

Capítulo 12

Fenômenos dependentes do tempo

Até agora vimos apenas situações onde estávamos interessados em estados estacionários, sem nos importarmos com a evolução temporal do sistema em estudo. A forma mais simples de tratar um sistema quântico que está evoluindo no tempo consiste em considerar um hamiltoniano independente do tempo e utilizar a equação de movimento (3.75):

$$\left(\frac{d}{dt}\right)|\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\psi(t)\rangle. \quad (12.1)$$

Se os autovalores e autovetores de H são conhecidos:

$$H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle, \quad (12.2)$$

e se podemos expandir o vetor de estado inicial como uma série desses autovetores:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n a_n|E_n\rangle, \quad a_n = \langle E_n|\psi(0)\rangle, \quad (12.3)$$

então o vetor de estado dependente do tempo será:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n e^{-iE_n t}|E_n\rangle. \quad (12.4)$$

Embora este seja um método poderoso, por nos fornecer $|\psi(t)\rangle$ de forma direta é uma solução extremamente restritiva: exige que H independa de t , seja diagonalizável e que o estado inicial possa ser escrito como uma combinação linear de autovetores de H . Isso é tudo o que somos capazes de fazer até agora com as ferramentas que dispomos.

Nesse capítulo iremos dar ênfase a fenômenos dependentes do tempo e fornecer maneiras de estudar sistemas quânticos que estão evoluindo no tempo,

coabrindo a lacuna da nossa carência de técnicas nesse assunto. Começaremos o capítulo com a técnica de análise de sistemas que evoluem no tempo mais usual, a teoria de perturbação *dependente do tempo*.

12.1 Teoria de perturbação dependente do tempo

Seja um sistema cujo hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_0 + \lambda H_1(t), \quad (12.5)$$

sendo que toda dependência temporal de H (o hamiltoniano total) está no termo $\lambda H_1(t)$, e a solução de H_0 é conhecida em termos de seus autovalores e autovetores:

$$H_0|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle. \quad (12.6)$$

Se $\lambda H_1(t)$ é pequeno quando comparado a H_0 , podemos encontrar o resultado para H utilizando a teoria da perturbação dependente do tempo.

Usando a base completa $\{|n\rangle\}$, podemos utilizá-la para escrever a solução de H como:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |n\rangle, \quad (12.7)$$

onde o termo exponencial carrega a dependência temporal de H_0 e $a_n(t)$ carrega a dependência temporal de H_1 (para $\lambda = 0$, $a_n(t)$ é constante no tempo). A essência do método de teoria de perturbação consiste no fato de que, se a perturbação λH_1 for pequena, a dependência temporal de $a_n(t)$ é fraca. Em outras palavras, para λ pequeno, devemos esperar $\frac{da_n}{dt}$ pequeno. Nessas condições a teoria de perturbação fornecerá uma boa aproximação. Trabalhando com as equações (12.5) a (12.7) encontramos:

$$\sum_n \left\{ i\hbar \frac{da_n}{dt} + \epsilon_n a_n(t) \right\} e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \left\{ \epsilon_n a_n(t) + \lambda H_1(t) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |n\rangle \right\},$$

cancelando os termos iguais, fazendo o produto interno com $\langle m|$, considerando a ortogonalidade da base $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$, e multiplicando os dois lados por $e^{i\epsilon_n t/\hbar}$, chega-se a:

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = \lambda \sum_m \langle m|H_1(t)|n\rangle e^{i\omega_{mn}t} a_m(t), \quad (12.8)$$

com $\omega_{mn} = (\epsilon_m - \epsilon_n)/\hbar$. A aproximação que a teoria de perturbação dependente do tempo nos fornece consiste em expandir os coeficientes a_n em potências de λ :

$$a_n(t) = a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots \quad (12.9)$$

Substituindo esse resultado na equação (12.8) e calculando em potências de λ encontramos:

$$\frac{da_n^{(0)}}{dt} = 0, \quad (12.10)$$

$$i\hbar \frac{da_m^{(1)}}{dt} = \sum_n \langle m | H_1(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} a_n^{(0)}, \quad (12.11)$$

⋮

$$i\hbar \frac{da_m^{(r+1)}}{dt} = \sum_n \langle m | H_1(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} a_n^{(r)}. \quad (12.12)$$

Os coeficientes de ordem zero, $a_n^{(0)}$, são obtidos a partir do estado inicial $|\psi(0)\rangle = \sum_n a_n^{(0)} |n\rangle$, que precisa ser conhecido para um dado problema poder ser resolvido via teoria de perturbação dependente do tempo. Com o coeficiente de ordem zero, podemos integrar a equação (12.11) para encontrar o coeficiente $a_n^{(1)}$ e assim sucessivamente.

Problema típico: um tipo de problema comum para o qual esse método é útil consiste na aplicação de uma perturbação λH_1 durante um intervalo de tempo $0 \leq t \leq T$. No intervalo $t < 0$ teremos um sistema no estado de H_0 , $|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_i t/\hbar} |i\rangle$. No intervalo $t > T$, a perturbação é desligada e os coeficientes $a_n(t)$ passam a ser constantes $a_n(t) = a_n(T)$. O efeito da mudança dos coeficientes a medida que o tempo passa só acontece no intervalo $0 \leq t \leq T$.

Em problemas desse tipo estamos interessados em calcular a probabilidade de transição entre os estados nos instantes de tempo antes e depois de ligarmos a perturbação. Essa probabilidade de transição, para um estado de energia ϵ_f (assumimos, por simplicidade, que não há degenerescência) é conduzida por $|a_f(T)|^2$. Até primeira ordem em teoria de perturbação vale que:

$$a_f(T) \approx \lambda a_n^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \int_0^T \langle f | \lambda H_1(t) | i \rangle e^{i\omega_{fi}t} dt, \quad (12.13)$$

com $\omega_{fi} = (\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar$ e $i \neq f$. O estado final do sistema (pelo menos em primeira ordem de perturbação) será dado por:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(T) e^{i\epsilon_n t/\hbar} |n\rangle, \quad (12.14)$$

que é uma superposição coerente de autoestados de H_0 (não é um estado estacionário). A probabilidade de interesse, então, será dada por:

$$Prob(E = \epsilon_f | \psi) = |a_f|^2. \quad (12.15)$$

Perturbação harmônica: A título de exemplificar melhor a aplicação da teoria de perturbação dependente do tempo para o cálculo das probabilidades de transição em tempo limitado, consideremos a interação:

$$H_1(t) = \begin{cases} H'e^{-i\omega t} + H'^{\dagger}e^{i\omega t}, & 0 \leq t \leq T, \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (12.16)$$

Esta perturbação pode representar, por exemplo, o campo elétrico de um campo eletromagnético de frequência ω que vai incidir em um sistema de dois níveis (um átomo). Em primeira ordem da teoria de perturbação temos que:

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(T) &= (i\hbar)^{-1} \langle f|H'|i\rangle \int_0^T e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} dt + (i\hbar)^{-1} \langle f|H'^{\dagger}|i\rangle \int_0^T e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} dt \\ &= \frac{\langle f|H'|i\rangle}{\hbar} \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)T}}{\omega_{fi} - \omega} + \frac{\langle f|H'^{\dagger}|i\rangle}{\hbar} \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}+\omega)T}}{\omega_{fi} + \omega}. \end{aligned} \quad (12.17)$$

O módulo quadrado dessa expressão é a probabilidade de que a energia final do sistema seja ϵ_f , sendo a energia inicial ϵ_i , representando, por exemplo, a absorção de um fóton de energia ω do campo. Considerando o caso $\epsilon_f - \epsilon_i > 0$, ficando somente com o termo que pode ser ressonante ($\omega_{fi} \sim \omega$):

$$\begin{aligned} |a_f^{(1)}(T)|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \frac{|1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)T}|^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \left\{ \frac{\text{sen}\left[\frac{1}{2}(\omega - \omega_{fi})T\right]}{\frac{1}{2}(\omega - \omega_{fi})} \right\}^2. \end{aligned} \quad (12.18)$$

No limite $T \rightarrow \infty$, a função entre chaves se torna $2\pi T\delta(\omega - \omega_{fi})$. A figura 12.1 indica que a probabilidade da transição é máxima em $\omega_{fi} = \omega$ e tende a 1 quando $T \rightarrow \infty$. Calculando esse limite encontramos uma probabilidade de transição por unidade de tempo dada por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} |a_f^{(1)}(T)|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle f|H'|i\rangle|^2 2\pi\delta(\omega - \omega_{fi}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H'|i\rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \epsilon_f + \epsilon_i). \end{aligned} \quad (12.19)$$

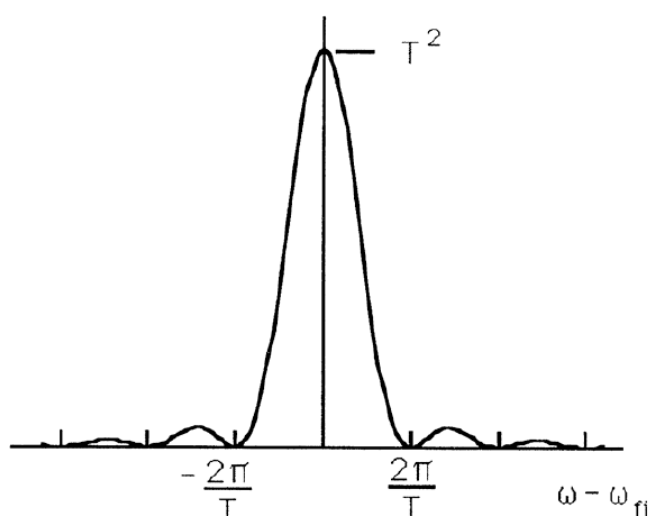


Figura 12.1: Gráfico da função $f(\omega - \omega_{fi}) = \left\{ \frac{\text{sen}\left[\frac{1}{2}(\omega - \omega_{fi})T\right]}{\frac{1}{2}(\omega - \omega_{fi})} \right\}^2$. Extraído de [2].

Para estados discretos este cálculo dá zero ou infinito. Entretanto, supondo que estamos interessados em calcular a probabilidade de transição entre um estado de energia discreta ϵ_i e outro estado de energia ϵ_f em um contínuo, com densidade de estados dada por $\eta(\epsilon)$, nesse caso o estado será altamente degenerado e teremos que integrar sobre todos os estados.

A taxa total de transição entre um estado de energia discreta ϵ_i e outro de energia ϵ_f pela absorção de um quantum de energia $\hbar\omega$ será:

$$R = \int \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \epsilon_f + \epsilon_i) \eta(\epsilon_f) d\epsilon_f = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \eta(\epsilon_i + \hbar\omega), \quad (12.20)$$

que é a conhecida **regra de ouro de Fermi**.

12.2 Relação de incerteza energia-tempo

Da seção 8.4 temos que, se vale $[A, B] = iC$, é possível provar que:

$$\Delta_A \Delta_B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|, \quad (12.21)$$

tal que, para os operadores momento e posição, temos $[Q, P] \geq i\hbar$, a conhecida relação de incerteza de Heisenberg.

Como tempo é um parâmetro em M.Q. e não uma variável dinâmica, não faz sentido escrever $[t, H]$. Para chegar em uma relação de incerteza nesta direção, considere uma variável dinâmica R que não comuta com H . Usando a relação de incerteza generalizada temos:

$$\Delta_R \Delta_E \geq \frac{1}{2} |\langle [R, H] \rangle|, \quad (12.22)$$

em que Δ_R é o desvio padrão da variável dinâmica arbitrária R e Δ_E é o desvio padrão da energia, ambos calculados em um estado qualquer. Usando a equação (3.86), e considerando que R não depende explicitamente do tempo, chegamos em:

$$\Delta_R \Delta_E \geq \frac{1}{2} \hbar \frac{d\langle R \rangle}{dt}, \quad (12.23)$$

definimos o chamado **tempo característico** para uma variação de R :

$$\tau_R = \Delta_R \left(\frac{d\langle R \rangle}{dt} \right)^{-1}, \quad (12.24)$$

e disto podemos escrever:

$$\tau_R \Delta_E \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad (12.25)$$

que é a relação de incerteza energia-tempo. Aqui Δ_E pode ser entendido como uma medida da incerteza da energia enquanto τ_R não admite essa interpretação. Aqui τ_R dá uma ideia de variabilidade do fenômeno descrito pela variável dinâmica R à medida que o tempo passa. No exemplo da absorção de um fóton gerando uma transição em um sistema de dois níveis, Δ_E determina uma incerteza na energia dos níveis, e τ_R o tempo característico desta transição. Vamos trabalhar este exemplo na próxima seção.

12.3 Aproximação de dipolo elétrico para radiação atômica

Uma das aplicações mais antigas da teoria de perturbação dependente do tempo consiste no cálculo da emissão (ou absorção) de radiação pela matéria. Nessa seção, desconsiderando a possibilidade de interação entre elétrons e sem quantizar o campo eletromagnético, faremos uma descrição desse fenômeno.

Consideremos o hamiltoniano de uma partícula carregada em um campo eletromagnético:

$$H = \frac{\left\{ \mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right\}^2}{2M} + q\phi + W, \quad (12.26)$$

em que W é a energia potencial do núcleo do átomo sobre o elétron. Via teoria de perturbação definimos:

$$H = H_0 + H_1, \quad H_0 = \frac{P^2}{2M} + W, \quad (12.27)$$

$$H_1 = \frac{q}{2Mc}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}) + \frac{q^2}{2Mc^2}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}) + q\phi, \quad (12.28)$$

o hamiltoniano H_1 define a interação entre o átomo e o campo de radiação.

Devido à liberdade de calibre da teoria eletromagnética, a expansão $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle$ não é única, pois os coeficientes c_n podem diferir de uma fase que depende do calibre escolhido. Essa escolha de calibre é bastante delicada num problema perturbativo, pois a invariância de calibre pode ser perdida para ordens superiores da teoria de perturbação. Para mais detalhes sobre isso indicamos [35].

Emissão/absorção induzida

Para tornar o problema tratável de forma analítica, assumimos a hipótese, chamada **aproximação de dipolo elétrico**, de que o comprimento de onda da luz incidente é muito grande em comparação ao tamanho da amostra, desprezando os efeitos de variação do campo no volume do material. Nessa condição, o campo magnético é desprezível, $\mathbf{B} = 0$, e isso nos dará os potenciais:

$$\mathbf{A} = 0, \quad \phi = - \int_0^{\mathbf{x}} \mathbf{E}(\mathbf{x}', t) \cdot d\mathbf{x}'. \quad (12.29)$$

Essa integral independe do caminho pois $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$. Se a variação espacial puder ser desprezada teremos:

$$\mathbf{A} = 0, \quad \phi = -\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}(0, t). \quad (12.30)$$

Escolhe-se a posição do núcleo como sendo a origem. Essa escolha para os campos é válida sempre que a aproximação de dipolo elétrico for válida e é geralmente a escolha mais conveniente. Se o campo for pequeno, ele pode ser tratado como uma perturbação:

$$H_1 = -q\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}(0, t). \quad (12.31)$$

Usando a perturbação harmônica da seção 12.1, supomos que a dependência temporal do campo elétrico é da forma harmônica, tal que a perturbação será dada por:

$$H_1 = \begin{cases} -q\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_0(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}), & 0 < t < T, \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (12.32)$$

Aqui \mathbf{E}_0 é a amplitude de polarização do campo elétrico. Na notação da seção 12.1 temos $H' = H'^{\dagger} = -q\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_0$ e, se o estado inicial do sistema for um autovetor do hamiltoniano atômico H_0 , então a probabilidade do átomo, no instante $t > T$, possuir energia final ϵ_f é igual a $|a_f^{(1)}(T)|^2$, dada pela teoria de perturbação dependente do tempo. Se $\epsilon_f > \epsilon_i$ o átomo absorveu radiação, se $\epsilon_f < \epsilon_i$ o átomo emitiu radiação. Usando resultados da seção 12.1 encontramos:

$$|a_f^{(1)}(T)|^2 = \frac{e^2}{\hbar^2} |\langle f | \mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_0 | i \rangle|^2 \left\{ \frac{\sin\left[\frac{1}{2}(\omega - \omega_{fi})T\right]}{\frac{1}{2}(\omega - \omega_{fi})} \right\}^2, \quad (12.33)$$

que consiste na probabilidade de absorção de um único fóton de frequência ω . Porém a radiação incidente está distribuída para vários valores de ω num intervalo $d\omega$. Tomando o limite para T grande e integrando a expressão, encontramos a probabilidade de absorção:

$$R_a = \frac{1}{T} \int |a_f^{(1)}(T)|^2 = \frac{4\pi^2}{3} \left(\frac{e}{c}\right)^2 u(\omega_{fi}) |\langle f | \mathbf{x} | i \rangle|^2, \quad (12.34)$$

onde $u(\omega_{fi})$ é a densidade de energia eletromagnética na frequência angular ω_{fi} . Cálculos semelhantes levam ao mesmo resultado para a emissão induzida.

Emissão/absorção espontânea

É um fato conhecido em M.Q. que um átomo em um estado excitado emitirá energia na forma de radiação, espontaneamente. Esse fenômeno não pode ser tratado cabalmente com o ferramental que se dispõe até agora pois seria necessário uma teoria quântica do campo eletromagnético e, até agora, apenas tratamos de forma quântica a matéria, deixando os campos em sua forma clássica.

Porém, Einstein, em 1917, deduziu muitas das propriedades importantes da emissão induzida sem qualquer necessidade de quantização do campo eletromagnético, que veio bastante tempo depois. É sobre a versão da teoria de Einstein que veremos agora.

Considere que o número de átomos no estado n é $N(n)$, e considere transições entre estados i e f envolvendo a emissão ou absorção de radiação na frequência $\omega_{fi} = (\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar > 0$.

Calculamos a probabilidade por unidade de tempo para absorver radiação, que é dada por $B_{if}u(\omega_{fi})$, em que $u(\omega_{fi})$ é a densidade de energia da radiação para uma dada frequência angular ω_{fi} . Einstein assumiu que a taxa de de-excitação de átomos ao emitir radiação é da forma:

$$B_{fi}u(\omega_{fi})N(f) + A_{fi}N(f), \quad (12.35)$$

onde o primeiro termo corresponde à emissão induzida, e o segundo termo, que independe da radiação incidente, corresponde à emissão espontânea. No equilíbrio vale:

$$B_{fi}u(\omega_{fi})N(f) + A_{fi}N(f) = B_{if}u(\omega_{fi})N(i). \quad (12.36)$$

Einstein também usou o princípio de equilíbrio para assumir que $B_{fi} = B_{if}$, ou seja, as probabilidades de emissão e absorção induzidas são iguais. Disto podemos tirar:

$$u(\omega_{fi}) = \frac{A_{fi}N(f)}{B_{fi}[N(i) - N(f)]}, \quad (12.37)$$

mas, no equilíbrio termodinâmico, a ocupação relativa dos diversos estados atômicos é descrita pela distribuição de Stefan-Boltzmann, então:

$$\frac{N(i)}{N(f)} = e^{(\epsilon_f - \epsilon_i)/k_B T}, \quad (12.38)$$

daí:

$$u(\omega_{fi}) = \frac{A_{fi}/B_{fi}}{e^{\hbar\omega_{fi}/k_B T} - 1}, \quad (12.39)$$

que, exceto pelo numerador, é idêntico à distribuição de energia de um corpo negro. Usando a aproximação de Rayleigh-Jeans para baixas energias:

$$A_{fi} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} B_{fi} \quad (12.40)$$

é a relação entre as taxas de emissão. Essa relação é muito importante por duas razões: ela foi demonstrada em um contexto puramente clássico, sem recorrer à M.Q.; ela nos permite calcular a emissão espontânea através de medições de emissão induzida.

12.4 Aproximação adiabática

Na teoria de perturbação dependente do tempo, assumimos que existe uma componente $H_1(t)$ pequena em magnitude se comparada com o resto do hamiltoniano, e $H_1(t)$ pode ser considerada como um perturbação.

Na chamada **aproximação adiabática** consideramos que a dependência com o tempo do Hamiltoniano é demasiado lenta. Um exemplo, que utilizaremos com frequência aqui para ilustrar o fenômeno, é o cálculo dos níveis eletrônicos de uma molécula ou de um sólido, considerando que acima do zero absoluto de temperatura os núcleos se movem. Devido à diferença de

massa entre elétrons e núcleos, o movimento destes pode ser considerado muito lento.

Para formalizar o fenômeno, consideremos que o Hamiltoniano $H(R(t))$ depende do tempo através de algum(ns) parâmetro(s) $R(t)$. A evolução no tempo do vetor de estado é dada pela Equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = H(R(t))|\psi(t)\rangle. \quad (12.41)$$

e o hamiltoniano tem autovetores instantâneos conhecidos que satisfazem

$$H(R)|n(R)\rangle = E_n(R)|n(R)\rangle. \quad (12.42)$$

Considerando que no estado inicial o sistema encontra-se em $|n(R(0))\rangle$, e que $R(t)$ varia de forma lenta o suficiente, o estado dependente do tempo será dado por $|n(R(t))\rangle$, a menos de uma fase, conforme demonstramos a seguir.

A solução geral para a equação (12.41) pode ser escrita na base dos seus autoestados instantâneos

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{i\alpha_n(t)} |n(R(t))\rangle, \quad (12.43)$$

onde introduzimos a chamada *fase dinâmica*

$$e^{i\alpha_n(t)} = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(R(t')) dt', \quad (12.44)$$

que generaliza a forma de introduzir uma fase na solução de um hamiltoniano dependente do tempo. Substituindo a solução (12.43) em (12.41) e cancelando os termos equivalentes nos leva a:

$$\sum_n \dot{a}_n e^{i\alpha_n} |n\rangle + \sum_n a_n e^{i\alpha_n} |\dot{n}\rangle = 0, \quad (12.45)$$

onde o ponto acima de uma letra significa a derivada temporal. Tomando o produto interno com $\langle m| = \langle m(R(t))|$ e multiplicando por $e^{i\alpha_m}$ dos dois lados leva a

$$\dot{a}_m = - \sum_n a_n e^{i(\alpha_n - \alpha_m)} \langle m|\dot{n}\rangle. \quad (12.46)$$

O termo $\langle m|\dot{n}\rangle$ pode ser obtido derivando-se (12.42) no tempo ($\dot{H}|n\rangle + H|\dot{n}\rangle = \dot{E}_n|n\rangle + E_n|\dot{n}\rangle$). Tomando o produto interno com $\langle m|$ ($m \neq n$) e cancelando os termos equivalentes, obtém-se $\langle m|\dot{n}\rangle = \langle m|\dot{H}|n\rangle / (E_n - E_m)$, e a equação (12.46) pode ser reescrita na forma

$$\dot{a}_m = - \sum_n a_n e^{i(\alpha_n - \alpha_m)} \frac{\langle m | \dot{H} | n \rangle}{(E_n - E_m)}, \quad (m \neq n). \quad (12.47)$$

Se o estado inicial é um dos autoestados instantâneos $|\Psi(0)\rangle = |n(R(0))\rangle$, tal que $a_n(0) = 1$ e $a_m(0) = 0$, para todo $m \neq n$, temos

$$\dot{a}_m \approx e^{i(\alpha_n - \alpha_m)} \frac{\langle m | \dot{H} | n \rangle}{(E_m - E_n)}, \quad (m \neq n), \quad (12.48)$$

onde o sinal $-$ em (12.47) foi removido invertendo a ordem dos termos no denominador. Por fim, podemos integrar (12.48) para obter $a_m(t)$ e a amplitude de probabilidade de transição $|a_m(t)|^2$. Assumindo que $\langle m | \dot{H} | n \rangle$ e $(E_m - E_n)$ têm dependência temporal lenta, a dependência temporal estará majoritariamente no termo exponencial das fases dinâmicas, que pode ser aproximado por $e^{i(\alpha_n - \alpha_m)} \approx e^{i(E_m - E_n)t/\hbar}$. Desprezando os termos de oscilação lenta, chega-se a

$$a_m(t) \approx -i\hbar \langle m | \dot{H} | n \rangle \frac{e^{i(\alpha_n - \alpha_m)} - 1}{(E_m - E_n)^2}, \quad (12.49)$$

que é pequeno se $H(R(t))$ é lento comparado à frequência de oscilação $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. Se a dependência temporal de $H(R(t))$ é caracterizada por uma escala de tempo τ (lenta!), $a_m(t)$ é da ordem de $e^{-\omega_{mn}\tau}$. Como exemplo, no caso de estados eletrônicos de sistemas cristalinos, é comum resolver a estrutura eletrônica e descrever os fenômenos de relacionados transições eletrônicas desconsiderando-se completamente a movimentação dos átomos, e isto é feito dizendo que trabalha-se na aproximação adiabática. Já no caso de moléculas pequenas, o estado vibracional faz com que os níveis eletrônicos se desdobrem nos chamados níveis vibrônicos, cuja energia depende do número de quanta de oscilação atômica.

Fase de Berry

No limite adiabático, sem transição para outros estados instantâneos, a escolha do estado inicial como $|\Psi(0)\rangle = |n(R(0))\rangle$ implica que $|a_n(t)| = 1$ e $|a_m(t)| = 0$ para todo $m \neq n$. A equação (12.46) reduz-se então a $\dot{a}_n = -a_n \langle n | \dot{n} \rangle$ e, escrevendo $a_n(t) = e^{i\gamma_n(t)}$ temos:

$$\dot{\gamma}_n(t) = i \langle n(R(t)) | \dot{n}(R(t)) \rangle, \quad (12.50)$$

que pode ser reescrita na forma

$$\dot{\gamma}_n(t) = i \langle n(R(t)) | \nabla_{Rn}(R(t)) \rangle \cdot \dot{R}(t), \quad (12.51)$$

onde o gradiente é tomado no espaço do parâmetro R . A evolução adiabática do vetor de estado torna-se

$$|\Psi_n(t)\rangle = e^{i[\alpha_n(t)+\gamma_n(t)]}|n(R(t))\rangle, \quad (12.52)$$

e pode-se dizer que a fase é arbitrária. Entretanto, isto não é exatamente correto. Se contabilizarmos $R(t)$ em um percurso fechado ($R(0) = R(T)$), a mudança líquida da fase em $\gamma_n(t)$ será dada por

$$\gamma_n(T) - \gamma_n(0) = \oint_C \dot{\gamma}_n(t) dt = i \oint_C \langle n(R(t)) | \nabla_R n(R(t)) \rangle \cdot dR, \quad (12.53)$$

conhecido como **fase de Berry**, ou *fase geométrica*.

Um exemplo já estudado aqui é o caso de se tomar uma partícula ou conjunto de partículas carregadas, e fazê-las rodar lentamente em torno de um solenoide infinito, dentro do qual existe um fluxo magnético Φ diferente de zero. Mesmo não havendo campo magnético na região do deslocamento das cargas, o circuito adiciona uma fase de Berry no sistema que vale $q\Phi/\hbar c$, que é exatamente a fase de Aharonov-Bohm (§11.4).

12.5 Exercícios

Exercício 12.1 *Resolva os exercícios do livro do Ballentine [2].*