Mecânica Quântica 2

Unidade 3

- Operador de evolução temporal
- A representação de Heisenberg
- Perturbação dependente do tempo
- Transições induzidas por perturbação externa em primeira ordem.

Dependência Temporal

Para estados estacionários temos que

$H\psi = E\psi$ onde $\psi = \psi(\vec{r})$. No caso

$\psi(\vec{r},t) = e^{-iEt/\hbar} \cdot \psi(0)$ onde $i\hbar \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$

Considere um operador de evolução temporal $U(t,t_0)$ que leva a função de onda de $\psi(t_0)$ até $\psi(t)$. Vamos tomar $t_0=0$, por conveniência

$\psi(t) = U(t,t_0)\,\psi(t_0)$

$$\underline{\psi(t) = U(t)\,\psi(0)}$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \underbrace{i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} \cdot \psi(0)} = H\psi = \underbrace{H\,U(t)\,\psi(0)}$$

obtemos formalmente que

$$i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = HU$$ que nos permite

escrever ~~U(t) =~~

$$\boxed{U(t) = e^{-iHt/\hbar}}$$

$$\psi(t) = U(t)\,\psi(0) = e^{-iHt/\hbar} \cdot \psi(0)$$

se $\psi(0)$ é autofunção de H obtemos

$$\boxed{\psi(t) = e^{-iEt/\hbar}\,\psi}$$

Considere o oscilador harmônico 1-dimensional. Suponha que em $t=0$ o sistema seja descrito pela função de onda

$$\Psi(x,t=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3(x)$$ onde $\psi_n(x)$

são autofunções de H. Obtenha $\Psi(x,t)$ para $t>0$. Obtenha o valor médio $\langle p^2\rangle$ como função do tempo.

Solução: $E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3(x)$$

$$\Psi(x,t) = U(t)\,\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_1 t/\hbar}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_3 t/\hbar}\psi_3$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i3\omega t/2}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i7\omega t/2}\psi_2$$

$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$

$E_3 = \frac{\cancel{3}7}{2}\hbar\omega$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i3\omega t/2}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i7\omega t/2}$$

Lembre que $p = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\hat{a}-\hat{a}^+)$

e $p^2 = -\left(\frac{m\omega\hbar}{2}\right)(\hat{a}-\hat{a}^+)^2$

$$= \frac{m\omega\hbar}{2}\left[\underbrace{\hat{a}\hat{a}^+}_{1+\hat{n}} + \underbrace{\hat{a}^+\hat{a}}_{\hat{n}} - \hat{a}^2 - \hat{a}^{+2}\right]$$

e então $p^2 = \frac{m\omega\hbar}{2}\left[1 + 2\hat{n} - \hat{a}^{+2} - \hat{a}^2\right]$

Assim

$$\langle p^2\rangle = \langle \Psi(t)|p^2|\Psi(t)\rangle$$

$$= \frac{m\omega\hbar}{2}\,\frac{1}{2}\left[\langle 1| e^{i3\omega t/2} + \langle 3| e^{i7\omega t/2}\right](1 + 2\hat{n} - \hat{a}^{+2} - \hat{a}^2)\left[e^{-i3\omega t/2}|1\rangle + e^{-i7\omega t/2}|3\rangle\right]$$

efetuando vem que

$$\boxed{\langle p^2\rangle = \frac{m\omega\hbar}{2}\left[5 - \sqrt{6}\cos(2\omega t)\right]}$$

Exercício

Como no caso acima obtenha $\langle x^2\rangle$ e a partir daí obtenha o produto $\Delta p \cdot \Delta x$.

Representação de Schrödinger e de Heisenberg

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi(0)\rangle$$

$\hookrightarrow$ operador de evolução temporal.

Considere uma variável dinâmica $\langle A\rangle$, sua evolução temporal é

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle A\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}\langle \psi(t)|A|\psi(t)\rangle$$

onde $i\hbar \dfrac{\partial \psi(t)}{\partial t} = H\psi(t)$

então

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle A\rangle = \langle -i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t}|A|\psi(t)\rangle + \langle \psi(t)|A|i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}\rangle$$
$$+ i\hbar \langle \psi(t)|\frac{\partial A}{\partial t}|\psi(t)\rangle$$

usando a eq. Schrödinger

$$= \langle -H\psi(t)|A|\psi(t)\rangle + \langle \psi(t)|A|H\psi(t)\rangle$$
$$+ i\hbar \langle \frac{\partial A}{\partial t}\rangle$$

como H é hermiteano

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt}\langle A\rangle = i\hbar \langle \frac{\partial A}{\partial t}\rangle + \langle [A, H]\rangle}$$

Vamos assumir que

$$\cancel{\left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t}\langle A \rangle} \quad \frac{d\langle A\rangle}{dt} = \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle$$

para escrever

$$\boxed{i\hbar \frac{dA}{dt} = i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} + [A, H]}$$

equação de movimento de Heisenberg.

Os operadores são dependentes do tempo, ao contrário da representação de Schrödinger onde os operadores são independentes do tempo, A_S

Na representação de Heisenberg os operadores são $A = A(t)$ onde

$$\boxed{A_H = e^{iHt/\hbar} A_S \, e^{-iHt/\hbar}}$$

Exercício. Mostre que a relação acima de fato satisfaz

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} A_H = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_H + [A_H, H]}$$

Exercício

Obtenha x_H, ~~na~~ operador posição na representação de Heisenberg, para uma partícula livre.

Solução $$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$x_H = e^{iHt/\hbar} \cdot x \cdot e^{-iHt/\hbar}$$

Usando a expansão de Campbel-Hausdorf vem

$$e^{A} \cdot x\, e^{-A} = x + [A,x] + \frac{1}{2!}[A,[A,x]] + \cdots$$

$$x_H = x + \frac{it}{\hbar}[H,x] + \frac{1}{2!}\left(\frac{it}{\hbar}\right)^2 [H,[H,x]] + \cdots$$

Vamos obter os comutadores

$$[H,x] = \frac{1}{2m}[p^2,x] = \frac{1}{2m}\cdot 2p\cdot(-i\hbar) = -i\hbar p/m$$

$$[H,[H,x]] = -\frac{i\hbar}{m}[H,p] = 0$$

$$\Rightarrow x_H = x + \frac{it}{\hbar}\cdot\frac{(-i\hbar)}{m}\cdot p$$

ou

$$\boxed{x_H = x + \frac{p}{m}t}$$

Exercício

Obtenha x_H para o oscilador harmônico 1-dimensional.

Resposta: $\boxed{x_H = x\cos\omega t + \frac{p}{m\omega}\,\mathrm{sen}\,\omega t}$

Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Considere estados estacionários onde

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad \Rightarrow \{\psi_n\},\ \{E_n\} \ ;\ \psi_n = \psi_n(r)$$

onde $\Psi(\vec{r},t) = \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar}$ é a solução completa.

Considere agora $H = H_0 + V(t)$ ~~uma~~ onde $V(t)$ é uma perturbação dependente do tempo.

Temos $\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi}$; $H = H_0 + V(t)$

Vamos assumir $\Psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar}$

onde os coeficientes dependem de t.

Substituindo na equação de Schrödinger

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)\, \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar}$$

$$+\, i\hbar \sum_n \cancel{\left(-\frac{iE_n}{\hbar}\right) c_n(t)\, \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar}}$$

$$= \cancel{\sum_n c_n(t)\, E_n\, \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar}}$$

$$+ \sum_n c_n(t)\, V(t)\, \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar}$$

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)\, \psi_n(r)\, e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_n c_n(t)\, V(t)\, \psi_n(r)\cdot e^{-iE_n t/\hbar}$$

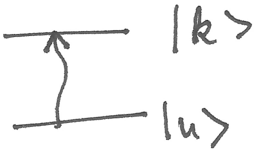
Multiplicando por $\langle \psi_k|$ vem

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \underbrace{\langle \psi_k | \psi_n \rangle}_{\delta_{kn}} e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_n c_n(t) \langle \psi_k | V(t) | \psi_n \rangle\, e^{-iE_n t/\hbar}.$$

$$i\hbar\, \dot{c}_k(t)\, e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_n c_n(t) \langle \psi_k | V | \psi_n \rangle\, e^{-iE_n t/\hbar}$$

Definindo $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$ vem

$$\boxed{i\hbar\, \dot{c}_k(t) = \sum_n \langle \psi_k | V | \psi_n \rangle c_n\, e^{i\omega_{kn} t}}$$



Para um <u>sistema de 2 níveis</u>

$$i\hbar\, \dot{c}_1(t) = V_{11} c_1 + V_{12} c_2 e^{-i\omega_0 t}$$

$$i\hbar\, \dot{c}_2(t) = V_{21} c_1 e^{i\omega_0 t} + V_{22} c_2$$

veja Griffiths

se $V_{11} = V_{22} = 0$

Temos

$$i\hbar\, \dot{c}_1(t) = V_{12}\, e^{-i\omega_0 t}\, c_2$$

$$i\hbar\, \dot{c}_2(t) = V_{21}\, e^{i\omega_0 t}\, c_1$$

$|c_i|^2$ é a probabilidade do sistema estar no estado $|i\rangle$

Naturalmente, $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$

Pertubação
(método dos constantes)

Considere agora $c_n = c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)} + \lambda^2 c_n^{(2)} + \dots$

p/ $V(t) = \lambda U(t)$ $\quad$ $U(t)$ é o pert.
ñ confundo
com evolução.

Usando

$$\dot{c}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k|V|n\rangle e^{i\omega_{kn} t} c_n$$

vem

$V = \lambda U$

$$\dot{c}_k^{(0)} + \lambda \dot{c}_k^{(1)} + \lambda^2 \dot{c}_k^{(2)} + \dots = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k|U|n\rangle e^{i\omega_{kn} t} \cdot \left[\lambda c_n^{(0)} + \lambda^2 c_n^{(1)} + \dots\right]$$

igualando as potências

$$\dot{c}_k^{(0)} = 0 \Rightarrow c_k^{(0)} = \text{constante}$$
(condição inicial)

Em primeira ordem

$$\dot{c}_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k|U|n\rangle e^{i\omega_{kn} t} c_n^{(0)}$$

$\vdots$

$$\dot{c}_n^{(\nu)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k|U|n\rangle e^{i\omega_{kn} t} c_n^{(\nu-1)}$$

Limitando-se em primeira ordem:

$$\dot{c}_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k|V|n\rangle e^{i\omega_{kn}t} c_n^{(0)}$$

$$\Rightarrow$$

$$\boxed{c_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \sum_n \langle k|V|n\rangle e^{i\omega_{kn}t'} c_n^{(0)} dt'}$$

O estado $c_n^{(0)}$ pode ser fixado pela condição inicial. Por exemplo $c_n(0) = \delta_{nm}$ o sistema está inicialmente no estado $|m\rangle$.

$|c_k^{(1)}|^2$ nos dá a probabilidade do sistema estar no estado $|k\rangle$

A seguir exemplos e exercícios.

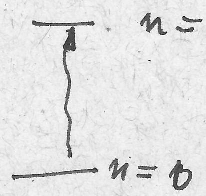
Exercício

Um oscilador harmônico 1-dim está no estado fundamental quando é submetido a um campo elétrico $\lambda V(t) = qEx\, e^{-t^2/\sigma^2}$. Após um tempo $t \gg \sigma$ qual a probabilidade de se encontrar no sistema 1) no 1º estado excitado?
2) no 2º estado excitado?

Solução

$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ osc. harm. 1-dim. submetido a

perturbação $V(t) = -qEx\, e^{-t^2/\tau^2}$



$t \gg \tau$

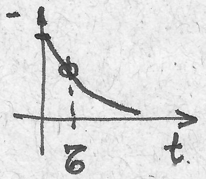
Qual a probabilidade de transição p/ 1° est. excitado em $t=\infty$ se estava no est. fundamental em $t=-\infty$

$|0\rangle \to |1\rangle$

$\tau = 0 \Rightarrow V(t) = 0$

$\tau = t \Rightarrow V(t) = -qEx\, e^{-1}$

$\tau = \infty \Rightarrow V(t) = -qEx$



$|0\rangle \to |n\rangle$ é

$$C_n^{(1)}(t) = \frac{qE}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} \langle n|x|0\rangle\, e^{i\omega_{n0}t}\, e^{-t^2/\tau^2}\, dt$$

$$\langle n|x|0\rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \quad \text{se } n=1 \quad \text{e } \omega_{n0} = \omega_{10} = \omega$$

$= 0$ se $n \geq 1$, portanto só pode $n=1$

Como $t \gg \tau$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \cdot e^{-t^2/\tau^2}\, dt = \sqrt{\pi}\, \tau\, e^{-\omega^2\tau^2/4}$$

Então $P_{0\to 1} = |C_n^{(1)}|^2 = \frac{\pi}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \cdot \frac{q^2E^2}{\hbar^2} \tau^2 e^{-\omega^2\tau^2/2}$

$$\boxed{P_{0\to 1} = \frac{\pi q^2 E^2 \tau^2}{2\hbar m\omega}\, e^{-\omega^2\tau^2/2}}$$

2) claramente

$$\boxed{P_{0\to n} = 0 \text{ para } n \geq 2}$$

se $\tau \to \infty$ $P_{0\to 1} \to 0$

Exercício

Considere uma perturbação $V(t) = \begin{cases} V(r) \\ \infty \end{cases}$

$V(r)$ em um intervalo finito
∞ fora desse intervalo

Usando TP em 1ª ordem calcule a probabilidade de transição de um estado $|n\rangle$ para um estado $|m\rangle$.

Solução:

$$i\hbar C_m^{(1)} = \sum_n \int_0^t \langle n|V|m\rangle e^{i\omega_{mn} t'} C_n^{(0)} dt'$$

o estado inicial é $|n\rangle \Rightarrow C_n^{(0)} = \delta_{nm}$

então

$$i\hbar C_m^{(1)} = \int_0^t \underbrace{\langle m|V|n\rangle}_{V_{mn} \text{ independente do tempo}} e^{i\omega_{mn} t'} dt'$$

e

$$\int_0^t e^{i\omega_{mn} t'} dt' = \frac{e^{i\omega_{mn} t} - 1}{i\omega_{mn}}$$

então obtemos

$$i\hbar C_m^{(1)} = V_{mn}\, i\, \frac{1 - e^{i\omega_{mn} t}}{\omega_{mn}}$$

A probabilidade de transição $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ é

$$P_{n\rightarrow m} = |c_m^{(1)}|^2 = \left(\frac{V_{mn}}{\hbar\omega_{mn}}\right)^2 \cdot 2\left[1-\cos\omega_{mn} t\right]$$

pois

$$(1-e^{i\alpha})(1-e^{-i\alpha}) = 2-2\cos\alpha = 2(1-\cos\alpha)$$

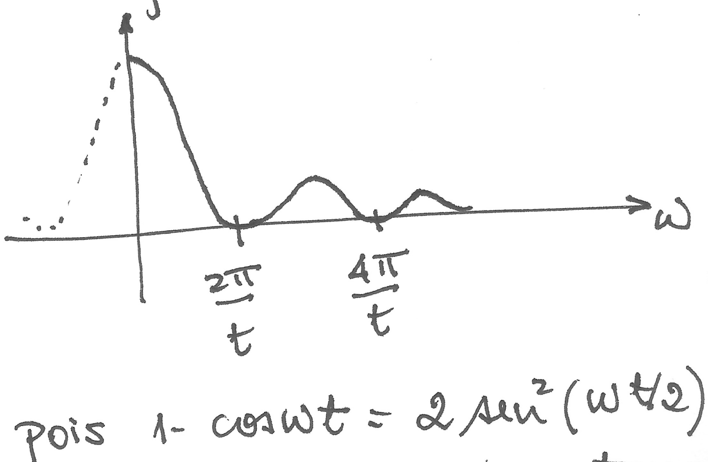
então, finalmente,

$$\boxed{P_{n\rightarrow m} = \frac{2V_{mn}^2}{\hbar^2\omega_{mn}^2}(1-\cos\omega_{mn} t)}$$

Algumas considerações:

Podemos escrever $P_{n\rightarrow m} = \frac{V_{mn}^2}{\hbar^2} f(\omega, t)$

onde $f(\omega,t) = \frac{2}{\omega^2}(1-\cos\omega t)$



$$f \sim \frac{1}{\omega^2}\,\text{sen}^2\left(\frac{\omega t}{2}\right)$$

$$\boxed{P = \frac{V_{mn}^2}{\hbar^2}\left[\frac{\text{sen}^2\,\omega t/2}{(\omega t/2)^2}\right] t^2}$$

pois $1-\cos\omega t = 2\,\text{sen}^2(\omega t/2)$

Em torno de $\omega_{mn} \sim 0$ temos $\Delta\omega = 4\pi/t$

então $\Delta E = \hbar.\Delta\omega = \frac{4\pi\hbar}{t} = \frac{2h}{t}$

Considere agora

$$V(t) = V(r)\underbrace{\left[e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right]}_{\text{hermiteano}} = 2V(r)\cos\omega t$$

$\hbar\omega$ $\longrightarrow |m\rangle$

então, de novo, vamos obter $P_{n\to m}$ $\longrightarrow |n\rangle$

Solução:

$$C_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \underbrace{\langle m|V|n\rangle}_{\text{depende do tempo, mas separa}} e^{i\omega_{mn}t}\,dt$$

$$= \frac{V_{mn}}{i\hbar}\left[\int_0^t \left(e^{i\omega t} * e^{i\omega_{mn}t}\right)dt + \int_0^t \left(e^{-i\omega t} * e^{i\omega_{mn}t}\right)dt\right.$$

Se definimos $\omega_0 \equiv \omega_{mn}$

$$C_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{i\hbar}\left[\int_0^t e^{i(\omega_0+\omega)t}\,dt + \int_0^t e^{i(\omega_0-\omega)t}\,dt\right]$$

$$= \frac{V_{mn}}{i\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t}-1}{i(\omega_0+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t}-1}{i(\omega_0-\omega)}\right]$$

$$= -\frac{V_{mn}}{\hbar}\left[\qquad + \qquad\right]$$

Vamos analisar perto da ressonância

Se $\omega \simeq \omega_0$ o primeiro termo é irrelevante diante do segundo termo:

$$\omega_0 \sim \begin{cases} \sim 10^{-15} & \text{p/ radiação visível} \\ \sim 10^{-6} & \text{p/ NMR} \\ \sim 10^{-12} & \text{p/ infravermelho} \end{cases}$$

então consideramos apenas o segundo termo

$$C_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{\hbar} \frac{1 - e^{i(\omega_0 - \omega)t}}{\omega_0 - \omega}$$

Daí, obtemos

$$P_{n \to m} = |C_m^{(1)}|^2 = \frac{4 V_{mn}}{\hbar^2 (\omega_0 - \omega)^2} \cdot \operatorname{sen}^2\left[\frac{(\omega_0 - \omega)t}{2}\right]$$

A probabilidade depende da diferença $\omega_0 - \omega$ ou $\omega_{mn} - \omega$.