AULA 26

Mecânica Quântica I

AULA 26

Aproximação Adiabática (Teorema Adiabático)

Seja $H(t)$ um Hamiltoniano de um sistema dependente do tempo, ou mais precisamente um Hamiltoniano função de parâmetros $R_i(t)$ dependentes do tempo, que notaremos aqui coletivamente como $R(t)$. Vamos mostrar que se a evolução temporal de $R(t)$ for suficientemente lenta, e se o estado está inicialmente em um autoestado $|m;t=0\rangle$ de $H(t=0)$

$$H(t=0)\,|m;t=0\rangle = E_m(t=0)\,|m;t=0\rangle \quad (1)$$

então ele se encontrará no estado $|m;t\rangle$ autovetor instantâneo de $H(t)$

base ortonormal

$$H(t)\,|m;t\rangle = E_m(t)\,|m;t\rangle \quad (2)$$

$\hookrightarrow$ p/ marcar que é autovetor de $H(t)$

no instante t.

Para simplificar a demonstração consideraremos que o espectro de $H(t)$ é discreto e não-degenerado.

Queremos resolver

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi,t\rangle = H(t)\,|\psi,t\rangle \quad (3)$$

Procuraremos soluções da forma.

$$|\psi,t\rangle = \sum_m a_m(t) \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_m(t')}} |m;t\rangle \quad (4)$$

fase dinâmica

base que muda a cada instante de tempo.

(generalização do fator $e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}$ p/o caso independente do tempo)

Note que se H for independente do tempo $a_m(t)$ é constante.

Substituindo (4) em (3)

$$i\hbar\sum_m \left\{ \frac{da_m}{dt}(t)\,|m;t\rangle + a_m(t)\frac{\partial}{\partial t}|m;t\rangle - \frac{i}{\hbar}a_m(t)\cancel{E_m(t)}|m;t\rangle \right\} \times$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_m(t')} = H(t)|\psi,t\rangle = \sum_m a_m(t)\cancel{E_m(t)}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_m(t')}|m;t\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_m \left\{ \frac{da_m}{dt}(t)\,|m;t\rangle + a_m(t)\left(\frac{\partial |m;t\rangle}{\partial t}\right) \right\} e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_m(t')} = 0 \quad (5)$$

não é uma base em geral!

Agora $\langle k;t| \times (5)$

$$\frac{da_k}{dt}(t) + \sum_m \langle k;t|\frac{\partial}{\partial t}|m;t\rangle\, a_m(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'(E_m(t') - E_k(t'))} = 0$$

$$\Longrightarrow \frac{da_k(t)}{dt} = -\sum_m a_m(t) \langle k;t| \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}|m;t\rangle}_{=|\dot{m};t\rangle} e^{\frac{-i}{\hbar}\int_0^t dt'(E_m(t')-E_k(t'))} \qquad (6)$$

Para simplificar (5) derivamos. (2) com relação ao tempo

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t}|m;t\rangle + H(t)|\dot{m};t\rangle = \dot{E}_m(t)|m;t\rangle + E_m(t)|\dot{m};t\rangle \quad (7)$$

então $\langle k;t| \times (7)$

$$\langle k;t|\frac{\partial H}{\partial t}|m;t\rangle + E_k(t)\langle k;t|\dot{m};t\rangle = \dot{E}_m(t)\,\delta_{k,m}$$

$$+ E_m(t)\langle k;t|\dot{m};t\rangle$$

$$\Longrightarrow \langle k;t|\dot{m};t\rangle = -\frac{\langle k;t|\frac{\partial H}{\partial t}|m;t\rangle}{E_k(t)-E_m(t)} \quad k\neq m \qquad (8)$$

Note que para $m=k$ $\langle m;t|\frac{\partial H}{\partial t}|m;t\rangle = \frac{\partial E_m(t)}{\partial t}$, isso é um resultado geral!

Logo escrevemos (6) como

$$\frac{da_k(t)}{dt} = -\sum_{m\neq k} \frac{\langle k;t|\frac{\partial H}{\partial t}|m;t\rangle}{E_m(t)-E_k(t)} a_m(t)\, e^{\frac{-i}{\hbar}\int_0^t dt'(E_m(t')-E_k(t'))} - a_k(t)\langle k;t|\dot{k};t\rangle \qquad (9)$$

Até aqui não há nenhuma aproximação, as equações (9) são exatas!

A aproximação adiabática consiste em desprezar o termo com $\partial H/\partial t$ em (9), assim

$$\frac{da_k}{dt} \simeq -a_k(t) \langle k;t | \dot{k};t \rangle \quad (10)$$

Note que $\langle k;t | \dot{k};t \rangle$ é imaginário puro pois

$\langle k;t | k;t \rangle = 1$

$0 = \langle \dot{k};t | k;t \rangle + \langle k;t | \dot{k};t \rangle = \langle k;t | \dot{k};t \rangle^* + \langle k;t | \dot{k};t \rangle \implies \langle k;t | \dot{k};t \rangle = -\langle k;t | \dot{k};t \rangle^*$

Assim a solução de (10) é

$$a_k(t) = a_k(0)\, e^{i\gamma_k(t)} \quad (11)$$

onde

$$i \frac{d\gamma_k(t)}{dt} = -\langle k;t | \dot{k};t \rangle$$

$$\implies \gamma_k(t) = i \int_0^t dt' \langle k;t | \frac{\partial}{\partial t} | k;t \rangle \quad (12)$$

origem da fase de Berry (fase geométrica)

Assim a solução na aproximação adiabática é

$$|\psi;t\rangle = \sum_m a_m(0)\, e^{i\gamma_m(t)}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, E_m(t')}\, |m;t\rangle \quad (13)$$

Condição de Validade desse Aproximação:

$$\left|\langle k;t|\frac{\partial H}{\partial t}|m;t\rangle\right| \ll E_m(t)-E_k(t)$$

(Veja Messiah, cap. XVII para uma discussão mais detalhada)

$\boxed{\text{EXEMPLO}}$: Partícula de spin 1/2 e carga $q=-e$, massa m submetida ao campo magnético girante

$$\vec{B}(t) = B_0\left[\operatorname{sen}\alpha \cos\omega t\ \hat{x} + \operatorname{sen}\alpha\ \operatorname{sen}\omega t\ \hat{y} + \cos\alpha\ \hat{z}\right]$$

$$H(t) = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} \qquad \vec{\mu} = \gamma\vec{S} = \gamma\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} \qquad \gamma = \frac{-e}{mc}$$

$$H(t) = \frac{\hbar}{2}\omega_0 \begin{pmatrix} \cos\alpha & \operatorname{sen}\alpha(\cos\omega t - i\operatorname{sen}\omega t) \\ \operatorname{sen}\alpha(\cos\omega t + i\operatorname{sen}\omega t) & -\cos\alpha \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\omega_0 \frac{\vec{\sigma}\cdot\vec{B}}{B_0}$$

onde $\boxed{\omega_0 = \frac{eB_0}{mc}}$

$$H(t) = \frac{\hbar\omega_0}{2}\begin{pmatrix} \cos\alpha & \operatorname{sen}\alpha\, e^{-i\omega t} \\ \operatorname{sen}\alpha\, e^{i\omega t} & -\cos\alpha \end{pmatrix}$$

Os autovetores e autovalores de $H(t)$ podem ser encontrados facilmente

$$|\chi_+(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos\alpha/2 \\ e^{i\omega t}\,\mathrm{sen}\,\alpha/2 \end{pmatrix} \qquad E_+(t) = \frac{\hbar}{2}\omega_0$$

$$|\chi_-(t)\rangle = \begin{pmatrix} \mathrm{sen}\,\alpha/2 \; e^{-i\omega t} \\ -\cos\alpha/2 \end{pmatrix} \qquad E_-(t) = -\frac{\hbar}{2}\omega_0$$

se a partícula se encontrar em $t=0$ no estado

$$|\chi(0)\rangle \equiv |\chi_+(0)\rangle = \begin{pmatrix} \cos\alpha/2 \\ \mathrm{sen}\,\alpha/2 \end{pmatrix}$$

podemos encontrar de forma exata (Mostre!) que

$$|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \left[\cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\left(\frac{\omega_0-\omega}{\Omega}\right)\mathrm{sen}\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\right]\cos\frac{\alpha}{2}\, e^{-\frac{i\omega t}{2}} \\ \left[\cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\left(\frac{\omega_0+\omega}{\Omega}\right)\mathrm{sen}\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\right]\mathrm{sen}\frac{\alpha}{2}\, e^{\frac{i\omega t}{2}} \end{pmatrix}$$

onde $\Omega \equiv \sqrt{\omega^2+\omega_0^2 - 2\omega\omega_0\cos\alpha}$

Note que podemos escrever $|\chi(t)\rangle$ como combinação linear de $|\chi_+(t)\rangle$ e $|\chi_-(t)\rangle$

$$|\chi(t)\rangle = \left[\cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\left(\frac{\omega_0 - \omega\cos\alpha}{\Omega}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\right] e^{\frac{-i\omega t}{2}} |\chi_+(t)\rangle$$

$$+ i\left[\frac{\omega}{\Omega} \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\right] e^{\frac{i\omega t}{2}} |\chi_-(t)\rangle$$

A probabilidade de transição p/ o estado $|\chi_-(t)\rangle$ é

$$P_- \equiv |\langle\chi_- | \chi(t)\rangle|^2 = \left[\frac{\omega}{\Omega} \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\left(\frac{\Omega t}{2}\right)\right]^2$$

se $\omega \ll \omega_0$ $\quad \Omega \equiv \omega_0 \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_0} - 2\frac{\omega}{\omega_0}\cos\alpha\right)^{1/2}$

$$\simeq \omega_0\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\cos\alpha\right) = \omega_0 - \omega\cos\alpha$$

$$P_- \propto \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \longrightarrow 0$$

$$|\chi(t)\rangle \longrightarrow \left(\cos\frac{\Omega t}{2} - i\operatorname{sen}\frac{\Omega t}{2}\right) e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\chi_+(t)\rangle$$

$$= e^{-i\frac{\Omega t}{2}} e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\chi_+(t)\rangle = e^{-\frac{i}{2}\omega_0 t} e^{-\frac{i}{2}(\omega - \omega\cos\alpha)t} |\chi_+(t)\rangle$$

Que é exatamente o resultado da aproximação adiabática pois nessa aproximação

$$|\chi(t)\rangle = \sum_{m=\pm} a_m(0)\; e^{i\gamma_m(t)}\; e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, E_m(t')}\; |\chi_m; t\rangle$$

mas $a_+(0) = 1$ e $a_-(0) = 0$

$$|\chi(t)\rangle = e^{i\gamma_+(t)}\; e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, E_+(t)}\; |\chi_+(t)\rangle$$

$$E_+(t) = \frac{\hbar}{2}\omega_0 \qquad \gamma_+(t) = i\int_0^t dt'\, \langle \chi_+(t) | \dot{\chi}_+(t)\rangle$$

$$|\chi_+(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos\alpha/2 \\ e^{i\omega t}\,\mathrm{sen}\,\alpha/2 \end{pmatrix} \qquad |\dot{\chi}_+(t)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ i\omega\, e^{i\omega t}\,\mathrm{sen}\,\alpha/2 \end{pmatrix}$$

$$\gamma_+(t) = -\omega\,\mathrm{sen}^2\frac{\alpha}{2}\, t = -\omega\,\frac{(1-\cos\alpha)}{2}\, t$$

$$|\chi_+(t)\rangle = e^{-i\omega\frac{(1-\cos\alpha)}{2}t}\; e^{-i\frac{\omega_0}{2}t}\; |\chi_+(t)\rangle$$

$$= e^{-\frac{i}{2}\omega_0 t}\; e^{-\frac{i}{2}(\omega-\omega\cos\alpha)t}\; |\chi_+(t)\rangle$$

fator de fase dinâmica

fator de fase geométrica.

Fase de Berry (1984)

Até 1984 pensava-se que a fase $e^{i\gamma_m(t)}$ pudesse ser absorvida em $|m;t\rangle$ mas isso não é verdade! Para ver isto lembremos que de fato $H(t)$ é um Hamiltoniano que depende do tempo através de $\vec{R}(t)$ (no exemplo do spin $H(t) = H(\phi(t))$, $\phi = -\omega t$, na aproximação de Bohr-Oppenheimer $\vec{R}(t)$ define a configuração dos núcleos), assim

$$H\,|m;\vec{R}(t)\rangle = E_m(\vec{R}(t))\,|m;\vec{R}(t)\rangle \quad (14)$$

A condição inicial é que $|\psi;0\rangle \equiv |m;\vec{R}(0)\rangle$. Na aproximação adiabática sabemos que

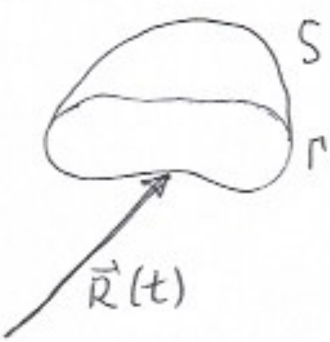
$$|\psi;t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\,E_m(\vec{R}(t'))}\; e^{i\gamma_m(\vec{R}(t))}\,|m;\vec{R}(t)\rangle \quad (15)$$

onde

$$\frac{d\gamma_m}{dt} = i\,\langle m;\vec{R}(t)|\frac{\partial}{\partial t}|m;\vec{R}(t)\rangle = \dot{\vec{R}}\cdot i\,\langle m;\vec{R}|\vec{\nabla}_{\vec{R}}\,|m;\vec{R}\rangle \quad (16)$$

<u>Pulo do gato</u>: Seja $\vec{R}(t)$ periódico e de período T de forma que $\vec{R}(T) = \vec{R}(0)$. Podemos nos perguntar se nesse caso $|\psi;T\rangle$ adquire alguma outra fase além da fase dinâmica $\frac{-i}{\hbar}\int_0^T dt\,E_m(\vec{R}(t))$. Para responder essa questão

$$\gamma_m(t) = \int_0^T dt\, \dot{\gamma}_m(t) = \int_0^T dt\, \dot{\vec{R}} \cdot \underbrace{i \langle m; \vec{R} | \nabla_R | m; \vec{R} \rangle}_{\equiv \vec{A}(\vec{R}) \ \left(\substack{\text{potencial} \\ \text{vetor}}\right)} \quad (17)$$



Γ (trajetória descrita por $\vec{R}(t)$)

Assim $$\gamma_m(t) = \oint_\Gamma d\vec{R} \cdot \vec{A}(\vec{R}) \quad (18)$$

mais ainda, redefinindo $$|m; \vec{R}\rangle \longrightarrow e^{i\theta(\vec{R})} |m; \vec{R}\rangle \quad (19)$$

$$\Longrightarrow \vec{A}'(\vec{R}) = i \langle m; \vec{R} | e^{-i\theta} \nabla_R\, e^{i\theta} | m; \vec{R} \rangle$$

$$= \vec{A}(\vec{R}) - \nabla_R \theta \quad (20) \qquad \text{(transf. de gauge)}$$

de forma que

$$\gamma_m'(t) = \oint_\Gamma d\vec{R} \cdot \vec{A}'(\vec{R}) = \oint_\Gamma d\vec{R} \cdot \vec{A}(\vec{R}) = \gamma_m(t) \quad (21)$$

i.e. não é afetado pela redefenição de fase de $|m; \vec{R}\rangle$!

Note que $$\gamma_m(t) = \oint_\Gamma d\vec{R} \cdot \vec{A}(\vec{R}) \underset{\text{Teorema de Stokes}}{=} \int_{S(\Gamma)} d\vec{S} \cdot \underbrace{(\vec{\nabla} \times \vec{A})}_{\equiv \vec{B}} = \int d\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (22)$$

γ_m é dado pelo fluxo de um campo magnético invariante de gauge através de uma superfície que tem como suporte Γ, a trajetória adiabática.

A analogia com o eletromagnetismo (campos e potenciais) não significa que os efeitos são necessariamente de origem eletromagnética. Isso motiva o uso de uma terminologia matemática. Assim chamamos o potencial vetor $\vec{A}$ de conexão e o campo $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ de curvatura.

Essa terminologia também deixa claro o fato que a fase surge de propriedades topológicas não triviais do espaço variado pelos parâmetros.

Conclusão: essa fase só pode ser removida se

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B} = 0 \quad \text{o que nem sempre ocorre}$$

Aproximação de Bohr-Oppenheimer

Seja um sistema com 2 conjuntos de variáveis

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (23)$$

onde $\begin{cases} \vec{P}, \vec{R} & \text{são variáveis lentas (nucleares)} \\ \vec{p}, \vec{r} & \text{são variáveis rápidas (eletrônicas)} \end{cases}$

Na aproximação de Bohr-Oppenheimer, como vimos, resolvemos

$$h(\vec{p},\vec{r},\vec{R}) = \overbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{R},\vec{r})}^{Hel} \qquad (24a)$$

vetor de estado eletrônico

$$h(\vec{p},\vec{r},\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle = \mathcal{E}_m(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle \qquad (24b)$$

$\vec{R}$ é a configuração nuclear que muda muito lentamente. Nesse aproximação buscamos autofunções de H em (23) na forma fatorizada

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \psi(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle \qquad (25)$$

$$H\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \left[\frac{\vec{P}^2}{2M} + h(\vec{p},\vec{r},\vec{R})\right]\psi(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle = E\,\psi(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle \qquad (26)$$

$\langle m;R| \times (26)$

$$\langle m;\vec{R}|\,\frac{\vec{P}^2}{2M}\,\psi(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle + \mathcal{E}_m(\vec{R})\,\psi(\vec{R}) = E\,\psi(\vec{R})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\left(\psi(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle\right) = -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\nabla_R\cdot\left[\nabla_R\psi\,|m;\vec{R}\rangle + \psi\,\nabla_R|m;\vec{R}\rangle\right]\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\nabla_R^2\psi(\vec{R})\,|m;\vec{R}\rangle + 2\,\nabla_R\psi\cdot\nabla_R|m;\vec{R}\rangle + \psi(\vec{R})\,\nabla_R^2|m;\vec{R}\rangle\right]$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi(\vec R) - \frac{\hbar^2}{M}\nabla_R\psi\cdot\langle m;\vec R|\nabla_R|m;\vec R\rangle - \frac{\hbar^2}{2M}\psi(\vec R)\langle\nabla_R m;\vec R|\nabla_R m;\vec R\rangle$$

$$\Rightarrow \frac{p^2}{2M}\psi(\vec R) - \frac{\hbar}{M}\vec p\,\psi(\vec R)\cdot\vec A(\vec R) - \frac{\hbar^2}{2M}\psi(\vec R)\langle\nabla_R m;\vec R|\nabla_R m\vec R\rangle$$

$$+\,\mathcal{E}_m(\vec R)\,\psi(\vec R) = E\,\psi(\vec R)$$

Normalmente os livros fazem $\vec A(\vec R)=0$.

A verificação da fase de Bell e suas conseqüências caem em 2 categorias:

(A) quando a variação dos parâmetros $\vec R$ está sob controle experimental, usamos o teorema adiabático e buscamos medir a mudança de fase da função de onda, por exemplo, em experimentos de interferência (Aharonov-Bohm por exemplo).

(B) Quando os parâmetros $\vec R$ são variáveis dinâmicas de um sistema maior apenas efeitos indiretos podem ser observados. Na aproximação de Bohr-Oppenheimer a função de onda completa para as variáveis lentas e rápidas $\psi(\vec R)|m;\vec R\rangle$ não possui nenhuma fase peculiar. A fase de Berry é absorvida em $\psi(\vec R)$. Nesse caso a presença da conexão na energia cinética para as variáveis lentas e estabelecida pelo estudo do espectro do sistema completo.