

Métodos Aproximativos para problemas dependentes do tempo.

- Considere H_0 discreto e não-degenerado (apenas por simplicidade)

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

H_0 não depende explicitamente do tempo e que seus auto-estados são estacionários.

- No instante $t = 0$ uma perturbação é aplicada ao sistema. Isso implica que a Hamiltoniana muda para $H(t) = H_0 + W(t)$ com $W(t) = \lambda\hat{W}(t)$.
- Queremos que a perturbação seja pequena comparada com H_0 , ou seja se $\hat{W}(t)$ for da ordem de H_0 (e igual a zero em $t < 0$), podemos ter $\lambda \ll 1$ e sem dimensão.
- Para $t < 0$, o sistema se encontra no estado estacionário $|\varphi_i\rangle$ auto-estado de H_0 com auto-valor E_i .
- Quando $t = 0$, $W(t) \neq 0$ e o sistema evolui sob o comando de uma nova Hamiltoniana, $H(t)$.

Nossa proposta é calcular a probabilidade $\mathcal{P}_{if}(t)$ de encontrar o sistema em um outro auto-estado, $|\varphi_f\rangle$ de H_0 no instante t .

- Em outras palavras \rightarrow Queremos estudar as transições induzidas pela perturbação $W(t)$ entre estados estacionários do sistema não perturbado.
- Lembre que na ausência de $W(t)$, o sistema ficaria para sempre em $|\varphi_i\rangle$.

Métodos Aproximativos para problemas dependentes do tempo.

- O tratamento em princípio é simples: A evolução temporal se dá de acordo com a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + \lambda \hat{W}(t)] |\psi(t)\rangle,$$

onde $|\psi(t)\rangle$ é uma solução desta equação diferencial de 1ª ordem no tempo, com a condição inicial $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$. Solução única por sinal.

- A probabilidade procurada é:

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

- O problema todo se resume em achar $|\psi(t)\rangle$, a solução da equação de Schrödinger sob a ação da nova Hamiltoniana.
- O problema maior é que nem sempre é possível resolver exatamente esse problema → Daí a necessidade de métodos aproximativos.
- Se λ é pequeno → teremos um método baseado na expansão em potências de λ .
- Aplicaremos esse método para perturbações senoidais, casos de ondas eletromagnéticas interagindo com átomos. Veremos que isso é um exemplo de fenômeno ressonante.

Olhe a fórmula de Rabi do cap. IV.

- Duas situações, transições $\left\{ \begin{array}{l} \text{discreto-discreto;} \\ \text{discreto-contínuo.} \end{array} \right.$

Solução aproximada da Equação de Schrödinger

- A equação de Schrödinger na representação $\{|\varphi_n\rangle\}$.

$\mathcal{P}_{if}(t)$ explicitamente envolve $|\varphi_i\rangle$ e $|\varphi_f\rangle$. Porque não escolher essa representação?

- Um sistema de equações diferenciais para as componentes do vetor estado.

$$\text{Lembre que } \begin{cases} \text{se } |\psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t)|\varphi_n\rangle \\ \text{temos} \\ C_n(t) = \langle\varphi_n|\psi(t)\rangle \end{cases} \Rightarrow \mathcal{P}_{fi} = |C_f(t)|^2, \text{ se } |\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$$

- Chamaremos de $\hat{W}_{nk}(t)$, o elemento de matriz

$$\langle\varphi_n|\hat{W}(t)|\varphi_k\rangle \equiv \hat{W}_{nk}(t)$$

- Lembre que H_0 é diagonal nesta base

$$\langle\varphi_n|H_0|\varphi_k\rangle = E_n\delta_{nk}$$

- Para resolver a equação de Schrödinger,

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = [H_0 + \lambda\hat{W}(t)]|\psi(t)\rangle,$$

projeta-se o operador unidade, $\mathbb{1} = \sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$, pela esquerda, para obter

$$\sum_k |\varphi_k\rangle i\hbar\frac{d}{dt}\langle\varphi_k|\psi(t)\rangle = \sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|[H_0 + \lambda\hat{W}(t)]|\psi(t)\rangle.$$

- Os coeficientes de cada $|\varphi_k\rangle$ devem ser nulos independentemente.

Solução aproximada da Equação de Schrödinger

- Para um n genérico

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_n | [H_0 + \lambda \hat{W}(t)] | \psi(t) \rangle.$$

- Usando as propriedades

$$\begin{cases} C_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle \\ \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle \equiv \hat{W}_{nk}(t) \\ \langle \varphi_n | H_0 | \varphi_k \rangle = E_n \delta_{nk} \\ \mathbb{1} = \sum_k | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \end{cases} \Rightarrow \text{temos}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = E_n C_n(t) + \sum_k \langle \varphi_n | \lambda \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \psi(t) \rangle.$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = E_n C_n(t) + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) C_k(t).$$

- Note que este sistema de equações é acoplado, só quando $W_{nk}(t)$ é não diagonal.
- Quando $\lambda \hat{W}(t)$ é zero, as equações acima são não acopladas com solução do tipo

$$C_n(t) = b_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}},$$

onde b_n é uma constante que depende das condições iniciais.

Solução aproximada da Equação de Schrödinger

- Agora se $\lambda\hat{W}(t)$ é diferente de zero, mas $\lambda \ll 1$, esperaríamos que $C_n(t)$ não fosse muito diferente da solução do caso $\lambda = 0$. Que tal, manter a forma e incluir uma dependência temporal em b_n ?

$$C_n(t) = b_n(t)e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}},$$

Se o perturbação for fraca, esperamos $b_n(t) \approx b_n(t = 0)$. Note que apenas fizemos uma mudança de funções, de $C_n(t)$ para $b_n(t)$. Até aqui não tem nenhuma aproximação (e nem resolvemos o problema).

- Substituindo isso na equação da caixa verde do slide anterior

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left(b_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \right) = E_n \left(b_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \right) + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) \left(b_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \right).$$

$$i\hbar e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \frac{d}{dt} b_n(t) + E_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} b_n(t) = E_n b_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} + \sum_k \lambda \hat{W}_{nk}(t) b_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}.$$

- Tomando $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$, frequências de Bohr, podemos escrever

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk} t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t).$$

Equações da perturbação

- O sistema de equações da caixa azul do slide anterior é rigorosamente equivalente à equação de Schrödinger (nenhuma aproximação). É por isso que usaremos a hipótese, $\lambda \ll 1$ para ver se obtemos uma solução na forma de expansão em potências de λ (que será solução precisa e correta se λ for suficiente pequeno).

- Usaremos:

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots + \lambda^r b_n^{(r)}(t)$$

para inserir na equação abaixo e tomar os coeficientes de λ^r em ambos os lados.

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t).$$

- (i) $r = 0$

$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \Rightarrow b_n^{(0)}(t)$ não depende do tempo. Note que se $\lambda = 0$, a solução do problema é $b_n(t) = b_n^{(0)}(t) = \text{constante}$

- (i) $r \neq 0$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t).$$

Equações da perturbação

- O sistema de equações da caixa roxa do slide anterior, lembre que o $b_k^{(r-1)}(t)$ está associado ao λ^{r-1} que multiplicado por λ (do $W_{nk}(t)$) deu um λ^r igual ao do outro lado.
- Note que conhecendo os $b_k^{(r-1)}(t)$ pode-se solucionar a equação para $b_k^{(r)}(t)$. Por exemplo, *a solução em ordem zero permite o cálculo de ordem 1.*
- Solução de primeira ordem em λ .

Como seria o estado do sistema no instante t ?

- Para $t < 0$, o sistema está no estado $|\varphi_i\rangle$ (por hipótese) $\begin{cases} b_n(t) = 0 \text{ para } n \neq i \\ b_i(t) = 1 \text{ para } t < 0, \\ \text{pois, } \lambda \hat{W} = 0. \end{cases}$
- No instante $t = 0$, $\lambda \hat{W}(t)$ pode ficar descontinuamente (porém de forma finita) diferente de zero. Entretanto uma vez que $\lambda \hat{W}(0)$ é finito, a solução da equação de Schrödinger é contínua ($b_i(0) = 1$) em $t = 0$ (a derivada pode ser descontínua).

Assim, podemos escrever que a condição inicial $b_n(t=0) = \delta_{ni}$ $\begin{cases} b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni} \\ b_n^{(r)}(t=0) = 0 \\ \text{se } r \geq 1 \end{cases}$

- Em princípio, para $t < 0$ teríamos $b_i(t) = \text{constante}$. 1 é escolha.

Equações da perturbação

- Como já vimos, $b_n^{(0)}(t)$ é uma constante. Assim podemos escrever:
 - $b_n^{(0)}(t) = b_n^{(0)}(0) = \delta_{ni} \Rightarrow$ isso resolve completamente o problema em ordem zero.
 - Para $r = 1$, substitua o valor de $r = 0$ no lado direito da equação da caixa roxa do slide 6 e obtenha:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t) \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k^{(0)}(t)$$

$$\therefore i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) \delta_{ki} = e^{i\omega_{ni}t} \hat{W}_{ni}(t)$$

integrando diretamente, temos $b_n^{(1)}(t) - b_n^{(1)}(0) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t') dt'$, ou ainda

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t') dt',$$

onde usamos $b_n^{(1)}(0) = 0$.

- Esses resultados (ordem zero, $b_n^{(0)}(t)$, e primeira ordem, $b_n^{(1)}(t)$) podem ser inseridos na expressão $C_n(t) = b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$ que definirá $|\psi(t)\rangle$ em primeira ordem de λ .

Equações da perturbação

- A probabilidade de transição entre estados $\mathcal{P}_{if}(t)$

No início da aula vimos que ao definir $|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t)|\varphi_n\rangle$ com $|\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$,

teríamos que a probabilidade de transição de $|\varphi_i\rangle$ para $|\varphi_f\rangle$ seria $\mathcal{P}_{if} = |C_f(t)|^2$ com $C_f(t) = \langle\varphi_f|\psi(t)\rangle$.

- Como $C_n(t) = b_n(t)e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \Rightarrow \mathcal{P}_{if} = |C_f(t)|^2 = |b_f(t)e^{-\frac{iE_f t}{\hbar}}|^2 = |b_f(t)|^2$, onde $b_f(t) = b_f^{(0)}(t) + \lambda b_f^{(1)}(t) + \lambda^2 b_f^{(2)}(t) \dots + \lambda^r b_f^{(r)}(t)$ é uma série de potências em λ com hierarquia, se $\lambda \ll 1$.

- Vimos hoje que $b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$ e $b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t') dt'$. Assim para uma transição entre estados diferentes, podemos escrever:

$$\mathcal{P}_{if} = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \hat{W}_{fi}(t') dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2, \text{ onde}$$

usamos que $\lambda \hat{W}_{fi}(t) = W_{fi}(t)$.

- Estamos prontos para fazer algumas aplicações de teoria de perturbação para obter a probabilidade de transição entre estados diferentes. Podendo-se tratar coisas do tipo: qual seria a chance de excitar um átomo de hidrogênio do nível 1s para o nível 2p, via impacto de ondas eletromagnéticas?

Equações da perturbação

- Para tanto, considere situações, onde a perturbação é ligada em $t = 0$ e

$$\text{desligada em } t. \text{ Definimos } \tilde{W}(t') = \begin{cases} 0 & \text{para } t' < 0 \\ W(t) & \text{para } 0 \leq t' \leq t \\ 0 & \text{para } t' > t \end{cases}$$

Em primeira ordem, $\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$, é proporcional ao quadrado da transformada de Fourier de $W_{fi}(t) = \langle \varphi_f | W(t) | \varphi_i \rangle$, um elemento de matriz da perturbação entre os estados inicial e final.

- Note que a transformada de Fourier de uma função do tempo é uma função de frequência e no caso ela é calculada na frequência $\omega = \omega_{fi}$.
- Nós não discutimos as condições de validade da aproximação de primeira ordem em λ . Lembre que nossa expressão exata (caixa azul do slide 5) para

$$b_n(t) \text{ é dada por } i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t) \text{ e note que o termo de}$$

primeira ordem pode ser obtido pela substituição de $b_k(t)$ por $b_k(0)$, isto é

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) \delta_{ki} \Rightarrow \text{veja slide 8. Assim, se } t \text{ for pequeno o}$$

suficiente para $b_k(t)$ não diferir muito de $b_k(0)$, a aproximação é válida.