Глава 5

Приближени методи

5.2 Методи за решаване на нестационарното уравнение на Шрьодингер

Уравнение на Шрьодингер във времезависимо външно поле

Ако една квантова система взаимодейства с постоянно външно поле, то енергията ѝ не се изменя, т.е. тя остава в едно и също енергетично състояние. Ако обаче външното поле се променя във времето, например има формата на импулс, то енергията на системата се изменя и следователно системата прави квантови преходи между различните енергетични състояния. Такова взаимодействие се описва от пълното (нестационарно) уравнение на Шрьодингер,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(x,t)\rangle = \hat{H}(x,t)|\Psi(x,t)\rangle, \tag{5.1}$$

$$\hat{H}(x,t) = \hat{H}_0(x) + \hat{V}(x,t), \tag{5.2}$$

където $\hat{H}_0(x)$ описва системата в отсъствието на външно поле, а $V(x,t)$ е енергията на взаимодействие на системата с външното поле. За разлика от стационарната теория на пертурбациите тук целта е не намирането на корекциите към собствените енергии на хамилтониана, а намирането на вълновата функция и съответно вероятностите за преход между състоянията.

В постановката на задачата се предполага, че собствените функции $|\psi_n(x)\rangle$ на $\hat{H}_0(x)$ са известни,

$$\hat{H}_0(x)|\psi_n(x)\rangle = E_n|\psi_n(x)\rangle. \tag{5.3}$$

Тези вектори са ортонормирани, $\langle\psi_m(x)|\psi_n(x)\rangle = \delta_{mn}$, и образуват базис. Най-общото решение на времезависимото уравнение на Шрьодингер [в отсъствие на външно поле, $V(x,t)=0$] е

$$|\Psi_0(x,t)\rangle = \sum_n c_n e^{-i\omega_n t}\,|\psi_n(x)\rangle\,, \tag{5.4}$$

където $E_n = \hbar\omega_n$.

По аналогия с метода за вариране на константите в теорията на диференциалните уравнения [$c_n \longrightarrow C_n(t)$], търсим решението на пълното уравнение на Шрьодингер (5.1) във вида

$$|\Psi(x,t)\rangle = \sum_n C_n(t)e^{-i\omega_n t}|\psi_n(x)\rangle. \tag{5.5}$$

По този начин задачата за намирането на вълновата функция $|\Psi(x,t)\rangle$, която зависи от координатите и времето се трансформира в задача за намирането на коефициентите $C_n(t)$, които зависят само от времето, но които в общия случай са безкрайно много на брой.

Заместваме вълновата функция (5.5) в уравнението на Шрьодингер (5.1) и получаваме

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n C_n(t)e^{-i\omega_n t}|\psi_n(x)\rangle = \left[\hat{H}_0(x) + \hat{V}(x,t)\right]\sum_n C_n(t)e^{-i\omega_n t}|\psi_n(x)\rangle \tag{5.6}$$

Извършване диференцирането по времето, използваме непертурбираното уравнение на Шрьодингер (5.3) и намираме

$$i\hbar\sum_n e^{-i\omega_n t}\frac{d}{dt}C_n(t)|\psi_n(x)\rangle = \hat{V}(x,t)\sum_n e^{-i\omega_n t}C_n(t)|\psi_n(x)\rangle. \tag{5.7}$$

Умножаваме отляво с $\langle\psi_k(x)|$, използваме ортогоналността на базисните вектори и получаваме

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_k(t) = \sum_n e^{i\omega_{kn}t}V_{kn}(t)C_n(t), \tag{5.8}$$

където $V_{kn}(t) = \langle\psi_k(x)|\hat{V}(x,t)|\psi_n(x)\rangle$ и $\omega_{kn} = \omega_k - \omega_n$. Това е една система от обикновени диференциални уравнения за амплитудите на вероятност $C_k(t)$ по времето, която е еквивалентна на пълното уравнение на Шрьодингер (5.1), което е частно диференциално уравнение по времето и координатите. В общия случай тази система има безкраен брой уравнения и нейното решаване не е по-лесно от решаването на уравнението на Шрьодингер (5.1). Тази система обаче предоставя възможност за намирането на приблизителни решения.

Нестационарна теория на пертурбациите

Обща теория

Системата от диференциални уравнения (5.8) допуска пертурбативно решение в случая, когато матричните елементи на външното поле $V_{kn}(t)$ са малки в сравнение с разликите $|E_k - E_n|$ между собствените енергии на непертурбирания хамилтониан $\hat{H}_0(x)$. Нестационарната теория на пертурбациите се извършва итеративно. Най-напред полагаме

$$V_{kn}(t) = \lambda W_{kn}(t), \tag{5.9}$$

където $\lambda \ll 1$ е малък параметър, в ред по който развиваме търсените амплитуди:

$$C_n(t) = \sum_{m=0}^{\infty}\lambda^m C_n^{(m)}(t). \tag{5.10}$$

Очевидно, при $\lambda \to 0$ имаме $C_n(t) = C_n^{(0)}(t) = c_n$, където c_n са временезависимите коефициенти в решението (5.4) на непертурбираното уравнение на Шрьодингер.

Заместваме този ред в системата (5.8) и приравняваме коефициентите пред еднаквите степени на λ. Така получаваме

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_k^{(m)}(t) = \sum_n e^{i\omega_{kn}t}W_{kn}(t)C_n^{(m-1)}(t), \tag{5.11}$$

При $m = 1$ намираме

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)}(t) = \sum_n e^{i\omega_{kn} t} W_{kn}(t) c_n, \tag{5.12}$$

което представлява обикновено диференциално уравнение за $C_k^{(1)}(t)$ с разделени променливи. Интегрираме по времето в интервала от 0 до t и получаваме

$$i\hbar [C_k^{(1)}(t) - C_k^{(1)}(0)] = \sum_n c_n \int_0^t e^{i\omega_{kn} t'} W_{kn}(t') dt'. \tag{5.13}$$

Нека да приемем, че в началния момент $t = 0$ системата е била в състояние $|\psi_j\rangle$, т.е. $c_n = \delta_{jn}$; тогава $C_k^{(1)}(0) = 0$. За $k \neq j$ имаме

$$C_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{kj} t'} W_{kj}(t') dt'. \tag{5.14}$$

Вероятността за преход от състояние $|\psi_j\rangle$ в състояние $|\psi_k\rangle$ е

$$P_{j\to k} = |\lambda C_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{kj} t'} W_{kj}(t') dt' \right|^2. \tag{5.15}$$

Постоянна пертурбация

Първият важен пример за приложение на нестационарната теория на пертурбациите е за слабо постоянно външно поле, действащо в интервала $[0, T]$.

$$V_{kj}(t) = \begin{cases} V, & 0 \leqq t \leqq T, \\ 0, & t > T. \end{cases} \tag{5.16}$$

Формула (5.17) се пресмята точно:

$$P_{j\to k} = \frac{|V|^2}{\hbar^2 \omega_{kj}^2} \left[e^{i\omega_{kj} T} - 1 \right]^2 = \frac{4|V|^2}{\hbar^2 \omega_{kj}^2} \sin^2 \frac{\omega_{kj} T}{2}. \tag{5.17}$$

Понеже условието за приложимост на нестационарната теория на пертурбациите е енергията на външното поле да е малка в сравнение с разликите между непертурбираните собствени енергии на системата, т.е.

$$|V| \ll |\hbar \omega_{kj}|, \tag{5.18}$$

то вероятността за преход е малка,

$$P_{j\to k} \ll 1. \tag{5.19}$$

Оттук можем да пресметнем вероятността за единица време $P_{j\to k}/T$ в границата $T \to \infty$:

$$\overline{P}_{j\to k} = \lim_{T\to\infty} \frac{P_{j\to k}}{T} = \lim_{T\to\infty} \frac{4|V|^2}{\hbar^2 \omega_{kj}^2 T} \sin^2 \frac{\omega_{kj} T}{2} = \frac{\pi |V|^2}{\hbar^2} \delta(\omega_{kj}/2) = \frac{2\pi |V|^2}{\hbar^2} \delta(\omega_{kj}) \tag{5.20}$$

или

$$\overline{P}_{j\to k} = \frac{2\pi |V|^2}{\hbar} \delta(E_k - E_j), \tag{5.21}$$

където сме използвали следните свойства на делта-функцията на Дирак:

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2(at)}{a^2t}=\pi\delta(a),\qquad \delta(ax)=\frac{\delta(x)}{a}. \tag{5.22}$$

Формула (5.21) е валидна за преходи между дискретни състояния. Тя може да се модифицира за преходи към състояния в непрекъснатата част на спектъра (напр. йонизационния континуум), със замяната $\delta(E_k-E_j)\to\rho(E)$, където $\rho(E)$ е плътността на състоянията в континуума. Така намираме

$$\overline{P}_{j\to E}=\lim_{T\to\infty}\frac{P_{j\to E}}{T}=\frac{2\pi|V|^2}{\hbar}\rho(E), \tag{5.23}$$

Формули (5.21) и (5.23) са известни в литературата като *златно правило на Ферми.*

Осцилираща пертурбация

Вторият важен специален случай се отнася за хармонично осцилираща пертурбация с постоянна амплитуда V:

$$V_{jk}(t)=V\cos(\omega t). \tag{5.24}$$

Тогава вероятността за преход от състояние $|\psi_j\rangle$ в състояние $|\psi_k\rangle$ е

$$\begin{aligned}P_{j\to k}&=\frac{|V|^2}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{kj}t'}\cos(\omega t')dt'\right|^2=\frac{|V|^2}{4\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{kj}t'}(e^{i\omega t'}+e^{-i\omega t'})dt'\right|^2\\&=\frac{|V|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{e^{i(\omega_{kj}+\omega)t}-1}{\omega_{kj}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{kj}-\omega)t}-1}{\omega_{kj}-\omega}\right|^2.\end{aligned} \tag{5.25}$$

Нека сега да допуснем, че честотата на външното поле ω е приблизително равна на честотата на прехода между двете нива ω_{kj}, като приемем за определеност, че енергията E_k на състоянието $|\psi_k\rangle$ е по-голяма от енергията E_j на състоянието $|\psi_j\rangle$, което означава, че $\omega_{kj}>0$. С други думи, имаме

$$|\omega_{kj}-\omega|\ll\omega_{kj}+\omega, \tag{5.26}$$

условие, което е известно като *резонансно приближение.* Тогава първият член във формула (5.25) е много по-малък от втория и може да се пренебрегне — приближение, известно като *приближение на въртящата се вълна.* Така получаваме

$$P_{j\to k}=\frac{|V|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_{kj}-\omega)t/2]}{(\omega_{kj}-\omega)^2}. \tag{5.27}$$

Тази формула има същия вид като формулата за постоянна пертурбация (5.17). Процедирайки аналогично, намираме усреднената вероятност за преход за единица време $P_{j\to k}/t$ в границата $t\to\infty$:

$$\overline{P}_{j\to k}=\frac{\pi|V|^2}{2\hbar}\delta(E_k-E_j-\hbar\omega). \tag{5.28}$$

Квантова система с две състояния

Квантова система с две състояния: обща теория

Освен в границата на слабо външно поле, системата от уравнения (5.8) за амплитудите може да бъде решена точно в определени случаи, когато системата има *краен брой* състояния. От особена важност е най-простият случай, когато системата има две състояния $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$. Такава система е важна сама по себе си, защото тя формира квантов бит — *кюбит*, с помощта на който се изграждат *квантовите компютри*. Тя е важна и затова, защото квантови системи с повече състояния допускат аналитични решения само когато могат да се редуцират до система с две състояния.

Когато квантовата система има само две състояния, системата от уравнения (5.8) се редуцира до система от две уравнения,

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_1(t) = V_{11}(t)C_1(t) + e^{i\omega_{12}t}V_{12}(t)C_2(t), \tag{5.29а}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_2(t) = e^{i\omega_{21}t}V_{21}(t)C_1(t) + V_{22}(t)C_2(t). \tag{5.29б}$$

За определеност разглеждаме възбуждане на атом с две нива от външно електромагнитно поле (лазерен импулс) с електрично поле

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{n}E_0(t)\cos(\omega t), \tag{5.30}$$

където $E_0(t)$ е амплитудата на електричното поле, ω е честотата му, а единичният вектор $\mathbf{n}$ определя посоката (т.е. поляризацията) му. Състоянията на атомите имат определена четност $(-1)^l$, която се определя от орбиталното квантово число l. Енергията на взаимодействието на атома с електричното поле $\mathbf{E}(t)$ на външния импулс се дава от добре известната формула

$$V(t) = -\mathbf{d}.\mathbf{E}(t) = -(\mathbf{d}.\mathbf{n})E_0(t)\cos(\omega t), \tag{5.31}$$

където $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ е диполният момент на атома, а e е зарядът на електрона. Тук е важно да се отбележи, че поради четността на вълновите функции на атомните състояния, матричните елементи на диполния момент $\mathbf{d}$ (който очевидно е нечетна функция на разстоянието) между състояния с еднаква четност са нула! Това означава, че

$$V_{11}(t) = V_{22}(t) = 0, \tag{5.32}$$

понеже това са матрични елементи между едно и също състояние. Преходи между двете състояния може да има само ако $V_{12}(t) = V_{21}(t)^* \neq 0$; това условие изисква двете състояния $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ да имат *различна четност*.

Матричният елемент $V_{12}(t)$, който определя вероятността за преход между двете състояния, се дава от израза

$$V_{12}(t) = \langle\psi_1|V(t)|\psi_2\rangle = -\langle\psi_1|(\mathbf{d}.\mathbf{n})|\psi_2\rangle E_0(t)\cos(\omega t) = -d_{12}E_0(t)\cos(\omega t), \tag{5.33}$$

където $d_{12} = \langle\psi_1|(\mathbf{d}.\mathbf{n})|\psi_2\rangle$. Величината

$$\Omega(t) = -\frac{d_{12}E_0(t)}{\hbar}, \tag{5.34}$$

която описва големината на взаимодействието на диполния момент на прехода между $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$ с външното електрично поле, се нарича *честота на Раби* (която може да е комплексна!). Тогава

$$V_{12}(t) = \hbar\Omega(t)\cos(\omega t). \tag{5.35}$$

Системата от уравнения (5.29а) добива вида

$$i\frac{d}{dt}C_1(t) = e^{i\omega_{12}t}\Omega(t)\cos(\omega t)C_2(t), \tag{5.36а}$$

$$i\frac{d}{dt}C_2(t) = e^{i\omega_{21}t}\Omega(t)^*\cos(\omega t)C_1(t). \tag{5.36б}$$

Понеже $\cos x = (e^{ix} + e^{-ix})/2$, получаваме

$$e^{i\omega_{12}t}\cos(\omega t) = \tfrac{1}{2}[e^{i(\omega_{12}+\omega)t} + e^{i(\omega_{12}-\omega)t}]. \tag{5.37}$$

За определеност предполагаме, че енергията на състоянието $|\psi_2\rangle$ е по-голяма от тази на $|\psi_1\rangle$; тогава $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar > 0$ и $\omega_{12} = -\omega_{21} < 0$. Освен това предполагаме, че честотата на външното поле ω е приблизително равна на честотата на прехода (*резонансно приближение*), т.е.

$$|\omega_{21} - \omega| \ll \omega_{21} + \omega. \tag{5.38}$$

Оттук следва, че първата експонента във формула (5.37) осцилира много по-бавно втората експонента. Заменяме амплитудите на вероятност $C_1(t)$ и $C_2(t)$ с усреднени такива по бързите осцилации $\overline{C}_1(t)$ и $\overline{C}_2(t)$, ефектът от което е отпадането на бързоосцилиращия член $e^{i(\omega_{12}-\omega)t}$ — *приближение на въртящата се вълна*. Уравненията за новите амплитуди на вероятност са

$$i\frac{d}{dt}\overline{C}_1(t) = \tfrac{1}{2}e^{-i\Delta t}\Omega(t)\overline{C}_2(t), \tag{5.39а}$$

$$i\frac{d}{dt}\overline{C}_2(t) = \tfrac{1}{2}e^{i\Delta t}\Omega(t)^*\overline{C}_1(t), \tag{5.39б}$$

където

$$\Delta = \omega_{21} - \omega \tag{5.40}$$

е разликата между честотата на прехода ω_{21} (известна като честота на Бор) и честотата на външното лазерно поле ω. Δ се нарича в различните текстове с различни имена: разстройка, детюнинг (detuning) или просто честотна разлика.

Тук е мястото да се отбележи, че както честотата на Раби Ω, така и честотната разлика Δ може да зависи от времето. Например, честотата на външното поле $\omega(t)$ може да се изменя във времето (т. нар. чирп, chirp) и съответно $\Delta(t)$ също ще се изменя.

Квантова система с две състояния: решение в резонанс

В най-простия случай честотата на външното поле е в резонанс с честотата на Бор: $\omega = \omega_{21}$; тогава честотната разлика е нула,

$$\Delta = 0. \tag{5.41}$$

В този случай уравненията (5.39) се опростяват значително,

$$i\frac{d}{dt}\overline{C}_1(t) = \tfrac{1}{2}\Omega(t)\overline{C}_2(t), \tag{5.42а}$$
$$i\frac{d}{dt}\overline{C}_2(t) = \tfrac{1}{2}\Omega(t)^*\overline{C}_1(t), \tag{5.42б}$$

и се решават точно. Предполагаме за простота, че честотата на Раби е реална; нейната фаза може да се елиминира с подходящо предефиниране на една от амплитудите, напр. $\overline{C}_2(t) \to \overline{C}_2(t)e^{-i\arg\Omega}$, което не променя вероятностите. Извършваме следната смяна на независимата променлива:

$$t \to s = \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{t}\Omega(t')dt' \tag{5.43}$$

и като положим $\overline{C}_k(t) = B_k(s)$ $(k = 1, 2)$, получаваме:

$$i\frac{d}{ds}B_1(s) = B_2(s), \tag{5.44а}$$
$$i\frac{d}{ds}B_2(s) = B_1(s). \tag{5.44б}$$

Диференцираме първото уравнение по s, заместваме второто уравнение в полученото уравнение и намираме

$$i\frac{d^2}{ds^2}B_1(s) = \frac{d}{ds}B_2(s) = -iB_1(s), \tag{5.45}$$

или

$$\frac{d^2}{ds^2}B_1(s) + B_1(s) = 0. \tag{5.46}$$

Общото решение на това уравнение е

$$B_1(s) = a\cos s + b\sin s, \tag{5.47}$$

където a и b са интеграционни константи. Оттук и от уравнението (5.44а) намираме решението за $B_2(s)$:

$$B_2(s) = -ia\sin s + ib\cos s. \tag{5.48}$$

Ако началното условие при $t \to -\infty$, т.е. при $s = 0$, е системата да е в състояние $|1\rangle$, т.е.

$$C_1(-\infty) = B_1(0) = 1, \qquad C_2(-\infty) = B_2(0) = 0, \tag{5.49}$$

то интеграционните константи са

$$a = 1, \qquad b = 0. \tag{5.50}$$

Следователно резонансното решение е

$$B_1(s) = \cos s, \qquad B_2(s) = -i\sin s. \tag{5.51}$$

В границата $t \to \infty$ намираме

$$B_1(A/2) = \cos(A/2), \qquad B_2(A/2) = -i\sin(A/2), \tag{5.52}$$

където
$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(t')dt' \tag{5.53}$$
е площта на импулса. Следователно вероятността за преход от състояние $|\psi_1\rangle$ към състояние $|\psi_2\rangle$ е
$$P_{1\to 2} = \sin^2(A/2). \tag{5.54}$$

Вероятността за преход осцилира с увеличаването на площта на импулса. Три важни частни случаи са:

- При $A = \pi$ вероятността за преход е единица: $P_{1\to 2} = 1$; имаме пълна инверсия на заселеността.
- При $A = 2\pi$ вероятността за преход е нула: $P_{1\to 2} = 0$; имаме пълно връщане на заселеността в началното състояние.
- При $A = \pi/2$ вероятността за преход е $P_{1\to 2} = \frac{1}{2}$; имаме кохерентна суперпозиция от двете състояния:
$$|\Psi\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}|\psi_1\rangle - i\tfrac{1}{\sqrt{2}}|\psi_2\rangle. \tag{5.55}$$

Тези суперпозиции играят важна роля в квантовата информатика.