TEORIA DE PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO

NESSE CAPÍTULO, VAMOS ESTUDAR UM MÉTODO APROXIMADO DE RESOLVER PROBLEMAS NOS QUAIS O HAMILTONIANO DEPENDE DO TEMPO. MAIS UMA VEZ, VAMOS SUPOR QUE O HAMILTONIANO SEJA DO TIPO:

$$H = H_0 + W(t) = H_0 + \lambda \hat{W}(t)$$

ONDE H_0 NÃO DEPENDE DO TEMPO MAS $W(t) \equiv \lambda \hat{W}(t)$ DEPENDO DO TEMPO E $\lambda \ll 1$. SE O SISTEMA ESTÁ INICIALMENTE NUM AUTO-ESTADO DE H_0, $|\varphi_i\rangle$, EM $t=0$ APLICA-SE A PERTURBAÇÃO $W(t)$ E PEDE-SE A PROBABILIDADE DE SE ACHAR O SISTEMA EM OUTRO AUTO-ESTADO $|\varphi_f\rangle$ DE H_0 NO INSTANTE $t>0$:

$$P_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2 \quad ; \quad |\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$$

O KET $|\psi(t)\rangle$ SATISFAZ A EQ. DE SCHRÖDINGER:

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

MÉTODO: SE OS AUTO-ESTADOS DE H_0 SÃO:

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad \text{(NÃO DEGENERADOS)}$$

PODEMOS EXPANDIR A SOLUÇÃO PROCURADA COMO:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t)|\varphi_k\rangle \quad ; \quad c_k(t) = \langle\varphi_k|\psi(t)\rangle$$

DONDE, DA EQ. DE SCHRÖDINGER:

$$\sum_k i\hbar\,\dot{c}_k(t)|\varphi_k\rangle = \left[H_0 + \lambda\hat{W}(t)\right]\sum_k c_k(t)|\varphi_k\rangle$$

$$= \sum_k c_k(t)\left[E_k + \lambda\hat{W}(t)\right]|\varphi_k\rangle$$

APLICANDO $\langle\varphi_n|$ PELA ESQUERDA:

$$i\hbar\,\dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda\sum_k c_k(t)\underbrace{\langle\varphi_n|\hat{W}(t)|\varphi_k\rangle}_{\hat{W}_{nk}(t)}$$

$$i\hbar\,\dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda\sum_k \hat{W}_{nk}(t)\,c_k(t)$$

SE $\hat{W}=0$, $c_n(t) = e^{-iE_nt/\hbar}\,b_n$ ONDE $b_n = c_n(0)$

ASSIM, PODEMOS ELIMINAR O TERMO EM E_n, SE:

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

JÁ QUE:

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = i\hbar \left[\dot{b}_n(t) - i\frac{E_n}{\hbar} b_n(t)\right] e^{-iE_nt/\hbar}$$

$$= i\hbar \dot{b}_n(t) e^{-iE_nt/\hbar} + E_n b_n(t) e^{-iE_nt/\hbar}$$

O ÚLTIMO TERMO CANCELA UM TERMO DO LADO DIREITO E TEMOS:

$$i\hbar \dot{b}_n(t) e^{-iE_nt/\hbar} = \lambda \sum_k \hat{W}_{nk}(t) b_k(t) e^{-iE_kt/\hbar}$$

MULTIPLICANDO DOS DOIS LADOS POR $e^{+iE_nt/\hbar}$:

$$i\hbar \dot{b}_n(t) = \lambda \sum_k e^{i(E_n-E_k)t/\hbar} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t)$$

$$i\hbar \dot{b}_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) b_k(t) \quad (1)$$

ONDE $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$. PROCEDENDO COMO ANTES:

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

QUE, LEVADA EM (1) NOS DÁ, ORDEM A ORDEM EM λ: (NOTE QUE HÁ UM FATOR λ A MAIS NO LADO DIREITO)

$$i\hbar \frac{d b_n^{(0)}(t)}{dt} = 0 \Rightarrow b_n^{(0)}(t) = b_n^{(0)} = \text{CONSTANTE}$$

$$i\hbar \frac{d b_n^{(n)}(t)}{dt} = \sum_k e^{i\omega_{nk}t}\, \hat{W}_{nk}(t)\, b_k^{(n-1)}(t) \quad (2)$$

ASSIM, A SOLUÇÃO ATÉ ORDEM $(n-1)$ PODE SER INSERIDA NO LADO DIREITO DE (2) PARA SE OBTER A SOLUÇÃO EM ORDEM n.

SOLUÇÃO EM PRIMEIRA ORDEM

VAMOS SUPOR QUE PARA $t<0$, O SISTEMA ESTEJA EM $|\varphi_i\rangle$ E QUE $\lambda\hat{W}(t)$ PASSE A ATUAR EM $t=0$. ASSIM:

$$b_n(t) = \delta_{ni} \quad (t<0)$$

QUE É VÁLIDA EM TODAS AS ORDENS DE λ. ASSUMINDO QUE $\hat{W}(t)$ É FINITO (MESMO QUE ELE SALTE DE 0 A $\hat{W}(0)$ EM $t=0$), INTEGRANDO EM t DE $t=-\varepsilon$ A $t=+\varepsilon$ E TOMANDO $\varepsilon \to 0^+$, PROVA-SE QUE A SOLUÇÃO É CONTÍNUA NO TEMPO E:

$$b_n(t=0) = \delta_{ni}$$

TAMBÉM EM TODAS AS ORDENS DE λ.
LOGO:

$$b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni}$$

$$b_n^{(n)}(t=0) = 0 \qquad n \geq 1$$

PORTANTO, EM ORDEM ZERO:

$$b_n^{(0)}(t) = b_n^{(0)}(t=0) = \delta_{ni}$$

LEVANDO EM (2) PARA $n=1$:

$$i\hbar \, \dot{b}_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} \hat{W}_{nk}(t) \delta_{ki} = e^{i\omega_{ni}t} \hat{W}_{ni}(t)$$

QUE PODE SER INTEGRADA, USANDO $b_n^{(1)}(t=0)=0$:

$$\boxed{b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{W}_{ni}(t')\, dt'} \qquad (3)$$

A PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO DE $|\varphi_i\rangle$ PARA $|\varphi_f\rangle$ É:

$$P_{if}(t) = |\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2 = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2$$

JÁ QUE $c_f(t)$ E $b_f(t)$ DIFEREM APENAS POR UMA FASE. SE $i \neq f$,

$$b_f^{(0)}(t) = 0$$

E:

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

$$\boxed{P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t')\,dt' \right|^2} \quad (4)$$

PERTURBAÇÕES SENOIDAL E CONSTANTE

PODE-SE APRENDER BASTANTE DO CASO DE UMA PERTURBAÇÃO SENOIDAL OU COSSENOIDAL:

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \sin \omega t \quad \text{OU} \quad \hat{W}(t) = \hat{W} \cos \omega t$$

DEVE-SE NOTAR QUE ATRAVÉS DA TRANSFORMADA DE FOURIER, UMA DEPENDÊNCIA TEMPORAL GENÉRICA SEMPRE PODE SER EXPANDIDA EM SENOS E COSSENOS.

PODEMOS ESCREVER:

$$\hat{W}(t) = \frac{\hat{W}}{2i}\left(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}\right) \quad \text{OU} \quad \hat{W}(t) = \frac{\hat{W}}{2}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right)$$

E SEGUE QUE, DE (3):

$$b_n^{(1)}(t) = -\frac{\hat{W}_{ni}}{2\hbar}\int_0^t \left[e^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'}\right] dt'$$

$$= \frac{\hat{W}_{ni}}{2i\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\omega_{ni}+\omega} - \frac{1-e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\omega_{ni}-\omega}\right]$$

PARA PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO $i \to f$ OBTEMOS:

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2$$

O CÁLCULO ANÁLOGO PARA O COSSENO APENAS MUDA O SINAL DO 2º TERMO:

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2$$

FINALMENTE, A PERTURBAÇÃO CONSTANTE PODE SER OBTIDA FAZENDO $\omega=0$ NA ÚLTIMA EXPRESSÃO:

$$P_{if}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left|1-e^{i\omega_{fi}t}\right|^2 \equiv \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} F(t,\omega_{fi})$$

ONDE: $F(t,\omega_{fi}) = \frac{1}{\omega_{fi}^2}\left|1-e^{i\omega_{fi}t}\right|^2 =$

$$= \frac{1}{\omega_{fi}^2}\left|e^{i\omega_{fi}t/2}\left(e^{-i\omega_{fi}t} - e^{i\omega_{fi}t/2}\right)\right|^2$$

$$F(t,\omega_{fi}) = \frac{4}{\omega_{fi}^2}\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)$$

RESSONÂNCIA DA PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO

CADA TERMO EM $P_{fi}(t,\omega)$ É DA FORMA:

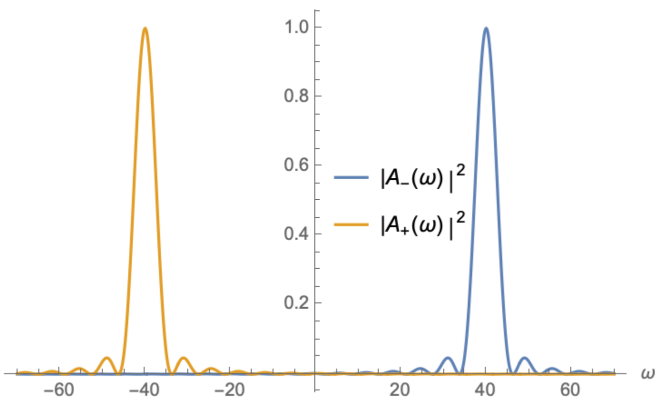
$$\frac{1-e^{i(\omega_{fi}\pm\omega)t}}{\omega_{fi}\pm\omega} = -i\, e^{i(\omega_{fi}\pm\omega)t/2}\, \frac{\operatorname{sen}\left[(\omega_{fi}\pm\omega)t/2\right]}{(\omega_{fi}\pm\omega)/2} \equiv A_{\pm}$$

SEGUE QUE, PARA $\omega \simeq \omega_{fi} > 0$, $A_- >> A_+$, POR CAUSA DO DENOMINADOR, ENQUANTO QUE PARA $\omega \simeq -\omega_{fi}$, $A_+ >> A_-$. NOTE QUE ω_{fi} PODE SER POSITIVO OU NEGATIVO.

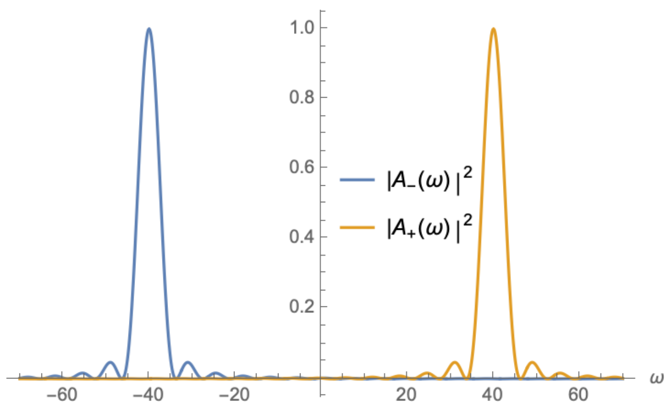
SENDO ASSIM, SE OS PICOS DE A_- E A_+ SÃO <u>BEM SEPARADOS</u>, PODE-SE DESPREZAR UM DELES ONDE O OUTRO TEM UM PICO.

VEJA OS GRÁFICOS ABAIXO DE $|A_+|^2$ E $|A_-|^2$ COMO FUNÇÃO DE ω: ("PADRÃO DE DIFRAÇÃO")

$\boxed{\omega_{fi} = 40\ ,\ t = 1}$



$\boxed{\omega_{fi} = -40\ ,\ t = 1}$



VAMOS ENCONTRAR A CONDIÇÃO A SER SATISFEITA PARA QUE OS PICOS SEJAM BEM SEPARADOS. DAS FIGURAS, PODE-SE VER QUE ELA É:

$$2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega$$

ONDE $\Delta\omega$ É UMA MEDIDA DA LARGURA DE CADA PICO. ESTA PODE SER TOMADA COMO A DISTÂNCIA ENTRE OS DOIS ZEROS AO LADO DE CADA PICO. ELES OCORREM QUANDO O SENO VAI A ZERO. COMO OS PADRÕES TÊM A MESMA FORMA, PODEMOS TOMAR APENAS A_-:

$$|\omega - \omega_{fi}|\frac{t}{2} = \pi \Rightarrow \omega - \omega_{fi} = \pm\frac{2\pi}{t}$$

$$\Rightarrow \Delta\omega = \frac{4\pi}{t}$$

PORTANTO, OS PICOS ESTÃO BEM SEPARADOS SE:

$$|\omega_{fi}| \gg \frac{2\pi}{t} \Rightarrow \boxed{t \gg \frac{2\pi}{|\omega_{fi}|}}$$

PARA $|\omega| \sim |\omega_{fi}|$:

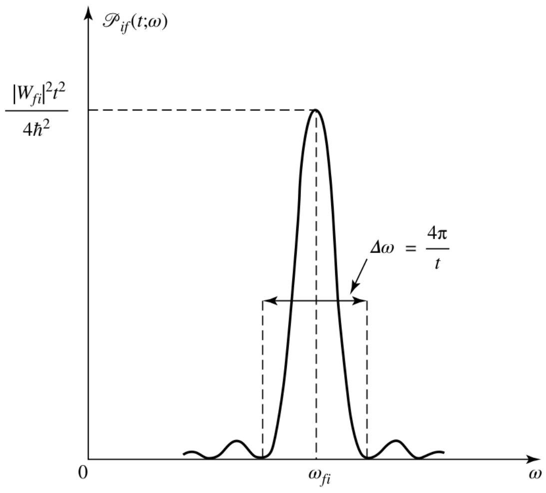
$$t \gg \frac{2\pi}{\omega} \Rightarrow \omega t \gg 2\pi$$

OU SEJA, A PERTURBAÇÃO DEVE COMPLETAR VÁRIOS PERÍODOS DE OSCILAÇÃO.

NESSAS CONDIÇÕES, PODEMOS DESPREZAR UM DE A_+ OU A_-. SE CONVENCIONARMOS DE USAR APENAS FREQUÊNCIAS POSITIVAS, PODEMOS ESCREVER: (VÁLIDO PARA SENO OU COSSENO)

$$P_{fi}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2}\right\}^2$$
$$= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega_{fi}-\omega) \qquad (\text{SE } \omega_{fi}>0)$$

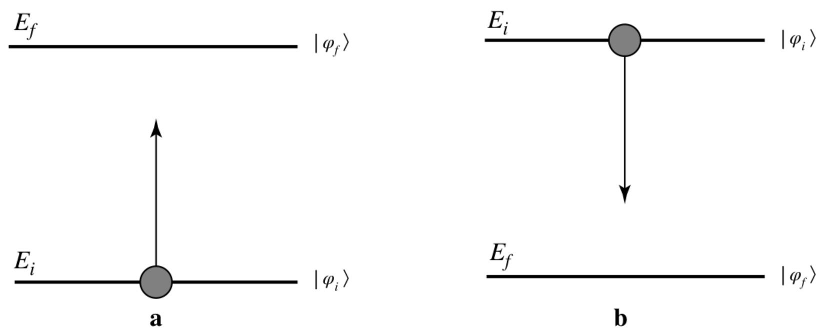
$$P_{fi}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{(\omega_{fi}+\omega)/2}\right\}^2$$
$$= \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega_{fi}+\omega) \qquad (\text{SE } \omega_{fi}<0)$$



NOTEM QUE A PROBABILIDADE NO PICO TEM O VALOR:

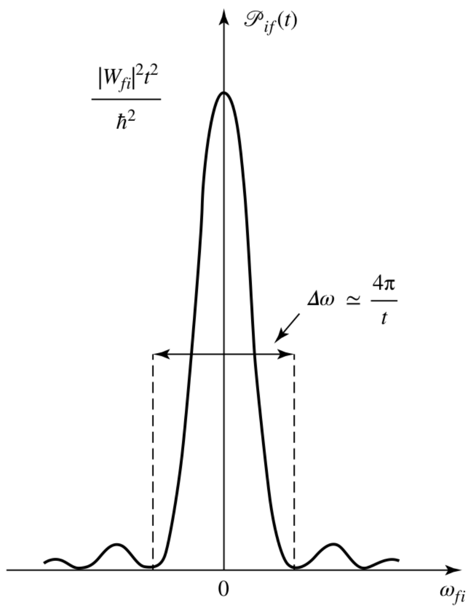
$$\frac{|W_{fi}|^2 t^2}{4\hbar^2}$$

O FORMATO DE $P_{fi}(t;\omega)$ TEM AS CARACTERÍSTICAS DE UMA RESSONÂNCIA: QUANDO A FREQUÊNCIA DA PERTURBAÇÃO É IGUAL A UMA DAS FREQUÊNCIAS DE BOHR DO SISTEMA, HÁ UMA GRANDE PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO DE UM ESTADO AO OUTRO, COMO NA FIGURA ABAIXO:



A TRANSIÇÃO PODE OCORRER COM AUMENTO OU DIMINUIÇÃO DA ENERGIA DO SISTEMA: $\omega_{fi}>0$ OU $\omega_{fi}<0$, RESPECTIVAMENTE.
NO CASO DA PERTURBAÇÃO POR ONDAS ELETROMAGNÉTICAS, A TRANSIÇÃO É ACOMPANHADA PELA ABSORÇÃO ($\omega_{fi}>0$) OU EMISSÃO ($\omega_{fi}<0$) DE UM QUANTUM DE LUZ (FÓTON). O SEGUNDO CASO É CONHECIDO COMO EMISSÃO ESTIMULADA.

FINALMENTE, PARA O CASO DA PERTURBAÇÃO CONSTANTE, A ANÁLISE DE $F(t, \omega_{fi})$ COMO FUNÇÃO DE ω_{fi} (E NÃO COMO FUNÇÃO DE ω), PARA t FIXO, NOS LEVA TAMBÉM A UM PADRÃO DE RESSONÂNCIA:



ESSE PADRÃO MOSTRA QUE A MAIOR PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO OCORRE PARA

$$\omega_{fi} = 0 \Rightarrow E_i = E_f$$

OU SEJA, ENTRE ESTADOS DEGENERADOS, SEM ABSORÇÃO OU EMISSÃO DE QUANTA, COMPATÍVEL COM $\omega = 0$.

VALIDADE DA TEORIA DE PERTURBAÇÃO

EM RESSONÂNCIA, $\omega = |\omega_{fi}|$, A PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO É:

$$P_{fi}(t, \omega = |\omega_{fi}|) = \frac{|W_{fi}|^2 t^2}{4\hbar^2}$$

EVIDENTEMENTE, ESSE RESULTADO NÃO PODE SER USADO PARA VALORES ARBITRÁRIOS DE t, PORQUE A PROBABILIDADE P_{fi} NÃO PODE SER MAIOR QUE 1. PORTANTO, UMA ESTIMATIVA DA VALIDADE DA TEORIA PERTURBATIVA É (CONDIÇÃO NECESSÁRIA):

$$\frac{|W_{fi}|^2 t^2}{4\hbar^2} \ll 1 \Rightarrow \boxed{t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|}}$$

CONJUGADA COM A CONDIÇÃO ANTERIOR:

$$t \gg \frac{2\pi}{|\omega_{fi}|} \Rightarrow \frac{1}{|\omega_{fi}|} \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|} \Rightarrow \boxed{|W_{fi}| \ll |E_f - E_i|}$$

OU SEJA, O ACOPLAMENTO ENTRE OS NÍVEIS: $\langle \varphi_f | \hat{W} | \varphi_i \rangle$ DEVE SER MUITO MENOR QUE A DIFERENÇA DE ENERGIA: $|E_f - E_i|$.