

MECÁNICA CUÁNTICA II

TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTES DEL TIEMPO

AUTOR: LVA

Profesor: Luis Quiroga Puello

I Introducción

Se estudiara el método de teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Los hamiltonianos que se estudian son de la forma (1), donde $\hat{V}(t)$ es la perturbación. \hat{H}_0 es un hamiltoniano que se conoce, con sus funciones y estados propios $|\phi_n\rangle$ y E_n (como se muestra en la ecuación (2)).

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \quad (1)$$

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (2)$$

Para que este método sea efectivo la perturbación debe tener un efecto pequeño comparado con \hat{H}_0 , lo que se representara como (3).

$$|\hat{V}(t)| \ll |\hat{H}_0| \quad (3)$$

La dinámica de el sistema es determinada por la ecuación de Schrödinger (4).

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (4)$$

Lo que se desea conocer es la probabilidad de una transición de un estado a otro. Para ello se comienza por considerar algunas limitaciones al problema.

II Transiciones Discretas

El primer modelo que se analiza es uno en el cual el hamiltoniano conocido (\hat{H}_0) tiene un espectro discreto de energías. Además se asume que $V(t < 0) = 0$ y que el estado en el tiempo cero es un estado propio de \hat{H}_0 .

ASUMPCIONES DEL MODELO:

- $V(t < 0) = 0$: Potencial que se prende para $t > 0$.
- $|\psi(0)\rangle = |\phi_n\rangle$: El estado inicial es un estado propio de \hat{H}_0 .
- E_n : Las energías propias de \hat{H}_0 son discretas.
- $|\hat{V}(t)| \ll |\hat{H}_0|$: La perturbación tiene un efecto pequeño comparado con \hat{H}_0 .

Problema: Conocer la probabilidad de transición de una estado inicial $|\phi_n\rangle$ a un estado $|\phi_m\rangle$ luego de un tiempo t , donde ambos son estado propios de \hat{H}_0 .

Solución Exacta: En el caso en el que se conoce la solución exacta la probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}$ esta dada por (5).

$$P_{n \rightarrow m} = |\langle \phi_m | \psi(t) \rangle|^2 \quad (5)$$

Solución Aproximada: Sin embargo conocer la solución exacta $|\psi(t)\rangle$ es generalmente inaccesible. Por lo tanto se procede a mirar una solución aproximada. Antes de hacer la aproximación se manipula la ecuación de Schrödinger para obtener una expresión en terminos de los coeficientes de la expansión de la solución exacta en la base de los estados propios de \hat{H}_0 . Primero se comienza por expresar $|\psi(t)\rangle$ como combinación lineal de la base $\{|\phi_k\rangle\}$ (6).

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |\phi_k\rangle \quad (6)$$

Esta solución se introduce en la ecuación de Schrödinger (4).

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_k c_k(t) |\phi_k\rangle \right) = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)) \sum_k c_k(t) |\phi_k\rangle \quad (7)$$

La ecuación (7) se proyecta sobre $\langle \phi_m |$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(\sum_k c_k(t) \langle \phi_m | \phi_k \rangle \right) = \langle \phi_m | \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) | \sum_k c_k(t) |\phi_k\rangle \quad (8)$$

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k c_k(t) \left(E_k \delta_{k,m} + \lambda \langle \phi_m | \hat{V}(t) | \phi_k \rangle \right) \quad (9)$$

Se identifica $V_{m,k}(t) = \langle \phi_m | \hat{V}(t) | \phi_k \rangle$

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = E_k c_m(t) + \lambda \sum_k c_k(t) V_{m,k} \quad (10)$$

Se observa que para el caso $V_{m,k} = 0$ se obtiene el caso conocido:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = E_k c_m(t) \quad (11)$$

$$c_m(t) = c_m(0) e^{-iE_m t/\hbar} \quad (12)$$

Aproximación, Teoría de Perturbaciones: Hasta ahora no se ha hecho ninguna aproximación. La aproximación se hace asumiendo que los coeficientes $c_k(t)$ se pueden escribir de la forma (13).

$$c_m(t) = b_m(t) e^{-iE_m t/\hbar} \quad (13)$$

Introduciendo (13) en (10) se obtiene:

$$i\hbar \frac{db_m(t)}{dt} e^{-iE_m t/\hbar} + E_m b_m(t) e^{-iE_m t/\hbar} = E_k b_m(t) e^{-iE_m t/\hbar} + \lambda \sum_k b_k(t) e^{-iE_m t/\hbar} V_{m,k} \quad (14)$$

$$i\hbar \frac{db_m(t)}{dt} e^{-iE_m t/\hbar} = \lambda \sum_k b_k(t) e^{-iE_m t/\hbar} V_{m,k} \quad (15)$$

Se define $\omega_{m,k} = (E_m - E_k)/\hbar$ por lo que se obtiene:

$$i\hbar \frac{db_m(t)}{dt} e^{-iE_m t/\hbar} = \lambda \sum_k b_k(t) e^{-i\omega_{m,k} t} V_{m,k} \quad (16)$$

Ahora se hace una expansión en serie de potencias de $b_m(t)$ para luego truncarla al orden deseado.

$$b_m(t) = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j b_m^{(j)}(t) = b_m^{(0)} + \lambda b_m^{(1)} + \lambda^2 b_m^{(2)} + \dots \quad (17)$$

$$b_m^{(j)}(t) \equiv \text{orden en el que aparece } \lambda \quad (18)$$

Para algunos ordenes se tiene:

Orden λ^0

$$\frac{d b_m^{(0)}(t)}{dt} = 0 \quad (19)$$

$$b_m^{(0)}(t) = b_m^{(0)}(0) \quad (20)$$

Orden λ^1

$$i\hbar \frac{d b_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_k e^{i\omega_{m,k}t} V_{m,k}(t) b_k^{(0)}(t) \quad (21)$$

Orden λ^r

$$i\hbar \frac{d b_m^{(r)}(t)}{dt} = \sum_k e^{i\omega_{m,k}t} V_{m,k}(t) b_k^{(r-1)}(t) \quad (22)$$

Ahora debido a la condición inicial que se hizo en la asumpciones se tiene obtiene la condición (23).

$$b_m(0) = \delta_{m,n} \quad (23)$$

Esta condicón tiene las siguientes implicaciones:

$$b_m^{(0)}(0) = \delta_{m,n} \quad (24)$$

$$b_m^{(r \neq 0)}(0) = 0 \quad (25)$$

Y ademas por la ecuación (20):

$$b_m^{(0)}(t) = \delta_{n,m} \quad (26)$$

TRANSICIONES DISCRETAS A PRIMER ORDEN (λ^1):

Con el formalismo desarrollado anteriormente se puede calcular el coeficiente $b_m^{(1)}(t)$ y con él calcular la probabilidad de transición a primer orden. De la ecuación (21) junto con la condición (26) sigue que:

$$i\hbar \frac{d b_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_k e^{i\omega_{m,k}t} V_{m,k}(t) \delta_{k,n} \quad (27)$$

$$i\hbar \frac{d b_m^{(1)}(t)}{dt} = e^{i\omega_{m,n}t} V_{m,n}(t) \quad (28)$$

$$b_m^{(1)} = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{m,k}t'} V_{m,k}(t') \quad (29)$$

Ahora suponiendo que $m \neq n$ (ya que habría que agregar otro termino), se obtiene la probabilidad de transición dada por (30).

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |b_m^{(1)}(t)|^2 \quad (30)$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{m,k}t'} V_{m,k}(t') \right|^2 \quad (31)$$

Se recuerda la forma del término $V_{m,n}(t)$ dado por (32) y de $\omega_{m,n}$ dado por (33). El término $V_{m,n}(t)$ tiene especial importancia ya que este tiene la información de lo que se conoce como reglas de selección.

$$V_{m,k}(t) = \langle \phi_m | \hat{V}(t) | \phi_k \rangle \quad (32)$$

$$\omega_{m,k} = (E_m - E_k)/\hbar \quad (33)$$

REGLAS DE SELECCIÓN: Estas reglas hablan de que transiciones son prohibidas a algun orden. Por ejemplo si el termino $V_{m,n}(t) = 0$, se dice que la transición del estado n al m es prohibido a primer orden.

1. Perturbación Periodica Tipo $\sin(\omega t)$:

El potencial que se considera es de la forma dada en la ecuación (34).

$$\hat{V}(t) = \hat{V} \sin(\omega t) \quad (34)$$

$$V_{m,n} = \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} \quad (35)$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{m,n} + \omega)t}}{\omega_{m,n} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{m,n} - \omega)t}}{\omega_{m,n} - \omega} \right|^2 \quad (36)$$

$$\frac{1 - e^{i(\omega_{m,n} + \omega)t}}{\omega_{m,n} + \omega} \quad \text{Termino de Anti - Resonancia} \quad (37)$$

$$\frac{1 - e^{i(\omega_{m,n} - \omega)t}}{\omega_{m,n} - \omega} \quad \text{Termino de Resonancia} \quad (38)$$

El término dado por (37) es el de anti-resonancia, si $\omega_{m,n} > 0$ hay emisión. El término dado por (38) es el de anti-resonancia, si $\omega_{m,n} > 0$ hay absorción.

2. Perturbación Periodica Tipo $\cos(\omega t)$:

Es casi identico al caso anterior, solo cambia un signo.

$$\hat{V}(t) = \hat{V} \cos(\omega t) \quad (39)$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{m,n} + \omega)t}}{\omega_{m,n} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{m,n} - \omega)t}}{\omega_{m,n} - \omega} \right|^2 \quad (40)$$

3. Perturbación Periodica Tipo Heaviside (Función Escalón) $H(t)$:

$$\hat{V}(t) = \hat{V} H(t) \quad (41)$$

Se define la función $F(t, \omega_{m,n})$.

$$F(t, \omega_{m,n}) = \left(\frac{\sin(\omega_{m,n}t/2)}{\omega_{m,n}t/2} \right)^2 \quad (42)$$

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega_{m,n}) \quad (43)$$

Límites de validez para el tiempo a primer orden (λ^1):

Se tiene la siguiente relación para dar un rango de validez (que no garantiza que funcione en el rango, solo que por fuera de el definitivamente no funciona).

$$\frac{1}{\omega_{m,n}} \leq t \leq \frac{\hbar}{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|} \quad (44)$$

IV Aplicación: Interacción Radiación - Materia

Teoría semi-clásica: Se tratara la luz como una onda clásica con un vector de onda \vec{k} . Para este ejemplo se trabajara con un campo electromagnetico dado por las ecuaciones (45) y (46)

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{E} \cos(ky - wt) \hat{k} \quad (45)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mathcal{B} \cos(ky - wt) \hat{i} \quad (46)$$

Un potencial vectorial y escalar que sirven para describir estos campos estan dados por (47) y (48)

$$V(\vec{r}, t) = 0 \quad (47)$$

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \left(A_0 e^{i(ky - wt)} + A_0^* e^{-i(ky - wt)} \right) \hat{k} \quad (48)$$

El hamiltoniano que se considera es dado por (49). El hamiltoniano conocido es \hat{H}_0 dado por (50) y la perturbación por $\hat{W}(t)$ dada por (51).

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\vec{P}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right)^2 + \hat{V}(\vec{r}) - \frac{q}{m_e} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}(\hat{\vec{r}}, t) \quad (49)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m_e} \hat{\vec{P}}^2 + \hat{V}(\vec{r}) \quad (50)$$

$$\hat{W}(t) = -\frac{q}{m_e} \hat{\vec{P}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) - \frac{q}{m_e} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}(\hat{\vec{r}}, t) + \frac{q^2}{2m_e} \left[\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right]^2 \quad (51)$$

Nota: \vec{A} y \vec{B} se convierten en operadores ya que son evaluados en la posición del electrón que es un operador.

Ahora se va a estimar el orden de magnitud de cada sumando de la perturbación.

$$\hat{W}_I(t) = -\frac{q}{m_e} \hat{\vec{P}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \quad (52)$$

$$\hat{W}_{II}(t) = -\frac{q}{m_e} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}(\hat{\vec{r}}, t) \quad (53)$$

$$\hat{W}_{III}(t) = \frac{q^2}{2m_e} \left[\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right]^2 \quad (54)$$

El término $\hat{W}_{III}(t)$ va proporcional a la intensidad por lo que se puede despreciar a bajas intensidades. Comparando los términos $\hat{W}_I(t)$ y $\hat{W}_{II}(t)$ se observa que $|\hat{W}_{II}(t)| \ll |\hat{W}_I(t)|$.

$$\frac{|\hat{W}_{II}|}{|\hat{W}_I|} \sim \frac{q\hbar k A_0 / m_e}{qp A_0 / m_e} = \frac{\hbar k}{p} \simeq \frac{a_0}{\lambda} \sim \frac{0.5}{5000} \ll 1 \quad (55)$$

Donde se uso a_0 , el radio de bohr y λ una longitud del orden de luz visible. Por estas consideraciones es razonable ignorar \hat{W}_{II} y mirar primero como se comporta bajo una perturbación de \hat{W}_I .

$$\hat{W}_I(t) = \frac{q}{m_e} \hat{P}_z \left[A_0 e^{i(k\hat{y} - wt)} + A_0^* e^{-i(k\hat{y} - wt)} \right] \quad (56)$$

Se hace una expansión de $e^{\pm i k \hat{y}}$.

$$e^{\pm i k y} = 1 \pm i k \hat{y} - \frac{1}{2} k^2 \hat{y}^2 + \dots \quad (57)$$

$$|k \hat{y}| \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (58)$$

$$e^{\pm i k y} \approx 1 \quad (59)$$

Se observa que la perturbación toma la forma dada por (60). Esta aproximación es conocida como **APPROXIMACIÓN DIPOLAR ELÉCTRICA**.

$$\widehat{W}_I(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m_e w} \hat{P}_z \sin \omega t \quad (60)$$