

Sistema de dois níveis

- Estudo geral de sistema de dois níveis.

Motivação { Existem inúmeros casos onde, em primeira aproximação, um sistema complexo pode ser tratado como um sistema de dois níveis. Em Física, onde aproximações são quase sempre inevitáveis, vale a pena explorar o assunto. É atraente o fato que, em geral, o sistema de dois níveis tem solução exata.

- Em teoria de perturbação, disciplina F789, veremos que a estratégia de “reduzir” um sistema de muitos níveis para um de apenas dois níveis é razoável, em

situações, onde $\begin{cases} |E_1 - E_2| \ll |E_1(\text{ou } E_2) - E_n| \text{ com } n \geq 3 \\ \text{e/ou (se } W \text{ for um pedaço do acoplamento sem solução exata)} \\ |\langle E_1 | W | E_2 \rangle| \gg |\langle E_1(\text{ou } E_2) | W | E_n \rangle| \text{ com } n \geq 3. \end{cases}$

- Notação e roteiro do problema.

○ Suponha conhecido $\begin{cases} H_0 |\varphi_1\rangle = E_1 |\varphi_1\rangle \\ H_0 |\varphi_2\rangle = E_2 |\varphi_2\rangle \end{cases}$ com $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ e $(i, j = 1, 2)$.

○ Queremos resolver $\begin{cases} H |\psi_+\rangle = E_+ |\psi_+\rangle \\ H |\psi_-\rangle = E_- |\psi_-\rangle \end{cases}$ com $H = H_0 + W$, onde

W é uma perturbação que inicialmente foi negligenciada.

interna ou externa

Sistema de dois níveis

- Na base (na representação) $\mathcal{E}_2 = \{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$, W pode escrito na forma matricial:

$$W \doteq \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \varphi_1 | W | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | W | \varphi_2 \rangle \\ \langle \varphi_2 | W | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | W | \varphi_2 \rangle \end{pmatrix} \text{ onde } \begin{cases} W_{11} \text{ e } W_{22} \text{ são reais,} \\ W_{12} = W_{21}^* \text{ (complexos).} \end{cases}$$

- Onde usamos que se H_0 e H são Hermiteanos, W também é Hermiteano.
- Se $W = 0$ e $|\psi\rangle$ é um dos $|\varphi'_s\rangle$, o sistema fica para sempre neste estado.
- A idéia é ver o que acontece quando W é ligado com $[H_0, W] \neq 0$ e $[H_0, W] = 0$.

- Consequências do acoplamento ($W \neq 0$) :

- E_1 e E_2 não são mais as energias possíveis do sistema. Agora são E_+ e E_- .

É possível calcular E_+ e E_- como função de E_1, E_2, W_{11}, W_{22} e W_{12} .

- $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ podem não ser mais estados estacionários $\begin{cases} |\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle, \text{ mas} \\ |\psi(t)\rangle \stackrel{?}{=} \alpha|\varphi_1\rangle + \beta|\varphi_2\rangle. \end{cases}$

- Isso motiva a questão: qual é o efeito de W sobre os estados estacionários?

Lembre que a expansão em autokets de H nos ajuda a ver o futuro do sistema.

- Uma das razões de começar esse capítulo com o problema de spin 1/2 foi porque os problemas de 2 níveis podem ser reduzidos ao de spin 1/2.

Sistema de dois níveis

- Aspecto estático (ligue W subitamente): efeitos do acoplamento sobre estados estacionários do sistema. Como obter os autoestados e autovalores de $H=H_0+W$? Resolva a equação de autovalor $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, ou melhor, escreva a matriz que representa H e a diagonalize.

$$H = H_0 + W \doteq \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 + W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & E_2 + W_{22} \end{pmatrix}$$

- O complemento B_{IV} do livro texto tem esse exercício resolvido.

$$E_+ = \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2}$$

$$E_- = \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2}$$

- Note que se $W = 0$, $E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}(E_1 - E_2) = \begin{cases} E_1 \\ E_2 \end{cases}$

- O complemento ensina que $\begin{cases} |\psi_+\rangle = +\cos\theta/2e^{-i\varphi/2}|\varphi_1\rangle + \sin\theta/2e^{+i\varphi/2}|\varphi_2\rangle \\ |\psi_-\rangle = -\sin\theta/2e^{-i\varphi/2}|\varphi_1\rangle + \cos\theta/2e^{+i\varphi/2}|\varphi_2\rangle \end{cases}$

onde θ e φ são definidos por $\begin{cases} \tan\theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1+W_{11}-E_2-W_{22}} \\ W_{21} = |W_{21}|e^{i\varphi} \end{cases} \Rightarrow W_{12}=0 \begin{cases} |\psi_+\rangle = |\varphi_1\rangle \\ |\psi_-\rangle = |\varphi_2\rangle \end{cases}$

Tudo que é interessante parece estar em $W_{12}=W_{21}^ \neq 0$. E W_{11} e W_{22} ?*

Sistema de dois níveis

- Se $W_{12} = 0$ $\begin{cases} |\psi_+\rangle = |\varphi_1\rangle \\ |\psi_-\rangle = |\varphi_2\rangle \end{cases} \Rightarrow$ os mesmo estados estacionários, mas com energias \neq

$$\begin{cases} E_+ = \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2} = E_1 + W_{11} \\ E_- = \frac{1}{2}(E_1 + W_{11} + E_2 + W_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 + W_{11} - E_2 - W_{22})^2} = E_2 + W_{22} \end{cases}$$
- Os termos W_{11} e W_{22} , na ausência de W_{12} (caso, onde $[H_0, W]$), causam apenas um deslocamento na energia. Isso sugere que podemos considerar $W_{11} = W_{22} = 0$, sem perder efeitos físicos interessantes.

- Nestas condições, temos $\begin{cases} E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2} \\ \tan \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 - E_2} \text{ com } 0 \leq \theta \leq \pi \\ W_{21} = |W_{21}|e^{i\varphi} \end{cases}$

- Fazendo uma troca de variáveis $\begin{cases} E_m = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \\ \Delta = \frac{1}{2}(E_1 - E_2) \end{cases}$ notamos que apenas

E_{\pm} depende de E_m (ponto médio entre E_+ e E_-). As variáveis θ e φ não

dependem de E_m . De fato $\begin{cases} \varphi \text{ depende só de } W_{12} \\ \theta \text{ depende de } \Delta \text{ e } W_{12} \end{cases} \therefore |\psi_{\pm}\rangle \text{ não dependem de } E_m.$

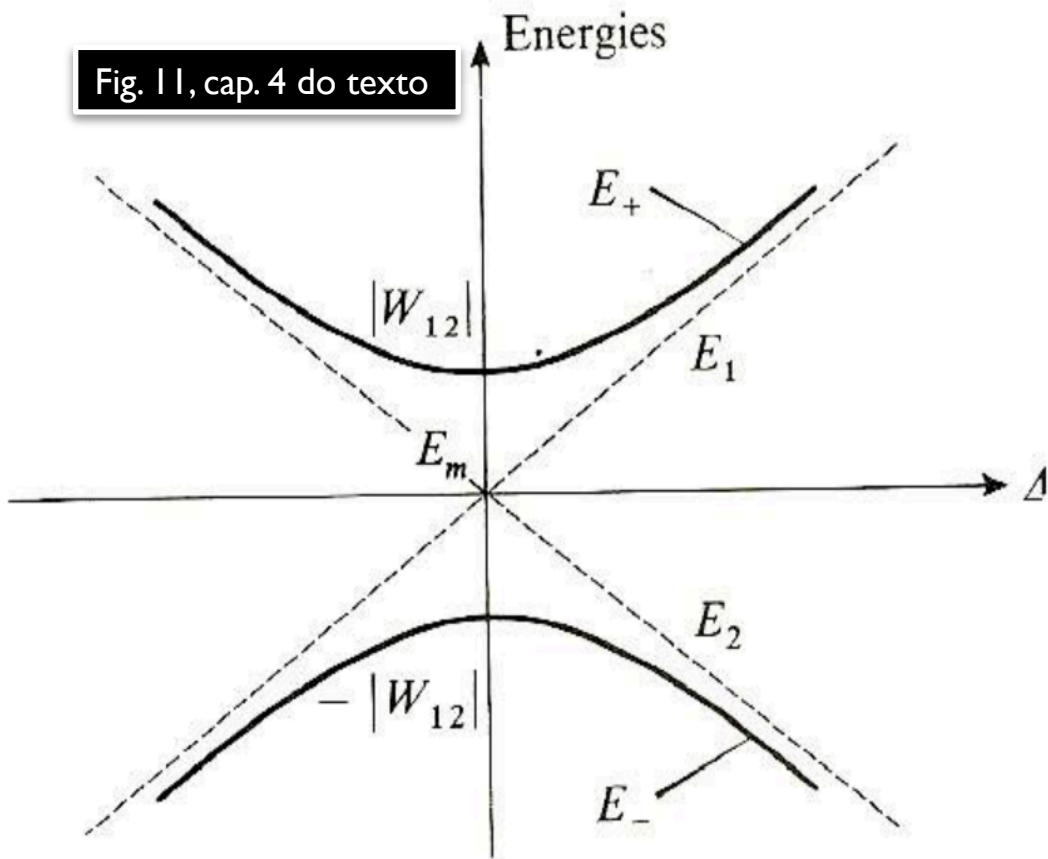
- Nossa intenção agora é estudar os efeitos do acoplamento W sobre as energias E_+ e E_- , em função dos valores de E_1 e E_2 . Assumiremos W_{12} fixo.

Sistema de dois níveis

Para W_{12} fixo, a figura mostra nas curvas cheias a dependência de E_{\pm} com Δ

isto é $\begin{cases} E_+ = E_m + \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \\ E_- = E_m - \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} \end{cases}$ e nas curvas tracejadas a dependência de

E_1 e E_2 com Δ $\begin{cases} E_1 = E_m + \Delta \\ E_2 = E_m - \Delta \end{cases} \Rightarrow$ Lembre que isso é obtido para $W_{12} \rightarrow 0$.



Observações

- $|E_+ - E_-| > |E_1 - E_2|$
(os níveis se repelem!)
- Se $|\Delta| \gg |W_{12}|$ e $\Delta > 0$,
 E_+ se aproxima de E_1 ,
 E_- se aproxima de E_2 ,
e ambos com $\frac{|W_{12}|^2}{2\Delta}$.
- Se $|\Delta| \sim 0$ (degenerado)
 $E_{\pm} = E_m \pm |W_{12}|$
(linear em W_{12})

Sistema de dois níveis

- Para perceber a forma como E_+ e E_- se aproximam de E_1 ou E_2 , dependendo do sinal de Δ , para $|\Delta| \gg \gg |W_{12}|$, basta fazer a expansão de $E_{\pm} = E_m \pm \sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2}$.

Isto dá $E_{\pm} = E_m \pm |\Delta| \sqrt{1 + \frac{|W_{12}|^2}{\Delta^2}} \approx E_m \pm |\Delta| \left(1 + \frac{1}{2} \left|\frac{W_{12}}{\Delta}\right|^2 + \dots\right)$ que pode ser dividido em dois casos:

$$\text{se } \Delta > 0 \quad E_{\pm} \approx E_m \pm \Delta \pm \frac{1}{2} \frac{|W_{12}|^2}{|\Delta|} = \begin{cases} E_1 + \frac{1}{2} \frac{|W_{12}|^2}{|\Delta|} \\ E_2 - \frac{1}{2} \frac{|W_{12}|^2}{|\Delta|} \end{cases}$$

$$\text{se } \Delta < 0 \quad E_{\pm} \approx E_m \mp \Delta \pm \frac{1}{2} \frac{|W_{12}|^2}{|\Delta|} = \begin{cases} E_2 + \frac{1}{2} \frac{|W_{12}|^2}{|\Delta|} \\ E_1 - \frac{1}{2} \frac{|W_{12}|^2}{|\Delta|} \end{cases}$$

- **Efeito do acoplamento sobre os autoestados.**

Olharemos o impacto de $\begin{cases} \Delta \ll |W_{12}| & (\text{acoplamento forte}) \\ \Delta \gg |W_{12}| & (\text{acoplamento fraco}) \end{cases} \Rightarrow \text{em } |\psi_{\pm}\rangle$

Vimos que $\tan \theta = \frac{|W_{12}|}{\Delta} \therefore \text{se } \begin{cases} \Delta \ll |W_{12}| \implies \theta \rightarrow \pi/2 \\ \Delta \gg |W_{12}| \implies \theta \rightarrow 0 \end{cases}$

Sistema de dois níveis

- O que acontece com $\begin{cases} |\psi_+\rangle = +\cos\theta/2 e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \sin\theta/2 e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \\ |\psi_-\rangle = -\sin\theta/2 e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + \cos\theta/2 e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \end{cases}$ e

- **Perturbação forte:**

$$\theta \rightarrow \pi/2 \begin{cases} |\psi_+\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (+ e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle) \\ |\psi_-\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (- e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{estados originais} \\ \text{ficam equiprováveis} \end{cases}$$

- **Perturbação fraca:**

$$\theta \rightarrow 0 \text{ (primeira ordem em } \theta) \begin{cases} |\psi_+\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (+ e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + e^{+i\varphi/2} \frac{\theta}{2} |\varphi_2\rangle) \\ |\psi_-\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (- e^{-i\varphi/2} \frac{\theta}{2} |\varphi_1\rangle + e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle) \end{cases}$$

$$\text{Neste caso } \theta = \frac{|W_{12}|}{\Delta} \begin{cases} |\psi_+\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (+ e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle + e^{+i\varphi/2} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_2\rangle) \\ |\psi_-\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (- e^{-i\varphi/2} \frac{|W_{12}|}{2\Delta} |\varphi_1\rangle + e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle) \end{cases}$$

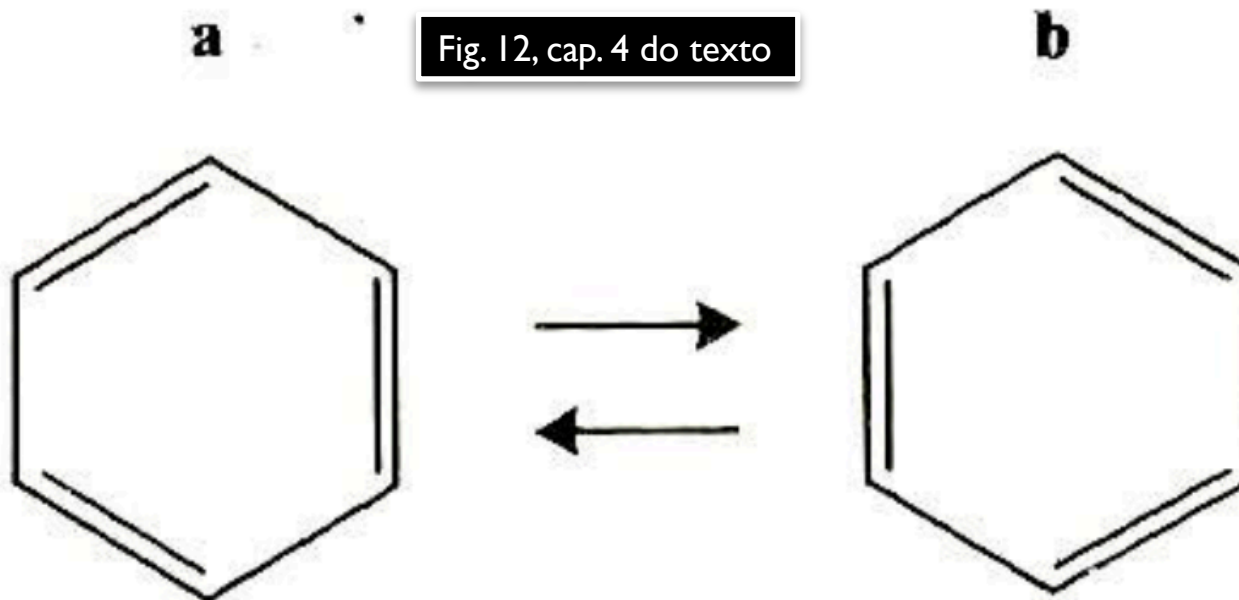
A presença de $|W_{12}|$ mistura os estado originais para novos estados estacionários.

$$\theta \rightarrow 0 \text{ (} |W_{12}| = 0) \begin{cases} |\psi_+\rangle = +e^{-i\varphi/2} |\varphi_1\rangle \\ |\psi_-\rangle = +e^{+i\varphi/2} |\varphi_2\rangle \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{perturbação desprezível} \\ \text{estados originais mantidos} \end{cases}$$

- *O que fizemos até aqui foi estudar os efeitos de W sobre os estados estacionários. Falta ainda estudar os efeitos de W sobre um sistema que se encontra no estado $|\psi(0)\rangle$. Antes disso, daremos alguns exemplos de problemas complexos importantes que podem ser aproximados com essa estratégia.*

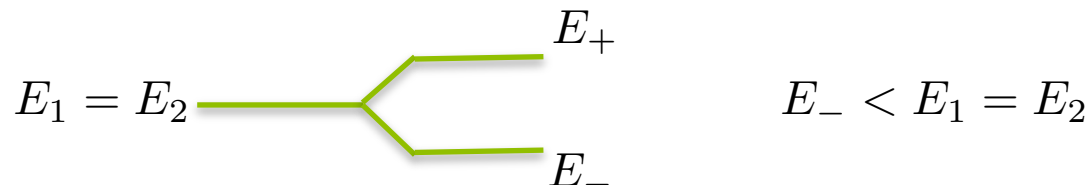
Sistema de dois níveis

- Sabemos que a molécula de Benzeno pode ter três ligações duplas entre seus seis carbonos. A figura reflete isso. Ao construir as funções de onda $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ com as configurações da figura, encontramos:



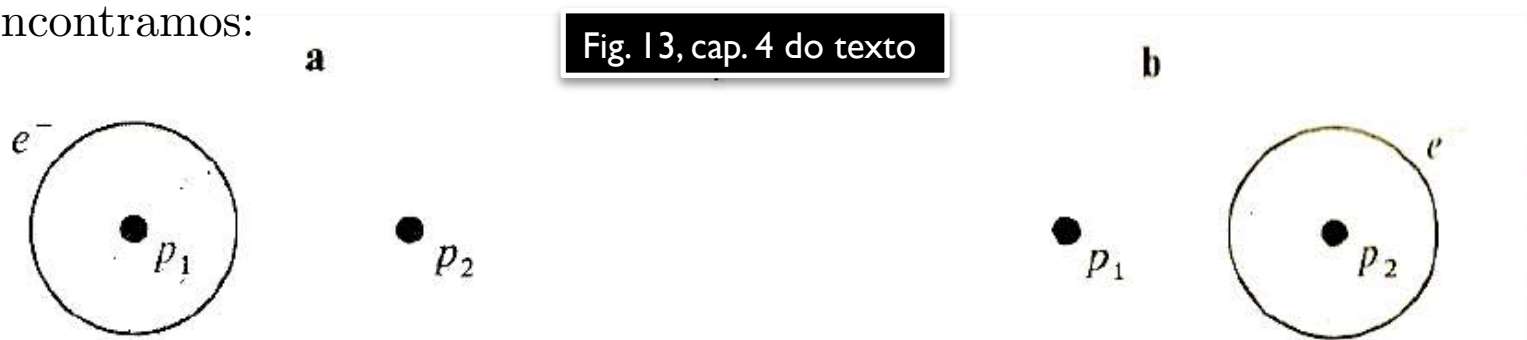
$$E_1 = E_2 = E_m$$

As soluções aproximadas, que fixam as ligações duplas, conforme a figura, fornecem: $\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle = E_m$, mas $\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle \neq 0$. A solução correta delocaliza as ligações duplas e é obtida por uma combinação de $|\varphi_1\rangle$ com $|\varphi_2\rangle$.



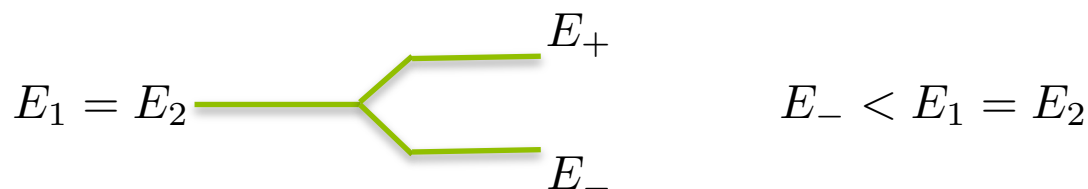
Sistema de dois níveis

- Outro caso interessante é o íon da molécula de Hidrogênio. Cada átomo de H tem um próton e um elétron (e^-). No caso do íon, H_2^+ , arranca-se um e^- do H_2 . O e^- que sobra é disputado pelos dois prótons. Uma solução aproximada poderia ser obtida com auxílio do átomo isolado. O ket $|\varphi_1\rangle$ representa o e^- preso no próton p_1 e o $|\varphi_2\rangle$ representa o e^- preso no próton p_2 . A figura reflete isso. Ao construir as funções de onda $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ com as configurações da figura, encontramos:



$$E_1 = E_2 = E_m$$

As soluções aproximadas, que fixam elétrons nos prótons, conforme a figura, fornecem novamente: $\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle = E_m$, mas $\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle \neq 0$. A solução correta delocaliza o elétron e é obtida por uma combinação de $|\varphi_1\rangle$ com $|\varphi_2\rangle$.



Sistema de dois níveis

- **Aspecto dinâmico.** O que acontece com o sistema que se encontra em $|\psi(0)\rangle$, após ligar W ? Se, inicialmente, o sistema estivesse em $|\varphi_1\rangle$, um autoestado de H_0 , qual a chance de encontrá-lo em $|\varphi_2\rangle$, outro autoestado de H_0 ?

É importante distinguir duas situações: W não depende do tempo e W depende do tempo. Enquanto que para $W(t) = W$, a base de estados estacionários não muda com o tempo, para $W(t)$ a base poderia mudar a cada instante, pois seria possível ter situações onde $[W(t), W(t')] \neq 0$.

- Caso I: perturbação W não depende do tempo.

Para $W(t) = W$, basta escrever o estado inicial na base de autoestados de H e multiplicá-los pelas fases apropriadas. Para $|\psi(0)\rangle = a_+(0)|\psi_+\rangle + a_-(0)|\psi_-\rangle$, isso daria

$$|\psi(t)\rangle = a_+(0)e^{-iE_+t/\hbar}|\psi_+\rangle + a_-(0)e^{-iE_-t/\hbar}|\psi_-\rangle$$

Para achar $a_+(0)$ e $a_-(0)$, impomos a condição inicial $|\psi(0)\rangle = |\varphi_1\rangle$. Para isso basta fazer uso do operador $\mathbb{1}$ da base de estados estacionários de H .

$$|\psi(0)\rangle = a_+(0)|\psi_+\rangle + a_-(0)|\psi_-\rangle = \mathbb{1}|\varphi_1\rangle = |\psi_+\rangle\langle\psi_+|\varphi_1\rangle + |\psi_-\rangle\langle\psi_-|\varphi_1\rangle,$$

$$\text{ou seja: } a_+(0) = \langle\psi_+|\varphi_1\rangle \text{ e } a_-(0) = \langle\psi_-|\varphi_1\rangle$$

Sistema de dois níveis

- As soluções de $H|\psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle$ foram apresentadas no slide 3 e são descritas

$$\text{por } \begin{cases} |\psi_{+}\rangle = +\cos\theta/2e^{-i\varphi/2}|\varphi_{1}\rangle + \sin\theta/2e^{+i\varphi/2}|\varphi_{2}\rangle \rightarrow \langle\psi_{+}|\varphi_{1}\rangle = \cos\theta/2e^{+i\varphi/2} \\ |\psi_{-}\rangle = -\sin\theta/2e^{-i\varphi/2}|\varphi_{1}\rangle + \cos\theta/2e^{+i\varphi/2}|\varphi_{2}\rangle \rightarrow \langle\psi_{-}|\varphi_{1}\rangle = -\sin\theta/2e^{+i\varphi/2} \end{cases}$$

$$\text{onde } \theta \text{ e } \varphi \text{ são definidos por } \begin{cases} \tan\theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 - E_2} \\ W_{21} = |W_{21}|e^{i\varphi} \end{cases} \Rightarrow W_{12} = 0 \begin{cases} |\psi_{+}\rangle = |\varphi_{1}\rangle \\ |\psi_{-}\rangle = |\varphi_{2}\rangle \end{cases}$$

Com isso temos $|\psi(0)\rangle = \cos\theta/2e^{+i\varphi/2}|\psi_{+}\rangle - \sin\theta/2e^{+i\varphi/2}|\psi_{-}\rangle$ e $\therefore |\psi(t)\rangle$ fica dada por

$$|\psi(t)\rangle = e^{+i\varphi/2} \left[\cos\theta/2e^{-iE_{+}t/\hbar}|\psi_{+}\rangle - \sin\theta/2e^{-iE_{-}t/\hbar}|\psi_{-}\rangle \right].$$

- Quanto vale a probabilidade de achar o sistema em $|\varphi_{2}\rangle$? Sabemos a resposta.

Basta calcular $\mathcal{P}_{12}(t) = |\langle\varphi_{2}|\psi(t)\rangle|^2$. Começemos pela amplitude

$$\langle\varphi_{2}|\psi(t)\rangle = e^{+i\varphi/2} \left[\cos\theta/2e^{-iE_{+}t/\hbar}\langle\varphi_{2}|\psi_{+}\rangle - \sin\theta/2e^{-iE_{-}t/\hbar}\langle\varphi_{2}|\psi_{-}\rangle \right]$$

Em seguida, use que $\begin{cases} \langle\varphi_{2}|\psi_{+}\rangle = +\sin\theta/2e^{+i\varphi/2} \\ \langle\varphi_{2}|\psi_{-}\rangle = +\cos\theta/2e^{+i\varphi/2} \end{cases}$ e obtenha

$$\langle\varphi_{2}|\psi(t)\rangle = e^{i\varphi} \sin\theta/2 \cos\theta/2 [e^{-iE_{+}t/\hbar} - e^{-iE_{-}t/\hbar}] = e^{i\varphi} \frac{\sin\theta}{2} [e^{-iE_{+}t/\hbar} - e^{-iE_{-}t/\hbar}]$$

Sistema de dois níveis

- A probabilidade de transição de $|\varphi_1\rangle$ no instante 0 para $|\varphi_2\rangle$ no instante t fica

$$\mathcal{P}_{12}(t) = |\langle \varphi_2 | \psi(t) \rangle|^2 = \left| e^{i\varphi} \frac{\sin \theta}{2} [e^{-iE_+ t/\hbar} - e^{-iE_- t/\hbar}] \right|^2 = \frac{\sin^2 \theta}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{E_+ - E_-}{\hbar} t \right) \right]$$

Mas como $\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 1 - 2 \sin^2 \alpha$ podemos escrever $\frac{1 - \cos \alpha}{2} = \sin^2 \alpha / 2$

Isso permite escrever $\mathcal{P}_{12}(t) = \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar} t \right)$ que com $\tan \theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 - E_2}$

fica $\mathcal{P}_{12}(t) = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} \sin^2 \left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar} t \right)$ que fazendo uso do slide 4,

$$\text{fica } \mathcal{P}_{12}(t) = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} \sin^2 \left[\frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2}}{2\hbar} t \right]$$

O período de oscilação desta probabilidade é obtido percebendo que $\sin^2 \omega t$ repete valor a cada π , isto é $\sin^2 \omega(t + T) = \sin^2(\omega t)$, se $\omega T = \pi$. Assim,

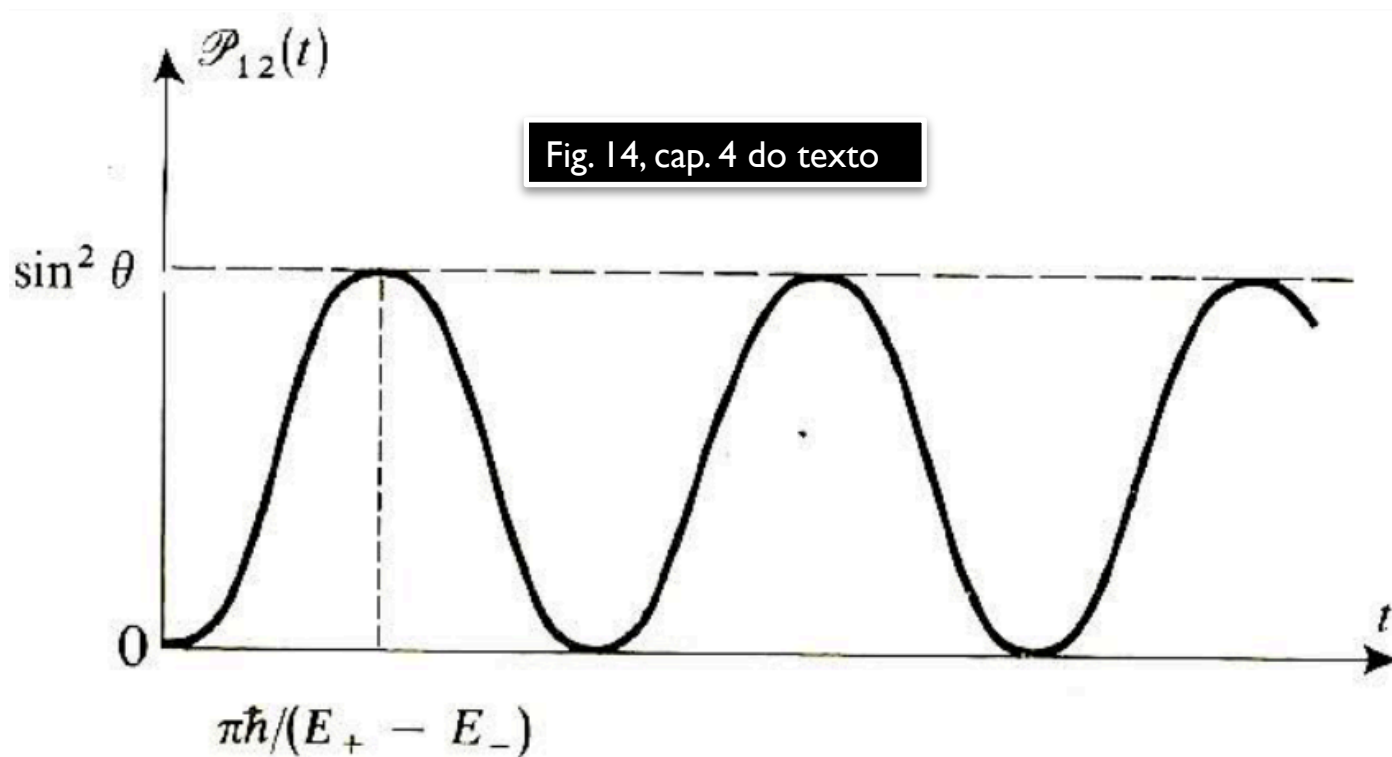
o período de repetição é obtido pela relação $\left[\frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2}}{2\hbar} T \right] = \pi$

e a frequência de repetição é $\frac{1}{T} = \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2}}{2\pi\hbar} = \frac{E_+ - E_-}{h}$

freqüência de Bohr

Sistema de dois níveis

- A probabilidade máxima é modulada por $\sin^2 \theta = \frac{4|W_{12}|^2}{4|W_{12}|^2 + (E_1 - E_2)^2} e$



é atingida após metade do período, $\frac{T}{2} = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|W_{12}|^2}} = \frac{h}{2(E_+ - E_-)}$

- 100% de chance de encontrar o sistema em $|\varphi_2\rangle$ só ocorre quando $|W_{12}| \gg |E_1 - E_2|$ ou no caso degenerado $E_1 = E_2$.
- A cada período, o sistema volta a ter 100% de chance de ser encontrado em $|\varphi_1\rangle$.

Sistema de dois níveis

- Caso II: perturbação W pode ou não depender do tempo (detalhes em F789). Queremos calcular $|\psi(t)\rangle$, sabendo que no instante $t = 0$ o sistema estava em $|\psi(0)\rangle$. Vamos supor que no instante $t = 0$ a perturbação $W(0)$ foi ligada e ela pode ou não mudar com o tempo. Consideraremos o caso geral $W(t)$. É sempre possível escrever $|\psi(t)\rangle$ na base de autokets de H_0 (ela é completa). Como a base não depende do tempo (estamos supondo que $H_0(t) = H_0$) apenas os coeficientes da expansão dependerão do tempo, isto é, de um modo geral o ket, em qualquer instante, pode ser escrito por:

$$|\psi(t)\rangle = \mathbb{1}|\psi(t)\rangle = |\varphi_1\rangle \underbrace{\langle\varphi_1|\psi(t)\rangle}_{a_1(t)} + |\varphi_2\rangle \underbrace{\langle\varphi_2|\psi(t)\rangle}_{a_2(t)} = a_1(t)|\varphi_1\rangle + a_2(t)|\varphi_2\rangle$$

$a_1(0) = 1$ $a_2(0) = 0$ ← condição de contorno

O futuro é comandado pela equação de Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$

Substituição direta da expressão acima nesta equação fornece:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{a_1(t)|\varphi_1\rangle + a_2(t)|\varphi_2\rangle\} = (H_0 + W) \{a_1(t)|\varphi_1\rangle + a_2(t)|\varphi_2\rangle\}$$

A equação pode ser dividida em duas equações acopladas em primeira ordem no

tempo, se projetarmos em

$$\begin{cases} \langle\varphi_1| \rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} a_1(t) = E_1 a_1(t) + W_{12}(t) a_2(t) \\ \langle\varphi_2| \rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} a_2(t) = E_2 a_2(t) + W_{21}(t) a_1(t) \end{cases}$$

existem estratégias para resolver isso