

Perturbação constante

$$V(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ V & t \geq 0 \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} V \text{ é independente de } t, \\ \text{mas pode depender de} \\ \vec{x} \text{ e } \vec{p} \end{array} \right.$$

Se em $t=0$ tivermos ii)

$$c_n^{(0)} = c_n^{(0)}(0) = \delta_{ni}$$

$$c_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{1}{i\omega_{ni}} e^{i\omega_{ni}t} \Big|_0^t$$

$$= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - e^{i\omega_{ni}t}) = \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} \left(\frac{e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} - e^{-\frac{i\omega_{ni}t}{2}}}{2i} \right) = \frac{-2ie^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} V_{ni} \sin \frac{\omega_{ni}t}{2}}{E_n - E_i}$$

$$|c_n^{(1)}|^2 = \frac{4|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \frac{W n t}{2}$$

Suponha que existam muitos estados $\rightarrow$ praticamente um contínuo de energias

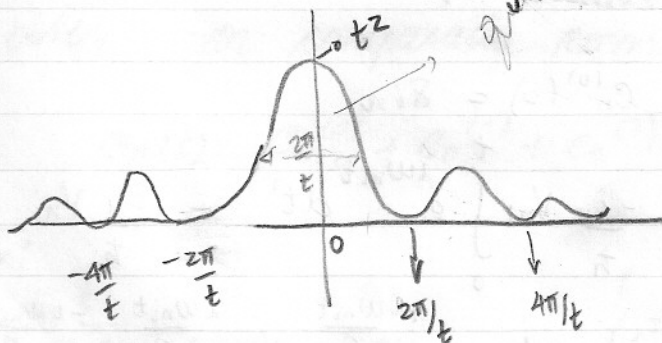
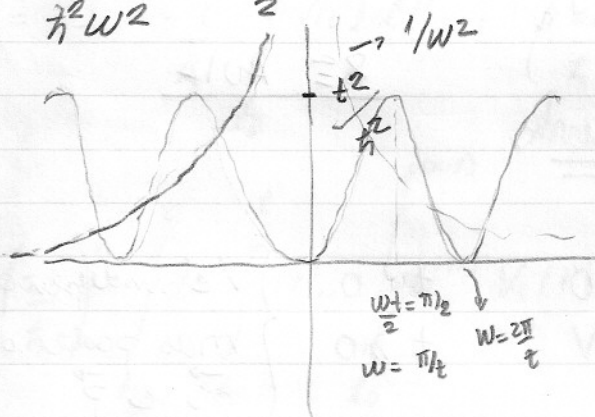
$$W \equiv \frac{E_n - E_i}{\hbar} \quad W \text{ varia continuamente}$$

Vamos plotar $\frac{|c_n^{(1)}|^2}{|V_{ni}|^2}$ como função de W p/um

dado t

$$\text{em } W \sim 0 \quad f = \frac{4 W^2 t^2}{\hbar^2 W^2 4} = \frac{t^2}{\hbar^2}$$

$$f = \frac{|c_n^{(1)}|^2}{|V_{ni}|^2} = \frac{4 \sin^2 \frac{W t}{2}}{\hbar^2 W^2}$$



quase toda ação está aqui $\Delta W = \frac{2\pi}{t}$

a largura é proporcional a $\frac{2\pi}{t}$ ou seja varia com $\frac{1}{t}$

qdo + surge $f(w)$ fica apreciável somente $\neq |w| \sim \frac{2\pi}{t}$

ou seja $|w| = \frac{E_n - E_i}{\hbar} = \frac{\Delta E}{\hbar} \sim \frac{2\pi}{t} = \frac{2\pi}{\Delta t}$

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar$$



transferência de
energia envolvida
no processo

se Δt pequeno: a largura em energia é grande (tanto que não conseguimos a energia)

se Δt grande: a largura em energia é pequena (combinação de energias)

p/ transição onde $E_n = E_i$, temos

$$|c_n(t)|^2 = |V_{ni}|^2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{4 \sin^2 \omega t}{\hbar^2 \omega^2} = \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \frac{4 \omega^2 t^2}{\omega^2} = \frac{4 |V_{ni}|^2 t^2}{\hbar^2}$$

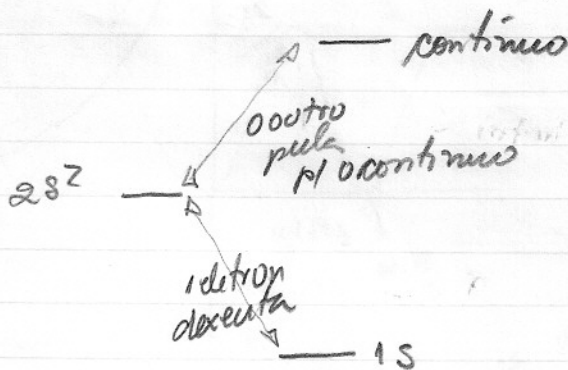
a probabilidade de haver mudança é quadrática em t
se $\Delta E = 0$

Dois exemplos de transições sem perda de energia

1) Espalhamento elástico por um potencial

Antes $e^{i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$
depois $e^{i \vec{k}_f \cdot \vec{r}}$ $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$

2) Excitação de He no estado $2s^2$



Estamos interessados em probabilidades totais - isto é probabilidades de transição somadas sobre os estados finais com $E_n = E_i$

$$\sum_{n, E_n = E_i} |c_n^{(1)}|^2$$

E' podemos definir a densidade de estados finais
 pelo # de estados dentro do intervalo de energia $(E_i, E_i + dE)$
 como $\rho(E) dE$

$$\text{Assim } \sum_{n, E_n \approx E_i} |c_n^{(1)}|^2 \Rightarrow \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2$$

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

Onde $t \rightarrow \infty$, consideramos que

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

p/ obter isto usamos que

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \int \frac{\sin^2 dx}{d x^2} = \delta(x)$$

Assim podemos realizar a integral p/ obter

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{4t}{2\hbar} \int dE_n \rho(E_n) |V_{ni}|^2 \frac{\sin^2 \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar}}{\frac{t |E_n - E_i|^2}{2\hbar}}$$

troque pelo valor médio * ←

para virar $\delta(E_n - E_i)$,

$$= \frac{2t}{\hbar} \int dE_n \rho(E_n) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i) \pi$$

$|V_{ni}|^2$ não pode depender muito de E_n

$$= \frac{2\pi t}{\hbar} \frac{|V_{ni}|^2 \rho(E_n)}{E_n = E_i}$$

aprox linear em t //

TAXA de transição total, definida por

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_n |c_n^{(1)}|^2 \right) \equiv W_{i \rightarrow [n]}$$

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n)_{E_n = E_i}$$

↓
Regra de Ouro de Fermi

↳ tomar média nem sempre é bom se os elementos forem muito diferentes

Termo de 2ª ordem

$$c_n^{(2)} = \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{iW_{nm}t'} \int_0^{t'} e^{iW_{mi}t''} dt''$$

$$= \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{iW_{nm}t'} \left[\frac{e^{iW_{mi}t''}}{iW_{mi}} \right]_0^{t'}$$

$$= \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{i}{\hbar} \right)} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' e^{iW_{nm}t'} \cdot (e^{iW_{mi}t'} - 1)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' \left(e^{iW_{nm}t'} - e^{iW_{mi}t'} \right)$$

1º termo 2º termo

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

p/ obter isto jogue fora o 2º termo e compare o 1º com $c_n^{(1)}$

Perturbação Harmônica

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^+ e^{-i\omega t}$$

$$V = V(\vec{r}, \vec{p}, \vec{s} \text{ etc})$$

$$C_n^{(1)} = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t \langle n | V_I | i \rangle dt' = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt'$$

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

$$= \frac{-i}{\hbar} \left[V_{ni} \frac{e^{i(\omega+\omega_{ni})t'}}{i(\omega+\omega_{ni})} \Big|_0^t + V_{ni}^+ \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'}}{i(\omega_{ni}-\omega)} \Big|_0^t \right]$$

$$= -\frac{1}{\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega+\omega_{ni})t} - 1}{(\omega+\omega_{ni})} V_{ni} + \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t} - 1}{\omega_{ni}-\omega} V_{ni}^+ \right]$$

aqui $V_{ni}^+ = (V^+)_{ni}$

esta formula é muito parecida com a do potencial constante

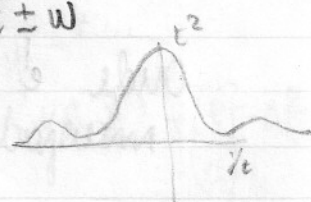
basta trocar

$$\omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar} \text{ por } \omega_{ni} \pm \omega$$

para qdo $t \rightarrow \infty$ $|C_n^{(1)}|^2$ para aparecer se

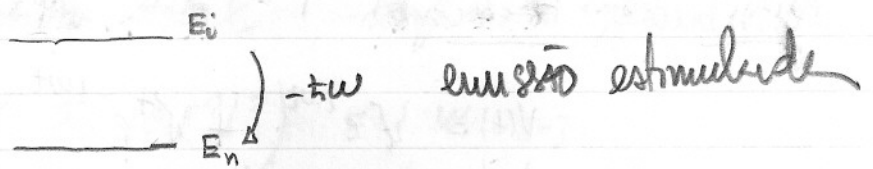
$$\omega_{ni} + \omega \approx 0 \quad \text{ou} \quad E_n = E_i - \hbar\omega$$

$$\omega_{ni} - \omega \approx 0 \quad \text{ou} \quad E_n = E_i + \hbar\omega$$

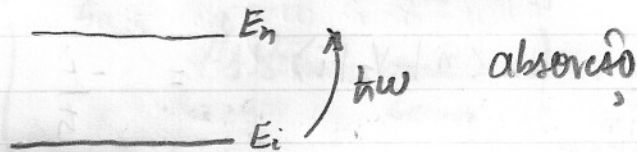


qdo o 1º termo é importante e se não é a mesma

caso 1



caso 2



Como fica a regra de ouro de Fermi

$$W_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \overline{V_{ni}} \right|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i - \hbar\omega} \quad \text{emissão}$$

$$W_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \overline{V_{ni}^+} \right|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i + \hbar\omega} \quad \text{absorção}$$

ou simplesmente

$$W_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \begin{array}{l} \left| \overline{V_{ni}} \right|^2 \\ \left| \overline{V_{ni}^+} \right|^2 \end{array} \right\} \rho(E_n - E_i \pm \hbar\omega)$$

Onde é necessário entender que esta expressão deve ser integrada com

$$\int dE_n \rho(E_n)$$

note que $V_{ni} = \langle n | V | i \rangle = \langle i | V^+ | n \rangle^* = (V_{in}^+)^*$

$$\therefore |V_{ni}|^2 = |V_{in}^+|^2$$

assim

$$W_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i + \hbar\omega}$$

ou duto
emissão

$$W_{n \rightarrow [i]} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{in}^+|^2 \rho(E_i) \Big|_{E_i = E_n + \hbar\omega}$$

ou
absorção
tratando i por n

assim

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

conhecido por $\nearrow$ balançamento detalhado

Aplicação pl interações com campo de radiação clássico

campo de radiação clássico

$$H = \frac{1}{2m_e} (\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c})^2 + e\phi = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \left(\frac{e^2}{c}\right) A^2$$

se $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ e jogamos fora o termo em A^2

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + e\phi(x) - \frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

Especificamente trabalhamos com

$$\vec{A} = 2A_0 \hat{e} \cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right)$$

pl para mostrar que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ $\hat{e}$ direção de polarização
 $\hat{n}$ direção de propagação
 $\hat{e} \cdot \hat{n} = 0$

lembrando que

$$\cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right) = \frac{e^{i\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right)} + e^{-i\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right)}}{2}$$

temos

$$\frac{-e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p} = -\frac{e}{m_e c} A_0 \hat{e} \cdot \vec{p} \left[e^{i\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right)} + e^{-i\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right)} \right]$$

assim a parte que multiplica $e^{i\omega t}$ é responsável pela emissão e a que multiplica $e^{-i\omega t}$ pela absorção

ou seja

$$V_{ni}^+ = \frac{-e A_0}{m_e c} \left(e^{i\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}\right)} \hat{e} \cdot \vec{p} \right)_{ni} \quad \text{absorção}$$

$$W_{ni} = \frac{-e A_0}{m_e c} \left(e^{-i\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}\right)} \hat{e} \cdot \vec{p} \right)_{ni} \quad \text{emissão}$$

façamos a observação com algum detalhe.

Observação: calcule $\vec{E}$ e $\vec{B}$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \text{e} \quad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$\vec{E}$ é dado

$$\vec{E} = 2A_0 \left(\frac{\omega}{c} \right) \hat{e} \sin \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right) \quad E_{\max} = 2A_0 \frac{\omega}{c}$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \text{ lembrando que } \vec{\nabla} \times (\psi \vec{a}) = \vec{\nabla} \psi \times \vec{a} + \psi \vec{\nabla} \times \vec{a}$$

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

$$\vec{B} = -2A_0 \frac{\omega}{c} \sin \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t \right) \vec{n} \times \vec{E}$$

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

$$\text{Densidade de energia é } u = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\max}^2}{8\pi} + \frac{B_{\max}^2}{8\pi} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left(4A_0^2 \frac{\omega^2}{c^2} + 4A_0^2 \frac{\omega^2}{c^2} \right) \cdot \frac{1}{8\pi} = \frac{8}{16\pi} A_0^2 \frac{\omega^2}{c^2}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c^2} A_0^2$$

para absorção temos:

$$W_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{V}_{ni}^+|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} |A_0|^2 \left| \langle n | e^{i(\frac{\omega}{c}) \hat{n} \cdot \hat{r}} \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$$

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 é o estado fundamental (pois $E_n > E_i$), sua energia não é infinitamente fina (sharp)

Pode ocorrer um alargamento natural devido ao tempo de vida finito do estado (pode tb haver um alargamento devido a colisões)

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

Assim tb que ω nunca é monocromático (tem sempre uma largura)

Se definirmos uma seção de choque de absorção por

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

Fluxo de energia por unidade de área

$$cU = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} |A_0|^2$$

↓
g_v

Assim

$$\sigma_{abs} = \frac{\hbar \omega \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left(\frac{e^2}{m_e^2 c^2} \right) |A_0|^2 \langle n | e \hat{\vec{E}} \cdot \vec{p} | i \rangle^2 \delta(E_n - E_i - \hbar \omega)}{\frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} |A_0|^2}$$

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

p) para mostrar que a unidade de L^2 (metro quadrado)