10

4. Derive the system of linear equations for first order corrections for energy and zero order correction for wave function. Secular equation.

Vaatleme häiritusteooriat süsteemi jaoks, millel on **degenereerunud häirimata olekud** $\{\psi_k^{(0)}\}$, mille häirimata energia on $E^{(0)}$. See tähendab, et mitu sõltumatut olekut jagavad sama energiat $E^{(0)}$, st $\hat{H}_0\psi_k^{(0)} = E^{(0)}\psi_k^{(0)}$ kõigi k korral.

Häiritud Hamiltoni operaator:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$$

Siin:

- $\hat{H}_0$ — häirimata Hamiltoni operaator,
- λ — väike parameeter, mis näitab häiringu tugevust (läheneb nullile),
- $\hat{H}'$ — häiriv lisaliige Hamiltonis.

Lahendi (lainefunktsiooni ja energia) astmeline arendus häiringu järgi:

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots, \quad E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots$$

Asendame Schrödingeri võrrandisse $\hat{H}\psi = E\psi$ ja kogume ainult esimese järgu liikmed (st. kõik λ^1 kordajad):

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right)\psi^{(1)} + \left(\hat{H}' - E^{(1)}\right)\psi^{(0)} = 0$$

Siin:

- esimene liige näitab, kuidas häirimata Hamilton mõjub esimese järgu parandusele lainefunktsioonile,
- teine liige annab häiringu mõju nulljärgu lainefunktsioonile.

Mind huvitab kõige rohkem see üleminek

Projekteerime selle võrrandi häirimata degenereerunud baasolekule $\psi_n^{(0)}$:

$$\sum_k \left(H'_{nk} - E^{(1)}\delta_{nk} \right) c_k = 0$$

kus:

- $H'_{nk} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle$ — häiritud Hamiltoni maatrikselemendid selles baasistiku esinduses,
- δ_{nk} on Kroneckeri delta, mis annab 1 ainult juhul kui $n = k$,
- c_k on arendustegurid ehk lineaarkombinatsiooni kordajad: $\psi^{(0)} = \sum_k c_k \psi_k^{(0)}$.

Seega saame homogeense lineaarvõrrandite süsteemi:

$$\sum_k \left(H'_{nk} - E^{(1)}\delta_{nk} \right) c_k = 0$$

Selle süsteemi lahendid eksisteerivad ainult siis, kui determinant on null — see tagab, et võrrandisüsteemil on mitte-triviaalne lahend (ehk leidub mitte-null $\vec{c}$).

Sekulaarvõrrand (determinanttingimus):

$$\det \left| H'_{nk} - E^{(1)}\delta_{nk} \right| = 0$$

Selle determinandivõrrandi lahendamine annab **lubatud esimese järgu energia parandusliikmed** $E^{(1)}$. See on vajalik, sest degenereerunud süsteemi puhul ei saa lihtsalt võtta diagonaalil olevaid häiringu elemente — tuleb arvestada täismõõtmelist alamruumi ja leida selle sees sobivad energia parandusliikmed ja neile vastavad korrigeeritud lainefunktsioonid.

Lahendades ülaltoodud determinandivõrrandi (sekulaarvõrrandi), saame esimest järku energia parandusliikmed $E^{(1)}$. Neile vastavad **omavektorid** annavad meile lineaarse kombinatsiooni kordajad, millega nulljärku lainefunktsioonid liita, et saada korrigeeritud lainefunktsioon.

15 8. Equation for the time independent expansion coefficients $C_m(t)$ of the total wave function. Representation of the solution of this equation in the form of expansion into a series of perturbation theory approximations. The relationship for these coefficients and the probability of an interlevel transition.

1. Üldine arendus lainefunktsioonile ajas muutuva häiringu korral:

Olgu süsteemi häirimata lainefunktsioonide komplektiks $\{\psi_n^{(0)}\}$, millele vastavad energiad $E_n^{(0)}$. Siis võib kogu lainefunktsiooni $\Psi(t)$ esitada kujul:

$$\Psi(t) = \sum_n C_n(t)\, \psi_n^{(0)}\, e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}$$

kus $C_n(t)$ on ajast sõltuvad arendustegurid, mis muutuvad häiringu mõjul.

2. Võrrand teguritele $C_m(t)$:

Asendades ülaltoodud arenduse ajas muutuvasse Schrödingeri võrrandisse:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)]\Psi(t)$$

ja projekteerides tulemuse baasolekule $\psi_m^{(0)}$, saame:

$$i\hbar \frac{dC_m(t)}{dt} = \sum_n C_n(t)\, \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}'(t) | \psi_n^{(0)} \rangle\, e^{i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar}$$

See on võrrand, mis määrab, kuidas ajas muutub olekusse $\psi_m^{(0)}$ projitseeritud amplituud.

3. Häiritusteooria arendus (esimese järgu lähenemine):

Kui süsteem on algul olekus $\psi_n^{(0)}$, siis:

- $\boxed{C_n^{(0)}(t) = 1,}$ Kas see parameter sõltub ajast????
- $C_{m\neq n}^{(0)}(t) = 0$ Aga miks neid parameetrid on null?

Esimese järgu lahend $C_m^{(1)}(t)$ on:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}'(t') | \psi_n^{(0)} \rangle\, e^{i\omega_{mn}t'}\, dt', \quad \text{kui } m \neq n$$

kus $\omega_{mn} = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$

4. Üleminekutõenäosus:

Tõenäosus, et süsteem on hetkel t olekus $\psi_m^{(0)}$, on:

$$P_{n\to m}(t) = |C_m(t)|^2$$

Häiritusteooria esimese järgu korral:

$$P_{n\to m}^{(1)}(t) = |C_m^{(1)}(t)|^2$$

Kui häiring on harmooniline (nt elektromagnetväli), saab määrata üleminekutõenäosuse ajaühikus nn **Fermi kuldreegli** abil:

$$\frac{dP_{n\to m}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle|^2 \, \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \pm \hbar\omega)$$

Lainefunktsioon arendatakse baasolekute summana, mille tegurid $C_n(t)$ määravad üleminekutõenäosused. Nende tegurite muutumine ajas on määratud ajas sõltuva Schrödingeri võrrandi kaudu. Häiritusteooria annab sellele lahendi astmerea kujul. Esimese järgu tõenäosus üleminekuks väljendub $|C_m^{(1)}(t)|^2$, mille saab välja arvutada integraalina. Harmoonilise häiringu korral kehtib Fermi kuldreegel.

30 **11. Calculation of the probability of interlevel transition for harmonic oscillator and hydrogen atom in external electromagnetic wave by using the "golden rule". Selection rules.**

Vaatleme süsteemi (harmooniline ostsillaator või vesiniku aatom), mis on allutatud elektriväljale:

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos \omega t \, \hat{z}$$

elektridipooli lähenduses ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx 0$). Aja järgi muutuv häiritud Hamiltoni operaator on:

$$\hat{H}'(t) = -e\,\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t = -ezE_0 \cos \omega t = \frac{1}{2}\left(he^{-i\omega t} + h^\dagger e^{i\omega t}\right),$$

kus

$$h_{mn} = \langle m|h|n\rangle = -eE_0 \int \psi_m^*(\mathbf{r})\, z\, \psi_n(\mathbf{r})\, d^3r = -eE_0 z_{mn}.$$

"Kuldreegel" (Golden Rule) annab indutseeritud siirde tõenäosuse ühiku aja kohta:

$$\frac{dP_{mn}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}|h_{mn}|^2\,\delta(E_m - E_n \pm \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}e^2E_0^2\,|z_{mn}|^2\,\delta(E_m - E_n \pm \hbar\omega).$$

Resonantsil $\omega = \omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ on:

$$\frac{dP_{mn}}{dt} = \frac{\pi e^2 E_0^2}{\hbar^2}\,|z_{mn}|^2.$$

Harmooniline ostsillaator

Harmoonilise ostsillaatori korral on ainsad mittenull dipoolmaatriksi elemendid:

$$\langle n \pm 1|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}\begin{cases}\sqrt{n+1}, & \text{kui } m = n+1,\\ \sqrt{n}, & \text{kui } m = n-1,\\ 0, & \text{muul juhul.}\end{cases}$$

Kõik muud siirded on keelatud. Seega on lubatud protsessid:

- $n \to n+1$ (neeldumine, $\Delta n = +1$),
- $n \to n-1$ (emissioon, $\Delta n = -1$).

Vesiniku aatom

Vesiniku aatomi statsionaarsed olekud on kujul:

$$|n\,l\,m\,\sigma\rangle = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\,Y_{1/2\,\sigma}, \qquad |n'\,l'\,m'\,\sigma'\rangle = \psi_{n'l'm'}(r,\theta,\varphi)\,Y_{1/2\,\sigma'}.$$

Siin $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$, ja ruumiline element $dV = r^2 dr\, d\Omega$.
Ruumilised maatrikselemendid jagunevad radiaalseks ja angulaarseks osaks:

$$x_{ij} = \delta_{\sigma\sigma'} \int \psi^*_{nlm}(r)\, x\, \psi_{n'l'm'}(r)\, dV = \delta_{\sigma\sigma'} \int_0^\infty r^3 R_{n'l'}(r)\, R_{nl}(r)\, dr \int Y^*_{l'm'}\, \sin\theta\cos\varphi\, Y_{lm}\, d\Omega.$$

Sarnaselt ka y_{ij} ja z_{ij}, kus vastavalt kasutatakse $\sin\theta\sin\varphi$ ja $\cos\theta$.

Sfääriliste harmoniliste identiteetide abil:

$$\sin\theta\cos\varphi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}(Y_{1,-1} - Y_{1,1}), \quad \sin\theta\sin\varphi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}}(Y_{1,-1} + Y_{1,1}), \quad \cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,0},$$

saame, et nurgaintegralid on mittenull ainult juhul, kui:

- $\Delta l = l' - l = \pm 1$,
- $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$,

rekonstrueerides elektridipoolsele siirdereeglile vastavad tingimused.

Ülejäänud **radiaalne integraal**:

$$I_{nl,n'l'} = \int_0^\infty R_{n'l'}(r)\, r^3\, R_{nl}(r)\, dr$$

määrab ära kogu siirde tugevuse.

Kokkuvõttes:

- Siirded $\Delta m = 0$ tekitavad **joonpolariseeritud** kiirguse mööda z-telge,
- Siirded $\Delta m = \pm 1$ tekitavad **ringpolariseeritud** kiirguse xy-tasandis.