# Χρονικῶς ἐξαρτώμενη θεωρία διαταραχῶν

Θεωροῦμε σύστημα τὸ ὁποῖο ὑπόκειται μία χρονικῶς ἐξαρτώμενη διατάραξη $\hat{H}'(t)$. Ἔστω $\hat{H}^{(0)}$ ἡ ἀδιατάρακτος Χαμιλτονειανὴ γιὰ τὴν ὁποία ἰσχύουν:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)}(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi_n^{(0)}(\vec{r},t)}{\partial t}$$

$$\text{μὲ} \quad \Psi_n^{(0)}(\vec{r},t) = \psi_n^{(0)}(\vec{r})\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$$\text{ὅπου} \quad \hat{H}^{(0)}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$$

$$\text{καὶ} \quad \langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}$$

Γιὰ τὸ διαταραγμένο σύστημα θὰ ἰσχύει:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'(t)$$

$$\text{μὲ:} \quad \hat{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

Ἡ μελέτη τῆς χρονικῶς ἐξηρτημένης κυματοσυναρτήσεως $\Psi(\vec{r},t)$ παρέχει πληροφορίες γιὰ τὴν ἀπόκριση τοῦ συστήματος εἰς τὴν διατάραξη.

Επειδή τό σύνολο $\{\psi_n\}$ είναι πλήρες η $\Psi(\vec{r},t)$ μπορεί νά γραφεί ως:

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n(t)\psi_n(\vec{r})\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

όπου οι συντελεστές $C_n$ είναι χρονικώς εξαρτώμενοι.

Συνδυάζοντας τα παραπάνω λαμβάνουμε:

$$\left\{\hat{H}^{(0)}+\hat{H}'(t)\right\}\sum_n C_n\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\{\sum_n C_n\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\right\}$$

$$\sum_n C_n\hat{H}^{(0)}\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} + \sum_n C_n\hat{H}'(t)\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} =$$

$$= i\hbar\sum_n C_n(t)\frac{\partial}{\partial t}\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} + i\hbar\sum_n\frac{dC_n(t)}{dt}\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \Rightarrow$$

$$\sum_n C_n H'(t)\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = i\hbar\sum_n\frac{dC_n(t)}{dt}\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$$\left(\text{επειδή: } \sum_n C_n\hat{H}^{(0)}\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = i\hbar\sum_n C_n\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}\right)\right)$$

τώρα πολλαπλασιάζουμε από αριστερά μέ $\psi_k^*$ καί ολοκληρώνουμε ως πρός τίς χωρικές συντεταγμένες:

$$\sum_n C_n(t) \underbrace{\langle \psi_k | \hat{H}'(t) | \psi_n \rangle}_{=H'_{kn}} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = i\hbar \sum_n \frac{dC_n(t)}{dt} \underbrace{\langle \psi_k | \psi_n \rangle}_{=\delta_{kn}} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$$\sum_n C_n(t) H'_{kn} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = i\hbar \frac{dC_k(t)}{dt} e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \Longrightarrow$$

$$\frac{dC_k(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum C_n(t) H'_{kn} e^{-i\frac{E_n - E_k}{\hbar}t}$$

ή
$$\frac{dC_k(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n(t) H'_{kn} e^{-i\omega_{nk}t}$$

όπου $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$

και τελικώς:

$$C_k(t_1) - C_k(0) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_1} \sum_n C_n(t) H'_{kn}(t) e^{i\omega_{kn}t} dt$$

---

Επιτυγχάνουμε $n$ τέτοιες εξισώσεις για τους $n$ συντελεστές. Ο προσδιορισμός των $C_n(t)$ μάς ενδιαφέρει διότι η ποσότης $|C_n(t)|^2$ εκφράζει την πιθανότητα

γιὰ τὸ σύστημα νὰ βρεθεῖ τὴν χρονικὴ στιγμὴ $t$ εἰς τὴν κατάσταση $\psi_n$. Ὅμως οἱ ἀνωτέρω ἐξισώσεις ἂν καὶ δὲν περιέχουν καμμία προσέγγιση δὲν μποροῦν νὰ ἐπιλυθοῦν διότι περιέχουν στὸ δεξὶ μέλος τοὺς ἀγνώστους $C_n(t)$.
Ἔτσι θὰ εἰσαχθοῦν κάποιες παραδοχὲς – προσεγγίσεις:

i) Τὸ σύστημα τὴν χρονικὴ στιγμὴ $t=0$ βρίσκεται στὴν κατάσταση $i$, δηλαδή:

$$\text{γιὰ } t=0 \longrightarrow C_i(0)=1\ ,\ C_k(0)=0 \quad \forall k\neq i$$

ii) Θεωροῦμε ὅτι ἡ διαταραξις εἶναι ἀσθενὴς καὶ διαρκεῖ πολὺ μικρὸ χρονικὸ διάστημα.

Μὲ αὐτὲς τὶς προϋποθέσεις θὰ ἔχουμε:

$$C_k(t_1) \simeq \frac{1}{i\hbar}\int_0^{t_1} H'_{ki}(t)\, e^{i\omega_{ki}t}\,dt$$

τὸ ὁποῖο εἶναι τὸ ἀποτέλεσμα πρώτης τάξεως γιὰ τοὺς συντελεστὲς $C_k^{(1)}$.

# Ημιτονοειδής διατάραξις

Έστω ότι η διατάραξις $\hat{H}'(t)$ είναι της μορφής:

$$\hat{H}'(\vec{r},t) = V(\vec{r})\cdot\cos\omega t$$

και το μητροστοιχείο $H'_{ki}$ είναι:

$$H'_{ki} = \underbrace{\langle \psi_k | \hat{V}(\vec{r}) | \psi_i \rangle}_{=V_{ki}} \cos\omega t$$

Έτσι τώρα η έκφρασις για το $C_k(t)$ γίνεται:

$$C_k(t_1) \simeq \frac{1}{i\hbar} V_{ki} \int_0^{t_1} \cos\omega t \, e^{i\omega_{ki}t} \, dt =$$

$$= \frac{V_{ki}}{i\hbar} \int_0^{t_1} \left(\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}\right) e^{i\omega_{ki}t} \, dt =$$

$$= \frac{V_{ki}}{2i\hbar} \int_0^{t_1} \left(e^{i(\omega+\omega_{ki})t} + e^{i(\omega_{ki}-\omega)t}\right) dt$$

Όμως ισχύει: $\displaystyle\int_0^{t_1} e^{at} dt = \frac{1}{a}\left(e^{at_1} - 1\right)$

και τελικώς:

$$C_k(t) \simeq \frac{V_{ki}}{2i\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{ki}+\omega)t}-1}{i(\omega_{ki}+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{ki}-\omega)t}-1}{i(\omega_{ki}-\omega)}\right] \Rightarrow$$

$$C_k(t) \simeq \frac{-V_{ki}}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{ki}+\omega)}-1}{\omega_{ki}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{ki}-\omega)t}-1}{(\omega_{ki}-\omega)}\right]$$

Τώρα για $\omega \to \omega_{ki}$

$$C_k(t) \simeq -\frac{V_{ki}}{2\hbar}\,\frac{e^{i(\omega_{ki}-\omega)t}-1}{\omega_{ki}-\omega} =$$

$$= -\frac{V_{ki}}{2\hbar}\,\frac{e^{i(\omega_{ki}-\omega)t/2}}{\omega_{ki}-\omega}\left[e^{i(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}} - e^{-i(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}}\right] =$$

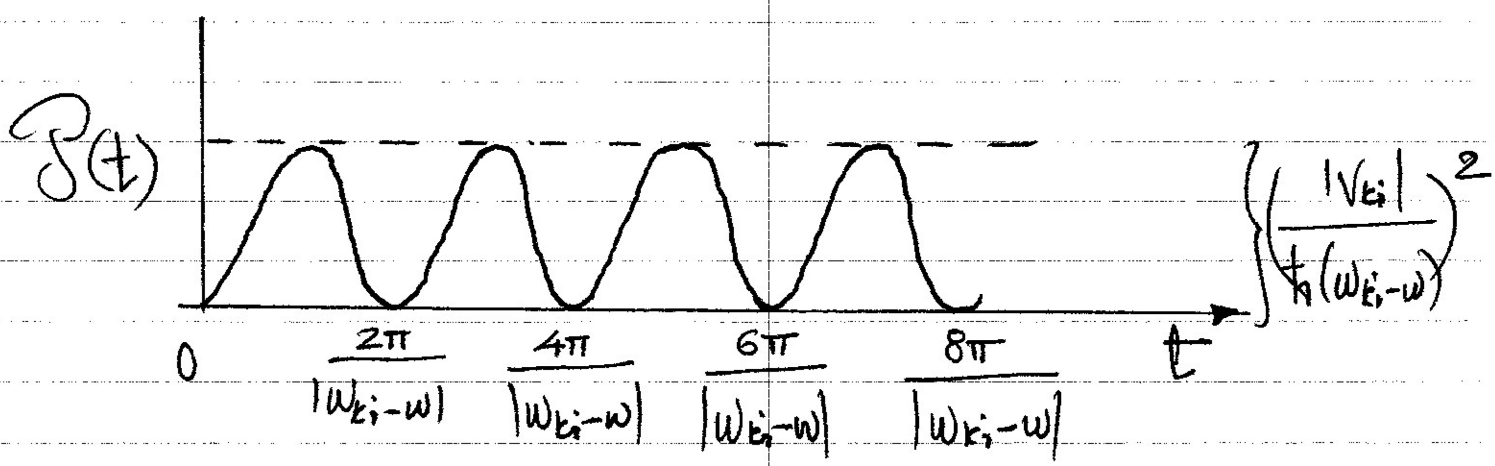
$$= -\frac{V_{ki}}{2\hbar}\,\frac{2i\sin(\omega_{ki}-\omega)t/2}{\omega_{ki}-\omega}\,e^{i(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}}$$

Τελικώς η πιθανότης μεταβάσεως θα είναι:

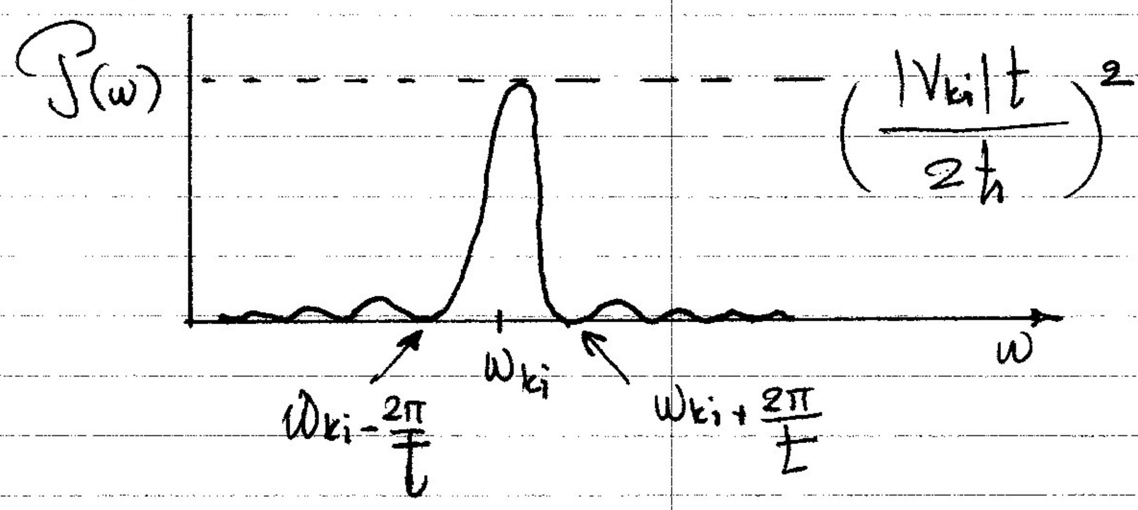
$$P_{i\to k} = |C_k(t)|^2 = \frac{|V_{ki}|^2}{\hbar^2}\,\frac{\sin^2\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]}{(\omega_{ki}-\omega)^2}$$

Τώρα παρατηρούμε ότι η πιθανότης εκτελεί μία ημιτονοειδή ταλάντωση με πλάτος: $\left(\frac{|V_{ki}|}{\hbar(\omega_{ki}-\omega)}\right)^2$

και περίοδο $T = \frac{4\pi}{|\omega_{ki}-\omega|}$




Ενώ συναρτήσει της συχνότητος ω:



Διότι: $P_{i\to k} \simeq \dfrac{|V_{ki}|^2}{\hbar^2}\dfrac{t^2}{4}\dfrac{\sin^2[(\omega_{ki}-\omega)t/2]}{\left((\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right)^2}$

$$= \left(\frac{|V_{ki}|\,t}{2\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2 A}{A^2}, \quad A = (\omega_{ki}-\omega)\,t/2$$

και ισχύει ότι: $\displaystyle\lim_{A\to 0}\frac{\sin^2 A}{A^2} = 1$

Διότι: $\dfrac{\sin A}{A} = \dfrac{1}{A}\left(A - \dfrac{1}{3!}A^3 + \dfrac{1}{5!}A^5 - \dfrac{1}{7!}A^7 + \cdots\right) =$

$$= 1 - \frac{1}{3!}A^2 + \frac{1}{5!}A^4 - \frac{1}{7!}A^6 + \cdots$$

και $\displaystyle\lim_{A\to 0}\frac{\sin A}{A} = 1 - 0 + 0 - 0 + \cdots = 1$

Τελικώς $\displaystyle\lim_{\omega\to\omega_{ki}} P_{i\to k} = \left(\frac{|V_{ki}|\,t}{2\hbar}\right)^2$

Γιά ἠλεκτρομαγνητική ἀκτινοβολία θά ἔχουμε:

$$\hat{H}'(t) = -\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \hat{\vec{\mu}} \cdot \cos\omega t$$

καί $V_{ki} = -\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \langle \psi_k | \hat{\vec{\mu}} | \psi_i \rangle \cos\omega t$, ἔτσι:

$$\mathcal{P}_{i\to k} = |\vec{\mathcal{E}}_0|^2 \, |\langle \psi_k | \hat{\vec{\mu}} | \psi_i \rangle|^2 \, t^2 / 4\hbar^2 \; \times$$

$$\times \; \frac{\sin^2\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]}{\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]^2}$$

$$\mathcal{P}_{i\to k} = |\vec{\mathcal{E}}_0|^2 \, |\mu_{ki}|^2 \, \frac{t^2}{4} \, \frac{\sin^2\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]}{\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]^2}$$

Ἀπό τόν ἠλεκτρομαγνητισμό γνωρίζουμε γιά τήν πυκνότητα ἐνεργείας μιᾶς ἀκτινοβολίας ὅτι:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2$$

Ἡ πυκνότητα ἐνέργειας γιὰ ἠλεκτρ/κὸ πεδίο εἶναι:

$$\rho = \frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{2}\mu_0 B^2$$

γιὰ τὰ ἠλεκτρομαγνητικὰ κύματα ἰσχύει:

$$\varepsilon_0 E^2 = \mu_0 B^2 = \rho$$

$$\longrightarrow \quad \rho = \varepsilon_0 E_0^2 \cos^2 \omega t$$

Λαμβάνουμε τὴν μέση τιμὴ ρ γιὰ ἕνα πλήρη κύκλο:

$$\bar{\rho} = \varepsilon_0 E_0^2 \frac{1}{T} \underbrace{\int_0^T \cos^2 \frac{2\pi}{T} t \, dt}_{= T/2} = \varepsilon_0 E_0^2 \frac{1}{T} \cdot \frac{T}{2} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 E_0^2$$

Έτσι: $$\mathcal{E}_0^2 = \frac{2\rho(\omega)}{\varepsilon_0}$$

$$\rightarrow \mathcal{P}_{i\to k} = \frac{2\rho(\omega)}{\varepsilon_0 \hbar^2}|\mu_{ki}|^2 \frac{t^2}{4} \frac{\sin^2\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]}{\left[(\omega_{ki}-\omega)\frac{t}{2}\right]^2}$$

και θα πρέπει να ολοκληρώσουμε ως προς όλα τα ω εάν δεν χρησιμοποιούμε μονοχρωματική ακτινοβολία:

$$\mathcal{P}_{i\to k} = \frac{2|\mu_{ki}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2}\frac{t^2}{4}\rho(\omega_{ki})\int_0^{\infty} \frac{\sin^2\left[(\omega_{ki}-\omega)t/2\right]}{\left[(\omega_{ki}-\omega)t/2\right]^2}d\omega$$

Θέτω $x = (\omega_{ki}-\omega)t/2 \longrightarrow dx = -\frac{t}{2}d\omega$

$$\longrightarrow d\omega = -\frac{2}{t}dx$$

$$\rightarrow \mathcal{P}_{i\to k} = \frac{2|\mu_{ki}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2}\frac{t^2}{4}\rho(\omega_{ki})\int_{\frac{\omega_{ki}t}{2}}^{-\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2}\left(-\frac{2}{t}\right)dx =$$

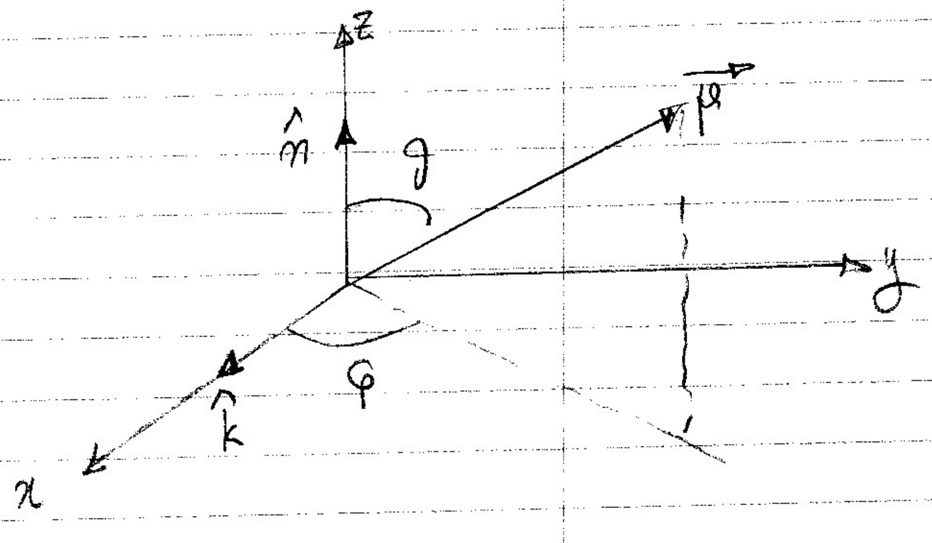
$$= \frac{|\mu_{ki}|^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\rho(\omega_{ki})\,t\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2 x}{x^2}dx}_{=\pi} = \frac{\pi|\mu_{ki}|^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\rho(\omega_{ki})\cdot t$$

και ἡ ταχύτης μεταβάσεως θὰ δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$W_{i \to k} = \frac{\pi |\mu_{ki}|^2}{3 \cdot \varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_{ki})$$

Χρυσός κανόνας τοῦ Fermi

ὁ παράγων 3 μπαίνει στὸν παρονομαστὴ λόγω τοῦ ὅτι λαμβάνουμε ὅλες τὶς πολώσεις τῆς ἀκτινοβολίας καὶ τὶς κατευθύνσεις ποὺ προσπίπτει. Τὸ αποδεικνύουμε παρακάτω:




$\hat{n}$ πόλωση

$\hat{k}$ διεύθυνση

$$\vec{\mu} \cdot \vec{E_0} = |E_0| \, \vec{\mu} \cdot \hat{n} \quad , \quad \vec{\mu} \cdot \hat{n} = \mu \cos\vartheta$$

$$|\vec{\mu} \cdot \hat{n}|^2_{\text{average}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |\mu|^2 \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi =$$

$$= \frac{\mu^2}{4\pi} \left( - \frac{\cos^3\vartheta}{3} \right) \Bigg|_0^{\pi} (2\pi) = \frac{1}{3} \mu^2$$

## Οἱ συντελεστές Einstein

Θεωροῦμε δοχεῖο μέ ἄτομα ἀπό τά ὁποῖα $N_a$ βρί-κονται σε χαμηλότερη κατάσταση ($\psi_A$) καί $N_b$ βρίσκονται σέ ἀνώτερη κατάσταση ($\psi_b$). Ἔστω ὅτι $A$ εἶναι ἡ ταχύτης αὐθόρμητης ἐκπομπῆς ἔτσι ὥστε $N_b \cdot A$ ἄτομα ἐγκαταλείπουν τήν $\psi_b$ ἀνά μονάδα χρόνου. Η ταχύτης ἐξαναγκασμένης ἐκπομπῆς εἶναι ἀνάλογη τῆς $\rho(\omega_{ba})$, ἔστω $B_{ba}\,\rho(\omega_{ba})$ καί ἄρα $N_b B_{ba}\,\rho(\omega_{ba})$ ἄτομα ἀποδιεγείρονται στήν μονάδα χρόνου λόγω ἐξαναγκα-σμένης ἐκπομπῆς. Γιά τήν ἀπορρόφηση ἰσχύει παρόμοια σχέση: $N_a B_{ab}\,\rho(\omega_{ab})$. Τελικῶς:

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b \cdot A - N_b B_{ba}\,\rho(\omega_{ba}) + N_A B_{ab}\,\rho(\omega_{ab})$$

Υποθέτουμε ὅτι βρισκόμαστε σέ θερμική ἰσορροπία μέ τήν περιβάλλουσα ἀκτινοβολία ἔτσι ὥστε οἱ πληθυσμοί τῶν $\psi_a, \psi_b$ παραμένουν σταθεροί. Δηλαδή:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN_b}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_b}{dt} = 0 \longrightarrow \rho(\omega_{ab}) = \frac{N_b A}{N_a B_{ab} - N_b B_{ba}}$$

ή $$\rho(\omega_{ab}) = \frac{A}{\frac{N_a}{N_b} B_{ab} - B_{ba}}$$

Από τη στατιστική μηχανική έχουμε ότι:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{e^{-\frac{E_a}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_B}{k_B T}}} = e^{\hbar \omega_{ba}/k_B \cdot T}$$

έτσι:

$$\rho(\omega_{ab}) = \frac{A}{e^{\hbar \omega_{ab}/k_B T} \cdot B_{ab} - B_{ba}}$$

Τώρα συγκρίνοντας με την κατανομή Planck:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1}$$

προκύπτει ότι:

i) $B_{ab} = B_{ba}$

ii) $A = \frac{\hbar \omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ba}$

Προηγουμένως είχαμε βρεί:

$$B_{ab} = B_{ba} = \frac{\pi |\mu_{ab}|^2}{3 \varepsilon_0 \hbar^2}$$

τελικώς:

$$A = \frac{\omega_{ab}^3 |\mu_{ab}|^2}{3\pi \varepsilon_0 \hbar c^3}$$

τό A βλέπουμε ότι εξαρτάται από τό $\omega_{ba}^3$ και αυτό δημιουργεί πρόβλημα στά laser υψηλών συχνοτήτων λόγω τού μικρού χρόνου ζωής τών διηγερμένων καταστάσεων.

Ο χρονος ζωής ορίζεται ως ακολούθως:

έχουμε $\frac{dN_b}{dt} = -AN_b \longrightarrow N_b = N_b(0)\, e^{-At}$

Ο χρόνος $\tau = \frac{1}{A}$ ονομάζεται <u>χρόνος ζωής</u> και ισχύει:

$$N_b(\tau) = N_b(0)\, e^{-1} \simeq N_b \cdot 0.368$$

Γιά περισσότερες επιτρεπές μεταπτώσεις:

$$\tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3 + \cdots}$$