F 789 – Mecânica Quântica II

1º Semestre de 2023
07/06/2023
Aula 24

Aulas passadas

Perturbação senoidal: $\hat{W}_s(t) = \hat{W}\sin\omega t,\ \hat{W}_c(t) = \hat{W}\cos\omega t,$

Se $\omega \approx |\omega_{fi}| \gg \dfrac{2\pi}{t}$ (ressonância):

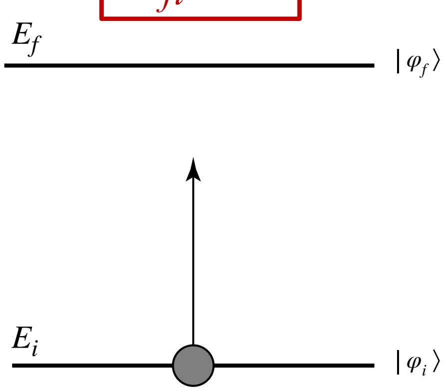
$F(t, \omega - \omega_{fi})$

$$\mathcal{P}_{if}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2}\right\}^2 \quad \text{se } \omega_{fi} > 0,$$

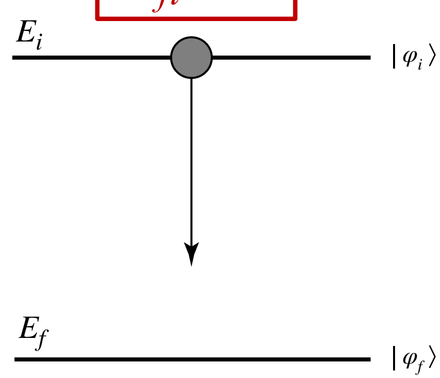
$F(t, \omega + \omega_{fi})$

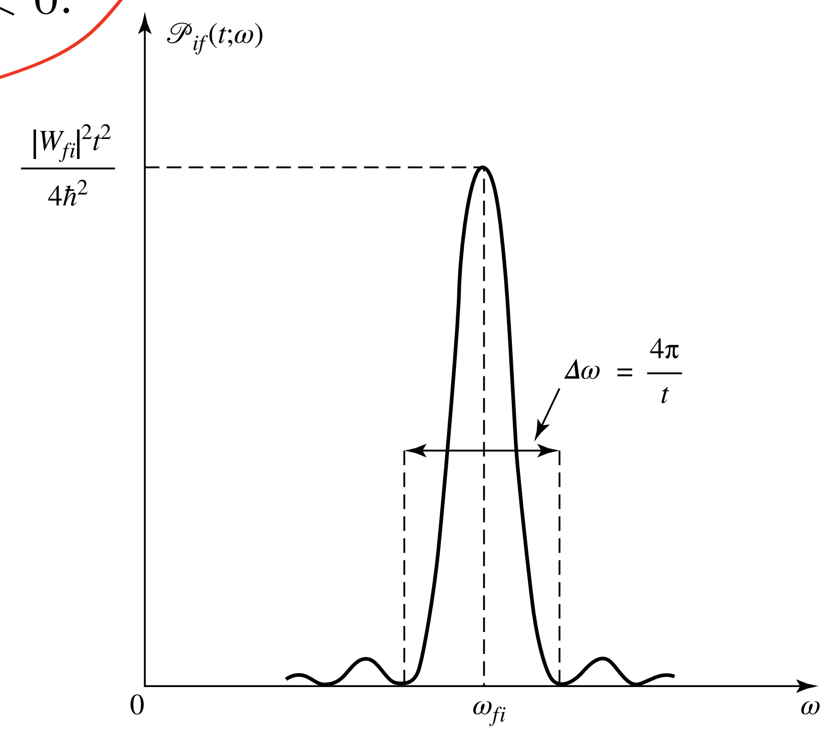
$$\mathcal{P}_{if}(t,\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{(\omega_{fi}+\omega)/2}\right\}^2 \quad \text{se } \omega_{fi} < 0.$$

$\boxed{\omega_{fi} > 0}$



$\boxed{\omega_{fi} < 0}$

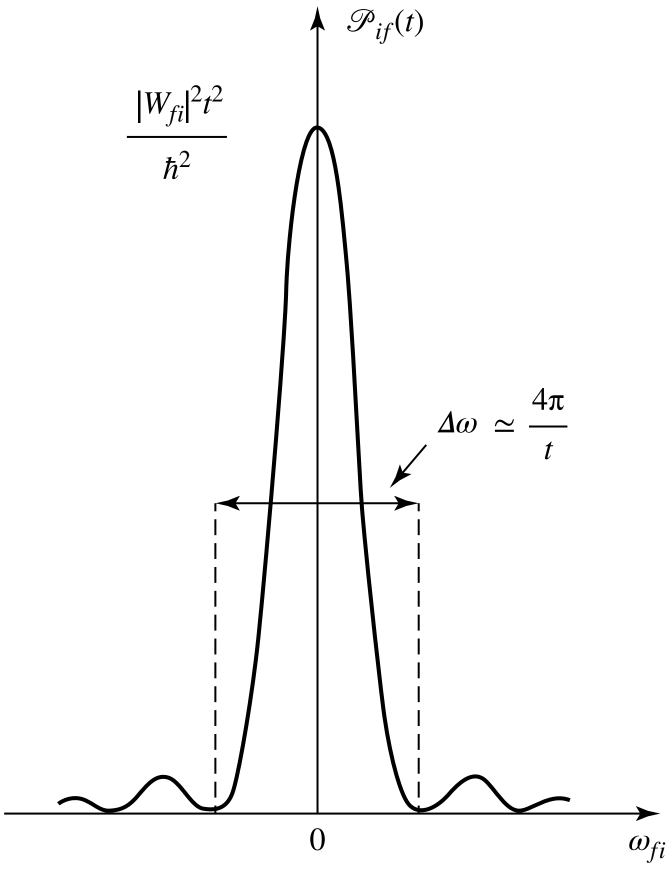




Aulas passadas

Perturbação constante: $\hat{W}_0\left(t\right) = \hat{W}$

$$\mathcal{P}_{if}\left(t\right) = \frac{\left|W_{fi}\right|^2}{\hbar^2}\left[\frac{\sin\left(\omega_{fi}t/2\right)}{\omega_{fi}/2}\right]^2$$



Transição entre estados de mesma energia.

Aula passada

Acoplamento com estados do contínuo:

a) perturbação contante

$$\delta\mathcal{P}\left(\varphi_i,\alpha_f,t\right)=\delta\beta_f\left(\frac{2\pi}{\hbar}t\right)\left|\langle\beta_f,E_f=E_i|\,W\,|\varphi_i\rangle\right|^2\rho\left(\beta_f,E_f=E_i\right)$$

$$w\left(\varphi_i,\alpha_f,t\right)=\frac{d}{dt}\left[\frac{\delta\mathcal{P}\left(\varphi_i,\alpha_f,t\right)}{\delta\beta_f}\right]=\boxed{\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\beta_f,E_f=E_i|\,W\,|\varphi_i\rangle\right|^2\rho\left(\beta_f,E_f=E_i\right)}$$

b) perturbação senoidal

$$\delta\mathcal{P}\left(\varphi_i,\alpha_f,\omega,t\right)=\delta\beta_f\left(\frac{\pi}{2\hbar}t\right)\left|\langle\beta_f,E_f=E_i=\hbar\omega|\,W\,|\varphi_i\rangle\right|^2\rho\left(\beta_f,E_f=E_i+\hbar\omega\right)$$

$$w\left(\varphi_i,\alpha_f,\omega,t\right)=\frac{d}{dt}\left[\frac{\delta\mathcal{P}\left(\varphi_i,\alpha_f,t\right)}{\delta\beta_f}\right]=\boxed{\frac{\pi}{2\hbar}\left|\langle\beta_f,E_f=E_i=\hbar\omega|\,W\,|\varphi_i\rangle\right|^2\rho\left(\beta_f,E_f=E_i+\hbar\omega\right)}$$

Regra de ouro de Fermi

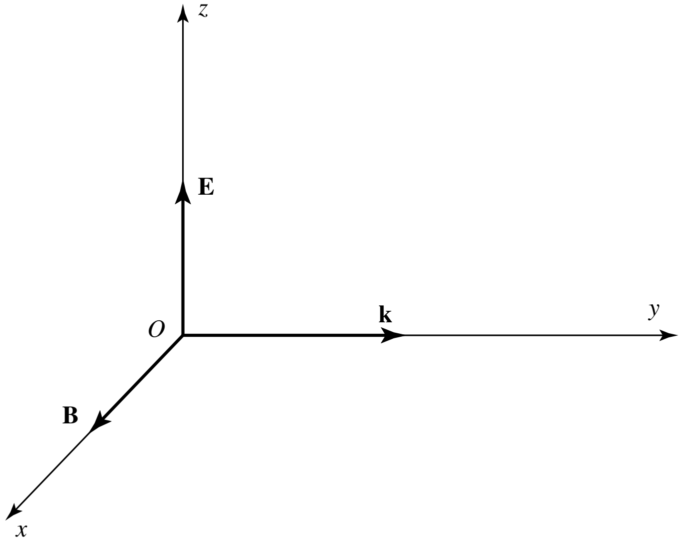
Aula passada

Interação de um átomo com ondas eletromagnéticas

O Hamiltoniano: $$H = \frac{\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}\left(\mathbf{R},t\right)\right]^2}{2m} + V\left(R\right) - \frac{q}{m}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}\left(\mathbf{R},t\right)$$

A onda eletromagnética:

$$\boxed{\begin{aligned} \mathbf{E}\left(\mathbf{R},t\right) &= E_0\cos\left(kY-\omega t\right)\hat{\mathbf{z}} \\ \mathbf{B}\left(\mathbf{R},t\right) &= \frac{E_0}{c}\cos\left(kY-\omega t\right)\hat{\mathbf{x}} \\ \mathbf{A}\left(\mathbf{R},t\right) &= \frac{E_0}{\omega}\sin\left(kY-\omega t\right)\hat{\mathbf{z}} \\ \omega &= ck \\ \overline{\mathbf{S}} &= \frac{\epsilon_0 c}{2}E_0^2\hat{\mathbf{y}} \end{aligned}}$$



O Hamiltoniano de interação

$$[\vec{p} - q\vec{A}]^2 = \vec{p}^{\,2} + q^2\vec{A}^2 - q(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p}) = \vec{p}^{\,2} + q^2\vec{A}^2 - 2q\vec{p}\cdot\vec{A}$$

$$\vec{p}\cdot\vec{A} = p_z A_z(Y) = A_z p_z = \vec{A}\cdot\vec{p} \quad (\vec{p} \text{ E } \vec{A} \text{ COMUTAM})$$

$$H = \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R)}_{H_0} - \underbrace{\frac{q}{m}\vec{P}\cdot\vec{A}(\vec{R},t)}_{\propto E_0} + \underbrace{\frac{q^2}{2m}\vec{A}^2(\vec{R},t)}_{\propto E_0^2} - \underbrace{\frac{q}{m}\vec{S}\cdot\vec{B}(\vec{R},t)}_{\propto E_0}$$

PARA CAMPOS ELETROMAGNÉTICOS FRACOS (PRATICAMENTE TODOS DE LABORATÓRIO), PODEMOS DESPREZAR O TERMO QUADRÁTICO ($\propto E_0^2$)

$$W(t) = \underbrace{-\frac{q}{m}\vec{P}\cdot\vec{A}}_{W_I(t)} \underbrace{-\frac{q}{m}\vec{S}\cdot\vec{B}}_{W_{II}(t)}$$

PARA TRANSIÇÕES ÓPTICAS ($\lambda \sim 4000-7000$ Å)

$W_{II} << W_I$:

$$\frac{W_{II}}{W_I} \sim \frac{SB}{\rho A} = \frac{\hbar \cancel{E_0}/c}{p\,\cancel{E_0}/\omega} = \frac{\hbar}{p}\left(\underbrace{\frac{\omega}{c}}_{k \sim \frac{2\pi}{\lambda}}\right) \qquad \Delta p \Delta x \sim \hbar \quad \frac{p}{\hbar} \sim \frac{1}{a_0}$$

$$= \frac{a_0}{\lambda} \sim 10^{-4} - 10^{-3} << 1$$

FOCAREMOS AGORA NO $W_I(t)$.

$$W_I(t) = -\frac{q}{m}\vec{P}\cdot\vec{A} = -\frac{q}{m}P_z A_z = -\frac{qP_z}{m}\frac{E_0}{\omega}\sin(kY-\omega t)$$

$$W = \frac{qE_0}{m\omega}P_z$$

$$= \frac{i\,qP_zE_0}{2m\omega}\left[e^{ikY}e^{-i\omega t} - e^{-ikY}e^{i\omega t}\right]$$

QUANDO CALCULARMOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE W_I

$$Y \sim a_0 \Rightarrow kY \sim ka_0 \sim \frac{a_0}{\lambda} << 1 \Rightarrow e^{\pm ikY} \simeq 1 \pm ikY - \frac{k^2Y^2}{2} + \ldots$$

EM ORDEM ZERO:

$$W_I(t) = \frac{-qE_0P_z}{2im\omega}\left[e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}\right] = W \sin\omega t$$

TERMO DE DIPOLO ELÉTRICO

VOU PRECISAR DE: $\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle$

TRUQUE: $[z, H_0] = \left[z, \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R)\right] = \left[z, \frac{\vec{P}^2}{2m}\right] = \frac{1}{2m}[z, \vec{P}^2]$

$$= \frac{1}{2m}[z, P_z^2] = \frac{i\hbar}{m} P_z$$

$$\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | [z, H_0] | \varphi_i \rangle$$

$$= \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | (z H_0 - H_0 z) | \varphi_i \rangle$$

$$= \frac{m}{i\hbar} \left[E_i \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle - E_f \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle \right]$$

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

$$= \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_f) \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle = i m \omega_{fi} \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle$$

$$\langle \varphi_f | W | \varphi_i \rangle = \frac{q E_0}{m\omega} \langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = i q E_0 \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right) \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle$$

$qZ = (q\vec{R})_z$ = DIPOLO ELÉTRICO

VAMOS CONSIDERAR AS AUTO-FUNÇÕES DE POTENCIAIS CENTRAIS:

$$\langle \vec{r} | \varphi_i \rangle = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\Omega)$$

$$\langle \vec{r} | \varphi_f \rangle = R_{n_f l_f}(r) Y_{l_f m_f}(\Omega)$$

$$z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, r\, Y_{10}(\Omega)$$

$$\Rightarrow \langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle = \int_0^\infty R^*_{n_f l_f}(r)\, r\, R_{n_i l_i}(r)\, r^2 dr \times$$

$$\times \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega\, Y^*_{l_f m_f}(\Omega)\, Y_{10}(\Omega)\, Y_{l_i m_i}(\Omega)$$

INTEGRAIS DE 3 HARMÔNICOS ESFÉRICOS SÓ SÃO NÃO NULAS SE:

$$l_f = l_i \pm 1 \qquad \text{E} \qquad m_f = m_i$$

O OPERADOR $\underline{z}$ NÃO É ESPECIAL. ELE É DETERMINADO PELA POLARIZAÇÃO DA ONDA. SE FIZERMOS O CÁLCULO PARA POLARIZAÇÃO X, Y O ELEMENTO DE MATRIZ SERÁ DE X, Y

$$X, Y \propto Y_{1\pm1}(\Omega)$$

$$\Rightarrow \ell_f = \ell_i \pm 1 \quad \text{E} \quad m_f = m_i \pm 1$$

DE MANEIRA GERAL:

$$\left.\begin{aligned} \Delta \ell &= \ell_f - \ell_i = \pm 1 \\ \Delta m &= 0, \pm 1 \end{aligned}\right\} \text{REGRAS DE SELEÇÃO (DE DIPOLO ELÉTRICO)}$$

POR EXEMPLO:

$1s \rightleftarrows 2p$ PERMITIDA

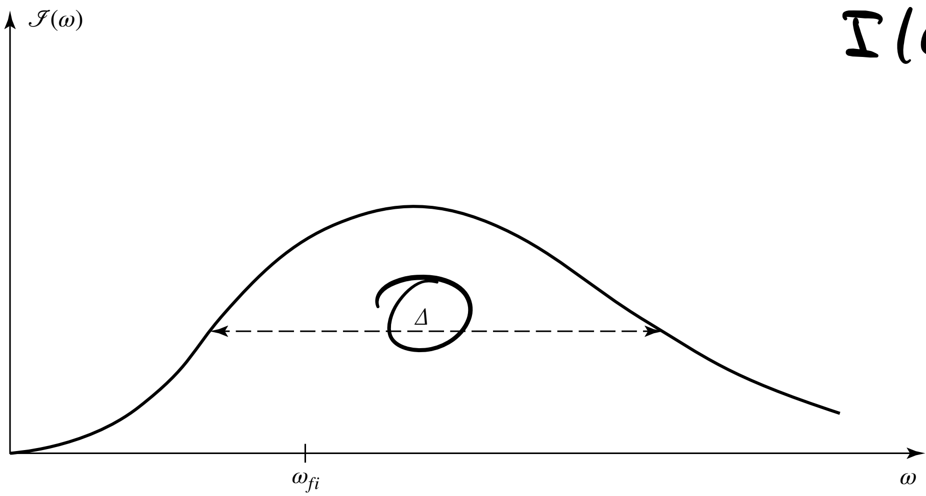
$\Delta \ell = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$

$1s \rightleftarrows 2s$ É PROIBIDA

$1s \rightleftarrows 3d, 3s$ PROIBIDA

$\Delta \ell = \pm 2$

Cálculo da taxa de transição para luz não monocromática



$I(\omega)\,d\omega =$ POTÊNCIA INCIDENTE POR UNIDADE DE ÁREA TRANSVERSA NO INTERVALO $[\omega, \omega + d\omega]$

$$= \bar{S} = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2$$

$$P_{if}(t;\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega \pm \omega_{fi})$$

$$= \frac{q^2 E_0^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 F(t, \omega \pm \omega_{fi})$$

$$E_0^2 \longrightarrow \frac{2}{\epsilon_0 c} I(\omega)\,d\omega$$

$$dP_{if}(t,\omega) = \frac{q^2}{2\epsilon_0 c\hbar^2}\,|\langle \varphi_f|z|\varphi_i\rangle|^2 \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 I(\omega)\,F(t,\omega\pm\omega_{fi})\,d\omega$$

SOMANDO SOBRE TODAS AS FREQUÊNCIAS, ASSUMINDO <u>AUSÊNCIA DE COERÊNCIA ENTRE ELAS,</u>

$$\overline{P}_{if}(t) = \frac{q^2}{2\epsilon_0 c\hbar^2}\,|\langle \varphi_f|z|\varphi_i\rangle|^2 \int \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 I(\omega)\,F(t,\omega\pm\omega_{fi})\,d\omega$$

SE $\Delta \gg \frac{4\pi}{t} \Rightarrow F(t,\omega) \simeq 2\pi t\,\delta(\omega)$

$$\overline{P}_{if}(t) = \frac{\pi q^2 I(\pm\omega_{fi})}{\epsilon_0 c\hbar^2}\,|\langle \varphi_f|z|\varphi_i\rangle|^2\, t$$

TAXA DE TRANSIÇÃO POR UNIDADE DE TEMPO:

$$W_{if} = \frac{d\overline{P}_{if}}{dt} = \underbrace{\frac{\pi q^2}{\epsilon_0 c\hbar^2}\,|\langle \varphi_f|z|\varphi_i\rangle|^2}_{C_{if}}\, I(\pm\omega_{fi}) = C_{if}\, I(\pm\omega_{fi})$$

$$C_{fi} = \frac{\pi q^2}{\epsilon_0 c \hbar^2} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar} \alpha |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2$$

$$\alpha = \frac{1}{137}$$