

### V.3) Teoria das perturbações dependentes do tempo

Vamos supor que a hamiltoniana de nosso sistema seja agora dada por

$$\begin{aligned} H(t) &= H_0 + V(t) \\ &= H_0 + \lambda W(t) \end{aligned} \quad (\text{V.3.1})$$

onde  $\lambda \ll 1$ .

Vamos ainda supor que  $V(t) = \theta(t - t_0) V(t)$ .

Queremos resolver

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H|\psi\rangle$$

com

$$\begin{aligned} |\psi(t_0)\rangle &= |\psi^{(0)}(t_0)\rangle \\ &= e^{-iH_0 t_0/\hbar} |\psi^{(0)}(0)\rangle \end{aligned}$$

e

$$H_0 |\psi^{(0)}(0)\rangle = E_0 |\psi^{(0)}(0)\rangle$$

Como já vimos anteriormente, a evolução temporal do estado  $|\psi(t)\rangle$  é dada por

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (\text{V.3.2})$$

que quando substituído na equação de Schrödinger nos leva a

$$i\hbar \frac{dU(t, t_0)}{dt} = H(t) U(t, t_0) \quad (\text{V.3.3})$$

com  $U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ .

As propriedades de  $U(t, t_0)$  são

- i)  $U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t)$
- ii)  $U^{-1}(t, t_0) = U^\dagger(t, t_0)$
- iii)  $U(t_1, t_2) = U(t_1, t_0) U(t_0, t_2)$

A equação (V.3.3) é equivalente a

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H(t') U(t', t_0) dt' \quad (\text{V.3.4})$$

que, se iterada, resulta em

$$U(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) \dots H(t_n) \quad (\text{V.3.5})$$

que, por sua vez, pode ainda ser reescrita como

$$U(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t dt_1 \dots dt_n T[H(t_1) \dots H(t_n)] \quad (\text{V.3.6})$$

onde

$$T[H(t_1) \dots H(t_n)] \equiv \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_n} H(t_{\alpha_1}) H(t_{\alpha_2}) \dots H(t_{\alpha_n}) \theta(t_{\alpha_1} - t_{\alpha_2}) \theta(t_{\alpha_2} - t_{\alpha_3}) \dots \theta(t_{\alpha_{n-1}} - t_{\alpha_n}) \quad (\text{V.3.7})$$

Quando  $H(t) = \text{constante}$ ,  $U(t, t_0) = \exp -\frac{i}{\hbar} H(t - t_0)$

Apesar de termos uma expressão formal para  $U(t, t_0)$  poucos são os casos onde (V.3.6) é operacionalmente simples de se aplicar. Entretanto, seria desejável conseguirmos uma expansão do tipo (V.3.6) em função de  $V(t)$  pois nesse caso poderíamos expandir  $U(t, t_0)$  em potências de  $\lambda \ll 1$ . Para isso, vamos precisar usar a chamada *versão de interação* que definiremos a seguir.

Até agora usamos

- i) Versão de Schrödinger  
Seja  $H \neq H(t)$ . Então,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle, \quad (\text{V.3.8})$$

e os observáveis  $\mathcal{O}$  independem do tempo, salvo por dependência temporal explícita.

- ii) Versão de Heisenberg  
Seja ainda  $H \neq H(t)$ . Definindo

$$|\psi_H\rangle \equiv e^{iHt/\hbar} |\psi(t)\rangle$$

e

$$\mathcal{O}_H(t) \equiv e^{iHt/\hbar} \mathcal{O} e^{-iHt/\hbar},$$

podemos mostrar que

$$i\hbar \frac{d\mathcal{O}_H}{dt} = i\hbar \frac{\partial \mathcal{O}_H}{\partial t} + [\mathcal{O}_H, H], \quad (\text{V.3.9})$$

onde

$$\frac{\partial \mathcal{O}_H}{\partial t} \equiv e^{+iHt/\hbar} \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial t} e^{-iHt/\hbar}.$$

Além disso,  $d|\psi_H\rangle/dt = 0$ .

As versões são completamente equivalentes pois  $\langle \psi | \mathcal{O} | \psi \rangle = \langle \psi_H | \mathcal{O}_H | \psi_H \rangle$ .

- iii) Versão de interação  
Seja agora  $H = H(t)$  com  $H(t) = H_0 + V(t)$ .  
Vamos definir

$$|\psi_I(t)\rangle \equiv e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle \quad (\text{V.3.10})$$

e

$$\mathcal{O}_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \mathcal{O} e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (\text{V.3.11})$$

É simples mostrar que

$$i\hbar \frac{d\mathcal{O}_I}{dt} = i\hbar \frac{\partial \mathcal{O}_I}{\partial t} + [\mathcal{O}_I, H_0], \quad (\text{V.3.12})$$

ou seja, os operadores na versão de interação têm dependência temporal simples, ditada apenas por  $H_0$ . Já os estados  $|\psi_I\rangle$  têm dependência temporal mais complexa, como veremos a seguir.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|\psi_I\rangle}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle \right\} \\ &= -H_0 \underbrace{e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle}_{|\psi_I\rangle} + e^{iH_0 t/\hbar} i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} \\ &= -H_0 |\psi_I\rangle + e^{iH_0 t/\hbar} H_0 |\psi\rangle + e^{iH_0 t/\hbar} V(t) |\psi\rangle \\ &= -H_0 |\psi_I\rangle + e^{iH_0 t/\hbar} H_0 e^{-iH_0 t/\hbar} \underbrace{e^{iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle}_{|\psi_I\rangle} + e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \underbrace{e^{iH_0 t/\hbar} |\psi\rangle}_{|\psi_I\rangle} \\ &= \underbrace{e^{iH_0 t/\hbar} V(t) e^{-iH_0 t/\hbar}}_{V_I(t)} |\psi_I\rangle, \end{aligned}$$

ou

$$i\hbar \frac{d|\psi_I\rangle}{dt} = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (\text{V.3.13})$$

Podemos então definir  $U_I(t, t_0)$  como

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I(t, t_0) |\psi_I(t_0)\rangle \quad (\text{V.3.14})$$

que obedece a equação

$$i\hbar \frac{dU_I(t, t_0)}{dt} = V_I(t) U_I(t, t_0), \quad (\text{V.3.15})$$

com  $U_I(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ .

Esta é idêntica à equação para  $U(t, t_0)$  (V.3.3) com  $V_I(t)$  no lugar de  $H(t)$ . Então

$$U_I(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t T[V_I(t_1) \dots V_I(t_n)] dt_1 \dots dt_n \quad (\text{V.3.16})$$

que é a expansão que buscávamos.

Convém notar que as 3 representações são equivalentes pois

$$\langle \psi | \mathcal{O} | \psi \rangle = \langle \psi_H | \mathcal{O}_H | \psi_H \rangle = \langle \psi_I | \mathcal{O}_I | \psi_I \rangle \quad (\text{V.3.17})$$

$$\text{e ainda } \mathcal{O}(0) = \mathcal{O}_H(0) = \mathcal{O}_I(0) \text{ e } |\psi(0)\rangle = |\psi_H\rangle = |\psi_I(0)\rangle \quad (\text{V.3.18})$$

## Transições entre diferentes auto estados

Vamos supor que antes de  $t = t_0$  o sistema encontrava-se num estado  $|n_i\rangle$  de  $H_0$ . Então

$$H_0 |n_i\rangle = \epsilon_i |n_i\rangle$$

e se

$$|\psi_0(0)\rangle = |n_i\rangle \Rightarrow |\psi(t_0)\rangle = e^{-i\epsilon_i t_0/\hbar} |n_i\rangle \quad (\text{V.3.19})$$

No instante  $t = t_0$ , ligamos  $V(t)$  e queremos saber qual a probabilidade de o sistema ser encontrado num estado  $|n_f\rangle \neq |n_i\rangle$  após um intervalo de tempo  $t - t_0$ . Ora, queremos então

$$|\langle n_f | \psi(t) \rangle|^2 = |c_{nf}(t)|^2,$$

ou seja,

$$\left| \langle n_f | e^{-iH_0 t/\hbar} | \psi_I(t) \rangle \right|^2 = \left| e^{-i\epsilon_f t/\hbar} \langle n_f | U_I(t, t_0) | \psi_I(t_0) \rangle \right|^2, \quad (\text{V.3.20})$$

mas

$$|\psi_I(t_0)\rangle = e^{iH_0 t_0/\hbar} |\psi(t_0)\rangle = e^{-i\epsilon_i t_0/\hbar} e^{iH_0 t_0/\hbar} |n_i\rangle = |n_i\rangle.$$

Então

$$|\langle n_f | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle n_f | U_I(t, t_0) | n_i \rangle|^2 \equiv P_{if}(t), \quad (\text{V3.21})$$

que pode ser calculada na ordem desejada no parâmetro  $\lambda \ll 1$ . Assim

$$P_{if}(t) = \left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t dt_1 \dots dt_n \langle n_f | T[V_I(t_1) \dots V_I(t_n)] | n_i \rangle \right|^2. \quad (\text{V.3.22})$$

Em 1ª ordem temos

$$P_{if}(t) = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle n_f | V_I(t') | n_i \rangle \right|^2, \quad (\text{V.3.23})$$

já que  $\langle n_i | n_f \rangle = 0$ .

## Perturbação contante em 1ª ordem

Seja  $V(t) = V\theta(t)$  ( $t_0 = 0$ ). Então,

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t'/\hbar} \right|^2 |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} - 1}{i(\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar} \right|^2 |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\epsilon_f - \epsilon_i)t/2\hbar}{((\epsilon_f - \epsilon_i)/2\hbar)^2} |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2. \end{aligned}$$

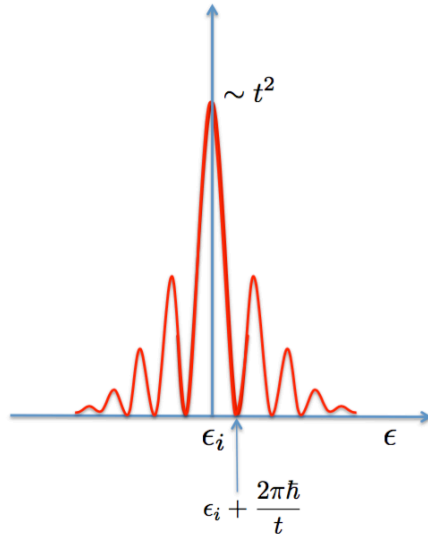
Definindo  $\omega_{if} = (\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar$ ;

$$P_{if}(t) = |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 f(t, \omega_{if}), \quad (\text{V.3.24})$$

onde

$$f(t; \omega_{if}) = \frac{\sin^2 \omega_{if} t/2}{\hbar^2 (\omega_{if}/2)^2}$$

tem o comportamento mostrado na figura abaixo.



Podemos concluir que:

i) Para tempos curtos,  $P_{if}(t) \sim t^2 \forall |n_f\rangle \neq |n_i\rangle$ .

ii) Para tempos longos a transição principal ocorrerá para estados tal que

$$|\epsilon_f - \epsilon_i| < \frac{2\pi\hbar}{t},$$

ou seja, estados com energia sob o pico principal da função  $f(\omega_{if}, t)$ .

iii) A incerteza  $\Delta\epsilon$  na energia do sistema é, então, tal que  $\Delta\epsilon\Delta t \gtrsim 2\pi\hbar$  onde  $\Delta t$  é o tempo de atuação de  $V(t)$ .

iv) Há conservação de energia com erro  $\Delta\epsilon = 2\pi\hbar/t$ .

v) Para estados degenerados,  $P_{if}(t) \sim t^2 \Rightarrow$  para tempos muito longos devemos considerar ordens mais altas na teoria de perturbações pois  $P_{if}(t) > 1$  é absurdo.

Outro resultado importante relativo à função  $f$  é que sua integral é proporcional a  $t$ . Vamos calcular

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\sin^2 \epsilon t / 2\hbar}{(\epsilon/2)^2} &= 2 \int \frac{t}{\hbar} d\left(\frac{\epsilon t}{2\hbar}\right) \frac{\sin^2 \epsilon t / 2\hbar}{(\epsilon t / 2\hbar)^2} \\ &= \frac{2t}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2} \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} \quad (\text{V.3.25}) \end{aligned}$$

ou equivalentemente

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \epsilon t / 2\hbar}{(\epsilon/2)^2} \rightarrow \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(\epsilon) \quad (\text{V.3.26})$$

Vamos usar este resultado para calcular a probabilidade de transição para um grupo de estados em torno do estado  $|n_f\rangle$ . Este procedimento é útil quando há um contínuo de estados com energias  $\epsilon \sim \epsilon_f$ . Em geral devemos fixar o intervalo de energia  $\Delta\epsilon$  sobre o que iremos somar as energias.

Queremos

$$\sum_{n_f} P_{i_f}(t) \quad (\text{V.3.27})$$

onde  $|\epsilon_f - \epsilon_i| \leq \Delta\epsilon$ .

Esta soma pode ser aproximada por

$$\sum_{n_f} P_{i_f}(t) \approx |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 \int_{\Delta\epsilon} d\epsilon_f \rho(\epsilon_f) f\left(t, \frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}\right) \quad (\text{V.3.28})$$

onde assumimos que  $|\langle n_f | V | n_i \rangle|^2$  não varia muito no intervalo  $|\epsilon_f - \epsilon_i| \leq \Delta\epsilon$ . No limite de tempos longos,

$$t > \frac{2\pi\hbar}{\Delta\epsilon} \quad (\text{V.3.29})$$

todos os estados com  $(\epsilon_f - \epsilon_i) < \Delta\epsilon$  estarão debaixo do pico principal de  $f\left(t, \frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}\right)$  e, portanto, a contribuição para a integral em (V.3.28) virá de  $\epsilon_f \approx \epsilon_i$  (ver (V.3.26)) e então

$$\sum_{n_f} P_{i_f}(t) \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 \rho(\epsilon_f)|_{\epsilon_f=\epsilon_i} t \quad (\text{V.3.30})$$

ou seja

$$\sum_{n_f} P_{i_f}(t) = \Gamma t \quad (\text{V.3.31})$$

onde

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 \rho(\epsilon_i) \quad (\text{V.3.32})$$

é a probabilidade de transição por unidade de tempo, a conhecida *regra de ouro de Fermi*. No caso de níveis discretos

$$\Gamma_{i_f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_f | V | n_i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad (\text{V.3.33})$$

e

$$\Gamma = \sum_f \Gamma_{i_f} \quad (\text{V.3.34})$$

Validade de (V.3.32):

i)  $t \gg \frac{2\pi\hbar}{\Delta\epsilon}$  para que todos os estados de interesse estejam debaixo do pico central.

ii)  $t \ll \frac{2\pi\hbar}{\delta\epsilon}$  onde  $\delta\epsilon$  é o espaçamento de níveis, para que a aproximação do contínuo de níveis faça sentido.

## Ligação lenta em 1ª ordem

Nesta seção estamos interessados em estudar  $V(t)$  da forma  $V(t) = e^{\eta t} V$  onde  $\eta \rightarrow 0$ ,  $t_0 \rightarrow -\infty$  e queremos a probabilidade de transição  $P_{if}(t)$  para tempos  $-\infty \ll t \leq 0$ .

Esta situação é mais realista que a da ligação rápida pois, em geral, o tempo gasto para o sistema físico em questão começar a sentir a perturbação externa é muito longo quando comparado com as suas escalas naturais de tempo.

Então,

$$\begin{aligned}
 P_{if} &= \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{\eta t'} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t'/\hbar} \langle n_i | V | n_f \rangle \right|^2 \\
 &= \frac{|\langle n_i | V | n_f \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{\eta t'} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t'/\hbar}}{\eta + i(\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar} \right|_{-\infty}^t \Big|^2 \\
 &= \frac{|\langle n_i | V | n_f \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{\eta t} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar}}{\frac{i}{\hbar} [(\epsilon_f - \epsilon_i) - i\eta\hbar]} \right|^2 \\
 &= |\langle n_i | V | n_f \rangle|^2 \frac{e^{2\eta t}}{(\epsilon_f - \epsilon_i)^2 + \hbar^2 \eta^2}. \quad (\text{V.3.35})
 \end{aligned}$$

Já,  $\Gamma_{if} \equiv dP_{if}/dt$  é dado por

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{if} &= |\langle n_i | V | n_f \rangle|^2 \frac{2\eta e^{2\eta t}}{(\epsilon_f - \epsilon_i)^2 + \hbar^2 \eta^2} \\
 &= |\langle n_i | V | n_f \rangle|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\pi} \frac{\hbar \eta e^{2\eta t}}{(\epsilon_f - \epsilon_i)^2 + \hbar^2 \eta^2}, \quad (\text{V.3.36})
 \end{aligned}$$

que no limite  $\eta \rightarrow 0$  torna-se

$$\Gamma_{if} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_i | V | n_f \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i), \quad (\text{V..3.37})$$

ou ainda

$$\sum_{n_f} \Gamma_{if} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_i | V | n_f \rangle|^2 \rho(\epsilon_i) \quad (\text{V.3.38})$$

para um contínuo de níveis de energia. Novamente a regra de ouro de Fermi é obedecida.

## Perturbação harmônica em 1ª ordem

Seja agora

$$\begin{aligned}
 V(t) &= V \cos \omega t e^{\eta t} \\
 &= \frac{V}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{\eta t}, \quad (\text{V.3.39})
 \end{aligned}$$

onde, outra vez,  $t_0 = -\infty$  e  $-\infty \ll t \leq 0$ . Então,

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^t \frac{|\langle n_f | V | n_i \rangle|}{2} \left[ e^{i\omega t'} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t'/\hbar} e^{\eta t'} + e^{-i\omega t'} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t'/\hbar} e^{\eta t'} \right] dt' \right|^2, \quad (\text{V.3.40})$$

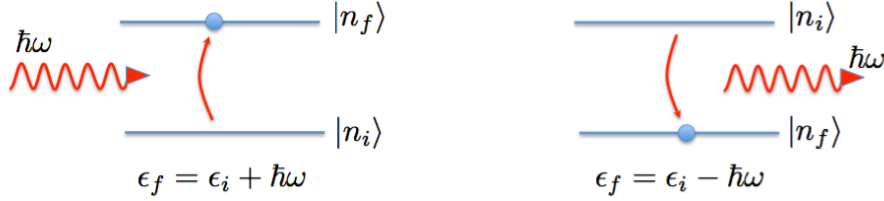
e efetuando as integrais temos,

$$\begin{aligned}
P_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{|\langle n_i | V | n_f \rangle|^2}{4} \left| \frac{e^{i\omega t} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} e^{\eta t}}{i \left[ \omega + \frac{(\epsilon_f - \epsilon_i)}{\hbar} \right] + \eta} + \frac{e^{-i\omega t} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} e^{\eta t}}{i \left[ -\omega + \frac{(\epsilon_f - \epsilon_i)}{\hbar} \right] + \eta} \right|^2 \\
&= \frac{|\langle n_i | V | n_f \rangle|^2}{4} \left\{ \frac{e^{2\eta t}}{[\hbar\omega + (\epsilon_f - \epsilon_i)]^2 + \hbar^2\eta^2} + \frac{e^{2\eta t}}{[(\epsilon_f - \epsilon_i) - \hbar\omega]^2 + \hbar^2\eta^2} + \right. \\
&\quad \left. \text{Re} \left[ \frac{\left\{ (\hbar\eta)^2 + (\epsilon_f - \epsilon_i)^2 - (\hbar\omega)^2 - 2i\hbar^2\eta(\epsilon_f - \epsilon_i) \right\} e^{2i\omega t} e^{2\eta t}}{[(\hbar\eta)^2 + (\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega)^2] [(\hbar\eta)^2 + (\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega)^2]} \right] \right\}. \quad (\text{V.3.41})
\end{aligned}$$

Então, no limite  $\eta \rightarrow 0$ , podemos escrever

$$\begin{aligned}
\Gamma_{if} &= \frac{dP_{if}}{dt} \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle n_i | V | n_f \rangle|^2}{4} [\delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) + \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega)], \quad (\text{V.3.42})
\end{aligned}$$

já que o termo de interferência em (V.3.41) ( $\text{Re}(\dots)$ ) tem média temporal nula quando  $\omega \neq 0$ . Então, esquematicamente, as possíveis transições são



### Transições de 2ª ordem

Pela (V.3.22) sabemos que

$$\begin{aligned}
U_I(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t dt_1 \dots dt_n T [V_I(t_1) \dots V_I(t_n)] \\
&= \mathbb{1} + U_I^{(1)}(t, t_0) + U_I^{(2)}(t, t_0) + \dots \\
\Rightarrow P_{if}(t) &= |\langle n_f | U_I(t, t_0) | n_i \rangle|^2; \quad |n_f\rangle \neq |n_i\rangle
\end{aligned}$$

ou

$$P_{if}(t) = \left| \langle n_f | U_I^{(1)}(t, t_0) | n_i \rangle + \langle n_f | U_I^{(2)}(t, t_0) | n_i \rangle + \dots \right|^2$$

Se  $\langle n_f | U_I^{(1)}(t, t_0) | n_i \rangle = 0$ , a contribuição principal será

$$P_{if}(t) = \left| \langle n_f | U_I^{(2)}(t, t_0) | n_i \rangle \right|^2 \quad (\text{V.3.43})$$

ou

$$\begin{aligned}
P_{if}(t) &= \left| \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle n_f | V_I(t_1) V_I(t_2) | n_i \rangle \right|^2 \\
&= \left| \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \sum_k \langle n_f | V_I(t_1) | n_k \rangle \langle n_k | V_I(t_2) | n_i \rangle \right|^2 \\
&= \left| \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \sum_k e^{i(\epsilon_f - \epsilon_k)t_1/\hbar} e^{i(\epsilon_k - \epsilon_i)t_2/\hbar} \langle n_f | V(t_1) | n_k \rangle \langle n_k | V(t_2) | n_i \rangle \right|^2.
\end{aligned}$$

Seja, por exemplo,  $V(t) = V e^{\eta t}$  onde  $t_0 = -\infty$  e  $-\infty < t \leq 0$ .

Então,

$$\begin{aligned}
P_{if}(t) &= \left| \frac{1}{\hbar^2} \sum_k \int_{-\infty}^t dt_1 e^{\eta t_1} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_k)t_1/\hbar} \int_{-\infty}^{t_1} e^{i(\epsilon_k - \epsilon_i)t_2/\hbar} e^{\eta t_2} \langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle \right|^2 \\
&= \left| \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \frac{e^{2\eta t_1} e^{i(\epsilon_f - \epsilon_k)t_1/\hbar} e^{i(\epsilon_k - \epsilon_i)t_1/\hbar}}{i \frac{(\epsilon_k - \epsilon_i)}{\hbar} + \eta} \right|^2 \\
&= \left| \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{i[(\epsilon_k - \epsilon_i) - i\hbar\eta]} \frac{e^{i(\epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} e^{2\eta t}}{i[(\epsilon_f - \epsilon_i) - i\hbar\eta]} \right|^2 \\
&= \left| e^{-i(\epsilon_i - \epsilon_f)t/\hbar} \frac{e^{2\eta t}}{(\epsilon_i - \epsilon_f) + 2i\eta\hbar} \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k) + i\hbar\eta} \right|^2 \\
&= \frac{e^{4\eta t}}{(\epsilon_i - \epsilon_f)^2 + 4\hbar^2\eta^2} \left| \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k) + i\hbar\eta} \right|^2. \quad (\text{V.3.44})
\end{aligned}$$

Assim,

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar\eta} e^{4\eta t} \frac{1}{\pi} \frac{2\hbar\eta}{(\epsilon_i - \epsilon_f)^2 + 4\hbar^2\eta^2} \left| \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k) + i\hbar\eta} \right|^2. \quad (\text{V.3.45})$$

Então,

$$\begin{aligned}
\Gamma_{if} &= \frac{dP_{if}}{dt} \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} e^{4\eta t} \frac{1}{\pi} \frac{2\hbar\eta}{(\epsilon_i - \epsilon_f)^2 + 4\hbar^2\eta^2} \left| \sum_k \dots \right|^2, \quad (\text{V.3.46})
\end{aligned}$$

que quando  $\eta \rightarrow 0$  tende a

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \left| \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k) + i\hbar\eta} \right|^2. \quad (\text{V.3.47})$$

Vemos, então, que se  $\langle n_f | V | n_i \rangle \neq 0$  temos

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\epsilon_i - \epsilon_f) \left| \langle n_f | V | n_i \rangle + \sum_k \frac{\langle n_f | V | n_k \rangle \langle n_k | V | n_i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_k) + i\hbar\eta} \right|^2 \quad \text{quando } \eta \rightarrow 0. \quad (\text{V.3.48})$$



Interpretação gráfica do termo de ordem  $n$  de  $\langle n_f | U(t, t_0) | n_i \rangle$ :

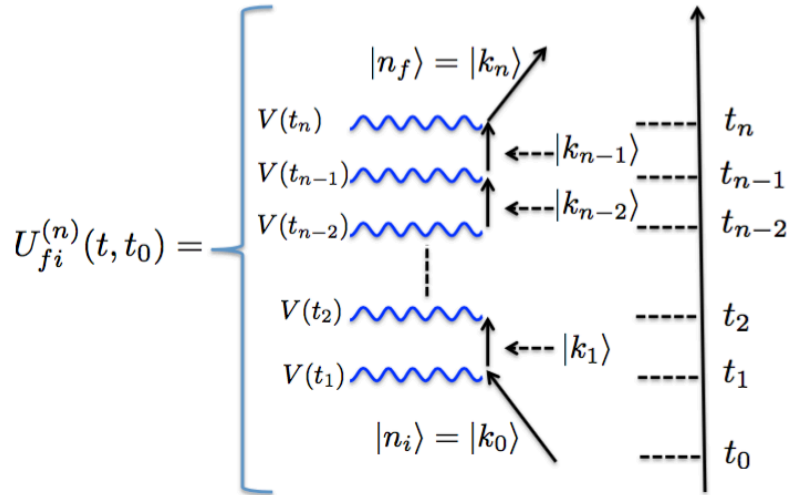
$$\begin{aligned}
U_{fi}^{(n)}(t, t_0) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 * \\
&* \left\langle n_f \left| e^{+i\frac{H_0}{\hbar}t_n} V(t_n) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t_n-t_{n-1})} V(t_{n-1}) \dots e^{-iH_0(t_2-t_1)} V(t_1) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t_1} \right| n_i \right\rangle \\
&= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \sum_{k_n l_n \dots k_1 l_1} \langle n_f | e^{iH_0 t_n} | k_n \rangle * \\
&* \langle k_n | V(t_n) | l_n \rangle \langle l_n | \hbar e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t_n-t_{n-1})} | k_{n-1} \rangle \langle k_{n-1} | V(t_{n-1}) | l_{n-1} \rangle * \\
&* \langle l_{n-1} | e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t_{n-1}-t_{n-2})} | k_{n-2} \rangle \langle k_{n-2} | V(t_{n-2}) | l_{n-2} \rangle \dots \langle l_2 | e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t_2-t_1)} | k_1 \rangle * \\
&* \langle k_1 | V(t_1) | l_1 \rangle \langle l_1 | e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t_1} | n_i \rangle \quad (\text{V.3.49})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow U_{fi}^{(n)}(t, t_0) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \sum_{k_1 l_1 \dots k_n l_n} e^{-i\frac{\epsilon_i}{\hbar}t_1} \delta_{l_1 n_i} \langle k_1 | V(t_1) | l_1 \rangle * \\
&* e^{i\epsilon_{k_1}(t_2-t_1)/\hbar} \delta_{l_2 k_1} \langle k_2 | V(t_2) | l_2 \rangle e^{-i\epsilon_{k_2}(t_3-t_2)/\hbar} \langle k_3 | V(t_3) | l_3 \rangle \delta_{l_3 k_2} \dots * \\
&* e^{-i\epsilon_{k_{n-1}}(t_n-t_{n-1})/\hbar} \delta_{l_n k_{n-1}} \langle k_n | V(t_n) | l_n \rangle e^{+i\epsilon_f t_n/\hbar} \delta_{k_n n_f} \quad (\text{V.3.50})
\end{aligned}$$

Então,

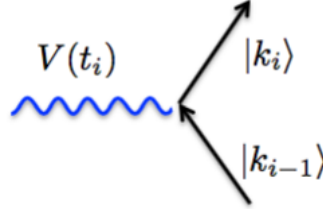
$$\begin{aligned}
U_{fi}^{(n)}(t, t_0) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{n-1}} e^{i\epsilon_f t_n/\hbar} \langle n_f | V(t_n) | k_{n-1} \rangle e^{-i\epsilon_{k_{n-1}}(t_n-t_{n-1})/\hbar} * \\
&* \langle k_{n-1} | V(t_{n-1}) | k_{n-2} \rangle e^{-i\epsilon_{k_{n-2}}(t_{n-1}-t_{n-2})/\hbar} \dots e^{-i\epsilon_{k_1}(t_2-t_1)/\hbar} \langle k_1 | V(t_1) | n_i \rangle e^{-i\epsilon_i t_1/\hbar}, \quad (\text{V.3.51})
\end{aligned}$$

que pode ser representado graficamente por



Esta representação gráfica nos permite estabelecer o seguinte conjunto de regras:

- i)  $\exists n$  vértices com a topologia da figura acima;
- ii) A cada vértice da forma



associamos o termo  $\langle k_i | V(t_i) | k_{i-1} \rangle e^{i(\epsilon_{k_i} - \epsilon_{k_{i-1}})t_i/\hbar}$ ;

iii) Soma-se sobre todos os  $k_i$ 's intermediários ( $\neq |n_i\rangle$  ou  $|n_f\rangle$ );

iv) Integra-se o termo resultante através de  $(\frac{1}{i\hbar})^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1$ .

### Decaimento do estado inicial

Até agora analisamos a probabilidade de transição  $P_{if}(t)$  que é dada por

$$P_{if}(t) = |\langle n_f | U_I(t, t_0) | n_i \rangle|^2. \quad (\text{V.3.52})$$

Queremos agora estudar

$$P_{ii}(t) = |\langle n_i | U_I(t, t_0) | n_i \rangle|^2, \quad (\text{V.3.53})$$

que basicamente representa a probabilidade que o sistema permaneça em um determinado estado depois de decorrido um certo intervalo de tempo.

Como vimos, a equação geral para  $U_I(t, t_0)$  é

$$i\hbar \frac{dU_I(t, t_0)}{dt} = V_I(t) U_I(t, t_0), \quad (\text{V.3.54})$$

que nos permite escrever a equação para o elemento de matriz  $\langle k | U_I(t, t_0) | n_i \rangle$  como

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle k | U_I(t, t_0) | n_i \rangle = \sum_m \langle k | V_I(t) | m \rangle \langle m | U_I(t, t_0) | n_i \rangle. \quad (\text{V.3.55})$$

Mas, como  $\langle k | U_I(t, t_0) | n_i \rangle \equiv c_k(t) \left( |\psi_I(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |k\rangle \right)$  temos

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \sum_m V_{km}(t) e^{i(\epsilon_k - \epsilon_m)t/\hbar} c_m(t), \quad (\text{V.3.56})$$

com as condições iniciais  $c_i(0) = 1$  e  $c_k(0) = 0$  ( $|k\rangle \neq |i\rangle$ ) pois  $|\psi_I(0)\rangle = |\psi(0)\rangle = |n_i\rangle$  ou, simplesmente,  $|i\rangle$ . Considerando  $t_0 = 0$ , a solução geral para  $c_k(t)$  é

$$c_k(t) = c_k(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_m V_{km}(t') e^{i(\epsilon_k - \epsilon_m)t'/\hbar} c_m(t') dt', \quad (\text{V.3.57})$$

que para  $k \neq i$  é, como já vimos antes,

$$c_k(t) \cong \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_m V_{km}(t') e^{i(\epsilon_k - \epsilon_m)t'/\hbar} c_m(t') dt' \quad (\text{V.3.58})$$

Assumindo que a contribuição principal para a soma acima venha de  $c_m(t') = c_i(t')$  teremos

$$c_k(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{ki}(t') e^{i(\epsilon_k - \epsilon_i)t'/\hbar} c_i(t') dt'. \quad (\text{V.3.59})$$

Por outro lado, para  $k = i$  a (V.3.56) fica

$$i\hbar \frac{dc_i}{dt} = V_{ii}(t) c_i(t) + \sum_{k \neq i} V_{ik}(t) e^{i(\epsilon_i - \epsilon_k)t/\hbar} c_k(t) \quad (\text{V.3.60})$$

Substituindo a (V.3.59) em (V.3.60) temos:

$$i\hbar \frac{dc_i}{dt} = V_{ii}(t) c_i(t) + \sum_{k \neq i} V_{ik}(t) e^{i(\epsilon_i - \epsilon_k)t/\hbar} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{ki}(t') e^{i(\epsilon_k - \epsilon_i)t'/\hbar} c_i(t') dt' \quad (\text{V.3.61})$$

Se  $V \neq V(t)$  temos

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_{ii} c_i(t) - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k \neq i} |V_{ik}|^2 \int_0^t e^{i(\epsilon_k - \epsilon_i)(t'-t)/\hbar} c_i(t') dt' \quad (\text{V.3.62})$$

Fazendo

$$\begin{aligned} c_i(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ \Rightarrow f(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} c_i(t) e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (\text{V.3.63})$$

onde impomos que  $c_i(t) = 0$  se  $t < 0$  e  $c_i(0) = 1$ . Multiplicando a (V.3.62) por  $e^{i\omega t}$  e integrando de  $t = 0$  a  $t = \infty$  obtemos

$$2\pi i \omega f(\omega) + 1 = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{k \neq i} |V_{ki}|^2 \frac{2\pi f(\omega)}{-i(\omega_{ik} + \omega) + \eta} + \frac{2\pi i}{\hbar} V_{ii} f(\omega) \quad (\text{V.3.64})$$

onde  $\omega_{ik} = \epsilon_i - \epsilon_k/\hbar$  e  $\eta \rightarrow 0$ .

Podemos escrever ainda ainda

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \left[ -\omega + \frac{V_{ii}}{\hbar} + \sum_{k \neq i} \frac{1}{\hbar^2} \frac{|V_{ki}|^2}{(\omega_{ik} + \omega) + i\eta} \right]^{-1} \quad (\text{V.3.65})$$

que quando substituirmos em (V.3.63) para  $c_i(t)$  e integrarmos por resíduos nos dá

$$c_i(t) = \exp -\frac{i}{\hbar} \left( V_{ii} + \frac{1}{\hbar} \sum_{k \neq i} \frac{|V_{ki}|^2}{\omega_{ik} + i\eta} \right) t. \quad (\text{V.3.66})$$

Então usando que

$$\frac{1}{\omega_{ik} + i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega_{ik}} - i\pi \delta(\omega_{ik}) \quad (\text{V.3.67})$$

Temos para  $t > 0$ ,

$$c_i(t) = \exp -\frac{i}{\hbar} \Delta E_i t \exp -\frac{\Gamma t}{2} \quad (\text{V.3.68})$$

onde

$$\Delta E_i = V_{ii} + \sum_{k \neq i} \frac{|V_{ki}|^2}{\epsilon_i - \epsilon_k} \quad (\text{V.3.69})$$

e

$$\Gamma = \sum_{k \neq i} \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ik}|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_k), \quad (\text{V.3.70})$$

$\Rightarrow c_i(t)$  decai exponencialmente com a taxa de decaimento dada pela regra de ouro de Fermi e

$$P_{ii}(t) = |c_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t}. \quad (\text{V.3.71})$$

Como  $|\psi_I(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |k\rangle$ , temos

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_k c_k(t) e^{-i\frac{\epsilon_k}{\hbar}t} |k\rangle \\ \Rightarrow c_i(t) e^{-i\epsilon_i t/\hbar} &= c_i^{(s)}(t) \\ &= \exp -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_i + \Delta E_i)t \exp -\frac{\Gamma t}{2}, \quad (\text{V.3.72}) \end{aligned}$$

onde

$$\epsilon_i + \Delta E_i = \epsilon_i + V_{ii} + \sum_{k \neq i} \frac{|V_{ik}|^2}{\epsilon_i - \epsilon_k} \equiv E_i, \quad (\text{V.3.73})$$

que é a energia do estado inicial corrigida até segunda ordem pela interação  $V$ .

Usando (V.3.68) em (V.3.59) teremos para  $k \neq i$

$$|c_k(t)|^2 = |V_{ki}|^2 \frac{1 - 2e^{-\Gamma t/2} \cos(E_i - \epsilon_k)t/\hbar + e^{-\Gamma t}}{(\epsilon_k - E_i)^2 + \hbar^2 \Gamma^2/4}. \quad (\text{V.3.74})$$

Quando  $t \rightarrow \infty$ ,

$$|c_k(\infty)|^2 = \frac{|V_{ki}|^2}{(\epsilon_k - E_i)^2 + \hbar^2 \Gamma^2/4}. \quad (\text{V.3.75})$$

Note que

$$\sum_{k \neq i} |c_k(t)|^2 = 1 - |c_i(t)|^2 = 1 - e^{-\Gamma t}, \quad (\text{V.3.76})$$

e então, se  $t \ll \Gamma^{-1}$ , teremos  $\sum_{k \neq i} |c_k(t)|^2 \approx \Gamma t = \sum_f P_{if}(t)$  como vimos anteriormente.

A expressão (V.3.75) nos diz que a interação  $V$  faz com que o estado inicial (autoestado de  $H_0$ ) se transforme em um estado que decai no tempo cuja probabilidade,  $p(E)dE$ , de ter energia entre  $E$  e  $E + dE$  é dada por

$$p(E)dE = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_i)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} dE.$$

O decaimento exponencial que observamos no nosso exemplo pressupõe que o sistema, uma vez perturbado por  $V$ , não sofre nenhuma outra interferência em uma escala de tempo  $\hbar/\Delta E$ . Por outro lado, se efetuarmos medidas frequentes (em intervalos de tempo  $\Delta t \ll \hbar/\Delta E$ ) a fim de determinar se o sistema decaiu ou não, o resultado anterior será fundamentalmente diferente.

Vamos supor que o estado inicial do sistema  $|\psi(0)\rangle$ , que evolui para  $|\psi(t)\rangle$  sob a ação de uma hamiltoniana  $H$ , esteja sujeito a medidas frequentes para determinarmos se ele decaiu ou não. Ou seja, aplicamos o operador de

projeção  $P_0 = |\psi(0)\rangle\langle\psi(0)|$  periodicamente no sistema e o resultado de cada etapa da operação é obviamente 0 ou 1, correspondendo respectivamente ao estado ter decaído ou não. Caso a resposta seja 1, o sistema ainda se encontra em  $|\psi(0)\rangle$  e podemos repetir o processo da mesma maneira. Assim, a probabilidade de que o sistema não tenha decaído após  $N$  etapas será

$$\begin{aligned} P_N(t) &= |\langle\psi(0)|\psi(t/N)\rangle|^{2N} \\ &= |\langle\psi(0)|U^\dagger(t/N, 0)|\psi(0)\rangle\langle\psi(0)|U(t/N, 0)|\psi(0)\rangle|^N. \quad (\text{V.3.77}) \end{aligned}$$

Como estamos interessados no limite  $N \rightarrow \infty$  devemos expandir o operador  $U(t/N, 0)$  como

$$U(t/N, 0) = \mathbb{1} - \frac{it}{\hbar N} H - \frac{1}{2\hbar^2} \left(\frac{t}{N}\right)^2 H^2 + \dots,$$

que levado em (V.3.77) nos dá

$$\begin{aligned} P_N(t) &\approx \left|1 + \langle\psi(0)|H|\psi(0)\rangle^2 (t/N\hbar)^2 - \langle\psi(0)|H^2|\psi(0)\rangle (t/N\hbar)^2\right|^N \\ &= \left[1 - (\Delta H)_0^2 (t/N\hbar)^2\right]^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \left[\exp - \frac{(\Delta H)_0^2 t^2}{\hbar^2}\right]^{1/N}. \quad (\text{V.3.78}) \end{aligned}$$

Então, quando  $N \rightarrow \infty$  temos  $P_\infty(t) = 1$ , ou seja, sob frequentes observações o sistema nunca decai. Este é o chamado *paradoxo de Zenão* da mecânica quântica. Convém notar que o resultado acima foi deduzido sem o uso de teoria de perturbações.

## V.4) Transições entre estados adiabáticos

Até o presente momento tratamos de sistemas cujas hamiltonianas são descritas por uma parte que sabemos resolver acrescida de uma perturbação dependente ou independente do tempo. Em ambos os casos era fundamental a existência de um parâmetro  $\lambda \ll 1$  na parte perturbativa. Nesta seção, nossa intenção é introduzir um novo tipo de aproximação em mecânica quântica.

Consideremos um sistema descrito por uma hamiltoniana  $H$  que dependa explicitamente do tempo, ou seja,  $H = H(t)$ . Mais ainda, vamos assumir que essa dependência temporal seja lenta, isto é, a variação temporal explícita ocorre numa escala de tempo muito maior que a escala de tempo natural do sistema, caso  $H \neq H(t)$ .

Vamos começar a investigar esse problema lembrando o conceito de base instantânea. Essa base é definida através da diagonalização  $H(t)|\varphi_n(t)\rangle = E_n(t)|\varphi_n(t)\rangle$  com  $\langle\varphi_m(t)|\varphi_n(t)\rangle = \delta_{mn}$ . Note que aqui,  $t$  é encarado como um mero parâmetro.

O que queremos resolver é

$$i\hbar \frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = H(t)|\psi(t)\rangle,$$

dado que  $|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0)|\varphi_n(0)\rangle$ .

Vamos expandir  $|\psi(t)\rangle$  como  $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varphi_n(t)\rangle$  e tentar encontrar os  $c_n$ 's.

Substituindo esta combinação linear na equação de Schrödinger temos

$$\sum_n i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} |\varphi_n(t)\rangle + i\hbar \sum_n c_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_n(t)\rangle = \sum_n c_n(t) H(t) |\varphi_n(t)\rangle.$$

Multiplicando por  $\langle\varphi_n(t)|$  temos

$$i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} - E_k(t) c_k(t) = -i\hbar \sum_n c_n(t) \left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_n(t) \right\rangle. \quad (\text{V.4.1})$$

Queremos então calcular  $\langle \varphi_n(t) | \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_n(t) \rangle$ .

Se  $k = n$ , temos  $\langle \varphi_k(t) | \varphi_k(t) \rangle = 1$ . Então,

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi_k(t) | \varphi_k(t) \rangle = 0,$$

mas

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi_k(t) | \varphi_k(t) \rangle &= \left[ \frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi_k(t) | \right] | \varphi_k(t) \rangle + \langle \varphi_k(t) | \left[ \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_k(t) \rangle \right] \\ &= 2\text{Re} \left\langle \varphi_k \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_k \right\rangle, \end{aligned}$$

ou seja,

$$\left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_k(t) \right\rangle = i\alpha_k(t), \quad (\text{V.4.2})$$

onde  $\alpha_k(t) \in \mathbb{R}$ .

Já para  $k \neq n$  podemos derivar  $H(t) | \varphi_n(t) \rangle = E_n(t) | \varphi_n(t) \rangle$  com relação ao tempo, o que resulta em

$$\frac{\partial H}{\partial t} | \varphi_n(t) \rangle + H(t) \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_n(t) \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial t} | \varphi_n(t) \rangle + E_n(t) \frac{\partial | \varphi_n(t) \rangle}{\partial t}.$$

Multiplicando por  $\langle \varphi_k(t) |$  temos

$$\left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial H}{\partial t} \right| \varphi_n(t) \right\rangle + E_k(t) \left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_n(t) \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial t} \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_n \rangle}_{=0} + E_n(t) \left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_n(t) \right\rangle.$$

Assim,

$$\left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_n(t) \right\rangle = \frac{\langle \varphi_k(t) | \dot{H} | \varphi_n(t) \rangle}{E_n(t) - E_k(t)}. \quad (\text{V.4.3})$$

Substituindo (V.4.3) e (V.4.2) em (V.4.1) temos

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [E_k(t) + \hbar\alpha_k(t)] c_k(t) = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k(t) | \dot{H} | \varphi_n(t) \rangle}{E_k(t) - E_n(t)} c_n(t).$$

Vamos definir

$$\begin{aligned} \tilde{c}_k(t) &\equiv c_k(t) e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^t f_k(t') dt'} \\ \Rightarrow c_k(t) &= \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t f_k(t') dt'}. \end{aligned}$$

Então,

$$\frac{\partial \tilde{c}_k}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\dots)_k} - \frac{i}{\hbar} f_k(t) \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\dots)_k} + \frac{i}{\hbar} f_k(t) \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\dots)_k} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle \varphi_k(t) | \dot{H} | \varphi_n(t) \rangle}{E_k(t) - E_n(t)} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\dots)_n} \tilde{c}_n(t)$$

ou

$$\frac{\partial \tilde{c}_k(t)}{\partial t} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k(t) | \dot{H} | \varphi_n(t) \rangle}{E_k(t) - E_n(t)} e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^t (f_k(t') - f_n(t')) dt'} \tilde{c}_n(t).$$

Definindo

$$|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t f_n(t') dt'} |\varphi_n(t)\rangle \quad (\text{V.4.5})$$

temos:

$$\frac{\partial \tilde{c}_k(t)}{\partial t} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle \tilde{\varphi}_k(t) | \dot{H} | \tilde{\varphi}_n(t) \rangle}{E_k(t) - E_n(t)} \tilde{c}_n(t) \quad (\text{V.4.6})$$

cuja solução geral é

$$\tilde{c}_k(t) = \tilde{c}_k(0) + \int_0^t \sum_n \frac{\langle \tilde{\varphi}_k(t') | \dot{H} | \tilde{\varphi}_n(t') \rangle}{E_k(t') - E_n(t')} \tilde{c}_n(t') dt' \quad (\text{V.4.7})$$

Assumindo que a variação temporal explícita seja muito lenta, ou seja,  $(\dot{H})_{kn} / (E_k - E_n) \ll 1$  teremos

a) em ordem zero em  $\dot{H}$

$$\tilde{c}_k(t) \approx \tilde{c}_k(0) \quad (\text{V.4.8})$$

b) em 1<sup>a</sup> ordem em  $\dot{H}$

$$\tilde{c}_k(t) \approx \tilde{c}_k(0) + \sum_{n \neq k} \left\{ \int_0^t \frac{\langle \tilde{\varphi}_k(t') | \dot{H} | \tilde{\varphi}_n(t') \rangle}{E_k(t') - E_n(t')} dt' \right\} \tilde{c}_n(0)$$

mas como  $\tilde{c}_k(0) = c_k(0)$  podemos escrever

$$\tilde{c}_k(t) \approx c_k(0) \quad (\text{ordem zero em } \dot{H}) \quad (\text{viii})$$

e

$$\tilde{c}_k(t) \cong c_k(0) + \sum_{n \neq k} \left\{ \int_0^t \frac{\langle \tilde{\varphi}_k(t') | \dot{H} | \tilde{\varphi}_n(t') \rangle}{E_k(t') - E_n(t')} dt' \right\} c_n(0) \quad (\text{V.4.9})$$

Finalmente, como

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle \\ &= \sum_n \tilde{c}_n(t) |\tilde{\varphi}_n(t)\rangle \end{aligned}$$

podemos calcular  $\tilde{c}_n(t)$  em todas as ordens em  $\dot{H}$ , ou seja,  $|\psi(t)\rangle$  pode ser expandido na base adiabática

$$|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'} e^{+i\gamma_n(t)} |\varphi_n(t)\rangle \quad (\text{V.4.10})$$

A fase  $\gamma_n(t)$  é chamada fase de Berry que já analisamos anteriormente. Note que em ordem zero em  $\dot{H}$ , um sistema inicialmente preparado em  $|\varphi_n\rangle$  evolui no tempo como um auto estado instantâneo de  $H(t)$  multiplicado por uma fase, como em (V.4.10) (estados adiabáticos). As transições entre diferentes estados adiabáticos só ocorrerão em 1<sup>a</sup> ordem em  $\dot{H}$ .

**Exemplo:**

Deslocamento lento da origem de um oscilador harmônico.

Aqui consideramos o sistema descrito pela hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 [q - q_0(t)]^2$$

onde  $q_0(t) = q_0\alpha t$ .

A base instantânea é tal que  $\varphi_n(x, t) = \varphi_n^{(0)}(x - q_0(t))$  onde  $\varphi_n^{(0)}(x)$  é a  $n$ -ésima autofunção de um oscilador centrado na origem. Então,

$$\langle x | \tilde{\varphi}_n(t) \rangle = \varphi_n^{(0)}(x - q_0) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'}$$

Por outro lado  $E_n(t') = E_n$ , pois as autoenergias não variam com a origem do oscilador

$$\Rightarrow \tilde{\varphi}_n(x, t) = \varphi_n^{(0)}(x - q_0(t)) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Usando (V.4.9) teremos

$$\tilde{c}_k(t) \approx c_k(0) + \sum_n \int_0^t dt' \frac{\langle \tilde{\varphi}_k(t') | \dot{H} | \tilde{\varphi}_n(t') \rangle}{E_k(t') - E_n(t')} c_n(0),$$

mas  $\dot{H} = m\omega_0^2 [q - q_0(t)] q_0\alpha$  e  $E_n(t') = E_n$ . Então,

$$\tilde{c}_k(k) \approx c_k(0) + \sum_{n \neq k} c_n(0) \int_0^t dt' \frac{\langle \varphi_k(t') | m\omega_0^2 \alpha q_0 [q - q_0(t)] | \varphi_n(t') \rangle}{E_k - E_n} e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t'} dt'$$

ou

$$\begin{aligned} \tilde{c}_k(t) &\approx c_k(0) + \sum_{n \neq k} c_n(0) m\omega_0^2 q_0 \frac{\alpha \hbar}{i} q_{kn} \left. \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t'}}{(E_k - E_n)^2} \right|_0^t \\ \Rightarrow \tilde{c}_k(t) &\approx c_k(0) + \sum_{n \neq k} c_n(0) 2\hbar\alpha m\omega_0^2 q_0 q_{kn} e^{\frac{i}{2\hbar}(E_k - E_n)t} \frac{\sin[(E_k - E_n)t/2\hbar]}{(E_k - E_n)^2} \end{aligned}$$

$$\text{seja } c_k(0) = \begin{cases} 1 & \text{se } k = p \\ 0 & \text{se } k \neq p \end{cases}$$

Então, se  $k \neq p$

$$\tilde{c}_k(t) \approx 2\hbar\alpha m\omega_0^2 q_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \underbrace{\langle k | a^\dagger + a | p \rangle}_{\delta_{k,p+1}\sqrt{p+1} + \delta_{k,p-1}\sqrt{p}} e^{i\frac{\omega_0}{2}(k-p)t} \frac{\sin[\omega_0(k-p)t/2]}{\hbar^2\omega_0^2(k-p)^2}$$

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{p+1}(t) &\approx 2\hbar\alpha m\omega_0^2 q_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \sqrt{p+1} e^{i\omega_0 t/2} \frac{\sin(\omega_0 t/2)}{\hbar^2\omega_0^2} \\ \tilde{c}_{p-1}(t) &\approx -2\hbar\alpha m\omega_0^2 q_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \sqrt{p} e^{-i\omega_0 t/2} \frac{\sin(\omega_0 t/2)}{\hbar^2\omega_0^2} \end{aligned}$$