Zlaté pravidlo

Časový poruchový počet

Diracova variace konstant

Zde přistoupíme k výkladu nejdůležitější praktické metody kvantové teorie, časového poruchového počtu. Existují i některé neporuchové metody pro řešení nestacionární úlohy QM o nichž se lze dočíst např. v [1]. Tyto metody jsou ale vhodné spíše v jednotlivých případech, které jsou v nějakém smyslu jednoduché. Naproti tomu poruchová teorie má univerzální charakter. Poruchový popis také v mnoha případech vystihuje fyzikální podstatu zkoumaných otázek, přičemž nestacionární poruchová metoda má širší obor platnosti než stacionární. Jednak si neklade podmínku konstantních poruch, jednak i pro ty je použitelná za mnohem volnějších předpokladů a často dovoluje interpretaci formálních výrazů stacionární poruchové řady v složitých situacích.

Celý hamiltonián $\hat{H}(t)$, který nyní může záviset dosti libovolně na čase, rozdělíme na neporušenou část $\hat{H}_0$ v čase konstantní a a poruchu $\hat{U}(t)$. Časová Schrödingerova rovnice (SR) pak zní

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle=(\hat{H}_0+\hat{U}(t))|\psi\rangle \quad , \quad |\psi(t_0)\rangle=|\psi_0\rangle \, . \tag{1}$$

Její řešení budeme porovnávat s neporušenou úlohou

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi^{(0)}\rangle=(\hat{H}_0+\hat{U}(t))|\psi^{(0)}\rangle \quad , \quad |\psi^{(0)}(t_0)\rangle=|\psi_0\rangle \tag{2}$$

při stejné počáteční podmínce. Tato formulace ve Schrödingerově obrazu nepracuje s celým evolučním operátorem a dovoluje aplikovat poruchový rozvoj i v případech, že je vhodný jen pro některé počáteční stavy. Neporušenou úlohu (2) umíme řešit přímo - v $\hat{H}_0$ - reprezentaci (spektrální rozklad)

$$\hat{H}_0=\sum_\lambda|\lambda\rangle E_\lambda\langle\lambda| \quad , \quad |\psi_0\rangle=\sum_\lambda|\lambda\rangle\langle\lambda|\psi_0\rangle \tag{3}$$

$$|\psi^{(0)}(t)\rangle=\sum_\lambda c_{0\lambda}e^{-\frac{i}{\hbar}E_\lambda(t-t_0)}|\lambda\rangle \tag{4}$$

Pro řešení (1) se pak nabízí použít „Diracovy variace konstant“. Položíme

$$|\psi(t)\rangle=\sum_\lambda c_\lambda e^{-\frac{i}{\hbar}E_\lambda(t-t_0)}|\lambda\rangle \, . \tag{5}$$

Koeficienty rozvoje c_λ nebudou nyní konstantní v čase, avšak lze očekávat, že při slabé poruše se budou od konstant $c_{0\lambda}$ odchylovat jen zvolna a nepříliš. Vložením rozvoje (5) do rovnice (1) dostaneme soustavu lineárních diferenciálních rovnic pro proměnné c_λ, která je ekvivalentní se SR:

$$i\hbar\partial_t c_\lambda(t)=\sum_\mu e^{i\omega_{\lambda\mu}(t-t_0)}U_{\lambda\mu}(t)c_\mu(t) \quad , \quad c_\mu(t_0)=c_{0\mu}\, . \tag{6}$$

Zde $U_{\lambda\mu}=\langle\lambda|\hat{U}|\mu\rangle$ a $\omega_{\lambda\mu}=\frac{E_\lambda-E_\mu}{h}$ jsou maticové elementy poruchy a Bohrovy frekvence.

Exaktní řešení této, obvykle nekonečné, soustavy simultánních diferenciálních rovnic zpravidla není možné. Lze však použít metod přibližných, jak jsou známy z numerické analýzy. Jedna možnost je aproximovat (6) soustavou konečnou a derivace podle času nahradit diferencemi. Vzniklou soustavu diferenčních rovnic pak lze řešit přímo, krok za krokem. To v nejjednodušším přiblížení odpovídá Eulerově metodě. Ve fyzice používané označení je „metoda pohybových rovnic".

Druhá možnost, časový poruchový počet, řeší (6) iterativně, avšak pro celý zkoumaný časový úsek najednou. Formální integrací podle času nahradíme (6) soustavou Volterrových integrálních rovnic, které zachycují explicite i počáteční podmínku:

$$c_\lambda(t)=c_{0\lambda}-\frac{i}{h}\sum_\mu\int_{t_0}^{t}e^{i\omega_{\lambda\mu}(\bar{t}-t_0)}U_{\lambda\mu}(\bar{t})c_\mu(\bar{t})\ d\bar{t}\ . \tag{7}$$

Zvolíme výchozí iteraci: $c_\lambda^{(0)}(t)=c_{0\lambda}$ a další iterace dostaneme rekurentním předpisem

$$c_\lambda^{(p+1)}(t)=c_{0\lambda}-\frac{i}{h}\sum_\mu\int_{t_0}^{t}e^{i\omega_{\lambda\mu}(\bar{t}-t_0)}U_{\lambda\mu}(\bar{t})c_\mu^{(p)}(\bar{t})\ d\bar{t}\ . \tag{8}$$

Kvantové přechody v přiblížení prvního řádu

V tomto a dalších odstavcích se budeme zabývat pravděpodobností přechodu mez dvěma kvantovými stavy. Zvolíme speciální počáteční podmínku

$$|\psi(t_0)\rangle=|\alpha\rangle \quad \leftrightarrow \quad c_{0\lambda}=\delta_{\lambda\alpha}\ . \tag{9}$$

Na počátku je tedy systém v jednom z vlastních stavů $\hat{H}_0$ a veličiny

$$P_{\alpha\to\beta}(t)=|c_\beta(t)|^2 \tag{10}$$

udávají pravděpodobnost, že měřením $\hat{H}_0$ v čase t bude systém nalezen ve vlastním stavu $|\beta\rangle$; $P_{\alpha\to\beta}(t)$ tak představuje pravděpodobnost přechodu $\alpha\to\beta$, jak plyne z (5). Zde máme jednu velmi názornou fyzikální interpretaci koeficientů $c_\lambda(t)$: jsou to amplitudy pravděpodobnosti přechodu $\alpha\to\lambda$.

Předpokládejme, že v čase t je poruchová metoda použitelná, tj. pro $t'<t$ je stále $|c_\alpha(t')|\simeq 1$. Pak jedinou iterací (7) dostáváme základní formuli

$$c_\beta^{(1)}(t)=c_{0\lambda}-\frac{i}{h}\int_{t_0}^{t}e^{i\omega_{\beta\alpha}(\bar{t}-t_0)}U_{\beta\alpha}(\bar{t})\ d\bar{t} \quad , \quad \beta\neq\alpha\ . \tag{11}$$

Povšimněme si především univerzálnosti této formule. Platí pro každý průběh $\hat{U}(t)$, každý pozorovací interval (t_0,t) a nezávisle na charakteru spektra $\hat{H}_0$ (tj. ať je diskrétní nebo spojité – zde popisované jako kvazispojité). Amplituda přechodu je dána složkou při $\omega=\omega_{\alpha\beta}$ ve Fourierově rozkladu funkce $U_{\beta\alpha}(\bar{t})$ modulované (násobené) charakteristickou funkcí intervalu (t_0, t) :

$$c_\beta^{(1)}(t) = -\frac{i}{h} e^{-i\omega_{\beta\alpha} t_0} \int_{t_0}^{t} e^{i\omega_{\beta\alpha}\bar{t}}\, U_{\beta\alpha}(\bar{t})\, \vartheta(t-\bar{t})\, \vartheta(t-t_0)\ d\bar{t}\ . \tag{12}$$

Nyní nezbývá, než zvolit určitý průběh poruchy $\hat{U}$ v čase. Běžné případy, s nimiž se setkáme v literatuře jsou: modulovaná porucha nezávislá na čase,

$$\hat{U}(t) = g\hat{V}\mathscr{F}(t) \tag{13a}$$

a modulovaná harmonická porucha

$$\hat{U}(t) = g\left(\hat{W} e^{i\omega t} + \hat{W}^{+} e^{-i\omega t}\right)\mathscr{F}(t)\ . \tag{13b}$$

Zde g je vazbová konstanta, $\hat{V}$, $\hat{W}$ operátory nezávislé na čase a $\mathscr{F}(t)$ je číselná obálková funkce.

Tabulka 1: Důležité příklady obálkových funkcí

porucha	příklad $\mathscr{F}(t)$	pozorovací interval	typická situace
nemodulovaná	1	(t_0, t_M)	modulace intervalem pozorování
přechodná	e^{-t^2/u^2}	$t_0 \ll -u, t_M \gg u$	srážky, pulsní excitace
narůstající	$e^{\delta t}$	$t_0 \to -\infty, t_M = 0$	adiabatické zapnutí $\hat{U}$

Přechody 1. řádu pod vlivem konstantní poruchy. Fermiho zlaté pravidlo.

Položíme-li v (11) $\hat{U}(t) = g\hat{V}$ integrace dává

$$c_\beta^{(1)}(T) = g\frac{V_{\beta\alpha}}{E_\alpha - E_\beta}\left(e^{i\omega_{\beta\alpha}T} - 1\right) = g\, V_{\beta\alpha} \frac{\sin\left(\dfrac{\omega_{\alpha\beta}T}{2}\right)}{\dfrac{E_\alpha - E_\beta}{2}} e^{i\omega_{\beta\alpha}\frac{T}{2}} \quad , \quad T = t_M - t_0\ , \beta \neq \alpha\ . \tag{14}$$

První faktor známe z nečasového poruchového počtu, druhý faktor má modul oscilující mezi 0 a 2. Pro použitelnost poruchové metody je nutné, aby $\left|c_\beta^{(1)}\right| \ll 1$, tedy dostáváme známou nutnou podmínku $g\left|V_{\beta\alpha}\right| \ll \left|E_\alpha - E_\beta\right|$. Pravděpodobnost přechodu je

$$P_{\alpha\to\beta}^{(1)}(T) = g^2 \left|\frac{V_{\beta\alpha}}{E_\alpha - E_\beta}\right|^2 4\sin^2\left(\omega_{\beta\alpha}\frac{T}{2}\right)\ . \tag{15}$$

Tato funkce osciluje s periodou $2\pi/\omega_{\beta\alpha}$, pravděpodobnost přechodu při $E_\alpha \neq E_\beta$ tedy s časem nenarůstá a k trvalému přechodu do stavu β nedojde.

Náš výraz pro $P^{(1)}_{\alpha\to\beta}$ je konečný i pro $E_\alpha=E_\beta$ a dává

$$P^{(1)}_{\alpha\to\beta}(T)=\frac{g^2|V_{\beta\alpha}|^2T^2}{h^2} \quad , \quad E_\alpha=E_\beta\,. \tag{15'}$$

Kdyby se jednalo o dvě degenerované hladiny diskrétního spektra, nemohli bychom být spokojeni. Jednak pravděpodobnost přechodu narůstá s časem kvadraticky, jednak aproximace pochopitelně začíná selhávat pro časy $T\simeq h/g|V_{\beta\alpha}|$.

Jiná situace však nastává, je-li výchozí stav $|\alpha\rangle$ (pro jednoduchost z diskrétního spektra $\hat{H}_0$) překryt intervalem stavů $|\beta\rangle$ ze spojitého spektra. Individuální pravděpodobnosti přechodu jsou pak infinitesimální a je to jejich součet, který nás zajímá, a který udává celkovou pravděpodobnost úniku ze stavu α do kontinua (β):

$$\begin{aligned} P^{(1)}_{\alpha\to}&=\sum_\beta P^{(1)}_{\alpha\to\beta}=g^2\sum_\beta\left|\frac{V_{\beta\alpha}}{E_\alpha-E_\beta}\right|^2 4\sin^2\left(\omega_{\beta\alpha}\frac{T}{2}\right)= \\ &=g^2\frac{2\pi T}{h}\int\frac{\sin^2(\omega T/2)}{(2\pi/T)(\omega T/2)^2}\sum_\beta|V_{\beta\alpha}|^2\delta(h\omega-(E_\alpha-E_\beta))\;d\omega \end{aligned} \quad . \tag{16}$$

Provedená úprava je až doposud identická. Pravděpodobnost přechodu do kontinua je dána integrálem, ve kterém suma představuje „hustotu pravděpodobnosti přechodu“. Ta je násobena integrálním jádrem, v němž T hraje roli parametru. Pro $T\to\infty$ se toto jádro stává δ-funkcí. Přesněji řečeno: jestliže sumu můžeme považovat za lineární funkci ω na intervalu $(E_\alpha-\varepsilon, E_\alpha+\varepsilon)$, pak pro $T\geq 2\pi h/\varepsilon$ působí jádro prakticky jako $\delta(\omega)$ a

$$P^{(1)}_{\alpha\to}=T\,g^2\frac{2\pi}{h}\sum_\beta|V_{\beta\alpha}|^2\delta(E_\alpha-E_\beta)=T\,g^2\frac{2\pi}{h}|\tilde{V}|^2\rho(E_\alpha)\,, \tag{17}$$

kde

$$\rho(E)=\sum_\beta\delta(E-E_\beta) \quad \text{a} \quad |\tilde{V}|^2=\frac{\sum_\beta|V_{\beta\alpha}|^2\delta(E_\alpha-E_\beta)}{\rho(E_\alpha)}\,.$$

Posledními vztahy byla zavedena obyčejná hustota koncových stavů ρ , tj. počet koncových stavů β na jednotkový interval energie, a střední maticový element přechodu $\tilde{V}$, jehož kvadrát je váženým průměrem kvadrátů maticových elementů pro koncové stavy s energií rovnou E_α .

Tímto jsme dospěli k ***Fermiho zlatému pravidlu***: při přechodech do kontinua je celková pravděpodobnost přechodu úměrná času. Pravděpodobnost přechodu za jednotku času je

$$w^{(1)}_{\alpha\to}=\frac{2\pi}{h}g^2|\tilde{V}|^2\rho(E_\alpha)\,. \tag{18}$$

Toto pravidlo platí v časovém rozmezí

$$2\pi h/\varepsilon\leq T\ll 1/w^{(1)}_{\alpha\to}\,. \tag{19}$$

První z těchto podmínek již známe. Druhá znamená prostě, že $P^{(1)}_{\alpha\to} \ll 1$. Tyto podmínky musejí bát splněny. Je zajímavé, že obě závisejí na hustotě pravděpodobnosti přechodu. Tato závislost má však rozličný charakter: omezení zdola závisí pouze na analytické struktuře (plavnosti) této funkce, kdežto omezení shora je kvantitativní. Existuje-li vůbec konečný interval plavnosti ε, pak zmenšováním vazbové konstanty lze $w^{(1)}_{\alpha\to}$ natolik zmenšit, aby vznikl časový interval, v němž Fermiho pravidlo platí.

Celkovou pravděpodobnost přechodu (17) můžeme formálně přepsat jako

$$P^{(1)}_{\alpha\to}(T)=T\sum_{\beta} w^{(1)}_{\alpha\to\beta} , \tag{17a}$$

kde

$$w^{(1)}_{\alpha\to\beta}=\frac{2\pi}{h}|g V_{\beta\alpha}|^2\,\delta(E_\alpha-E_\beta) . \tag{18a}$$

Poslední výraz může být formálně považován za alternativní podobu „zlatého pravidla“, s tím, že reálného fyzikálního významu nabývá až celková pravděpodobnost (17) resp. (18) získaná sečtením (integrací) (18a). Kromě toho je ovšem platnost výsledku omezena nerovnostmi (19) tak, jak bylo výše diskutováno.

Harmonická porucha v 1. řádu. Tvar linie.

Nyní budeme vyšetřovat pravděpodobnosti přechodu pod vlivem poruchy periodické, tj. tvaru (13b), avšak bez modulace. Právě v této podobě viděli problém kvantových přeskoků klasici kvantové teorie a my se v závěru odstavce k jeho smyslu vrátíme. Poruchu zvolíme v nejjednodušší podobě

$$\hat{U}(t)=g\left(\hat{W}e^{i\omega t}+\hat{W}^{+}e^{-i\omega t}\right)=g\hat{V}\cos(\omega t) \quad , \quad \hat{V}=2\hat{W} \text{ při } \hat{W}=\hat{W}^{+} \tag{19}$$

V čase $t=t_0$ nechť je systém ve vlastním stavu $|\alpha\rangle$, takže dle (11)

$$c^{(1)}_{\beta}=g W_{\beta\alpha}\left[\frac{\left(e^{i(\omega_{\beta\alpha}+\omega)T}-1\right)e^{i\omega t_0}}{E_\alpha-E_\beta-h\omega}+\frac{\left(e^{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega)T}-1\right)e^{i\omega t_0}}{E_\alpha-E_\beta+h\omega}\right], \tag{20}$$

kde $T=t-t_0$, $W_{\beta\alpha}=\langle\beta|W|\alpha\rangle$. Porovnáním s (14) vidíme, že při $\omega\to 0$ oba výrazy splývají. Nové vlastnosti u harmonické poruchy souvisejí především s dvěma rezonančními jmenovateli. Chápeme-li ω jako kladnou frekvenci, pak členy v (20) mají tuto interpretaci:

První člen: rezonance u $E_\beta=E_\alpha-h\omega<E_\alpha$ (stimulovaná) emise.

Druhý člen: rezonance u $E_\beta=E_\alpha+h\omega>E_\alpha$ absorpce.

Tato terminologie je odvozena z chápání poruchy U jako semiklasického popisu interakce systému s polem kvant (fotonů, fononů, …) o energii $h\omega$. Daleko od rezonance jsou oba členy srovnatelné a musejí být uvažovány zároveň, a to i se započtením počátečních fází $e^{\pm\omega t_0}$.

Nyní se zaměříme na problém kvantových přeskoků. V tomto případě bude z obou členů v (20) poze jeden efektivní, a to ten, jehož energetický jmenovatel se bude blížit rezonanci. Uvažujme na-příklad absorpci; se zanedbáním emisního členu dostáváme pravděpodobnost přechodu

$$P^{(1)}_{\alpha\to\beta}(t,t_0)=g^2\frac{|W_{\beta\alpha}|^2}{(E_\alpha-E_\beta+h\,\omega)^2}4\sin^2\left(\frac{(\omega_{\beta\alpha}-\omega)T}{2}\right) \tag{21}$$

v přesné analogii k (15) pro poruchu konstantní (dle (19) je $\hat{V}_{\beta\alpha}=2\,\hat{W}_{\beta\alpha}$). Třebaže jsme t_0 zavedli jako explicitní argument, počáteční fáze nyní nemá vliv.

V případě přeskoků z diskrétní hladiny α do kontinua koncových stavů β, lze z (20) dospět ke ***zlatému pravidlu*** pro pravděpodobnost přechodu doslovným opakováním postupu, který nás dovedl od (15) k (18). Výsledkem je

$$w^{(1)}_{\alpha\to}=g^2\frac{2\pi}{h}|\tilde{W}|^2\rho(E_\alpha+h\,\omega)\ , \tag{22}$$

kde $\tilde{W}$ je opět střední element přechodu, ρ hustota koncových stavů a $w^{(1)}_{\alpha\to}$ je nyní pravděpodobnost absorpčního přechodu za jednotku času pod vlivem harmonické poruchy o frekvenci ω .

Naše poruchová analýza vede k rezonančním podmínkám, které zavedl již Bohr ve staré kvantové teorii. Tyto podmínky vystupují ve dvojím smyslu: $\omega_{\beta\alpha}$ jednak určují periodu oscilací ve (20), jednak jim odpovídají úzké rezonanční linie pro kvantové přeskoky. Pro poruchu, která není slabá, přestává obojí platit.

Problém čárových spekter, které mají odpovídat přechodům mezi diskrétními stavy, jsme však stále ještě nevyřešili. Úplnější řešení čárových spekter a zejména tvaru spektrálních čar vyžaduje zachytit také vliv měřící soustavy. Toto ale spadá spíše pod otázky o interakci elektromagnetického pole s látkou a o (stimulované) emisi a absorpci. Na tomto místě nám postačí omezit se na principiální úvahu: jaký význam mají t a t_0? Doba pozorování nemá s těmito okamžiky nic společného; zpravidla je neporovnatelně větší a po celé její trvání působí např. svazek záření z monochromátoru. Náš systém se však po celou dobu měření nevyvíjí koherentně podle Schrödingerovy rovnice, protože je atakován nevyhnutelnými náhodnými účinky relaxačních procesů. Pod jejich vlivem je koherentní evoluce vždy znova přerušována (okamžik t_0 - příprava počáteční podmínky), aby se obnovila a pokračovala, dokud nedojde k další „srážce“ (okamžik t). Rozdíl $t-t_0$ tak určuje dobu koherentní evoluce T . Představme si jednoduchý relaxační děj, charakterizovaný relaxačním časem τ . Pak pravděpodobnost, že systém přeruší koherentní evoluci v intervalu $\langle T\,,T+dT\rangle$ je charakterizována exponenciálním rozdělením

$$P(T)\,dT=\tau^{-1}e^{\frac{-T}{\tau}}dT\ . \tag{23}$$

Nyní můžeme provést středování (21) podle rozdělení P a určit střední pravděpodobnost přechodu za jednotku času jako

$$w^{(1)}_{\alpha\to\beta}=\frac{\int P^{(1)}_{\alpha\to\beta}(T)P(T)\,dT}{\int T\,P(T)\,dT}=\frac{2\pi}{h}g^2|W_{\beta\alpha}|^2\frac{\frac{\pi^{-1}h}{\tau}}{(E_\beta-E_\alpha-h\,\omega)^2+\left(\frac{h}{\tau}\right)^2}\ . \tag{24}$$

Tím jsme dospěli ke zlatému pravidlu novým, fyzikálně obsažnějším způsobem. Při $\tau\to\infty$ přechází (24) v

$$w^{(1)}_{\alpha\to\beta} = \frac{2\pi}{h} g^2 |W_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha - h\omega) \; . \tag{25}$$

To je formální zápis ***zlatého pravidla***, jak se používá při přechodech do kontinua: integrací přes koncové stavy obdržíme opět (22). Pochopitelně obdobnou integrací (24), dostáváme v podstatě rovněž (22), eventuálně s jistým „rozmytím“. Naše současné odvození je stejně platné jak v diskrétním, tak i ve spojitém spektru; v kontinuu ovšem bylo možno úvahy o srážkách obejít.

Vztah (24) popisuje analyticky Lorentzovu spektrální linii a souvisí s modelem jediné relaxační doby pro srážkový mechanismus podmiňující relaxaci. Získaný výsledek je sice povzbudivý, ne však natolik, abychom např. model relaxace zpřesňovali: zatím je cizorodým prvkem v systematické teorii a musíme se spíše ptát po jeho zdůvodnění a začlenění.

Zapnutí konstantní poruchy. Vztah časové a nečasové poruchové teorie.

Nyní přistoupíme k velmi důležitému případu nestacionární poruchy, kdy $t_0 \to -\infty$ a porucha je postupně zapínána, a to exponenciálním způsobem

$$\hat{U}(t) = g e^{\delta t} \hat{V} \quad , \quad t < 0 \; . \tag{26}$$

Při $t = 0$ dosáhne tedy $\hat{U}(t)$ své jmenovité hodnoty $g\hat{V}$, na níž může při $t > 0$ např. setrvat. Ptáme se, v jakém stavu se systém bude nacházet při $t = 0$, jestliže $|\psi(t_0 \to -\infty)\rangle = |\alpha\rangle$. Tato nová formulace je důležitá tím, že si klade otázku, jak systém reaguje na vznik vnějšího pole, s nímž interaguje. Parametr δ definuje charakteristický čas $T_\delta = 1/\delta$ úlohy: pro $\delta \to 0+$ je proces zapnutí pole pomalý – tzv. *adiabatické zapnutí*; naopak při $\delta \to \infty$ je pole prakticky zapnuto v čase $t = 0$, tzv. *náhlé zapnutí*. Pokud jsou splněny podmínky poruchového počtu, můžeme úlohu řešit v nejnižším řádu jednotným způsobem pro všechny hodnoty $\delta \in (0, \infty)$. Formule (11) dovoluje explicitní integraci s výsledkem

$$c^{(1)}_\beta(t, t_0) = \frac{g V_{\beta\alpha} e^{\delta t}}{E_\alpha - E_\beta + i h \delta} \left(e^{i\omega_{\beta\alpha}(t - t_0)} - e^{-\delta(t - t_0)} \right) \quad , \quad t < 0 \; . \tag{27}$$

Porovnejme opět s nejjednodušší formulí (14): Maticový element poruchy je nyní exponenciálně zapínán, v energetickém jmenovateli se objevil imaginární člen $i h \delta$. Přítomnost imaginárního členu s kladným δ je charakteristická pro zapínání poruchy, resp. pro retardované veličiny a budeme se s ní neustále setkávat. Časová modulace v závorce je rovněž změněna. Fáze v prvním členu sice pro $t_0 \to -\infty$ nabývá nekonečných hodnot, současně však druhý člen vymizí a proto se celý modulační faktor ve výrazu pro pravděpodobnost přechodu vůbec neuplatní. Tento obrat – získání „regularizovaných“ výrazů po eliminaci nekonečné fáze – je pro exponenciálně zapínanou poruchu charakteristický ve všech řádech poruchového počtu.

Při hledání limity $t_0 \to -\infty$ můžeme výhodně zavést veličiny bez fázových faktorů:

$$\tilde{c}^{(1)}_\beta(t) = \frac{g V_{\beta\alpha} e^{\delta t}}{E_\alpha - E_\beta + i h \delta} \quad , \quad t < 0 \; , \tag{28}$$

takže

$$P^{(1)}_{\alpha\to\beta}=\left|\tilde{c}^{(1)}_{\beta}(t)\right|^2=\frac{g^2|V_{\beta\alpha}|^2 e^{2\delta t}}{(E_\alpha-E_\beta)^2+(h\,\delta)^2}\;. \qquad (29)$$

Všimněme si nejprve hamiltoniánu $\hat{H}_0$ s diskrétním spektrem. Amplitudy přechodu $\tilde{c}_\beta$ připomínají koeficienty koeficienty v rozvoji vlnové funkce v 1. řádu stacionárního poruchového počtu a pro $\delta\to 0+$ máme

$$\tilde{c}^{(1)}_{\beta}(t=0)=\frac{g\,V_{\beta\alpha}}{E_\alpha-E_\beta} \qquad (30)$$

přesně ve shodě se stacionárním poruchovým počtem. Totéž platí i pro $t<0$, kdy faktor $i\,h\,\delta\to 0$ můžeme ve jmenovateli vynechat a v čitateli stojí element $g\,V_{\beta\alpha}e^{\delta t}$ okamžitého poruchového hamiltoniánu $\hat{U}(t)$ v čase t. V tomto případě je tedy stav $|\psi(t)\rangle$ v každém okamžiku t vlastním stavem okamžitého hamiltoniánu a postupně se vyvíjí od stavu $|\alpha\rangle$ k $|\psi(0)\rangle$. To je speciální případ tzv. *adiabatického teorému,* který popisuje systémy při velmi pomalých změnách hamiltoniánu. Kritériem pomalosti je tu podmínka

$$\frac{h\,\delta}{|E_\alpha-E_\beta|}\ll 1 \quad ,\ \text{resp.}\quad \left|\frac{\frac{1}{U_{\beta\alpha}}\frac{d}{dt}U_{\beta\alpha}}{\omega_{\beta\alpha}}\right|\ll 1\;. \qquad (31)$$

Tyto formálně rovnocenné nerovnosti můžeme slovně formulovat buď tak, že neurčitost hladin $h\,\delta$ musí být menší než jejich vzdálenosti, nebo tak, že relativní změna hamiltoniánu za Bohrovu periodu musí být malá. Při konečných δ dostáváme spojitou řadu mezipřípadů, až při $\delta\to\infty$ máme

$$\tilde{c}^{(1)}_{\beta}(t=0)\to 0 \quad ,\quad \delta\to\infty\;. \qquad (32)$$

To je případ tzv. náhlého zapnutí poruchy, kdy systém až do okamžiku $t=0$ setrvával ve stavu α. Pro δ velká, ale konečná, dostáváme tzv. *přiblížení náhlých změn:*

$$\tilde{c}^{(1)}_{\beta}(t=0)\approx-\frac{i}{h}g\,V_{\beta\alpha}\tau_\delta \quad ,\quad \tau_\delta=\frac{1}{\delta}\,, \qquad (33)$$

kde jsme použili obrácené podmínky než je (31)

$$\frac{h\,\delta}{|E_\alpha-E_\beta|}\gg 1\;. \qquad (34)$$

Význam (29) pro přechody ve spojitém spektru je opět poněkud odlišný. Jako dříve, uvažujme kontinuum stavů β, které jsou se stavem α překryty. Pravděpodobnost přechodu za jednotku času závisí sice na okamžiku t, zvolíme-li však τ_δ dosti dlouhé a t tak, aby $-\tau_\delta\ll t<0$,máme

$$w^{(1)}_{\alpha\to\beta}(t)=\frac{d}{dt}P^{(1)}_{\alpha\to\beta}(t=0)=\frac{2\pi}{h}g^2|V_{\beta\alpha}|^2\frac{h\,\delta/\pi}{(E_\alpha-E_\beta)^2+(h\,\delta)^2}\,, \qquad (35)$$

což má tvar ***zlatého pravidla*** s lorentzovsky rozmytou δ-funkcí, jak tomu bylo v (24). Fyzikální původ je zde však jiný: šířka δ zde nesouvisí s relaxací, ale s regularizací účinkem poruchy, která byla postupně zapnuta za čas řádu τ_δ.

Adiabatické zapnutí harmonické poruchy. Kubova formule.

Nyní jsme schopni pohotově řešit jeden z důležitých úkolů kvantové teorie, a sice nalézt lineární odezvu systému na vnější poruchu. Formulace úlohy je následující:

a) Systém ve vnějším poli má hamiltonián

$$\hat{H}=\hat{H}_0+g\,\hat{X}\,e^{-i\omega t}\,e^{\delta t}=\hat{H}_0+\hat{U}(t)\,. \tag{36}$$

Proti předchozímu jednak přejmenováváme $\hat{W}$ na $\hat{X}$, jednak uvažujeme jedninou harmonickou složku poruchy (13b), takže $\hat{H}$ není hermitovský. To je přípustné, pokud budeme určovat nikoliv pravděpodobnosti přechodu (veličiny kvadratické), ale odezvu lineární.

b) Systém je popsán maticí hustoty $\rho(t)$, která splňuje Liouvillovu rovnici

$$i\,h\frac{d\,\hat{\rho}}{dt}=[\hat{H}\,,\hat{\rho}] \tag{37}$$

při stacionární počáteční podmínce $\rho(t_0\to-\infty)=\rho_0$

$$[\hat{H}_0\,,\hat{\rho}_0]=0\,. \tag{38}$$

Zobecňujeme tak dřívější počáteční podmínku (9) pro čistá stavy, protože ρ_0 musí mít dle (38) tvar

$$\hat{\rho}_0\sum_\lambda|\lambda\rangle\,\rho_{0\lambda}\,\langle\lambda|\,. \tag{39}$$

c) Výsledkem má být střední hodnota pozorovatelné veličiny Y

$$\langle\hat{Y}\rangle_t=Tr\,(\hat{\rho}(t)\,\hat{Y})=Tr\,(\hat{\rho}_0\,\hat{Y})+g\,\chi_{XY}\,(\omega+i\,\delta)\,e^{-i(\omega+\delta)t}\,. \tag{40}$$

Tento tvar očekáváme na základě lineární aproximace, při které systém může vykonávat jen vtištěné časové oscilace. Veličina χ_{XY} definovaná vztahem (40) je tzv. *zobecněná susceptibilita*, vyjadřující odezvu veličiny Y na poruchu X; skalární faktory intenzity (... g)a časového průběhu jsou extrahovány.

Podrobně analyzovaný a propočtený případ je uveden v otázce interakce elektromagnetického pole s látkou v kapitole o studiu semiklasické teorie optické susceptibility atomů.

Řešení úlohy provedeme elementární metodou. Nejprve zavedeme místo ρ odchylku

$$\hat{\rho}(t)-\hat{\rho}_0=O(g)\equiv\hat{\sigma}e^{(-i\,\omega+\delta)t}\,, \tag{41}$$

čímž Liouvillova rovnice (37) přejde na

$$i\,h\frac{d\,\hat{\sigma}}{dt}+(h\,\omega+i\,h\,\delta)\,\sigma=[\hat{H}_0,\,\hat{\sigma}]+g\,[X\,,\rho_0]+O(g^2)\,. \tag{42}$$

Tuto rovnici linearizujeme zanedbáním kvadratických členů. Předpokládejme nyní dále, že v této aproximaci je σ nezávislé na čase, takže v rovnici (42) položíme $\hat{\sigma}=0$ a řešíme ji přechodem k $\hat{H}_0$ -reprezentaci:

$$\sigma_{\lambda\mu}=g\,X_{\lambda\mu}\frac{-\rho_{0\,\lambda}+\rho_{0\,\mu}}{h\,\omega-E_\lambda+E_\mu+i\,h\,\delta}\ . \tag{43}$$

Tím je vlastně tato úloha vyřešena: nalezené řešení vyhovuje původní rovnici a počáteční podmínce a tedy je jednoznačně určeno.

Zbývá najít χ_{YX} . Snadno dostáváme, že

$$\chi_{YX}(\omega+i\,\delta)=\sum_\lambda\sum_\mu\frac{Y_{\mu\lambda}X_{\lambda\mu}}{h\,\omega-E_\lambda+E_\mu+i\,h\,\delta}(-\rho_{0\,\lambda}+\rho_{0\,\mu})\ . \tag{44}$$

Pomocí této jednoduché formule lze v principu stanovit libovolnou zobecněnou susceptibilitu; v praxi to je však často úloha obtížná. Podstatné však je, že jde o exaktní výraz zahrnující rovnovážný stav neporušeného systému, vnější pole i měřenou veličinu. Výraz (44) je přepisem tzv. Kubovy formule, která je základním vztahem teorie nerovnovážných procesů. Z odvození i z předchozí úlohy lze usoudit, že Kubova formule je fyzikálně rovnocenná zlatému pravidlu.

Kubova formule má několik velmi obecných vlastností. Uvedeme z nich dvě. Především χ_{YX} je analytickou funkcí frekvence v horní komplexní rovině. Tato vlastnost souvisí opět s kauzalitou; kladná imaginární část frekvence odpovídá exponenciálnímu zapnutí vnějšího pole, v limitě adiabaticky pomalého. Za druhé platí křížová relace

$$\chi_{YX}(\omega'+i\,\omega'')=\overset{*}{\chi}_{YX}(-\omega'+i\,\omega'')\ . \tag{45}$$

Křížová relace zaručuje, že odezva na hermitovské poruchy bude reálná.

Literatura

[1] J. Klíma, B. Velický: Kvantová mechanika II., SPN, Praha,1990