Kvantummechanika XX.

Időtől függő perturbációszámítás

→ Az eddigiekben kvantum-statisztikával foglalkoztunk, a potenciál nem függött az időtől:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad \longrightarrow \quad \psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\, e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

→ Ha meg akarjuk engedni az **átmeneteket** (kvantum ugrás) két energiaszint között, be kell vezetnünk egy idő-függő potenciált. Ha az időfüggő rész a Hamilton operátornak elhanyagolható a függetlenhez képest, kezelhetjük perturbációként:

Két-szintű rendszerek:

→ T.f.h csak két állapota van a perturbálatlan rendszernek: ψ_a és ψ_b, melyek sajátfüggvényei a perturbálatlan Hamilton-operátornak és ortonormáltak.

$$H^0\psi_a = E_a\psi_a \; ; \; H^0\psi_b = E_b\psi_b \; ; \quad \langle\psi_a|\psi_b\rangle = \delta_{ab}$$

→ Minden állapot kifejthető a lineárkombinációjukként:

$$\psi(0) = c_a\psi_a + c_b\psi_b$$

→ Perturbáció nélkül: $\psi(t) = c_a\psi_a e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + c_b\psi_b e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}}$, mindegyik tag a maga exponenciális kitevőjével evolválódik.

$|c_a|^2$ → annak valószínűsége, hogy ψ_a, $|c_b|^2$ ⇒ hasonlóan ψ_b

→ $|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1$

A perturbált rndr:

$$\psi(t) = c_a(t)\,\psi_a e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + c_b(t)\,\psi_b e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}}$$

→ Az együtthatók az idő függvényei lesznek. A feladat meghatározni $c_a(t)$ és $c_b(t)$ függvényeket!

→ Az időtől függő Schrödinger-egyenlet:

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad \text{ahol} \quad H = H^0 + H'(t)$$

→ Behelyettesítjük az egyenletbe $\psi(t)$-t:

↳

$$c_a[H^0\psi_a]e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + c_b[H^0\psi_b]e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}} + c_a[H'\psi_a]e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + c_b[H'\psi_b]e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}}$$

$$= i\hbar\left[\dot{c}_a\psi_a e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + \dot{c}_b\psi_b e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}} + \left(-\frac{iE_a}{\hbar}\right)c_a\psi_a e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + \left(-\frac{iE_b}{\hbar}\right)c_b\psi_b e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}}\right]$$

→ A bal oldal első két tagja kiejti a jobb oldal utolsó két tagját, így:

$$c_a[H'\psi_a]e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + c_b[H'\psi_b]e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}} = i\hbar\left[\dot{c}_a\psi_a e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + \dot{c}_b\psi_b e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}}\right]$$

→ $\dot{c}_a$ izolálásához a már megszokott trükkhöz folyamodunk → szorzunk ψ_a-val és kihasználjuk ψ_a és ψ_b ortonormalitását.

$$c_a\langle\psi_a|H'|\psi_a\rangle e^{-\frac{iE_at}{\hbar}} + c_b\langle\psi_a|H'|\psi_b\rangle e^{-\frac{iE_bt}{\hbar}} = i\hbar\dot{c}_a e^{-\frac{iE_at}{\hbar}}$$

→ Legyen: $H'_{ij} = \langle\psi_i|H'\psi_j\rangle \implies H'_{ji} = (H'_{ij})^*$

→ Szorzunk $e^{-\frac{iE_at}{\hbar}}\cdot\left(\frac{-i}{\hbar}\right)$-sal:

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar}\left[c_a H'_{aa} + c_b H'_{ab} e^{-\frac{i(E_b-E_a)t}{\hbar}}\right]$$

→ Hasonlóan:

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar}\left[c_b H'_{bb} + c_a H'_{ba} e^{\frac{i(E_b-E_a)t}{\hbar}}\right]$$

→ Ez a két egyenlet meghatározza $c_a(t)$-t és $c_b(t)$-t. Tipikusan

$$H'_{aa} = H'_{bb} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar}H'_{ab}e^{-i\omega_0 t}c_b} \quad \text{és} \quad \boxed{\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar}H'_{ba}e^{i\omega_0 t}c_a}$$

$$\omega_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

Időfüggő perturbációszámítás:

→ Eddig nem tételeztünk fel H' nagyságáról semmit. Ha H' „kicsi," akkor közelítő módszerekkel megoldhatók az egyenletek.

T.f.h a részecske az alacsonyabb állapotból indul. Ekkor:

$$C_a(0) = 1 \; ; \quad C_b(0) = 0$$

→ Ha nem lenne perturbáció, akkor ez az állapot végtelen ideig megmaradna.

Nulladik közelítés:

$$C_a^{(0)}(t) = 1 \; ; \quad C_b^{(0)}(t) = 0$$ → a zárójel a közelítés rangjára utal.

→ Az elsőrendű közelítés számításához a nulladik rendűt az egyenletek jobb oldalához illesztjük.

Elsőrendű közelítés:

$$\frac{dC_a}{dt} = 0 \longrightarrow C_a^{(1)}(t) = 1$$

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{ba} e^{i\omega_0 t} \longrightarrow C_b^{(1)} = \int_0^t -\frac{i}{\hbar} H'_{ba}(t') e^{i\omega_0 t'} dt'$$

⇒ A másodrendű közelítéshez a most kapott eredményt illesztjük be az egyenletekbe, és így tovább...

Szinuszos-perturbációk

→ T.f.h a perturbáció szinuszosan függ az időtől:

$$H'(\vec{r},t) = V(\vec{r}) \cos(\omega t) \quad , \text{ így}$$

$$H'_{ab} = V_{ab} \cos(\omega t) \longrightarrow \text{ahol } V_{ab} = \langle \psi_a | V | \psi_b \rangle$$

→ A következőkben feltételezzük, hogy a diagonális mátrix elemek eltűnnek, bár a gyakorlatban majdnem mindig ez a helyzet.

→ Az elsőrendű közelítés: (elhagyom a zárójeles jelölést)

$$C_b(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ab} \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_0 t'} dt' = -\frac{i V_{ba}}{2\hbar} \int_0^t \left[e^{i(\omega_0+\omega)t'} + e^{i(\omega_0-\omega)t'} \right] dt' =$$

$$= \frac{-V_{ba}}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t}-1}{\omega_0+\omega} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t}-1}{\omega_0-\omega}\right]$$

→ Azokra a gerjesztő frekvenciákra koncentrálunk, melyek nagyon közel vannak ω_0-hoz. (Az egyéb frekvenciák úgysem okoznak átmenetet.)

$$\omega_0+\omega \gg |\omega_0-\omega|$$

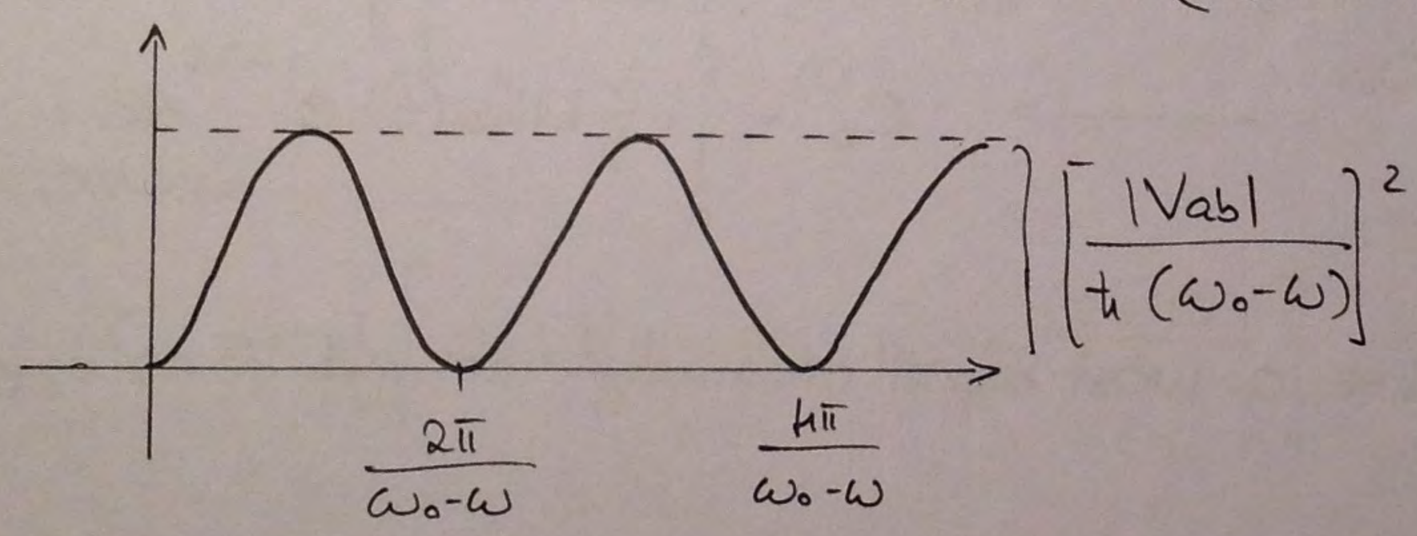
→ Ezért a négyzetes zárójel második tagja dominál, azaz: (kiemelve $\frac{e^{i(\omega_0-\omega)t/2}}{\omega_0-\omega}\cdot t$)

$$C_b(t) \approx -\frac{V_{ba}}{2\hbar}\,\frac{e^{i(\omega_0-\omega)t/2}}{\omega_0-\omega}\left[e^{i(\omega_0-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_0-\omega)t/2}\right] =$$

$$= -i\,\frac{V_{ba}}{\hbar}\,\frac{\sin\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]}{\omega_0-\omega}\cdot e^{i(\omega_0-\omega)t/2}$$

Az átmeneti – tranzíciós valószínűség – annak valószínűsége, hogy a rendszer, mely ψ_a állapotból indult, ψ_b állapotban lesz megtalálható t idő eltelével:

$$P_{a\to b}(t) = |C_b(t)|^2 \approx \frac{|V_{ab}|^2}{\hbar^2}\,\frac{\sin^2\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]}{(\omega_0-\omega)^2}$$



→ Az átmeneti valószínűség periodikusan változik. Maximuma pirsze sokkal kisebb, mint 1. $\frac{2\pi}{\omega_0-\omega}$ időközönként biztosan ψ_a állapotban lesz, így célszerű a perturbációt $\frac{\pi}{\omega_0-\omega}$ idő eltelével kikapcsolni.

Sugárzás emissziója és abszorpciója

→ Egy atom, elektromágneses térbe helyezve főként az elektromos összetevőre reagál. Ha a hullámhossz nagy, akkor ignorálhatjuk az elektromos mező változatosságát (látható fénynél $\lambda \sim 5000 Å$, míg $d \approx 1 Å$)

→ Az atom így egy szinuszos elektromos térnek van kitéve:

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t)\hat{k}$$

→ T.f.h a fény monokromatikus és z irányban polarizált. A perturbáló Hamilton operátor:

$$H' = -eE_0 z \cos(\omega t)$$

→ így: $H'_{ba} = -\mu E_0 \cos(\omega t)$, ahol $\mu = e\langle \psi_b | z | \psi_a \rangle$

→ Tipikusan ψ páros v. páratlan fv z-nek, $|\psi|^2$ mindig páratlan, integrálja nulla. → H diagonális elemei nullák lennek.

→ A fény és anyag kölcsönhatása ugyanilyen perturbációval jár (szinuszos):

$$V_{ba} = -\mu E_0$$

→ Ha egy atom az „alsó" ψ_a állapotból indul és polarizált monokromatikus sugárzást bocsájtunk rá:

$$P_{a\to b}(t) = \left(\frac{|\mu| E_0}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2} \quad \Rightarrow \text{abszorpció}$$

→ A folyamat során az atom $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ energiát abszorbál.

→ Ha a ψ_b állapot a kiindulópont, akkor hasonlóan:

$$P_{b\to a}(t) = \left(\frac{|\mu| E_0}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2} \quad \Rightarrow \text{stimulált emisszió}$$

→ Tehát az elektromágneses sugárzással egy láncreakciót is beindíthatunk, az atom(ok) energiájával növelhetjük a sugárzás intenzitását.

LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

→ Valójában a spontán emisszió is stimulált, mert a legkidegebb, legritkább térben is van elektromágneses sugárzás, ami indukálhatja a stimulált emissziót.