

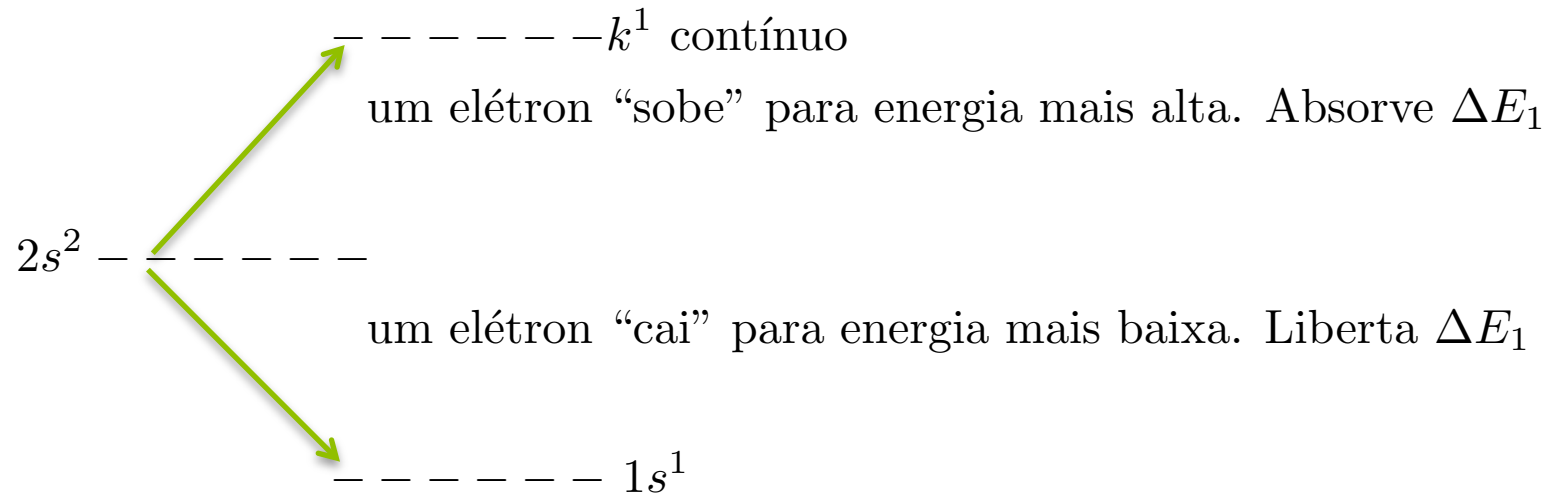
Teoria de Perturbação dependente do tempo: potencial constante

Vimos na aula passada que para transições onde $E_n = E_i$, $|c_n(t)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2 t^2}{\hbar^2}$, ou seja, a probabilidade de haver mudança é quadrática em t (isso vai mudar se E_n tiver largura!). Para $\Delta E = 0$, apresentamos dois exemplos desta situação.

- Espalhamento elástico por um potencial V

$$\text{onde: } \begin{cases} \text{antes: } e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \\ \text{depois: } e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \end{cases} \quad \text{com } |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$$

- De-excitação de He, duplamente ocupado no nível $2s$ (notação: $2s^2$)



Um ganha ΔE_1 e outro perde ΔE_1 . Para o sistema isto é $\Delta E = 0$.

Teoria de Perturbação dependente do tempo: potencial constante

Nestes exemplos, estamos interessados em probabilidades totais, isto é, probabilidades de transição somadas sobre estados finais com $E_n \approx E_i$.

Escrevemos isso na seguinte forma: $\sum_{n, E_n = E_i} |c_n^{(1)}|^2$. É costume definir a

densidade de estados finais pelo número de estados dentro do intervalo de energia $(E, E + dE)$, por $\rho(E)dE$. E com isso substituir: $\sum_{n, E_n = E_i} |c_n^{(1)}|^2$

$$\text{por: } \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 = 4 \int \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \rho(E_n) dE_n$$

Quando $t \rightarrow \infty$, é possível mostrar que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi t |E_n - E_i|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] = \frac{1}{2\hbar} \delta(E_n - E_i), \text{ pois uma das diversas}$$

formas de escrever a função delta é $\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \alpha x}{\alpha x^2}$.
{ 0 se $x \neq 0$ } Num. oscila
{ ∞ se $x = 0$ } Den. explode
{ Aplique em x } L'Hôpital

Nestas condições ($t \rightarrow$ muito grande), podemos realizar a integral

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 = 4\pi t \int dE_n \rho(E_n) |V_{ni}|^2 \underbrace{\sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \frac{1}{\pi t |E_n - E_i|^2}}_{\frac{1}{2\hbar} \delta(E_n - E_i)}$$

t grande

$$\frac{1}{2\hbar} \delta(E_n - E_i)$$



Teoria de Perturbação dependente do tempo: potencial constante

Finalmente, temos

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 &= \frac{2\pi t}{\hbar} \int dE_n \rho(E_n) \overline{|V_{ni}|^2} \delta(E_n - E_i) = \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i} \end{aligned}$$

O valor médio de $|V_{ni}|^2$ é necessário, pois pressupomos um quase contínuo de estados com autovalores ao redor de E_n . Nem sempre os V_{ni} são iguais para $|n\rangle$'s diferentes, mesmo tendo o mesmo E_n . Daí a média. Observe também que esta quantidade é linear em t . Isto é consequência do que vimos nas figuras que o pico de $f(\omega)$ vai com t^2 e a largura com $1/t$.

Taxa de transição total, definida por $\frac{d}{dt} \left(\sum_n |c_n^{(1)}|^2 \right) \equiv w_{i \rightarrow [n]}$

Em primeira ordem, temos $w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i} \Rightarrow$ esta é a chamada *Regra de Ouro de Fermi*.

As vezes a escrevemos como $w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \delta(E_n - E_i)$ onde

fica subentendido que é preciso integrar em $\int dE_n \rho(E_n)$.

Teoria de Perturbação dependente do tempo: potencial constante

Vamos agora olhar o termo de segunda ordem para o mesmo potencial perturbativo constante.

$$\text{Aula passada} \begin{cases} c_n^{(0)} = \delta_{ni} \\ c_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt', \\ c_n^{(2)} = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t'') \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{Podemos escrever } c_n^{(2)} &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{mi}t''} = \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \left(\frac{e^{i\omega_{mi}t'}}{i\omega_{mi}} \right) \Big|_0^{t'} = \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{i\omega_{mi}} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \left(e^{i\omega_{mi}t'} - 1 \right) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{i}\right) \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \left(e^{i\omega_{mi}t'} - 1 \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_i - E_m} \int_0^t dt' \left(e^{i\omega_{ni}t'} - e^{i\omega_{nm}t'} \right) \end{aligned}$$

Chamaremos de 1º termo e 2º termo

Teoria de Perturbação dependente do tempo: potencial constante

O primeiro termo tem a mesma dependência que encontramos em $c_n^{(1)}$ e o segundo termo pode ser desprezado (o resultado não crescerá linearmente com t), pois depende de ω_{nm} , o que faz a exponencial oscilar muito, e isso contribui destrutivamente na integração. Assim, conseguimos escrever:

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{\left| V_{ni} + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_i - E_m} \right|^2 \rho(E_n)} \Big|_{E_n = E_i}$$

Perturbação Harmônica

$$V(t) = \mathcal{V} e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t} \text{ com } \mathcal{V} = \mathcal{V}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{S}, \text{etc.})$$

$$\text{Do slide 10, temos } c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle n | V_I | i \rangle dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' =$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left(\mathcal{V}_{ni} e^{i\omega t'} + \mathcal{V}_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'} \right) e^{i\omega_{ni}t'} dt' =$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \left(\mathcal{V}_{ni} \frac{e^{i(\omega + \omega_{ni})t'}}{i(\omega + \omega_{ni})} \Big|_0^t + \mathcal{V}_{ni}^\dagger \frac{e^{i(\omega_{ni} - \omega)t'}}{i(\omega_{ni} - \omega)} \Big|_0^t \right) =$$

$$= -\frac{1}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega + \omega_{ni})t} - 1}{\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni} + \frac{e^{i(\omega_{ni} - \omega)t} - 1}{\omega_{ni} - \omega} \mathcal{V}_{ni}^\dagger \right) \text{ com } \mathcal{V}_{ni}^\dagger = (\mathcal{V}^\dagger)_{ni}$$

Perturbação Harmônica

Estamos fazendo a conta de novo, mas se observamos o que fizemos para o potencial constante, basta seguir os mesmos passos, trocando $\omega_{ni} \Rightarrow \omega_{ni} \pm \omega$,

pois $\left\{ \begin{array}{l} \text{Perturbação constante: } c_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni} dt' \\ \text{Perturbação Harmônica: } c_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \left(\mathcal{V}_{ni} e^{i\omega t'} + \mathcal{V}_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'} \right) e^{i\omega_{ni}t'} dt' \end{array} \right.$

Assim, quando $t \rightarrow \infty$, $|c_n^{(1)}|^2$ seria apreciável se $\left\{ \begin{array}{l} \omega_{ni} + \omega \approx 0 \rightarrow E_n = E_i - \hbar\omega \\ \omega_{ni} - \omega \approx 0 \rightarrow E_n = E_i + \hbar\omega \end{array} \right.$

observação: quando o primeiro é importante o segundo não é! e vice-versa.

caso 1 $\left(\mathcal{V}_{ni} e^{i\omega t'} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{----- } E_i \\ \text{----- } E_n \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{ caso 2 } \left(\mathcal{V}_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{----- } E_n \\ \text{----- } E_i \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\}$

emissão estimulada *absorção*

Regra de Ouro de Fermi $\left\{ \begin{array}{l} w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{\mathcal{V}_{ni}}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i - \hbar\omega} \rightarrow \text{emissão} \\ w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{\mathcal{V}_{ni}^\dagger}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i + \hbar\omega} \rightarrow \text{absorção} \end{array} \right.$

Perturbação Harmônica

Ou simplesmente $w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i \pm \hbar\omega) \begin{cases} |\mathcal{V}_{ni}|^2 \\ |\mathcal{V}_{ni}^\dagger|^2 \end{cases} \Rightarrow$ onde é necessário

entender que esta expressão deve ser integrada com $\int dE_n \rho(E_n)$

Note que $\mathcal{V}_{ni} = \langle n | \mathcal{V} | i \rangle = \langle i | \mathcal{V}^\dagger | n \rangle^* = (\mathcal{V}_{in}^\dagger)^*$ e $\therefore |\mathcal{V}_{ni}| = |\mathcal{V}_{in}^\dagger|$. Isto permite

escrever $\begin{cases} w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\mathcal{V}_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i - \hbar\omega} \rightarrow \text{emissão} \\ w_{n \rightarrow [i]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\mathcal{V}_{in}^\dagger|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_i = E_n + \hbar\omega} \rightarrow \text{absorção} \end{cases}$

e ao dividir uma pela outra, obter $\frac{w_{i \rightarrow [n]}}{\rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i - \hbar\omega}} = \frac{w_{n \rightarrow [i]}}{\rho(E_n) \Big|_{E_i = E_n + \hbar\omega}}$

$\frac{\text{taxa de emissão de } i \rightarrow [n]}{\text{densidade de estados finais } [n]} = \frac{\text{taxa de emissão de } n \rightarrow [i]}{\text{densidade de estados finais } [i]}$

Relação conhecida por balanceamento detalhado

Aplicações: Campo de Radiação Clássico

A Hamiltoniana Clássica de um campo de radiação clássico interagindo com

um elétron preso à um potencial é dada por: $H = \frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} - \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 + e\phi$

e pode ser expandida em $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \left(\frac{e}{c} \right)^2 \mathbf{A}^2 + e\phi$

Para casos onde $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ e o termo em \mathbf{A}^2 puder ser desprezado, temos:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + e\phi - \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

Especificamente trabalharemos com $\mathbf{A} = 2A_0 \hat{\mathbf{e}} \cos \left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t \right)$, com as

definições $\left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{e}} \text{ direção de polarização} \\ \hat{\mathbf{n}} \text{ direção de propagação} \\ \text{e } \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0 \end{array} \right.$

Mostre que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$

Lembrando que

$$\cos \left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t \right) = \frac{e^{i \left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t \right)} + e^{-i \left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t \right)}}{2} \text{ podemos escrever } - \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

Aplicações: Campo de Radiação Clássico

$$\text{Assim, } -\frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = -\frac{e}{m_e c} A_0 \left(\underbrace{e^{i(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}) - i\omega t}}_{\text{absorção}} + \underbrace{e^{-i(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}) + i\omega t}}_{\text{emissão}} \right) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}$$

$$\text{ou seja } \begin{cases} \mathcal{V}_{ni}^\dagger = -\frac{eA_0}{m_e c} \left(e^{i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \right)_{ni} \implies \text{absorção} \\ \mathcal{V}_{ni} = -\frac{eA_0}{m_e c} \left(e^{-i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \right)_{ni} \implies \text{emissão} \end{cases}$$

Faremos a absorção com algum detalhe. Primeiramente, vamos calcular os campos elétrico e magnético associados ao $\mathbf{A} = 2A_0 \hat{\mathbf{e}} \cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t\right)$.

$$\mathbf{E} \text{ é direto, } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} = 2A_0 \left(\frac{\omega}{c}\right) \hat{\mathbf{e}} \sin\left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t\right) \Rightarrow E_{max} = 2A_0 \left(\frac{\omega}{c}\right)$$

\mathbf{B} é um pouco mais elaborado, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, onde aplicaremos a regra da cadeia: $\nabla \times (\psi \mathbf{a}) = \nabla \psi \times \mathbf{a} + \psi \nabla \times \mathbf{a}$ para obter:

$$\mathbf{B} = \left(\nabla [2A_0 \cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t\right)] \right) \times \hat{\mathbf{e}} + [2A_0 \cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t\right)] \underbrace{\nabla \times \hat{\mathbf{e}}}_0$$

e assim, temos $\mathbf{B} = -2A_0 \frac{\omega}{c} \sin\left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t\right) \hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{e}}$ ou

$$\mathbf{B} = 2A_0 \left(\frac{\omega}{c}\right) \sin\left(\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - \omega t\right) \hat{\mathbf{e}} \times \hat{\mathbf{n}} \Rightarrow B_{max} = 2A_0 \left(\frac{\omega}{c}\right)$$

Aplicações: Campo de Radiação Clássico

A densidade de energia é definida por

$$U = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\max}^2}{8\pi} + \frac{B_{\max}^2}{8\pi} \right) = \frac{1}{2} \left(4A_0^2 \frac{\omega^2}{c^2} + 4A_0^2 \frac{\omega^2}{c^2} \right) \frac{1}{8\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c^2} A_0^2$$

Para absorção, temos $\mathcal{V}_{ni}^\dagger = -\frac{eA_0}{m_e c} \left(e^{i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} \right)_{ni}$ e podemos escrever:

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{V}_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 A_0^2}{m_e^2 c^2} |\langle n | e^{i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$$

O significado da função δ é o de sempre, se o estado final é contínuo: integre com $\rho(E_n)$. Se $|n\rangle$ é discreto, como ele não pode ser o estado fundamental (pois $E_n > E_i$) sua energia não é infinitamente fina. Pode ocorrer um alargamento natural devido ao tempo de vida finito do estado (pode também haver um alargamento natural devido à colisões). Nestas condições:

$$\delta(\omega - \omega_{ni}) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{ni})^2 + \gamma^2/4}$$

Se definirmos uma seção de choque de absorção por:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{(\text{Energia/Unidade de tempo}) \text{ absorvida por 1 átomo } (i \rightarrow n)}{\text{fluxo de energia do campo de radiação}}$$

Aplicações: Campo de Radiação Clássico

Para calcular o fluxo de energia por unidade de área, pense em ρv , em fluidos.

Como sabemos a densidade de energia U , o fluxo é dado por $Uc = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} A_0^2$.

Desta forma, considerando que a energia do fóton é $\hbar\omega$ e que sabemos calcular a taxa de transição, temos:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\hbar\omega \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 A_0^2}{m_e^2 c^2} |\langle n | e^{i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)}{\frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} A_0^2} \text{ ou, simplificando}$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m_e^2 \omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) |\langle n | e^{i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$$

Mostre que σ_{abs} tem unidade de área. Aula que vem, utilizaremos esta expressão para estudar a chamada aproximação de dipolo elétrico.