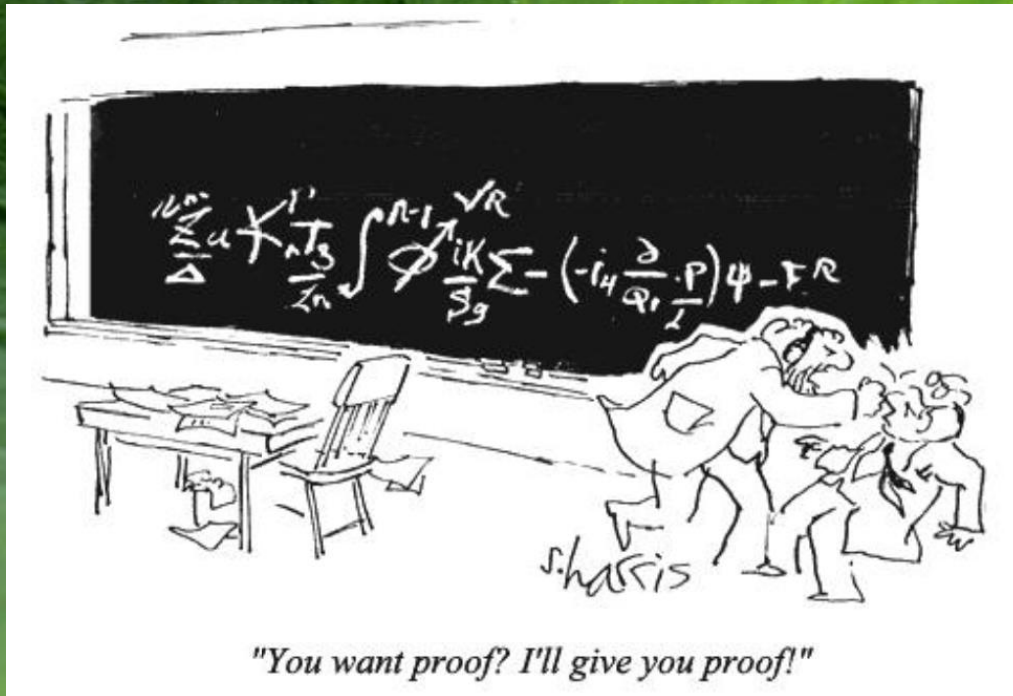


Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Struktura subtelna

Przejścia optyczne

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Potr.Fita@fuw.edu.pl

Równanie Schrödingera

Szczególne rozwiązania równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$$

Potencjał niezależny od czasu

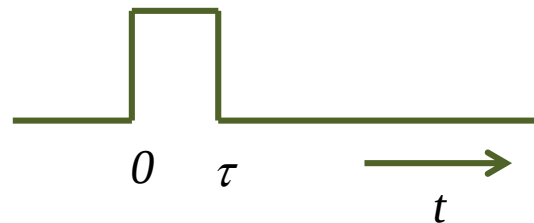
$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad \psi(x, t) = A\varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

Potencjał ~~nie~~ niezależny od czasu

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

Najprostszy przypadek:

$$V(t) = \begin{cases} W(t) & \text{dla } 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & \text{dla } t < 0 \text{ i } t > \tau \end{cases}$$



Multi-electron atom

Term symbol $^{2S+1}L_J$

an abbreviated description of the angular momentum quantum numbers in a multi-electron atom

Total wavefunction must be antisymmetric (under interchange of any pair of particle)

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \psi(\vec{r})\chi(S_z)$$

Orbital part

Spin part

Multi-electron wavefunction:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\chi(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N)$$

Antisymmetric wavefunction + Pauli exclusion principle + Coulomb interaction =
Exchange interaction

Multi-electron atom

Term symbol $^{2S+1}L_J$

an abbreviated description of the angular momentum quantum numbers in a multi-electron atom

Total wavefunction must be antisymmetric (under interchange of any pair of particle)

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \psi(\vec{r})\chi(S_z)$$

Orbital part

Spin part

Multi-electron wavefunction:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N)$$

Hund's rules (soon!)

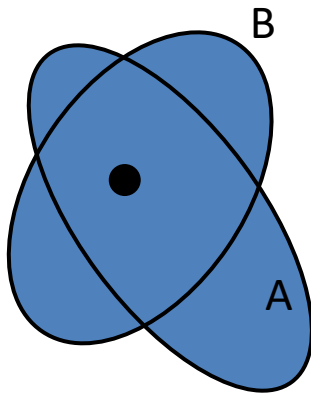
Antisymmetric wavefunction, Pauli exclusion principle + Coulomb interaction =
Exchange interaction

Rodzaje oddziaływań wymiennych

Oddziaływanie wymienne = Oddziaływanie kulombowskie + Zasada Pauliego

$$\Psi = \Psi_{orbital} \times \Psi_{spin} \quad \underline{\text{Antysymetryczna!}}$$

Przykład:



Dwa elektrony zlokalizowane na jednym centrum

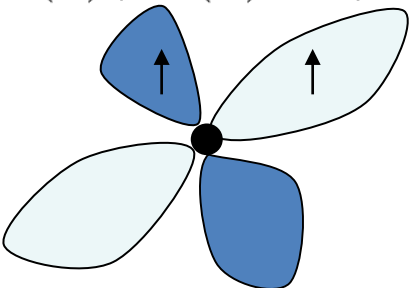
$$\mathcal{H}(1, 2) = H_0(1) + H_0(2) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

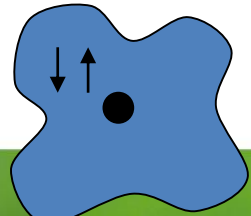
Rodzaje oddziaływań wymiennych

Oddziaływanie wymienne = Oddziaływanie kulombowskie + Zasada Pauliego

$$\Psi = \Psi_{orbital} \times \Psi_{spin} \quad \underline{\text{Antysymetryczna!}}$$

Reguły Hunda, $E_T < E_S$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \times \begin{bmatrix} \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)] \\ \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) \end{bmatrix}$$


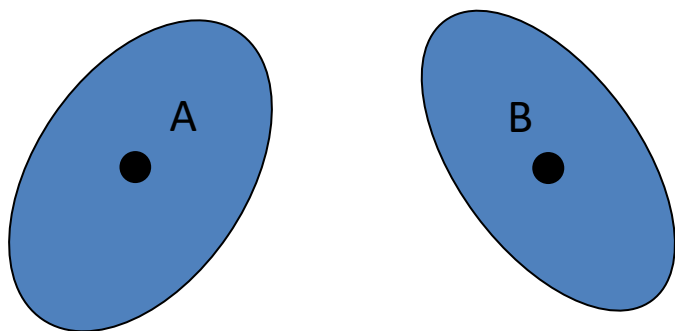
$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)]$$


Rodzaje oddziaływań wymiennych

Oddziaływanie wymienne = Oddziaływanie kulombowskie + Zasada Pauliego

$$\Psi = \Psi_{orbital} \times \Psi_{spin} \quad \underline{\text{Antysymetryczna!}}$$

Przykład:



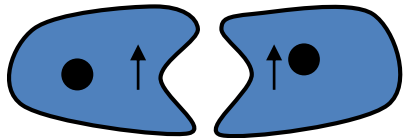
Dwa elektrony na dwóch różnych centrach

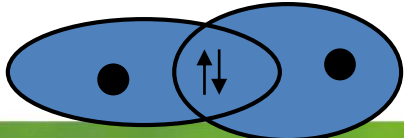
$$\mathcal{H}(1, 2) = H_0^A(1) + H_0^B(2) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Rodzaje oddziaływań wymiennych

Oddziaływanie wymienne = Oddziaływanie kulombowskie + Zasada Pauliego

$$\Psi = \Psi_{orbital} \times \Psi_{spin} \quad \underline{\text{Antysymetryczna!}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \times \begin{bmatrix} \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)] \\ \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) \end{bmatrix}$$


$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)]$$


Wiązania chemiczne, $E_S < E_T$

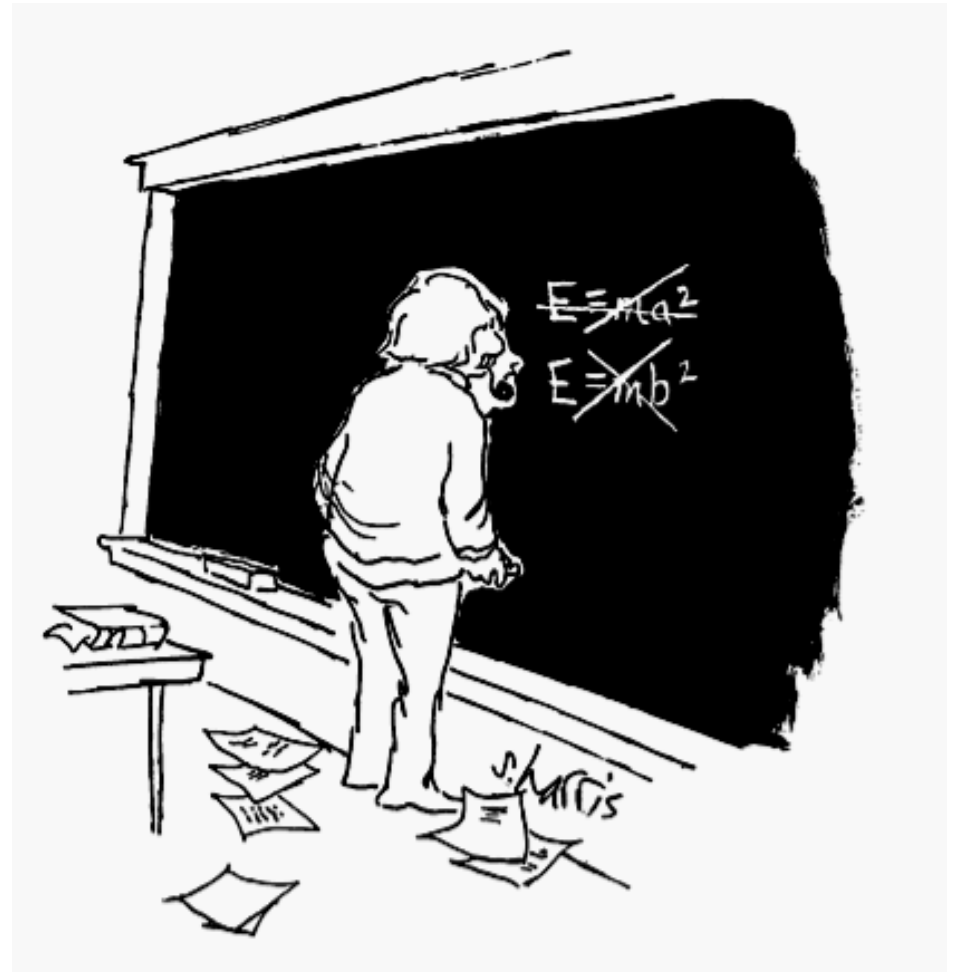
Struktura subtelna (fine structure)

The fine structure means the splitting of the spectral lines of atoms due to electron spin and relativistic corrections to the Schrödinger equation. We got corrections to the value of energy levels.

- Kinetic energy relativistic correction
- Spin-orbit coupling
- Darwin term

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawki relatywistyczne
- Sprzężenie spin-orbita
- Człon Darwina



Struktura subtelna (fine structure)

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

Poprawny opis atomu wymaga wzięcia pod uwagę **efektów relatywistycznych co prowadzi do hamiltonianu Diraca.**

Wyrażenie pozostające pod pierwiastkiem można rozwinąć w szereg:

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m_0^2 c^2} - \frac{p^4}{8m_0^4 c^4} + \dots \right) = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$$

stąd energia kinetyczna

$$E_K = E - m_0 c^2 = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$$

oraz hamiltonian:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \nabla^4 \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

Struktura subtelna (fine structure)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \nabla^4 \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

Stosując rachunek zaburzeń w bazie funkcji własnych atomu wodoru można znaleźć poprawkę energii uwzględniającą **relatywistyczną zmianę masy** dla poziomu o głównej liczbie kwantowej E_n .

Przykładowo, prędkość elektronu 1s w złocie ^{79}Au $v = 53\% c$!

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$\Delta E'_n = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left[\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right] = -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n^4} E_n \left[\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$E_n = -\frac{mc^2 \alpha^2 Z^2}{2 n^2}$$

Poprawka ta dla atomu wodoru jest:

- stosunkowo niewielka dla lekkich atomów;
- szybko zmniejsza się wraz z główną liczbą kwantową n ;
- dla jonów wodoropodobnych o dużych ładunkach jądra (dużych Z i E_n) wartość tej poprawki jest wielkością znaczącą.

Struktura subtelna (fine structure)

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawki relatywistyczne do energii kinetycznej
- Sprzężenie spin-orbita
- Człon Darwina

$$\begin{aligned}\hat{H}_{SO} &= \lambda \hat{L} \hat{S} = \lambda \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) = \lambda \left(L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{g_s}{2m^2c^2} \right) \frac{\hat{L} \hat{S}}{r^3}\end{aligned}$$

e.g. for ψ_{210} we get $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3$ and for general n (principal quantum number)

$$E_{SO} = \frac{Z^4}{2(137)^2 a_0^3 n^3} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \right)$$

Struktura subtelna (fine structure)

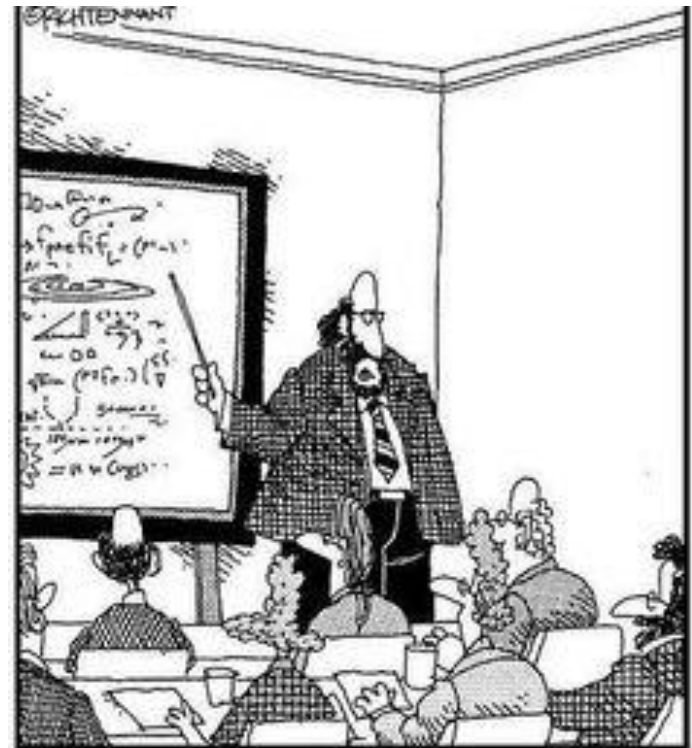
Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawki relatywistyczne do energii kinetycznej
- Sprzężenie spin-orbita
- Człon Darwina

Darwin term is the non-relativistic expansion of the Dirac equation:

$$\left[\beta mc^2 + c \left(\sum_n^3 \alpha_n p_n \right) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Negative E solutions to the equation
→ antimatter



https://pl.wikibooks.org/wiki/Mechanika_kwantowa/Relatywistyczna_teoria_kwant%C3%B3w_Diraca

Struktura subtelna (fine structure)

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawki relatywistyczne do energii kinetycznej
- Sprzężenie spin-orbita
- Człon Darwina

Darwin term is the non-relativistic expansion of the Dirac equation:

$$\left[\beta mc^2 + c \left(\sum_n^3 \alpha_n p_n \right) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \alpha, \beta - \text{matrices } 4 \times 4$$
$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

https://pl.wikibooks.org/wiki/Mechanika_kwantowa/Relatywistyczna_teoria_kwant%C3%B3w_Diraca

Struktura subtelna (fine structure)

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawki relatywistyczne do energii kinetycznej
- Sprzężenie spin-orbita
- Człon Darwina

Darwin term is the non-relativistic expansion of the Dirac equation:

$$H_{Darwin} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} 4\pi \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\vec{r})$$
$$\langle H_{Darwin} \rangle = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} 4\pi \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |\psi(\vec{r} = 0)|^2$$

Only for s-orbit, because: $\psi(\vec{r} = 0) = 0$ for $l > 0$

Struktura subtelna (fine structure)

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

- Poprawki relatywistyczne do energii kinetycznej
- Sprzężenie spin-orbita
- Człon Darwina

$$\Delta E'_n = -\frac{E_n^2}{2mc^2} \left[\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right] = -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n^4} E_n \left[\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]$$

$$E_{so} = \frac{Z^4}{2(137)^2 a_0^3 n^3} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \right)$$

$$E_{Darwin} = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) |\psi(\vec{r} = 0)|^2 = \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^3}$$

Total effect (Hydrogen atom):

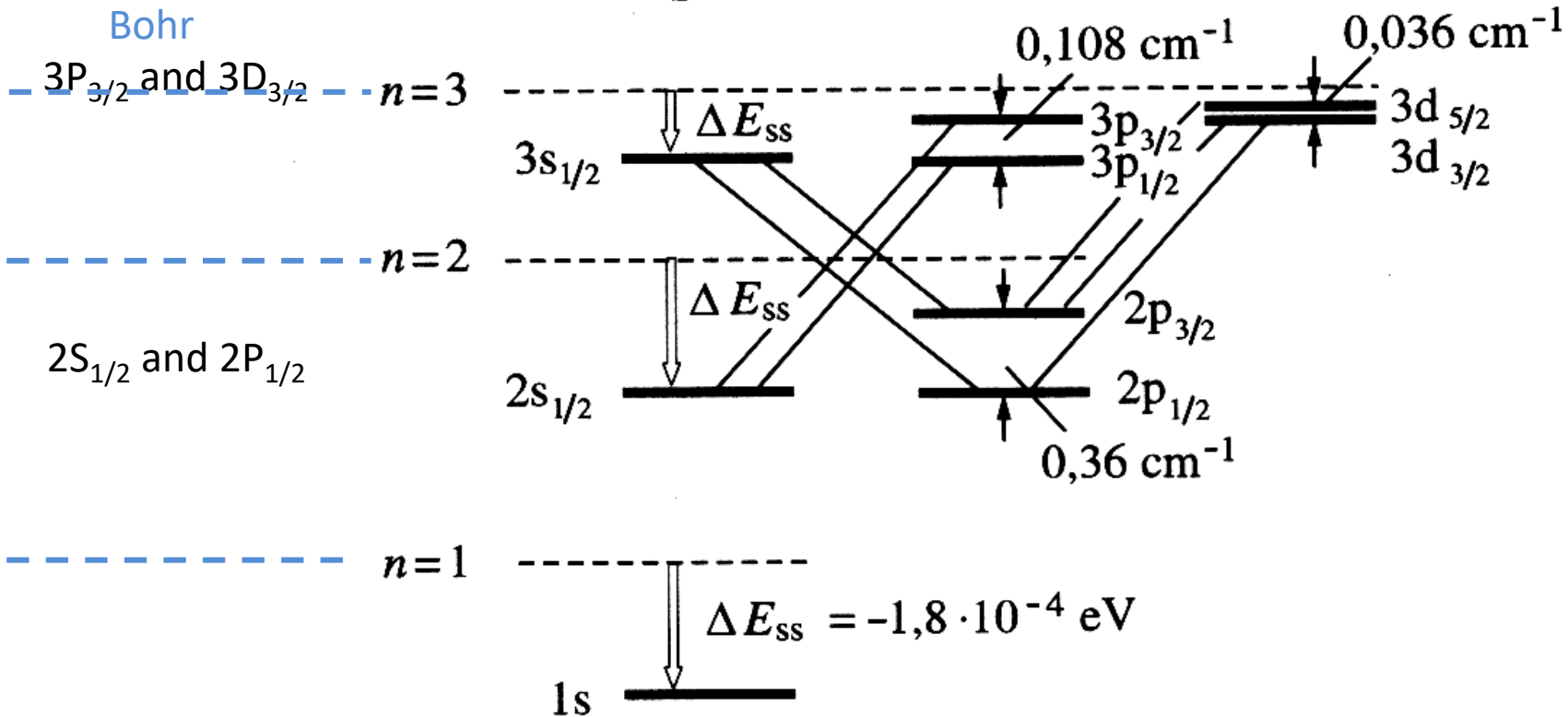
$$\Delta E'_n = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]$$

$$E_n = -Ry \frac{1}{n^2}$$

$$Ry = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_0}$$

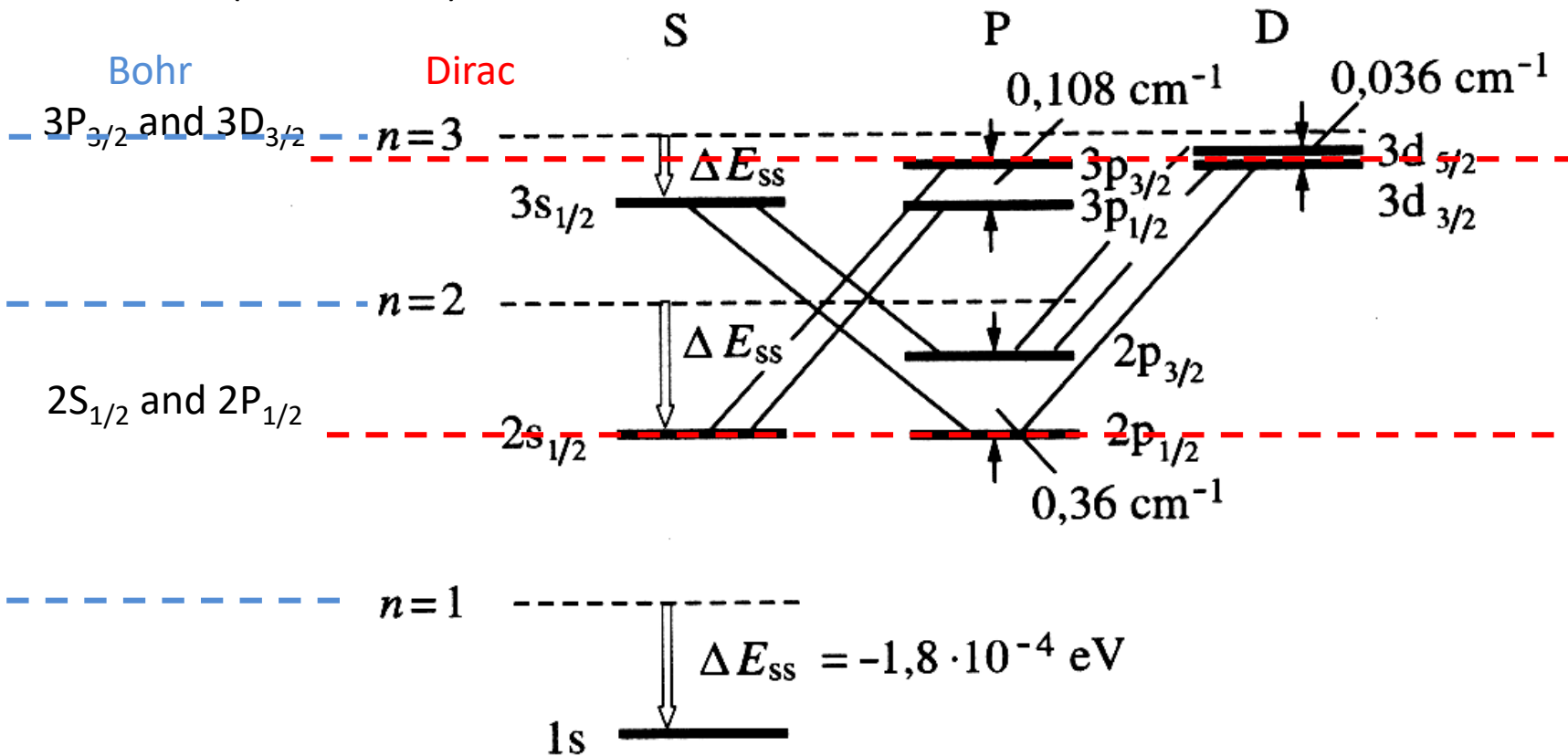
Struktura subtelna (fine structure)

Paul Dirac calculations:



Struktura subtelna (fine structure)

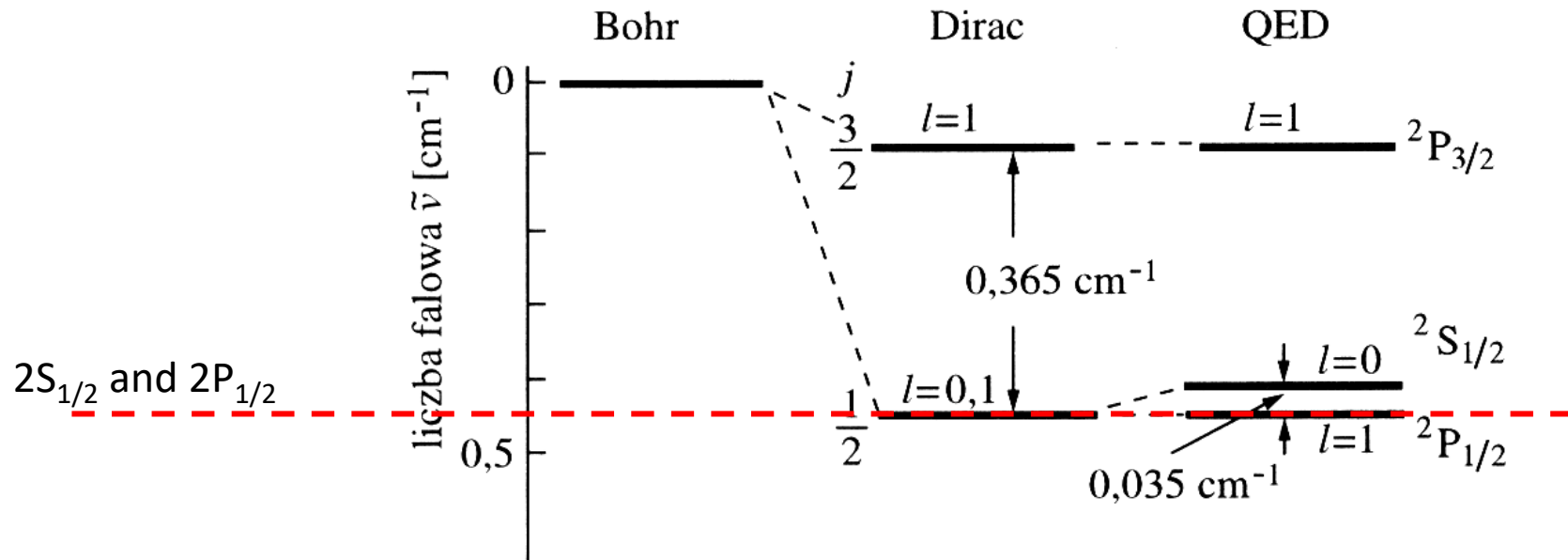
Paul Dirac (Nobel 1933) calculations:



Powyższe obliczenia wykonał Paul Dirac. Jak widać, stany o jednakowych liczbach kwantowych n i j powinny mieć tę samą energię: np. energia poziomu $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$ powinny być identyczne, podobnie jak energie poziomu $3P_{3/2}$ i $3D_{3/2}$.

Struktura subtelna (fine structure)

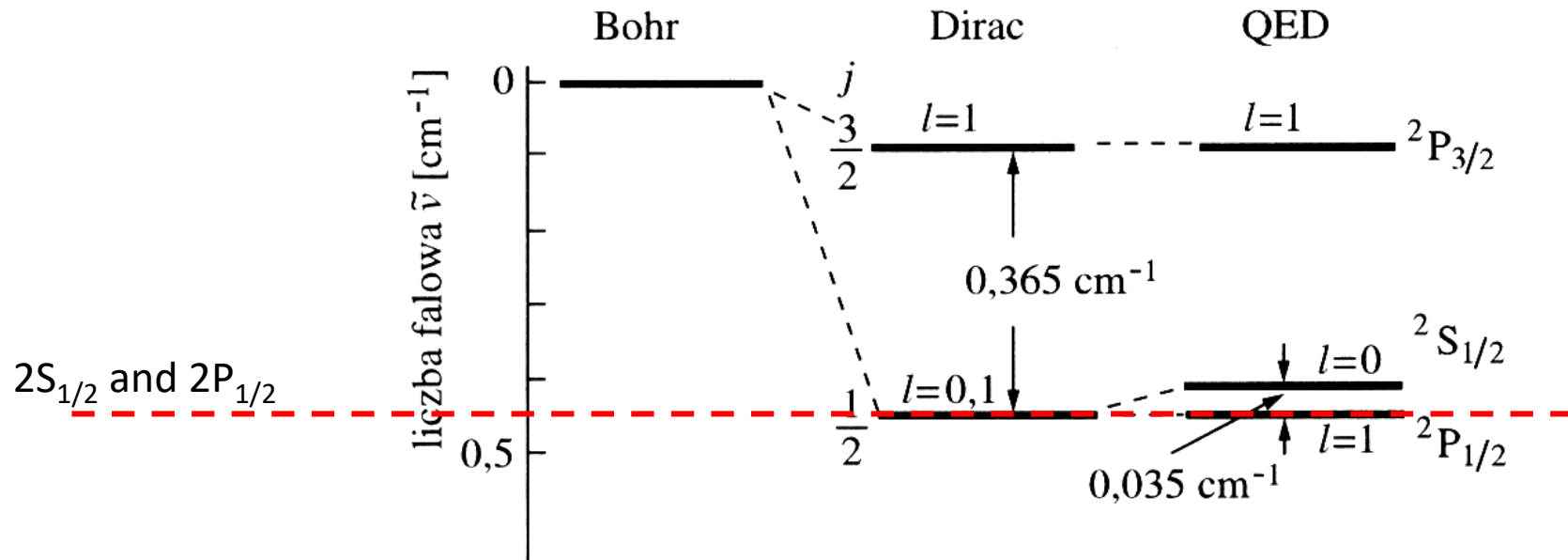
Willis Lamb (Nobel 1955) calculations:



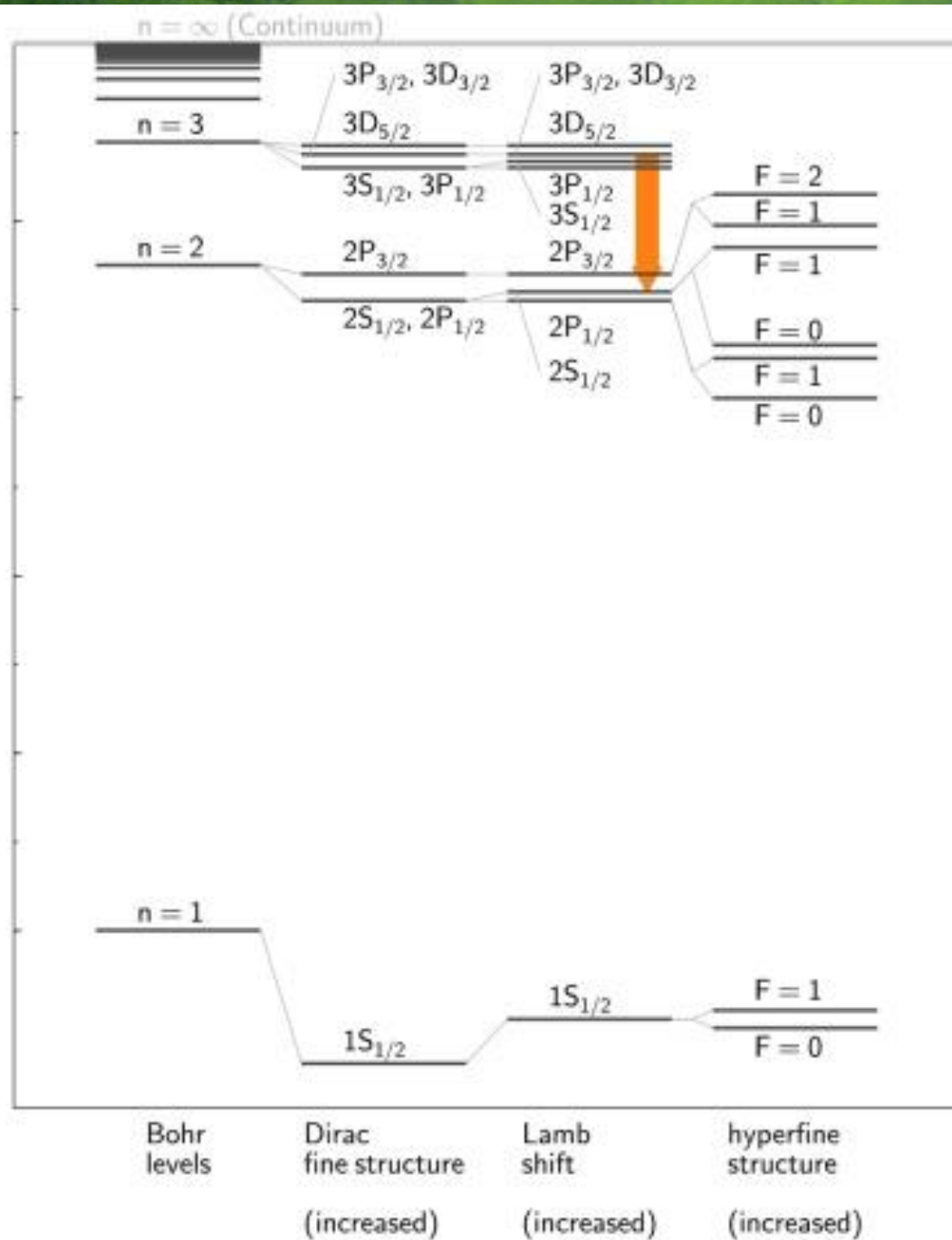
W latach 1947 – 52 **Lamb i Retherford** wykazali, że model Diraca jest zbyt uproszczony. Dokonując precyzyjnych pomiarów oddziaływania atomów wodoru z polem fal radiowych stwierdzili, że energia stanu $^2S_{1/2}$ jest większa niż energia stanu $^2P_{1/2}$ o 0.035 cm^{-1} . Wielkość ta, zwana **przesunięciem Lamba**, była także wielokrotnie wyznaczana za pomocą współczesnych technik spektroskopii laserowej. Obecnie jest jedną z najdokładniej znanych stałych fizycznych.

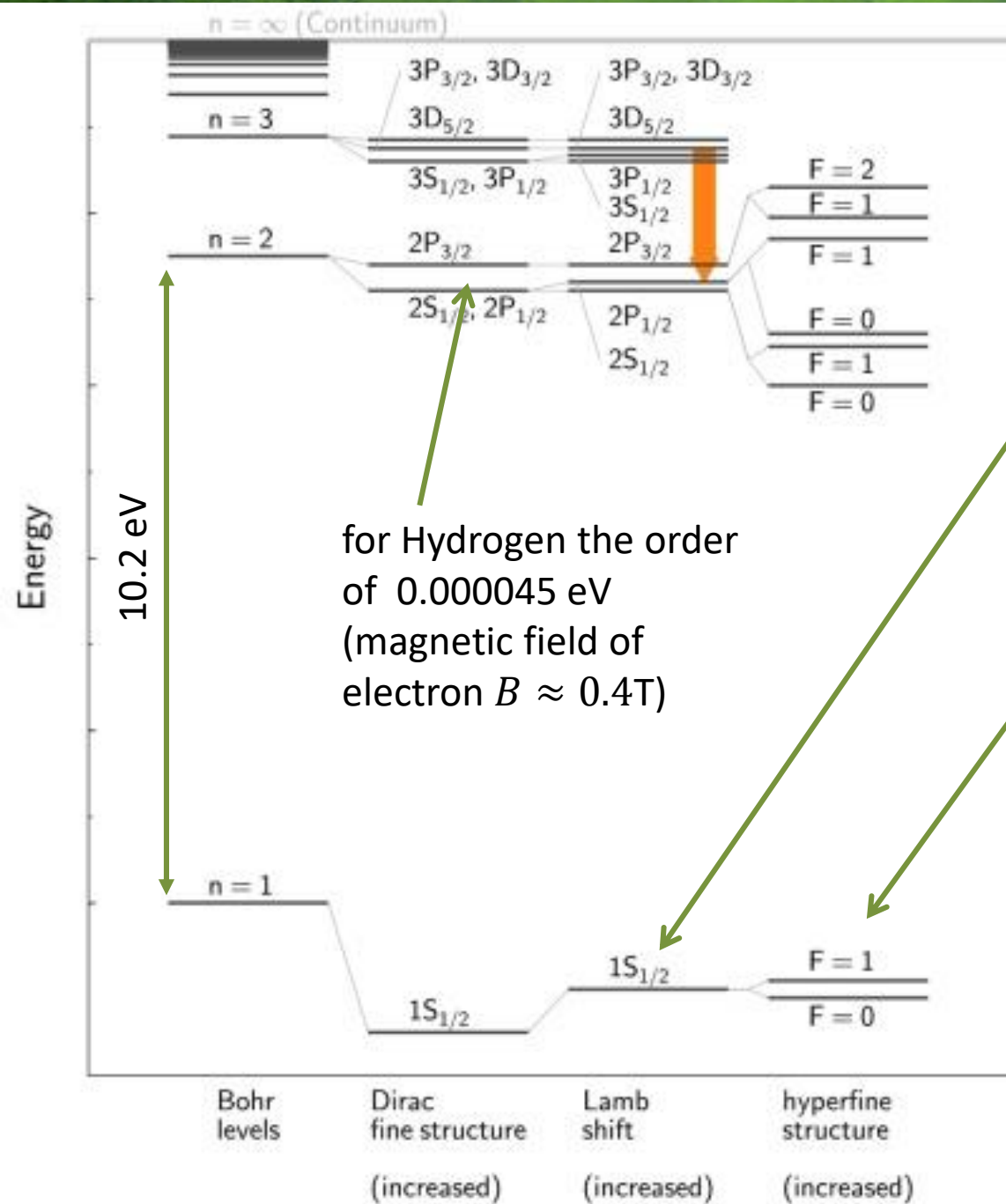
Struktura subtelna (fine structure)

Willis Lamb (Nobel 1955) calculations:



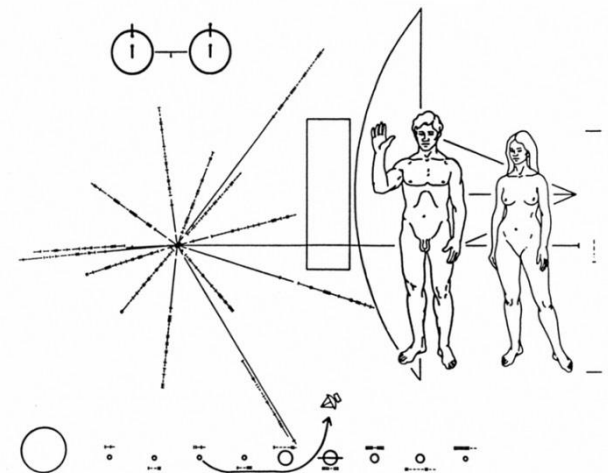
Wyniki tych badań dały impuls do rozwoju nowej gałęzi nauki: **elektrodynamiki kwantowej**. Wyjaśniła ona, że przesunięcie Lamba powstaje wskutek oddziaływania atomów z polem elektromagnetycznym, którego mody – nawet w próżni, w temperaturze zera bezwzględnego – a więc w nieobecności promieniowania – charakteryzują się energią $E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2}$





Lamb shift – (Willis Lamb) QED
size of the proton!
(hydrogen vs muonic hydrogen)
[about 1 GHz]

Hyperfine interaction: interaction
with nuclear moment
[21 cm (1420 MHz) for atomic H]



Struktura subtelna (fine structure)

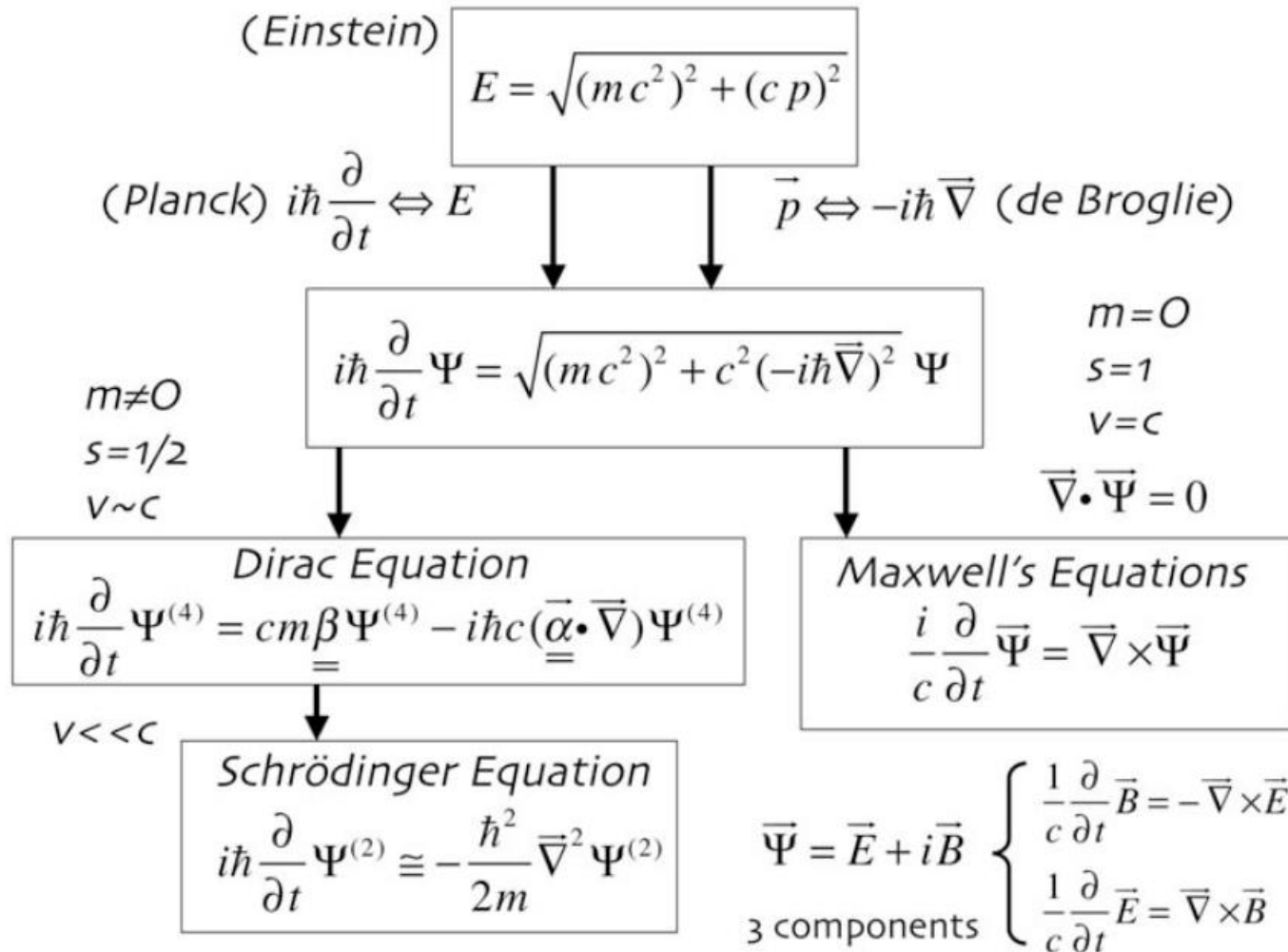


Fig.1 Flow chart for derivations of electron and photon wave equations, m = rest mass, s = spin, v = velocity.

The Maxwell wave function of the photon M. G. Raymer and Brian J. Smith, SPIE conf. Optics and Photonics 2005

Rachunek zaburzeń z czasem

Szczególne rozwiązania równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$$

Potencjał niezależny od czasu

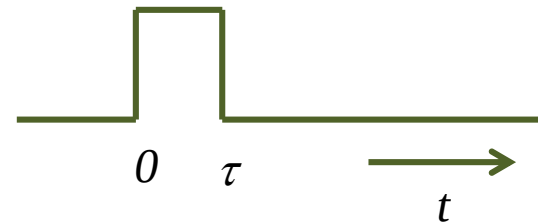
$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad \psi(x, t) = A\varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

Potencjał ~~nie~~ niezależny od czasu

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

Najprostszy przypadek:

$$V(t) = \begin{cases} W(t) & \text{dla } 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & \text{dla } t < 0 \text{ i } t > \tau \end{cases}$$



Rachunek zaburzeń z czasem

Równanie Schrödingera z czasem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H_0 + V(t)$$

analogicznie

$$\psi(x, t) = \sum_n A_n(t) \varphi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar}$$

Potencjał niezależny od czasu

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)$$

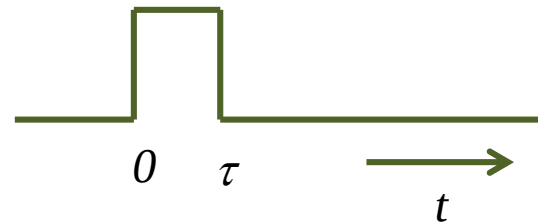
$$\psi(x, t) = A \varphi(x) e^{-iEt / \hbar}$$

Potencjał ~~nie~~ niezależny od czasu

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

Najprostszy przypadek:

$$V(t) = \begin{cases} W(t) & \text{dla } 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & \text{dla } t < 0 \text{ i } t > \tau \end{cases}$$



Rachunek zaburzeń z czasem

Równanie Schrödingera z czasem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H_0 + V(t)$$

$$\psi(x, t) = \sum_n A_n(t) \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Dla $t < 0$ układ był w stanie początkowym m

$$\psi(x, t < 0) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar}$$

Dla $t > \tau$ układ będzie w jakimś innym stanie

$$\psi(x, t > \tau) = \sum_n A_{nm}(\tau) \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

przy czym prawdopodobieństwo tego, że układ będzie w stanie stacjonarnym o energii E_n dane jest przez prawdopodobieństwo przejścia układu w czasie τ ze stanu początkowego m do stanu n .

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2$$

$$H_0 \varphi_n(x) = E_n^0 \varphi_n(x)$$

Wiemy, że funkcje $\varphi_n(x)$ są funkcjami własnymi hamiltonianu, czyli: $H_0 \varphi_n(x) = E_n^0 \varphi_n(x)$

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle$$

$$\text{Liczymy: } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Równanie Schrödingera z czasem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H_0 + V(t)$$

$$\psi(x, t) = \sum_n A_n(t) \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Dla $t < 0$ układ był w stanie początkowym m

$$\psi(x, t < 0) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar}$$

Dla $t > \tau$ układ będzie w jakimś innym stanie

$$\psi(x, t > \tau) = \sum_n A_{mn}(\tau) \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

przy czym prawdopodobieństwo tego, że układ będzie w stanie stacjonarnym o energii E_n dane jest przez prawdopodobieństwo przejścia układu w czasie τ ze stanu początkowego m do stanu n .

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2$$

$$H_0 \varphi_n(x) = E_n^0 \varphi_n(x)$$

Wiemy, że funkcje $\varphi_n(x)$ są funkcjami własnymi hamiltonianu, czyli: $H_0 \varphi_n(x) = E_n^0 \varphi_n(x)$

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle$$

Liczymy: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$

Przy tablicy!

Rachunek zaburzeń z czasem

Równanie Schrödingera z czasem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H_0 + V(t)$$

$$\psi(x, t) = \sum_n A_n(t) \varphi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar}$$

Dla $t < 0$ układ był w stanie początkowym m

$$\psi(x, t < 0) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t / \hbar}$$

Dla $t > \tau$ układ będzie w jakimś innym stanie

$$\psi(x, t > \tau) = \sum_n A_{mn}(\tau) \varphi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar}$$

przy czym prawdopodobieństwo tego, że układ będzie w stanie stacjonarnym o energii E_n dane jest przez prawdopodobieństwo przejścia układu w czasie τ ze stanu początkowego m do stanu n .

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2$$

Szukamy współczynników A_{mn} .

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}(t) = \sum_n \langle l | W(t) | n \rangle A_{mn} e^{+i\omega_{ln} t}$$

$$\langle l | W(t) | n \rangle = \int \varphi_l^* W(t) \varphi_n dx$$

$$\hbar\omega_{ln} = E_l - E_n$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Niestety, ścisłe rozwiązanie równania nie jest możliwe

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}(t) = \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn} e^{+i\omega_{ln}t}$$

$$\langle l|W(t)|n\rangle = \int \varphi_l^* W(t) \varphi_n dx$$

Szukamy współczynników A_{mn} iteracyjnie

$$\hbar\omega_{ln} = E_l - E_n$$

$$A_{ml}^{(0)}(t) = \langle l|\varphi_m(x)\rangle = \langle l|m\rangle = \delta_{lm}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}^{(j)}(t) = \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn}^{(j-1)} e^{+i\omega_{ln}t}$$

nowe rozwiązanie

poprzednie rozwiązanie

Odcałkowujemy:

$$A_{ml}^{(1)}(t) = A_{ml}^{(0)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn}^{(0)} e^{+i\omega_{ln}t} dt$$

$W(t)$ jest tylko od 0 do τ

Rachunek zaburzeń z czasem

Niestety, ścisłe rozwiązanie równania nie jest możliwe

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}(t) = \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn} e^{+i\omega_{ln}t}$$

$$\langle l|W(t)|n\rangle = \int \varphi_l^* W(t) \varphi_n dx$$

Szukamy współczynników A_{mn} iteracyjnie

$$\hbar\omega_{ln} = E_l - E_n$$

$$A_{ml}^{(0)}(t) = \langle l|\varphi_m(x)\rangle = \langle l|m\rangle = \delta_{lm}$$

Na początku układ był w stanie m

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}^{(j)}(t) = \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn}^{(j-1)} e^{+i\omega_{ln}t}$$

nowe rozwiązanie

poprzednie rozwiązanie

Odcałkowujemy:

$$\begin{aligned} A_{ml}^{(1)}(t) &= A_{ml}^{(0)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn}^{(0)} e^{+i\omega_{ln}t} dt = \\ &= \delta_{lm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle \delta_{mn} e^{+i\omega_{ln}t} dt = \delta_{lm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle l|W(t)|m\rangle e^{+i\omega_{lm}t} dt \end{aligned}$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Niestety, ścisłe rozwiązanie równania nie jest możliwe

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}(t) = \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn} e^{+i\omega_{ln}t}$$

$$\langle l|W(t)|n\rangle = \int \varphi_l^* W(t) \varphi_n dx$$

Szukamy współczynników A_{mn} iteracyjnie

$$\hbar\omega_{ln} = E_l - E_n$$

$$A_{ml}^{(0)}(t) = \langle l|\varphi_m(x)\rangle = \langle l|m\rangle = \delta_{lm}$$

Na początku układ był w stanie m

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_{ml}^{(j)}(t) = \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn}^{(j-1)} e^{+i\omega_{ln}t}$$

nowe rozwiązanie

Tylko gdy stan początkowy i końcowy są takie same. A obliczamy prawdopodobieństwo przejścia do innego stanu

Odcałkowujemy:

$$\begin{aligned} A_{ml}^{(1)}(t) &= A_{ml}^{(0)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle A_{mn}^{(0)} e^{+i\omega_{ln}t} dt = \\ &= \delta_{lm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau \sum_n \langle l|W(t)|n\rangle \delta_{mn} e^{+i\omega_{ln}t} dt = \delta_{lm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau \langle l|W(t)|m\rangle e^{+i\omega_{lm}t} dt \end{aligned}$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Podstawiamy do równania, bierzemy pod uwagę warunek początkowy (patrz *Mechanika kwantowa* S.A Dawydov)

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle m|W(t)|n\rangle e^{+i\omega_{mn}t} dt \right|^2$$

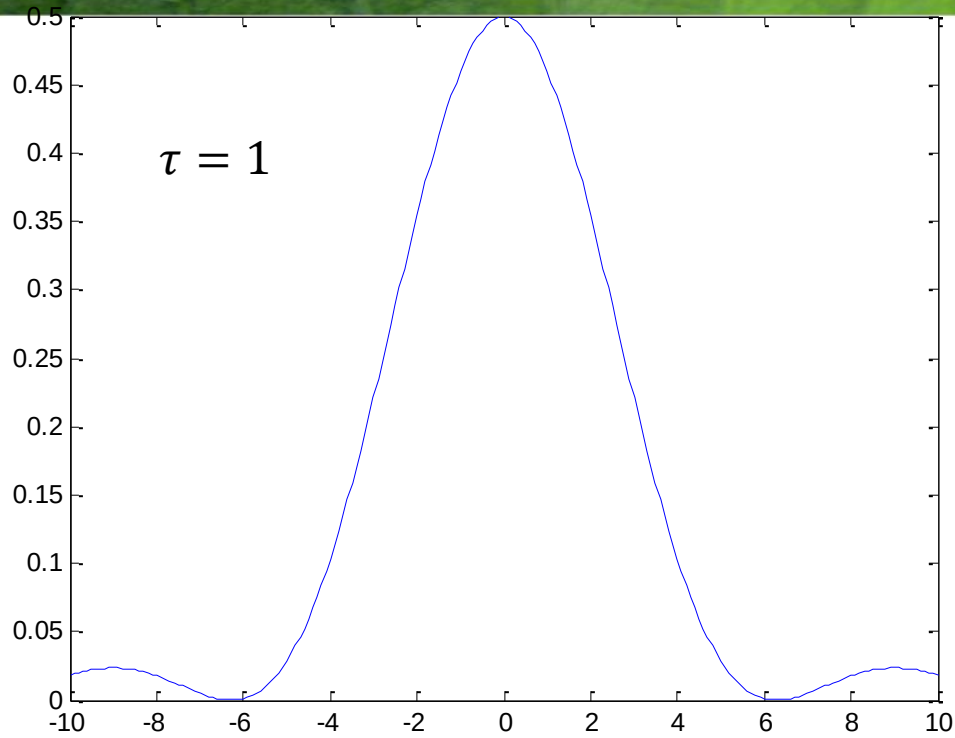
Dla przypadku gdy $W(t) = \text{const} = W$ dla $0 \leq t \leq \tau$ łatwo jest policzyć:

$$\int_0^\tau \langle n|W(t)|l\rangle e^{i\omega_{nl}t} dt = \frac{e^{i\omega_{nl}\tau} - 1}{i\omega_{nl}} \langle n|W|l\rangle$$

Wtedy prawdopodobieństwo przejścia w czasie działania zaburzenia jest dane przez

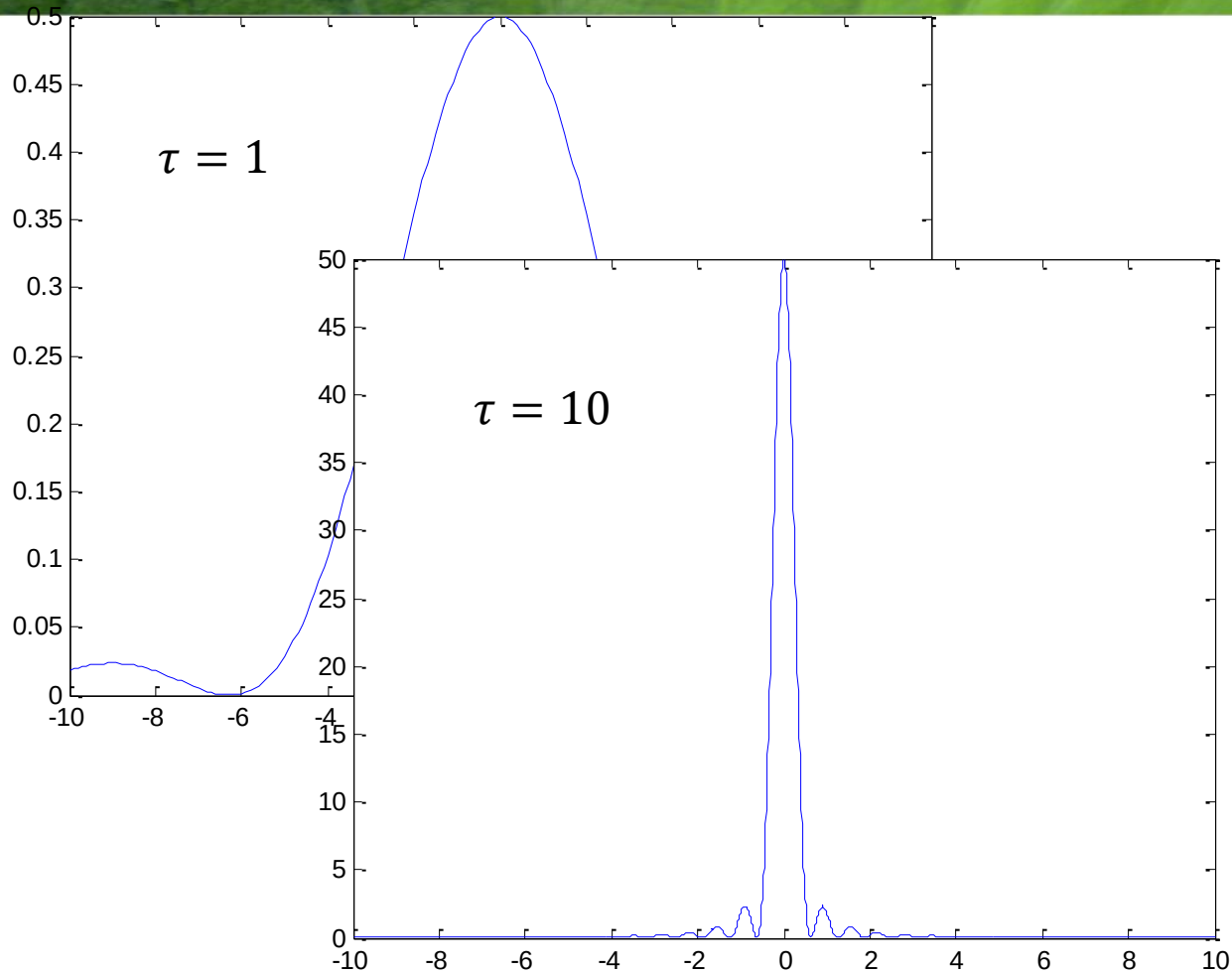
$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{2}{\hbar^2} |\langle m|W|n\rangle|^2 \frac{1 - \cos\left[(E_n - E_m)\frac{\tau}{\hbar}\right]}{\left[(E_n - E_m)\frac{1}{\hbar}\right]^2}$$

Rachunek zaburzeń z czasem



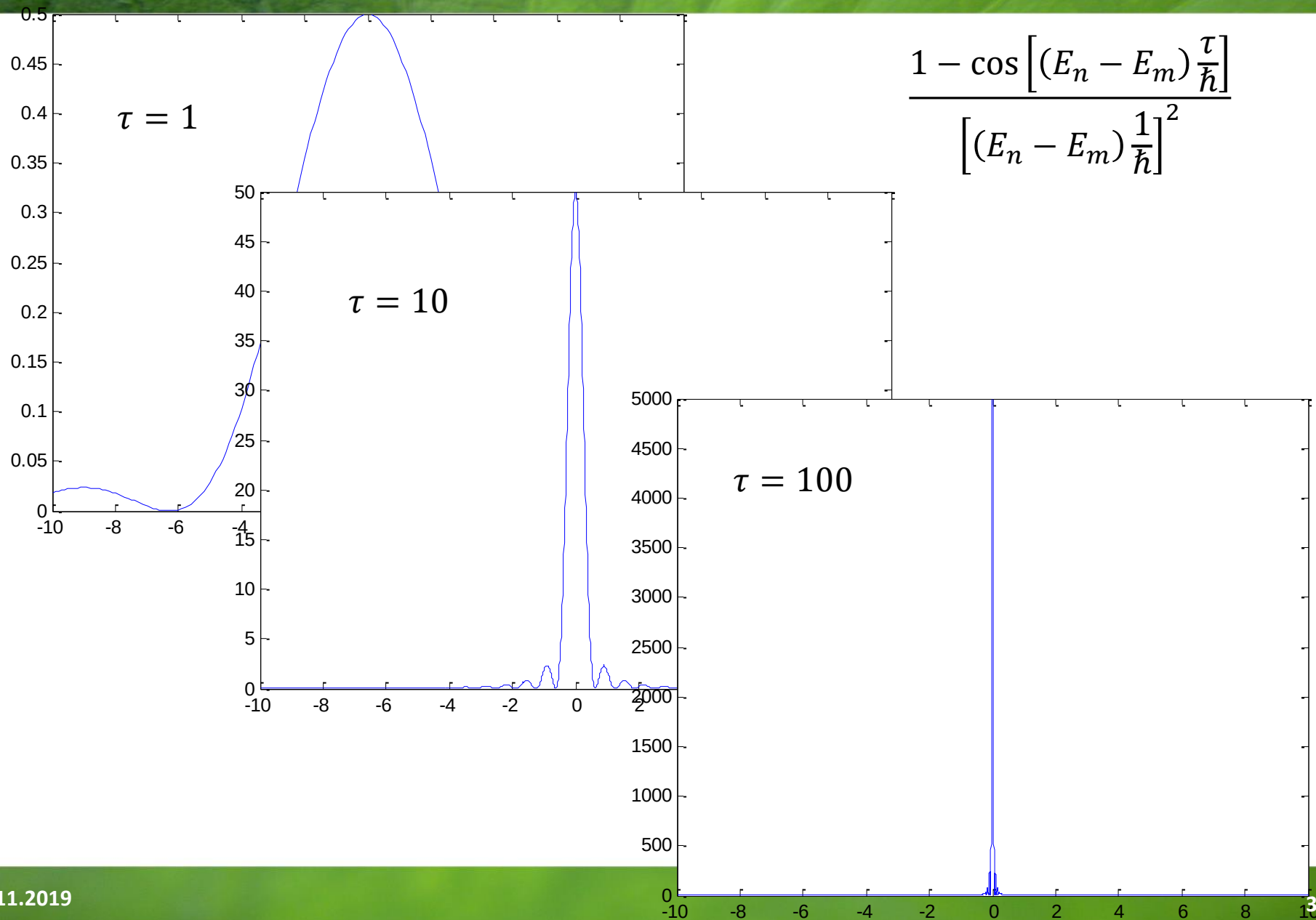
$$\frac{1 - \cos \left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar} \right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar} \right]^2}$$

Rachunek zaburzeń z czasem



$$\frac{1 - \cos \left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar} \right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar} \right]^2}$$

Rachunek zaburzeń z czasem



Rachunek zaburzeń z czasem

Podstawiamy do równania, bierzemy pod uwagę warunek początkowy (patrz *Mechanika kwantowa* S.A Dawydov)

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle m|W(t)|n\rangle e^{+i\omega_{mn}t} dt \right|^2$$

Dla przypadku gdy $W(t) = \text{const} = W$ dla $0 \leq t \leq \tau$ łatwo jest policzyć:

$$\int_0^\tau \langle m|W(t)|n\rangle e^{i\omega_{mn}t} dt = \frac{e^{i\omega_{mn}\tau} - 1}{i\omega_{mn}} \langle m|W|n\rangle$$

Wtedy prawdopodobieństwo przejścia w czasie działania zaburzenia jest dane przez

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{2}{\hbar^2} |\langle m|W|n\rangle|^2 \frac{1 - \cos\left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar}\right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar}\right]^2}$$

$$\text{Dla } \tau \gg \frac{\hbar}{E_n - E_m} \quad \frac{1 - \cos\left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar}\right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar}\right]^2} \approx \tau \pi \hbar \delta(E_n - E_m)$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Ostatecznie prawdopodobieństwo przejścia

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \tau \delta(E_m - E_n)$$

Prawdopodobieństwo przejścia jest proporcjonalne do czasu działania zaburzenia, więc prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu dane jest przez:

$$P_{mn} = \frac{w_{mn}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n)$$

Rachunek zaburzeń z czasem

W przypadku gdy zaburzeniem jest fala periodyczna wracamy do ogólnego wzoru:

$$w_{nm} = |A_{nm}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle n | W(t) | m \rangle e^{+i\omega_{nm}t} dt \right|^2$$

dla przypadku gdy $W(t) = w^\pm e^{\pm i\omega t}$ dla $0 \leq t \leq \tau$ łatwo jest policzyć:

$$\int_0^\tau \langle n | w^\pm | l \rangle e^{i(\omega_{nl} \pm \omega)t} dt = \frac{e^{i(\omega_{nl} \pm \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{nl} \pm \omega)} \langle n | w^\pm | l \rangle$$

Prawdopodobieństwo przejścia:

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \tau \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu dane jest przez:

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Wnioski:

$$W(t) = w^{\pm} e^{\pm i\omega t}$$
$$0 \leq t \leq \tau$$

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^{\pm} | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Przejścia są możliwe tylko do stanów $E_m = E_n \pm \hbar\omega$

Układ albo może energię zyskać (zaabsorbować) albo stracić (wyemitować)

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$P_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Ogólna postać hamiltonianu w polu elektromagnetycznym dana jest przez potencjał wektorowy A i skalarny φ :

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 - e\varphi + V$$

Przyjmując odpowiednie cechowanie $\varphi=0$, $\text{div}A=0$ oraz zaniehbując wyrazy z A^2 (słabe promieniowanie)

$$H \approx \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$$

Potencjał wektorowy dla fali elektromagnetycznej można wprowadzić w postaci:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left\{ e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right\}$$

$$\vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \vec{E} = 2\omega \vec{A}_0 \sin(\omega t - \vec{k} \vec{r})$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad \vec{B} = 2(\vec{k} \times \vec{A}_0) \sin(\omega t - \vec{k} \vec{r})$$

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$H \approx \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$$

$$P_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left\{ e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right\}$$

rozwijając w szereg $\vec{p} e^{-i(\vec{k} \vec{r})} \approx \vec{p} \left[1 + (-i\vec{k} \vec{r}) + \frac{(-i\vec{k} \vec{r})^2}{2!} + \dots \right]$

Korzystamy z reguł komutacji $[\vec{r}, H_0] = \vec{r} H_0 - H_0 \vec{r} = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}$

dostajemy $\langle n | \vec{p} | m \rangle = im\omega_{nm} \langle n | \vec{r} | m \rangle$

Kolejne człony w rozwinięciu dają przejścia dipolowe magnetyczne, kwadrupolowe elektryczne itd.

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$H \approx \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$$

$$P_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left\{ e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right\}$$

rozwijając w szereg $\vec{p} e^{-i(\vec{k} \vec{r})} \approx \vec{p} \left[1 + (-i\vec{k} \vec{r}) + \frac{(-i\vec{k} \vec{r})^2}{2!} + \dots \right]$

po żmudnych obliczeniach dostajemy prawdopodobieństwo emisji promieniowania elektromagnetycznego **dipolowego** (opisanego operatorem $e \vec{r}$)

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle n | \vec{r} | m \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle n | \vec{r} | m \rangle|^2$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Jest to jeden ze współczynników Einsteina (lasery itp. – za tydzień!) dla stanów niezdegenerowanych

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2$$

W przypadku degeneracji stanów wprowadza się „siłę linii”

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m} \quad S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

 degeneracja poziomu wyjściowego

W przypadku stanów atomu wodoru wygodnie jest przedstawić operator $\vec{r}$ w postaci kołowej:

$$|\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2 = |\langle n_i | z | m_j \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle n_i | x + iy | m_j \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle n_i | x - iy | m_j \rangle|^2$$

łatwo jest wtedy całkować harmoniki sferyczne, bo:

Sprawdzić!

$$z = r \cos \vartheta$$

$$x \pm iy = r e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta$$

Fala elektromagnetyczna

Kilka uwag

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m}$$

$$S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

Obliczając współczynnika Einsteina dla np. atomu wodoru możemy dostać tzw. *reguły wyboru przejść optycznych*, np. dla atomu wodoru:

$\Delta l = \pm 1$ zas. zach. pędu – foton ma spin całkowity

$\Delta m = \pm 1$ przejścia w polaryzacji kołowej σ

$\Delta m = 0$ przejścia w polaryzacji liniowej π

Przejścia optyczne są możliwe tylko między poziomami o różnej symetrii, gdyż operator $\vec{r}$ jest antysymetryczny

Fala elektromagnetyczna

Kilka uwag

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m} \qquad S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

Wprowadza się pojęcie *czasu życia ze względu na zanik radiacyjny*:

$$\tau_{nm} = \frac{1}{A_{nm}}$$

W przypadku przejść optycznych dipolowych czas życia jest rzędu nanosekund.

Moc przejścia optycznego $P_{nm} = A_{nm} \hbar \omega_{nm}$

PODSUMOWANIE – złota reguła Fermiego

Prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu:

$$W(t) = W$$
$$0 \leq t \leq \tau$$

$$P_{mn} = \frac{w_{mn}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n)$$

Przejścia są możliwe tylko do stanów $E_m = E_n$

$$W(t) = w^{\pm} e^{\pm i\omega t}$$
$$0 \leq t \leq \tau$$

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|w^{\pm}|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Przejścia są możliwe tylko do stanów $E_m = E_n \pm \hbar\omega$

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2$$

$$P_{nm} = A_{nm} \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

PODSUMOWANIE – złota reguła Fermiego

Szybkość zmian – czyli prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu – ze stanu początkowego $|i\rangle$ do końcowego $|f\rangle$ dane jest wzorem:

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|W|i\rangle|^2 \rho(E_f)$$

W - oddziaływanie z polem

$\rho(E_f)$ - gęstość stanów końcowych

Zaburzenie W nie musi być w postaci fali elektromagnetycznej.

Wkrótce do tego wrócimy