# ΧΡΟΝΙΚΩΣ ΕΞΗΡΤΗΜΕΝΗ ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΩΣ

Τό πρόβλημά μας εἶναι ἡ παρακολούθησις τῆς χρονικῆς ἐξελίξεως καί ἡ πρόβλεψις μεταπτώσεων συστήματος τοῦ ὁποίου γνωρίζουμε τίς ἀρχικές συνθῆκες. Ἐάν ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής τοῦ συστήματος, $\mathcal{H}$, εἶναι χρονικῶς ἀνεξάρτητος, τότε οἱ λύσεις τῆς ἐξισώσεως

$$\hat{\mathcal{H}}\phi_n(\vec{r}) = E_n\phi_n(\vec{r}) \qquad (1)$$

δηλ. οἱ στάσιμες καταστάσεις $\{\phi_n\}_n$, μέ τήν προϋπόθεση ὅτι εἶναι διαθέσιμες, δίνουν καί τήν λύση στό προαναφερθέν πρόβλημα: Κατά τά γνωστά ἡ ὑπέρθεσις τῶν καταστάσεων $\{\phi_n\}_n$

$$\Psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i\omega_n t}\phi_n \qquad (2)$$

ὅπου $\omega_n \equiv E_n/\hbar$ καί $c_n$ χρονικῶς ἀνεξάρτητοι συντελεσταί, εἶναι λύσις τῆς χρονικῶς ἐξηρτημένης ἐξισώσεως Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \qquad (3)$$

μέ ἀρχική κατάσταση τήν $\Psi(\vec{r},t_0)=\sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i\omega_n t_0}\phi_n(\vec{r})$, ἡ ὁποία καί καθορίζει τούς συντελεστάς $\{c_n\}$

$$c_n = \langle\phi_n(\vec{r})|\Psi(\vec{r},t_0)\rangle e^{+i\omega_n t_0} \qquad (4)$$

Ὅμως, δύο λόγοι μᾶς κάνουν ν' ἀντιμετωπίσουμε μέ διαφορετικό πνεῦμα τό ἀρχικό πρόβλημα (α) Οἱ στάσιμες καταστάσεις $\{\phi_n\}$, λύσεις τῆς (1), εἶναι σπανίως διαθέσιμες καί (β) Σέ πολύ μεγάλο ἀριθμό προβλημάτων ὁ τελεστής $\mathcal{H}$ εἶναι χρονικῶς ἐξηρτημένος καί ὡς ἐκ τούτου δέν ὑπάρχουν, αὐστηρῶς, στάσιμες καταστάσεις, δηλ. ἡ ἐξ. (1) καί ὡς ἐκ τούτου ἡ (2) δέν ἰσχύουν. Θά προσπαθήσουμε λοιπόν νά λύσουμε ἀπ' εὐθείας τήν χρονικῶς ἐξηρτημένη ἐξίσωση Schrödinger, (3).

Ἔστω ὅτι

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}(\vec{r},t) \qquad (5)$$

ὅπου $\hat{H}_0$ χρονικῶς ἀνεξάρτητος Χαμιλτωνιανή, $\frac{\partial \hat{H}_0}{\partial t}=0$, καί $\hat{V}$ διαταραξις χρονικῶς ἐξηρτημένη ἤ μή. Ὑποθέτουμε τήν ὕπαρξη καί γνώση των λύσεων τοῦ προβλήματος

$$\hat{H}_0 \Phi_m^{(0)}(\vec{r}) = E_m^{(0)}\Phi_m^{(0)} \qquad (6)$$

τοῦ ὁποίου ἡ χρονική ἐξέλιξις περιγράφεται ἀπό τήν

$$\Psi^{(0)}(t) = \sum_m c_m e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}\Phi_m^{(0)}$$

μέ ἀρχική κατάσταση τήν

$$\Psi^{(0)}(t_0) = \sum_m c_m e^{-iE_m^{(0)}t_0/\hbar}\Phi_m^{(0)}$$

Εἶναι φανερό ὅτι [μέ τήν] παρουσία της διαταράξεως $\hat{V}(\vec{r},t)$, ἡ $\Psi^{(0)}(t)$ δέν ἀποτελεῖ πλέον λύση της χρονικῶς ἐξηρτημένης ἐξισώσεως Schrödinger. Ἐπειδή τώρα οἱ συναρτήσεις $\{\Phi_m^{(0)}\}_m$ ἀποτελοῦν "πλῆρες σύνολον" εἶναι μαθηματικῶς ἐπιτρεπτή ἡ ἀνάπτυξις

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k(t)\Phi_k^{(0)}(\vec{r}) = \sum_k^{\infty} c_k(t)e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar}\Phi_k^{(0)} = \sum_k^{\infty} c_k(t)e^{-i\omega_k t}\Phi_k^{(0)} \qquad (7)$$

$\Psi(\vec{r},t)$ εἶναι ἡ λύσις τοῦ προβλήματος $\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}$, μέ $\hat{H}$ τήν (5). Ἄς σημειωθῆ ὅτι στήν ἀνάπτυξη (7) οἱ συντελεστές $\{c_k\}_k$ εἶναι χρονικῶς ἐξηρτημένοι· ὁ ὅρος $e^{-i\omega_k t}$, δηλ. ἡ γραφή $b_k(t) = c_k(t)e^{-i\omega_k t}$, ἐχρησιμοποιήθη γιά λόγους μαθηματικῆς διευκολύνσεως.

Ἐπί της $\Psi(\vec{r},t)$, δηλ. της (7), ἐπιδρᾶμε πρῶτα μέ τόν τελεστή $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(\vec{r},t)$, κατόπιν μέ τόν $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ καί ἐξισώνουμε τά ἀποτελέσματα. Ἔχουμε

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = (\hat{H}_0 + \hat{V}(\vec{r},t))\sum_k c_k(t)\Phi_k^{(0)}(\vec{r})e^{-i\omega_k t} =$$

$$= \sum_k c_k(t)E_k^{(0)}\Phi_k^{(0)}e^{-i\omega_k t} + \sum_k c_k(t)\hat{V}(\vec{r},t)\Phi_k^{(0)}e^{-i\omega_k t} \qquad (8)$$

καί

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\sum_k \frac{dc_k}{dt}\Phi_k^{(0)}e^{-i\omega_k t} + \sum_k c_k(t)\Phi_k^{(0)}E_k^{(0)}e^{-i\omega_k t} \qquad (9)$$

Ἐξίσωσις τῶν (8), (9) παρέχει

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k}{dt}\varphi_k^{(0)}(\vec r)e^{-i\omega_k t} = \sum_k c_k(t)\hat{V}(\vec r,t)\varphi_k^{(0)}(\vec r)e^{-i\omega_k t} \qquad (10)$$

Πολλαπλασιάζοντας την (10) εξ' αριστερών με $(\varphi_\ell^{(0)})^*$ και ολοκληρώνοντας ως προς $\vec r$ (χώρο) και λαμβάνοντας υπ' όψιν την ορθοκανονικότητα των $\{\varphi_n^{(0)}\}$, $\langle\varphi_i^{(0)}|\varphi_j^{(0)}\rangle=\delta_{ij}$, παίρνουμε

$$i\hbar\frac{dc_\ell}{dt} = \sum_k \langle\varphi_\ell^{(0)}|\hat{V}(\vec r,t)|\varphi_k^{(0)}\rangle c_k(t)e^{i(\omega_\ell-\omega_k)t}$$

ή

$$i\hbar\frac{dc_\ell}{dt} = \sum_k c_k(t)V_{\ell k}(t)e^{i\omega_{\ell k}t}, \quad \ell=1,2,3,\ldots \qquad (11)$$

όπου $V_{\ell k}(t)\equiv\langle\varphi_\ell^{(0)}(\vec r)|\hat{V}(\vec r,t)|\varphi_k^{(0)}(t)\rangle$, $\omega_{\ell k}\equiv\omega_\ell-\omega_k$ (12)

Στο σύστημα των εξισώσεων (11) είναι εμφανές ότι οι δείκτες $k, \ell$ είναι ισοδύναμοι, παίρνουν το αυτό σύνολο τιμών.
Οι (11) γράφονται και υπό μορφήν πίνακος

$$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}c_1(t)\\c_2(t)\\\vdots\\c_\ell(t)\\\vdots\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & V_{13}e^{i\omega_{13}t}\ldots\\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & V_{23}e^{i\omega_{23}t}\ldots\\ \vdots & \vdots & \vdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1(t)\\c_2(t)\\\vdots\\c_\ell(t)\end{pmatrix} \qquad (13)$$

Εάν τώρα ορίσουμε το διάνυσμα

$$\vec{C}=\vec{C}(t)\equiv\begin{pmatrix}c_1(t)\\c_2(t)\\\vdots\\c_\ell(t)\end{pmatrix} \text{ και τον πίνακα } (V)_{\mu\nu}\equiv V_{\mu\nu}e^{i\omega_{\mu\nu}t} \qquad (14)$$

οι εξισώσεις (11) ή οι (13) συμπτύσσονται στην

$$i\hbar\frac{d\vec{C}}{dt} = V\vec{C} \qquad (15)$$

Η ομοιότης της εξ. μήτρας (15) με την χρονικώς εξαρτημένη εξίσωση Schrödinger είναι προφανής.

Στὴν θέση τῆς $\Psi(\vec{r},t)$ ὑπάρχει τό "διάνυσμα" $\vec{C}(t)$ καί στήν θέση τοῦ τελεστῆ $\hat{H}(t)$ ὑπάρχει ὁ πίνακας $V(t)$.

Ἄς σημειωθῆ ἐδῶ ὅμως ὅτι μέχρι τοῦ σημείου αὐτοῦ δέν ἔχει γίνει καμία προσέγγιση: Ἡ ἀρχική ἐξίσωσις $(\hat{H}_0+\hat{V}(\vec{r},t))\Psi(\vec{r},t)= i\hbar\,\partial\Psi(\vec{r},t)/\partial t$ εἶναι μαθηματικῶς ἰσοδύναμη μέ τό σύστημα τῶν ἐξισώσεων (15) (ἤ (11) καί (13))

Τώρα, κατά τά γνωστά ἡ πιθανοτική πυκνότης τοῦ συστήματος, $\rho(t)$, τήν χρονική στιγμή $t$, δίνεται ἀπό

$$\rho(\vec{r},t)=\Psi^{*}(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)=\sum_{k}\sum_{\ell}C_k^{*}(t)C_\ell(t)\varphi_k^{(0)*}(\vec{r})\varphi_\ell^{(0)}(\vec{r})e^{i(\omega_k-\omega_\ell)t}$$

Ἀλλά ἐάν ἀπαιτήσουμε ἡ $\Psi(\vec{r},t)$ νά εἶναι κανονικοποιημένη σέ κάθε χρονική στιγμή $t$, τότε

$$\int_{-\infty}^{+\infty}d\vec{r}\,\rho(\vec{r},t)=1=\sum_{k\ell}^{\infty}\underbrace{\langle\varphi_k^{(0)}|\varphi_\ell^{(0)}\rangle}_{\delta_{k\ell}}C_k^{*}(t)C_\ell(t)e^{i\omega_{k\ell}t}=\sum_{k}^{\infty}|C_k(t)|^2 \quad (16)$$

Οἱ συντελεστές $\{|C_k(t)|^2\}_k$ εἶναι ἡ πιθανότητα νά βρεθῆ τό σύστημα $\hat{H}$ σέ κάποια κατάσταση $\{\varphi_k^{(0)}\}_k$ τοῦ ἀδιατάρακτου συστήματος, $\hat{H}_0$. Ἡ μετάπτωσις αὐτή ἐπάγεται, προφανῶς, λόγω τῆς διαταράξεως $\hat{V}(\vec{r},t)$. Καί ἐπειδή $\sum_k|C_k(t)|^2=1$ γιά κάθε $t$, $0\leq|C_k(t)|\leq 1$, $k=0,1,2,3\ldots$ Ὁ ρόλος ἄρα τοῦ ὅρου $\hat{V}$, τῆς διαταράξεως, εἶναι ("ἑρμηνευτικά") νά ἀνακατανέμει τό σύστημα (τό ἀδιατάρακτο) μεταξύ τῶν καταστάσεων τοῦ ἀδιατάρακτου συστήματος.

Γιά νά μπορέσουμε νά προχωρήσουμε στήν ὁλοκλήρωση τῶν (11) ὑποθέτουμε ὅτι ἀρχικῶς, τήν χρονική στιγμή $t=-\infty$, ἡ διατάραξις εἶναι μηδέν, τό σύστημα περιγράφεται ἀπό τόν τελεστή $\hat{H}_0$ καί ἔστω ὅτι βρίσκεται στήν στάσιμη κατάσταση $s$. Ἰσχύει δηλ. ἡ $\hat{H}_0\varphi_s^{(0)}=E_s^{(0)}\varphi_s^{(0)}$ μέ $\Psi^{(0)}(\vec{r},t)=C_s\varphi_s^{(0)}(\vec{r})e^{-i\omega_s t}$. Ἄρα οἱ ἀρχικές συνθῆκες περιγράφονται ἀπό τούς συντελεστές

$$C_s(t=-\infty)=C_s(-\infty)=1$$

$$C_\ell(t=-\infty)=C_\ell(-\infty)=0,\quad \ell=0,1,2\ldots\ \ell\neq s \qquad (17)$$

Ἐὰν $\hat{V}(\vec{r},t)=0$ $(\hat{H}=\hat{H}_0)$ οἱ ἐξ. (11) μᾶς διαβεβαιώνουν ὅτι $c_l$ = σταθερὰ καὶ τὸ σύστημα παραμένει στὴν κατάσταση στὴν ὁποία εὑρίσκετο ἐπ' ἄπειρον. Τώρα, σὲ κάποια δεδομένη χρονικὴ στιγμὴ $t=t_0\equiv 0$ ἡ διαταραχὴ $\hat{V}(\vec{r},t)$ ἐνεργοποιεῖται καὶ τὸ σύστημα "ἀνακατανέμεται" μεταξὺ τῶν καταστάσεων τοῦ $\hat{H}_0$. Κατόπιν, μετὰ ἀπὸ χρόνο $\Delta t = t$, ἡ διαταραχὴ παύει καὶ τὸ σύστημα ἐπανέρχεται στὴν $\hat{H}_0$. Ἐὰν δεχθοῦμε (ὑποθέσουμε) ὅτι ἡ χρονικὴ διάρκεια καὶ ἡ ἰσχὺς τῆς διαταράξεως εἶναι τέτοια ὥστε $c_l(t) << c_s(t)\simeq 1$, $l\neq s$, οἱ ἐξ. (11) γράφονται

$$i\hbar\frac{dc_l}{dt} = V_{ls}(t)e^{i\omega_{ls}t} \qquad (18)$$

Ἡ διαφορικὴ ὡς πρὸς $t$ ἐξ. (18), ἐλέγχει τὴν πιθανότητα μεταβάσεως τοῦ συστήματος στὴν κατάσταση $l$ $(\Phi_l^{(0)}(\vec{r}))$ ὅταν τὸ σύστημα ἀρχικῶς (ἀπὸ $t=-\infty$ ἕως $t=0$) βρισκόταν στὴν στάσιμο κατάσταση $s$, $\Phi_s^{(0)}(\vec{r})$. Ὁλοκλήρωσις τῆς (18) παρέχει

$$c_l(t) - c_l(-\infty) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' V_{ls}(t')e^{i\omega_{ls}t'}$$

καὶ λόγῳ τῶν (17)

$$c_l(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' V_{ls}(t')e^{i\omega_{ls}t'} \qquad (18')$$

Μὲ τὶς προϋποθέσεις τὶς ὁποῖες μόλις ἀναφέραμε, οἱ συντελεσταὶ $C_l$ $(l=0,1,2\cdots\neq s)$ παραμένουν "μικροί" (ἐν σχέσει μὲ τὸν $C_s$) καθ' ὅλην τὴν διάρκεια $\Delta t = t$ ὅπου ἡ διαταραχὴ εἶναι $\neq 0$. Ὅταν $\hat{V}(\vec{r},t)=0$, $t'>t$ καὶ μέχρι τοῦ $t=+\infty$ οἱ συντελεσταὶ $c_l$ παραμένουν σταθεροί, ἄρα ἡ (18') γράφεται

$$c_l(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} dt' V_{ls}(t')e^{i\omega_{ls}t'} \qquad l\neq s \qquad (19)$$

Μαθηματικῶς ἡ (19) εἶναι ὁ μετασχηματισμὸς Fourier τοῦ μητροστοιχείου $V_{ls}(t)$. Ἡ (19) γράφεται καὶ (προφανῶς)

$$c_\ell(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt'\, V_{\ell s}(t')\, e^{i\omega_{\ell s}t'} \qquad \ell\neq s \qquad (19')$$

Μὲ τὴν διακοπὴ τῆς διαταράξεως μετὰ ἀπὸ χρονικὸ διάστημα $t=t_1$, ὅπως ἤδη ἀναφέρθη οἱ συντελεσταὶ $c_\ell(t)=c_\ell(t_1)$ παραμένουν σταθεροί, δηλ. $c_\ell(t_1)=c_\ell$ (δίχως χρόνο) καὶ τὸ σύστημα ἐξελίσσεται σύμφωνα μὲ τὴν

$$\underline{\Psi}^{(0)}(\vec r t) = \sum_k \underbrace{c_k(t_1)}_{\text{σταθερό}} e^{-i\omega_k t}\psi_k^{(0)}(\vec r)$$

Ἡ ἐξ. (19) ἢ (19') μᾶς λέει ὅτι, ἡ πιθανότης μεταβάσεως τοῦ συστήματος στὴν κατάσταση $\ell$ (τοῦ ἠλεκτρονίου πάντοτε) ἐνῶ βρισκόταν στὴν κατάσταση s, $|c_\ell(t)|^2$ εἶναι ἀνάλογη τοῦ τετραγώνου τῆς ἀπόλυτου τιμῆς τοῦ μετασχηματισμοῦ Fourier τοῦ $V_{\ell s}(t)$. Ἡ μέτρησις στὸ χρονικὸ διάστημα $-\infty<t<0$ θὰ μᾶς δώσῃ τὴν ἀρχικὴ κατάσταση $\psi_s^{(0)}(\vec r)$, ἐνεργείας $E_s^{(0)}$ καὶ μόνον ( $c_s(-\infty)=1$ ). Μέτρησις στὸ χρονικὸ διάστημα $t_1<t'<+\infty$, δηλ. ἀφοῦ ἡ διαταραχὴ δὲν ἐνεργεῖ πλέον μπορεῖ νὰ μᾶς δώσῃ ὁποιαδήποτε κατάσταση τοῦ συστήματος $H_0\psi$. Ἡ πιθανότης εὑρέσεως δίνεται ἀπὸ τὴν συνάρτηση $|c_\ell(t)|^2$ ἡ ὁποία ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴν (19).

Ἐπειδὴ ἡ ἐξ. (19) ἔχει πολλὲς φορὲς περιορισμένη ἰσχύ, βελτίωσις τῆς περιγραφῆς τοῦ συστήματος ἐπιτυγχάνεται ἐὰν γνωρίζουμε ποιὲς ἀπὸ τὶς καταστάσεις τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος ($H_0$) "συζεύγνυνται" (ἀλληλεπιδροῦν) ἰσχυρῶς μεταξύ τους. Ἐὰν ἐπὶ παραδείγματι μετρᾶμε τὸν συντελεστὴ $c_\ell(t)$ καὶ τὸ (ἠλεκτρονικὸ) σύστημα προσδιορίζεται ἀπὸ τὶς $\psi_\mu^{(0)}$ καὶ $\psi_\nu^{(0)}$, δηλ. οἱ $\mu,\nu$ ἀλληλεπιδροῦν ἰσχυρῶς μεταξύ τους, ἀλλὰ ἀσθενῶς μὲ ὅλες τὶς ἄλλες καταστάσεις $\psi_\beta^{(0)}$, τότε ἀντὶ τῶν (19') θὰ ἔχουμε

$$\left.\begin{aligned}
i\hbar\frac{dc_\ell(t)}{dt} &= V_{\ell\mu}(t)e^{i\omega_{\ell\mu}t}\cdot c_\mu(t) + V_{\ell\nu}(t)e^{i\omega_{\ell\nu}t}\cdot c_\nu(t),\quad \ell\neq\mu,\nu\\
i\hbar\frac{dc_\mu(t)}{dt} &= V_{\mu\mu}(t)\cdot c_\mu(t) + V_{\mu\nu}(t)e^{i\omega_{\mu\nu}t}\cdot c_\nu(t)\\
i\hbar\frac{dc_\nu(t)}{dt} &= V_{\nu\mu}e^{i\omega_{\nu\mu}t}\cdot c_\mu(t) + V_{\nu\nu}(t)\cdot c_\nu(t)
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Οἱ ἐξ. (20) ἀποτελοῦν σύστημα διαφορικῶν ἐξισώσεων: ὁ ὑπολογισμὸς τῆς πρώτης ἀπαιτεῖ τὴν γνώση τῶν συναρτήσεων $C_0(t)$ καὶ $C_1(t)$.

Μὲ τὴν προϋπόθεση ὅτι ἡ ἰσχὺς τῆς (19) ἢ (19') εἶναι ἱκανοποιητική, περαιτέρω πρόοδος ἀπαιτεῖ τὴν ἀναλυτική ἔκφραση τοῦ ὁλοκληρώματος $V_{ls}(t')$. Μία ἀπὸ τὶς πλέον συνήθεις περιπτώσεις εἶναι αὐτὴ ὅπου

$$\mathcal{V}(\vec{r},t) = \hat{f}(\vec{r})\Theta(t) \qquad (21)$$

δηλ. ἡ διαταραχὴ μπορεῖ νὰ γραφῆ ὡς γινόμενο δύο συναρτήσεων χώρου καὶ χρόνου. Τότε

$$V_{ls} = \langle \phi_l^{(0)}(\vec{r}) | \hat{f}(\vec{r})\Theta(t) | \phi_s^{(0)}(\vec{r}) \rangle = \Theta(t) \langle \phi_l^{(0)} | \hat{f} | \phi_s^{(0)} \rangle \quad \text{ἢ}$$

$$V_{ls} = \Theta(t) f_{ls} \qquad (22)$$

ὅπου $f_{ls} \equiv \langle \phi_l^{(0)} | \hat{f} | \phi_s^{(0)} \rangle$, ἀριθμὸς τὸ μέγεθος τοῦ ὁποίου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συνάρτηση $f(\vec{r})$ καθὼς καὶ ἀπὸ τὶς στάσιμες ἰδιοκαταστάσεις $\{\phi_n^{(0)}\}_n$. Λόγω τῆς (22) ἡ (19') γράφεται

$$c_l(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' f_{ls}\Theta(t')e^{i\omega_{ls}t'}$$

ἢ

$$c_l(t) = f_{ls}/i\hbar \int_0^t dt' \Theta(t')e^{i\omega_{ls}t'} \qquad (23)$$

---

Ἡ ἐξ. (23) κατέχει ἐνδιαφέρουσα θέση στὴν (χρονική) θεωρία διαταράξεων, διότι οἱ προϋποθέσεις ἀπὸ τὶς ὁποῖες ἰσχύει συναντῶνται συχνὰ στὴν πράξη, π.χ. στὴν ἀλληλεπίδραση ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καὶ μοριακῶν συστημάτων. Πράγματι, ἐὰν ἡ ἀκτινοβολοῦσα ροὴ δὲν εἶναι μεγάλη, τὸ σύστημα δηλ. δὲν διαταράσσεται σημαντικά, ἡ (23) (ἢ (19')) ἰσχύει μὲ ἱκανὴ προσέγγιση καὶ τὸ ἐὰν θὰ λάβῃ χώρα μετάπτωσις ἀπὸ τὴν κατάσταση s (ἀρχική) στὴν l (τελική) καθορίζεται ἀπὸ τὸ μητροστοιχεῖο $f_{ls}$. Ἡ τιμὴ τοῦ τελευταίου καθορίζει καὶ τὴν ἔνταση τῆς μεταπτώσεως ἢ τοὺς κανόνες ἐπιλογῆς.

Μία γενικότερη θεώρηση τοῦ χρονικῶς ἐξηρτημένου προβλήματος ἡ ὁποία δίδει, κατ' ἀρχάς, τὴν δυνατότητα ἀκριβῶν λύσεων εἶναι τό ἀκόλουθο. Τό ἀρχικό πρόβλημα τό γράφουμε

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{V}(\hat{r},t) \qquad (24)$$

Εἶναι φανερό ὅτι

$$\hat{\mathcal{H}}(1) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V} = \hat{\mathcal{H}} \text{ καί } \hat{\mathcal{H}}(0) = \hat{\mathcal{H}}_0 .$$

Ἡ παράμετρος $\lambda$ (ἀκριβῶς ὅπως καί στήν χρονικῶς ἀνεξάρτητο θεωρία) θά χρησιμοποιηθῆ ὡς "παραμετρικός" δείκτης, δηλ. δέν ἐμφανίζεται στίς τελικές ἐξισώσεις, ὅπως θά μᾶς βοηθήση στήν σύγκριση ὅρων ἴδιας τάξεως. Γράφουμε

$$\Psi(\vec{r},t;\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t,\lambda) e^{i\omega_k t} \Phi_k^{(0)}(\vec{r}) \qquad (25)$$

Ἄς σημειωθῆ ὅτι τώρα οἱ συντελεστές $\{c_k\}_k$ εἶναι συναρτήσεις τοῦ χρόνου $t$ καί τῆς παραμέτρου $\lambda$. Ἡ ἴδια ἀκριβῶς διαδικασία τήν ὁποία ἀκολουθήσαμε γιά τήν παραγωγή τῆς ἐξ. (11) μᾶς δίνει

$$\frac{\partial c_\ell(t,\lambda)}{\partial t} = \lambda \frac{1}{i\hbar} \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t,\lambda) V_{\ell k}(t) e^{i\omega_{\ell k} t}, \quad \ell = 0,1,2\ldots \qquad (26)$$

Ἀναπτύσσουμε τώρα τίς συναρτήσεις $\{c_\ell(t,\lambda)\}_\ell$ σέ σειρά ὡς πρός $\lambda$

$$c_\ell(t,\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{\partial^N c_\ell}{\partial \lambda^N}\right)_{\lambda=0} \frac{\lambda^N}{N!} = c_\ell^{(0)}(t) + \frac{\partial c_\ell}{\partial \lambda}\Big|_{\lambda=0} \lambda^1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c_\ell}{\partial t^2}\Big|_{\lambda=0} \lambda^2 + \cdots$$

ἤ

$$c_\ell(t,\lambda) = c_\ell^{(0)}(t) + c_\ell^{(1)}(t)\lambda^1 + c_\ell^{(2)}(t)\lambda^2 + c_\ell^{(3)}(t)\lambda^3 + \cdots \qquad (27)$$

Παραγωγίζοντας τήν (27) ὡς πρός $t$ παίρνουμε

$$\frac{\partial c_\ell(t,\lambda)}{\partial t} = \dot{c}^{(0)}(t) + \dot{c}_\ell^{(1)}(t)\lambda^1 + \dot{c}^{(2)}(t)\lambda^2 + \dot{c}^{(3)}(t)\lambda^3 + \cdots \qquad (28)$$

ὅπου $\dot{c}_\ell^{(k)}(t) \equiv \dfrac{d c_\ell^{(k)}(t)}{dt}$.

Ἡ (26) λόγω τῶν (27) καί (28) μετασχηματίζεται στήν

$$\dot{c}_\ell^{(0)} + \lambda \dot{c}_\ell^{(1)} + \lambda^2 \dot{c}_\ell^{(2)} + \cdots = \frac{1}{i\hbar} \sum_{k=0}^{\infty} V_{\ell k} e^{i\omega_{\ell k} t} \left(\lambda c_\ell^{(0)} + \lambda^2 c_\ell^{(1)} + \lambda^3 c_\ell^{(2)} + \cdots\right)$$

Ἐξίσωσις τῶν ὅρων ὡς πρός $\lambda$ τῆς ἴδιας τάξεως παρέχει τίς ἐξισώσεις

$$\frac{dc_\ell^{(0)}}{dt}=0,\quad \frac{dc_\ell^{(1)}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\sum_{k=0}^{\infty}V_{\ell k}e^{i\omega_{\ell k}t}c_k^{(0)},\quad \frac{dc_\ell^{(2)}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\sum_{k=0}^{\infty}V_{\ell k}e^{i\omega_{\ell k}t}c_k^{(1)},\quad \ldots,\quad \frac{dc_\ell^{(q)}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\sum_{k=0}^{\infty}V_{\ell k}e^{i\omega_{\ell k}t}c_k^{(q-1)}, \qquad (29)$$

Ἡ τελευταία τῶν (29) εἶναι γενικός ὅρος· $\ell=0,1,2,3,\ldots$ γιά κάθε ὅρο. Ἀπό τήν πρώτη τῶν (29) ἔχουμε

$\frac{dc_\ell^{(0)}}{dt}=0 \Rightarrow c_\ell^{(0)}=$ σταθερά $=c_\ell^{(0)}(0)$, $\ell=0,1,2,3,\ldots$ Δηλ. οἱ σταθερές $\{c_\ell^{(0)}\}_0^{\infty}$ παριστάνουν τίς ἀρχικές συνθῆκες τοῦ προβλήματος. Δοθέντων τώρα τῶν $\{c_\ell^{(0)}\}$ μποροῦμε, κατ' ἀρχάς, ἀπό τήν δεύτερη τῶν ἐξισώσεων νά προσδιορίσουμε τούς συντελεστάς $\{c_\ell^{(1)}\}$, ἀπό αὐτούς τούς $\{c_\ell^{(2)}\}$ κ.τ.λ. Μέ τόν τρόπο αὐτό οἱ $\{c_\ell(t)\}$ μποροῦν νά προσδιορισθοῦν, κατ' ἀρχάς, μέ ὅση ἀκρίβεια ἐπιθυμοῦμε. Στήν περίπτωση ὅπου τό σύστημα ἀρχικῶς εἶναι στήν κατάσταση s, δηλ. ἱκανοποιεῖ τήν $H^0\psi_s^{(0)}=E_s^{(0)}\psi_s^{(0)}$, $c_s^{(0)}(t=-\infty)=1$ καί $c_\ell^{(0)}(t=-\infty)=0$, $\ell=0,1,2,\ldots$, $\ell\neq s$, ἔχουμε ἀπό τήν δεύτερη τῶν (29)

$$\frac{dc_\ell^{(1)}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\sum_{k=0}^{\infty}V_{\ell k}e^{i\omega_{\ell k}t}\delta_{ks}=\frac{1}{i\hbar}V_{\ell s}e^{i\omega_{\ell s}t}$$

$$\Rightarrow\quad c_\ell^{(1)}(t)-c_\ell^{(1)}(0)=\int_0^t dt'\frac{1}{i\hbar}V_{\ell s}(t')e^{i\omega_{\ell s}t'}$$

καί ἐπειδή $c_\ell^{(1)}(0)=0$

$$c_\ell^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt'V_{\ell s}(t')e^{i\omega_{\ell s}t'} \qquad (30)$$

Ἡ (30) εἶναι ἡ ἀκριβής προσέγγισις πρώτης τάξεως. Ἐάν σταματήσουμε σ' αὐτό τό σημεῖο, $c_\ell(t)=c_\ell^{(0)}(t)+c_\ell^{(1)}(t)+c_\ell^{(2)}+\ldots \simeq c_\ell^{(0)}(t)+c_\ell^{(1)}(t)$. Ἀλλά $c_\ell^{(0)}=0$, διότι ἀρχικῶς τό σύστημα βρίσκεται στήν κατάσταση $c_s^{(0)}$. Ἑπομένως $c_\ell(t)\simeq c_\ell^{(1)}(t)$. Ἡ ἔκφρασις (30) γιά τόν συντελεστή $c_\ell^{(1)}(t)$ εἶναι ταυτόσημη μέ τήν (19') ἡ ὁποία παρήχθη προηγουμένως ἀλλά μέ κάπως διαφορετικό (φυσικό) πνεῦμα.

Δηλ. ἡ ἐξ. (19΄), συγκεκριμένη μέ τήν (30), μπορεῖ νά θεωρηθῇ ὡς "πρώτης" τάξεως προσέγγισι στό ἀπό ἐξέτασιν πρόβλημα.

Θά ἐξετάσουμε τώρα διάφορες περιπτώσεις καί παραδείγματα μέ βασικό σημεῖο τήν ἐξίσωσι (19΄) ἤ (19).

## 1. Διαταράξεις χρονικῶς ἀνεξάρτητοι, $\hat{V} = V(\vec{r})$.

Ἀπό τήν ἐξ. (19΄) ἀπ' εὐθείας ἔχουμε

$$c_\ell(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{\ell s} \int_0^t dt' e^{i\omega_{\ell s} t'} \qquad (31)$$

ὅπου $V_{\ell s} = \langle \Phi_\ell^{(0)}(\vec{r}) | \hat{V}(\vec{r}) | \Phi_s^{(0)}(\vec{r}) \rangle \to$ ἀριθμός

ἤ

$$c_\ell(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{\ell s} \left[ \frac{e^{i\omega_{\ell s} t}}{i\omega_{\ell s}} \right]_0^t = \frac{1}{i\hbar} V_{\ell s} \frac{e^{i\omega_{\ell s} t} - 1}{i\omega_{\ell s}}$$

Εἶναι καί $e^{i\omega_{\ell s} t} - 1 = e^{i\omega_{\ell s} t/2}\left(e^{i\omega_{\ell s} t/2} - e^{-i\omega_{\ell s} t/2}\right) = 2i e^{i\omega_{\ell s} t/2} \sin\frac{\omega_{\ell s} t}{2}$

Ἄρα

$$c_\ell(t) = -2i \frac{V_{\ell s}}{\hbar \omega_{\ell s}} e^{i\omega_{\ell s} t/2} \sin\frac{\omega_{\ell s} t}{2} \qquad (32)$$

καί ἡ πιθανότητα μεταβάσεως στήν κατάστασι $\ell$ ἀπό τήν $s$ δίνεται

$$|c_\ell(t)|^2 = 4 \frac{|V_{\ell s}|^2}{(\hbar \omega_{\ell s})^2} \sin^2\frac{\omega_{\ell s} t}{2} \qquad (33)$$

Στήν περίπτωσι πού τό γινόμενο $\omega_{\ell s} t \simeq 0$, τότε $\sin\frac{\omega_{\ell s} t}{2} \simeq \omega_{\ell s} t/2$ καί $\sin^2\frac{\omega_{\ell s} t}{2} \simeq \omega_{\ell s}^2 t^2/4$, ἄρα ἡ (33) γίνεται

$$|c_\ell(t)|^2 \simeq \frac{|V_{\ell s}|^2}{\hbar^2} t^2 \qquad (33')$$