Lista 6 de Exercícios /Guia de Estudos – FI089
Absorção de raios-X - fundamentos

Vide: Claude Cohen-Tannoudji, Quantum Mechanics, volume two, Cap. XIII
e Mobilio, seção 4.3

1) Seja um sistema quântico com Hamiltoniano não perturbado H_0 que esteja inicialmente em um de seus autoestados $|\varphi_i\rangle$ com energia E_i. Em $t = 0$ liga-se uma perturbação ao Hamiltoniano $W(t)=\lambda\hat{W}(t)$. De maneira geral, o estado do sistema em um instante posterior pode ser escrito como $|\psi(t)\rangle=\sum_n b_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}|\varphi_n\rangle$. A partir da Equação de Schrödinger dependente do tempo, encontre um sistema de equações diferenciais para $b_n(t)$.

2) Faça uma expansão perturbativa [$b_n(t)=b_n^{(0)}(t)+\lambda b_n^{(1)}(t)+...$] e resolva as equações encontradas em (1) até primeira ordem. Finalmente, mostre que a probabilidade de transição do estado $|\varphi_i\rangle$ a um estado $|\varphi_f\rangle$ para uma medida no instante t > 0 é dada por $P_{i\to f}(t)=\frac{1}{\hbar^2}|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')dt'|$, onde $\omega_{fi}\equiv(E_f-E_i)/\hbar$ e $W_{fi}(t)\equiv\langle\varphi_f|W(t)|\varphi_i\rangle$.

3) Considere agora explicitamente uma perturbação senoidal na forma $W(t)=W\sin\omega t=W\frac{e^{i\omega t}-e^{-i\omega t}}{2i}$. Mostre que $P_{i\to f}=\frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}|\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)t/2}|^2t^2$. Discuta o limite $t\gg 1/|\omega_{fi}-\omega|$.

4) Da situação do problema 3, considere agora que o estado final faz parte de um contínuo de estados e mostre que no limite $t\gg 1/|\omega_{fi}-\omega|$ a taxa de transição do estado $|\varphi_i\rangle$ para qualquer outro estado $|\varphi_f\rangle$, i.e., $w\equiv\sum_f P_{i\to f}/t$ é dada por $w=\frac{\pi}{2\hbar}|\langle\varphi_f|W|\varphi_i\rangle|^2\rho(E_f=E_i+\hbar\omega)$, onde $\rho(E_f)$ é a densidade de estados por unidade de energia. Esta é a famosa regra de ouro de Fermi.

5) Considere agora a interação da radiação eletromagnética com elétrons de um átomo. Mostre, a partir da substituição $\boldsymbol{p}\to\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A}$ (SI) e da inclusão ad-hoc de um termo magnético dipolar que o Hamiltoniano de interação pode ser escrito como $W=\sum_j -\frac{e}{m}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\cdot\boldsymbol{p}_j+\frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{r}_j)-\frac{e}{m}\boldsymbol{S}_j\cdot\boldsymbol{B}$. Discuta sobre a magnitude relativa destes termos (vide Cohen, complemento A_{XIII})

6) Considerando apenas o primeiro termo de W acima, e lembrando que $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)=\boldsymbol{A}_0\frac{e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j-\omega t)}-e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j-\omega t)}}{2i}$, mostre que o coeficiente linear de absorção é dado por $\mu\sim 4\pi^2\alpha n|\langle\Psi_f|\sum_j\hat{\boldsymbol{\epsilon}}\cdot\boldsymbol{r}_j|\Psi_i\rangle|^2\rho(E_f=E_i+\hbar\omega)$, onde $\alpha\equiv\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{\hbar c}$ (SI) é a constante de estrutura fina, e n é o número de átomos participando do processo de absorção de raios-X por unidade de volume. Comente sobre a validade da aproximação dipolar, necessária para se chegar neste resultado.

7) Mostre que, na aproximação de elétron independente, o resultado acima pode ser escrito como

$\mu(\omega) \sim 4\pi^2 \alpha n \left|\left\langle \Psi_f^{N-1} \middle| \Psi_i^{N-1} \right\rangle\right|^2 \left|\langle \psi_f | \sum_j \hat{\epsilon} \cdot \boldsymbol{r}_j | \psi_i \rangle\right|^2 \rho(E_f = E_i + \hbar\omega)$. Discorra sobre o significado e validade desta aproximação.

8) O que é XANES e EXAFS ? Qual informação é obtida de cada uma destas regiões de um espectro de XAS ? Quais termos da equação final do problema 7 são mais relevantes na interpretação de um espectro de XANES e de EXAFS ?