24: Perturbações dependentes do tempo

Até agora estudamos o efeito de pequenas perturbações sobre um sistema físico, sob a hipótese de que essas perturbações fossem independentes do tempo, como um campo magnético constante, etc. Muito importante para o estudo das propriedades de átomo é investigar o que acontece com ele quando, por exemplo, uma onda eletromagnética o atinge. A luz do Sol, por exemplo, é um campo eletromagnético que varia muito rapidamente mas que, em condições normais, é muito menos intenso do que os campos elétricos e magnéticos do próprio átomo. Então a luz é uma perturbação, mas uma perturbação dependente do tempo. Seja

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \tag{594}$$

o hamiltoniano *perturbado*, escrito como a soma de um hamiltoniano $\hat{H}_0$, não-perturbado, sobre o qual sabemos tudo, e de uma perturbação $\hat{V}(t)$, onde a perturbação, agora, depende do tempo. Esta é uma *dependência explícita* no tempo. Vamos explicar por meio de um exemplo: suponha dois elétrons, interagindo sob a ação de seus campos elétricos. A repulsão eletrostática fará com que, à medida que o tempo passa, eles estejam cada vez mais longe um do outro. Portanto, do ponto-de-vista de cada um dos elétrons, o campo do outro varia com o tempo. Não se trata desta dependência no tempo, consequência do movimento, o que estamos estudando aqui. Trata-se de uma dependência no tempo adicional a esta, e que aconteceria, por exemplo, se a carga de um dos elétrons fosse aumentando com o tempo. Se os dois elétrons estivessem no interior de um capacitor cujo campo elétrico fosse alterável por meio de um reostato, teríamos um campo com *dependência explícita* no tempo. Uma onda de luz que incide sobre um elétron, já citada acima, é outro exemplo de perturbação com dependência explícita no tempo. Neste caso, não há conservação da energia [27] e o hamiltoniano perturbado não terá, em geral, estados estacionários. Supõe-se, porém, que o hamiltoniano $\hat{H}_0$ os tenha, e o objetivo é calcular as funções de onda do sistema perturbado como correções aos estados estacionários do sistema não-perturbado.

Sejam

$$\psi_k^{(0)}(\vec{r},t) = u_k(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \tag{595}$$

as funções de onda dos estados estacionários do sistema não-perturbado. Então uma solução arbitrária da equação de Schrödinger para o sistema não-perturbado pode ser escrita na forma

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k^{(0)} \tag{596}$$

Vamos agora procurar uma solução da equação perturbada

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\psi \tag{597}$$

na forma de uma soma

$$\psi = \sum_k a_k(t)\psi_k^{(0)} \tag{598}$$

onde os a_k agora, diferentemente daqueles da Eq.(597), são funções do tempo. Para ser mais esoecífico, seja ψ_n a função de onda do sistema perturbado que é uma correção da função de onda não perturbada $\psi_n^{(0)}$. A equação (599) é agora escrita assim:

$$\psi_n = \sum_k a_{kn}(t)\psi_k^{(0)} \tag{599}$$

Levando a Eq.(600) à Eq.(598), e lembrando que as $\psi_k^{(0)}$ satisfazem a equação

$$i\hbar\frac{\partial \psi_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0\psi_k^{(0)} \ , \tag{600}$$

obtemos

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_k a_{kn}(t)\psi_k^{(0)} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t)\right)\sum_k a_{kn}(t)\psi_k^{(0)} \tag{601}$$

ou

$$\sum_k \psi_k^{(0)} i\hbar\frac{da_{kn}}{dt} = \sum_k a_{kn}(t)\hat{V}(t)\psi_k^{(0)} \tag{602}$$

Multiplicando ambos os lados da equação à esquerda por $\psi_m^{(0)*}$ e integrando, temos

$$\mathrm{i}\hbar\frac{da_{mn}}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)a_{kn}(t) \tag{603}$$

onde

$$V_{mk}(t) = \int \psi_m^{(0)*}\hat{V}\psi_k^{(0)}dq = V_{mk}e^{i\omega_{mk}t} \tag{604}$$

com $\omega_{mk} = \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}$, são os elementos de matriz da perturbação, incluíndo as exponenciais que contêm a dependência temporal. Devese notar ainda que, como $\hat{V}$ depende explicitamente do tempo, as quantidades V_{mk} são também funções do tempo. O fato de que ψ_n é próxima de $\psi_n^{(0)}$ é expresso por

$$a_{nm}(t) = \delta_{nm} + a^{(1)}_{nm}(t) \tag{605}$$

Inserindo (606) em (604), temos

$$i\hbar \frac{da^{(1)}_{mn}}{dt} = \sum_k \delta_{nk} V_{mk} = V_{mn}(t) \tag{606}$$

Note-se que

$$V_{mk}(t) = V_{mk} e^{i\omega_{mk} t} \tag{607}$$

A equação (607) pode então, por causa de (608), ser escrita:

$$i\hbar \frac{da^{(1)}_{mn}}{dt} = V_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \tag{608}$$

Integrando, obtém-se:

$$a^{(1)}_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int dt V_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \tag{609}$$

O caso mais importante é de uma perturbação com dependência periódica no tempo,

$$\hat{V} = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t} \tag{610}$$

à qual devemos, evidentemente, impôr a condição de hermiticidade. Como

$$\hat{V}^\dagger = \hat{F}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{G}^\dagger e^{-i\omega t} \tag{611}$$

e

$$\hat{V} = \hat{V}^\dagger \quad , \tag{612}$$

segue que

$$\hat{F} = \hat{G}^\dagger \tag{613}$$

Para os elementos de matriz, temos a relação:

$$(G)_{mn} = (F)^*_{mn} \quad , \tag{614}$$

ou seja,

$$V_{mn} = F_{mn} e^{-i\omega t} + F^*_{nm} e^{i\omega t} \tag{615}$$

Usando isto em (610), temos

$$a_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int dt \left(F_{mn}e^{-i\omega t} + F^*_{nm}e^{i\omega t}\right) e^{i\omega_{mn}t} \tag{616}$$

ou

$$a_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}F_{mn}\int dt e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - \frac{i}{\hbar}F^*_{nm}\int dt e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \tag{617}$$

e, integrando,

$$a_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}F_{mn}\frac{1}{i(\omega_{mn}-\omega)}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - \frac{i}{\hbar}F^*_{nm}\frac{1}{i(\omega_{mn}+\omega)}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} \tag{618}$$

ou ainda,

$$a_{mn}(t) = -\frac{F_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)} - \frac{F^*_{nm}e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}+\omega)} \tag{619}$$

Esta expressão assinala que alguma coisa importante acontece quando

$$\mathrm{E}_m^{(0)} - E_n^{(0)} = \pm\hbar\omega \quad , \tag{620}$$

embora, estritamente, a teoria de perturbações não se aplique neste caso, já que os efeitos são grandes. Em todo o caso, é claro que a ação de um campo perturbador de frequência dada por (621) é muito mais intensa do que para quaisquer outras frequências. Este fenômeno é denominado *ressonância*.