

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:

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

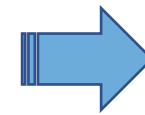
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$$

Suponha que conhecemos

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

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

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



$$|\Psi(t)\rangle$$

Hamiltonianos dependentes do tempo

Deseja-se resolver:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t) \quad |\Psi\rangle = \sum_n c_n(t) \exp(-iE_n t/\hbar) |\psi_n\rangle$$
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$$

$$i\hbar \dot{c}_m(t) \exp(-iE_m t/\hbar) = \sum_n c_n(t) \exp(-iE_n t/\hbar) \langle \psi_m | \hat{V}(t) | \psi_n \rangle$$

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

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

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

Até aqui, a
solução é exata...

Resumo: Teoria de Perturbação Independente do tempo

$$H = H_0 + \lambda V$$

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

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

$$\langle \phi_p^i | \phi_q^j \rangle = \delta_{pq} \delta_{ij}$$

$$\sum_p \sum_i |\phi_p^i\rangle \langle \phi_p^i| = 1$$

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

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

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

Teoria de Perturbação dependente do tempo

Até aqui, temos a solução exata...

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

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

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

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

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

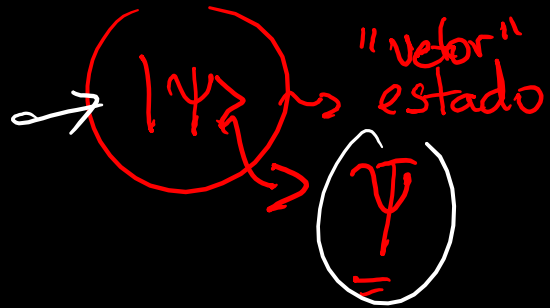
Aqui entra a **aproximação...**

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)} + \lambda^2 c_n^{(2)} + \dots$$
$$= \sum_k \lambda^k c_n^{(k)}(t)$$

Ordens de aproximação...

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

Alternativamente (opção 1)....



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

$$i\hbar \partial_t \Psi = \hat{H} \Psi$$

$$\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}$$

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

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

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

- $\lambda = 0: (i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \psi^0 = 0 \quad \sim \lambda = 0$
- $\lambda^1 \rightarrow \lambda (i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \psi^1 = \lambda V \psi^0$
- $\lambda^2: (i\hbar \partial_t - \hat{H}_0) \psi^2 = V \psi^1 \dots$
- \vdots
- $\lambda^n:$

Alternativamente (opção 2)... (Operador de evolução temporal e série de Dyson)

Representação de Interação (Interaction Picture)...

• Breve revisão sobre dinâmica quântica

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

* Schrödinger

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

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)}$$

* se \hat{H} independente do tempo!

* Dirac: Represent. de Interação

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

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

\rightsquigarrow podemos encontrar $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (|\Psi(t)\rangle_I) = i\hbar \left(\frac{\partial \hat{U}_0^\dagger}{\partial t} \cdot |\Psi\rangle_S + \hat{U}_0^\dagger \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle_S \right) = -\hat{U}_0^\dagger \hat{H}_0 |\Psi\rangle_S + \hat{U}_0^\dagger (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\Psi\rangle_S = \hat{U}_0^\dagger \hat{V} |\Psi\rangle_S$
 $= \hat{U}_0^\dagger \hat{V} \hat{U}_0 \hat{U}_0^\dagger |\Psi\rangle_S = \hat{V}_I \cdot |\Psi\rangle_S$

Portanto... temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_I = \hat{V}_I |\Psi(t)\rangle_I \leftarrow \text{só depende de } \hat{V}(t) \\ \frac{d}{dt} \hat{A}_I = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_I, \hat{V}_I] + \frac{\partial \hat{A}_I}{\partial t} \end{array} \right.$$

Operador de evolução temporal: Série de Dyson

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

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

(*) ver Sakurai, Cap. 5. (seção 5.7)

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

Teoria de Perturbação dependente do tempo

Até aqui, temos a
solução exata...

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

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

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

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

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

Aqui entra a aproximação...

$$\begin{aligned} c_n(t) &= c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)} + \lambda^2 c_n^{(2)} + \dots \\ &= \sum_k \lambda^k c_n^{(k)}(t) \end{aligned}$$

Ordens de aproximação...

$$\begin{aligned} \dot{c}_m^{(k)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(k-1)} e^{i\omega_{mn}t} \hat{V}_{mn} \\ \hat{V}_{mn} &= \langle \psi_m | \hat{V}(t) | \psi_n \rangle \end{aligned}$$

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...

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

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

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

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni} dt'$$

equivalente a...

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_n | V_I(t') | \psi_i \rangle dt'$$

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

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

Postulado 6: evolução dinâmica do sistema

Interaction Picture

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

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

Neste caso, temos

$$|\psi_I(t)\rangle = \exp\left(i\hat{H}_0(t - t_0)/\hbar\right) |\psi_S(t)\rangle$$

$$\hat{A}_I(t) = \exp\left(i\hat{H}_0(t - t_0)/\hbar\right) \cdot \hat{A}_S \cdot \exp\left(-i\hat{H}_0(t - t_0)/\hbar\right)$$

Definindo $\hat{H}_I = \exp\left(i\hat{H}_0(t - t_0)/\hbar\right) \cdot \hat{H}_1 \cdot \exp\left(-i\hat{H}_0(t - t_0)/\hbar\right)$

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**

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

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

$$\begin{aligned}
 U_{\pm}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_{\pm}(t') U_{\pm}(t', t_0) dt' \\
 &= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_{\pm}(t') \left[\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} V_{\pm}(t'') U_{\pm}(t'', t_0) dt'' \right] dt' \\
 &= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_{\pm}(t') dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_{\pm}(t') V_{\pm}(t'') \left[\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t''} V_{\pm}(t''') U_{\pm}(t''', t_0) dt''' \right]
 \end{aligned}$$

Aplicações recursivas ...

Série de Dyson

$$= \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t V_{\pm}(t') dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_{\pm}(t') V_{\pm}(t'') + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \int_{t_0}^{t''} V_{\pm}(t') V_{\pm}(t'') V_{\pm}(t''') U_{\pm}(t''', t_0) dt'''$$

coeficientes: $C_n(t)$

ordem zero $C_n^{(0)}$ + $C_n^{(1)}$ + $C_n^{(2)}$ + $C_n^{(3)}$ + ...

1º ordem 2º ordem 3º ordem ...

podemos continuar expansão ...

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

de forma mais compacta:

$$U_I(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \dots \int_0^{t_n} dt_n V_I(t_1) V_I(t_2) V_I(t_3) \dots V_I(t_n)$$

} Série de Dyson

$$U_I(t, t_0) = \hat{T} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') dt'} \right)$$

operator de ordenamento temporal

Coeficientes da teoria de perturbação

$t_0 = 0 \rightarrow |\psi(t)\rangle_I = U_I(t) |\psi(0)\rangle_I = \sum_{q=1}^N C_q(t) |q\rangle$ ↑ vetores da base (2b)

$C_k(t) = \langle k | \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t V(t') U_I(t') dt' | i \rangle$ ↑ estado inicial

Série de Dyson

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

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

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

Ordens de aproximação...

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

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

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

Coeficientes da teoria de perturbação

$t_0=0 \rightarrow |\psi(t)\rangle_I = U_I(t) |\psi(0)\rangle_S = \sum_{q=1}^N C_q(t) |q\rangle$ vectores da base (2to)

$c_k(t) = \langle k | \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t V(t') U_I(t') dt' | i \rangle$ estado inicial

Série de Dyson

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

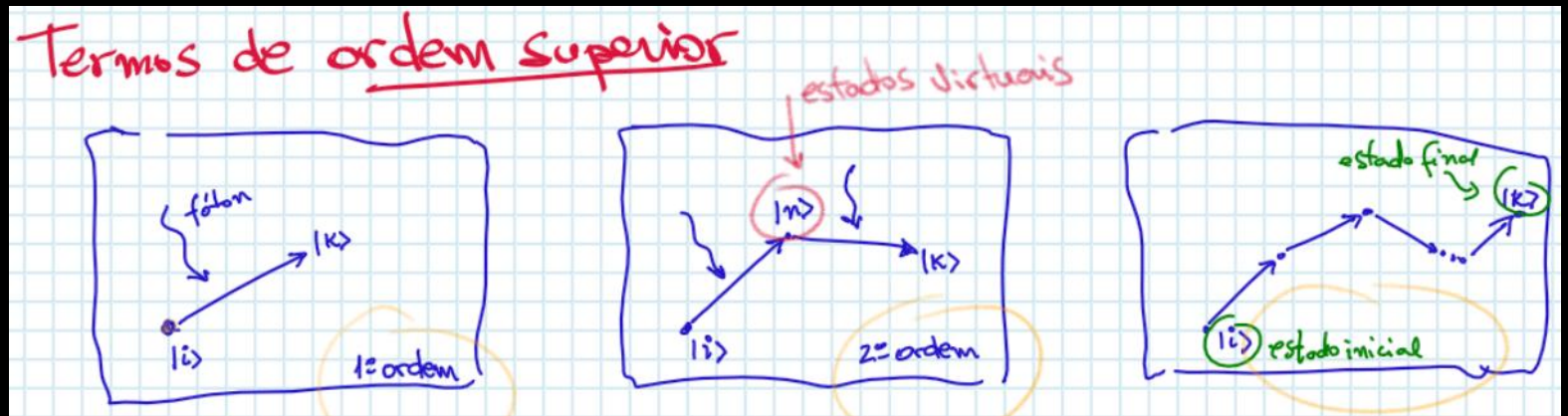
$c_k^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle k | V_I | i \rangle dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{ki}(t') e^{i\omega_{ki}t'} dt'$

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

Ordens de aproximação...

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

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



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...

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

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

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

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni} dt'$$

equivalente a...

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \psi_n | V_I(t') | \psi_i \rangle dt'$$

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

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

Exemplo: perturbação harmônica

Ordens de aproximação...

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

Perturbação harmônica

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} c_n^{(1)}(t) &\cong \frac{1}{i\hbar} V_{ni} \int_{t_o}^t \cos(\omega t) e^{i\omega_o t'} dt' \\ &= \frac{-iV_{ni}}{2\hbar} \int_0^t \left[e^{i(\omega_o + \omega)t'} + e^{i(\omega_o - \omega)t'} \right] dt' \end{aligned}$$

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

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

Exemplo: perturbação harmônica

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

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

$$c_n^{(1)}(t) \cong -\frac{V_{ni}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{(\omega_0 + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{(\omega_0 - \omega)} \right]$$

$$\begin{aligned} c_n(t) &\cong -\frac{V_{ni}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t/2}}{(\omega_0 - \omega)} \left[e^{i(\omega_0 - \omega)t/2} - e^{-i(\omega_0 - \omega)t/2} \right] \\ &= -i \frac{V_{ni}}{\hbar} \frac{\sin[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)} e^{i(\omega_0 - \omega)t/2} \end{aligned}$$

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

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

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) \cong \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}$$

Exemplo: perturbação harmônica

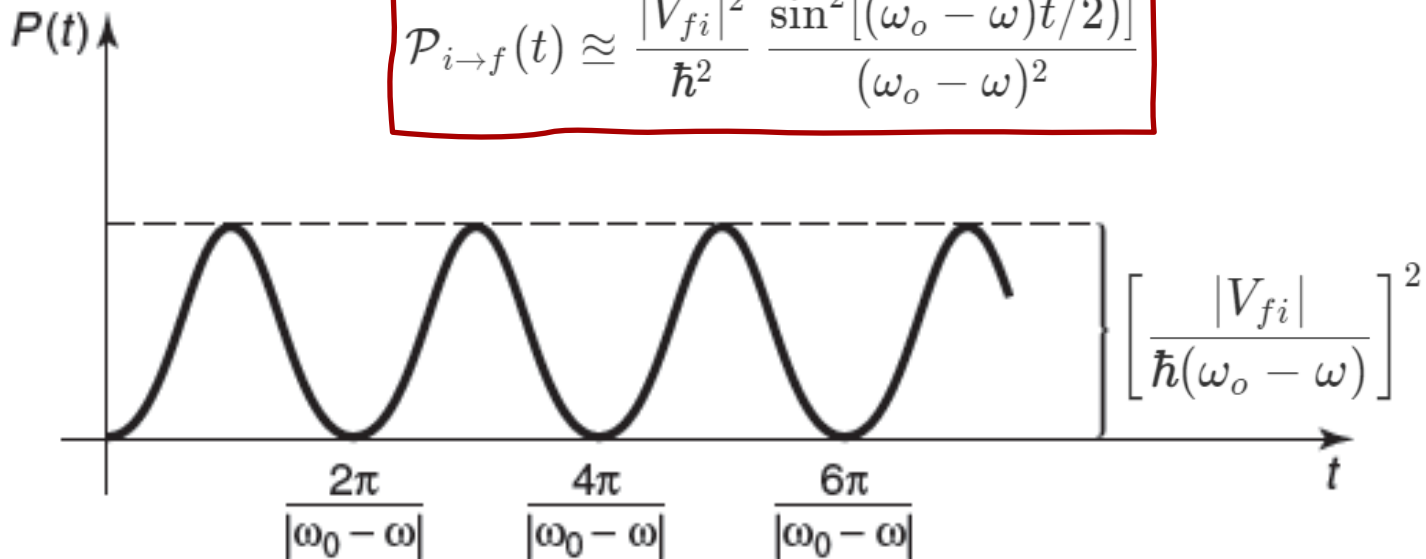
$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}(t) \quad \hat{V}(t) = V(\mathbf{r}) \cos(\omega t)$$

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

$$\omega_o + \omega \gg |\omega_o - \omega|$$

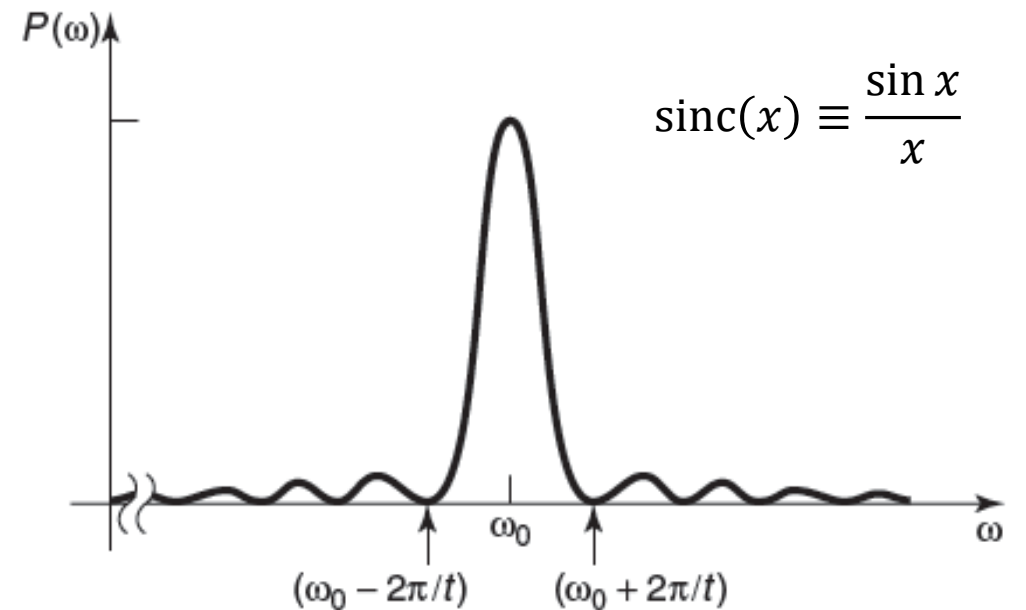
$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = |c_f(t)|^2$$

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



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

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

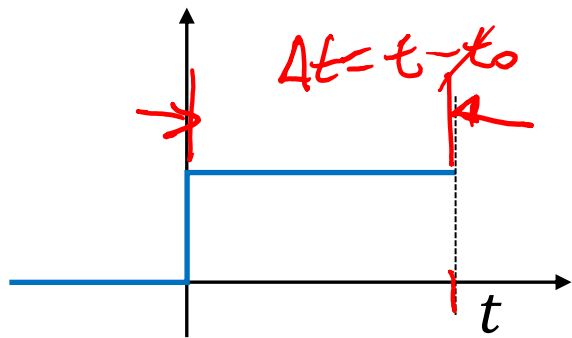


Quiz

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = ??$$

Ocorre transição??

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



$$\begin{aligned} |c_n^{(1)}|^2 &= \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} (2 - 2 \cos \omega_{ni} t) \\ &= \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \end{aligned}$$

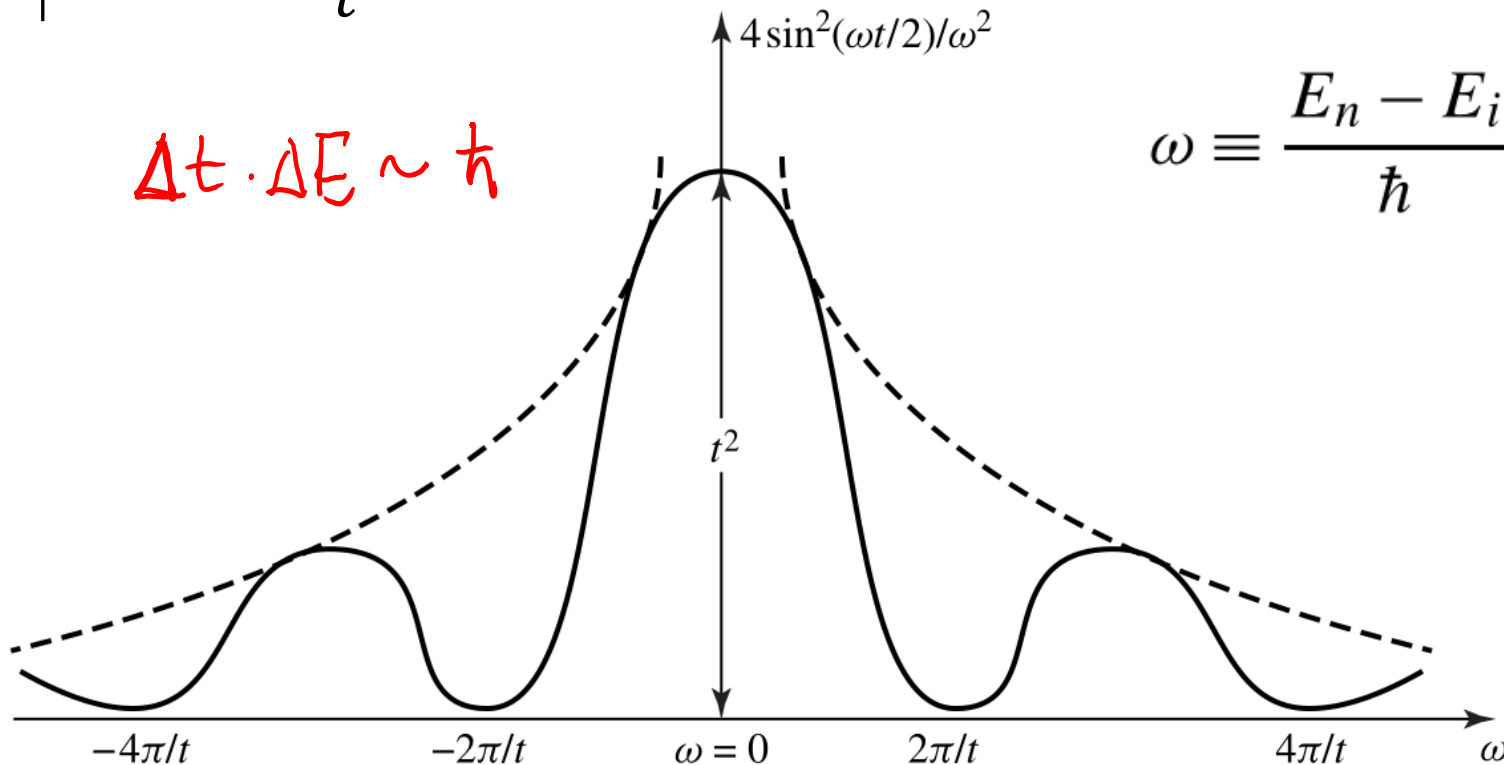
$$c_n^{(0)} = c_n^{(0)}(0) = \delta_{ni},$$

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

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

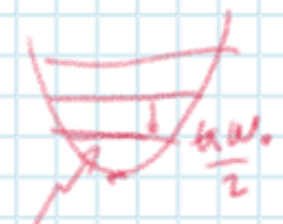
$$\Delta t \cdot \Delta E \sim \hbar$$

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



E quanto a conservação de energia??

Discussão sobre
Conservação
de energia
& princípio de
Incerteza



1ª lei??

2ª lei??

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

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar$$

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar$$

(generaliza o
princípio de
Incerteza)

$$\Delta \omega \Delta t \sim 1$$

Fourier

$$\Delta S \geq 0$$

$$\Sigma \geq 0$$

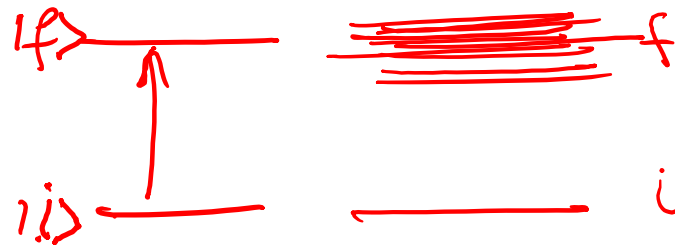
geração de entropia
Produção

* Porém
Cuidado pois \hat{t} (tempo)
é um operador!

Regra de ouro de Fermi

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

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



\Rightarrow Transições p/ "contínuo"
taxa de transição

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 g(E_{fi})$$

ou $W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega)$
Regra de Ouro de Fermi

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



Forma alternativa

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

Teoria de Perturbação dependente do tempo

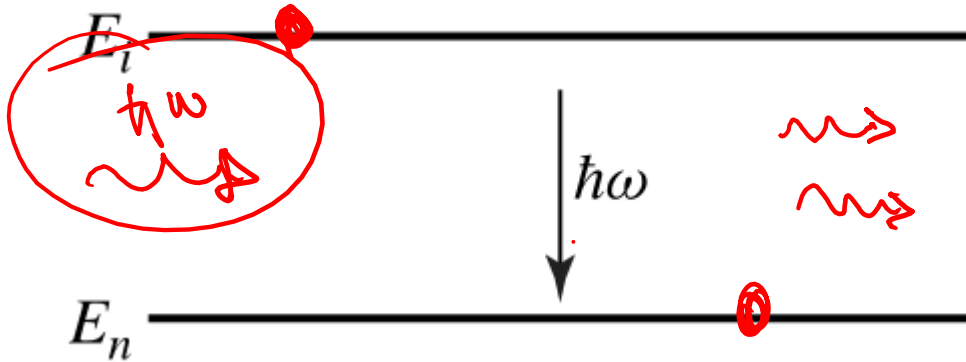
Potencial harmônico

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad \hat{V}(t) = V(\mathbf{r}) \cos(\omega t)$$

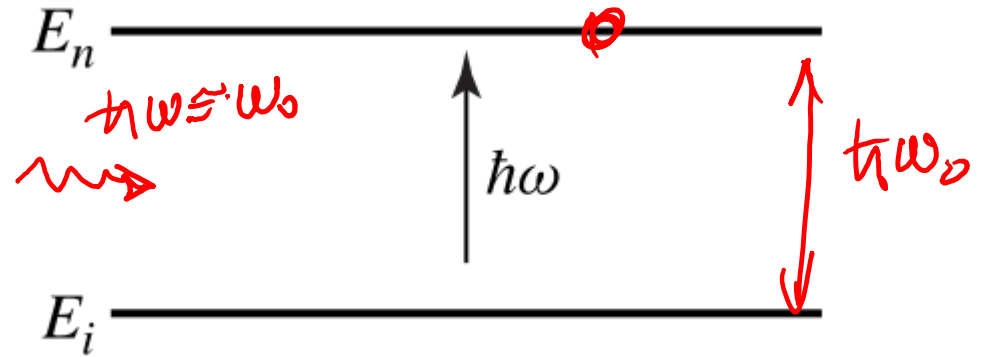
$$c_n(t) \approx -\frac{V_{ni}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{(\omega_0 + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{(\omega_0 - \omega)} \right]$$

$$\omega \approx -\omega_0 \quad ?? \text{ 😞 } ?? \quad \omega_0 \equiv (E_n - E_i) / \hbar$$

Absorção e Emissão estimulada
surgem naturalmente da
teoria de perturbação...

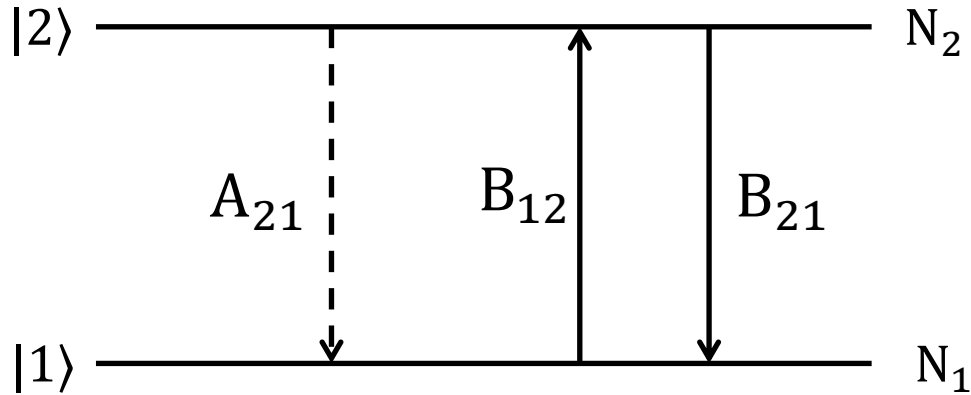


Emissão estimulada

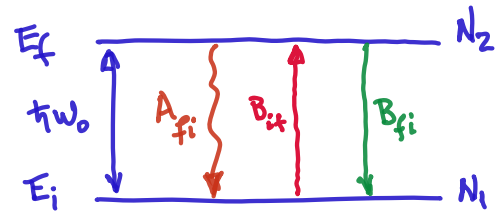


Absorção

Coefficientes A e B de Einstein



Resulta que unidades S.I.

$$\left. \begin{aligned} B_{if} &= B_{fi} && \text{(como na teori de perturbações)} \\ A_{fi} &= \frac{\omega^3 \hbar}{\pi^2 c^3} \cdot B_{fi} && \text{(emissão espontânea)} \end{aligned} \right\}$$


$$\dot{N}_1 = A_{fi} N_2 + u(\omega) B_{fi} N_2 - u(\omega) B_{if} N_1$$

$$\dot{N}_2 = u(\omega) B_{if} N_1 - u(\omega) B_{fi} N_2 - A_{fi} N_2$$

$$\rightarrow u(\omega) (B_{if} \cdot N_1 - B_{fi} N_2) = A_{fi} N_2$$

$$\dot{N}_2 = 0 \rightarrow u(\omega) = \frac{A_{fi}}{(N_1/N_2) B_{if} - B_{fi}} = \frac{A_{fi}}{\frac{\hbar \omega / k_B T}{e} \cdot B_{if} - B_{fi}}$$

No equilíbrio

$$\dot{N}_1 = \dot{N}_2 = 0 ; \quad \frac{N_1}{N_2} = e^{\hbar \omega / k_B T}$$

(dinâmico) (térmico)

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-E_1/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}} = e^{(E_2 - E_1)/k_B T}$$

¶ Ser consistente com a fórmula de Planck
 ¶ a radiação de corpo negro ...

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$