

AULA 24

Mecânica Quântica I

Aplicações da Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

EXEMPLO 3: Perturbação Harmônica

Consideremos $V(t) = V_0 e^{i\omega t} + V_0^\dagger e^{-i\omega t}$ (1)

no intervalo $0 \leq t \leq T$

$c_n^{(1)}$ em primeira ordem de TPD é dado por

$$c_n^{(1)} = \frac{-i}{\hbar} \int_0^T dt' e^{\frac{i(E_n - E_i)t'}{\hbar}} \left[\langle n | V_0 | i \rangle e^{i\omega t'} + \langle n | V_0^\dagger | i \rangle e^{-i\omega t'} \right]$$

$$= \frac{1 - e^{i(\hbar\omega + E_n - E_i)T/\hbar}}{E_n - E_i + \hbar\omega} \langle n | V_0 | i \rangle + \frac{1 - e^{i(E_n - E_i - \hbar\omega)T/\hbar}}{E_n - E_i - \hbar\omega} \langle n | V_0^\dagger | i \rangle \quad (2)$$

logo

$$|c_n^{(1)}(T)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | V_0 | i \rangle|^2 \left\{ \frac{\sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i + \hbar\omega)T}{2\hbar} \right]}{\left(\frac{E_n - E_i + \hbar\omega}{2\hbar} \right)^2} \right\} +$$

$$+ \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | V_0^\dagger | i \rangle|^2 \left\{ \frac{\sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i - \hbar\omega)T}{2\hbar} \right]}{\left(\frac{E_n - E_i - \hbar\omega}{2\hbar} \right)^2} \right\} + \frac{2 \langle n | V_0^\dagger | i \rangle}{[(E_n - E_i)^2 - \hbar^2 \omega^2]}$$

$$\times \langle i | V_0 | n \rangle \operatorname{Re} \left[\left(1 - e^{i(E_n - E_i + \hbar\omega)T/\hbar} \right) \left(1 - e^{i(E_n - E_i - \hbar\omega)T/\hbar} \right)^* \right] \quad (1)$$

$$\text{mas } \text{Re} \left[\right] = 1 + \cos 2\omega T - 2 \cos \left(\frac{E_n - E_i}{\hbar} T \right) \cos \omega T$$

esse termo é nulo para $E_n - E_i = \pm \hbar \omega$.

Se $E_n - E_i + \hbar \omega \rightarrow 0$ o segundo termo domina } condição de
 Se $E_n - E_i - \hbar \omega \rightarrow 0$ o 1º termo domina } ressonância

perto da ressonância podemos manter apenas os termos dominantes.

$$|c_n^{(1)}(T)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | V_0 | i \rangle|^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{E_n - E_i + \hbar \omega}{2\hbar} T \right)}{\left(\frac{E_n - E_i + \hbar \omega}{2\hbar} \right)^2} \quad (3c)$$

$E_n < E_i$: emissão ressonante

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | V_0^\dagger | i \rangle|^2 \frac{\sin^2 \left(\frac{E_n - E_i - \hbar \omega}{2\hbar} T \right)}{\left(\frac{E_n - E_i - \hbar \omega}{2\hbar} \right)^2} \quad (3b)$$

$E_n > E_i$: absorção ressonante

No limite de tempos grandes, semelhante ao que vimos para V constante.

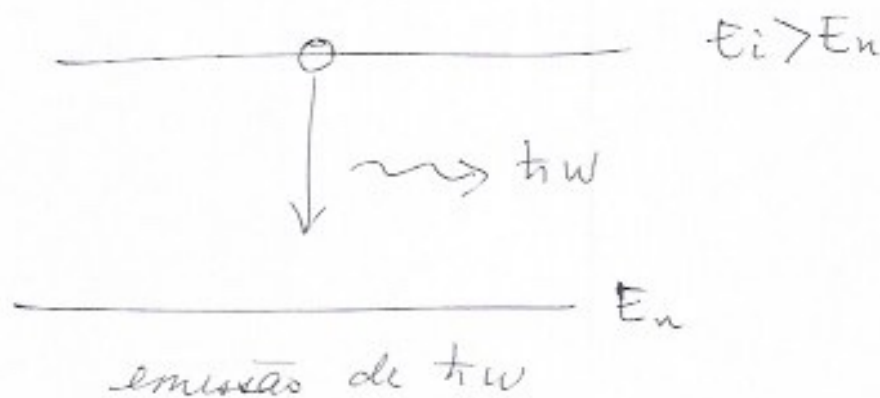
$$|c_n^{(1)}(T)|^2 \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar} T \left[|\langle n | V_0 | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar \omega) + |\langle n | V_0^\dagger | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar \omega) \right] \quad (4)$$

O que novamente só pode ser aplicado a transições para o contínuo levando a taxa de transição (2)

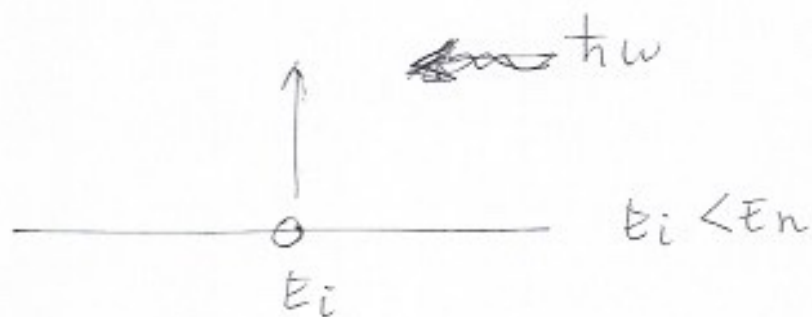
por unidade de tempo e dada por

$$\Gamma_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\underbrace{|\langle n | V_0 | i \rangle|^2 \rho(E_i - \hbar\omega)}_{T_1} + \underbrace{|\langle n | V_0^\dagger | i \rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)}_{T_2} \right] \quad (5)$$

$T_1: E_n = E_i - \hbar\omega$
 $E_n < E_i$



$T_2: E_n = E_i + \hbar\omega$
 $E_n > E_i$



absorção de $\hbar\omega$

Nota: Sabemos que átomos em estados excitados emitirão radiação de forma espontânea. Esse fenômeno não é previsto pela versão de quantização que estamos usando onde o campo e.m. é tratado como um campo externo clássico. Para isso precisamos também quantizar o campo e.m. o que faremos em

MQ II.

Interação do Átomo com campo Eletromagnético

(Tratamento semi-clássico)

(a) Consideremos uma onda EM plana propagando-se na direção $\hat{n}$ com polarização $\hat{e}$

$$\vec{A} = \text{Re} [A_0 \hat{e} e^{i(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)}] = A_0 \hat{e} \cos(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)$$

que está associado aos campos:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = \text{Re} [A_0 i k \hat{n} \times \hat{e} e^{i(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)}] = i k \hat{n} \times \vec{A}$$

$$= -k A_0 \hat{n} \times \hat{e} \sin(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)$$

$$\vec{E} = \text{Re} [\tilde{E}_0 \hat{e} e^{i(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)}] \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{E}_0 = i k A_0 \quad E_0 = k A_0 \\ \vec{E} = -k \hat{e} A_0 \sin(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t) \end{array} \right.$$

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

Note que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$

(b) Interação de um elétron com uma onda E.M.

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right]^2 + V(\vec{r}) \quad \leftarrow \text{potencial externo} - \frac{q\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

$$= \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m}}_{H_0} + \underbrace{V(\vec{r})}_{H_1} - \underbrace{\frac{q\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B}}_{H_2} + \underbrace{\frac{q^2}{2mc^2} \vec{A} \cdot \vec{A}}_{H_3} \quad (6)$$

Vamos desprezar H_3 (se a intensidade da onda for pequena isso é razoável).

Ordens de grandeza:

$$\frac{H_2}{H_1} \approx \frac{\frac{q\hbar}{mc} k A_0}{\frac{q}{mc} p A_0} = \frac{\hbar k}{p} \stackrel{p \approx \frac{\hbar}{a_0}, k = \frac{2\pi}{\lambda}}{\approx} \frac{a_0}{\lambda}$$

Logo se $\lambda \gg a_0$ não precisamos considerar H_2 também.

Aqui usaremos a aproximação de grandes comprimentos de onda

$$H_1 = -\frac{q}{mc} \frac{1}{2} \left[\underbrace{A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + A_0^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}}_{2 \operatorname{Re} \vec{A}} \right] \vec{p} \cdot \hat{e} \quad (7)$$

se A_0 for operador, tivemos $A_0^* \rightarrow A_0^\dagger$ (caso geral, mas $A_0 = A_0^*$ aqui)

Visto que o tamanho do átomo (a_0) é muito menor que λ , podemos usar

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \stackrel{\substack{\varphi(1) \\ \varphi(a_0/\lambda)}}{\approx} 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r}$$

Logo para $\lambda \gg a_0$ segue que

$$H_1 \approx -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \hat{e} \frac{1}{2} \left[A_0 e^{-i\omega t} + \underset{A_0}{A_0^*} e^{i\omega t} \right] = -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \hat{e} A_0 \cos(\omega t)$$

$$H_1 \approx -\frac{q}{m\omega} (kA_0) \vec{p} \cdot \hat{e} \cos(\omega t) \quad \omega = kc$$

$$= -\frac{q}{m\omega} E_0 \hat{e} \cdot \vec{p} \cos \omega t \quad (\text{essa é a aproximação de dipolo elétrico})$$

$$\equiv H_{\text{dip.}}$$

Analizemos a taxa de transição $i \rightarrow n$

Antes identificamos.

$$H_{\text{dip}} = -\frac{q}{2m\omega} E_0 \vec{p} \cdot \hat{e} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \equiv V_0 e^{i\omega t} + V_0^\dagger e^{-i\omega t}$$

$$\text{neste caso } V_0 = V_0^\dagger = -\frac{q}{2m\omega} E_0 \vec{p} \cdot \hat{e}$$

$$\text{Agora } \langle n | V_0 | i \rangle = -\frac{q}{2m\omega} E_0 \langle n | \vec{p} \cdot \hat{e} | i \rangle \quad \Rightarrow$$

$$\text{Mas } [\hat{e} \cdot \vec{r}, H_0] = \frac{i\hbar}{m} \vec{p} \cdot \hat{e}$$

$$\Rightarrow \langle n | V_0 | i \rangle = -\frac{q}{2m\omega} E_0 \langle n | \frac{m}{i\hbar} [\hat{e} \cdot \vec{r}, H_0] | i \rangle$$

$$= -\frac{i q E_0}{2\hbar\omega} (E_n - E_i) \langle n | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle = -i \frac{E_0}{2} \frac{(E_n - E_i)}{\hbar\omega} \hat{e} \cdot \langle n | q \vec{r} | i \rangle$$

mas $\langle n | q \vec{r} | i \rangle$ é o ~~dipolo~~ dipolo elétrico!

Logo usando (5) temos que

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{E_0^2}{4} \left(\frac{(E_n - E_i)^2}{(\hbar\omega)^2} \right) |\hat{e} \cdot \langle n | q \vec{r} | i \rangle|^2 [\delta(E_i - \hbar\omega)$$

$$+ \delta(E_i + \hbar\omega)]$$

Esse termo é igual a 1
para $E_n = E_i \pm \hbar\omega$

($i \rightarrow n$ no contínuo)

Observação: Se estivermos fazendo transições entre níveis atômicos temos que voltar para (3a), (3b) ou (4)

$$\frac{|C_n^{(1)}(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} [|\langle n | V_0 | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + |\langle n | V_0^\dagger | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)]$$

Nesse caso podemos falar de regras de seleção para transições de dipolo elétrico, analisando $\langle n | q \vec{r} | i \rangle$ com $|n\rangle$ e $|i\rangle$ autoestados de L^2 e L_z

Sabemos que:

- paridade proíbe $\Delta l = 0$
 - interação vetorial $\rightarrow \Delta l = \pm 1, 0$
- } $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta m = 0, \pm 1$

Efeito Fotoelétrico - Tratamento semi-clássico

O efeito fotoelétrico é a emissão de um elétron de um átomo na presença de campos eletromagnéticos.

Consideraremos aqui a transição de um elétron do estado fundamental do átomo de Hidrogênio. Consideraremos que a energia do elétron final seja tal que ele pode ser tratado como uma partícula livre.

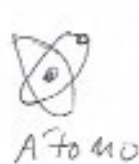
Logo a densidade final de estados eletrônicos é

$$\rho_e \equiv \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \delta_e m d\Omega_e$$

para um elétron de massa m , momento $\vec{p}_e$, energia $E = \frac{\vec{p}_e^2}{2m} = \frac{p_e^2}{2m}$ e carga q .

Voltamos para H, da expressão (7) identificando qual o termo que produz o efeito necessário para

descrever



+ $\vec{E}, \vec{B}$

$\Rightarrow$



+ e^-

(7')

Vemos que para A_0 real e $A_0 = E_0/k$

$$H_1 = \frac{-q}{2m\omega} E_0 \left[e^{i(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)} + e^{-i(k\hat{n}\cdot\vec{r} - \omega t)} \right] \hat{e} \cdot \vec{p}$$

onde identificamos $V_0 = \frac{-q E_0}{2m\omega} e^{-i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p}$

e $V_0^\dagger = \frac{-q E_0}{2m\omega} e^{+i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p}$

Vemos de (5) esse processo segue mais o 2º termo dessa equação pois $E_n = E_i + \hbar\omega$ com $|E_n\rangle = |\vec{p}_f\rangle \equiv |\hbar\vec{k}_f\rangle$.

Logo

$$d\Gamma_{\text{fund} \rightarrow \text{contínuo}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \hbar k_f m d\Omega_e \left| \langle \hbar\vec{k}_f | -\frac{q E_0}{2m\omega} e^{i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} | 100 \rangle \right|^2$$

$$= 2\pi \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 k_f m d\Omega_e \frac{q^2 E_0^2}{4m^2 \omega^2} \left| \langle \hbar\vec{k}_f | e^{i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} | 100 \rangle \right|^2$$

agora $\langle \vec{r} | \hbar\vec{k}_f \rangle = \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{L^{3/2}}$ $\langle \vec{r} | 100 \rangle = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$

$$\langle \hbar\vec{k}_f | e^{i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} | 100 \rangle = \int d^3r \frac{e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}}{L^{3/2}} e^{i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{L^{3/2} \sqrt{a_0^3 \pi}} \int d^3r e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} e^{i k \hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{\nabla} e^{-r/a_0}$$

Integrando por partes e usando que $\hat{e} \cdot \vec{\nabla} (e^{i\vec{k}\hat{n} \cdot \vec{r}}) = 0$
 pois $\hat{e} \cdot \hat{n} = 0$, temos

$$\langle \hbar \vec{k}_f | e^{i\vec{k}\hat{n} \cdot \vec{r}} \hat{e} \cdot \vec{p} | 100 \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{L^{3/2} \sqrt{a_0^3 \pi}} (i \vec{k}_f \cdot \hat{e}) \underbrace{\int d^3r e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{-r/a_0}}_I$$

onde $\vec{q} = \vec{k}_f - k\hat{n}$ (momento transferido entre ^{fóton inicial e o} _{eletron final})

Façamos o il time integral tomando o eixo z como direção

de $\vec{q}$:

$$I = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^\infty dr r^2 e^{-iqr \cos\theta} e^{-r/a_0}$$

$$= \frac{2\pi}{-iq} \int_0^\infty dr r (e^{-iqr} - e^{iqr}) e^{-r/a_0}$$

$$= \frac{2\pi}{-iq} \int_0^\infty dr r \left[e^{-r(\frac{1}{a_0} - iq)} - e^{-r(\frac{1}{a_0} + iq)} \right]$$

$$= \frac{2\pi}{-iq} \left[\frac{1}{(\frac{1}{a_0} - iq)^2} - \frac{1}{(\frac{1}{a_0} + iq)^2} \right] = \frac{2\pi}{-iq} \frac{4iq/a_0}{(\frac{1}{a_0^2} + q^2)^2}$$

$$= \frac{-8\pi}{a_0} \frac{1}{(\frac{1}{a_0^2} + q^2)^2}$$

$$\therefore |\langle \hbar \mathbf{k}_f | e^{i \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{p} | 100 \rangle|^2$$

$$= \frac{\hbar^2}{L^3 \pi a_0^3} \frac{64 \pi^2}{a_0^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{a_0^2} + q^2\right)^4} (\mathbf{k}_f \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$$

$$d\Gamma_{\text{fund} \rightarrow \text{continuum}} = \cancel{2\pi} \left(\frac{1}{\cancel{2\pi} \hbar} \right)^3 k_f m d\Omega_e \frac{q^2 E_0^2}{4 m^2 \omega^2} \cdot \frac{\hbar^2}{\cancel{2\pi} \pi a_0^3} \frac{64 \pi^2}{a_0^2} \times$$

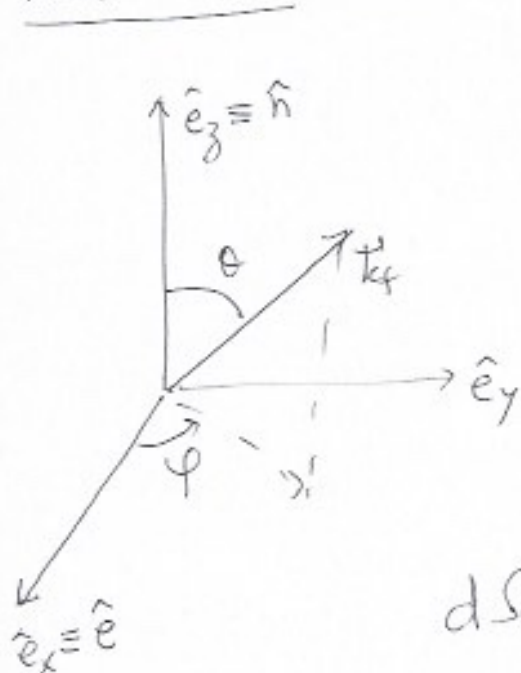
$$\frac{1}{\left(\frac{1}{a_0^2} + q^2\right)^4} (\mathbf{k}_f \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$$

$$\boxed{\omega > R_y/\hbar \text{ (suficiente p/ ionizar)}}$$

$$\frac{d\Gamma_{\text{fund} \rightarrow \text{cont}}}{d\Omega_e} = \frac{4}{\pi} \frac{q^2 E_0^2}{m \omega^2} \frac{k_f (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}_f)^2}{a_0^5} \frac{1}{\left(\frac{1}{a_0^2} + q^2\right)^4}$$

Escolhendo: $\mathbf{k} \parallel \hat{\mathbf{e}}_z$ e polarização linear $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_x$

depende de φ



$$\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}_f = k_f \sin \theta \cos \varphi$$

$$q^2 = (\mathbf{k}_f - k \hat{\mathbf{n}})^2$$

$$q^2 = k_f^2 + k^2 - 2 k_f k \cos \theta$$

$$(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}_f)^2 = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$$

máximo p/ $\hat{\mathbf{e}} \parallel \mathbf{k}_f$

$$\theta = \pi/2 \quad \varphi = 0 \text{ ou } \pi$$



elétrons ejetados preferencialmente no plano $\perp$ ao vetor de onda incidente e $\parallel$ ao campo $\vec{E}$

$$d\Omega_e = \sin \theta d\theta d\varphi$$