

Z - TEORIA DE PERTURBAÇÃO Dependente do Tempo

(34)

Nesse capítulo estaremos interessados na dinâmica de sistemas perturbados, supondo que sabemos como fazer a dinâmica do sistema inicial H_0 . Para tirarmos vantagem disso vamos trabalhar na chamada "representação de interação".

2.1 - A REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÃO

Seja $H = H_0 + V$

onde V pode depender do tempo, mas não H_0 . Vamos tratar principalmente casos onde V age por um tempo curto, de forma que calcularemos a probabilidade de transição entre dois estados de H_0 antes e depois da ação da perturbação.

$$\text{Se } H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 + V) |\psi(t)\rangle$$

definimos

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\psi(t)\rangle \equiv U_0^\dagger(t) |\psi(t)\rangle$$

de forma que

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|\tilde{\psi}(t)\rangle}{dt} &= -H_0 |\tilde{\psi}\rangle + e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} \\ &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V |\psi\rangle \\ &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\tilde{\psi}(t)\rangle \end{aligned}$$

$$i\hbar \frac{d|\tilde{\psi}\rangle}{dt} = \tilde{V} |\tilde{\psi}\rangle$$

$$\tilde{V} = U_0^\dagger(t) V U_0(t)$$

Introduzimos agora os operadores de evolução

temporal NA representação de interação e de Schrödinger :

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \tilde{T}(t, t_0) |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle$$

$$|\Psi(t)\rangle = T(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle$$

Substituindo nas equações correspondentes vemos que

$$i\hbar \frac{d\tilde{T}}{dt} = \tilde{V} \tilde{T}$$

$$i\hbar \frac{dT}{dt} = H T$$

$$\tilde{T}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(t') \tilde{T}(t', t_0) dt'$$

$$T(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') T(t', t_0) dt'$$

Vejamos que

$$\tilde{T}(t, t_0) = U_0^\dagger(t) T(t, t_0) U_0(t_0)$$

Queremos calcular $\langle k | T(t, t_0) | s \rangle$ e começamos com

$$\langle k | \tilde{T}(t, t_0) | s \rangle = \delta_{ks} - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t \langle k | \tilde{V}(t') | n \rangle \langle n | \tilde{T}(t', t_0) | s \rangle dt'$$

usando $\tilde{V} = U_0^\dagger(t) V(t) U_0(t)$, $U_0 | n \rangle = e^{-iE_n t / \hbar} | n \rangle$ e

definindo $\hbar W_{kn} \equiv E_k - E_n$

obtemos

$$\langle K | \tilde{T}(t, t_0) | S \rangle = \delta_{KS} - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t e^{iW_{kn}t'} \langle K | V(t') | n \rangle \langle n | \tilde{T}(t, t_0) | S \rangle dt'$$

ou, em termos de equações diferenciais

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\langle K | \tilde{T}(t, t_0) | S \rangle) = \sum_n e^{iW_{kn}t} \langle K | V(t) | n \rangle \langle n | \tilde{T}(t, t_0) | S \rangle,$$

Finalmente notamos que

$$\begin{aligned} \langle K | T(t, t_0) | S \rangle &= \langle K | U_0(t) \tilde{T}(t, t_0) U_0^\dagger(t_0) | S \rangle \\ &= e^{\frac{-iE_K t}{\hbar}} \langle K | \tilde{T}(t, t_0) | S \rangle e^{\frac{iE_S t_0}{\hbar}} \end{aligned}$$

de forma que as probabilidades são iguais nas duas representações:

$$|\langle K | T | S \rangle|^2 = |\langle K | \tilde{T} | S \rangle|^2$$

2.2 - O MÉTODO PERTURBATIVO

A equação integral para \tilde{T} na página anterior pode ser resolvida iterativamente se \tilde{V} é fraco. As ordens 0, 1 e 2

de aproximação são:

$$\begin{aligned} \tilde{T}(t, t_0) &= 1 \\ \tilde{T}(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(t') dt' \\ \tilde{T}(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}(t') + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \tilde{V}(t') \int_{t_0}^{t''} \tilde{V}(t'') dt'' \end{aligned}$$

etc.

Substituindo na eq. no topo de pag. 36 :

$$\langle k | \tilde{T}(t, t_0) | s \rangle = \delta_{ks} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{iW_{ks}t'} \langle k | V(t') | s \rangle dt' + \dots$$

Se $k \neq s$, a probabilidade de transição em 1ª ordem de perturbação é

$$P_{s \rightarrow k}(t) = \left| \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{iW_{ks}t'} \langle k | V(t') | s \rangle dt' \right|^2.$$

OBSERVAÇÕES :

- A aproximação vale para tempos curtos, enquanto $P_{s \rightarrow k} \ll 1$.

- Se a interação ocorrer por um intervalo curto, como durante um processo de espalhamento, podemos tomar $t_0 \rightarrow -\infty$ e $t \rightarrow +\infty$. Nesse caso a integral é a transf. de Fourier de $\langle k | V(t) | s \rangle$.

Uma situação que pode ocorrer, e que não é bem descrita pela teoria acima, é se dois (ou mais) estados de H_0 interagem mais fortemente entre si do que com outros estados. Isso ocorre se, por exemplo, $|r\rangle$ e $|s\rangle$ são quase degenerados. Nesse caso, se $|\Psi(t_0)\rangle$ é uma combinação linear de $|r\rangle$ e $|s\rangle$ é melhor usar as equações diferenciais e, na soma sobre n , levar em conta apenas $n=r$ e $n=s$. Isso é parecido com a diagonalização que fizemos na teoria degenerada:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle k | \tilde{T} | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle = e^{i\omega_{kr}t} \langle k | V(t) | r \rangle \langle r | T(t, t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle + e^{i\omega_{ks}t} \langle k | V(t) | s \rangle \langle s | T(t, t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle ; k \neq r, s$$

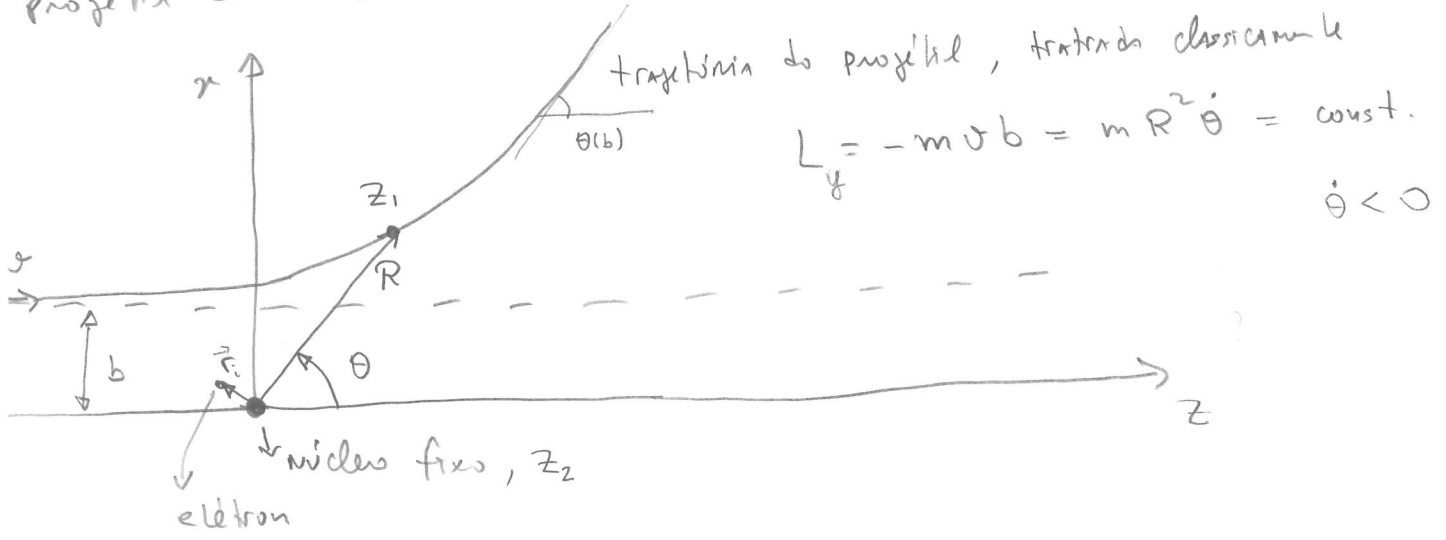
$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle r | \tilde{T} | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle = \langle r | V(t) | r \rangle \langle r | T(t, t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle + e^{i\omega_{rs}t} \langle r | V(t) | s \rangle \langle s | T(t, t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle s | \tilde{T} | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle = e^{i\omega_{sr}t} \langle s | V(t) | r \rangle \langle r | T(t, t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle + \langle s | V(t) | s \rangle \langle s | T(t, t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle$$

Esse conjunto de 3 equações para $\langle k | \tilde{T} | \Psi(t) \rangle$, $\langle r | \tilde{T} | \Psi(t) \rangle$ e $\langle s | \tilde{T} | \Psi(t) \rangle$ é linear e leva em conta exatamente os estados mais relevantes, descrevendo todo o resto. Veremos um exemplo dessa situação a diante.

2.3 Excitações Coulombianas e Regras de Soma

Vamos considerar as excitações sobre um átomo com Z_2 elétrons, cujo núcleo está na origem do sistema de coordenadas, por um projétil de carga $\mp eZ_1$. O setup é descrito abaixo



o potencial de interação é

$$V = \pm z_i e^2 \sum_{i=1}^{z_i} \frac{1}{|R(t) - r_i|}$$

Vamos supor que $R \gg r_i$ durante todo o processo, de forma que

$$\frac{1}{|R - r_i|} = \frac{1}{\sqrt{R^2 + r_i^2 - 2R \cdot r_i}} \approx \frac{1}{R} \left(1 + \frac{R \cdot r_i}{R^2} \right) = \frac{1}{R} + \frac{r_i \cdot \hat{R}}{R^2}$$

Na verdade podemos escrever a expansão completa na forma

$$\frac{1}{|R - r_i|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_i^l}{R^{l+1}} P_l(\hat{r}_i \cdot \hat{R})$$

Mas vamos parar em 1º ordem (termo de dipolo). Substituindo na expressão para a amplitude de transição vemos que o primeiro termo, de monopolo, não contribui para $K \neq S$. Ficamos com

$$\langle K | \tilde{T}(\infty, -\infty) | S \rangle = \mp \frac{iz_i e^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{KS} t} \frac{1}{R^2(t)} \langle K | \sum_{i=1}^{z_i} r_i \cdot \hat{R} | S \rangle dt$$

Como $\hat{R}(t) = \omega \cos(t) \hat{z} + \sin(t) \hat{x}$,

$$r_i \cdot \hat{R}(t) = z_i \omega \cos(t) + x_i \sin(t)$$

Pela conservação de L_y

$$- \omega b = R^2 \frac{d\theta}{dt} \rightarrow \frac{dt}{R^2} = - \frac{d\theta}{b\omega}$$

Denotando $z = \sum_i z_i$ $x = \sum_i x_i$ obtemos

$$\langle k | \tilde{T}(\omega, -\omega) | s \rangle = \frac{\mp i z_1 e^2}{b v \hbar} \int_{\pi}^{\theta(b)} e^{i \omega_{ks} t} [\langle k | x | s \rangle \sin \theta + \langle k | z | s \rangle \cos \theta] d\theta$$

Em geral $t = t(\theta)$ é um função complicada. Se o tempo efetivo de interação é curto, de forma que $\omega_{ks} T \ll 1$ podemos desprezar essa oscilação e integrar:

$$\int_{\pi}^{\theta(b)} \sin \theta d\theta = -\cos \theta(b) + 1$$

$$\int_{\pi}^{\theta(b)} \cos \theta d\theta = \sin \theta(b)$$

$$\langle k | \tilde{T} | s \rangle \approx \frac{\mp i z_1 e^2}{b v \hbar} \left[\langle k | x | s \rangle (1 + \cos \theta(b)) + \langle k | z | s \rangle \sin \theta(b) \right]$$

O processo de colisão é inelástico, pois a energia do projétil é transferida para o átomo, freando o projétil. A energia transferida é dada por

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_k (E_k - E_s) P_{s \rightarrow k} = \sum_k (E_k - E_s) |\langle k | \tilde{T} | s \rangle|^2 \\ &= \frac{z_1^2 e^4}{b^2 v^2 \hbar^2} \sum_k (E_k - E_s) \left\{ |\langle k | z | s \rangle|^2 \sin^2 \theta(b) + |\langle k | x | s \rangle|^2 (1 + \cos \theta(b))^2 \right. \\ &\quad \left. - \sin \theta(b) (1 + \cos \theta(b)) [\langle s | z | k \rangle \langle k | x | s \rangle + \langle s | x | k \rangle \langle k | z | s \rangle] \right\} \\ &\equiv \frac{z_1^2 e^4}{2 m v^2 b^2} \left[S_{zz} \sin^2 \theta(b) + S_{xx} (1 + \cos \theta(b))^2 - \sin \theta(b) (1 + \cos \theta(b)) S_{xz} \right] \end{aligned}$$

onde

$$S_{ij} = \frac{m}{\hbar^2} \sum_K (E_K - E_S) \left[\langle s | \alpha_i | K \rangle \langle K | \alpha_j | s \rangle + \langle s | \alpha_j | K \rangle \langle K | \alpha_i | s \rangle \right]$$

Na verdade falta um soma sobre os Z_2 elétrons que nós estamos escrevendo: $\alpha_i \rightarrow \alpha_{pi}$ e $\sum_{p=1}^{Z_2}$. Veremos que o resultado para cada elétron é sempre o mesmo, bastando multiplicar por Z_2 no final. Re-escrevemos

$$S_{ij} = \frac{m}{\hbar^2} \sum_K \left[\langle s | \alpha_i H_0 | K \rangle \langle K | \alpha_j | s \rangle + \langle s | \alpha_j H_0 | K \rangle \langle K | \alpha_i | s \rangle - \langle s | H_0 \alpha_i | K \rangle \langle K | \alpha_j | s \rangle - \langle s | \alpha_j | K \rangle \langle K | H_0 \alpha_i | s \rangle \right]$$

$$= \frac{m}{\hbar^2} \langle s | \alpha_i H_0 \alpha_j + \alpha_j H_0 \alpha_i - H_0 \alpha_i \alpha_j - \alpha_j \alpha_i H_0 | s \rangle$$

$$= \frac{m}{\hbar^2} \langle s | [[\alpha_i, H_0], \alpha_j] | s \rangle$$

Se $H_0 = \sum_{l=1}^{Z_2} \frac{1}{2m} p_l^2 + V(r)$

$$[\alpha_i, H_0] = \frac{\hbar p_i}{m} \quad \text{e} \quad [[\alpha_i, H_0], \alpha_j] = \frac{\hbar^2}{m} \delta_{ij}$$

$\Rightarrow S_{ij} = S_{ij}$, em somando sobre os elétrons no átomo,

$$S_{ij} = Z_2 \delta_{ij}$$

$$\Delta E = \frac{Z_1^2 Z_2 e^4}{2m v^2 b^2} \left[\sin^2 \theta(b) + (1 + \cos \theta(b))^2 \right] = \frac{2Z_1^2 Z_2 e^4}{m v^2 b^2} \cos^2 \left(\frac{\theta(b)}{2} \right)$$

Em particular, a quantidade

$$f_{ks} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{ks} |\langle k | x | s \rangle|^2 = \text{oscillator strength}$$

p/ a transição $s \rightarrow k$

pod ser medida. Da relação que deduzimos vemos que

$$\sum_k f_{ks} = Z^2$$

que é conhecida com REGRA DE SOMA de THOMAS-RESCHE-KUHN.

2.4 - Átomo em um Campo de Radiação

Quando um átomo é colocado em um campo eletromagnético externo fraco ele pode absorver energia do campo e efetuar transição $s \rightarrow k$. A Hamiltoniana é (carga $q = -e$)

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi + V_0$$

onde $V_0 =$ potencial de interação do elétron com o núcleo atômico.
Desprezando o termo em A^2 temos

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V_0}_{H_0} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) + \frac{e}{2mc^2} \frac{\hbar}{i} [\nabla \cdot \mathbf{A}] - e\phi$$

ESCOLHA DO GAUGE DE COULOMB . No vácuo temos

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

→

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

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

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0$$

$$\rightarrow \mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \rightarrow$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{A})$$

Os campos E e B NÃO se alteram se mudarmos as potências vetores de acordo com

$$A' = A + \nabla\psi$$

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial\psi}{\partial t}$$

O GAUGE DE COULOMB corresponde a escolher $\phi' = 0 \Rightarrow$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial\psi}{\partial t} = \phi \quad \text{e} \quad \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla^2\psi) = \nabla^2\phi = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot A)$$

$$\Rightarrow \nabla^2\psi = -\nabla \cdot A$$

$$\text{e} \quad \nabla \cdot A' = \nabla \cdot A + \nabla^2\psi = 0$$

Assim, neste GAUGE, toda a ação do campo está em A , com $\nabla \cdot A = 0$ e $\phi = 0$ e nossa Hamiltoniana fica

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} A \cdot p$$

Faremos duas hipóteses agora:

— O campo A propaga-se na direção específica \hat{n} . Com isso podemos decompor A como

$$A(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) e^{-i\omega(t - \frac{\hat{n} \cdot \mathbf{r}}{c})} d\omega \quad ; \quad A^*(\omega) = A(-\omega)$$

$$\text{e} \quad \nabla \cdot A = 0 \Rightarrow \hat{n} \cdot A(\omega) = 0$$

— As componentes $A(\omega)$, no plano perpendicular à direção de propagação, são linearmente polarizadas:

$$A(\omega) = A(\omega) \hat{e}, \quad \hat{e} \cdot \hat{n} = 0$$

O potencial perturbador é em ts

$$V = \frac{e}{mc} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t - \hat{n} \cdot \mathbf{r}/c)} A(\omega) \cdot \mathcal{P} d\omega$$

$$\langle K | \tilde{T}(\omega, -\omega) | S \rangle = \frac{-ie}{mck} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \langle K | e^{i\frac{\omega \hat{n} \cdot \mathbf{r}}{c}} \mathcal{P} | S \rangle \cdot A(\omega) e^{i\omega k \cdot \mathbf{r}}$$

A integral em t resulta $2\pi \delta(\omega - \omega_{KS})$ (*) , que mata a integral em ω :

$$\langle K | \tilde{T} | S \rangle = \frac{-2\pi i e}{mck} \langle K | e^{i\omega_{KS} \hat{n} \cdot \mathbf{r}/c} \mathcal{P} | S \rangle \cdot A(\omega_{KS})$$

Vemos que só a componente do campo com $\omega = \omega_{KS} = \frac{E_K - E_S}{\hbar}$ é absorvida. Assumindo que $E_K > E_S$ isso corresponde à absorção de energia pelo átomo. Se o estado inicial for $|K\rangle$ e o final $|S\rangle$ a fórmula para a emissão de radiação pelo átomo fica igual, trocando $K \leftrightarrow S$. Como $\omega_{SK} = -\omega_{KS}$ e $A(-\omega_{KS}) = A^*(\omega_{KS})$ vem que

$$\langle S | \tilde{T} | K \rangle = - \langle K | \tilde{T} | S \rangle^* \Rightarrow \text{iguais probabilidades.}$$

Em geral os átomos estão no estado fundamental e tendem a absorver energia do campo mais do que emitir. Essa "emissão estimulada" pode ser amplificada em LASERS, onde consegue-se colocar a maioria dos átomos em um estado excitado escolhido.

(*) Se o pulso de luz tiver duração finita, o que é mais realista, a $\delta(\omega - \omega_{KS})$ é substituída por uma função mais suave, centrada em $\omega = \omega_{KS}$ mas com larguras finitas.

Usando agora $A(\omega) = A(\omega) \hat{e}$,

(45)

$$P_{S \rightarrow K} = |\langle K | \tilde{T} | S \rangle|^2 = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} |A(\omega_{KS})|^2 |\langle K | e^{i\omega_{KS} \hat{n} \cdot \mathbf{r}} | P \cdot \hat{e} | S \rangle|^2$$

RELAÇÃO COM VETOR DE POYNTING E SEÇÃO DE CHOQUE

O vetor de Poynting

$$\vec{N} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{B} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right) \times (\nabla \times A)$$

representa o fluxo de energia do campo = energia por unidade de tempo por unidade de área perpendicular a \vec{N} . Como

$$A(\mathbf{r}, t) = \int A(\omega) e^{-i\omega(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} d\omega \hat{e}$$

$$\nabla \times A = \int \frac{i\omega}{c} A(\omega) e^{-i\omega(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} (\hat{n} \times \hat{e})$$

e $\hat{e} \times (\hat{n} \times \hat{e}) = \hat{n} - \hat{e}(\hat{e} \cdot \hat{n}) = \hat{n}$. Veja que

$$\left[\nabla \times \left(e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}} \vec{u} \right) \right]_i = \epsilon_{ijk} \partial_j \left(e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}} u_k \right) = \epsilon_{ijk} \alpha_j u_k e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}} = (\vec{\alpha} \times \vec{u})_i e^{\vec{\alpha} \cdot \vec{r}}$$

Assim

$$\vec{N} = \frac{\hat{n}}{4\pi c} \int (-i\omega) A(\omega) (i\omega') A(\omega') e^{-i\omega(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} e^{-i\omega'(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} d\omega d\omega'$$

A integral de $\vec{N} \cdot \hat{n}$ no tempo dá o total de energia que cruzar uma área unitária na direção de propagação. Essa integral resulta em $2\pi \delta(\omega + \omega')$. Fazendo a integral em $\omega' \rightarrow -\omega$ temos $A(-\omega) = A^*(\omega)$, $\omega\omega' d\omega' \rightarrow \omega^2 d\omega$ e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \vec{N} \cdot \hat{n} dt = \frac{1}{2c} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 |A(\omega)|^2 d\omega = \frac{1}{c} \int_0^{\infty} \omega^2 |A(\omega)|^2 d\omega$$

$$\equiv \int_0^{\infty} N(\omega) d\omega \rightarrow$$

$$N(\omega) = \frac{\omega^2}{c} |A(\omega)|^2$$

$N(\omega)$ é a densidade de energia que passa por uma área perpendicular ao campo na frequência ω . Podemos escrever

$$P_{S \rightarrow K} = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 m^2 \omega_{KS}^2 c} N(\omega_{KS}) |\langle K | e^{i\omega_{KS} \hat{n} \cdot \vec{r}} | S \rangle|^2$$

A perda de energia pelo pulso eletromagnético é $\hbar \omega_{KS} P_{S \rightarrow K}$. A seção de choque de absorção pode ser definida com base nessa equação. A seção $\sigma(\omega)$ é uma área fictícia pela qual passaria exatamente a energia absorvida:

$$\sigma(\omega) N(\omega) = \hbar \omega_{KS} P_{S \rightarrow K}$$

Como $\sigma(\omega)$ deve ser diferente de zero só se $\omega \approx \omega_{KS}$ é mais realista e conveniente definir

$$\int_{\Delta\omega} \sigma(\omega) N(\omega) d\omega = \hbar \omega_{KS} P_{S \rightarrow K}$$

Onde $\Delta\omega$ é um intervalo estreito centrado em ω_{KS} .

Vamos ver dois exemplos nas próximas seções, onde S é um estado discreto e K pode ser discreto ou contínuo, que é o efeito fotoelétrico.

2.5 A SEÇÃO DE CORTA DE ABSORÇÃO

(47)

Dentro das aproximações que estamos descrevendo, a absorção de energia pelo átomo só ocorre na frequência $\omega = \omega_{ks}$. Dessa forma, como $(\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137)$

$$\int_{\omega} \sigma(\omega) N(\omega) d\omega = \hbar \omega_{ks} P_{k \rightarrow s} = \frac{4\pi^2 \alpha^2}{m^2 \omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i \frac{\omega_{ks} \hat{n} \cdot \mathbf{r}}{c}} \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle \right|^2 N(\omega_{ks})$$

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \alpha^2}{m^2 \omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i \frac{\omega_{ks} \hat{n} \cdot \mathbf{r}}{c}} \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ks})$$

Para um átomo com Z prótons, o raio da órbita fundamental é a/Z , a velocidade é $v = Ze^2/\hbar$ e $\omega = v/r = Z^2 m e^4 / \hbar^3$.

Assim

$$\frac{\omega_{ks} r}{c} \approx \left(\frac{Z^2 m e^4}{\hbar^3} \right) \left(\frac{\hbar^2}{Z m e^2} \right) \frac{1}{c} = Z \alpha \approx \frac{Z}{137}$$

que é pequeno por Z pequeno. Aproximamos o elemento da matriz apenas pelo termo de ordem zero (dipolo):

$$\langle k | \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle$$

Se $H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V_0$, $[\mathbf{r}, H_0] = \frac{i\hbar \mathbf{P}}{m}$ e

$$\begin{aligned} \langle k | \mathbf{P} | s \rangle &= \frac{m}{i\hbar} \langle k | [\mathbf{r}, H_0] | s \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_s^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle k | \mathbf{r} | s \rangle \\ &= i m \omega_{ks} \langle k | \mathbf{r} | s \rangle \end{aligned}$$

Alem disso,

$$\langle \kappa | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle = i m \omega_{\kappa s} \langle \kappa | r \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle$$

$$\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \frac{4\pi}{3} \sum_{q=-1}^1 (-1)^q Y_{1q}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{1-q}(\hat{\mathbf{e}})$$

PROVA

$$\hat{\mathbf{r}} = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$$

$$\hat{\mathbf{e}} = (\sin\theta' \cos\varphi', \sin\theta' \sin\varphi', \cos\theta')$$

$$\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \sin\theta \sin\theta' \cos(\varphi - \varphi') + \cos\theta \cos\theta'$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp A e^{\pm i\varphi} \sin\theta \quad A = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{2} A \cos\theta$$

$$\sum (-1)^q Y_{1q}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{1-q}(\hat{\mathbf{e}}) = A^2 \left[e^{i(\varphi - \varphi')} \sin\theta \sin\theta' + 2 \cos\theta \cos\theta' + e^{-i(\varphi - \varphi')} \sin\theta \sin\theta' \right]$$

$$= \frac{3}{8\pi} \left[2 \sin\theta \sin\theta' \cos(\varphi - \varphi') + 2 \cos\theta \cos\theta' \right] = \frac{3}{4\pi} \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}$$

Portanto

$$\langle \kappa | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle = i m \omega_{\kappa s} \frac{4\pi}{3} \sum_q (-1)^q Y_{1-q}(\hat{\mathbf{e}}) \langle \kappa | r Y_{1q}(\hat{\mathbf{r}}) | s \rangle$$

Usando como estado $|s\rangle = |n l m\rangle \rightarrow R_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$
 $|\kappa\rangle = |n' l' m'\rangle \rightarrow R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}})$

e a fórmula

$$\int Y_{l_3 m_3}^* Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \langle l_1 l_2 0 0 | l_1 l_2 l_3 0 \rangle \times \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 l_3 m_3 \rangle$$

Com $l_1 = l$; $m_1 = m$
 $l_2 = 1$; $m_2 = q$
 $l_3 = l'$; $m_3 = m'$

$$\langle K | P \cdot \hat{e} | S \rangle = i m \omega_{KS} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2\ell'+1}} \langle \ell | m q | \ell' | \ell' m' \rangle \langle \ell | 1 0 0 | \ell' | \ell' 0 \rangle$$

$$\times Y_{\ell-1-q}(\hat{e}) \cdot R_{ne}^{n'\ell'}$$

onde

$$R_{ne}^{n'\ell'} = \int_0^\infty R_{n'\ell'}(r) R_{n\ell}(r) r^2 dr$$

Como o C-G $\langle \ell | m q | \ell' | \ell' m' \rangle$ representa a soma de momentos angulares ℓ e ± 1 , $\ell' = \ell + 1$ ou $\ell - 1$ apenas. e $m + q = m' \Rightarrow$

$$\Delta \ell = \ell' - \ell = \pm 1$$

$$q = \Delta m = m' - m = 0, \pm 1$$

OBS. Quando $\ell = \ell'$
 $\langle n' \ell' m' | r \cdot \hat{e} | n \ell m \rangle = 0$
 pois a paridade de r é (-1) e dos estados $(-1)^{\ell + \ell'}$.

$$|\langle K | P \cdot \hat{e} | S \rangle|^2 = m^2 \omega_{KS}^2 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\ell+1}{2\ell'+1} \right)^2 \langle \ell | m, m - m | \ell' | \ell' m' \rangle^2 \langle \ell | 1 0 0 | \ell' | \ell' 0 \rangle^2$$

$$\times \left| Y_{\ell-1-q}(\hat{e}) \right|^2 \left(R_{ne}^{n'\ell'} \right)^2$$

Essa expressão pode ser calculada dados os estados $|n\ell m\rangle, |n'\ell' m'\rangle$ e a direção de polarização do pulso de luz incidente no átomo.
 No caso de radiação incoerente, como aquela emitida por um corpo negro, os pulsos vem com todas as polarizações e cada frequência tem uma intensidade $N(\omega)$ que depende da temperatura do corpo negro.

Vamos então somar as contribuições de n pulsos substituídos

$$\left| \sum_{m'} Y_{l, m'-m}(\hat{e}) \right|^2 \rightarrow n \overline{\left| Y_{l, m'-m}(\hat{e}) \right|^2} = \frac{n}{4\pi}$$

e somar a absorção sobre os estados degenerados m' , usando

$$\sum_{m'} \langle l, m, m'-m | l, l', m' \rangle^2 = \frac{2l'+1}{2l+1}.$$

Usaremos ainda que a intensidade média dos n pulsos de radiação pode ser escrita em termos da densidade de energia do campo de radiação:

$$n \bar{N}(\omega) = c u(\omega)$$

Exemplo: $Y_{10}(\hat{e}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$, então

$$\overline{\left(Y_{10}(\hat{e}) \right)^2} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{3}{8\pi} \int_{-1}^1 u^2 du = \frac{1}{4\pi}$$

Considere um elemento de volume do campo de radiação com área $\Delta A = 1$ e comprimento Δl



A energia no volume é $u(\omega) \Delta l$. No intervalo Δt ela cruza a superfície ΔA , de forma que o fluxo de energia é

$$N(\omega) = u(\omega) \frac{\Delta l}{\Delta t} = u(\omega) c$$

A taxa de absorção de energia pelo átomo é então definida como $R = \int \sigma(\omega) N(\omega) d\omega$, ou

$$R = 4\pi^2 \alpha \omega_{ks} \overline{|\langle k | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle|^2} N(\omega_{ks}) \mu(\omega_{ks})$$

$$= \frac{4\pi^2 \alpha \omega_{ks} c}{3} \langle l' 1 0 0 | l 1 e' 0 \rangle^2 (R_{ne}^{n'l'})^2 \mu(\omega_{ks})$$

Para $l' = l+1$ $\langle l' 1 0 0 | l 1, l+1, 0 \rangle = \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}}$

$l' = l-1$ $\langle l' 1 0 0 | l 1, l-1, 0 \rangle = -\sqrt{\frac{l}{2l+1}}$

e obtemos

$$R = \frac{4\pi^2 \alpha \omega_{ks} c}{3} \mu(\omega_{ks}) \times \begin{cases} \frac{l+1}{2l+1} (R_{ne}^{n,l+1})^2 & l' = l+1 \\ \frac{l}{2l+1} (R_{ne}^{n,l-1})^2 & l' = l-1 \end{cases}$$

Para $|s\rangle = |100\rangle$ $l=0$ $\omega_{ks} = -\frac{e^2 Z^2}{2a^2} \left(\frac{1}{4} - 1\right) = \frac{3e^2 Z^2}{8a^2}$

$|k\rangle = |21m\rangle$ $l'=1$

$$R = \frac{4\pi^2 \alpha c}{3} \omega_{ks} \mu(\omega_{ks}) (R_{10}^{21})^2$$

Antes de fecharmos em seq̃o vamos mostrar que o Atomo sempre absorve mais do que emite. A diferença entre essas taxas e'

$$\int_0^\infty [\sigma_{abs}(\omega) - \sigma_{em}(\omega)] d\omega = 4\pi^2 \alpha \left[\sum_{E_k > E_s} W_{ks} |\langle k | r \cdot \hat{e} | s \rangle|^2 - \sum_{E_k < E_s} W_{sk} |\langle s | r \cdot \hat{e} | k \rangle|^2 \right]$$

como $W_{sk} = -W_{ks}$ obtemos

$$4\pi^2 \alpha \sum_k W_{ks} |\langle k | r \cdot \hat{e} | s \rangle|^2 = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar}{2m} Z \quad ; \quad Z=1 \text{ neste caso}$$

onde usamos a regra de soma na página 42. Re-escrevendo

$\alpha = e^2/\hbar c$ e usando $a_0 = \hbar^2/m_e^2$ a diferença fica

$$2\pi^2 \alpha^2 a_0 Z$$

No caso de lasers a situaç̃o é bem diferente. O campo é intenso e monocromático e apenas 2 níveis de energia são relevantes. Nesse caso pode-se usar as equaç̃es da página 38. Veja o final do capítulo 19.6 do Merzbacher.

A quantidade $\alpha^2 a_0 = \frac{e^2}{mc^2} \equiv r_0$ é chamada de "raio clássico" do elétron.

Se o estado final $|k\rangle$ está no contínuo, o elétron é ejetado do átomo e temos o efeito foto-elétrico. Para um pulso de radiação polarizada na direção \hat{e} (perpendicular à direção de propagação \hat{n}) a seção de choque $d\sigma(\omega)$ vai ser tal que $N(\omega)d\sigma =$ energia absorvida p/ emitir o elétron em uma direção específica dentro do ângulo sólido $d\Omega$:

$$d\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 \alpha}{m^2 \omega} \left| \langle k | e^{i\omega \hat{n} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{r} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \frac{dN}{d\omega} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

onde $dN =$ número de estados eletrônicos com energia média $E_k = E_s + \hbar\omega$ e intervalo $\Delta E_k = \hbar d\omega$.

A aproximação mais simples para esses estados é a de uma partícula livre dentro de um cubo de tamanho L^3 com condições de contorno periódicas. Nesse caso

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = L^{-3/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{com} \quad \begin{aligned} k_x L &= 2\pi n_x \\ k_y L &= 2\pi n_y \\ k_z L &= 2\pi n_z \end{aligned}$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

o número de estados com energia entre 0 e E_k é

$$N(E_k) = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{onde} \quad r^2 = \frac{mL^2 E_k}{2\pi^2 \hbar^2}$$

$$= \frac{2m}{3 \hbar^2 \pi^2 \sqrt{2}} L^3 E_k^{3/2} \quad e$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta \omega} = \hbar \frac{dn}{dE_k} = \frac{m^{3/2} L^3 E_k^{1/2}}{\pi^2 \hbar^2 \sqrt{2}} ; E_k^{1/2} = \frac{\hbar k}{\sqrt{2m}}$$

(54)

Temos ainda que multiplicar por $\frac{d\Omega}{4\pi}$ para filtrar apenas os estados em uma direção fixa.

Usando para $|s\rangle$ o estado fundamental

$$\langle r|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a}\right)^{3/2} e^{-zr/a}$$

podemos montar o integral:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right) \frac{1}{4\pi} \frac{m^{3/2} L^3}{\pi^2 \hbar^2 \sqrt{2}} \frac{\hbar k}{\sqrt{2m}} \cdot \frac{z^3}{\pi L^3 a^3} \left| \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega \frac{\hat{n}\cdot\mathbf{r}}{c}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \frac{\hbar \nabla}{i} \left(e^{-\frac{zr}{a}} \right) d^3r \right|^2$$

$$= \frac{e^2 k z^3}{2\pi^2 a^3 m \omega c \hbar^2} \left| \int \left[\frac{\hbar \nabla}{i} \left(e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega \frac{\hat{n}\cdot\mathbf{r}}{c}} \right) \right] \cdot \hat{\mathbf{e}} e^{-zr/a} d^3r \right|^2$$

O gradiente produz os termos $(-i\mathbf{k} + i\omega \frac{\hat{n}}{c}) \cdot \hat{\mathbf{e}} = -i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}}$,
pois $\hat{n} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0$. O resultado é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^2 k z^3}{2\pi^2 a^3 m \omega c \hbar^2} |\mathbf{I}|^2 (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$$

$$\mathbf{I} = \hbar \int e^{-i(\mathbf{k} - \frac{\omega \hat{n}}{c}) \cdot \mathbf{r} - zr/a} d^3r \equiv \hbar \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r} - zr/a} d^3r$$

Escolhendo o eixo z na direção de \vec{q} obtemos

$$I = 2\pi k \int_0^\infty e^{-iqr\cos\theta - zr/a} r^2 \sin\theta dr$$

$$= 2\pi k \int_0^\infty r^2 dr e^{-zr/a} \int_{-1}^1 e^{-iqr u} du$$

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

Usando que $\int_0^\infty e^{-\alpha r} r dr = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha r} dr = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{\alpha}\right) = \frac{1}{\alpha^2}$

$$I = \frac{2\pi k}{iq} \left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha'^2} \right] = \frac{2\pi k}{iqk^4} (\alpha'^2 - \alpha^2) \quad \text{onde } \alpha = \frac{z}{a} - iq$$

$$= \frac{2\pi k}{iq} \frac{4z iq}{a} = \frac{8\pi z k}{a} \left(\frac{z^2}{a^2} + q^2\right)^{-2}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{32e^2 k (\hat{e} \cdot \hat{k})^2}{mcw} \frac{z^5}{a^5} \left(\frac{z^2}{a^2} + q^2\right)^{-4}$$

O termo $(\hat{e} \cdot \hat{k})^2 = \cos^2\theta$ dá a modulação angular da espalhada de elétrons do átomo com a direção de polarização do pulso de luz. Veja também que

$$q^2 = k^2 + \frac{w^2}{c^2} - \frac{2w}{c} k \cdot \hat{n} \quad \text{também contribui p/ a dist}$$

Escolhendo $\hat{e} = \hat{z}$ e $\hat{n} = \hat{n}$, $k \cdot \hat{n} = k \sin\theta \cos\phi$.

2.7 - A REGRA DE OURO DE FERMI

(56)

Se o potencial perturbador NÃO depende do tempo, a amplitude de transição ($t_0=0$) pode ser calculada facilmente em primeira ordem:

$$\begin{aligned}\langle k | \tilde{T}(t_0) | s \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle k | V | s \rangle e^{i\omega_{ks}t'} dt' \\ &= \frac{\langle k | V | s \rangle}{E_k - E_s} (1 - e^{i\omega_{ks}t}) =\end{aligned}$$

Dentro das condições para que a 1ª ordem de perturbação seja um bom aproximação

$$\left| \frac{\langle k | V | s \rangle}{E_k - E_s} \right| \ll 1$$

de forma que $P_{s \rightarrow k}$ oscila no tempo com pequena amplitude. No entanto, se existem estados onde $E_k \approx E_s$, $\omega_{ks} \approx 0$

$$e \quad \frac{1 - e^{i\omega_{ks}t}}{E_k - E_s} \approx \frac{i\omega_{ks}t}{\pm \omega_{ks}} = \frac{it}{\hbar} \quad e$$

$$P_{s \rightarrow k} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle k | V | s \rangle|^2 t^2$$

Essa situação ocorre no Átomo de Hélio. Se colocarmos os dois elétrons no nível 2S, pode ocorrer a AUTO-IONIZAÇÃO AUGER, onde um dos elétrons volta ao 1S e o outro é ejetado no contínuo.

A energia inicial é

$$E_s = Z * \left(\frac{-e^2 Z}{8a} \right) = -\frac{e^2 Z}{a} = -27.2 \text{ eV}$$

A energia do elétron livre será

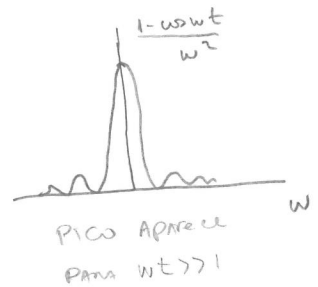
$$E \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -27.2 \text{ eV} + \frac{e^2 Z}{2a} = 27.2 \text{ eV}$$

Para calcular a probabilidade de transição temos que integrar em um vizinhança dessa energia:

$$P(t) = Z \int_{E_k \approx E_s} |K \langle k | V | s \rangle|^2 \frac{1 - \cos \omega t}{(E_k - E_s)^2} \rho(E_k) dE_k$$

A função $f(\omega) = \frac{1 - \cos \omega t}{\hbar^2 \omega^2}$ tem um pico de altura $\frac{t^2}{2\hbar^2}$ em $\omega = 0$ e cai rapidamente com ω . Como a largura do pico ocorre quando $\omega t \sim 2\pi$, o intervalo relevante de energia é $\hbar \omega = \Delta E \sim 2\pi \hbar / t$. Podemos então aproximar

$$P = \frac{Z}{\hbar^2} |K \langle k | V | s \rangle|^2 \rho(E_s) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - \cos \omega t}{\omega^2} \hbar d\omega$$



$$= \frac{2t}{\hbar} |K \langle k | V | s \rangle|^2 \rho(E_s) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - \cos x}{x^2} dx$$

integrando por partes
 $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \pi$

$$P(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} \rho(E_s) |K \langle k | V | s \rangle|^2 \text{ ou}$$

$$W \equiv \frac{dP}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_s) |K \langle k | V | s \rangle|^2$$

 = taxa de transição constante
= regra de ouro

Como exemplo vamos calcular a taxa explicitamente para a transição AUGER do Hélio, $(2S)^2 \rightarrow (1S) + (\text{continuo})$.
A interação é o próprio potencial repulsivo dos dois elétrons,

$$V = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

O cálculo é feito com detalhes no apêndice e o resultado é

$$w = C \frac{me^4}{\hbar^3}; \quad C = \text{fator numérico}$$

e é independente de Z .

Finalmente, esses resultados também podem ser estendidos facilmente para potenciais que oscilam com frequências ω . Para

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

Para transições com $E_K > E_S$ a integral no tempo fica

$$-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[\langle K | V_0 | S \rangle e^{i(\omega_{KS} - \omega)t'} + \langle K | V_0^+ | S \rangle e^{i(\omega_{KS} + \omega)t'} \right] dt'$$

$$\approx \langle K | V_0 | S \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{KS} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{KS} - \omega)}$$

onde desprezamos o segundo termo, que oscila muito rápido, pois $\omega_{KS} > 0$

$$P_{S \rightarrow K}(t) = \frac{2}{\hbar^2} |\langle K | V_0 | S \rangle|^2 \frac{1 - \cos(\omega_{KS} - \omega)t}{(\omega_{KS} - \omega)^2}$$

que é relevante apenas quando $\omega \approx \omega_{KS}$, ou seja, quando a energia do "fóton" $\hbar\omega$ for ressonante com a transição $S \rightarrow K$.

Procedendo da mesma forma obtemos

$$W = \frac{2\pi}{h} |\langle k | W | s \rangle|^2 \rho_f(E_s + \hbar\omega)$$

Exemplo

$V(t) = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ = onda eletromagnética incidente no átomo

$$= \frac{e}{mc} \left[A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + A_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}$$

$$W = \frac{2\pi}{h} \frac{e^2}{m^2 c^2} |A_0|^2 \left| \langle k | e^{i\hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | s \rangle \right|^2$$

A amplitude do pulso está ligada à intensidade por

$$\frac{\omega^2}{2\pi c} |A_0|^2 = \hbar\omega I_0$$

e a seção de choque de absorção é tal que $W = \sigma(\omega) I_0$.

Assim

$$\sigma(\omega) = W \frac{2\pi\hbar c}{\omega |A_0|^2} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega m^2 c \hbar} \left| \langle k | e^{i\hat{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | s \rangle \right|^2$$

A equaçãõ exata para a transiçãõ $s \rightarrow k$, $k \neq s$ e'

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle k | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle = \sum_n e^{iW_{kn}t} \langle k | V | n \rangle \langle n | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle$$

$$\approx e^{iW_{ks}t} \langle k | V | s \rangle \langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle$$

onde a aproximaçãõ se justifica da seguinte forma:

- só $|n\rangle$ com $E_n \approx E_s$ contribui significativamente
- $P/|n\rangle =$ um dos estados $|k\rangle$ com $E_k \approx E_s$
- havem várias contribuições com W_{ks} um pouco diferentes, que se cancelam por interferência destrutiva

Na seçãõ 2.2 fizemos $\langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle \approx 1$. Agora vamos melhorar essa aproximaçãõ. A equaçãõ completa e'

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle = \sum_{k \neq s} e^{iW_{sk}t} \langle s | V | k \rangle \langle k | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle$$

$$+ \langle s | V | s \rangle \langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle$$

Integramos a equaçãõ no topo da página

$$\langle k | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle = \frac{-i}{\hbar} \langle k | V | s \rangle \int_0^t e^{iW_{ks}t'} \langle s | \tilde{T}(t', 0) | s \rangle dt'$$

e substituindo obtemos

$$\frac{d}{dt} \langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k \neq s} |\langle k | V | s \rangle|^2 \int_0^t e^{i\omega_{ks}(t-t')} \langle s | \tilde{T}(t', 0) | s \rangle dt'$$

$$-\frac{i}{\hbar} \langle s | V | s \rangle \langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle$$

A integral em t' é feita supondo que $\langle s | \tilde{T}(t', 0) | s \rangle$ varie lentamente com o tempo e possa ser retirado em $t' = t$.

A integral que sobra dá

$$\int_0^t e^{i\omega_{ks}(t-t') - \epsilon t'} dt' = e^{-i\omega_{ks}t} \left. \frac{e^{i\omega_{ks}t' - \epsilon t'}}{i\omega_{ks} - \epsilon} \right|_0^t = \frac{e^{-\epsilon t} - e^{-i\omega_{ks}t}}{i\omega_{ks} - \epsilon}$$

onde ϵ é introduzido para a integral convergir quando $t \rightarrow \infty$.
 Nesse limite o resultado simplifica para

$$\pi \delta(\omega_{ks}) - i \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega_{ks}} \right)$$

↳ parte principal, quando $\omega_{ks} \neq 0$.

$$\frac{d}{dt} \left[\langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle \right] = \left[-\frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{k \neq s} |\langle k | V | s \rangle|^2 \delta(\omega_{ks}) - \frac{i}{\hbar} \Delta E_s \right] \langle s | \tilde{T}(t, 0) | s \rangle$$

onde $\Delta E_s \equiv \langle s | V | s \rangle + \sum_{k \neq s} \frac{|\langle k | V | s \rangle|^2}{\hbar \omega_{ks}}$.

Identificamos ainda

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k \neq s} |\langle k | V | s \rangle|^2 \delta(\omega_{ks}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k \neq s} |\langle k | V | s \rangle|^2 \delta(E_k - E_s)$$

Então,

$$\frac{d}{dt} [\langle s | \tilde{T}(t,0) | s \rangle] = \left(-\frac{w}{2} - \frac{i}{\hbar} \Delta E_s \right) \langle s | \tilde{T}(t,0) | s \rangle$$

$$\langle s | \tilde{T}(t,0) | s \rangle = e^{-\frac{w}{2}t - \frac{i}{\hbar} t \Delta E_s}$$

ou ainda, $|\langle s | \tilde{T}(t,0) | s \rangle|^2 = e^{-wt}$ como antes.

Podemos agora melhorar o cálculo de $P_{s \rightarrow k}$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle k | \tilde{T}(t,0) | s \rangle = e^{i\omega_{ks}t} \langle k | V | s \rangle e^{-\frac{w}{2}t - \frac{i}{\hbar} t \Delta E_s}$$

$$\langle k | \tilde{T}(t,0) | s \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle k | V | s \rangle \int_0^t e^{(i\omega_{ks} - \frac{i}{\hbar} \Delta E_s - \frac{w}{2})t'} dt'$$

$$= \frac{1 - e^{-\frac{wt}{2} - \frac{i}{\hbar} (E_s + \Delta E_s - E_k)t}}{E_k - (E_s + \Delta E_s) + \frac{i\hbar w}{2}} |\langle k | V | s \rangle|^2$$

Para tempo longo o segundo termo vai a zero e obtemos

$$P_{s \rightarrow k} = \frac{|\langle k | V | s \rangle|^2}{(E_k - E_s - \Delta E_s)^2 + \Gamma^2/4}$$

com $\Gamma \equiv \hbar w$

que representa uma linha deslocada de ΔE_s e com largura Γ .

Isso mostra que a expressão para a seção de choque não deve ter uma delta de Wicks (veja pag. 47) mas essa foi Lorenziana no seu lugar.

Demonstramos assim o decaimento exponencial no contexto quântico e ganhamos com isso a forma dos Linhas de Absorção. Finalmente vamos ver o que acontece se medirmos o sistema a cada intervalo $\epsilon = t/N$ ou ver se ele ainda está no estado $|s\rangle$. A probabilidade de sempre o encontrarmos lá será

$$P_N(t) = |\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle|^{2N}$$

pois a cada medida o sistema colapsa de volta em $|s\rangle = |\psi(0)\rangle$.

Como $|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi(0)\rangle \approx \left(1 - \frac{iHt}{\hbar} - \frac{H^2 t^2}{2\hbar^2}\right) |\psi(0)\rangle$

$$|\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle|^2 \approx \left| 1 - \frac{it}{\hbar} \langle H \rangle - \frac{t^2}{\hbar^2} \langle H^2 \rangle \right|^2 = 1 + \frac{t^2}{\hbar^2} (\langle H \rangle^2 - \langle H^2 \rangle)$$
$$= 1 - \frac{t^2}{\hbar^2} (\Delta H)^2$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P_N(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{t^2}{N^2 \hbar^2} (\Delta H)^2 \right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} e^{-\frac{t^2 (\Delta H)^2}{N}} \rightarrow 0$$

e o sistema fica impedido de decair. Esse resultado foi confirmado por experimentos.

APÊNDICE - Cálculo de AUTOIONIZAÇÃO AUGER

$$(ZS)^2 \rightarrow (1S) + \text{contínuo}$$

As funções de onda relevantes são

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{4z^3}{a^3} \right)^{1/2} e^{-zr/a}$$

$$\Psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{z^3}{2a^3} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{zr}{2a} \right) e^{-zr/2a}$$

$$\Psi_{ks} = \frac{1}{L^{3/2}} \frac{\sin kr}{kr}$$

→ função esférica regular na origem;
NÃO há direção preferencial. Veja
na próxima página.

Chamamos as normalizações das 4 funções que aparecem no
elemento de matriz de

$$N \equiv \frac{1}{L^{3/2}} \frac{1}{(4\pi)^{3/2}} \left(\frac{4z^3}{a^3} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{z^3}{2a^3} \right)^{1/2} \right]^2$$

Então

$$N^2 = \frac{1}{64\pi^3 L^3} \frac{4z^3}{a^3} \cdot \frac{z^6}{4a^6} = \frac{1}{2^6 \pi^3 L^3} \left(\frac{z}{a} \right)^9$$

A densidade de estados e' , para $E = \hbar^2 k^2 / 2m$

$$p(E) = \frac{m^{3/2} L^3 E^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} = \frac{m L^3 k}{2 \hbar^3 \pi^2}, \quad \downarrow \text{form que}$$

$$N^2 p(E) = \frac{mk}{2^7 \pi^5 \hbar^3} \left(\frac{z}{a} \right)^9$$

A taxa de transição final

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) \left| \int \psi_{100}^*(r_2) \psi_{ks}^*(r_1) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_{200}(r_1) \psi_{200}(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \right|^2$$

USANDO

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_l^l}{r_l^{2l+1}} P_l(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2)$$

$$= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_l^l}{r_l^{2l+1}} \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{r}_1) Y_{lm}(\hat{r}_2)$$

Como as integrais em $d\Omega_2$ só envolvem $Y_{00}(\hat{r}_2)$, $l=m=0$. Dessa forma o estado final deve ter $l=m=0$ também, por isso estamos usando $\psi_{ks}(r_1) = j_0(kr_1)$. APENAS.

Assim, basta usar

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \frac{4\pi}{r_l} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{r_l} \quad \text{onde } r_l \text{ é o maior entre } r_1 \text{ e } r_2. \text{ Assim}$$

$$W = \frac{2\pi e^4}{\hbar^2} \rho(E) N^2 \left| \int e^{-zr_2/a} \frac{\sin kr_1}{kr_1} \frac{1}{r_l} \left(1 - \frac{zr_1}{2a}\right) \left(1 - \frac{zr_2}{2a}\right) e^{-\frac{zr_1}{2a}} e^{-\frac{zr_2}{2a}} d^3r_1 d^3r_2 \right|^2$$

$$= \frac{2\pi e^4}{\hbar^2} \rho(E) N^2 (4\pi)^4 \left| \int e^{-zr_2/a} \frac{\sin kr_1}{kr_1} \left(1 - \frac{zr_1}{2a}\right) \left(1 - \frac{zr_2}{2a}\right) e^{-\frac{zr_1}{2a}} e^{-\frac{zr_2}{2a}} \frac{r_1^2 r_2^2}{r_l} dr_1 dr_2 \right|^2$$

FAZEMOS AGORA A integral sobre r_2 . No intervalo

$$0 < r_2 < r_1, \quad r_2 < r_1 \quad \text{e} \quad r_l = r_1$$

$$r_1 < r_2 < \infty, \quad r_2 > r_1 \quad \text{e} \quad r_l = r_2 \quad \vdots$$