VREMENSKO ODVIJANJE STANJA

Do sada smo se bavili samo stacionarnim svojstvima sustava. To znači da su srednje vrijednosti sviju operatora bile neovisne o vremenu, ako su operatori bili neovisni o vremenu. Rješenja stacionarne Schrödingerove jednadžbe po definiciji ne sadrže nikakvu ovisnost o vremenu. No, svaki sustav mora nekako međudjelovati sa svojom okolinom, jer inače ne bismo ništa mogli doznati o njemu. To međudjelovanje sustava s okolinom podrazumijeva vremensku ovisnost njegova stanja. Možemo se zapitati sljedeće:
Ako je sustav bio u nekom svom vlastitom stanju prije međudjelovanja sa svojom okolinom, u kakvom će se stanju nalaziti nakon međudjelovanja?
Da bismo odgovorili na to pitanje, moramo u hamiltonijan sustava uvrstiti vremenski ovisan potencijal međudjelovanja i riješiti Schrödingerovu jednadžbu

$$\left(H_0+V(t)\right)\left|\Psi\right\rangle=i\hbar\frac{\partial\left|\Psi\right\rangle}{\partial t}$$

Ovdje je H_0 dio hamiltonijana za koji znamo vlastite energije i vlastita stanja, a $V(t)$ je potencijal koji opisuje međudjelovanje sustava s okolinom, kojemu smo naznačili samo vremensku ovisnost. Ovu jednadžbu možemo pojednostavniti tako da "odračunamo" stacionarna stanja, tj. tako da promatramo samo vremensku ovisnost stanja koja je prouzročena "vanjskim" međudjelovanjem. To ćemo učiniti ta da za stanje $\left|\Psi\right\rangle$ stavimo

$$|\Psi\rangle = e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}} |\psi\rangle$$

Tada za stanje $|\psi\rangle$ dobivamo jednadžbu:

$$i\hbar \frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = V_D(t)|\psi\rangle \qquad (1)$$

gdje je

$$V_D(t) = e^{+\frac{i H_0 t}{\hbar}} V(t)\, e^{-\frac{i H_0 t}{\hbar}} \qquad (2)$$

Oznaka "*D*" u ovom izrazu stoji za tzv. *Diracovu sliku međudjelovanja.*
Budući da vlastita stanja hamiltonijana H_0 tvore potpuni i ortonormirani skup vektora, stanje $|\psi\rangle$ možemo prikazati kao linearni spoj tih vektora, pri čemu će koeficijenti u tom spoju biti ovisni o vremenu:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)|n\rangle \quad , \quad H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Uvrstivši ovaj razvoj u jednadžbu odvijanja stanja (1), dobivamo:

$$i\hbar \frac{d\, c_n(t)}{d\, t} = \sum_{m=1}^{\infty} e^{i\omega_{nm} t} V_{nm} c_m(t) \quad , \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$
$$V_{nm} = \langle n|V(t)|m\rangle \qquad (3)$$

Ovdje smo iskoristili jednadžbu (2).

Jednadžba (3) je sustav vezanih linearnih diferencijalnih jednadžbi prvog reda. Možemo ga napisati u matričnom obliku:

$$i\hbar\begin{pmatrix}\dot{c}_1\\ \dot{c}_2\\ \dot{c}_3\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}V_{11} & V_{12}\,e^{i\omega_{12}t} & V_{13}\,e^{i\omega_{13}t} & \cdot\;\cdot\;\cdot\\ V_{21}\,e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & V_{23}\,e^{i\omega_{23}t} & \cdot\;\cdot\;\cdot\\ V_{31}\,e^{i\omega_{31}t} & V_{32}\,e^{i\omega_{32}t} & V_{33} & \cdot\;\cdot\;\cdot\\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot\;\cdot\;\cdot\\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot\;\cdot\;\cdot\\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot\;\cdot\;\cdot\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\\ c_3\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\end{pmatrix}\qquad(4)$$

Vrlo se rijetko rješenje ovakvoga sustava jednadžbi može prikazati u zatvorenom analitičkom obliku. Razlog se tomu nalazi u činjenici da matrica (operator) i njezina derivacija po nekom parametru (vremenu) općenito ne komutiraju. No, takvo rješenje je ipak moguće ako je matrica 2.-og reda i ako ovisi o vremenu sinusoidno. Takvi problemi, tj. sustavi sa samo dva stanja između kojih se odvija sva dinamika, od velike su praktične vrijednosti, pa ćemo ih sada posebno proučiti.

NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA. MASERI I JOŠ ŠTOŠTA DRUGO

Matricu nesmetanoga hamiltonijana H_0 možemo napisati u obliku

$$H_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2| \quad , \quad E_2 > E_1$$

a vanjska smetnja neka ima oblik

$$V(t) = \gamma\, \mathrm{e}^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + \gamma\, \mathrm{e}^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|$$

tj.

$$V_{11} = V_{22} = 0$$
$$V_{12} = V_{21}^* = \gamma\, \mathrm{e}^{i\omega t}$$

To znači da imamo vanjsku smetnju koja povezuje dva stanja, $|1\rangle$ i $|2\rangle$, pa možemo očekivati prijelaze između tih dvaju stanja. Napišimo sustav jednadžbi:

$$i\hbar \dot{c}_1 = \gamma\, \mathrm{e}^{i(\omega+\omega_{12})t} c_2$$
$$i\hbar \dot{c}_2 = \gamma\, \mathrm{e}^{-i(\omega+\omega_{12})t} c_1$$

Budući da je smetnja oscilatorna, rješenje ovoga sustava potražit ćemo u obliku

$$c_1(t) = \mathrm{e}^{-i\left(\Omega + \frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)t} w_1 \quad , \quad c_2(t) = \mathrm{e}^{-i\left(\Omega - \frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)t} w_2$$

Dobijemo homogeni sustav jednadžbi

$$\hbar\left(\Omega+\frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)w_1-\gamma\, w_2=0$$

$$-\gamma\, w_1+\hbar\left(\Omega-\frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)w_2=0$$

Da bi ovaj sustav jednadžbi imamo netrivijalno rješenje, mora njegova determinanta iščezavati:

$$\hbar^2\left(\Omega^2-\frac{1}{4}(\omega+\omega_{12})^2\right)-\gamma^2=0$$

Odavde dobijemo rješenja:

$$\Omega_{\pm}=\pm\sqrt{\left(\frac{\gamma}{\hbar}\right)^2+\frac{1}{4}(\omega+\omega_{12})^2}\equiv\pm\Omega$$

$$c_1(t)=a\,\mathrm{e}^{i\left(\Omega+\frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)t}+b\,\mathrm{e}^{i\left(-\Omega+\frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)t}$$

$$c_2(t)=c\,\mathrm{e}^{i\left(\Omega-\frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)t}+d\,\mathrm{e}^{i\left(-\Omega-\frac{(\omega+\omega_{12})}{2}\right)t}$$

gdje se konstante *a, b, c* i *d* određuju iz početnih uvjeta. Ako je u početnom trenutku $c_1(0)=1$, $c_2(0)=0$, onda dobivamo:

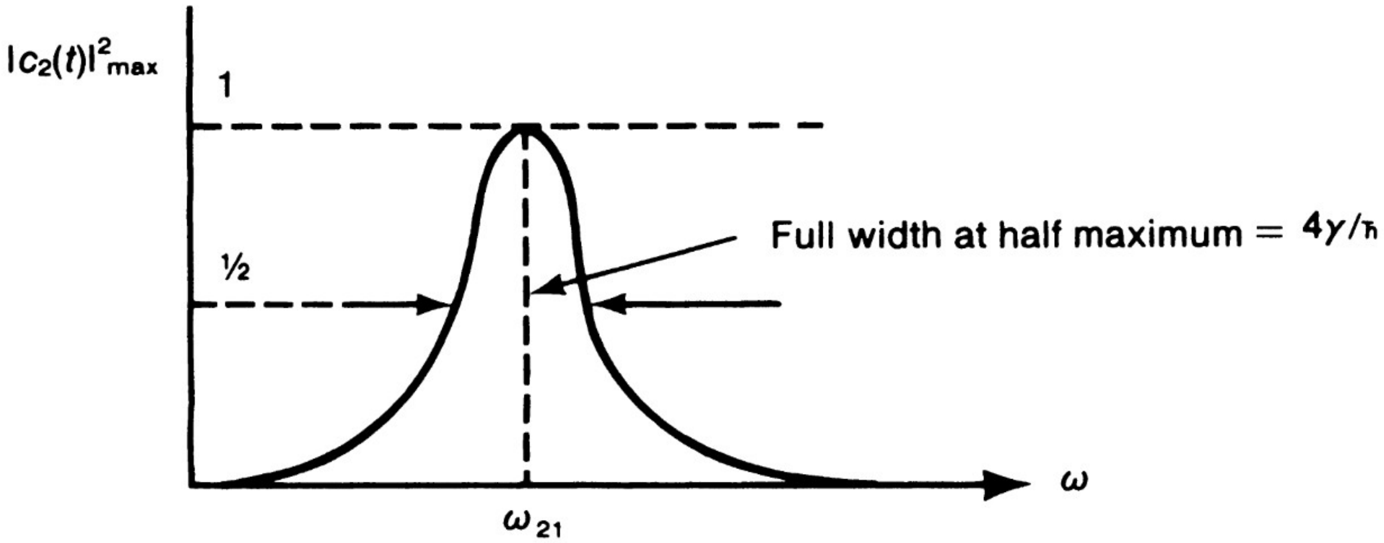
$$|c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2/\hbar^2}{\Omega^2}\sin^2(\Omega t)$$

$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2$$

Ovi izrazi znače sljedeće: ako je na početku sustav bio u stanju $|1\rangle$, onda je vjerojatnost da će u kasnijem trenutku *t* sustav biti u stanju $|2\rangle$ jednaka $|c_2(t)|^2$. Ta vjerojatnost je oscilatorna s frekvencijom 2Ω. Amplituda tih oscilacija je ovisna o toj frekvenciji i ima najveću vrijednost ako je

$$\omega = -\omega_{12} = \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

Ovaj se uvjet zove **uvjet rezonancije.**



(Slika preuzeta iz knjige: J. J. Sakurai "Modern Quantum Mechanics")

Spinska magnetska rezonancija

Prethodno obrađeni primjer vremenskog odvijanja sustava s dva stanja ima vrlo široku primjenu. Naprimjer, zamislimo "nespareni" elektron u atomu, koji je podvrgnut utjecaju vanjskog promjenljivog magnetskog polja

$$\vec{B}=B_0\vec{k}+B_1\left(\vec{i}\cos(\omega t)+\vec{j}\sin(\omega t)\right)$$

pri čemu su sastavnice B_0, B_1 magnetskog polja neovisne o vremenu. To magnetsko polje djeluje na magnetski moment elektrona, koji potječe od njegovog spina:

$$\vec{\mu}=\frac{e}{mc}\vec{S}=\frac{e\hbar}{2mc}\vec{\sigma}$$

Za hamiltonijan ovoga sustava uzet ćemo međudjelovanje oblika

$$H=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$$

Što je ovdje dio hamiltonijana H_0? Očito to mora biti dio koji je vremenski neovisan, što znači da potječe od z-sastavnice magnetskog polja, a preostale dvije sastavnice, koje vremenski osciliraju, određuju međudjelovanje $V(t)$. Dakle,

$$H_0=-\frac{e\hbar B_0}{2mc}\left(|\uparrow\rangle\langle\uparrow|-|\downarrow\rangle\langle\downarrow|\right)$$

$$V(t)=-\frac{e\hbar B_1}{2mc}\left[\cos(\omega t)\left(|\uparrow\rangle\langle\downarrow|+|\downarrow\rangle\langle\uparrow|\right)+\sin(\omega t)\left(-i|\uparrow\rangle\langle\downarrow|+i|\downarrow\rangle\langle\uparrow|\right)\right]$$

Budući da je $e<0$, to znači da spin "gore" ima višu energiju od spina "dolje", što znači da je

$$|\uparrow\rangle \equiv |2\rangle \quad , \quad |\downarrow\rangle \equiv |1\rangle$$

$$\omega_{21} = \frac{|e| B_0}{m c}$$

Frekvencija ω_{21} opisuje precesiju spina u smjeru suprotnom hodu kazaljke na satu, kada gledamo "odozgora". Kad bismo samo taj dio hamiltonijana, premda spin elektrona precesira, $|c_1|^2, |c_2|^2$ ostaju nepromijenjeni. No, njih mijenja rotirajuće magnetsko polje. Lako možemo poistovijetiti

$$\gamma = \frac{-e \hbar B_1}{2 m c} \quad , \quad \omega = \omega$$

tako da nam prethodno izvedene jednadžbe vrijede u potpunosti.

Primjer rezonancije što smo ga obradili važan je i za nuklearnu magnetsku rezonanciju i za elektronsku spinsku rezonanciju. Mijenjanjem frekvencije vanjskog polja mogu se izvršiti vrlo precizna mjerenja magnetskog momenta; promatranjem odziva takvog sustava dobiva se vrlo važna spektroskopska metoda, koja ima značajnu primjenu i u medicini.

Maser

Molekula amonijaka NH_3 ima dva energetski vrlo bliska stanja pariteta $|S\rangle$ i $|A\rangle$, pri čemu stanje $|A\rangle$ ima malo višu energiju. Operator dipolnog momenta $\vec{\mu}_{el}$ razmjeran je vektoru položaja $\vec{r}$ dušikova atoma. Ako molekulu stavimo u vanjsko električno polje

$$\vec{E}=|\vec{E}|\vec{k}\sin(\omega t)$$

i ako uzmemo u obzir da je hamiltonijan međudjelovanja

$$H=-\vec{\mu}_{el}\cdot\vec{E}$$

onda ćemo dobiti sustav s dva stanja. No, iz razloga što vektor položaja mijenja svoju orijentaciju pri zrcaljenju, mora vrijediti:

$$\langle S|\vec{r}|S\rangle=\langle A|\vec{r}|A\rangle=0$$
$$\langle A|\vec{r}|S\rangle=\langle S|\vec{r}|A\rangle\neq 0$$

K tomu još imamo

$$\omega_{21}=\frac{E_A-E_S}{\hbar}$$

I sada možemo primijenit sve već prethodno izvedene izraze.
Kako maseri rade?
Najprije snop molekula amonijaka, koji sadrži molekule obaju stanja, propustimo kroz statičko nehomogeno električno polje. Recimo da time eliminiramo *S* molekule. I sada "čisti" snop, koji se sastoji samo od *A* molekula propustimo kroz promjenljivo električno polje s frekvencijom namještenom na ω_{21} . Veličina

područja s promjenljivim poljem namještena je tako da se molekula u njemu zadrži za vrijeme

$$\Delta t = \frac{\pi}{2} \frac{\hbar}{\gamma}$$

Rezultat toga je da iz područja sada izlazi snop samo *S* molekula. Dakle, u područje je ušao snop molekula više energije (*A*), a iz njega je izašao snop niže energije (*S*). Višak je energije predan vremenski ovisnom potencijalu, tj. radijacijsko (mikrovalno) polje dobilo je dodatnu energiju. Na taj se način postiže mikrovalno pojačanje stimulirane emisije zračenja---MASER.

Za kraj:

Četiri Nobelove nagrade dodijeljene su za istraživanja i primjene sustava sa samo dva stanja:

---Rabi (1944.), za molekulske snopove i nuklearnu magnetsku rezonanciju

---Bloch i Purcell (1952.), za $\vec{B}$ polja u atomskim jezgrama i nuklearne magnetske momente

---Townes, Basov i Prochorov (1964.), za masere, lasere i kvantnu optiku

---Kastler (1966.), za optičko pumpanje