Időfüggő perturbációszámítás

A valós kvantummechanikai rendszereket (atomokat, molekulákat) érő perturbációk a legritkább esetben állandóak időben. Már csak azért sem mert még, ha állandó is perturbáció akkor is valamikor elkezdődik (bekapcsolás) vagy befejeződik (kikapcsolás). Sokszor a be- vagy kikapcsolás ideje elhanyagolható a rendszert ért behatás teljes idejéhez viszonyítva, így a rendszer "elfelejti" a kapcsolás hatását. Ezekben az esetekben jó közelítés az időfüggetlen perturbációszámítás. Máskor azonban a külső hatás egyáltalán nem tekinthető állandónak. Ilyen például a molekuláris rendszerek és a fény kölcsönhatása. Az időfüggő perturbációszámítást az atomok és molekulák átmeneteinek (elektron, vibrációs, rotációs) vizsgálatában fogjuk használni, az átmeneti valószínűségek és a kiválasztási szabályok felírására.

Legyen a rendszerünk Hamilton operátora

$$H = H_0 + W(t)$$

alakú. $\hat{H}_0$ időfüggetlen Hamilton operátor, $W(t)$ pedig időfüggő perturbáció. Célunk a teljes Hamilton operátorral felírt Schrödinger egyenlet

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi$$

megoldása, a H_0 sajátérték problémája

$$H_0\Phi_i = \mathcal{E}_i\Phi_i$$

megoldásának felhasználásával. Tudjuk, hogy a perturbálatlan rendszer időfüggő Schrödinger egyenletének megoldása lesz minden $\varphi_i = \Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t}$ alakú állapot. Írjuk fel Ψ-t a φ_i-kből álló bázison a

$$\Psi = \sum_i c_i\left(t\right)\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t}$$

alakban, majd helyettesítsük be ezt a kifejezést a Schrödinger egyenletbe. A bal oldal

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \underline{\sum_i \mathcal{E}_i c_i\left(t\right)\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t}} + i\hbar\sum_i \frac{\partial c_i\left(t\right)}{\partial t}\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t},$$

a jobb oldal

$$H\Psi = \left(H_0 + W(t)\right)\sum_i c_i\left(t\right)\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t} = \underline{\sum_i \mathcal{E}_i c_i\left(t\right)\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t}} + \sum_i W(t) c_i\left(t\right)\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t}$$

alakú lesz. Az aláhúzott tagok megegyeznek a két oldalon, így a

$$i\hbar\sum_i \frac{\partial c_i\left(t\right)}{\partial t}\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t} = \sum_i W(t) c_i\left(t\right)\Phi_i e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_i t}$$

egyenletet kapjuk a $c_i\left(t\right)$ együtthatókra. Szorozzuk meg mindkét oldalt Φ_j^*-vel és integráljunk a térváltozókra:

$$i\hbar\frac{\partial c_j\left(t\right)}{\partial t} = \sum_i \left\langle\Phi_j\right| W(t)\left|\Phi_i\right\rangle c_i\left(t\right) e^{\frac{i}{\hbar}\left(\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i\right)t} \qquad j = 1, 2, ...$$

Ez egy differenciálegyenlet-rendszer az együtthatókra. Itt csak arra az egyszerű esetre történő megoldással foglalkozunk, amikor a rendszer kétállapotú (Φ_a, Φ_b) és kezdetben a Φ_a állapotban van, azaz $c_a\left(0\right) = 1$, $c_b\left(0\right) = 0$. Ekkor feltételezve hogy a perturbáció diagonális mátrixelemei nullák ($\left\langle\Phi_a\right| W(t)\left|\Phi_a\right\rangle = 0$, $\left\langle\Phi_b\right| W(t)\left|\Phi_b\right\rangle = 0$) az egyenletrendszerünk az alábbi két egyenletre egyszerűsödik

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial c_b\left(t\right)}{\partial t} &= \left\langle\Phi_b\right| W(t)\left|\Phi_a\right\rangle c_a\left(t\right) e^{i\omega_{ba}t} \\ i\hbar\frac{\partial c_a\left(t\right)}{\partial t} &= \left\langle\Phi_a\right| W(t)\left|\Phi_b\right\rangle c_b\left(t\right) e^{-i\omega_{ba}t}, \end{aligned}$$

ahol $\omega_{ba} = \frac{\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a}{\hbar}$. Az egyenlet megoldását iteratív módon végezhetjük. Először $c_a\left(0\right) = 1$-t helyettesítünk az egyenlet jobb oldalán, így integrálással megkaphatjuk $c_b\left(t\right)$ elsőrendű kifejezését. Ezt a második egyenletbe helyettesítve kapjuk $c_a(t)$-t, amit újra az első egyenletbe helyettesíthetünk és így tovább. Mostantól csak az elsőrendű közelítéssel foglalkozunk, azaz

$$c_b(t) = -\frac{1}{\hbar}\int_0^t \langle\Phi_a|\, W(\tau)\,|\Phi_b\rangle\, e^{i\omega_{ba}\tau} d\tau. \tag{1}$$

Fontos megjegyezni, hogy a rendszer nem kerül a Φ_b állapotba ($c_b(t) \equiv 0$), ha a $\langle\Phi_a|\, W(\tau)\,|\Phi_b\rangle$ ú.n. átmeneti mátrixelem valamilyen oknál fogva (pl. szimmetria) nulla.

Vizsgáljuk azt az esetet, amikor a rendszert harmonikus perturbáció (pl. monokromatikus elektromágneses sugárzás) éri

$$W(t) = 2A\sin(\omega t) = A\frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{i}.$$

Az (1) egyenletbe helyettesítve és kintegrálva:

$$c_b(t) = -\frac{1}{i\hbar}\langle\Phi_a|\, A\,|\Phi_b\rangle\left[\frac{e^{i(\omega_{ba}+\omega)t} - 1}{\omega_{ba}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1}{\omega_{ba}-\omega}\right].$$

Ezt a bonyolult kifejezést úgy egyszerűsíthetjük le, ha megvizsgáljuk a benne szereplő frekvenciákat. Optikai átmenetekre $\omega_{ba} \approx 10^{15}s^{-1}$. A szögletes zárójelben lévő mindkét kifejezés számlálójának abszolút értéke egységnyi nagyságrendű. Az első tag így 10^{-15} körüli nagyságrendű lesz. A második tag nevezője közel kerülhet nullához, ha a perturbáció frekvenciája megközelíti az átmenetét, így ez a tag általában jóval nagyobb mint az első. Ennek megfelelően elhanyagoljuk az első tagot.

Annak a valószínűsége, hogy t időpontban a rendszer a Φ_b állapotban lesz

$$P_{ba} = |c_b(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle\Phi_a|\, A\,|\Phi_b\rangle\right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}\right)^2}.$$

Az egységnyi időre eső átmeneti valószínűség

$$W_{a\longrightarrow b} = \frac{dP_{ba}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle\Phi_a|\, A\,|\Phi_b\rangle\right|^2 2\pi\frac{\sin\left(\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}t\right)}{\pi\frac{\omega_{ba}-\omega}{2}}$$

amit tovább írhatunk ha felhasználjuk, hogy $\delta(x) = \lim_{t\to\infty}\frac{\sin(tx)}{\pi x}$. Ezzel kapjuk a *Fermi-féle aranyszabály* speciális alakját:

$$W_{a\longrightarrow b} = \frac{dP_{ba}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\langle\Phi_a|\, A\,|\Phi_b\rangle\right|^2 \delta(\omega_{ba}-\omega).$$