XIII - Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$ ESP. DISCRETO e não-degenerado

Em $t=0$ aplica-se uma perturbação

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

$$W(t) = \lambda \hat{W}(t) \qquad \lambda \ll 1$$

PROBLEMA se em $t=0$ $|\psi\rangle = |\varphi_i\rangle$ qual a prob. de encontrar a partícula em $|\varphi_f\rangle$ no instante t?

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = (H_0 + \lambda \hat{W}) |\psi(t)\rangle \\ |\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle \end{cases}$$

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

SOLUÇÃO $\quad |\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) |\varphi_n\rangle$

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \sum_m i\hbar \dot{c}_m |\varphi_m\rangle$$

$$(H_0 + \lambda \hat{W}) |\psi\rangle = \sum_m c_m E_m |\varphi_m\rangle + \lambda \sum_m c_m \hat{W} |\varphi_m\rangle$$

$* \quad \langle \varphi_n |$

$$\boxed{i\hbar \frac{dc_n}{dt} = c_n E_n + \lambda \sum_m c_m \langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_m \rangle}$$

PERTURBAÇÃO

se $\lambda = 0$ $\quad i\hbar \dot{c}_n = c_n E_n \Longrightarrow c_n(t) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{const.}}}{b_n} e^{-iE_n t/\hbar}$

se $\lambda << 1$ $\quad c_n(t) \equiv b_n(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}$, esperamos que $b_n(t)$ varie lentamente

$$i\hbar \dot{c}_n = i\hbar \dot{b}_n e^{-iE_n t/\hbar} + \cancel{E_n b_n e^{-iE_n t/\hbar}}$$

$$= \cancel{E_n b_n e^{-iE_n t/\hbar}} + \lambda \sum_m b_m e^{-iE_m t/\hbar} \hat{W}_{nm}$$

$$i\hbar \frac{db_n}{dt} = \lambda \sum_m b_m e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \hat{W}_{nm} \quad ; \quad \omega_{nm} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$

$$\boxed{i\hbar \frac{db_n}{dt} = \lambda \sum_m b_m \hat{W}_{nm} e^{i\omega_{nm} t}}$$

$$b_n(t) = b_n^0(t) + \lambda b_n^1(t) + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k b_n^k(t)$$

$$i\hbar \dot{b}^0_n + \lambda i\hbar \dot{b}^1_n + O(\lambda^2) = \lambda \sum_m b^0_m \hat{W}_{nm} e^{i\omega_{nm}t} + O(\lambda^2)$$

Ordem 0

$$\dot{b}^0_n = 0 \qquad b^0_n = \text{const.}$$

Como $|\psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$ $\qquad \left(|\psi(t)\rangle = \sum_m b_m(t)\, e^{-iE_m t/\hbar} |\varphi_m\rangle \right)$

$$= \sum_m \left[b^0_m(t) + \lambda b^1_m(t) + \dots \right] e^{-iE_m t/\hbar} |\varphi_m\rangle$$

$$\begin{cases} b^0_i(0) = 1 \\ b^0_n(0) = 0 \quad \text{se} \quad n \neq i \end{cases} \rightarrow \boxed{b^0_n(0) = \delta_{ni}}$$

e todas as outras ordens terão $b^k_n(0) = 0 \quad k \neq 0$

Ordem 1

$$i\hbar \dot{b}^1_n = \sum_m \delta_{mi} W_{nm} e^{i\omega_{nm}t} = W_{ni} e^{i\omega_{ni}t}$$

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

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_n \left(\delta_{ni} + \lambda b^1_n(t) \right) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle$$

$$\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle = \lambda b^1_f(t)\, e^{-iE_f t/\hbar} \qquad (\text{se} \quad i \neq f)$$

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

//

PERTURBAÇÃO SINUSOIDAL OU CONSTANTE

a) $\hat{W}(t) = \hat{W}_0 \sin \omega t$

b) $\hat{W}(t) = \hat{W}_0 \cos \omega t$

c) $\hat{W}(t) = W_0$

TODAS ESSAS PERTURBAÇÕES SÃO "LIGADAS" EM $t=0$

$\omega \geq 0$

(a) $$\hat{W}_{fi}(t) = \frac{\hat{W}^0_{fi}}{2i}\left(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}\right)$$

$$b^1_f(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \frac{\hat{W}^0_{fi}}{2i}\left[e^{i(\omega+\omega_{fi})t'} - e^{-i(\omega-\omega_{fi})t'}\right]dt'$$

$$= \frac{\hat{W}^0_{fi}}{+2i\hbar}\left[\frac{1-e^{i(\omega+\omega_{fi})t}}{\omega+\omega_{fi}} - \frac{1-e^{-i(\omega-\omega_{fi})t}}{\omega_{fi}-\omega}\right]$$

$$\mathcal{P}_{fi}(t,\omega) = \frac{|\hat{W}^0_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2$$

(b) $$\mathcal{P}_{fi}(t,\omega) = \frac{|\hat{W}^0_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|$$

(c) $\omega = 0$ NO CASO ACIMA

$$\mathcal{P}_{fi}(t) = \frac{|\hat{W}^0_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-e^{i\omega_{fi}t}}{\omega_{fi}} + \frac{1-e^{i\omega_{fi}t}}{\omega_{fi}}\right|^2$$

Podemos simplificar essas expressões notando que

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

$$= \frac{2i}{\Omega}e^{i\Omega t/2}\sin\Omega t/2 \equiv f(t,\Omega)$$

Como o módulo quadrado de f vai aparecer com frequência, definimos ainda

$$F(t,\Omega) = |f|^2 = \left[\frac{\sin(\Omega t/2)}{\Omega/2}\right]^2$$

Assim temos:

(A) $\hat{W} = \hat{W}_0 \sin\omega t$ $\qquad P_{fi} = \dfrac{|\hat{W}^0_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|f(t,\omega_{fi}+\omega) - f(t,\omega_{fi}-\omega)\right|^2$

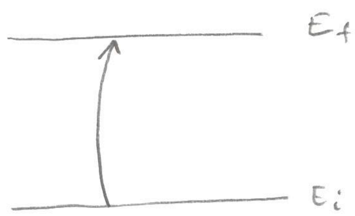
(B) $\hat{W} = \hat{W}_0 \cos\omega t$ $\qquad P_{fi} = \dfrac{|\hat{W}^0_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|f(t,\omega_{fi}+\omega) + f(t,\omega_{fi}-\omega)\right|^2$

(C) $\hat{W} = W_0$ $\qquad P_{fi} = \dfrac{|\hat{W}^0_{fi}|^2}{\hbar^2}F(t,\omega_{fi})$

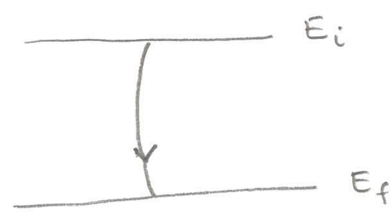
TRANSIÇÃO PARA UM ESTADO DISCRETO

A perturbação senoidal será grande se:

$$\omega \approx \omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} > 0 \qquad \text{ou} \qquad \omega \approx -\omega_{fi} = \frac{E_i - E_f}{\hbar} > 0$$



ABSORÇÃO



EMISSÃO

Vamos considerar a absorção de energia. Nesse caso

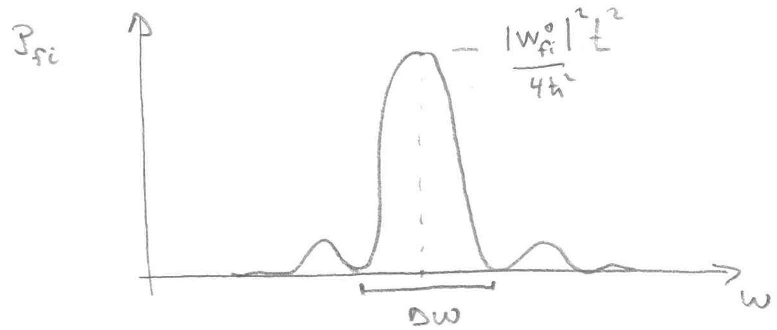
$$P_{fi}(t,\omega) = \frac{|W^0_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| f(t, \omega_{fi}+\omega) - f(t, \omega_{fi}-\omega) \right|^2$$

Como $f(t, \omega_{fi}-\omega) \gg f(t, \omega_{fi}+\omega)$ podemos desprezar o primeiro termo:

$$P_{fi}(t,\omega) = \frac{|W^0_{fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega_{fi}-\omega)$$

$$= \frac{|W^0_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin((\omega_{fi}-\omega)t/2)}{(\omega_{fi}-\omega)/2} \right]^2$$

Para t fixo temos



onde ΔW é definido como a distância entre os dois primeiros zeros do seno:

$$\frac{\Delta W}{2}\frac{t}{2} = \pi \quad \rightarrow \quad \boxed{\Delta W = \frac{4\pi}{t}}$$

Quanto maior o tempo, mais alto e mais fino fica o pico em W_{fi}

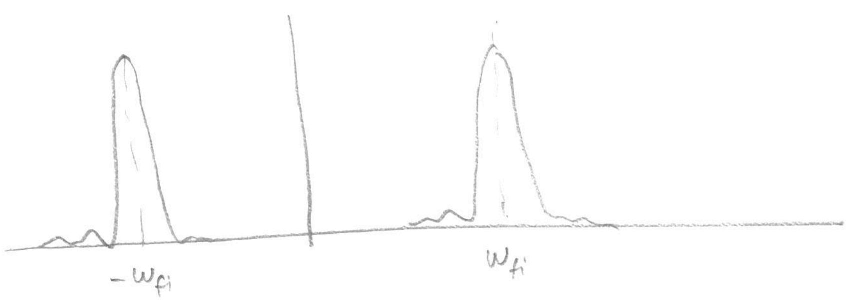
Relação de incerteza energia x tempo

Suponha que queremos medir $E_f - E_i$ ligando a perturbação por um tempo t e procurando o valor de W onde ocorre a absorção. O erro em W é ΔW e o erro em ΔE é

$$\Delta E = \hbar \Delta W = \frac{4\pi\hbar}{t} \Rightarrow \quad \Delta E \cdot t \sim \hbar$$

Validade da aproximação

O gráfico completo de P_{fi} tem dois picos:



Para que as oscilações do pico em $-W_{fi}$ não sejam importantes na região $W \sim W_{fi}$ impomos

$$2W_{fi} \gg \Delta W = \frac{4\pi}{t} \Rightarrow \quad t \gg \frac{2\pi}{W_{fi}} \sim \frac{1}{W}$$

Se essa condição não for verificada P_{fi} deve ser calculado de modo completo, incluindo as interferências.

- Validade da aproximação em 1ª ordem.

Para tempos longos $\mathcal{P}_{fi}(w_{fi}, t) = \frac{|W^0_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2 \to \infty$, o que não faz sentido, pois $\mathcal{P}_{fi} \leq 1$. Um critério aproximado é

$$t \leq \frac{\hbar}{|W^0_{fi}|}$$

(Se isso não for satisfeito pode-se tratar do problema de 2 níveis, $|\varphi_i\rangle$, $|\varphi_f\rangle$ como no Apêndice C deste capítulo)

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{w} \ll t \leq \frac{\hbar}{|W^0_{fi}|}$$

TRANSIÇÃO PARA O CONTÍNUO

1) CASO DE W constante

$$\mathcal{P}_{fi}(t, w) = \frac{|W^0_{fi}|^2}{\hbar^2} F(t, w_{fi})$$

$$F = \left(\frac{\sin w_{fi} t/2}{w_{fi}/2}\right)^2$$

Sejam os estados do contínuo rotulados por $|\alpha\rangle$; $\langle\alpha'|\alpha\rangle = \delta(\alpha-\alpha')$.

Estamos interessados na probabilidade do estado final estar no intervalo D_f centrado em α_f. Vamos relacionar α com a energia do estado E. Em geral H_0 não forma um C.C.O.C e teremos outros índices p/ indicar o estado $|\alpha\rangle$. Assim, podemos escrever $\alpha = (E, \beta)$ e

$$d\alpha = \rho(E, \beta)\, dE\, d\beta$$

onde β são autovalores de outros operadores que formam um CCOC junto com H_0 e $\rho(E,\beta)$ = densidade de estados.

Note que uma vez especificado os rótulos $|\alpha\rangle$, o elemento de matriz fica definido por

$$\hat{W}^0_{fi} \quad \langle \alpha | \hat{W}^0 | \varphi_i \rangle \; .$$

Ocorre que nem sempre os índices α incluem a energia. Devemos então mudar de $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2 \ldots)$ para $(E, \beta_1, \beta_2 \ldots)$ e a função $\rho(E, \beta)$ é o Jacobiano desta transformação.

<u>Exemplo</u> $\quad |\alpha\rangle = |\mathbb{P}\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle = \dfrac{e^{i\mathbb{P}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$

mudamos agora de

$$(p_x, p_y, p_z) \longrightarrow (p, \theta, \varphi) \longrightarrow (E, \theta, \varphi)$$

onde (p, θ, φ) são coordenadas esféricas no espaço de momentos e

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{m}\, dp = dE$$

Assim

$$d\alpha = dp_x\, dp_y\, dp_z = p^2 dp\, d\Omega = m\, p\, dE\, d\Omega = \underbrace{m\sqrt{2mE}}_{\rho(E)}\, dE\, \underbrace{d\Omega}_{d\beta}$$

Assim, a probabilidade de obter a transição p/ $\alpha \in D_f$ é

$$\delta P_{fi}(\varphi_i, \alpha_f, t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\substack{E \in \delta E_f \\ \beta \in \delta \beta_f}} \rho(E,\beta)\, dE\, d\beta\, |\langle \beta, E | \hat{W}^0 | \varphi_i \rangle|^2 F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right)$$

pois $|\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$ é agora uma densidade de probabilidade. Se t é grande,

$$\lim_{t \to \infty} F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right) = 2\pi t\, \delta\left(\frac{E-E_i}{\hbar}\right) = 2\pi\hbar t\, \delta(E-E_i)$$

[Prova: a forma de F é do tipo delta. Falta ver a normalização:

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} F(t,\omega) = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2/4}\, d\omega = 2t \int_{-\varepsilon t/2}^{\varepsilon t/2} \frac{\sin^2 u}{u^2}\, du$$

$$= 2t \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2}\, du}_{\pi} = 2\pi t$$

]

$$\Rightarrow \quad \delta P_{fi}(\varphi_i, \alpha_f, t) = \frac{2\pi\hbar t}{\hbar^2} \int \rho(E_i, \beta)\, d\beta\, |\langle \beta, E_i | W^0 | \varphi_i \rangle|^2 \quad ; \quad \text{se } \delta\beta_f \text{ é pequeno}$$

$$\approx \frac{2\pi t}{\hbar} \rho(E_i\, \beta_f)\, \delta\beta_f\, |\langle \beta_f, E_i | W^0 | \varphi_i \rangle|^2$$

e a prob. por unidade de tempo, por unidade de $\delta\beta_f$ é

$$\boxed{w(\varphi_i, \alpha_f) \equiv \frac{d}{d\delta\beta_f} \frac{d}{dt} \delta P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_i\, \beta_f)\, |\langle \beta_f, E_i | W^0 | \varphi_i \rangle|^2}$$ (indep. do tempo)

Regra de Ouro de Fermi.

Note que essa probabilidade só se aplica se $E_f = E_i$. Senão a prob. é nula. Para tempos finitos $E_f = E_i + \delta E$ onde $\delta E \sim \hbar/t$.

2) Se $W = W_0 \sin\omega t$, a diferença é que aparece

$$\omega_{fi} \longrightarrow \omega_{fi} - \omega = \frac{E - E_i - \omega\hbar}{\hbar} \Rightarrow \begin{cases} \text{fazemos } E_i \to E_i + \hbar\omega \\ \text{Dividimos tudo por 4 (veja pag. 5)} \end{cases}$$

$$w = \frac{\pi}{2\hbar}\,\rho(E_f = E_i + \hbar\omega, p_f)\,|\langle p_f\, E_f = E_i + \hbar\omega \,|\, W^0 \,|\, \varphi_i\rangle|^2$$

OBS. Estamos assumindo $E_f > E_i$, como nos átomos e moléculas. Novamente a transição ocorre apenas se $E_f = E_i + \hbar\omega$.

Exemplo Espalhamento por um potencial $W(\mathbf{r})$ e queremos medir

$w(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f)$.

$$E = p^2/2m \qquad d^3p = p^2\,dp\,d\Omega$$

$$dE = \frac{p}{m}\,dp \Rightarrow d^3p = p^2\,dE\left(\frac{m}{p}\right)d\Omega = mp\,dE\,d\Omega$$

$$= \underbrace{m\sqrt{2mE}}_{\rho(E)}\,dE\,d\Omega$$

$$w(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f) = \frac{2\pi}{\hbar}\,\rho(E_i)\,|\langle \mathbf{p}_f | W | \mathbf{p}_i\rangle|^2 \qquad \text{onde } |\mathbf{p}_f| = \sqrt{2mE_i}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\, m\sqrt{2mE_i}\,\left|\int W(\mathbf{r})\,\frac{e^{i(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f)\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^3}\,d^3r\right|^2 \quad ; \quad p_f \overset{?}{=} p_i$$

= prob. de transição $\mathbf{p}_i \to \mathbf{p}_f$ p/ unidade de tempo p/ unidade de ângulo sólido

A corrente incidente é dada por $\vec{J}_i = \frac{1}{m}\,\mathrm{Re}\left[\psi^* \frac{\hbar}{i}\nabla\psi\right]$ p/ $\psi = \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$

$$\vec{J}_i = \frac{1}{m}\,\mathrm{Re}\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\,e^{-\frac{i\mathbf{p}_i\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}\,\frac{\hbar}{i}\,\frac{i\mathbf{p}_i}{\hbar}\,e^{\frac{i\mathbf{p}_i\cdot\mathbf{r}}{\hbar}}\right] = \frac{\vec{p}_i}{m(2\pi\hbar)^3} \quad e \quad J_i = \sqrt{\frac{2E_i}{m}}\,\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}$$

Assim,

$$\frac{w}{J_i} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int W(\mathbf{r})\,e^{i(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f)\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r\right|^2 = \text{Aproximação de Born!}$$

COMPARAÇÃO COM TEORIA PERT. IND. DO TEMPO

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^0 |\varphi_n\rangle$$

$$H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$$

$$|\Psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{k\neq n} \frac{\langle \varphi_k|W|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_k\rangle$$

Seja $|\Psi(0)\rangle = |\varphi_i\rangle$

$$|\varphi_i\rangle = |\Psi_i\rangle - \sum_{k\neq i} \overbrace{\frac{\langle \varphi_k|W|\varphi_i\rangle}{E_i^0 - E_k^0}}^{C_{ki}} |\Psi_k\rangle$$

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_i t/\hbar} |\Psi_i\rangle - \sum_{k\neq i} C_{ki} |\Psi_k\rangle e^{-iE_k t/\hbar}$$

$$\langle \varphi_f| = \langle \Psi_f| - \sum_{k\neq f} C_{kf}^* \langle \Psi_k| \qquad f \neq i$$

$$\langle \varphi_f | \Psi(t)\rangle = - \sum_{k\neq i} C_{ki} \langle \Psi_f|\Psi_k\rangle e^{-iE_k t/\hbar} - \sum_{k\neq f} C_{kf}^* e^{-iE_i t/\hbar} \langle \Psi_k|\Psi_i\rangle$$

$$= - C_{fi} e^{-iE_f t/\hbar} - C_{if}^* e^{-iE_i t/\hbar} \quad ; \quad \boxed{C_{if}^* = - C_{fi}}$$

$$= + C_{fi} e^{-iE_i t/\hbar} \left[1 - e^{-i(\omega_{fi}) t} \right]$$

$$= C_{fi} e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} 2i e^{-\frac{i\omega_{fi} t}{2}} \left(\frac{e^{\frac{i\omega_{fi} t}{2}} - e^{-\frac{i\omega_{fi} t}{2}}}{2i} \right)$$

$$P_{f\to i} = |C_{fi}|^2 \, 4 \sin^2 \omega_{fi} t/2 \qquad |C_{if}|^2 = \frac{|\langle \varphi_i|W|\varphi_f\rangle|^2}{\hbar^2 \left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}\right)^2}$$

$$= \frac{4}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \sin^2 \omega_{fi} t/2 \, |W_{if}|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} F(t, \omega_{fi}) |W_{if}|^2$$