Métodos Aproximativos

(parte 2)

Hamiltonianos dependente do tempo... (*bye-bye* autoestados estacionários!!)
Probabilidade de transição, Oscilações de Rabi, Aprox. de 1ª ordem,
Regra de Ouro de Fermi, Coeficientes de Einstein...

Hamiltonianos dependentes do tempo

Deseja-se resolver:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

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

Suponha que conhecemos

$$\hat{H}_o |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t) \exp\left(-iE_n t/\hbar\right) |\psi_n\rangle \Rightarrow \boxed{|\Psi(t)\rangle}$$

Hamiltonianos dependentes do tempo

Deseja-se resolver:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

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

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t)\exp\left(-iE_nt/\hbar\right)|\psi_n\rangle$$

$$i\hbar\,\dot{c}_m(t)\exp\left(-iE_mt/\hbar\right) = \sum_n c_n(t)\exp\left(-iE_nt/\hbar\right)\left\langle\psi_m\left|\hat{V}(t)\right|\psi_n\right\rangle$$

$$i\hbar\,\dot{c}_m(t) = \sum_n V_{mn}e^{i\omega_{mn}t}c_n(t)$$

$$\omega_{mn} \equiv \frac{(E_m - E_n)}{\hbar}$$

$$i\hbar\begin{pmatrix}\dot{c}_1\\ \dot{c}_2\\ \dot{c}_3\\ \vdots\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & & \cdots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & & \cdots \\ & & V_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\\ c_3\\ \vdots\end{pmatrix}$$

Até aqui, a solução é exata...

Resumo: Teoria de Perturbação Independente do tempo

$$H_0 \left|\phi_p^i\right\rangle = E_p^0 \left|\phi_p^i\right\rangle$$

$$\begin{cases} \left\langle \phi_p^i \mid \phi_q^j \right\rangle = \delta_{pq}\delta_{ij} \\ \sum_p \sum_i \left|\phi_p^i\right\rangle \left\langle \phi_p^i\right| = 1 \end{cases}$$

$$H = H_0 + \lambda V$$

$$H(\lambda)\left|\Psi_n(\lambda)\right\rangle = E(\lambda)\left|\Psi_n(\lambda)\right\rangle$$

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\left|\langle \phi_p^i | V | \phi_n \rangle\right|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O\left(\lambda^3\right)$$

$$\left|\Psi_n(\lambda)\right\rangle = \left|\phi_n\right\rangle + \lambda \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \phi_p^i | V | \phi_p \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \left|\phi_p^i\right\rangle$$

$$+ \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_i \left[-\frac{\langle \phi_p^i | V | \phi_p \rangle \langle \phi_p^i | V | \phi_p \rangle}{\left(E_n^0 - E_p^0\right)^2} + \sum_{q \neq n} \sum_j \frac{\langle \phi_p^i | V | \phi_q^j \rangle \langle \phi_q^j | V | \phi_n \rangle}{\left(E_n^0 - E_p^0\right)\left(E_n^0 - E_q^0\right)} \right] \left|\phi_p^i\right\rangle + O\left(\lambda^3\right)$$

Teoria de Perturbação dependente do tempo

Até aqui, temos a solução exata...

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

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

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t)\exp\left(-iE_n t/\hbar\right)|\psi_n\rangle$$

$$i\hbar\,\dot{c}_m(t) = \sum_n V_{mn}e^{i\omega_{mn}t}c_n(t)$$

$$i\hbar\begin{pmatrix}\dot{c}_1\\ \dot{c}_2\\ \dot{c}_3\\ \vdots\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & & \cdots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & & \cdots \\ & & V_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\\ c_3\\ \vdots\end{pmatrix}$$

Aqui entra a **aproximação...**

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)} + \lambda^2 c_n^{(2)} + \ldots$$

$$= \sum_k \lambda^k c_n^{(k)}(t)$$

Ordens de aproximação...

$$\dot{c}_m^{(k)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_n c_n^{(k-1)}\,e^{i\omega_{mn}t}\,\hat{V}_{mn}$$

$$\hat{V}_{mn} = \left\langle \psi_m \middle| \hat{V}(t) \middle| \psi_n \right\rangle$$

Alternativamente (opção 1)....

$|\psi\rangle \rightsquigarrow$ "vetor" estado $\to \Psi$

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda V(t) \; ; \quad \boxed{i\hbar \partial_t \Psi = \hat{H}\Psi} \quad \boxed{\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}}$$

$$\Psi = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \dots$$

$$i\hbar \partial_t \Psi = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \Psi$$

$$\Downarrow$$

$$(i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \Psi = \lambda \hat{V} \Psi$$

$\lambda^0 = 1$: $\quad (i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \psi^0 = 0 \quad \rightsquigarrow \lambda = 0$

$\lambda^1 = \lambda$: $\quad \cancel{\lambda}(i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \boxed{\psi^1} = \cancel{\lambda} V \boxed{\psi^0}$

λ^2 : $\quad (i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \boxed{\psi^2} = V \boxed{\psi^1} \dots$

$\vdots$

λ^n :

Alternativamente (opção 2)....

$$|\Psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t,t_0)\,|\Psi(t_0)\rangle_S$$

Schrödinger

op. prop. temporal

$$e^{x} = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

$$\hat{U}(t,t_0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Rightarrow \hat{1} - i\hat{H}(t-t_0)/\hbar + \dots$$

$$\hat{\mathcal{H}} \to \hat{\mathcal{H}}(t)$$

$$U(t,t_0)|\phi_n(t_0)\rangle = e^{-i\omega_n t}|\phi_n(t_0)\rangle$$

No caso geral

↳ resolver $\hat{U}(t,t_0)$

Interação

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{U}_I(t,t_0)\,|\Psi(t_0)\rangle_I$$

Teoria de Perturbação dependente do tempo

Até aqui, temos a solução exata...

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

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

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t) \exp\left(-iE_n t/\hbar\right)|\psi_n\rangle$$

$$i\hbar\, \dot{c}_m(t) = \sum_n V_{mn} e^{i\omega_{mn}t} c_n(t)$$

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & & \cdots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & & \cdots \\ & & V_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Aqui entra a <u>aproximação</u>...

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)} + \lambda^2 c_n^{(2)} + \ldots$$

$$= \sum_k \lambda^k c_n^{(k)}(t)$$

Ordens de aproximação...

$$\dot{c}_m^{(k)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(k-1)}\, e^{i\omega_{mn}t}\, \hat{V}_{mn}$$

$$\hat{V}_{mn} = \left\langle \psi_m \middle| \hat{V}(t) \middle| \psi_n \right\rangle$$

Exemplo: perturbação harmônica

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

Perturbação harmônica

$$\hat{V}(t) = V(\mathbf{r})\,\cos(\omega t)$$

Ordens de aproximação...

$$\dot{c}_m^{(k)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_n c_n^{(k-1)}\, e^{i\omega_{mn}t}\,\hat{V}_{mn}$$

$$\hat{V}_{mn} = \left\langle \psi_m \middle| \hat{V}(t) \middle| \psi_n \right\rangle$$

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

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{t_o}^{t} e^{i\omega_{ni}t'}\, V_{ni}\, dt'$$

equivalente a...

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{t_o}^{t} \langle\psi_n|V_I(t')|\psi_i\rangle dt'$$

$$V_I(t) = e^{iH_o t/\hbar}\, V(t)\, e^{-iH_o t/\hbar}$$

Representação de interação: $V_I(t) = e^{i\omega_{ni}t}\, V(t)$
(*Interaction Picture*)

Representação de Interação (*Interaction Picture*)....

∘ Breve revisão sobre dinâmica quântica $\boxed{i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle}$

* Schrödinger

$$|\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle_S \quad ; \quad \hat{U}(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$$

* se $\hat{H}$ independe do tempo!

* Dirac : Represent. de Interação ⇒ $\boxed{\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)}$

(vetores) • $|\psi(t)\rangle_I \equiv \hat{U}_0^{\dagger}(t,t_0)\,|\psi(t)\rangle_S$; $\hat{U}_0(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t_0)}$

(operadores) • $\hat{A}_I(t) \equiv \hat{U}_0^{\dagger}(t,t_0)\,\hat{A}_S\,\hat{U}_0(t,t_0) \rightsquigarrow \hat{V}_I \equiv \hat{U}_0^{\dagger}(t,t_0)\cdot\hat{V}(t)\cdot\hat{U}_0(t,t_0)$

⇝ podemos encontrar $i\hbar\partial_t\left(|\psi(t)\rangle_I\right) = i\hbar\left(\frac{\partial\hat{U}_0^{\dagger}}{\partial t}|\psi\rangle_S + \hat{U}_0^{\dagger}\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\right) = -\hat{U}_0^{\dagger}\hat{H}_0|\psi\rangle + \hat{U}_0^{\dagger}(\hat{H}_0+\hat{V})|\psi\rangle = \underbrace{\hat{U}_0^{\dagger}\hat{V}|\psi\rangle}$

$$= \underbrace{\hat{U}_0^{\dagger}\hat{V}\hat{U}_0}_{\hat{V}_I}\,\underbrace{\hat{U}_0^{\dagger}|\psi\rangle}_{|\psi\rangle_I}$$

Portanto ... temos:

$$\begin{cases} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle_I = \hat{V}_I\,|\psi(t)\rangle_I \\ \frac{d}{dt}\hat{A}_I = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{A}_I, \hat{V}_I\right] + \frac{\partial\hat{A}_I}{\partial t} \end{cases}$$

← Só depende de $\hat{V}(t)$

Postulado 6: evolução dinâmica do sistema

Aula 1

Interaction Picture

Representação particularmente útil em problemas onde o Hamiltoniano depende explicitamente do tempo e pode ser dividido em duas partes:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

V(t)

Neste caso, temos

$$|\psi_I(t)\rangle = \exp\left(i\hat{H}_o(t-t_o)/\hbar\right)|\psi_S(t)\rangle$$

$$\hat{A}_I(t) = \exp\left(i\hat{H}_o(t-t_o)/\hbar\right)\cdot\hat{A}_S\cdot\exp\left(-i\hat{H}_o(t-t_o)/\hbar\right)$$

Definindo $\hat{H}_I = \exp\left(i\hat{H}_o(t-t_o)/\hbar\right)\cdot\hat{H}_1\cdot\exp\left(-i\hat{H}_o(t-t_o)/\hbar\right)$

Temos $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = \hat{H}_I|\psi_I(t)\rangle$ e $\frac{d}{dt}\hat{A}_I = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_I,\hat{H}_I] + \frac{\partial\hat{A}_I}{\partial t}$

Evolução temporal tanto do ***vetor de estado*** como do ***operador***

Operador de evolução temporal: Série de Dyson

$$i\hbar\frac{d}{dt}U_I(t,t_0) = V_I(t)U_I(t,t_0) \quad \Longrightarrow \quad U_I(t,t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} V_I(t')U_I(t',t_0)dt'$$

$$\begin{aligned}
U_I(t,t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} V_I(t')\left[1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t'} V_I(t'')U_I(t'',t_0)dt''\right]dt' \\
&= 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' V_I(t') + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t')V_I(t'') \\
&\quad + \cdots + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \cdots \\
&\quad \times \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t')V_I(t'') \cdots V_I(t^{(n)}) \\
&\quad + \cdots .
\end{aligned}$$

(*) ver Sakurai, Cap. 5. (seção 5.7)

(Esse formalismo é geral e interessante p/ matéria condensada, QED, partículas e etc.)

Série de Dyson & coeficientes da expansão perturbativa... (*representação de interação*)

Para o caso geral (q^{do} operadores $\overline{n}$ comutam em tempos diferentes) podemos considerar propagações infinitesimais, de forma recursiva...

$$U_I(t,t_0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} V_I(t')\, U_I(t',t_0)\, dt'$$

Aplicações recursivas...

$$= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} V_I(t')\left[\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t'} V_I(t'')\, U_I(t'',t_0)\, dt''\right] dt'$$

$$= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} V_I(t')\, dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt''\, V_I(t')\, V_I(t'')\left[\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{t''} V_I(t''')\, U(t''',t_0)\, dt'''\right]$$

$$\boxed{\text{Série de Dyson}} = \underbrace{\mathbb{1}}_{\text{ordem zero}} + \underbrace{\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} V_I(t')\, dt'}_{1^{\underline{a}}\text{ ordem}} + \underbrace{\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt''\, V_I(t')\, V_I(t'')}_{2^{\underline{a}}\text{ ordem}} + \underbrace{\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \int_{t_0}^{t''} V_I(t')\, V_I(t'')\, V_I(t''')\, U(t''',t_0)\, dt'''}_{3^{\underline{a}}\text{ ordem}\ \ldots}$$

podemos continuar expansão...

coeficientes: $c_n(t) \quad c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + c_n^{(3)} + \ldots$

Série de Dyson & coeficientes da expansão perturbativa... (*representação de interação*)

de forma mais compacta:

$$U_I(t,t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \cdots \int_{0}^{t_n} dt_n \, V_I(t_1)\, V_I(t_2)\, V_I(t_3) \cdots V_I(t_n) \quad \Big\}\ \text{Série de Dyson}$$

$$U_I(t,t_0) = \hat{\mathcal{T}}\Big(\underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_I(t')\,dt'}}_{\hat{U}_I(t,t_0)}\Big)$$

operador de ordenamento temporal

↳ Coeficientes da teoria de perturbação

$\boxed{t_0 = 0} \rightarrow \quad |\Psi(t)\rangle_I = U_I(t)\,|\Psi(0)\rangle_I = \sum_{q=1}^{N} c_q(t)\,|q\rangle$ ← vetores da base ($\hat{H}_0$)

↳ $c_k(t) = \langle k| \underbrace{\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t V(t')\,U_I(t')\,dt'}_{\text{Série de Dyson}} |i\rangle$ ← estado inicial

$\Downarrow$

$$c_k^{(0)} = \mathbb{1} = \langle k|\mathbb{1}|i\rangle = \delta_{ki}$$

$$c_k^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle k|V_I|i\rangle\,dt' = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{ki}(t')\,e^{i\omega_{ki}t'}\,dt'$$

$$c_k^{(2)} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\; V_{kn}(t')\,V_{ni}(t'')\,e^{i\omega_{kn}t'}\,e^{i\omega_{ni}t''}$$

Ordens de aproximação...

$$\dot{c}_m^{(k)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_n c_n^{(k-1)}\, e^{i\omega_{mn}t}\, \hat{V}_{mn}$$

$$\hat{V}_{mn} = \left\langle \psi_m \middle| \hat{V}(t) \middle| \psi_n \right\rangle$$

Exemplo: perturbação harmônica

Ordens de aproximação...

$$\dot{c}_m^{(k)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_n c_n^{(k-1)}\, e^{i\omega_{mn}t}\,\hat{V}_{mn}$$

$$\hat{V}_{mn} = \left\langle \psi_m \middle| \hat{V}(t) \middle| \psi_n \right\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

Perturbação harmônica

$$\hat{V}(t) = V(\mathbf{r})\,\cos(\omega t)$$

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

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{t_o}^{t} e^{i\omega_{ni}t'}\,V_{ni}\,dt'$$

equivalente a...

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{t_o}^{t}\langle\psi_n|V_I(t')|\psi_i\rangle dt'$$

$$V_I(t) = e^{iH_o t/\hbar}\,V(t)\,e^{-iH_o t/\hbar}$$

Representação de interação: (*Interaction Picture*) $V_I(t) = e^{i\omega_{ni}t}\,V(t)$

Exemplo: perturbação harmônica

Ordens de aproximação...

$$\dot{c}_m^{(k)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(k-1)} \, e^{i\omega_{mn} t} \, \hat{V}_{mn}$$

$$\hat{V}_{mn} = \left\langle \psi_m \middle| \hat{V}(t) \middle| \psi_n \right\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

Perturbação harmônica

$$\hat{V}(t) = V(\mathbf{r}) \, \cos(\omega t)$$

$$\omega_o \equiv \omega_{ni} = (E_n - E_i)/\hbar$$

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

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_o}^{t} e^{i\omega_{ni} t'} \, V_{ni} \, dt'$$

$$c_n^{(1)}(t) \cong \frac{1}{i\hbar} V_{ni} \int_{t_o}^{t} \cos(\omega t) \, e^{i\omega_o t'} \, dt'$$

$$= \frac{-iV_{ni}}{2\hbar} \int_0^t \left[e^{i(\omega_o+\omega)t'} + e^{i(\omega_o-\omega)t'} \right] dt'$$

equivalente a...

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_o}^{t} \langle \psi_n | V_I(t') | \psi_i \rangle dt'$$

$$\omega_o \equiv \omega_{ni} = (E_n - E_i)/\hbar$$

Representação de interação: (*Interaction Picture*) $c_n^{(1)}(t) \cong \frac{1}{i\hbar} V_{ni} \int_{t_o}^{t} \cos(\omega t) \, e^{i\omega_o t'} \, dt'$

$$c_n^{(1)}(t) \cong -\frac{V_{ni}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_o+\omega)t} - 1}{(\omega_o + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_o-\omega)t} - 1}{(\omega_o - \omega)} \right]$$

Calculo de perturbações de 1ª ordem (Pot. harmônico)

$$\dot{C}_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C^{(0)} \cdot e^{i\omega_{mn}t} \cdot V_{mn}$$

$\langle m|V|n\rangle$

$$C_n^{(0)} = \delta_{ni} \rightsquigarrow C_i^{(0)}(t<0) = 1$$

$P_{if}(t)$

$$\dot{C}_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{mi}t} V_{mi}$$

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)}$$

$$C_f^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0=0}^{t} V_{fi}\, e^{i\omega_{fi}t'} dt'$$

$$C_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{fi} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} dt' = \frac{-i}{\hbar} V_{fi} \frac{1}{i\omega_{fi}} \left(e^{i\omega_{fi}t} - 1\right)$$

$$\int_0^t e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax}\Big|_0^t$$

$$\boxed{\hat{V}(\vec{r},t) = \hat{V}(\vec{r}) \cdot \cos(\omega t)}$$

$$\hat{V} = -\vec{p} \cdot \vec{E}(r,t)$$

$$\vec{p} = q\vec{d}$$

$$\vec{E}(\vec{r},t) = E_0\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

$$\boxed{C_f^{(1)}(t) = \frac{V_{fi}}{\hbar\omega_{fi}} \cdot \left(1 - e^{i\omega_{fi}t}\right)}$$

$(E_f - E_i)$

Exemplo: perturbação harmônica

$\mathcal{P}_n(t) = \mathcal{P}_{i\to f}(t)$

$$\omega_0 + \omega \gg |\omega_0 - \omega|$$

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t)$$

$$\hat{V}(t) = V(\mathbf{r})\cos(\omega t)$$

$$c_n^{(1)}(t) \cong -\frac{V_{ni}}{2\hbar}\left[\cancel{\frac{e^{i(\omega_o+\omega)t}-1}{(\omega_o+\omega)}} + \frac{e^{i(\omega_o-\omega)t}-1}{(\omega_o-\omega)}\right]$$

$$c_n(t) \approx -\frac{V_{ni}}{2\hbar}\,\frac{e^{i(\omega_o-\omega)t/2}}{(\omega_o-\omega)}\left[e^{i(\omega_o-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_o-\omega)t/2}\right]$$

$$= -i\frac{V_{ni}}{\hbar}\,\frac{\sin[(\omega_o-\omega)t/2)]}{(\omega_o-\omega)}\,e^{i(\omega_o-\omega)t/2}$$

Probabilidade de transição $|\psi_i\rangle \to |\psi_f\rangle$

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) = |c_f(t)|^2$$

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) \approx \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2}\,\frac{\sin^2[(\omega_o-\omega)t/2)]}{(\omega_o-\omega)^2}$$

$\cos(A \pm B) = \cos A \cos B \mp \text{sen} A\, \text{sen} B$

$\cos(\theta+\theta) = \cos(2\theta) = \cos^2\theta - \text{sen}^2\theta$

$\text{sen}^2\theta + \cos^2\theta = 1$

$\omega_o = \omega_{ni} = (E_n - E_i)/\hbar$

Exemplo: perturbação harmônica

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t) \qquad \hat{V}(t) = V(\mathbf{r})\cos(\omega t)$$

$$c_n^{(1)}(t) \cong -\frac{V_{ni}}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_o+\omega)t} - 1}{(\omega_o+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_o-\omega)t} - 1}{(\omega_o-\omega)}\right]$$

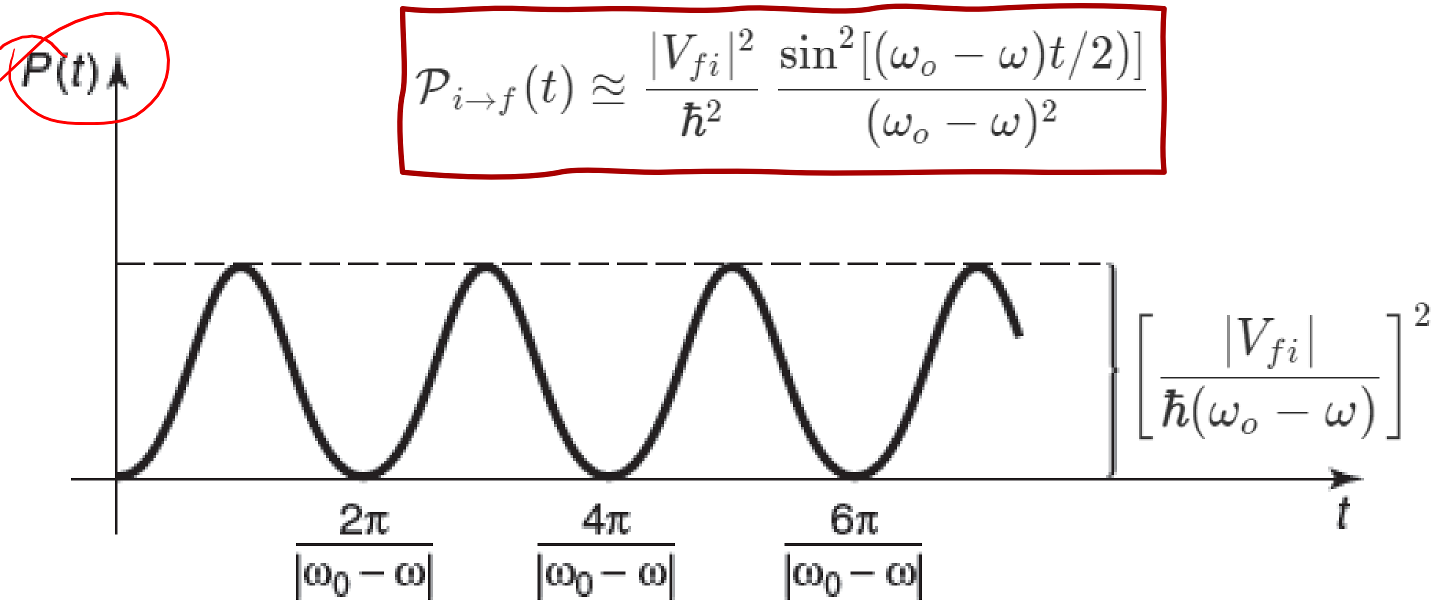
$$c_n(t) \approx -\frac{V_{ni}}{2\hbar}\frac{e^{i(\omega_o-\omega)t/2}}{(\omega_o-\omega)}\left[e^{i(\omega_o-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_o-\omega)t/2}\right]$$

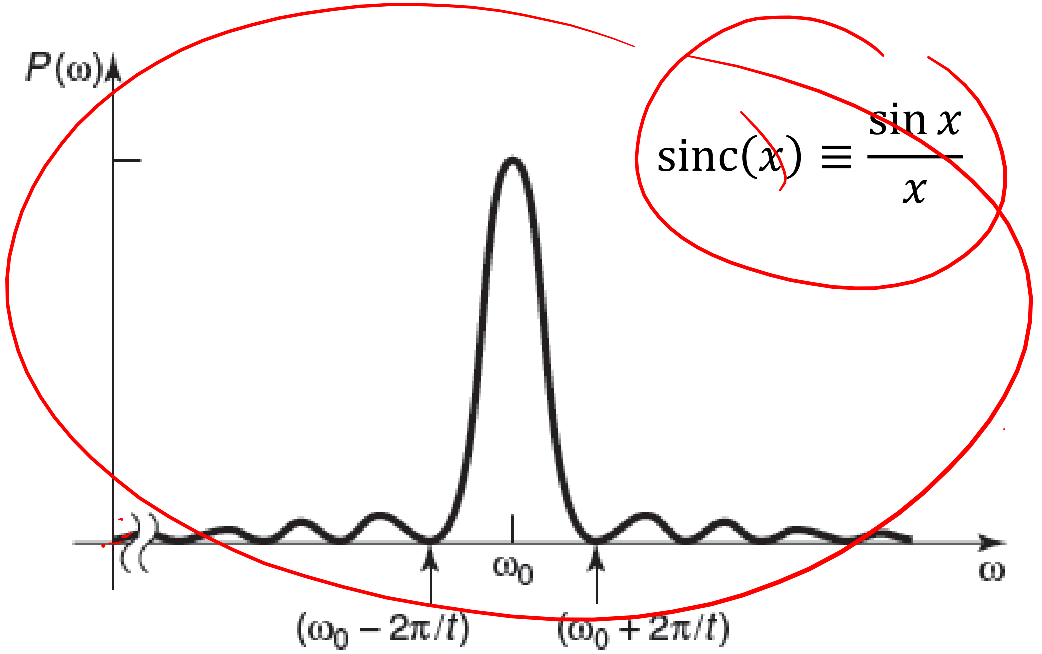
$$= -i\frac{V_{ni}}{\hbar}\frac{\sin[(\omega_o-\omega)t/2)]}{(\omega_o-\omega)}e^{i(\omega_o-\omega)t/2}$$

$$\omega_0 + \omega \gg |\omega_0 - \omega|$$

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) = |c_f(t)|^2$$

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) \approx \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2[(\omega_o-\omega)t/2)]}{(\omega_o-\omega)^2}$$



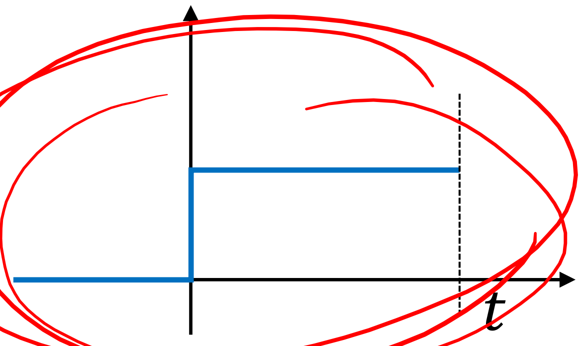


Quiz

$$\boxed{\mathcal{P}_{i\to f} = ??}$$

Ocorre transição??

$$V(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ V & t \geq 0. \end{cases}$$



$$c_n^{(0)} = c_n^{(0)}(0) = \delta_{ni},$$

$$c_n^{(1)} = \frac{-i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'}\, dt'$$

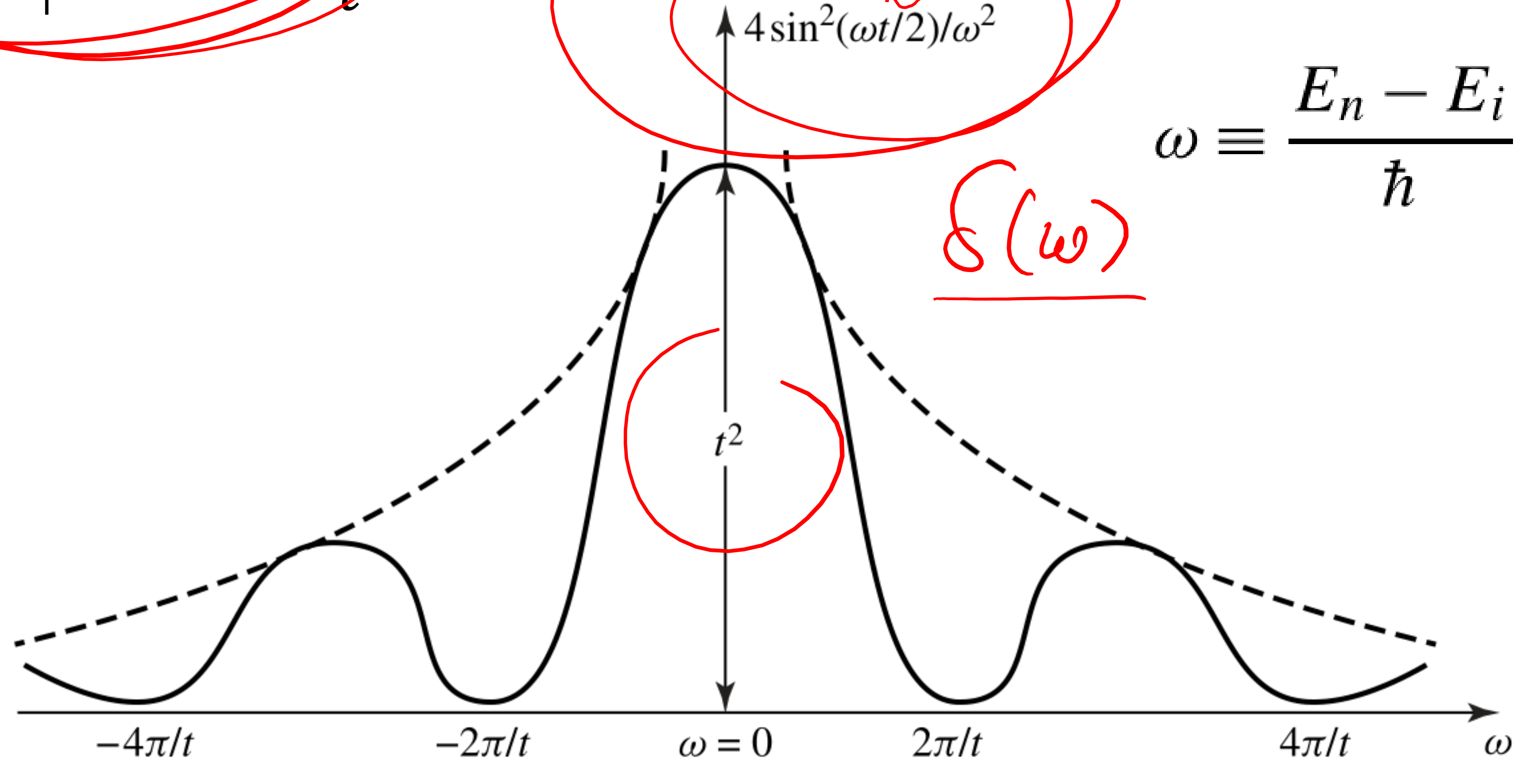
$$= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i}(1 - e^{i\omega_{ni}t}),$$

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

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

$(t/2)^2$

$(t/2)^2$

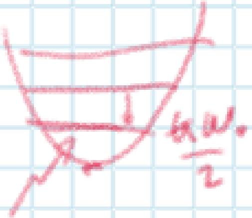


$$\omega \equiv \frac{E_n - E_i}{\hbar}$$

$\delta(\omega)$

E quanto a conservação de energia??

Discussão sobre Conservação de energia & princípio de Incerteza



$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2 \rightsquigarrow \Delta x \Delta p \sim \hbar$

1ª lei??

$\Delta E \Delta t \sim \hbar$ (generaliza o princípio de Incerteza)

$\boxed{\Delta \omega \Delta t \sim 1}$

$\Uparrow$ Fourier

2ª lei?

$\Delta S \geq 0$

$\Sigma \geq 0$

geração de entropia
produção

* Porém
cuidado pois t (tempo) ñ é um operador?

Regra de ouro de Fermi

taxa de transição $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_f\rangle$

$$W_{i\rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{fi}\right|^2 g(E_{fi})$$

f

i

$$W_{i\to f} = \int_{E_f-\delta}^{E_f+\delta} w_{if}\, dE = \frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{fi}\right|^2 \int_{E_f-\delta}^{E_f+\delta} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\, g(\omega)\, d\omega$$

$$W_{if} = \int_f w_{if}\ \ g(E)\, dE$$

Forma alternativa

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{fi}\right|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega)$$