

Rozdział 20

Rachunek zaburzeń z czasem

Do tej pory badaliśmy rozwiązania równania Schrödingera dla hamiltonianów niezależnych od czasu. W poprzednim rozdziale omówiliśmy sytuację, w której znane są nam ściśle rozwiązania zagadnienia niezaburzonego, zaś dodatkowy człon w hamiltonianie, tzw. zaburzenie sprawia, że rozwiązania niezaburzone ulegają modyfikacji. Stacjonarny rachunek zaburzeń umożliwia obliczenie poprawek, które dają przybliżenia tych modyfikacji. Teraz rozważymy sytuację fizyczną, w której zaburzenie wynikające z dodatkowych (zewnętrznych) oddziaływań, jest jawnie zależne od czasu, więc w równaniu Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle, \quad (20.1)$$

hamiltonian $H = H_0 + V(t)$ jest funkcją czasu. Rozwiązanie takiego zagadnienia jest na ogół trudne i tylko w nielicznych przypadkach możliwe jest uzyskanie ścisłego rozwiązania. Dlatego też przedstawimy metodę rozwiązania przybliżonego.

20.1 Przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera

20.1.1 Zagadnienie stacjonarne – przypomnienie

Podobnie jak w stacjonarnym rachunku zaburzeń przyjmujemy, że dla niezaburzonego hamiltonianu, umiemy rozwiązać równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H_0 |\psi(t)\rangle, \quad \text{gdzie} \quad \frac{\partial H_0}{\partial t} = 0. \quad (20.2)$$

Jak wiemy z dyskusji w rozdziale czwartym, równanie to sprowadza się do zagadnienia stacjonarnego, a więc do problemu własnego dla hamiltonianu H_0 :

$$H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle. \quad (20.3)$$

Rozwiązania tego problemu, a więc niezaburzone stany własne $|n\rangle$ i odpowiadające im energie uznajemy za znane. Zapis stanu $|n\rangle$ może oznaczać (o ile zachodzi taka potrzeba) zbiór kilku wskaźników. Energie $E_n^{(0)}$ mogą być zdegenerowane, a zatem różnym stanom $|m\rangle$ i $|n\rangle$ mogą odpowiadać te same wartości energii. Ponieważ hamiltonian H_0 jest z założenia obserwabłą, więc stany $|n\rangle$ tworzą w przestrzeni stanów bazę ortonormalną, a zatem spełniają warunki ortonormalności i zupełności, to jest

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{1}. \quad (20.4)$$

Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 4 wiemy, że jeśli w chwili początkowej stan układu był dany poprzez wektor $|\psi_0\rangle$, to w chwili późniejszej $t > t_0$ ewoluujący w czasie stan $|\psi(t)\rangle$ ma postać

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi_0 \rangle e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \quad (20.5)$$

(por. równania (4.15) i (4.25)). W szczególności, jeżeli układ został przygotowany w stanie początkowym $|\psi_0\rangle = |m\rangle$ to wówczas $\langle n | \psi_0 \rangle = \langle n | m \rangle = \delta_{nm}$, a więc

$$|\psi(t)\rangle = |m\rangle e^{-iE_m^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \quad (20.6)$$

czyli układ pozostaje w stanie $|m\rangle$, bo globalny czynnik fazowy w (20.6) nie ma znaczenia fizycznego. Z tego też względu (przypominamy) rozwiązania (20.5) i (20.6) są zwane rozwiązaniami stacjonarnymi. Prawdopodobieństwo znalezienia układu w chwili $t > t_0$ w stanie własnym $|m\rangle$ hamiltonianu jest dane jako $|\langle m | \psi(t) \rangle|^2 = 1$ i nie ulega zmianie w czasie. Prawdopodobieństwo zmierzenia energii $E_m^{(0)}$ jest takie samo, niezależnie od tego, czy pomiaru dokonamy w chwili $t = t_0$, czy też odłożymy go do chwili późniejszej. Mówimy tu o pojedynczym pomiarze, który możemy wykonać w tej czy innej chwili czasu.

20.1.2 Wpływ zewnętrznego zaburzenia. Prawdopodobieństwo przejścia

Założmy teraz, że układ opisywany hamiltonianem H_0 oddziałuje z otoczeniem. Oddziaływanie to opisujemy za pomocą dodatkowego członu w hamiltonianie

$$H = H_0 + V(t), \quad (20.7)$$

przy czym przyjmujemy, że $V(t)$ jawnie zależy od czasu. Równanie Schrödingera ma postać (20.1). Oczywiście, jego rozwiązaniami nie będą już stany stacjonarne. Hamiltonian na ogół już nie jest stałą ruchu – energia układu może się zmieniać. Dlatego też mówimy o oddziaływaniu. Układ może wymieniać się energią z otoczeniem. Równania (20.5) muszą ulec modyfikacji. Stany własne $|n\rangle$ hamiltonianu niezaburzonego tworzą bazę w przestrzeni stanów, więc nadal możemy szukać rozwiązania równania (20.1) w postaci podobnej do (20.5). Niech rozwiązanie to będzie postaci

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar}, \quad (20.8)$$

gdzie $C_n(t)$ są nieznanymi funkcjami czasu. Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu względem czasu, więc jego rozwiązanie wymaga określenia warunku początkowego. Przyjmując $|\psi(t)\rangle = |\psi_0\rangle$ stwierdzamy, że z postulatu (20.8) wynika warunek początkowy

$$\langle m | \psi_0 \rangle = \sum_n \langle m | n \rangle C_n(t_0) = C_m(t_0), \quad (20.9)$$

co wynika z założeń (20.4). Zwróćmy uwagę, że w postulowanym rozwiązaniu (20.8) od razu uwzględniliśmy rozwiązanie (20.5) problemu niezaburzonego. Oznacza to, że przy braku oddziaływania równanie (20.1) redukuje się do postaci (20.2), więc rozwiązania (20.8) powinny się wówczas sprowadzać do (20.5). Widzimy więc, że powinno być

$$C_n(t) \xrightarrow{V(t) \rightarrow 0} \langle n | \psi_0 \rangle. \quad (20.10)$$

Aby się o tym przekonać trzeba jednak rozwiązać równanie Schrödingera (20.1), do którego podstawimy postulat (20.8). W ten sposób dostajemy

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n |n\rangle \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar} + i\hbar \sum_n |n\rangle C_n(t) \left(-\frac{iE_n^{(0)}}{\hbar} \right) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \\ = \sum_n H_0 |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar} + \sum_n V(t) |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar}. \end{aligned} \quad (20.11)$$

Drugi składnik po lewej i pierwszy po prawej wzajemnie się znoszą, bowiem stany $|n\rangle$ spełniają zagadnienie własne (20.3). Mnożąc pozostałe dwa składniki przez $\langle m|$ z lewej, korzystamy z ortonormalności (20.4) stanów bazy i otrzymujemy

$$i\hbar \frac{dC_m(t)}{dt} e^{-iE_m^{(0)}(t-t_0)/\hbar} = \sum_n \langle m|V(t)|n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar}. \quad (20.12)$$

Wprowadzając typowe oznaczenie $\omega_{mn} = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$, piszemy

$$\frac{d}{dt} C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m|V(t)|n\rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t). \quad (20.13)$$

Jest to układ (nieskończenie wielu, numerowanych przez m) równań różniczkowych pierwszego rzędu na współczynniki $C_m(t)$. Warunki początkowe zadane są równaniami (20.9). Do tej pory nie poczyniliśmy żadnych przybliżeń, więc układ ten jest ścisły, dokładnie równoważny równaniu Schrödingera (20.1). Otrzymany układ równań jest na ogół niemożliwy do rozwiązania. Po pierwsze oddziaływanie zależy od czasu, więc prawe strony są (często skomplikowanymi) funkcjami czasu. Po drugie, jest to układ nieskończony. W niektórych sytuacjach, gdy wymiar przestrzeni stanów jest skończony, liczba równań też jest skończona. W takim przypadku, przy prostej postaci oddziaływania, niekiedy udaje się znaleźć ścisłe rozwiązania. Jest to jednak raczej wyjątek, a nie reguła.

W granicznej sytuacji gdy $V(t) \rightarrow 0$ równania (20.13) sprowadzają do

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = 0, \quad \implies \quad C_m(t) = \text{const.} = C_m(t_0) = \langle m|\psi_0\rangle, \quad (20.14)$$

co jest zgodne z przewidywaniem (20.10). Oczywiście wykorzystując (20.14) w postulatcie (20.8) odtwarza się nam rozwiązanie stacjonarne (20.5), tak jak to powinno być przy braku oddziaływania.

W układzie, w którym nie występuje oddziaływanie ($V(t) = 0$), prawdopodobieństwo uzyskania określonego rezultatu pomiaru energii nie zależało od czasu. Z równań (20.13) widzimy, że w obecności oddziaływania ($V(t) \neq 0$), amplituda prawdopodobieństwa $C_m(t) = \langle m|\psi(t)\rangle$ będzie na ogół złożoną funkcją czasu. Prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie $|m\rangle$ (czyli uzyskanie w wyniku pomiaru energii o wartości $E_m^{(0)}$) będzie zmieniać się w czasie.

Prawdopodobieństwo przejścia

Na zmiany prawdopodobieństwa w czasie możemy spojrzeć jako na przechodzenie układu z jednego stanu $|m_1\rangle$ do innego stanu $|m_2\rangle$ pod wpływem zewnętrznego zaburzenia $V(t)$. Widać to szczególnie wyraźnie jeśli założymy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie $|p\rangle$ (początkowym), co oznacza, że

$$C_m(t_0) = \langle m|p\rangle = \delta_{mp}. \quad (20.15)$$

Wówczas $C_p(t) = \langle p | \psi(t) \rangle$ interpretujemy jako amplitudę prawdopodobieństwa tego, że układ (wraz z upływem czasu) pozostanie w stanie $|p\rangle$. Natomiast $C_{m \neq p}(t) = \langle m | \psi(t) \rangle$ jest wtedy amplitudą prawdopodobieństwa tego, że układ (w chwili t) znalazł się w stanie $|m\rangle$, innym niż stan początkowy. Innymi słowy, $C_m(t)$ możemy interpretować jako prawdopodobieństwo przejścia, pod wpływem oddziaływania $V(t)$, ze stanu początkowego $|p\rangle$ do stanu końcowego $|m\rangle$.

Celem naszym jest znalezienie przybliżonych metod rachunkowych, pozwalających obliczyć $|C_m(t)|^2$ – prawdopodobieństwo przejścia, przy założeniu, że w chwili początkowej t_0 układ znajdował się w stanie $|p\rangle$. Dlatego też, w dalszych rozważaniach relacja (20.15) stanowić będzie warunek początkowy.

20.1.3 Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

Procedura iteracyjna

Jak już wspominaliśmy, ścisłe rozwiązanie układu równań (20.13) jest na ogół niemożliwe. Dlatego też sensowne jest poszukiwanie metod przybliżonych. W granicy $V(t) \rightarrow 0$ rozwiązania redukują się do przypadku stacjonarnego. Nasuwa to myśl podejścia typu iteracyjnego. W zerowym kroku iteracji, po prostu zaniedbujemy oddziaływanie $V(t)$ i układ (20.13) redukuje się do równań (20.14). Możemy więc napisać

$$C_m^{(0)}(t) = C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle. \quad (20.16)$$

Kolejne kroki iteracyjne polegają na tym, że po prawej stronie równań (20.13) wstawiamy rozwiązanie uzyskane w kroku poprzednim. A zatem pierwsza iteracja prowadzi do równań

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n^{(0)}(t), \quad (20.17)$$

gdzie, zgodnie z (20.16) mamy $C_n^{(0)}(t) = C_n(t_0)$, czyli współczynniki rozkładu początkowego. Ogólniej zaś, w j -tym kroku iteracji mamy równania

$$\frac{d}{dt} C_m^{(j)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n^{(j-1)}(t). \quad (20.18)$$

Aby wykonać j -oty krok, trzeba najpierw scałkować równania kroku poprzedniego. Jest to więc procedura żmudna i skomplikowana. Cechą procedury iteracyjnej jest to, że w kroku zerowym w ogóle nie uwzględniamy oddziaływania. Krok pierwszy (20.17) wprowadza już oddziaływanie $V(t)$ – uzyskane $C_m^{(1)}(t)$ zależą będzie od $V(t)$ w pierwszej potęgce. Krok drugi, w równaniu dla $C_m^{(2)}$ po prawej stronie zawierać będzie element macierzowy $\langle n | V(t) | q \rangle$ i $C_q^{(1)}(t)$, które jest już proporcjonalne do $V(t)$. Wobec tego $C_m^{(2)}(t)$ będzie zależało od oddziaływania w drugiej potęgce. A zatem w (20.18) – w j -otym kroku, $V(t)$ występować będzie w j -otej potęgce.

W praktyce często wystarczy posłużyć się jedynie pierwszym krokiem iteracyjnym. W dalszych rozważaniach tak też postąpimy, co pozwoli uniknąć wzrastającej komplikacji kolejnych kroków. Ograniczymy się więc do analizy równania (20.17).

Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

Badamy równanie (20.17), w który dla prostoty (bez straty ogólności) kładziemy $t_0 = 0$

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} C_n(0), \quad (20.19)$$

Równanie to nietrudno jest scałkować

$$C_m^{(1)}(t) = C_m^{(1)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{mn}t_1} \langle m | V(t_1) | n \rangle C_n(0), \quad (20.20)$$

przy czym $C_m^{(1)}(t_0)$ to warunek początkowy. Niech teraz stan początkowy będzie stanem $|\psi_0 = |p\rangle$. Wobec tego, według (20.15) mamy $C_n(0) = \delta_{np}$ i z (20.20) dostajemy

$$C_m^{(1)}(t) = \delta_{mp} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{mp}t_1} \langle m | V(t_1) | p \rangle. \quad (20.21)$$

Zgodnie z przeprowadzoną powyżej dyskusją $C_{m \neq p}^{(1)}(t)$ jest (przybliżoną) amplitudą prawdopodobieństwa przejścia $|p\rangle \rightarrow |m\rangle$ zachodzącego pod wpływem oddziaływania $V(t)$. Wobec tego możemy napisać

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) = |C_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{mp}t_1} \langle m | V(t_1) | p \rangle \right|^2, \quad (20.22)$$

Wyrażenie to stanowi poszukiwane prawdopodobieństwo przejścia (o ile tylko nie znikają elementy macierzowe $\langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_p \rangle$) ze stanu $|p\rangle$ w chwili $t_0 = 0$, do stanu $|m\rangle$ w chwili $t > t_0$. Przejścia te są powodowane zewnętrznym zaburzeniem. Energia układu nie jest stała, po wpływie oddziaływania przestaje on być stacjonarny. Układ może absorbować energię z zewnętrznego pola i może doń energię emitować. Dyskusją tych procesów zajmiemy się nieco dalej.

Prawdopodobieństwo (20.22) jest rezultatem przybliżenia pierwszego rzędu. Trzeba oczywiście zbadać zakres stosowalności przybliżenia. Porównanie ścisłego równania (20.13) i przybliżonego (20.19) pokazuje, że współczynnik $C_n(t)$ w dość "brutalny" sposób zamieniliśmy na jego przybliżenie zerowego rzędu: $C_n^{(0)}(t) = C_n(0) = \delta_{np}$. Możemy sądzić, że jeśli przedział czasu $t - t_0$ jest krótki na tyle, że $C_n(t)$ mało się różni od $C_n(0)$, to nasze przybliżenie jest sensowne. Trzeba jednak to zbadać dokładniej. Ponadto z (20.21) widzimy, że

$$P^{(1)}(p, t|p, 0) = \left| 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \langle p | V(t_1) | p \rangle \right|^2, \quad (20.23)$$

gdzie $\omega_{pp} = 0$, jest prawdopodobieństwem tego, że układ pozostanie w stanie początkowym $|p\rangle$. Nie jest oczywiste, czy (w pierwszym rzędzie) wszystkie prawdopodobieństwa (20.22) i (20.23) sumują się do jedynki. Ponownie więc zachodzi potrzeba zbadania zakresu stosowalności przybliżeń.

Formuła (20.22) jest w zasadzie gotowa do zastosowań (przy milczącym założeniu jej stosowalności). Wystarczy określić niezaburzony (nieoddziałujący) układ fizyczny, to jest podać jego hamiltonian H_0 oraz jego stany i wartości własne, a także zadać postać hamiltonianu oddziaływania $V(t)$. Wówczas za pomocą wzoru (20.22) (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń) można obliczać i badać prawdopodobieństwo przejścia $P^{(1)}(p, t|p, t_0)$. Pewne przykłady zastosowania i dyskusji wyrażenia (20.22) na prawdopodobieństwo przejścia można znaleźć w literaturze i w *Uzupełnieniach*. W naszych dalszych rozważaniach skoncentrujemy się na omówieniu pewnego szczególnego, lecz bardzo ważnego przykładu.

20.2 Zaburzenie harmoniczne

20.2.1 Prawdopodobieństwo przejścia

Rozważymy tu oddziaływanie, które ma postać

$$V(t) = \frac{1}{2} (W e^{i\omega t} + W^\dagger e^{-i\omega t}) \quad (20.24)$$

gdzie operatory W oraz W^\dagger nie muszą być hermitowskie. Przyjmijmy, że są one niezależne od czasu, tj.:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial W^\dagger}{\partial t} = 0. \quad (20.25)$$

Zauważmy jednak, że $V(t)$ określone w (20.24) jest (jako całość) operatorem hermitowskim, jakim być powinno, jest to bowiem hamiltonian oddziaływania układu z otoczeniem.

Dyskusję przeprowadzimy w oparciu o formułę (20.22), w której podstawimy oddziaływanie (20.24). Otrzymujemy

$$\begin{aligned} P^{(1)}(m, t|p, 0) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 \langle m | \frac{1}{2} (W e^{i\omega t_1} + W^\dagger e^{-i\omega t_1}) | p \rangle e^{i\omega_{mp} t_1} \right|^2 \\ &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{mp} + \omega)t_1} \right. \\ &\quad \left. + \langle m | W^\dagger | p \rangle \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{mp} - \omega)t_1} \right|^2 \end{aligned} \quad (20.26)$$

Obliczenie całek jest bardzo proste. Wspólny dla obu całek czynnik i ma moduł równy 1, otrzymujemy zatem

$$\begin{aligned} P^{(1)}(m, t|p, 0) &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mp} + \omega)t}}{\omega_{mp} + \omega} \right. \\ &\quad \left. + \langle m | W^\dagger | p \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mp} - \omega)t}}{\omega_{mp} - \omega} \right|^2. \end{aligned} \quad (20.27)$$

Rozważmy składnik wewnątrz modułu

$$\frac{1 - e^{i\Omega t}}{\Omega} = \frac{e^{i\Omega t/2}}{\Omega} (e^{-i\Omega t/2} - e^{i\Omega t/2}) = \frac{i}{\frac{1}{2}\Omega} e^{i\Omega t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (20.28)$$

Czynnik i (o module 1) ponownie nie daje wkładu, zatem

$$\begin{aligned} P^{(1)}(m, t|p, 0) &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \frac{e^{i(\omega_{mp} + \omega)t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t\right] \right. \\ &\quad \left. + \langle m | W^\dagger | p \rangle \frac{e^{i(\omega_{mp} - \omega)t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t\right] \right|^2. \end{aligned} \quad (20.29)$$

Czynnik $e^{i\omega_{mp}t/2}$ można wyłączyć, ma on moduł równy jedności. Dostajemy więc

$$\begin{aligned} P^{(1)}(m, t|p, 0) &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \frac{e^{i\omega t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t\right] \right. \\ &\quad \left. + \langle m | W^\dagger | p \rangle \frac{e^{-i\omega t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t\right] \right|^2. \end{aligned} \quad (20.30)$$

Obliczenie pozostałego modułu nie jest trudne, w rezultacie formułę (20.30) zapisujemy w postaci

$$\begin{aligned}
 P^{(1)}(m, t|p, 0) = & \frac{1}{4\hbar^2} \left\{ |\langle m|W|p\rangle|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega) \right]^2} \right. \\
 & + |\langle m|W^\dagger|p\rangle|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega) \right]^2} \\
 & + 2 \operatorname{Re} \left[\langle m|W|p\rangle \langle m|W^\dagger|p\rangle^* e^{i\omega t} \right] \\
 & \times \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)} \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)} \left. \right\}. \quad (20.31)
 \end{aligned}$$

Aby przedyskutować otrzymane (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń) wyrażenie (20.31) dla prawdopodobieństwa przejścia powinniśmy przebadać i omówić własności dwóch funkcji pomocniczych

$$f_t(x) = \frac{\sin^2 \left(\frac{1}{2}xt \right)}{\left(\frac{1}{2}x \right)^2} = g_t^2(x), \quad g_t(x) = \frac{\sin \left(\frac{1}{2}xt \right)}{\left(\frac{1}{2}x \right)}, \quad (20.32)$$

w których czas t pełni rolę parametru. Zanim jednak przejdziemy do dyskusji powyższych funkcji, poczynimy pewne uwagi dotyczące formuły (20.31).

Po pierwsze zauważmy, że dla zaburzenia (oddziaływania) cosinusoidalnego

$$V(t) = \frac{W_c}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = W_c \cos \omega t, \quad (20.33)$$

mamy (porównując z (20.24) $W = W^\dagger = W_c$). Wówczas wszystkie trzy kwadraty modułów elementów macierzowych redukują się do jednego wyrażenia. Formułę (20.31) możemy więc zapisać w postaci

$$\begin{aligned}
 P^{(1)}(m, t|p, 0) = & \frac{|\langle m|W_c|p\rangle|^2}{4\hbar^2} \left\{ \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega) \right]^2} + \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega) \right]^2} \right. \\
 & + 2 \cos(\omega t) \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)} \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)} \left. \right\}. \quad (20.34)
 \end{aligned}$$

Po drugie, dla zaburzenia stałego w czasie kładziemy $\omega = 0$. Wtedy $V(t) = W_c$ i ze wzoru (20.34) otrzymujemy

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) \xrightarrow{V(t) \rightarrow W_c = \text{const.}} \frac{|\langle m|W_c|p\rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{4 \sin^2 \left(\frac{1}{2}\omega_{mp}t \right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{mp} \right)^2}. \quad (20.35)$$

Dokładnie ten sam rezultat otrzymamy kładąc w (20.31) $\omega = 0$ oraz $W = W^\dagger = W_c$.

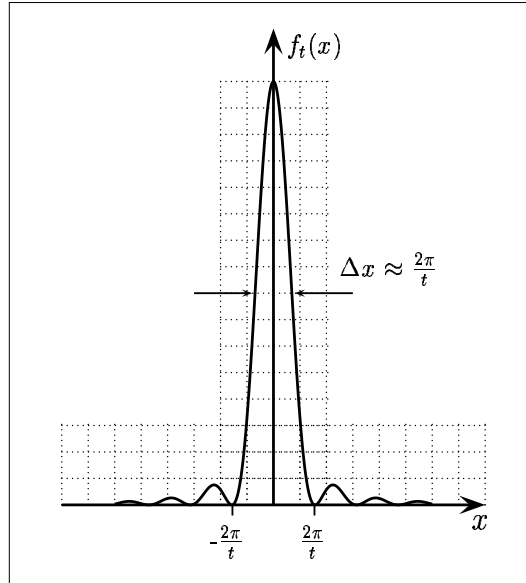
20.2.2 Własności funkcji pomocniczych

Funkcja $f_t(x)$

Przede wszystkim stwierdzamy, że stosując do $f_t(x)$ dwukrotnie regułę de L'Hospitala,

$$f_t(x) = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \xrightarrow{x \rightarrow 0} t^2. \quad (20.36)$$

Badana funkcja ma więc w $x = 0$ ostry pik, tzw. pik centralny. Wykres tej funkcji jest przedsta-



Rys. 20.1: Wykres funkcji $f_t(x)$ określonej wzorem (20.32). Na wykresie przyjęto $t = 4$.

wiony na rysunku 20.1. Zera licznika (dla $x \neq 0$) są zerami funkcji $f_t(x)$ i jednocześnie lokalnymi minimami. Zera te odpowiadają

$$xt/2 = \pm k\pi, \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (20.37)$$

czyli $x_k = \pm 2k\pi/t$. Zero najbliższe pikowi centralnemu, to $x = \pm 2\pi/t$. Im większy parametr t , tym wyższe i węższe jest maksimum centralne. Jego szerokość jest dobrze oszacowana przez

$$\Delta x = 2\pi/t. \quad (20.38)$$

Kolejne zera rozdzielają boczne maksima lokalne, które mają stałą szerokość rzędu π/t (odległość między zerami wynosi $2\pi/t$). Położenie maksimum lokalnych można znaleźć w sposób ścisły. Nie będą nam one jednak potrzebne. Poprzestaniemy na stwierdzeniu, że maksima te znajdują się w pobliżu punktów $x_k = \pm(2k+1)\pi/t$, ($k = 1, 2, 3, \dots$), odpowiadających maksymalnym wartościom licznika funkcji $f_t(x)$.

Oszacujmy stosunek wysokości maksimum centralnego funkcji $f_t(x)$ do wysokości pierwszego maksimum bocznego

$$\frac{\text{max. centr.}}{\text{max. boczne}} \approx \frac{f_t(0)}{f_t(3\pi/t)} = \frac{t^2}{\left(\frac{1}{2}x_1\right)^{-2}} = t^2 \cdot \frac{x_1^2}{4} = t^2 \cdot \frac{9\pi^2}{4t^2} = \frac{9\pi^2}{4} \approx 22.2. \quad (20.39)$$

Zwróćmy przy tym uwagę, że proporcja ta nie zależy od wartości parametru t . Następne maksima szybko maleją. Ich proporcje do maksimum centralnego także nie zależą od t .

Na zakończenie badania własności funkcji $f_t(x)$ rozważymy jeszcze całkę (z funkcji parzystej)

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f_t(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 2 \int_0^{\infty} dx \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \\ &= 4 \int_0^{\infty} d\left(\frac{x}{2}\right) \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 4 \int_0^{\infty} dy \frac{\sin^2(yt)}{y^2} = 4 \cdot \frac{\pi t}{2} = 2\pi t. \end{aligned} \quad (20.40)$$

co łatwo sprawdzić, odwołując się do tablic całek oznaczonych. Jeżeli pole pod pikiem centralnym przybliżymy za pomocą trójkąta, to pole przez niego ograniczone jest równe $\frac{1}{2}(4\pi/t)t^2 = 2\pi t$. Wartość całki (20.40) pochodzi więc przede wszystkim od pola pod pikiem centralnym. Dla dużych t przyczynki do całki (20.40) pochodzące od maksimów bocznych stają się zanedbywalnie małe.

Niech teraz $G(x)$ będzie dowolną funkcją, która jest określoną i wolnozmienna w otoczeniu $x = 0$. Rozważmy teraz całkę

$$J(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx G(x) f_t(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx G(x) \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2}. \quad (20.41)$$

Jeśli t jest dostatecznie duże, to funkcja $f_t(x)$ jest dobrze przybliżona tylko przez pik centralny, który jest bardzo wysoki i bardzo wąski. Funkcja $G(x)$ jest wolno zmienna w okolicach $x = 0$, więc jej wartość przybliżymy przez $G(0)$ i całkę (20.41) zapiszemy jako

$$J(t) \approx G(0) \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = G(0) \cdot 2\pi t, \quad (20.42)$$

gdzie skorzystaliśmy z (20.40). Wnioskujemy teraz, że

$$\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \cdot \frac{1}{t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi\delta(x). \quad (20.43)$$

A więc funkcja $f_t(x)/t$, dla dużych parametrów t , jest przybliżeniem delta funkcji Diraca.

Funkcja $g_t(x)$

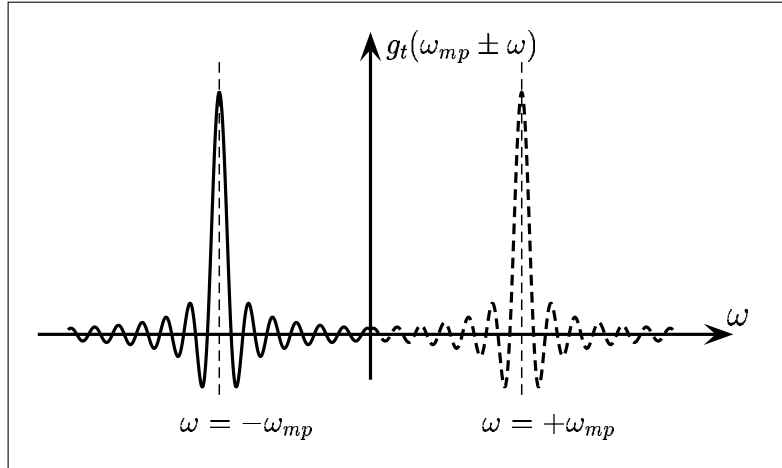
Badanie własności funkcji $g_t(x)$ przebiega bardzo podobnie. Maksimum centralne funkcji $g_t(x)$ to

$$g_t(x) = \frac{\sin\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)} \xrightarrow{x \rightarrow 0} t. \quad (20.44)$$

Zera funkcji $g_t(x)$ pokrywają się oczywiście z zerami funkcji $f_t(x)$. Nie ma tu specjalnej potrzeby rozważać szczegółów. Ograniczymy się do krótkiej dyskusji iloczynu

$$g_t(\omega_{mp} + \omega)g_t(\omega_{mp} - \omega), \quad (20.45)$$

występującego w wyrażeniach (20.31) i (20.34) na prawdopodobieństwo przejścia. Każdy z czynników ma maksimum centralne dla $x = \omega_{mp} \pm \omega = 0$, a więc dla $\omega = \pm \omega_{mp}$. Rysunek 20.2



Rys. 20.2: Wykresy funkcji $g_t(\omega_{mp} \pm \omega)$. Obie funkcje są wykreślone tylko w okolicach ich maksimów centralnych. Funkcja $g_t(\omega_{mp} + \omega)$ (linia ciągła) ma maksimum centralne dla $\omega_{mp} + \omega = 0$, tj. dla $\omega = -\omega_{mp}$. Funkcja $g_t(\omega_{mp} - \omega)$ (linia przerywana) ma maksimum centralne dla $\omega_{mp} - \omega = 0$, tj. dla $\omega = \omega_{mp}$.

przedstawia wykresy (jako funkcji zmiennej ω) obu czynników oddzielnie. Jeżeli tylko czas t jest dostatecznie długi, to maksima obu czynników są dobrze rozdzielone (szerokość każdego z maksimów jest rzędu $2\pi/t$). W takim przypadku iloczyn (20.45) jest zawsze bardzo mały, bo gdy jeden z czynników jest znaczący, to drugi jest już zanedbywalnie mały. A zatem iloczyn (20.45) jest zanedbywalnie mały, jeśli tylko szerokość odpowiednich pików centralnych jest mała w porównaniu z ich z odległością pomiędzy nimi. Warunkiem pozwalającym zaniebnać iloczyn (20.45) jest więc

$$\frac{2\pi}{t} \ll 2|\omega_{mp}|, \quad (20.46)$$

bowiem $2|\omega_{mp}|$ to odległość między pikami centralnymi obu czynników. Warunek (20.46) zapiszemy jako

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{mp}|}. \quad (20.47)$$

Warunek ten, określający możliwość zaniebnięcia trzeciego składnika w wyrażeniu (20.31) wykorzystamy w dalszej dyskusji prawdopodobieństwa przejścia pod wpływem zaburzenia harmonicznego.

20.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia. Przybliżenie rezonansowe

Przybliżenie rezonansowe

Wracamy do dyskusji prawdopodobieństwa przejścia danego wzorem (20.31). Zakładamy, że zaburzenie nie jest stałe w czasie, czyli $\omega \neq 0$. Analizując konkretne przejście $|p\rangle \rightarrow |m\rangle$ pomiędzy stanami własnymi hamiltonianu niezaburzonego wybieramy (ustalamy) pewną częstość ω_{mp} . Zależy ona od charakteru układu niezaburzonego, więc na ogół nie mamy wpływu na jej wartość. Z drugiej strony, częstość $\omega \neq 0$ charakteryzuje zaburzenie, możemy zatem uważać ją za zmienny parametr, który możemy regulować ustalając warunki doświadczenia. Do analizy przypadku

$\omega = 0$ wrócimy w dalszej części rozdziału. Z własności funkcji pomocniczych wynika, że jeśli czas t jest dostatecznie długi (spełniony jest warunek (20.47)), to trzeci składnik wzoru (20.31) jest zaniedbywalny i wtedy

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega) \right]^2} + \frac{|\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} - \omega) \right]^2}. \quad (20.48)$$

Dokonałiśmy więc przybliżenia polegającego na założeniu, że maksima centralne funkcji pomocniczych są wąskie i dobrze rozdzielone. Przybliżenie to nazwiemy rezonansowym. Dodatkowe uzasadnienie tej nazwy wynika z zastosowania przejścia granicznego (20.43) do obu członów powyższego wyrażenia. Dla dostatecznie długich czasów t otrzymujemy wówczas

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\omega_{mp} + \omega) + \frac{|\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\omega_{mp} - \omega). \quad (20.49)$$

Wynik ten jest niepokojący, bo t jest duże, a prawdopodobieństwo nie może przekraczać jedności. Dlatego lepiej jest wprowadzić

$$p^{(1)}(m|p) = \frac{d}{dt} P^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle m | W | p \rangle|^2 \delta(\omega_{mp} + \omega) + \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2 \delta(\omega_{mp} - \omega) \quad (20.50)$$

Wielkość $p^{(1)}(m|p)$ nazwiemy prawdopodobieństwem przejścia na jednostkę czasu. Obecność $\delta(\omega_{mp} \pm \omega)$ sprawia, że tylko te przejścia dla których

$$\omega = |\omega_{mp}| = \frac{|E_m^{(0)} - E_p^{(0)}|}{\hbar} \quad (20.51)$$

mają niezerowe prawdopodobieństwo przejścia. Warunek ten interpretujemy jako zasadę zachowania energii: kwant pola oddziaływania o energii równej $\hbar\omega$ wymusza tylko takie przejścia, dla których zachowana jest energia. Innymi słowy, zmiana energii układu poddanego zaburzeniu jest równa energii kwantu pola oddziałującego na układ. Dlatego właśnie poczynione przybliżenie nazywamy rezonansowym.

Mimo formalnej elegancji i stosunkowo jasnej interpretacji fizycznej, do wyrażenia (20.50) należy podchodzić ze sporą dozą ostrożności. Wynika to, po pierwsze z faktu, że $\delta(\omega_{mp} \pm \omega)$ jest dystrybucją, a nie funkcją liczbową. Dlatego też delt tych trzeba się jakoś pozbyć przez odpowiednie uśredniania, co najlepiej omówić na przykładach. Po drugie, ograniczając się do pierwszej iteracji mówiliśmy, że obliczane prawdopodobieństwa powinny być małe (w porównaniu z jednością), co ograniczało nasze rozważania do czasów krótkich. Relacja (20.50) odpowiada dużym czasom, więc trzeba jakoś pogodzić dwa sprzeczne na pozór warunki, które powinien spełniać czas t . Ponownie stwierdzamy, że musimy przeprowadzić staranną dyskusję dokonanych przybliżeń. Dyskusję taką przeprowadzimy nieco dalej.

Przed dalszą dyskusją wyrażenia (20.48) zauważmy, że dla zaburzenia cosinusoidalnego (20.33) mamy $W = W^\dagger = W_c$. W tym wypadku oba elementy macierzowe występujące w formułach (20.48)–(20.50) są jednakowe.

Interpretacja fizyczna: emisja i absorpcja

W powyższej, dość formalnej dyskusji, traktowaliśmy częstość ω jako zmienną, od której zależy kształt funkcji pomocniczej $f_t(\omega_{mp} \pm \omega)$. Częstość ω ma jednak sens fizyczny częstości zaburzenia, dlatego też sensowne jest zakładać $\omega > 0$, co pozwala przeprowadzić dalszą dyskusję warunków dominacji pierwszego lub drugiego składnika w wyrażeniu (20.48) dla prawdopodobieństwa przejścia. Przyjmijmy ponadto, że warunek (20.47) jest spełniony. Maksima centralne obu składników są odległe, każdy z nich dominuje w otoczeniu swego maksimum, gdzie drugi jest zanedbywalnie mały.

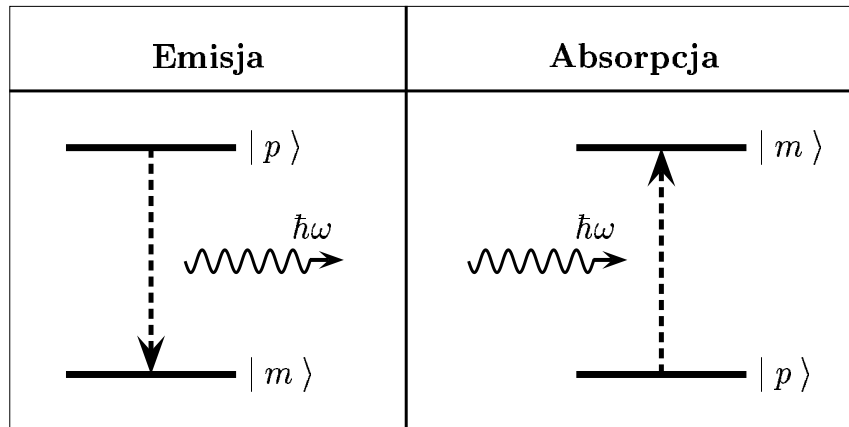
Pierwszy składnik w (20.48) zdecydowanie dominuje jeśli $\omega \approx -\omega_{mp}$. Wobec tego mamy

$$\omega \approx -\frac{E_m^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0. \quad (20.52)$$

Warunek ten oznacza, że $E_p^{(0)} > E_m^{(0)}$. Energia stanu początkowego jest większa niż energia stanu końcowego. Odpowiada to przejściu "w dół" skali energetycznej. Układ poddany zewnętrznemu zaburzeniu musi zmniejszyć, czyli wyemitować energię, aby przejść do stanu o mniejszej (niższej) energii, co ilustruje lewa część rysunku 20.3. Pierwszy składnik w (20.48) dominuje, a drugi jest bardzo mały i można go zaniedbać. A więc otrzymujemy prawdopodobieństwo przejścia

$$P_{em}^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) \right]^2}, \quad (20.53)$$

które nazwiemy prawdopodobieństwem emisji.



Rys. 20.3: Schematyczna ilustracja procesów emisji i absorpcji. W procesie emisji układ wypromieniowuje na zewnątrz kwant pola oddziaływania o energii $\hbar\omega = E_p^{(0)} - E_m^{(0)}$. W przypadku absorpcji układ pochłania z zewnątrz kwant o energii $\hbar\omega = E_m^{(0)} - E_p^{(0)}$.

Drugi człon w (20.48) jest dominujący jeżeli $\omega \approx \omega_{mp}$, czyli gdy

$$\omega \approx \frac{E_m^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0. \quad (20.54)$$

więc $E_m^{(0)} > E_p^{(0)}$. Energia stanu końcowego jest większa niż energia stanu początkowego. Układ musi zaabsorbować energię, aby przejść ze stanu $|p\rangle$ o niższej energii, do stanu $|m\rangle$ o większej

energii. Jest to proces absorpcji, przedstawiony schematycznie w prawej części rysunku 20.3. W tym wypadku, pierwszy człon wyrażenia (20.48) jest zaniedbywalny, zatem prawdopodobieństwo absorpcji wynosi

$$P_{abs}^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2}{4 \hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) \right]^2}. \quad (20.55)$$

W obu omawianych przypadkach (przy tych samych zastrzeżeniach co poprzednio) możemy dokonać przejścia granicznego jak w (20.48)–(20.50). Dostajemy wówczas prawdopodobieństwa przejścia na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi |\langle m | W | p \rangle|^2}{2 \hbar^2} \delta(\omega_{mp} + \omega), \quad (20.56a)$$

$$p_{abs}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi |\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2}{2 \hbar^2} \delta(\omega_{mp} - \omega). \quad (20.56b)$$

Ponownie zauważamy, że przy zaburzeniu cosinusoidalnym $W = W^\dagger = W_c$ i elementy macierzowe w prawdopodobieństwach emisji i absorpcji są jednakowe.

Formułami (20.53) i (20.55) posługujemy się w praktycznych obliczeniach dlatego też, jak już wskazywaliśmy, wymagają one dalszej dyskusji.

20.2.4 Zaburzenie stałe w czasie

W praktycznych zastosowaniach mamy czasem $V(t) = W_0 = \text{const.}$ Zaburzenie stałe w czasie prowadzi do przejść, których prawdopodobieństwo dane jest wzorem (20.35):

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W_0 | p \rangle|^2}{4 \hbar^2} \cdot \frac{4 \sin^2 \left(\frac{1}{2} \omega_{mp} t \right)}{\left(\frac{1}{2} \omega_{mp} \right)^2}. \quad (20.57)$$

Stosując przejście graniczne (20.43) otrzymamy

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W_0 | p \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\omega_{mp}), \quad (20.58)$$

więc prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu po d wpływem stałego zaburzenia wynosi

$$p^{(1)}(m|p) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle m | W_0 | p \rangle|^2 \delta(\omega_{mp}). \quad (20.59)$$

W tym wypadku trudno mówić o emisji czy absorpcji. $\delta(\omega_{mp})$ wskazuje, że energia jest zachowana. Czyli zaburzenie stałe w czasie prowadzi do przejść $|p\rangle \rightarrow |m\rangle$ pomiędzy stanami o tej samej energii. Zwróćmy uwagę, że wyrażenia (20.57) i (20.59) różnią się od odpowiednich formuł dla zaburzenia cosinusoidalnego o czynnik 4.

20.2.5 Szerokość rezonansu i zasada nieoznaczoności

Ścisłe zachowanie energii, jak we wzorach (20.56) jest rezultatem przejścia do granicy bardzo długich czasów (mówiąc precyzyjnie $t \rightarrow \infty$). Przejście takie jest bardziej formalnym krokiem matematycznym, niż fizycznie uzasadnioną procedurą. Wzory (20.53) i (20.55) są fizycznie bardziej uzasadnione. Wykres przedstawiony na rysunku 20.1 pozwala przeprowadzić następujące

rozumowanie. Prawdopodobieństwo emisji lub absorpcji jest znaczące, jeżeli "siedzimy" w okolicach centrum pików, okolicach o rozmiarze rzędu szerokości rezonansu, a więc jeśli

$$\Delta |\omega \pm \omega_{mp}| \approx \frac{2\pi}{t}. \quad (20.60)$$

Im czas t jest dłuższy, tym szerokość rezonansu jest mniejsza.

Rozważmy teraz następujące doświadczenie. Za pomocą zaburzenia harmonicznego o częstotliwości ω , którą możemy regulować, chcemy zmierzyć różnicę energii $\hbar\omega_{mp} = E_m^{(0)} - E_p^{(0)}$ (absorpcja). Jeżeli częstotliwość ω jest znacząco różna od ω_{mp} , to prawdopodobieństwo absorpcji jest zanedbywalnie małe. Zmieniając stopniowo ω możemy coraz lepiej dostrajać się do rezonansu. A więc $\Delta E = \hbar\omega - (E_m^{(0)} - E_p^{(0)})$ będzie coraz bliższa rezonansowi, czyli coraz mniejsza. Jeżeli ΔE "trafi" w szerokość rezonansu to prawdopodobieństwo absorpcji stanie się znaczące. Jeśli więc

$$\Delta E \approx \frac{2\pi}{t} \hbar, \quad (20.61)$$

to proces absorpcji będzie zachodzić. Oznacza to, że za pomocą oddziaływania o częstotliwości ω , działającego przez czas t , mierzymy energię z dokładnością taką, że

$$\Delta E \cdot t \approx \hbar. \quad (20.62)$$

Wydłużając czas pomiaru osiągamy lepszą dokładność pomiaru energii (niepewność ΔE maleje), bowiem rezonans się zwęża.

Uzyskane związki przypominają relację nieoznaczoności energia–czas. Należy jednak stwierdzić, że tutaj czas t jest parametrem narzuconym z zewnątrz, a nie charakterystycznym czasem swobodnej ewolucji układu fizycznego.

20.2.6 Warunki stosowalności

Wprowadzając przybliżenie rezonansowe stwierdziliśmy, że warunkiem jego stosowalności jest dobre rozdzielenie pików centralnych, co sprowadziło się do warunku (20.47), tj. do żądania aby

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{mp}|}, \quad (20.63)$$

czyli do żądania, aby czas działania zaburzenia był dostatecznie długi. Ponieważ częstotliwość zaburzenia jest bliska $|\omega_{mp}|$, więc warunek (20.63) możemy sformułować tak: czas trwania zaburzenia musi być na tyle długi, aby zaburzenie wykonało wiele oscylacji – aby było rzeczywiście zaburzeniem harmonicznym.

Z drugiej strony, omawiając ograniczenie się do pierwszego kroku iteracji mówiliśmy, że czas t musi być na tyle krótki, aby otrzymane prawdopodobieństwo przejścia było małe w porównaniu z jednością. Warunek ten jest oczywisty, jeśli zauważymy, że dla zaburzenia cosinusoidalnego i dla ścisłego rezonansu prawdopodobieństwo (20.53) lub (20.55) redukuje się do

$$P_{em}^{(1)}(m, t|p, 0) \xrightarrow{\omega = \omega_{mp}} \frac{|\langle m | W_c | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot t^2. \quad (20.64)$$

A zatem t nie może być zbyt duże, bo prawdopodobieństwo nie może być dowolnie duże. Na podstawie (20.64) widzimy, że sensowne jest żądać, aby

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | W_c | p \rangle|}. \quad (20.65)$$

Jeśli więc zaburzenie jest "małe", to mały mianownik w (20.65) sprawia, że ograniczenie to nie jest zbyt silne. Warunki (20.63) i (20.65) muszą być jednak zgodne, a więc

$$\frac{1}{|\omega_{mp}|} \ll t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | W | p \rangle|}. \quad (20.66)$$

Stąd oczywiście wynika warunek

$$|\langle m | W | p \rangle| \ll \hbar |\omega_{mp}|, \quad (20.67)$$

który nadaje sens "małości" zaburzenia: energie związane z zaburzeniem, określone elementem macierzowym z lewej, powinny być małe w porównaniu z odstępami pomiędzy poziomami energetycznymi układu niezaburzonego (nieoddziałującego).

Na zakończenie dyskusji poczynimy jeszcze pewne dodatkowe uwagi dotyczące stosowalności dokonanych przybliżeń.

- Ścisłe zbadanie stosowalności rachunku zaburzeń (iteracji tylko pierwszego rzędu) powinno także dotyczyć wyrazów wyższego rzędu. Należałoby zbadać, czy np. wyrazy drugiego rzędu różnią się od wyrazów rzędu pierwszego. Aby przybliżenie było uzasadnione, wyrazy rzędu drugiego powinny być znacznie mniejsze od wyrazów pierwszego rzędu. Udzielenie odpowiedzi na to pytanie jest trudne, bowiem wyrazy wyższych rzędów zawierają elementy macierzowe inne niż tylko $\langle m | W | p \rangle$. Warunek (20.65) jest konieczny, ale ściśle rzecz biorąc, nie musi być wystarczający. Na ogół więc nie wystarczy żądać spełnienia warunku (20.65) tylko dla jednego elementu macierzowy. Inne elementy macierzowe $\langle k | W | n \rangle$ też muszą spełniać pewne dodatkowe warunki, których jednak nie będziemy tu omawiać.
- Czas trwania zaburzenia musi być z jednej strony krótki (stosowalność pierwszego rzędu rachunku zaburzeń), a z drugiej strony dostatecznie długi, by stosowalne było przybliżenie rezonansowe. Muszą więc być spełnione oba człony warunku (20.66). Gdy mówimy "czas dostatecznie długi" to mamy na myśli stosowalność przybliżenia rezonansowego. Wtedy też możemy w przybliżeniu zastosować relację (20.43). Niestosowalność przybliżenia rezonansowego (zbyt krótki czas) oznacza, że w wyrażeniu (20.31) dla prawdopodobieństwa przejścia trzeci człon (o charakterze interferencyjnym) nie może być pominięty.
- Gdy zaburzenie jest niezależne od czasu, wówczas stosuje się wzór (20.35) i przybliżenie rezonansowe nie jest potrzebne, bowiem wtedy uwzględnione są wszystkie człony występujące w (20.31). Oczywiście w tym przypadku, pik centralny odpowiada $\omega_{mp} = 0$, co interpretujemy jako przejaw zasady zachowania energii.
- Dla długich czasów (niespełniających górnego ograniczenia (20.66)) musimy znaleźć jakieś inne metody obliczeń. Przykładem takich metod jest tzw. przybliżenie sekularne, które jest omówione w *Uzupełnieniach*.

20.2.7 Podsumowanie

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń obliczyliśmy prawdopodobieństwa przejść po między stanami własnymi $|p\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu, wywołane oddziaływaniem harmonicznym

$$V(t) = \frac{1}{2}(We^{i\omega t} + W^\dagger e^{-i\omega t}). \quad (20.68)$$

Prawdopodobieństwo emisji (przejście w dół skali energetycznej) dane jest wzorem

$$P_{em}^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega) \right]^2}, \quad (20.69)$$

natomiast prawdopodobieństwo absorpcji (przejście w górę skali energetycznej) to

$$P_{abs}^{(1)}(m, t|p, 0) = \frac{|\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) \right]^2}. \quad (20.70)$$

Zastosowane do emisji lub absorpcji przybliżenie rezonansowe uwzględnia (przybliżone) zachowanie energii tak, że niepewność (rozmycie) energii spełnia

$$\Delta E \cdot t \approx \hbar. \quad (20.71)$$

Im dłuższy czas działania zaburzenia, tym mniejsze ΔE .

Jeśli możliwe jest (i uzasadnione) przejście $t \rightarrow \infty$ (20.43) (czas t jest dostatecznie długi), to wówczas możemy zastosować (20.43) i znaleźć prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi |\langle m | W | p \rangle|^2}{2\hbar^2} \delta(\omega_{mp} + \omega), \quad (20.72a)$$

$$p_{abs}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi |\langle m | W^\dagger | p \rangle|^2}{2\hbar^2} \delta(\omega_{mp} - \omega). \quad (20.72b)$$

Jeżeli zaburzenie jest cosinusoidalne, tj. gdy $W = W^\dagger = W_c$, wówczas elementy macierzowe występujące w powyższych formułach są wszystkie jednakowe.

Natomiast dla zaburzenia stałego w czasie mamy prawdopodobieństwo przejścia dane wzorem

$$P^{(1)}(m, t|p, 0) \xrightarrow{V(t) \rightarrow W_0 = const.} \frac{|\langle m | W_0 | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{4 \sin^2 \left(\frac{1}{2} \omega_{mp} t \right)}{\left(\frac{1}{2} \omega_{mp} \right)^2}, \quad (20.73)$$

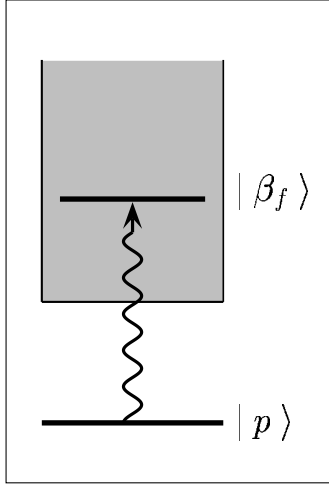
które w granicy dostatecznie długiego czasu (20.43) prowadzi do prawdopodobieństwa na jednostkę czasu danego wzorem

$$p^{(1)}(m|p) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle m | W_0 | p \rangle|^2 \delta(\omega_{mp}). \quad (20.74)$$

Zaburzenie stałe dopuszcza jedynie przejścia pomiędzy stanami o jednakowych energiach. Zwróćmy uwagę, że wyrażenie (20.74) jest bardzo podobne do wzorów (20.72). Różni się o dodatkowy czynnik 4 i odpowiada $\omega = 0$ – zerowej częstotliwości zaburzenia.

20.3 Sprzężenie ze stanami z continuum

20.3.1 Dyskusja problemu



Rys. 20.4: Sprzężenie stanu dyskretnego $|p\rangle$ ze stanami continuum.

W naszych dotychczasowych rozważaniach stan końcowy $|m\rangle$ był stanem dyskretnym o ściśle określonej energii. Jednakże w wielu praktycznych zagadnieniach stan końcowy jest często jednym ze stanów leżących w obrębie grupy stanów tworzących bądź to continuum (widmo ciągłe), bądź zbiór bardzo wielu, bardzo blisko położonych stanów. Przykładem takiego procesu może być jonizacja atomu, gdy elektron absorbując energię z zewnątrz przechodzi ze stanu związanego (widmo energii dyskretne) do stanu swobodnego z widma ciągłego i odrywa się od reszty atomu pozostawiając jon dodatni. Przejścia w odwrotną stronę są możliwe (jon może wychwycić elektron i rekombinować), wymagają jednak nieco innych sposobów opisu. Dlatego skoncentrujemy się na omówieniu procesów typu absorpcji (przedstawionego na rysunku 20.4).

Aby opisać takie zjawiska przyjmijmy, że stany końcowe $|\beta\rangle$ mają pewną gęstość $g(E_\beta)$ zależną od ich energii, taką, że $g(E_\beta)dE_\beta$ mówi nam ile stanów mieści się w przedziale energii $(E_\beta, E_\beta + dE_\beta)$. Gęstość stanów $g(E_\beta)$ zdaje jednocześnie sprawę z ewentualnej degeneracji stanów końcowych.

Chcemy obliczyć prawdopodobieństwo przejścia ze stanu dyskretnego $|p\rangle$ do grupy stanów $|\beta\rangle$ zgrupowanych wokół stanu $|\beta_f\rangle$ o energii E_{β_f} . Wyprowadzone powyżej prawdopodobieństwa przejść między stanami dyskretnymi potraktujemy jako pewne gęstości, które trzeba przesumować po stanach końcowych. Szukamy więc, w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, prawdopodobieństwa $P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0)$, które przedstawimy jako sumę

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \sum_{\beta \in D_f} P^{(1)}(\beta, t|p, 0), \quad (20.75)$$

gdzie D_f to pewna dziedzina parametrów o centrum w β_f . Dziedzinę tę określimy dokładniej nieco dalej. Każdy z członów tej sumy jest prawdopodobieństwem typu (20.70). Obliczając sumę musimy uwzględnić, że stany wokół $|\beta_f\rangle$ są rozłożone z gęstością $g(E_\beta)$, dlatego też sumę zastępujemy całką

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta g(E_\beta) P^{(1)}(\beta, t|p, 0), \quad (20.76)$$

gdzie D_E to pewna dziedzina energii rozłożonych wokół E_{β_f} . Do (20.76) możemy teraz podstawić prawdopodobieństwa (20.70). Kładąc dla prostoty $W = W^\dagger = W_c$ otrzymujemy

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \frac{\xi}{4\hbar^2} \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta g(E_\beta) |\langle \beta | W_c | p \rangle|^2 \frac{\sin^2 \left[\left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega \right) \frac{t}{2} \right]}{\frac{1}{4} \left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega \right)^2}, \quad (20.77)$$

gdzie czynnik $\xi = 1$ odpowiada zaburzeniu cosinusoidalnemu, zaś $\xi = 4$ i $\omega = 0$ zaburzeniu stałemu w czasie. Dalsze kroki sprowadzają się do obliczenia całki. Ostatni czynnik ma kształt funkcji pomocniczej $f_t(x)$ przy $x = (E_\beta - E_p)/\hbar - \omega$. Funkcja ta ma, jak wiemy, bardzo ostre maksimum w $x = 0$ (o ile czas t jest dostatecznie duży). Maksimum to odpowiada energii

$$E_{\beta_f} = E_p + \hbar\omega. \quad (20.78)$$

Funkcja podcałkowa w (20.77) praktycznie znika gdy zmienna całkowania E_β istotnie różni się od wartości $E_{\beta f}$. Istotnie, to znaczy o więcej niż o szerokość maksimum (patrz (20.38)), a więc o więcej niż $\Delta E_\beta/\hbar \sim \pi/t$.

Założmy, że pozostałe czynniki pod całką w (20.77) są wolno zmienne w okolicach maksimum $E_{\beta f}$ ostatniego czynnika. Jeżeli więc czas t jest dostatecznie duży, to możemy zastosować przejście graniczne (20.43). Dzięki temu nasza całka sprowadza się do

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \frac{\xi}{4\hbar^2} \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta g(E_\beta) |\langle \beta | W_c | p \rangle|^2 \cdot 2\pi t \delta\left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega\right) \quad (20.79)$$

Ponieważ $\delta(x/a) = a\delta(x)$, więc pojawia się czynnik \hbar i mamy

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \xi \frac{\pi t}{2\hbar} |\langle \beta_f | W_c | p \rangle|^2 g(E_{\beta f} = E_p + \hbar\omega), \quad (20.80)$$

gdzie argument gęstości stanów końcowych zdaje sprawę z zachowania energii.

20.3.2 Złota reguła Fermiego

Prawdopodobieństwo (20.80) rośnie liniowo w czasie, dlatego jak poprzednio obliczymy pochodną i dostajemy prawdopodobieństwo przejścia $|p\rangle \rightarrow |\beta_f\rangle$ na jednostkę czasu

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \xi \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \beta_f | W_c | p \rangle|^2 g(E_{\beta f} = E_p + \hbar\omega), \quad (20.81)$$

gdzie, jeszcze raz podkreślamy, obowiązuje zachowanie energii uwidocznione w argumentcie gęstości $g(E_\beta)$. Rezultat ten nazywamy *złotą regułą Fermiego* (stąd zresztą indeks "F") bardzo często spotykaną w praktycznych zastosowaniach.

Dla zaburzenia cosinusoidalnego mamy zatem złotą regułę Fermiego w postaci

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \beta_f | W_c | p \rangle|^2 g(E_{\beta f} = E_p + \hbar\omega), \quad [\text{dla } V(t) = W_c \cos \omega t]. \quad (20.82)$$

Za jej pomocą można np. szacować prawdopodobieństwo jonizacji atomu pod wpływem fali elektromagnetycznej.

Złota reguła Fermiego bywa też przydatna do opisu zjawisk zachodzących pod wpływem zaburzenia niezależnego od czasu

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \beta_f | W_0 | p \rangle|^2 g(E_{\beta f} = E_p), \quad [\text{dla } V(t) = W_0 = \text{const.}], \quad (20.83)$$

która bywa przydatna na przykład przy analizie rozpraszania cząstek na stałym potencjale.

Podkreślamy, że złota reguła Fermiego jest formułą przybliżoną, wynikającą z rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Bardzo ważnym jej własnością jest jawne uwzględnienie zasady zachowania energii. Niezerowe prawdopodobieństwo mają tylko takie przejścia $|p\rangle \rightarrow |\beta\rangle$, w których zachowana jest energia. Fakt ten jest odzwierciedlony w argumentach gęstości $g(E_\beta)$ stanów końcowych.
