

§ Teoria de Perturbações dependente do tempo: A Versão de Interação (Dirac) Sakurai, "MQM", §5.5

Tratamos agora problemas onde o Hamiltoniano apresenta dependência temporal. Rigorosamente, este problema não tem estados estacionários. Nos limitamos a problemas onde o Hamiltoniano pode ser separado em uma parte H_0 que não depende do tempo, mais a perturbação:

$$H = H_0 + V(t)$$

Como é usual em Teoria de Perturbações, assumimos que o problema com $V(t) \equiv 0$ é conhecido exatamente, mas não usaremos neste caso a notação $|n^{(0)}\rangle$ como em R-S estacionário.

Formulação do problema:

No momento inicial, apenas um dos auto-estados de H_0 , digamos $|i\rangle$, está ocupado. Na evolução do tempo, com $V(t) \neq 0$, outros estados são populados pois o problema não é mais estacionário (o operador de evolução temporal não tem mais a forma simples

$$U(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right),$$

válida para problemas independentes do tempo). De maneira qualitativa, podemos pensar que $V(t)$ causa

transições para outros estados diferentes de $|i\rangle$.

Pergunta básica: qual é a probabilidade, como função do tempo, de que o sistema seja encontrado no estado $|n\rangle$, com $n \neq i$?

Assumamos que em $t=0$, o estado do sistema é

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(0) |n\rangle,$$

queremos encontrar os $c_n(t)$, para $t > 0$, tal que

$$|\alpha, t_0=0; t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle,$$

com $|\alpha, t_0=0; t=0\rangle = |\alpha\rangle$. Esta é uma maneira interessante de escrever o ket estado. Notemos que o fator $\exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t)$ estaria presente no caso que $V(t) \equiv 0$. Isso sugere que a dependência do coeficiente linear $c_n(t)$ é causada pelo potencial dependente do tempo $V(t)$.

Neste caso:

$$\begin{aligned} \langle m | \alpha, t_0=0; t \rangle &= \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \underbrace{\langle m | n \rangle}_{\delta_{mn}} \\ &= c_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \end{aligned}$$

$$|\langle m | \alpha, t_0=0; t \rangle|^2 = |c_m(t)|^2$$

Versão de Interação

Usamos a notação $|\alpha, t_0; t\rangle_S$ para a versão de Schrödinger. Assumimos que o Hamiltoniano pode ser separado como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V.$$

Def: ket na versão de interação

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I \equiv e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} |\alpha, t_0; t\rangle_S.$$

Def: Observáveis na versão de interação

$$A_I = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t}.$$

Em particular:

$$V_I = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t}$$

Encontremos a evolução temporal dos kets:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I = -\mathcal{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} |\alpha, t_0; t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} (\mathcal{H}_0 + V) |\alpha, t_0; t\rangle_S$$

$$= -\cancel{\mathcal{H}_0} |\alpha, t_0; t\rangle_I + \cancel{\mathcal{H}_0} |\alpha, t_0; t\rangle_I + V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I$$

$$= V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I$$

De maneira que a dinâmica dos kets é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_{\text{I}} = V_{\text{I}} |\alpha, t_0; t\rangle_{\text{I}},$$

que é uma equação tipo-Schrödinger com Hamiltoniano V_{I} .

Evolução temporal dos observáveis:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_{\text{I}} &= -\mathcal{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} A_{\text{S}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} + e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} A_{\text{S}} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_0 \\ &= [A_{\text{I}}, \mathcal{H}_0], \quad \text{ou} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} A_{\text{I}} = \frac{1}{i\hbar} [A_{\text{I}}, \mathcal{H}_0],$$

que é uma equação dinâmica tipo-Heisenberg com Hamiltoniano \mathcal{H}_0 . Podemos pensar a versão de interação como um quadro intermediário entre as versões de Heisenberg e de Schrödinger. Agora podemos calcular a equação diferencial para os coeficientes $c_n(t)$. Na versão de interação continuamos usando os kets $\{|n\rangle\}$ como base. Expandimos da maneira seguinte:

$$|\alpha, t_0; t\rangle_{\text{I}} = \sum_n c_n(t) |n\rangle$$

Notemos que o fator $e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}$ some quando passamos da versão de Schrödinger para a de interação. Projetamos a equação dinâmica para o ket no estado $|n\rangle$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_{\text{I}} &= \langle n | V_{\text{I}} | \alpha, t_0; t \rangle_{\text{I}} \\ &= \sum_m \langle n | V_{\text{I}} | m \rangle \langle m | \alpha, t_0; t \rangle_{\text{I}}. \end{aligned}$$

Temos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} \langle n | V_{\text{I}} | m \rangle &= \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | m \rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \langle n | V | m \rangle \equiv e^{i(\omega_n - \omega_m) t} V_{nm}, \end{aligned}$$

$$\langle m | \alpha, t_0; t \rangle_{\text{I}} = C_m(t).$$

Obtemos a equação diferencial (sistema de equações diferenciais acopladas)

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = \sum_n e^{i(\omega_n - \omega_m) t} V_{nm} C_n(t)$$

Def:

$$\omega_{nm} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar} = -\omega_{mn},$$

e escrevemos a eq. diferencial como:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = \sum_n V_{nm} e^{i\omega_{nm}t} C_n(t)$$

Este sistema de equações acopladas pode ser escrito de maneira matricial:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \\ \dot{C}_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} e^{i\omega_{12}t} & \dots \\ V_{21} e^{-i\omega_{12}t} & V_{22} & \\ \vdots & & V_{33} \\ & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Soluções exatas para potenciais dependentes do tempo são raras. A maior parte das vezes devemos empregar expansões perturbativas, estando então limitados pela validade da teoria de perturbações. Existe porém, um problema importante que pode ser resolvido em forma exata: é o problema de dois níveis. No caso geral, podemos proceder de maneira iterativa. Assumamos que a condição inicial é:

$$C_1(0) = 1, \quad C_j(0) = 0, \quad \text{para } j \neq 1$$

Usamos este conjunto como solução de ordem 0. Para $C_j(t)$, $j \neq 1$, temos:

$$i\hbar \dot{c}_j(t) \approx V_{j1} e^{i\omega_{j1}t} c_1(0) \\ \approx V_{j1} e^{i\omega_{j1}t}$$

Esta equação pode ser integrada para $c_j(t)$:

$$c_j(t) = c_j(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{j1}t'} \langle j | V(t') | 1 \rangle \\ = \begin{cases} 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle 1 | V(t') | 1 \rangle, & j=1 \\ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{j1}t'} \langle j | V(t') | 1 \rangle, & j \neq 1 \end{cases}$$

Esta aproximação é válida nos casos em que os coeficientes são suficientemente pequenos como para serem considerados apenas uma pequena modificação para os valores iniciais:

$$P_j(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{j1}t'} \langle j | V(t') | 1 \rangle \right|^2$$

$j \neq 1$

§ PROBLEMAS de DOIS ESTADOS DEPENDENTES do TEMPO

O problema de dois níveis ligados por um potencial sinusoidal dependente do tempo pode ser resolvido em forma exata. Seja $E_1 < E_2$, e o potencial

$$V_{11} = V_{22} = 0, \quad V_{12} = \delta e^{i\omega t}, \quad V_{21} = V_{12}^* = \delta e^{-i\omega t},$$

δ real. Isto é:

$$\hat{H}_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2|,$$

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

Assumimos que inicialmente ($t=0$), apenas o nível mais baixo está ocupado

$$C_1(0) = 1, \quad C_2(0) = 0.$$

A perturbação $\hat{V}(t)$ produz transições $|1\rangle \rightleftharpoons |2\rangle$.

Escrevendo a função de onda na forma:

$$|\psi(t)\rangle = C_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} |1\rangle + C_2(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} |2\rangle$$

O ket $|\psi(t)\rangle$ satisfaz a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] |\psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = i\hbar \sum_{i=1,2} \dot{C}_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} |i\rangle + \sum_{i=1,2} E_i C_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} |i\rangle$$

$$= \sum_{i=1} E_i c_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} |i\rangle + \sum_{i=1} c_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} \hat{V} |i\rangle$$

Assim eliminamos os termos correspondentes a \hat{H}_0 :

$$i\hbar \sum_{i=1,2} \dot{c}_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} |i\rangle = \sum_{i=1} c_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} \hat{V}(t) |i\rangle$$

Agora projetamos sobre um dos estados, digamos $|1\rangle$

$$i\hbar \dot{c}_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} = c_2(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} \delta e^{i\omega t}$$

$$i\hbar \dot{c}_1(t) = \delta e^{i\omega t} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_2)t\right] c_2(t)$$

► Definamos:

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

$$i\hbar \dot{c}_1(t) = \delta e^{i\omega t} e^{i\omega_{12}t} c_2(t)$$

Similarmente, projetando sobre o estado $|2\rangle$ obtemos:

$$i\hbar \dot{c}_2(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} = c_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \delta e^{-i\omega t}$$

$$i\hbar \dot{c}_2(t) = \delta e^{-i\omega t} e^{-i\omega_{12}t} c_1(t)$$

Precisamos resolver o sistema de equações acopladas:

$$\begin{cases} i\hbar \dot{c}_1(t) = \delta e^{i\omega t} e^{i\omega_{12}t} c_2(t) \\ i\hbar \dot{c}_2(t) = \delta e^{-i\omega t} e^{-i\omega_{12}t} c_1(t) \end{cases}$$

com a condição inicial $c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$.

O sistema pode ser transformado numa equação diferencial de 2ª ordem tanto para c_1 como para c_2 . Tomemos $c_2(t)$ e derivemos mais uma vez:

$$\begin{aligned} i\hbar \ddot{c}_2(t) &= -i\delta(\omega - \omega_{21}) e^{-i(\omega - \omega_{21})t} c_1(t) + \\ &\quad + \delta e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \dot{c}_1(t) \\ &= -i(\omega - \omega_{21}) (i\hbar \dot{c}_2(t)) + \frac{\delta^2}{i\hbar} e^{i(\omega - \omega_{21})t} e^{-i(\omega - \omega_{21})t} c_2(t) \\ &= (\omega - \omega_{21}) \hbar \dot{c}_2(t) + \frac{\delta^2}{i\hbar} c_2(t) \end{aligned}$$

ou

$$\ddot{c}_2(t) + i(\omega - \omega_{21}) \dot{c}_2(t) + \frac{\delta^2}{\hbar^2} c_2(t) = 0$$

Com as condições iniciais, $c_2(0) = 0$, $\dot{c}_2(0) = -i\frac{\delta}{\hbar}$

Escrevemos uma solução do tipo $c_2(t) = A_2 e^{\lambda t}$ e a equação secular para λ é:

$$\lambda^2 + i(\omega - \omega_{21})\lambda + \frac{\delta^2}{\hbar^2} = 0$$

com soluções: $\lambda_{\pm} = i\frac{\omega - \omega_{21}}{2} \pm i\sqrt{\frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} + \frac{\delta^2}{\hbar^2}}$

Definamos:

$$\Delta\omega \equiv \frac{\omega - \omega_{21}}{2}, \quad R \equiv \sqrt{\frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} + \frac{\delta^2}{\hbar^2}}$$

A solução geral é:

$$c_2(t) = A_2 e^{\lambda_+ t} + B_2 e^{\lambda_- t}$$

$$c_2(t) = A_2 e^{i\Delta\omega t} e^{iRt} + e^{i\Delta\omega t} e^{-iRt} B_2 \quad (4)$$

$$\dot{c}_2(t) = A_2 i(\Delta\omega + R) e^{i\Delta\omega t} e^{iRt} + B_2 i(\Delta\omega - R) e^{i\Delta\omega t} e^{-iRt}$$

Logo:

$$\left. \begin{aligned} c_2(0) &= A_2 + B_2 = 0 \\ -i\dot{c}_2(0) &= (\Delta\omega + R)A_2 + (\Delta\omega - R)B_2 \end{aligned} \right\} = -\frac{\delta}{\hbar}$$

$$\Rightarrow B_2 = -A_2$$

$$(\cancel{\Delta\omega + R} - \cancel{\Delta\omega + R})A_2 = -\frac{\delta}{\hbar}$$

$$2R A_2 = -\frac{\delta}{\hbar}$$

$$A_2 = -\frac{\delta}{2\hbar R}, \quad B_2 = \frac{\delta}{2\hbar R}$$

$$c_2(t) = -\frac{\delta i}{\hbar R} e^{i\Delta\omega t} \frac{(e^{iRt} - e^{-iRt})}{2i}$$

$$c_2(t) = -i e^{i\Delta\omega t} \frac{(\delta/\hbar)}{R} \text{sen}(Rt)$$

A probabilidade da transição é então dada por:

(Fórmula de Rabi)

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\delta^2/\hbar^2}{\frac{\delta^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}} \text{sen}^2 \left\{ \left[\frac{\delta^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right]^{1/2} t \right\}$$

Da conservação da probabilidade temos:

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

com $\omega_{21} \equiv \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$. Assim, vemos que a proba-

bilidade de encontrar o estado superior E_2 é uma função oscilatória do tempo com frequência angular

$$R = \sqrt{\frac{\delta^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}},$$

sendo que a amplitude da oscilação é muito grande na vizinhança de $\omega \approx \omega_{21}$ (Condição de RESSONÂNCIA), isto é, quando a frequência angular do potencial é aproximadamente igual à frequência angular característica do sistema de dois níveis:

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

Resolvamos o mesmo problema usando teoria de perturbações em 1ª ordem. Temos:

$$\begin{aligned} c_2(t) &= c_2(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau e^{i\omega_{21}\tau} \langle 2 | \hat{V}(\tau) | 1 \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau e^{i\omega_{21}\tau} \delta e^{-i\omega\tau} \\ &= -\frac{i\delta}{\hbar} \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{21} - \omega)\tau} \\ &= -\frac{i\delta}{\hbar} \frac{1}{i(\omega_{21} - \omega)} \left[e^{i(\omega_{21} - \omega)\tau} - 1 \right] \\ &= -\frac{\delta/\hbar}{\omega - \omega_{21}} e^{\frac{i(\omega_{21} - \omega)\tau}{2}} \left[e^{\frac{i(\omega - \omega_{21})\tau}{2}} - e^{-\frac{i(\omega - \omega_{21})\tau}{2}} \right] \end{aligned}$$

$$C_2(t) = -i \frac{(\delta/\hbar)}{\left(\frac{\omega - \omega_{z1}}{2}\right)} e^{\frac{-i(\omega - \omega_{z1})t}{2}} \operatorname{sen}\left(\frac{\omega - \omega_{z1}}{2} t\right) \quad 66$$

e para a probabilidade temos:

$$|C_2(t)|^2 = \frac{\delta^2/\hbar^2}{\frac{(\omega - \omega_{z1})^2}{4}} \operatorname{sen}^2\left[\left(\frac{\omega - \omega_{z1}}{2}\right) t\right]$$

Consideramos sempre δ pequeno. Longe da condição de ressonância temos

$$(\omega - \omega_{z1})^2 \gg \delta^2,$$

de maneira que a teoria de perturbações da é uma muito boa aproximação da probabilidade de transição. Perto da ressonância, porém temos:

$$\omega \approx \omega_{z1}.$$

A fórmula de Rabi fornece:

$$|C_2(t)|_{\text{ressonante}} = \operatorname{sen}^2\left(\frac{\delta t}{\hbar}\right)$$

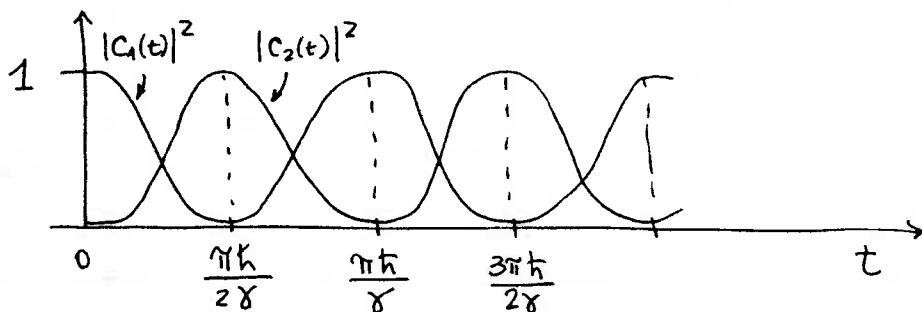
e é sempre limitada por 1. Para teoria de perturbações temos

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{z1}} |C_2(t)|^2 \approx \frac{\delta^2/\hbar^2}{\frac{(\omega - \omega_{z1})^2}{4}} \frac{(\omega - \omega_{z1})^2}{4} t^2 \rightarrow \frac{\delta^2 t^2}{\hbar^2}$$

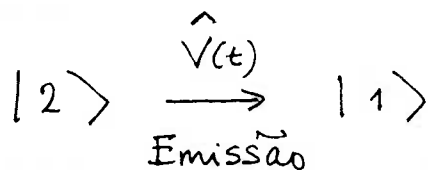
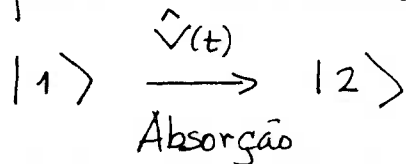
Esta última fórmula só tem sentido para t pequeno, em cujo caso coincide com o resultado da fórmula exata. Para t arbitrário, a probabilidade pode não estar limitada por 1, indicando que a teoria de perturbações não é mais válida.

Voltemos para a fórmula de Rabi, exatamente na condição de ressonância ($\omega = \omega_{21}$):

$$|C_2(t)|^2 = \sin^2\left(\frac{\delta t}{\hbar}\right), \quad |C_1(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{\delta t}{\hbar}\right)$$



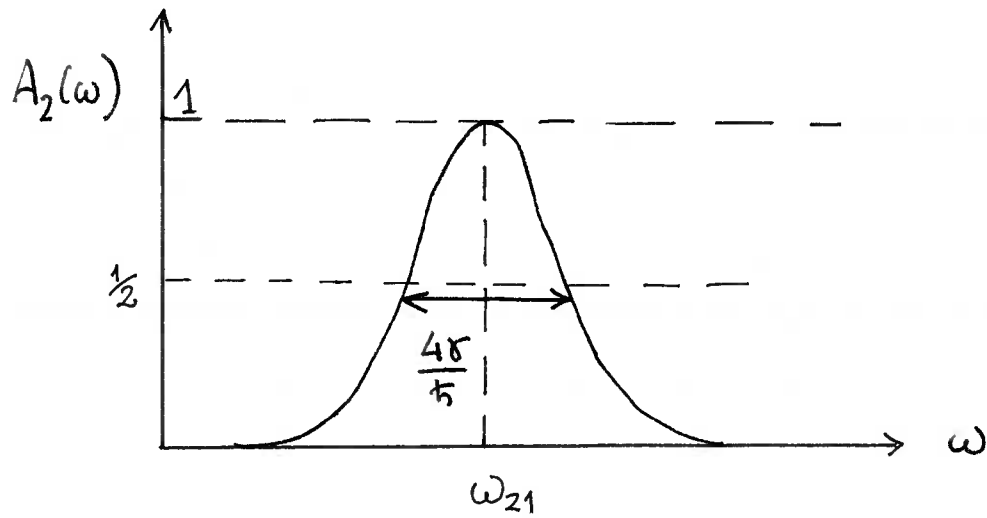
Este resultado representa um ciclo de absorção - emissão que se repete indefinidamente, e onde o potencial $\hat{V}(t)$ age como a fonte e o escoadouro de energia:



O ciclo absorção - emissão acontece também fora da condição de ressonância. Mas neste caso, a amplitude da oscilação de $|C_2(t)|^2$ é

$$A_2(\omega) = \frac{\delta^2/\hbar^2}{\delta^2/\hbar^2 + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}} < 1$$

A forma da curva (Lorentziana) tem um máximo na frequência de ressonância:



Quanto mais fraco o potencial (δ pequeno), mais estreito é o pico de ressonância.

Gap na numeração:

pag. 69-95

(rearranjo nas notas de aula).

§ Teoria dependente do tempo: Probabilidade de Transição

Depois de discutir a Teoria Formal, sabemos que basta obter a matriz $U_I(t, t_0)$ para prever a evolução temporal de qualquer ket. Se assumirmos que em $t=0$, o estado inicial é um autoestado de H_0 , $|i\rangle$, para tempos posteriores temos

$$\begin{aligned} |i, t_0=0; t\rangle_I &= U_I(t, 0)|i\rangle \\ &= \sum_n |n\rangle \langle n| U_I(t, 0)|i\rangle, \end{aligned}$$

onde temos desenvolvido em termos da base $\{|n\rangle\}$ que diagonaliza H_0 . Em notas anteriores temos escrito:

$$|i, t_0; t\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle,$$

de maneira que podemos identificar os coeficientes como

$$c_n(t) = \langle n| U_I(t, 0)|i\rangle.$$

Chamamos de $U(t, t_0)$ o operador de evolução temporal na versão de Schrödinger (não colocamos nenhum sub-índice). Queremos encontrar a ligação com $U_I(t, t_0)$ da versão de interação:

$$\begin{aligned}
 |\alpha, t_0; t\rangle_I &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0; t\rangle_S \\
 &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} U(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_S = \\
 &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} U(t, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} |\alpha, t_0; t_0\rangle_S \right) \\
 &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} U(t, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} |\alpha, t_0; t_0\rangle_I \\
 &= U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I,
 \end{aligned}$$

ou

$$U_I(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} U(t, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t_0}$$

Queremos calcular elementos de matriz de U_I para auto-kets de H_0 :

$$\langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} (E_n t - E_i t_0)} \langle n | U(t, t_0) | i \rangle$$

A probabilidade de transição é a mesma em ambas versões:

$$|\langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle|^2 = |\langle n | U(t, t_0) | i \rangle|^2$$

Isto apenas é válido se os elementos de matriz são tomados entre auto-estados de H_0 (é o que usualmente acontece). Em geral, para probabilidades de transição gerais entre dois estados $\{|a'\rangle, |b'\rangle\}$ temos:

$$\langle b' | U_I(t, t_0) | a' \rangle = \langle b' | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} U(t, t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} | a' \rangle$$

com

$$|\langle b' | U_I(t, t_0) | a' \rangle|^2 \neq |\langle b' | U(t, t_0) | a' \rangle|^2$$

Consideremos agora uma situação física, onde sabemos que em $t = t_0$, o sistema está no estado $|i\rangle$. Na versão de Schrödinger $|i, t_0; t_0\rangle_S$ é $|i\rangle$ exceto por um fator de fase. Por conveniência escolhemos este fator de fase como sendo:

$$|i, t_0; t_0\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t_0} |i\rangle,$$

o que significa que para a versão de interações temos

$$\begin{aligned} |i, t_0; t_0\rangle_I &= e^{\frac{i}{\hbar} E_i t_0} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t_0} |i\rangle \right) \\ &= |i\rangle. \end{aligned}$$

Para tempos posteriores, temos:

$$\begin{aligned} |i, t_0; t\rangle_I &= U_I(t, t_0) |i\rangle \\ &= \sum_n |n\rangle \langle n | U_I(t, t_0) |i\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) |n\rangle. \end{aligned}$$

Vamos agora para a expansão perturbativa de $U_I(t, t_0)$:

$$U_I(t, t_0) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^m \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{m-1}} dt_m V_I(t_1) V_I(t_2) \dots V_I(t_m)$$

com

$$C_n(t) = \langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} C_n^{(m)}(t),$$

e em um determinado ordem em Teoria de Perturbação:

$$C_n^{(0)} = \langle n | i \rangle = \delta_{ni} \quad (\text{não depende de } t);$$

$$\begin{aligned} C_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \langle n | V_I(t_1) | i \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t_1} \cdot \langle n | V(t_1) | i \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\omega_{ni}t_1} V_{ni}(t_1), \end{aligned}$$

$$C_n^{(2)} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle n | V_I(t_1) V_I(t_2) | i \rangle$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle n | V_I(t_1) | k \rangle \langle k | V_I(t_2) | i \rangle$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{nk}t_1} e^{i\omega_{ki}t_2} \cdot V_{nk}(t_1) V_{ki}(t_2),$$

e assim por diante, com $\omega_{nk} \equiv \frac{E_n - E_k}{\hbar}$.

A probabilidade de transição $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$, com $n \neq i$,
é dada por:

$$P(i \rightarrow n) = \left| C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots \right|^2$$

► Exemplos: Perturbação constante ligada em $t=0$

$$V(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ V \text{ (independente do tempo)}, & t > 0 \end{cases}$$

Estado inicial $t_0=0$, $|i\rangle$

$$C_n^{(0)} = C_n^{(0)}(0) = \delta_{in}$$

$$C_m^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_{t_0=0}^t dt_1 e^{i\omega_{ni}t_1} = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \left(\frac{e^{i\omega_{ni}t} - 1}{i\omega_{ni}} \right)$$

$$= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - e^{i\omega_{ni}t})$$

$$|C_m^{(1)}|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} |1 - e^{i\omega_{ni}t}|^2$$

$$= \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \left[(1 - \cos \omega_{ni}t)^2 + \sin^2 \omega_{ni}t \right]$$

$$|C_n^{(1)}|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} (2 - 2 \cos \omega_{ni} t)$$

$$= \frac{4 |V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i) t}{2\hbar} \right]$$

A probabilidade da transição não depende apenas de $|V_{ni}|^2$, mas também de $(E_n - E_i)$. Em muitos casos estamos interessados quando o estado final está no contínuo, ou existem muitos estados na vizinhança de $E \approx E_n$. Definimos então uma variável contínua:

$$\omega \equiv \frac{E_n - E_i}{\hbar}$$

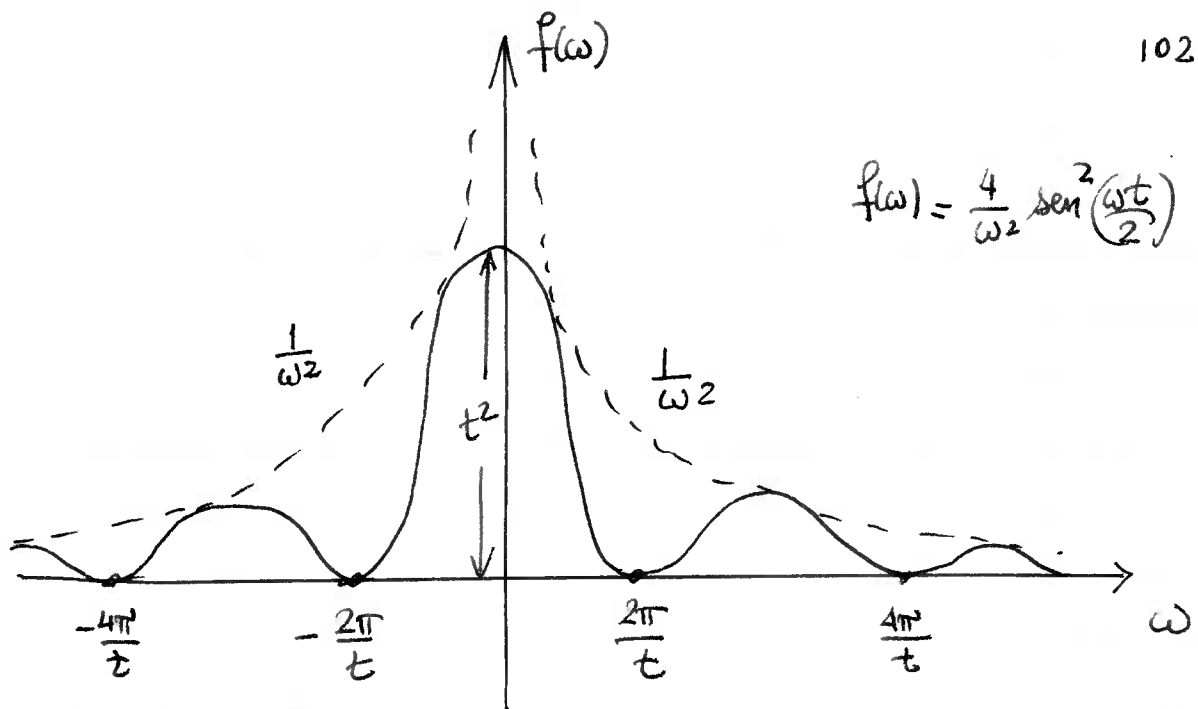
A probabilidade de transição acima escreve-se como:

$$P(i \rightarrow n) = \frac{4 |V_{ni}|^2}{\hbar^2 \omega^2} \sin^2 \left(\frac{\omega t}{2} \right)$$

$$= \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} f(\omega) ,$$

com $f(\omega) = \frac{4}{\omega^2} \sin^2 \left(\frac{\omega t}{2} \right)$. Graficamos esta

função em função de ω para t fixo :



O máximo de $f(\omega)$ é t^2 , a largura do máximo central é proporcional à $\frac{1}{t}$. Quando t é grande, $P(i \rightarrow n)$ é apreciável só quando o estado final satisfaz

$$\Delta t \sim \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi \hbar}{|E_n - E_i|}$$

Chamando Δt o intervalo de tempo durante o qual a perturbação foi ligada, e $\Delta E \equiv |E_n - E_i|$, temos a relação:

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar = 2\pi \cdot \hbar$$

Se Δt é pequeno ($\Delta t \rightarrow 0$), o pico central é alargado e podemos tolerar uma não-conservação da energia sobre um intervalo apreciável. Por outro lado, se Δt é grande, o pico central é bastante estreito e estamos muito perto da conservação da energia.

Para as transições que conservam exatamente a energia temos:

$$\omega \rightarrow 0, f(\omega) \rightarrow \frac{4}{\omega^2} \frac{\omega^2 t^2}{4} = t^2$$

$$e \quad P(i \rightarrow n) \xrightarrow{(1)} \frac{|V_{ni}|^2 t^2}{\hbar^2}$$

No caso em que o estado final está em um contínuo, nos interessa a probabilidade total, isto é a probabilidade de transição somada sobre os estados finais com

$$E_m \simeq E_i$$

A grandeza de interesse, portanto é:

$$\sum_{n, E_n \simeq E_i} |C_n^{(1)}|^2$$

Define-se uma densidade de estados finais como sendo o número de estados (#) no intervalo de energia $(E, E+dE)$

$$\rho(E)dE$$

$$I = \sum_{n, E_n \simeq E_i} |C_n^{(1)}|^2 \rightarrow \int dE_n \rho(E_n) |C_n^{(1)}|^2$$

$$= 4 \int \text{sen}^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \rho(E_n) dE_n$$

Para $t \rightarrow \infty$, usamos a representação da função Delta de Dirac:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] = \frac{\pi t}{2\hbar} \delta(E_n - E_i),$$

que é obtida de

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \alpha x}{\alpha x^2} = \delta(x),$$

assim na integral de interesse temos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |C_n^{(i)}|^2 \simeq \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} t \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i},$$

o que fornece uma probabilidade de transição que é proporcional a t , para tempos grandes. Este resultado vem do fato de que a probabilidade de transição total é proporcional à área baixo o pico central do gráfico. A altura do pico é proporcional à t^2 e a largura à $1/t$. $\overline{|V_{ni}|^2}$ é o valor médio sobre o grupo de estados finais.

Por convenção, nestes casos considera-se a taxa de transição, isto é a probabilidade de transição por unidade de tempo:

$$w \equiv \frac{d}{dt} \left(\sum_n |C_n^{(i)}|^2 \right).$$

Precisando a notação, escrevemos

$$W_{i \rightarrow [n]}$$

para indicar que a transição é efetuada para um grupo de estados finais com energia similar ao estado inicial $|i\rangle$:

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n \approx E_i}$$

A taxa $W_{i \rightarrow [n]}$ independe de t . Esta fórmula é chamada de Regra de Ouro de Fermi. Esta fórmula é às vezes escrita na forma:

$$W_{i \rightarrow n} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i),$$

onde entende-se que a expressão tem que ser integrada com a densidade de energia:

$$W_{i \rightarrow [n]} = \int dE_n \rho(E_n) W_{i \rightarrow n}$$

Estudemos ainda o termo de segunda ordem para perturbação constante

$$\begin{aligned} c_n^{(2)} &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_k V_{nk} V_{ki} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\omega_{nk}t_1} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{ki}t_2} \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_k V_{nk} V_{ki} \int_{t_0}^t dt_1 \frac{e^{i\omega_{nk}t_1}}{i\omega_{ki}} \left(e^{i\omega_{ki}t_1} - e^{i\omega_{ki}t_0} \right) \end{aligned}$$

Um tratamento especial, que pode ser tratado com uma perturbação adiabática

$$V \rightarrow e^{at} V,$$

é necessário para o caso que

$$V_{nk} V_{ki} \neq 0 \text{ com } E_k \approx E_i$$

O resultado final é mudar o denominador

$$(E_i - E_k) \rightarrow (E_i - E_k) + i\varepsilon$$

tomar $t_0 = 0$:

$$C_m^{(2)} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k V_{nk} V_{ki} \int_0^t dt_1 \frac{e^{i\omega_{nk}t_1} (e^{i\omega_{ki}t_1} - 1)}{i\omega_{ki}}$$

$$\omega_{nk} + \omega_{ki} = \frac{E_m - \cancel{E_k} + \cancel{E_k} - E_i}{\hbar} = \omega_{ni} ,$$

$$i\omega_{ki} = i \frac{E_k - E_i}{\hbar} ,$$

logo obtemos a expressões :

$$C_n^{(2)} = \frac{i}{\hbar} \sum_k \frac{V_{nk} V_{ki}}{E_k - E_i} \int_0^t dt_1 (e^{i\omega_{ni}t_1} - e^{i\omega_{nk}t_1})$$

Com o 1º termo na integração teríamos a mesma integral de antes, para $t \rightarrow \infty$. A presença do 2º termo conduz a oscilações rápidas, cujas contribuições são negligenciáveis para a probabilidade que cresce com t . Desta maneira, para a taxa total obtemos:

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{ni} + \sum_{k \neq i} \frac{V_{nk} V_{ki}}{E_i - E_k} \right|^2 \rho(E_m) \Big|_{E_m = E_i}$$

$V_{nk} \rightarrow V_{ki}$: transições "virtuais" que não conservam a energia

§ Perturbação Harmônica

Consideramos uma perturbação que é ligada em $t=0$ e varia sinusoidalmente no tempo:

$$V(t) = \theta(t) (\mathcal{V} e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t}),$$

onde o operador \mathcal{V} pode depender das variáveis dinâmicas $(\vec{x}, \vec{p}, \vec{s}, \dots)$.

Assumimos como antes, que inicialmente só um dos autoestados de H_0 está populado. Calculamos a amplitude da transição em primeira ordem:

$$\begin{aligned} C_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[\langle n | \mathcal{V} | i \rangle e^{i\omega t'} + \langle n | \mathcal{V}^\dagger | i \rangle e^{-i\omega t'} \right] \times \\ &= \frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{ni})t}}{\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{-\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni}^\dagger \right\} \end{aligned}$$

Estas fórmulas são similares ao caso chamado de "perturbação constante", com a mudança

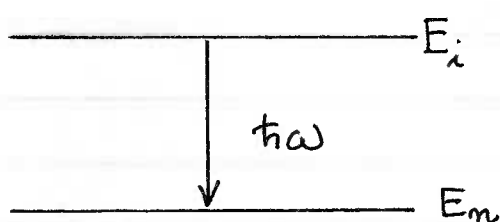
$$\omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar} \longrightarrow \omega_{ni} \pm \omega.$$

De maneira que para $t \rightarrow \infty$, a probabilidade de transição $|C_n(t)|^2$ é apreciável somente perto da ressonância

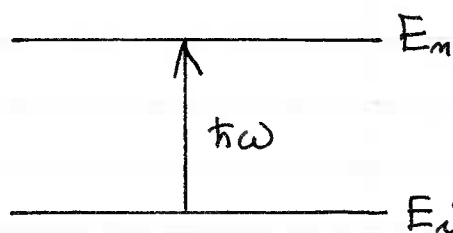
$$\omega_{ni} + \omega \simeq 0, \text{ ou } E_m \simeq E_i - \hbar\omega$$

$$\omega_{ni} - \omega \simeq 0, \text{ ou } E_m \simeq E_i + \hbar\omega$$

Em uma ressonância apenas um dos termos é importante (quando um termo é ressonante, o outro não é, e viceversa). Neste caso a energia mecânico-quântica do sistema não é conservada. Ela é compensada pela energia tomada de ou dada para o campo externo (processos de absorção e emissão)



Emissão estimulada
(o estado inicial está excitado)



Absorção
(o estado final excitado)

Para emissão estimulada temos a taxa de transição:

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_m) \Big|_{E_n = E_i - \hbar\omega}$$

e para o caso de absorção:

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}^\dagger|^2} \rho(E_m) \Big|_{E_n = E_i + \hbar\omega}$$

ou de maneira compacta:

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \begin{array}{l} |V_{mi}|^2 \\ |V_{ni}^\dagger|^2 \end{array} \right\} \delta(E_m - E_i \pm \hbar\omega)$$

Temos: $\langle i | V^\dagger | m \rangle = \langle m | V | i \rangle^*$,

ou $\langle m | V^\dagger | i \rangle = \langle i | V | m \rangle^*$, com

$$|\langle m | V^\dagger | i \rangle|^2 = |V_{mi}^\dagger|^2 = |\langle i | V | m \rangle|^2 = |V_{in}|^2$$

e

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_m - E_i - \hbar\omega)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{in}|^2 \delta(E_i - E_m + \hbar\omega)$$

$$= W_{m \rightarrow i}$$

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{W_{i \rightarrow [m]}}{\rho(E_m)} = W_{m \rightarrow i} = \frac{W_{m \rightarrow [i]}}{\rho(E_i)}$$

Obtendo-se a relação:

$\frac{W_{i \rightarrow [m]}}{\rho(E_m)} = \frac{W_{m \rightarrow [i]}}{\rho(E_i)}$

Balances
detalhado

Escrito de outra maneira:

$$g(E_i) W_{i \rightarrow [n]} - g(E_m) W_{m \rightarrow [i]} = 0,$$

que mostra a simetria entre os processos de emissão e absorção.