AULA 6 - TEORIA DE PERTUBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO

Revisão sobre teoria de pertubação dependente do tempo

Dada a Hamiltoniana

$$H(t) = H_0 + \lambda W(t), \tag{1}$$

onde H_0 é a Hamiltoniana de um problema cujos autovalores, E_n, e autovetores, $|\phi_n\rangle$, são bem conhecidos (ex. oscilador harmônico, poço infinito, potencial delta, potencial central, etc.), isto é,

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle, \tag{2}$$

e $W(t)$ uma interação que depende explicitamente do tempo, tal que,

$$W(t) = \begin{cases} g(t), & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}, \tag{3}$$

e λ é uma constante adimensional. Supondo que no instante inicial $t = 0$ o sistema se encontra em um autoestado de H_0, denotado por $|\phi_i\rangle$, queremos determinar a probabilidade de transição induzida pela interação (3) de encontrarmos o sistema em dado instante t no autoestado de H_0, denotado por $|\phi_f\rangle$ (Nesse ponto é importante manter em mente que estudaremos somente transições entre autoestados da Hamiltoniana H_0 induzidas pela interação (3)), ou seja, queremos determinar

$$P_{if}(t) = |\langle\phi_f|\psi(t)\rangle|^2. \tag{4}$$

Para determinarmos $|\psi(t)\rangle$, voltamos à equação de Schrodinger

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle &= H(t) |\psi(t)\rangle \\ &= [H_0 + \lambda W(t)] |\psi(t)\rangle. \end{aligned} \tag{5}$$

Como $H(t)$ dependende explicitamente do tempo, notamos que o operador de evolução temporal não admite mais a forma simples $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$ que somente é obtida quando a

Hamiltoniana do sistema não apresenta essa dependência explícita. Já que estamos interessados em transições entre autoestados de H_0 é conveniente expressarmos $|\psi(t)\rangle$ na base desses autoestados

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) \, |\phi_n\rangle \, . \tag{6}$$

Substituindo (6) em (5) obtemos

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \, |\phi_n\rangle = \sum_n E_n c_n(t) \, |\phi_n\rangle + \lambda \sum_n c_n(t) W(t) \, |\phi_n\rangle \, , \tag{7}$$

tomando o produto interno da equação (7) com o bra $\langle\phi_m|$ obtemos

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \delta_{mn} = \sum_n E_n c_n(t) \delta_{mn} + \lambda \sum_n c_n(t) \, \langle\phi_m| \, W(t) \, |\phi_n\rangle \, , \tag{8}$$

denotando o elemento de matriz $\langle\phi_m| \, W(t) \, |\phi_n\rangle = W_{mn}(t)$ e trocando os índices mudos n por m, chegamos que

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = E_n c_n(t) + \lambda \sum_m W_{nm}(t) c_m(t). \tag{9}$$

Note que devido à presença da interação temos um conjunto de equações acopladas, isto é, a dinâmica do coeficiente $c_n(t)$ correspondente ao estado $|\phi_n\rangle$ depende dos coeficientes $c_m(t)$ correspondentes aos estados $|\phi_m\rangle$. Os coeficientes $c_m(t)$ que se acoplam à dinâmica do coeficiente $c_n(t)$ são determinados pelo elemento de matriz da interação, W_{nm}. (Na próxima sessão calcularemos explicitamente esse elemento de matriz para o caso do oscilador harmônico na presença de um campo elétrico dependente do tempo para exemplificarmos essa afirmação.)

No caso em que a interação é nula, isto é, $\lambda W(t) = 0$, retomamos o problema independente do tempo

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = E_n c_n(t) \tag{10}$$

cuja solução já conhecemos

$$c_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar} b_n, \tag{11}$$

onde $c_n(t = 0) = b_n$ corresponde ao coeficiente do estado no instante inicial, $t = 0$. Se $\lambda \ll 1$, é razoável supormos que a solução do problema seja próxima à obtida em (11), adicionando a dependência temporal que não conhecemos no coeficiente b_n, ou seja,

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}. \tag{12}$$

Substituindo (12) em (9), obtemos

$$
\begin{aligned}
i\hbar e^{-iE_nt/\hbar}\frac{db_n(t)}{dt} + E_nb_n(t)e^{-iE_nt/\hbar} &= E_nb_n(t)e^{-iE_nt/\hbar} + \lambda\sum_m W_{nm}(t)b_m(t)e^{-iE_mt/\hbar} \\
\Rightarrow \frac{db_n(t)}{dt} &= \lambda\sum_m W_{nm}(t)b_m(t)e^{i(E_n-E_m)t/\hbar} \\
\Rightarrow \frac{db_n(t)}{dt} &= \frac{\lambda}{i\hbar}\sum_m W_{nm}(t)b_m(t)e^{i\omega_{nm}t}, \qquad (13)
\end{aligned}
$$

onde $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ são as frequências de Bohr. Como $\lambda \ll 1$, podemos escrever uma solução pertubativa nesse parâmetro para os coeficientes $b_n(t)$

$$
b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + O(\lambda^2), \qquad (14)
$$

substituindo na equação (13) e coletando termos de mesma ordem em λ chegamos que

$$
\begin{aligned}
r = 0: \frac{db_n^{(0)}(t)}{dt} &= 0, \qquad (15) \\
r \neq 0: \frac{db_n^{(r)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}\sum_m W_{nm}(t)b_m^{(r-1)}(t)e^{i\omega_{nm}t}, \qquad (16)
\end{aligned}
$$

onde r denota a ordem da pertubação. Como antes de ligarmos a interação ($t < 0$) o sistema se encontra no autoestado de H_0, $|\phi_i\rangle$, e apesar de a interação poder ser uma função descontínua mas ainda finita, devemos ter que a solução da equação de Schrodinger em $t = 0$ seja contínua, com isso, temos que

$$
|\psi(t=0)\rangle = |\phi_i\rangle . \qquad (17)
$$

consequentemente, como $b_n^{(0)}$ é independe do tempo, eq.(15), obtemos

$$
b_n^{(0)} = \langle\phi_n|\psi(t=0)\rangle = \langle\phi_n|\phi_i\rangle = \delta_{ni}. \qquad (18)
$$

Basicamente, a eq,(18) nos diz que em $t = 0$, o sistema se encontra no autoestado $|\phi_i\rangle$.

Agora, para $r = 1$, temos

$$
\begin{aligned}
\frac{db_n^{(1)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}\sum_m W_{nm}(t)b_m^{(0)}(t)e^{i\omega_{nm}t} \\
&= \frac{1}{i\hbar}\sum_m W_{nm}(t)\delta_{mi}e^{i\omega_{nm}t} \\
&= \frac{1}{i\hbar}W_{ni}(t)e^{i\omega_{ni}t}. \qquad (19)
\end{aligned}
$$

Integrando ambos os lados da eq.(19) na variável temporal, chegamos que

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt^{'} W_{ni}(t^{'})e^{i\omega_{ni}t^{'}}. \tag{20}$$

Logo, em primeira ordem de teoria de pertubação, obtemos que

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= |\langle\phi_f|\psi(t)\rangle|^2 = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2 \\ \Rightarrow P_{if}(t) &\approx \left|b_f^{(0)}(t) + b_f^{(1)}(t)\right|^2 \\ &= \left|\delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt^{'} W_{ni}(t^{'})e^{i\omega_{ni}t^{'}}\right|^2. \end{aligned} \tag{21}$$

Supondo que $|\phi_f\rangle \neq |\phi_i\rangle$, concluimos que dado que o sistema inicialmente está no autoestado $|\phi_i\rangle$ de H_0, a probabilidade de transição induzida pela interação (3) de encontrarmos o sistema em dado instante t no também autoestado de H_0, denotado por $|\phi_f\rangle$ em primeira aproximação é dada por

$$P_{if}(t) \approx \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt^{'} W_{ni}(t^{'})e^{i\omega_{ni}t^{'}}\right|^2 \tag{22}$$

Oscilador harmônico na presença de um campo elétrico dependente do tempo

Considere um oscilador harmônico com frequência angular ω_0 na presença de um campo de um campo elétrico que oscila no tempo com frequência angular ω dado por

$$\vec{E}(x,t) = E_o x \sin(\omega t)\hat{x}. \tag{23}$$

A hamiltoniana do sistema é dada por

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - \frac{1}{2}qEx^2\sin(\omega t). \tag{24}$$

Calcule em primeira ordem de teoria de pertubação dependente do tempo a pobabilidade de transição de um estado $|n\rangle$ para um estado $|m\rangle$ induzida pela presença do campo elétrico oscilante no tempo ($m \neq n$).

Para obtermos a probabilidade de transição, devemos calcular (22). Como nesse caso, $W(t) = -\frac{1}{2}qEx^2\sin(\omega t)$ temos

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{q^2E^2}{4\hbar^2}\left|\left\langle n\left|x^2\right|m\right\rangle\right|^2\left|\int_0^t dt^{'}\sin(\omega t^{'})e^{i\omega_{nm}t^{'}}\right|^2. \tag{25}$$

Primeiramente, expressando o operador posição em termos dos operadores de criação e aniquilação do oscilador harmônico

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \left(a + a^\dagger\right), \tag{26}$$

obtemos que

$$\begin{aligned} x^2 =& \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left(a + a^\dagger\right)\left(a + a^\dagger\right) \\ =& \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left(a^2 + \left(a^\dagger\right)^2 + aa^\dagger + a^\dagger a\right) \\ =& \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left(a^2 + \left(a^\dagger\right)^2 + 2N + 1\right), \end{aligned} \tag{27}$$

onde N é o operador número. Usando a ortogonalidade dos autoestados do oscilador harmônico, concluimos que o elemento de matriz é dado por

$$\begin{aligned} \left\langle n \left| x^2 \right| m \right\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left\langle n \left| \left(a^2 + \left(a^\dagger\right)^2 + 2N + 1\right) \right| m \right\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega_0} \left(2n + 1\right). \end{aligned} \tag{28}$$

Agora, vamos efetuar a integral temporal na eq.(25). Expressando a função seno em termos das exponenciais complexas, temos

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \sin(\omega t') e^{i\omega_{nm} t'} &= \frac{1}{2i} \left\{ \int_0^t dt' e^{i(\omega_{nm}+\omega)t'} - \int_0^t dt' e^{i(\omega_{nm}-\omega)t'} \right\} \\ &= \frac{1}{2i} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} - 1}{i\left(\omega_{nm} + \omega\right)} - \frac{e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} - 1}{i\left(\omega_{nm} - \omega\right)} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}}{\omega_{nm} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t}}{\omega_{nm} - \omega} \right\}. \end{aligned} \tag{29}$$

Logo, obtemos

$$P_{nm}(t,\omega) = \frac{q^2 E^2}{64 m^2 \omega_0^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}}{\omega_{nm} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t}}{\omega_{nm} - \omega} \right|^2 \tag{30}$$

A partir da eq.(30), notamos que para um tempo fixo, a probabilidade adquire seu valor máximo quando $\omega \approx \omega_{nm}$ e $\omega \approx -\omega_{nm}$, ou seja, quando a frequência de oscilação do campo elétrico se aproxima das frequências de Bohr do sistema associadas com os estados $|n\rangle$ e $|m\rangle$ (situação de *ressonância*). Interpretamos a frequência positiva como sendo uma *absorção* estimulada pela pertubação e a frequência negativa como uma *emissão*.

Vamos analisar o caso de ressonância da frequência postiva, isto é, quando $\omega \approx \omega_{nm}$ (lembre-se que manteremos o tempo fixo). Para isso, definindo

$$A_+(\omega) = \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t}}{\omega_{nm} - \omega}, \tag{31}$$

$$A_-(\omega) = \frac{1 - e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}}{\omega_{nm} + \omega}, \tag{32}$$

e consequentemente,

$$P_{nm}(t,\omega) = \frac{q^2E^2}{64m^2\omega_0^2} \left| A_-(\omega) - A_+(\omega) \right|^2, \tag{33}$$

notamos que no regime de interesse, o comportamento da probabilidade de transição é determinado por $A_+(\omega)$ e portanto, escrevemos

$$P_{nm}(t,\omega) \approx \frac{q^2E^2}{64m^2\omega_0^2} \left| A_+(\omega) \right|^2. \tag{34}$$

Tirando em evidência o fator $-ie^{i(\omega_{nm}-\omega)t/2}$ na eq.(31), podemos escrever

$$\begin{aligned} A_+(\omega) &= -ie^{i(\omega_{nm}-\omega)t/2} \frac{e^{i(\omega_{nm}-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{nm}-\omega)t/2}}{i\left(\omega_{nm} - \omega\right)} \\ &= -ie^{i(\omega_{nm}-\omega)t/2} \frac{\sin\left[\left(\omega_{nm} - \omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_{nm} - \omega\right)/2}, \end{aligned} \tag{35}$$

e com isso,

$$P_{nm}(t,\omega) \approx \frac{q^2E^2}{64m^2\omega_0^2} \left| \frac{\sin\left[\left(\omega_{nm} - \omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_{nm} - \omega\right)/2} \right|^2. \tag{36}$$

Usando que

$$\lim_{x\to 0} \frac{\sin\left(ax\right)}{x} = a,$$

obtemos que na situação de ressonância o valor máximo da probabilidade de transição é

$$P_{nm}^{max}(t,\omega) = \frac{q^2E^2}{64m^2\omega_0^2} \lim_{\omega\to\omega_{nm}} \left| \frac{\sin\left[\left(\omega_{nm} - \omega\right)t/2\right]}{\left(\omega_{nm} - \omega\right)/2} \right|^2 = \frac{q^2E^2t^2}{64m^2\omega_0^2}. \tag{37}$$

À medida que nos afastamos da frequência de ressonância ω_{nm} a probabilidade de transição decresce e vai a zero quando

$$\begin{aligned} \sin\left[\left(\omega_{nm} - \omega\right)t/2\right] &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\left|\omega_{nm} - \omega\right| t}{2} &= \pi \\ \Rightarrow \left|\omega_{nm} - \omega\right| &= \frac{2\pi}{t}, \end{aligned} \tag{38}$$

e sua largura então é dada por

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{t}. \tag{39}$$