

Perturbação paramétrica em mecânica quântica

(Parametric perturbation in quantum mechanics)

G.F. Leal Ferreira¹ e Rogerio C.T. da Costa

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil
Recebido em 12/4/2006; Aceito em 13/7/2006

Estuda-se a perturbação causada pela variação dos próprios parâmetros definindo o sistema quântico, como no caso de ocorrer variação no tempo da carga nuclear num átomo hidrogenóide. Mostra-se que quando a variação é lenta comparada com o período das excitações quânticas, o sistema se mantém no estado original. Isto já não ocorre quando a variação é rápida - como seria no caso de uma emissão nuclear β -, quando as excitações são finitas não permitindo que a aproximação de dois níveis seja satisfatória. Neste caso, deve-se invocar a continuidade da função de onda no momento da descontinuidade do parâmetro para se obter as amplitudes excitadas. **Palavras-chave:** perturbação paramétrica, perturbação quântica dependente do tempo.

We study the perturbation caused by the variation of parameters defining the quantum system itself, as would be the case of a temporal change in the nuclear charge of a hydrogenic atom. It is shown that the system remains practically in the original state whenever the variation of the parameter in relation with the period of the quantum oscillations is small. This is not the case for a sudden variation - as in the case of a nuclear β desintegration -, when finite excitations do occur. In this case is easier to match by invoking the continuity of the wave function during the sudden parameter change in order to obtain the excited amplitudes.

Keywords: parametric perturbation, time-dependent quantum perturbation.

1. Introdução

A teoria de perturbação em mecânica quântica é bem conhecida, tanto a estacionária como a dependente do tempo [1,2]. No presente trabalho estaremos considerando esta última, mas numa situação muito especial: suponhamos que parâmetros da hamiltoniana, por exemplo, a carga nuclear Z num átomo hidrogenóide, fosse, hipoteticamente, função do tempo. Para todos os valores estáticos de Z , conhecemos as auto-funções e energias, que assumiremos discretas, e o problema é saber como o sistema evoluiria quando os parâmetros variassem no tempo. Intuitivamente esperamos que se esta variação for suficientemente lenta, o estado inicial do sistema será um invariante adiabático, ou seja, que o sistema se manterá neste estado apesar da variação paramétrica. Estuda-se também o outro limite, como seria o caso de uma desintegração nuclear β quando de fato excitações finitas ocorrem, invalidando a aproximação de dois níveis. Neste caso, em princípio, é mais expediente invocar a continuidade da função de onda no momento da descontinuidade.

¹E-mail: guilherm@if.sc.usp.br.

2. Teoria

Seja a hamiltoniana H na qual se especifica o parâmetro β . Para a equação dos auto-estados temos

$$H(\mathbf{x}, \beta)\phi_n(\mathbf{x}, \beta) = E_n(\beta)\phi_n(\mathbf{x}, \beta), \quad (1)$$

em que $\phi_n(\mathbf{x}, \beta)$ são as auto-funções e $E_n(\beta)$ as auto-energias. A solução da Equação de Schrödinger da função de onda dependente do tempo,

$$H(\mathbf{x}, \beta)\Psi(\mathbf{x}, \beta, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, \beta, t)}{\partial t} \quad (2)$$

é

$$\Psi(\mathbf{x}, \beta, t) = \sum_n a_n(0)\phi_n(\mathbf{x}, \beta) \exp\left(\frac{-iE_n(\beta)t}{\hbar}\right), \quad (3)$$

em que os $a_n(0)$ são as amplitudes de probabilidade em $t = 0$. Suponhamos agora que β seja uma função do tempo, $\beta(t)$. Temos agora, em vez da Eq. (2),

$$H(\mathbf{x}, \beta(t))\Psi(\mathbf{x}, \beta(t), t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, \beta(t), t)}{\partial t}, \quad (4)$$

e vamos propor a solução

$$\Psi(\mathbf{x}, \beta(t), t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(\mathbf{x}, \beta(t)) Y_n(t), \quad (5)$$

em que $Y_n(t)$ é

$$Y_n(t) = \exp \frac{-i \int_0^t E_n(\beta) dt}{\hbar}, \quad (6)$$

na qual devemos determinar as amplitudes $a_n(t)$. Na verdade, estamos desenvolvendo a função de onda nos auto-estados instantâneos - que no presente caso são conhecidos -, e não, como costumemente realizado, em termos dos auto-estados não perturbados. Notemos 1) que quando $\Psi(\mathbf{x}, \beta(t), t)$ dado na Eq. (5) é introduzido no lado esquerdo da Eq. (4), o operador $H(\mathbf{x}, \beta(t))$ agirá somente em $\phi_n(\mathbf{x}, \beta(t))$, ao passo que a derivada temporal do lado direito agirá sobre os três termos do somatório e 2) que se \hbar for função do tempo, ele deve ser inserido no integrando do expoente de $Y_n(t)$ na Eq. (6). Temos então

$$\sum_n a_n(t) E_n(\beta) \phi_n Y_n = i\hbar \sum_n \left[\frac{da_n}{dt} \phi_n Y_n + \frac{d\beta}{dt} a_n \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} Y_n - \frac{i}{\hbar} a_n \phi_n E_n(\beta) Y_n \right], \quad (7)$$

em que notação simplificada foi adotada, omitindo-se a dependência completa nas variáveis, por questão de espaço. O lado esquerdo da Eq. (7) é cancelado pelo último termo do lado direito, resultando

$$\sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \phi_n(\mathbf{x}, \beta) Y_n(t) = - \frac{d\beta}{dt} \sum_n a_n(t) \frac{\partial \phi_n(\mathbf{x}, \beta)}{\partial \beta} Y_n(t). \quad (8)$$

Multiplicando por $\phi_m(\mathbf{x}, \beta)$, auto-função real para estados ligados, e integrando no espaço vem

$$\frac{da_m}{dt} Y_m(t) = - \frac{d\beta}{dt} \sum_n a_n(t) A_{mn}(\beta) Y_n(t), \quad (9)$$

com

$$A_{mn}(\beta) = \langle \phi_m | \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \rangle, \quad (9')$$

em que se usou por comodidade a notação bra-ket de produto escalar. A ortogonalidade das auto-funções permite afirmar que para $n = m$, tem-se $A_{mm}(\beta) = 0$ pois

$$\langle \phi_m | \frac{\partial \phi_m}{\partial \beta} \rangle = 2 \frac{d}{d\beta} \langle \phi_m | \phi_m \rangle = 0 \quad (10)$$

e, a ortonormalidade, para $m \neq n$,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0, \rightarrow A_{mn}(\beta) = -A_{nm}(\beta), \quad (10')$$

$$\frac{da_m}{dt} = - \frac{d\beta}{dt} \sum_{n \neq m} a_n(t) A_{mn}(\beta) Y_n(t) Y_m^*(t), \quad (11)$$

em que o asterisco significa complexo conjugado. Notemos que: (1) ao cessar a perturbação, com $d\beta/dt$ nulo, as amplitudes a_m se mantêm constantes e a função de onda Ψ da Eq. (5) é solução da Eq. (2).; e (2) β pode ter amplas variações, bastando que o tempo em que ela ocorre seja suficientemente grande. De fato, se $\beta = \beta_0 + (\beta_i - \beta_0)t/T$, e fixando $\beta_i \gg \beta_0$, então podemos escolher T suficientemente grande fazendo ainda $d\beta/dt$ pequeno.

3. Aplicação, variação lenta, sistema de dois níveis de energia

Vamos considerar o caso mais simples de dois níveis de energia, 1 e 2. Temos as duas equações

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{d\beta}{dt} a_1 A_{21}(\beta) e^{iz(\beta)}, \quad (12)$$

$$\frac{da_2}{dt} = - \frac{d\beta}{dt} a_2 A_{21}(\beta) e^{-iz(\beta)}, \quad (13)$$

em que z é dado por

$$z = \frac{1}{\hbar} \int_0^t (E_2(\beta(t)) - E_1(\beta(t))) dt. \quad (14)$$

Escolhemos A_{21} e não A_{12} porque no exemplo a seguir sobre o átomo hidrogenóide, é A_{21} a amplitude positiva. Na verdade as Eqs. (12) e (13) permitem definir uma nova variável 'temporal' γ tal que $d\gamma = A_{21}(\beta) d\beta$ (que, com a escolha feita, caminha para o futuro se $d\beta/dt$ é positivo) e podemos escrever

$$\frac{da_1}{d\gamma} = a_2 e^{iz(\gamma)} \quad e \quad \frac{da_2}{d\gamma} = -a_1 e^{-iz(\gamma) \frac{da_2}{d\gamma}}. \quad (15)$$

As frequências atômicas $(E_2 - E_1)/\hbar$ são em geral muito altas e na hipótese em que o parâmetro β varie lentamente, podemos dizer que numa certa época γ_0 , o expoente é $z(\gamma) = \omega(\gamma_0)\gamma$, em que $\omega(\gamma_0)$ pode ser considerado constante. Isto é, definimos $\omega(\gamma_0) = (1/\gamma_0)z(\gamma_0)$ como constante. É como no caso do pêndulo de comprimento variável em que em cada época o movimento (rápido) pode ser considerado harmônico, apesar de sua frequência variar lentamente, com a diferença de que agora temos o sistema de duas equações

$$\frac{da_1}{d\gamma} = a_2 e^{-i\omega(\gamma_0)\gamma} \quad e \quad \frac{da_2}{d\gamma} = -a_1 e^{i\omega(\gamma_0)\gamma} \quad (16)$$

para o qual propomos as soluções

$$a_1 = c_1 e^{ib_1\gamma} \quad e \quad a_2 = c_2 e^{ib_2\gamma}, \quad (17)$$

supondo que originalmente o sistema partiu do nível 1, fundamental. Fazendo as substituições, obtêm-se duas soluções

$$b_1 = \frac{-\omega \pm \sqrt{\omega^2 + 4\omega}}{2} \quad e \quad b_2 = \frac{\omega \pm \sqrt{\omega^2 + 4\omega}}{2}, \quad (18)$$

em que se omitiu a dependência de ω em γ_0 .

Das duas soluções, devemos escolher aquela que leva a uma amplitude de a_1 (isto é, c_1) maior que a de a_2 , tendo em vista que o estado ‘inicial’ era o estado 1. Tendo em conta que a frequência ω é grande, obtém-se a solução

$$b_1 \simeq \frac{1}{\omega}, \quad b_2 \simeq \omega + \frac{1}{\omega} \quad \text{em que} \quad \frac{c_2}{c_1} \simeq \frac{-i}{\omega + 1/\omega}, \quad (19)$$

ou seja, pela relação mais à direita da Eq. (19), que a amplitude do estado 1, permanece praticamente inalterada e que a excitação do estado 2 é muito pequena. Este resultado permite estender o resultado para o caso de muitos estados já que pode-se considerar que cada estado excitado comunica-se essencialmente só com o estado fundamental (com o ω apropriado na Eq. (19)), o qual por sua vez, permanecerá minimamente afetado pela variação lenta do parâmetro β .

4. Variação lenta da carga nuclear em átomo hidrogenóide

Vamos aplicar os resultados da seção anterior para o caso idealizado da mudança lenta da carga nuclear Ze num átomo hidrogenóide, sendo as Eqs. (1) e (2), com H dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}, \quad (20)$$

sendo as auto-energias E_n dadas por $E_n = -Z^2 e^2 / 2n^2 a_0$, sendo $a_0 = \hbar^2 / me^2$ o raio de Bohr, sendo m e e a massa e a carga do elétron e \hbar a constante de Planck racionalizada. As funções de onda do estado fundamental $1s$ e do primeiro excitado, $2s$, são

$$\begin{aligned} \phi_{1,s}(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} Z^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \\ \phi_{2,s}(r) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} Z^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}. \end{aligned} \quad (21)$$

De passagem, notemos que os elementos de matriz de transição na Eq. (11) só serão não nulos para estados s . Temos então para β , A_{12} e dz da seção anterior

$$\beta = Z, \quad A_{21} = \frac{32}{9Z\sqrt{2}}, \quad z = \frac{3e^2}{8a_0\hbar} \int_0^\gamma Z^2 d\gamma. \quad (22)$$

Vamos supor que Z variasse de Z_0 a $Z_0 + 1$ em $1s$. $\omega(T = 1 \text{ s})$ seria então $(9\sqrt{2}e^2 T / 256\hbar a_0) [(Z_0 + 1)^3 - Z_0^3] / \ln[(Z_0 + 1)/Z_0]$ da ordem de 10^{15} , com o que a Eq. (19) mostra que a excitação é praticamente nula.

5. Variação ‘instantânea’

O caso da variação ‘instantânea’ da carga, por efeito de uma possível desintegração nuclear, também pode ser

abordado na aproximação de dois estados. Voltando às Eqs. (15), podemos anular os expoentes no lado direito, temos as equações

$$\frac{da_1}{d\gamma} = a_2 \quad \text{e} \quad \frac{da_2}{d\gamma} = -a_1, \quad (23)$$

com as soluções $a_1 = \cos \gamma$ e $a_2 = \text{sen } \gamma$. No caso de um átomo hidrogenóide isto dá, com Z_f a carga final,

$$\begin{aligned} a_{1s} &= \cos\left(A \ln \frac{Z_f}{Z_0}\right) \quad \text{e} \quad a_{2s} = \text{sen}\left(A \ln \frac{Z_f}{Z_0}\right), \\ \text{sendo} \quad A &= \frac{32}{9\sqrt{2}} = 2,514. \end{aligned} \quad (24)$$

Como estamos supondo átomo hidrogenóide, em que Z_0 não é grande (a não ser que tivéssemos um super-íon), o argumento das funções angulares não é necessariamente pequeno e o tratamento não pode ser estendido a outros estados, como no caso da variação rápida. Neste caso, é muito mais simples invocar diretamente a continuidade da função de onda no tempo, para se obter as amplitudes excitadas. De fato, sendo $\phi_1(\beta_1, x)$ e $\phi_n(\beta_2, x)$, respectivamente, a função de onda no estado inicial correspondendo ao parâmetro β_1 , e as funções de onda estacionárias excitadas quando o parâmetro instantaneamente se torna β_2 , as amplitudes destas podem ser achadas do desenvolvimento de $\phi_1(\beta_1, x)$ no conjunto $\phi_n(\beta_2, x)$. Para o caso de dois estados, o resultado na Eq. (24) é re-obtido e não haveria dificuldade em princípio de estender o estudo do átomo hidrogenóide para outros estados s , através daquele desenvolvimento. Mas mesmo com esta simplificação a manipulação das integrais envolvendo os polinômios de Laguerre é bastante trabalhosa e não será tentada aqui. Como aplicação geral, vamos considerar o caso de uma partícula numa caixa de potencial infinito nas paredes, estendendo-se inicialmente entre 0 e L e que se alarga, de repente, de 0 a βL , $\beta > 1$. As funções de onda que interessam são

$$\begin{aligned} \phi_1(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen} \frac{\pi x}{L}, \\ \phi_n(\beta, x) &= \sqrt{\frac{2}{\beta L}} \text{sen} \frac{n\pi x}{\beta L}. \end{aligned} \quad (25)$$

Os coeficientes a_n do desenvolvimento

$$\begin{aligned} \phi_1(x) &= \sum_{n=1} a_n \phi_n(\beta, x), \\ a_n &= \int_0^L \phi_n(\beta, x) \phi_1(x) dx, \end{aligned} \quad (26)$$

fornecendo

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{-2\text{sen}(n\pi/\beta)}{\pi\sqrt{\beta}(n^2/\beta^2 - 1)} \quad \text{se} \quad n \neq \beta, \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad \text{se} \quad n = \beta. \end{aligned} \quad (27)$$

Como a probabilidade de transição é dada pelo quadrado das amplitudes, a excitação para altos n/s cai

com $1/n^4$. Para prosseguir a discussão notemos que a_n na Eq. (27) pode ser escrito como

$$a_n = \frac{2}{1 + n/\beta} \frac{\text{sen}(\pi(1 - n/\beta))}{\sqrt{\beta}\pi(1 - n/\beta)}, \quad (28)$$

com o que vemos que a transição mais provável se dá para o estado em que $n \simeq \beta$, com probabilidade $\simeq 1/\beta$. Se β é grande, muitos estados podem ser excitados, porém com baixa probabilidade. A função de onda $\Psi_1(x, t)$ para $t > 0$ será

$$\Psi_1(x, t) = \sum_{n=1} a_n \phi_n(x, \beta) \exp\left(-\frac{iE_n(\beta)t}{\hbar}\right),$$

com $E_n = \frac{(n\pi\hbar)^2}{\sqrt{2}(\beta L)^{5/2}}.$ (29)

Referências

- [1] L. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [2] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1970), 2^a ed.
- [3] L. Pauling, *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry* (McGraw-Hill, Nova York, 1935).