(0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{0} \langle m|\hat{W}|n\rangle e^{\Lambda\tau} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)\tau} d\tau = -\frac{\langle m|\hat{W}|n\rangle}{E_m - E_n - i\underbrace{\hbar\Lambda}_{\to 0}}$$

předpokládejme $W_{nn}=0$, posbíráním příspěvků pro $m \neq n$ pak získáme pro stav v $t=0$ výraz

$$|n\rangle + \sum_{m\neq n} - \frac{\langle m|\hat{W}|n\rangle}{E_m - E_n} |m\rangle$$ shodný se stacionární PT 1. řádu

místo $e^{\Lambda t}$ lze použít libovolnou pozvolnou funkci $f(t)$ s $f(-\infty)=0$ a $f(t=0)$, protože pro libovolnou pozvolnou funkci $f(t)$ je $\int_{-\infty}^{0} e^{i\omega t} f(t)\, dt = \frac{1}{i\omega} [f(0) - f(-\infty)]$

Pozn.: V případě $W_{nn} \neq 0$ je třeba postupovat obezřetněji a zahrnout pozvolné změny fáze $c_n(t) \approx e^{i\varphi(t)}$, do které vstoupí posun ΔE_n hladiny E_n způsobený poruchou. Výsledné koeficienty $c_{m\neq n}$ vyjdou stejně a z $\varphi(t)$ se dá určit $\Delta E_n = W_{nn}$. Shoda s 1. řádem stacionární PT tak bude dokonalá.