Estados não degenerados:

$$E_n = E_n^0 + \langle \phi_n | \lambda H_1 | \phi_n \rangle + \sum_{j \neq n} \frac{|\langle \phi_j | \lambda H_1 | \phi_j \rangle|^2}{E_n^0 - E_j^0}$$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{j \neq n} \frac{\langle \phi_j | \lambda H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_j^0} |\phi_j\rangle$$

Estados Degenerados

Degenerescência $\rightarrow$ vários estados, mesmo autovalor

$$H_0 |\phi_n^{(a)}\rangle = E_n^0 |\phi_n^{(a)}\rangle$$

Ex $\rightarrow$ átomo de hidrogênio ideal

$$H_0 |n\,l\,m\rangle = E_n |n\,l\,m\rangle$$

$n = 2$ $\quad$ $l = 0$ ou $l = 1$

$l = 1 \rightarrow m = -1, 0, 1 \quad (2l+1)$

$l = 0 \rightarrow m = 0$

$n = 2 \rightarrow$ 4 possíveis estados c/ mesmo $\underline{n}$.

No caso não degenerado

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{j \neq n} C_{nj}^{(1)} |\phi_j\rangle + \lambda^2 \sum_{j \neq n} C_{nj}^{(2)} |\phi_j\rangle + \dots$$

$$|\phi_j\rangle \rightarrow \sum_a \alpha_a |\phi_j^{(a)}\rangle$$

$\rightarrow$ expansão usando combinações lineares dos estados com degenerescência.

$\rightarrow$ estados degenerados de mesmo autovalor continua sendo um autoestado válido

de fato:

$$H_0 \sum_a \alpha_a |\phi_j^{(a)}\rangle = \sum_a \alpha_a H_0 |\phi_j^{(a)}\rangle = \sum \alpha_a E_j^0 |\phi_j^{(a)}\rangle = E_j \sum_a \alpha_a |\phi_j^{(a)}\rangle$$

Vamos fazer a expansão da seguinte forma

$$|\psi_n\rangle = \sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle + \lambda \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b |\phi_j^{(b)}\rangle + \lambda^2 \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(2)} \sum_c \gamma_c |\phi_j^{(c)}\rangle$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Vamos Resolver:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

Substituir e igualar as mesmas potências de λ.

$$(H_0+\lambda H_1)\left[\sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle + \lambda \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b |\phi_j^{(b)}\rangle + \dots\right] = (E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \dots)\left[\sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle + \lambda \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b |\phi_j^{(b)}\rangle + \dots\right]$$

termos de λ^0

$$H_0 \sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle = E_n \sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle \Leftarrow \text{Equação de autovalores p/ } H_0$$

termos de λ^1

$$H_0 \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b |\phi_j^{(b)}\rangle + H_1 \sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle = E_n^0 \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b |\phi_j^{(b)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle$$

Tomar o produto com $\langle\phi_n^{(c)}|$

$$\langle\phi_n^{(c)}| \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b \underbrace{H_0 |\phi_j^{(b)}\rangle}_{E_j^0|\phi_j^{(b)}\rangle} + \langle\phi_n^{(c)}| H_1 \sum_a \alpha_a |\phi_n^{(a)}\rangle = E_n^0 \sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b \underbrace{\langle\phi_n^{(c)}|\phi_j^{(b)}\rangle}_{0} + \overbrace{E_n^{(1)} \sum_a \alpha_a \underbrace{\langle\phi_n^{(c)}|\phi_n^{(a)}\rangle}_{\delta_{ca}}}^{\alpha_c}$$

ortogonalidade: $\langle\phi_n^{(a)}|\phi_m^{(b)}\rangle = \delta_{nm}\delta_{ab}$

$$\sum_{j\neq n} C_{nj}^{(1)} \sum_b \beta_b E_j^0 \underbrace{\langle\phi_n^{(c)}|\phi_j^{(b)}\rangle}_{0} + \sum_a \alpha_a \langle\phi_n^{(c)}|H_1|\phi_n^{(a)}\rangle = \alpha_c E_n^{(1)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_a \alpha_a \langle\phi_n^{(c)}|H_1|\phi_n^{(a)}\rangle = \alpha_c E_n^{(1)}} \Leftarrow \text{Autovalores de } H_1$$

no fundo encontrar autovalores
autovetores

$$\sum_a \alpha_a \underbrace{\langle\phi_n^{(c)}|H_1|\phi_n^{(a)}\rangle}_{h_{ca}} = \alpha_c E_n^{(1)}$$

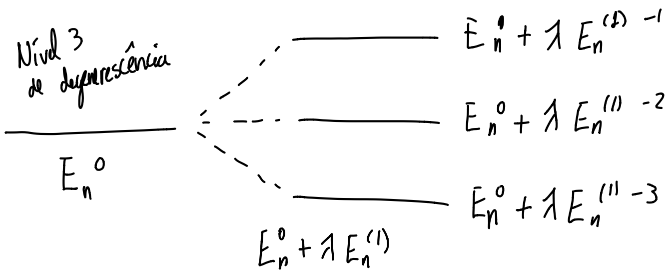
$$\sum_a \alpha_a h_{ca} = \alpha_c E_n^{(1)} \Rightarrow \begin{cases} \sum_a \alpha_a h_{1a} = \alpha_1 E_n^{(1)} \\ \sum_b \alpha_a h_{2a} = \alpha_2 E_n^{(1)} \\ \vdots \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & \dots & h_{1a} \\ h_{21} & h_{22} & \dots & h_{2a} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ h_{a1} & h_{a2} & \dots & h_{aa} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_a \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_a \end{pmatrix}$$

Os autovalores $E_n^{(1)}$ são obtidos a partir do cálculo:

$$\det \begin{bmatrix} h_{11} - E_n^{(1)} & h_{12} & \cdots & h_{1a} \\ h_{21} & \ddots & & h_{2a} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ h_{a1} & \cdots & & h_{aa} - E_n^{(1)} \end{bmatrix} = 0$$

↳ polinômio com grau dado pela dimensão da matriz <= degenerescência do estado $|\phi_n^{(a)}\rangle$

↳ grau do polinômio → nº de possíveis autovalores para $E_n^{(1)}$



Teoria da Pertubação

→ não degenerado ⇒ $E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle$

— degenerado ⇒ $E_n^{(1)} \Rightarrow \sum_a d_a h_{ca} = d_c E_n^{(1)}$

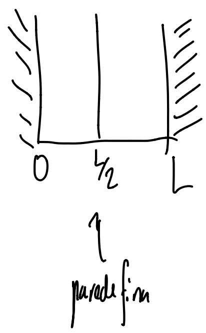
$$h_{ca} = \langle \phi_n^{(c)} | H_1 | \phi_n^{(a)} \rangle$$

$$|\psi_n\rangle = \sum_a d_a |\phi_n^{(a)}\rangle$$

Exemplo de Teorias de perturbação independente do tempo.

Exemplo 1 - Não Degenerado:

Partículas em uma caixa com uma parede fina no centro



no interior

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(x)$$

→ representa essa parede fina

↳ $g\,\delta(x - \frac{L}{2})$

$$H = \underbrace{\frac{P^2}{2m}}_{H_0} + \underbrace{g\,\delta\left(x - \frac{L}{2}\right)}_{\lambda H_1}$$

Não perturbado
$$\begin{cases} H_0 = \frac{P^2}{2m} \to H_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \\ E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad n = 1,2,3,\dots \\ \langle x|\phi_n\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \end{cases}$$

incluindo o potencial perturbativo $\lambda H_1 = g\,\delta\left(x - \frac{L}{2}\right) \Rightarrow$ p/ nossa expansão $\lambda = g$

1º ordem em energia
$$E_n = E_n^0 + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle = \int dx \, \langle \phi_n|x\rangle H_1 \langle x|\phi_n\rangle = \int dx \, \phi_n^*(x) H_1 \phi_n(x) = \underbrace{\int_0^L \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\delta\left(x-\frac{L}{2}\right)dx}$$

$$= \frac{2}{L}\sin^2\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad n = 1,2,\dots$$

$$= \frac{1}{L}\left(1 - (-1)^n\right)$$

+ geral e simplificada

logo:
$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2 + \frac{g}{L}\left(1 - (-1)^n\right) + \dots$$

Correção de Segunda Ordem em Energia:
$$E_n^{(2)} = \sum_{j\neq n} \frac{|\langle \phi_j | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_j^0}$$

$$\langle \phi_j | H_1 | \phi_n \rangle = \int_0^L dx \, \langle \phi_j|x\rangle H_1 \langle x|\phi_n\rangle = \int_0^L \frac{2}{L}\sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right)\delta\left(x-\frac{L}{2}\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx$$

$$= \frac{2}{L}\sin\left(\frac{j\pi}{2}\right)\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{j\neq n} \frac{\left(\frac{2}{L}\right)^2 \sin^2\left(j\frac{\pi}{2}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n^2 - j^2\right)} = \frac{8m}{\pi^2\hbar^2}\sum_{j\neq n}\frac{\sin^2\left(\frac{j\pi}{2}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{n^2 - j^2}$$

$$E_n = E_n^0 + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Para o estado fundamental: $(n=1)$

$$E_1^{(2)} = -\frac{8m}{\pi^2\hbar^2}\left[\frac{1}{3^2-1} + \frac{1}{5^2-1} + \frac{1}{7^2-1} + \dots\right] = -\frac{8m}{\pi^2\hbar^2}\left[\frac{1}{8} + \frac{1}{24} + \frac{1}{48} + \dots\right] = -\frac{8m}{\pi^2\hbar^2}\underbrace{\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{4j(j+1)}}_{1/4 \text{ (WA)}} = -\frac{8m}{\pi^2\hbar^2}\cdot\frac{1}{4} = -\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}$$

Então, p/ o estado fundamental

$$\boxed{E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + \frac{2}{L}g - \frac{2m}{\pi\hbar^2}g^2 + \dots}$$

Segundo Exemplo → Com degenerescência → Átomo de Hidrogênio em campo elétrico uniforme

- Efeito Stark

Direção do Campo ao longo do eixo Z → módulo do campo elétrico $\mathcal{E}$

$$V(z) = e\mathcal{E}z$$

Hamiltoniana → $H = H_0 + e\mathcal{E}z$

$e\mathcal{E}z \to \lambda H_1$

$H_0 \to$ Átomo de Hidrogênio Ideal ⟹ Autoestados $|\phi_n^a\rangle = |n\ell m\rangle$

$$H_0|n\ell m\rangle = E_n^0|n\ell m\rangle$$

p/ o primeiro estado excitado ($n=2$) do átomo de H

$n=2 \Rightarrow \ell=0$ ou $\ell=1$ $\begin{cases} \ell=0 \Rightarrow 1 \text{ estado possível} \\ \ell=1 \Rightarrow 3 \text{ estados possíveis} \end{cases}$ $\boxed{4 \text{ degenerescência}}$

em 1ª ordem $\sum_a \alpha_a \langle\phi_n^c|H_1|\phi_n^a\rangle = \alpha_c E_n^{(1)}$ $\boxed{n=2}$

$|\phi_n^a\rangle = |n\ell m\rangle \Rightarrow \underbrace{|200\rangle}_{\ell=0}\ \underbrace{|21\,{-1}\rangle\ |210\rangle\ |211\rangle}_{\ell=1}$

$h_{ca} = \langle\phi_n^c|H_1|\phi_n^a\rangle = \langle 2\ell m|H_1|2\ell'm'\rangle = \int d\vec{r}\,\langle 2\ell m|\vec{r}\rangle H_1\langle\vec{r}|2\ell'm'\rangle$; $d\vec{r} = r^2\sin\theta\,dr\,d\theta\,d\phi$

$H_1 = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta$ ← coordenadas esféricas

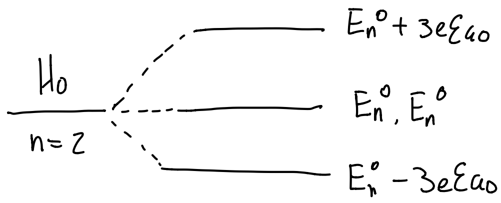
$\langle\vec{r}|200\rangle = (8\pi a_0^3)^{-1/2}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)e^{-r/2a_0}$; $\langle\vec{r}|21\,{-1}\rangle = (\pi a_0^3)\frac{r}{8a_0}\sin\theta\, e^{-i\phi}e^{-r/2a_0}$

$$H_1 = \begin{array}{cc} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{matrix} |200\rangle \\ |21\,{-1}\rangle \\ |210\rangle \\ |211\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} |200\rangle & |21\,{-1}\rangle & |210\rangle & |211\rangle \end{matrix} & \end{array} \to \det\begin{bmatrix} -E_n^{(1)} & 0 & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 \\ 0 & -E_n^{(1)} & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & -E_n^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_n^{(1)} \end{bmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \left(E_n^{(1)}\right)^4 - \left(E_n^{(1)}\right)^2 (3e\mathcal{E}a_0) = 0 \Rightarrow \boxed{E_n^{(1)} = 0,\ 0,\ +3e\mathcal{E}a_0,\ -3e\mathcal{E}a_0}$$

p/ $n=2$

$$E_n = E_n^0 + \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 3e\mathcal{E}a_0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 \end{cases}$$



Quais são os novos estados?

$$|\psi_n\rangle = \sum_a d_n |\phi_n^a\rangle + \dots \Rightarrow |\psi_n\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \to |200\rangle \\ \to |21{-1}\rangle \\ \to |210\rangle \\ \to |211\rangle \end{array}$$

Dois autovalores diferentes de zero e dois autovalores $=0$

Dois novos estados de energia diferente $E_2^0 + \Delta$, $E_2^0 - \Delta$; $\Delta = 3e\mathcal{E}a_0$

Autovetor p/ $E_2^0 + \Delta$

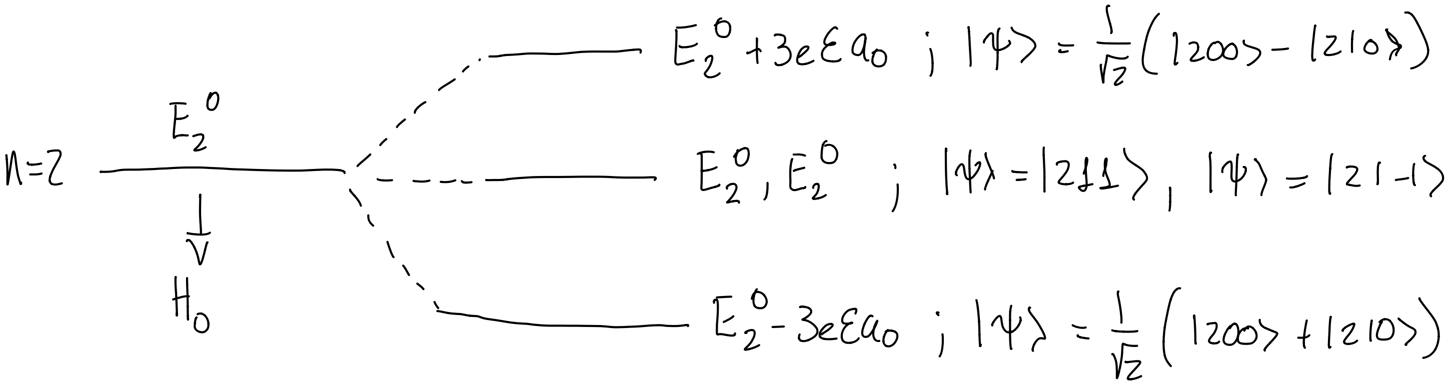
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -\Delta\alpha_3 \\ 0 \\ -\Delta\alpha_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \Delta \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} \Rightarrow \alpha_1 = -\alpha_3$$

$$|\psi\rangle = \alpha_1|200\rangle + \alpha_3|21{-1}\rangle + \alpha_3|210\rangle + \alpha_4|211\rangle = \alpha_1\left(|200\rangle - |210\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle - |210\rangle\right)$$

p/ o estado c/ energia $E_2^0 - \Delta$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = -\Delta \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} -\Delta\alpha_3 \\ 0 \\ -\Delta\alpha_1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\Delta \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix}$$

$$|\psi\rangle = \alpha_1\left(|200\rangle + |210\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|200\rangle + |210\rangle\right)$$



Princípio Variacional

Útil quando se quer estimar a energia do estado fundamental de um sistema descrito por uma hamiltoniana H.

- Consiste em "chutar" o estado fundamental do sistema e calcular a energia do estado.

<u>Teorema</u>: $|\psi\rangle$ estado qualquer, a energia associada a esse estado é sempre maior ou igual à energia do estado fundamental do sistema de interesse.

$$|\psi\rangle \to E \Rightarrow E \geq E_0 \; ; \; E_0 \Rightarrow \text{energia do estado fundamental}$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$; $\langle\psi|\psi\rangle$ aparece p/ garantir caso $|\psi\rangle$ não esteja normalizado

$\alpha_n = \langle\phi_n|\psi\rangle$

Para a hamiltoniana H, $\exists$ autovetores/autovalores $H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$. Podemos escrever $|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n'} \alpha_{n'}^* \langle\phi_{n'}|H\sum_n \alpha_n|\phi_n\rangle}{\sum_{n'} \alpha_{n'}^* \langle\phi_{n'}|\sum_n \alpha_n|\phi_n\rangle} = \frac{\sum_{n'}\sum_n \alpha_{n'}^* E_n \alpha_n \langle\phi_{n'}|\phi_n\rangle}{\sum_{n'}\sum_n \alpha_{n'}^* \alpha_n \langle\phi_{n'}|\phi_n\rangle} \; ; \; \langle\phi_{n'}|\phi_n\rangle = \delta_{nn'}$$

$$E = \frac{\sum_n |\alpha_n|^2 E_n}{\sum_n |\alpha_n|^2} \geq E_0$$ Vamos fazer $E_n = E_n + E_0 - E_0$

$$E = \frac{\sum_n |\alpha_n|^2 (E_n + E_0 - E_0)}{\sum_n |\alpha_n|^2} = \frac{\sum_n |\alpha_n|^2 E_0}{\sum_n |\alpha_n|^2} + \frac{\sum_n |\alpha_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |\alpha_n|^2} = E_0 + \underbrace{\frac{\sum_n |\alpha_n|^2 \overbrace{(E_n - E_0)}^{\geq 0}}{\sum_n |\alpha_n|^2}}_{\geq 0} \Rightarrow E = E_0 + \text{numero positivo} \Rightarrow \boxed{E \geq E_0}$$

quando $|\psi\rangle = |\phi_0\rangle \Rightarrow E = E_0$

$|\psi\rangle \neq |\phi_0\rangle \Rightarrow E > E_0$

$\Rightarrow$ Para um estado $|\psi\rangle$; $\boxed{E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0}$

<u>Método Variacional</u>:

1- Estimar um estado $|\psi\rangle$ que possa ser próximo ao estado fundamental do sistema

2- Calcular o valor esperado p/ energia desse estado E e tomar isso como estimativa p/ energia do estado fundamental.

Depende de um bom chute p/ $|\psi\rangle$

Chutar $|\psi\rangle$ razoavelmente bem $\Rightarrow$ $|\psi\rangle = |\phi_0\rangle + \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n |\phi_n\rangle$ $\quad \varepsilon$ deve ser pequeno.

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\langle\phi_0|H|\phi_0\rangle + \varepsilon^2 \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2 E_n \langle\phi_n|\phi_n\rangle}{\langle\phi_0|\phi_0\rangle + \varepsilon^2 \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2} = \frac{E_0 + \varepsilon^2 \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2 E_n}{1 + \varepsilon^2 \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2} \approx \underline{E_0 + \mathcal{O}(\varepsilon^2)}$$

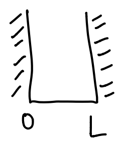
Muitas vezes é conveniente que essa estimativa para o estado $|\psi\rangle$ dependa de parâmetros livres que eu possa variar de modo a encontrar o menor valor possível para E

$$|\psi\rangle \rightsquigarrow |\psi\rangle(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \longrightarrow E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = E(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \geq 0$$

Quero encontrar os valores p/ $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ que minimizem $E(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_1} E = 0 \,, \quad \frac{\partial}{\partial\lambda_2} E = 0 \,, \dots$$

<u>Ex</u>: poço infinito

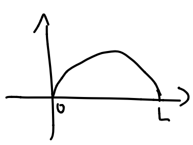


Solução exata: $E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$ $\quad \langle x|\phi_0\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$

1. Chutar $|\psi\rangle$ que lembre o estado fundamental

   1. Função de onda $\langle x|\psi\rangle = 0$ nas paredes
   2. Não oscile dentro da caixa

$$|\psi\rangle \longrightarrow \langle x|\psi\rangle = x(L-x) \quad ; \quad E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \text{ para } \langle x|\psi\rangle = x(L-x)$$



$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int_0^L dx \left[x(L-x) \right]^2 = \frac{L^5}{30}$$

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \int dx \langle\psi|x\rangle \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\langle x|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^L x(L-x)\frac{d^2}{dx^2}x(L-x)\,dx = \frac{\hbar^2}{m}\int_0^L x(L-x)\,dx = \frac{\hbar^2 L^3}{6m}$$

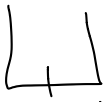
$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\hbar^2 L^3}{6m}\cdot\frac{30}{L^5} = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

Solução Exata: $E_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \underline{4{,}935 \frac{\hbar^2}{mL^2}}$

$\frac{E}{E_0} = \frac{5}{4{,}935} = 1{,}013$

<u>1,3 % maior que E_0.</u>

$\langle x|\psi\rangle = x(L-x)$



0 L

$\Rightarrow$ mudança de variável $y = x - \frac{L}{2}$

$x(L-x) = \left(y+\frac{L}{2}\right)\left(\frac{L}{2}-y\right) \Rightarrow -y^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \quad l = \frac{L}{2} \Rightarrow \boxed{l^2 - y^2}$

Novo chute: $\langle x|\psi\rangle = l^a - |y|^a$; módulo evita oscilação quando y troca de sinal

$E = \dfrac{\langle\psi'|H|\psi'\rangle}{\langle\psi'|\psi'\rangle}$ onde $\langle x|\psi\rangle = l^a - |y|^a \quad l = \frac{L}{2} \quad \int_{-l}^{l}$

$E = \left[\dfrac{(a+1)(2a+1)}{2a-1}\right]\dfrac{\hbar^2}{m^2L^2} \qquad a = 2 \Rightarrow E = 5\dfrac{\hbar^2}{mL^2}$

$\dfrac{\partial E}{\partial a} = 0 \quad \dfrac{\hbar^2}{m^2L^2}\left(\dfrac{4a^2-4a-5}{(2a-1)^2}\right) = 0 \Rightarrow a = 1{,}724$

Valor exato

$\boxed{\langle x|\psi'\rangle = l^a - |y|^a \text{ onde } a = 1{,}724} \Rightarrow E = 4{,}949\dfrac{\hbar^2}{mL^2} \qquad E_0 = 4{,}935\,\hbar^2/mL^2$

$E > E_0 \rightarrow \dfrac{E}{E_0} = 1{,}003$ E é maior que E_0 por 0,3%

Estado Fundamental Verdadeiro é $\langle x|\phi_0\rangle = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$

Chute 1 $\Rightarrow \langle x|\psi\rangle = x(x-L)$

chute 2 $\Rightarrow \langle x|\psi'\rangle = l^a - |y|^a = \left(\frac{L}{2}\right)^a - \left|x-\frac{L}{2}\right|^a \quad a = 1{,}724$

$|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n|\phi_n\rangle \quad \alpha_n = \langle\phi_n|\psi\rangle \Rightarrow$ calcular $\alpha_0 = \langle\phi_0|\psi\rangle$

1º passo normalizar os chutes $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ (A)

Adotando $L = 1 \Rightarrow$ Chute 1 $A = 5{,}47 \Rightarrow$

Chute 2 $A = 4{,}72 \Rightarrow$

$\alpha_0 = \langle\phi_0|\psi\rangle \Rightarrow$ Chute 1 $= 0{,}9979$

Chute 2 $= 0{,}99985$

Como usar o método Variacional p/ estados excitados

→ escolha do chute

1º estado excitado do sistema → hamiltoneana H $\quad H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$

$$|\psi\rangle = \text{chute} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n |\phi_n\rangle \quad ; \quad \alpha_n = \langle \phi_n|\psi\rangle$$

Faça um chute onde $|\psi\rangle$ é ortogonal ao estado fundamental $\langle \phi_0|\psi\rangle = \alpha_0 = 0$

$$|\psi\rangle = \alpha_0|\phi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n|\phi_n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}\alpha_n|\phi_n\rangle$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n'=1}^{\infty} \alpha_{n'}^* \langle \phi_{n'}|H \sum_{n=1}^{\infty}\alpha_n|\phi_n\rangle}{\sum_{n'=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} \langle \phi_{n'}|\phi_n\rangle \alpha_{n'}^*\alpha_n} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2 E_n}{\sum_{n=1}^{\infty}|\alpha_n|^2} + (E_1 - E_1)$$

$$E + E_1 - E_1 = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n|^2 (E_n + E_1 - E_1)}{\sum_{n=1}^{\infty}|\alpha_n|^2} = E_1 + \underbrace{\frac{\sum_{n=1}^{\infty}|\alpha_n|^2\overbrace{(E_n - E_1)}^{\geq 0}}{\sum_{n=1}^{\infty}|\alpha_n|^2}}_{\geq 0} \geqslant E_1$$

Se escolho um chute p/ $|\psi\rangle$ que é ortogonal a $|\phi_0\rangle$ o método variacional

$$\underline{E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_1} \quad ; \quad E_1 = \text{energia do 1º estado excitado.}$$

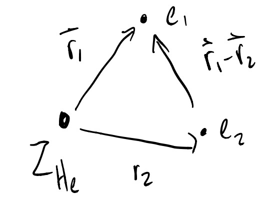
Método Variacional → não conhece $|\phi_0\rangle$; Como escolho $|\psi\rangle$ que seja ortogonal ao $|\phi_0\rangle$

Método Variacional p/ estado fundamental $\quad |\psi_0\rangle \approx$ se o chute p/ o estado fundamental for bom

↳ posso escolher $|\psi\rangle$ p/ estado excitado ortogonal ao chute do estado fundamental ; $\langle\psi_0|\psi\rangle = 0 \Rightarrow \langle\phi_0|\psi\rangle \approx 0$

Olhar paridade desse estado → Função de Onda é par ou ímpar?

Ex: Estudo fundamental do átomo de Hélio:



$$H = \frac{P_1^2}{2m} - \frac{Z_{He} e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} \Rightarrow H_{He}^{(1)}$$

$$+ \frac{P_2^2}{2m} - \frac{Z_{He} e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_2} \Rightarrow H_{He}^{(2)}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Rightarrow V_{ee}$$

$$H = H_{He^+}^{(1)} + H_{He^+}^{(2)} + V_{ee}$$

$H_{He^+} \Rightarrow$ hamiltoniana de um átomo como o átomo de hidrogênio mas com carga no núcleo Z diferente (do hélio no caso)

Método Variacional $\rightarrow$ E do estado fundamental $\rightarrow$ chute p/ autoestado fundamental

$\rightarrow$ H não depende do spin, desaparece na normalização

$$H = H_{He^+}^{(1)} + H_{He^+}^{(2)} + V_{ee} \quad ; \text{ chute: } |\psi\rangle = |nlm\rangle_1 |nlm\rangle_2 \otimes [\text{spin}]$$

$$|\psi\rangle = |nlm\rangle_1 |nlm\rangle_2 \qquad n = 1,\ l = 0,\ m = 0$$

$$|\psi\rangle = |100\rangle_1 |100\rangle_2$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\langle 100|_2 \langle 100|_1 H | 100\rangle_1 |100\rangle_2}{\langle 100|_2 \underbrace{\langle 100|_1 |100\rangle_1 |100\rangle_2}_{1}} = \langle\psi|H|\psi\rangle = \underline{\langle\psi| H_{He^+}^{(1)} |\psi\rangle + \langle\psi| H_{He^+}^{(2)} |\psi\rangle + \langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle}$$

$$E_{He^+} = \frac{Z_{He}^2}{n^2} E_1 \Rightarrow E = Z_{He^+}^2 E_1 + Z_{He^+}^2 E_1 + \langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle = \underline{-109\,eV + \langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle}$$

$E_1 = -13{,}6\,eV$ energia fundamental do átomo H com Z $\neq$

$$|\psi\rangle = |100\rangle_1 |100\rangle_2$$

$$\langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ \langle 100|\vec{r}_2\rangle \langle 100|\vec{r}_1\rangle V_{ee} \langle \vec{r}_1|100\rangle \langle \vec{r}_2|100\rangle$$

$$\langle \vec{r}|100\rangle = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_{He}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z_{He} r/a_0}$$

feita passo a passo no Griffiths

$$\langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle = \left(\frac{Z_{He}^3}{\pi a_0}\right)^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ \frac{e^{-\frac{2 Z_{He}}{a_0}(r_1 + r_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = -\frac{5}{4} Z_{He} E_1 = \underline{34\,eV}$$

$$E = -109\,eV + \langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle = -109 + 34 = \underline{-75\,eV}$$

$$\underline{E_{exp} = -78{,}975\,eV} \qquad E \geq E_0 \qquad \frac{|E|}{|E_0|} = 0{,}95 \sim 95\%$$

Qual a vantagem em relação à teoria de perturbação?

Tem como melhorar? Sim

$|\psi\rangle \to$ mudar colocando um parâmetro variável

$$\langle \vec{r}|100\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z_{He}}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z_{He} r/a_0} \qquad \boxed{Z_{He} \to Z_{eff}}$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial Z_{eff}} = 0 \qquad \boxed{\text{Importante}}$$

Mudamos $Z_{He} \to Z_{eff}$ no chute de $|\psi\rangle$

mas H (Hamiltoniana) NÃO MUDA!

$$H = \frac{P_1^2}{2m} - \frac{Z_{He}e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_1} + \frac{P_2^2}{2m} - \frac{Z_{He}e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\cdot\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

; Vamos somar e subtrair $\frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_1}$ $\frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_2}$ (NÃO MUDA H)

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_1}}_{H_{Z_{eff}}} + \frac{(Z_{eff}-Z_{He})e^2}{4\pi\epsilon_0}\cdot\frac{1}{r_1} + \underbrace{\frac{P_2^2}{2m} - \frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_2}}_{H_{Z_{eff}}} + \frac{(Z_{eff}-Z_{He})e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\cdot\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

$$H = H^{(1)}_{Z_{eff}} + H^{(2)}_{Z_{eff}} + \frac{(Z_{eff}-Z_{He})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad ; \quad |\psi\rangle = |100\rangle_1^{Z_{eff}}|100\rangle_2^{Z_{eff}}$$

$$E = Z_{eff}^2 E_1 + Z_{eff}^2 E_1 + \frac{(Z_{eff}-Z_{He})e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\left\langle\frac{1}{r_1}\right\rangle + \left\langle\frac{1}{r_2}\right\rangle\right) + \underbrace{\langle\psi|V_{ee}|\psi\rangle}_{-\frac{5}{4}Z_{eff}E_1}$$

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{100} = \frac{Z_{eff}}{a_0}$$

$Z_{He} = 2$

$$E = 2Z_{eff}^2E_1 + (Z_{eff}-Z_{He})\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\cdot 2\frac{Z_{eff}}{a_0}}_{4E_1} - \frac{5}{4}Z_{eff}E_1 = \left(2Z_{eff}^2 - 4Z_{eff}(Z_{eff}-Z_{He}) - \frac{5}{4}Z_{eff}\right)E_1 = E$$

$$\frac{\partial E}{\partial Z_{eff}} = 0 \Rightarrow Z_{eff} = 1{,}69 \longrightarrow \boxed{E = -77{,}5\,eV}$$

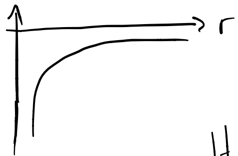
$$E_{exp} = -78{,}975\,eV \to \frac{|E|}{|E_{exp}|} \sim 98\%$$

Exemplo: Energia de Ligação do núcleo de Deutério

próton $\quad$ Neutron
0 $\quad$ 0
$Q = 0$

Força Nuclear

$$V(r) = -A e^{-r/a}$$



$A = 32\ MeV \Rightarrow 1\ MeV = 10^6 eV$

$a = 2{,}2\ fm \rightarrow 10^{-15} m = 1 fm$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - A e^{-r/a}$$

↳ massa reduzida entre p e n

1ª estimativa do estado fundamental $\rightarrow \ell = 0 \Rightarrow$ Função de Onda esfericamente simétrica
potencial cara exponencial

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \text{cara exponencial} = e^{-\alpha' r} = e^{-\alpha r/2a}$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \;;\; \langle\psi|\psi\rangle = \int d\vec{r}\, \langle\psi|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\psi\rangle = \int e^{-\alpha r/a} 4\pi r^2 dr = \frac{8\pi a^3}{\alpha^3}$$

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \int d\vec{r}\, \langle\psi|\vec{r}\rangle \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - A e^{-r/a}\right)\langle\vec{r}|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^\infty e^{-\alpha r/2a}\nabla^2 e^{-\alpha r/2a} 4\pi r^2 dr - A\int_0^\infty e^{-(\alpha+1)r/a} 4\pi r^2 dr$$

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\hbar^2\alpha^2}{8ma^2} - A\left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right)^3$$

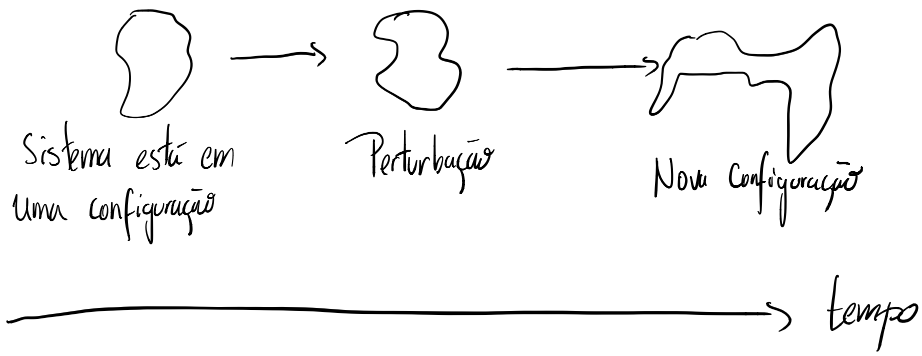
$$\frac{dE}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2\alpha}{4ma^2} - \frac{3A\alpha^2}{(\alpha+1)^4} = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{12\,A\,m\,a^2}{\hbar^2} = \underline{1{,}34}$$

$\underline{E = -2{,}14\ MeV} \Leftarrow$ Energia do Estado Fundamental do Núcleo de Deutério

$\underline{E_{exp} = -2{,}22\ MeV} \rightarrow \sim 96\%$

- teoria de perturbações independente do tempo e método variacional
  - ↳ Como resolver problema de autovalores e autoestados de H
  - ↳ Níveis de Energia

Pertubações Dependente do Tempo:



Evolução Temporal: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H|\psi\rangle$

Hamiltoneana do sistema seja dependente do tempo

$$H = H(\text{espaciais}, \text{spin}, \text{tempo}) = H_0 + \lambda H_1(t)$$

$H_1(t)$ → estímulo / perturbação externa

H_0 → Hamiltoneana do sistema não perturbado

H_0 → conhecido ; $H_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$

Conhecemos também como os autoestados de H_0 evoluem no tempo

Se $H = H_0$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\phi_n(t)\rangle = H_0|\phi_n(t)\rangle = E_n|\phi_n(t)\rangle$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\phi_n(t)\rangle = E_n|\phi_n(t)\rangle \Rightarrow \underline{|\phi_n(t)\rangle = e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}|\phi_n(t_0)\rangle}$$

Qual a probabilidade de em um instante encontrar $|\phi_n(t)\rangle$ no seu estado inicial

$$P = |\langle\phi_n(0)|\phi_n(t)\rangle|^2 = |\langle\phi_n(0)|e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}|\phi_n(0)\rangle|^2 = |e^{-\frac{iE_nt}{\hbar}}\langle\phi_n(0)|\phi_n(0)\rangle|^2 = \underline{1}.$$

Seja um estado $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$ que evolui no tempo de acordo com $H = H_0 + \lambda H_1(t)$

Queremos saber como $|\psi\rangle$ evolui no tempo

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = H|\psi\rangle \Rightarrow i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = (H_0 + \lambda H_1)|\psi\rangle$$

Expandir $|\psi\rangle$ nos autoestados de H_0 $\quad H_0|\phi_n(t)\rangle = E_n|\phi_n(t)\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n(t)\,|\phi_n(t)\rangle = |\psi(t)\rangle$$ substituindo na Eq de Schröedinger

$$i\hbar \frac{d}{dt}\left[\sum_n c_n(t)\,|\phi_n(t)\rangle\right] = \sum_n c_n(t)\left[H_0 + \lambda H_1(t)\right]|\phi_n(t)\rangle$$

$$i\hbar \sum_n \left[\left(\frac{d}{dt}c_n(t)\right)|\phi_n(t)\rangle + \cancel{c_n(t)\frac{d}{dt}|\phi_n(t)\rangle}\right] = \sum_n c_n(t)\left[\cancel{E_n} + \lambda H_1\right]|\phi_n(t)\rangle$$

$$\sum_n c_n\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\phi_n(t)\rangle = \sum_n c_n E_n |\phi_n(t)\rangle$$

$$\boxed{i\hbar \sum_n \left(\frac{d}{dt}c_n(t)\right)|\phi_n(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\,\lambda H_1\,|\phi_n(t)\rangle}$$

Fazer o produto escalar com um estado qualquer $\langle\phi_k(t)|$

$$i\hbar \sum_n \left(\frac{d}{dt}c_n(t)\right)\underbrace{\langle\phi_k(t)|\phi_n(t)\rangle}_{\delta_{kn}} = \lambda \sum_n c_n \langle\phi_k(t)|H_1|\phi_n(t)\rangle$$

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt}c_k(t) = \lambda \sum_n c_n(t)\,\langle\phi_k(t)|H_1|\phi_n(t)\rangle}$$

Se $\lambda \to 0$ $\quad i\hbar \frac{d}{dt}c_k(t) = 0 \Rightarrow c_k = \text{constante}$

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)}(t) + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots$$ expansão em potências de λ.

$$i\hbar \frac{d}{dt}\left[c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)}(t) + \dots\right] = \sum_n \left(\lambda c_n^{(0)} + \lambda^2 c_k^{(1)}(t) + \lambda^3 c_k^{(2)}(t)\right)\langle\phi_k(t)|H_1|\phi_n(t)\rangle$$

Comparando os termos de mesma potência em λ:

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt}c_k^{(0)} = 0 \Rightarrow c_k^{(0)} = \text{constante}}$$ (relacionadas às condições iniciais)

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)} = \sum_n \langle \phi_k(t) | H_1 | \phi_n(t) \rangle C_n^{(0)}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(2)} = \sum_n \langle \phi_k(t) | H_1 | \phi_n(t) \rangle C_n^{(1)}$$

$$\vdots$$

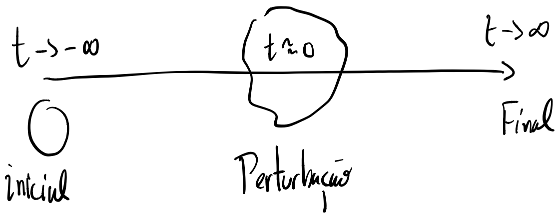
Caso particular: Imagine que no instante inicial o sistema esteja em um nível de energia bem definido.

$|\psi(t = \text{inicial})\rangle = |\phi_i\rangle$ autoestado de H_0

$\Rightarrow$ Todas as constantes de ordem zero são iguais a zero a menos da constante

$C_K^{(0)}$ com $K = i$ $\Leftrightarrow$ $C_k^{(0)}$ com $K \neq i = 0$

instante inicial como sendo $t = -\infty$



$$\boxed{C_k^{(0)} = \delta_{ki}}$$

1º ordem $\Rightarrow$ $i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)} = \sum_n \langle \phi_k(t) | H_1 | \phi_n(t) \rangle C_n^{(0)} = \langle \phi_k(t) | H_1 | \phi_n(t) \rangle_{n=i}$

$\Rightarrow$ $\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)} = \langle \phi_k(t) | H_1 | \phi_i(t) \rangle}$ $\qquad |\phi(t)\rangle = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} |\phi(t_0)\rangle$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)} = \langle \phi_k(t_0) | e^{i\frac{E_k t}{\hbar}} H_1 e^{-i/\hbar E_i t} | \phi_i(t_0) \rangle$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)} = e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_i)t} \langle \phi_k(t_0) | H_1 | \phi_i(t_0) \rangle$$

Supondo um caso onde posso fatorar $H_1 = \hat{H}_1 f(t)$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k^{(1)} = f(t)\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_i)t} \langle \phi_k | H_1 | \phi_i \rangle$$

$$\boxed{C_k^{(1)} = \frac{\langle \phi_k | \tilde{H}_1 | \phi_i \rangle}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} f(t')\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_i)t'}\, dt'}$$

Qual a probabilidade de encontrar o sistema no K-esimo estado de energia em um instante de tempo t sabendo que no instante inicial o sistema estava no i-esimo estado de energia?

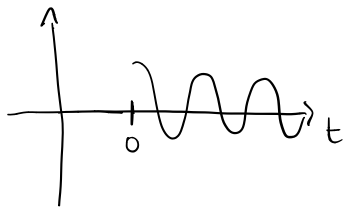
$$t = t_0 \to -\infty \qquad |\psi\rangle = |\phi_i\rangle$$

tempo qualquer $P_k = |C_k(t)|^2 = |C_k^{(0)} + \lambda C_k^{(1)}|^2$

$$P_K = |\lambda C_k^{(1)}|^2 = \frac{\lambda^2 |\langle \phi_K | \tilde{H}_1 | \phi_i \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{t} e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_i)t'} f(t')\, dt' \right|^2$$

<u>Perturbação Harmônica:</u> se inicia em $t=0$

$$\lambda H_1(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t<0 \\ 2\tilde{H}_1 \cos(\omega t) & \text{se } t \geq 0 \end{cases}$$



Antes de $t=0$ o sistema estava no autoestado i. Qual a probabilidade de encontrar o sistema no autoestado k para $t>0$

$$\lambda_1 \hat{\tilde{H}}_1 = 2\tilde{H}_1 \cos(\omega t) \longrightarrow f(t) = 2\cos(\omega t)$$

$$P_{i\to k}(t) = |C_k(t)|^2 = \frac{|\langle \phi_k(t_0) | \tilde{H}_1 | \phi_i(t_0) \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i(\omega_k - \omega_i)t'} \cdot 2\cos(\omega t')\, dt' \right|^2 \qquad \boxed{\omega = \frac{E}{\hbar}}$$

$$\cos\theta = \frac{1}{2}\left(e^{i\theta} + e^{-i\theta}\right) \Rightarrow 2\cos\omega t = e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}$$

$$P_{i\to k}(t) = \frac{|\langle \phi_k | \tilde{H}_1 | \phi_i \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i(\omega_k - \omega_i)t'} \left(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}\right) dt' \right|^2$$

$$\int_0^t \ldots = \int_0^t e^{i((\omega_k - \omega_i) + \omega)t'}\, dt' + \int_0^t e^{i[(\omega_k - \omega_i) - \omega]}\, dt' = \frac{e^{i[(\omega_k - \omega_i) + \omega]t} - 1}{[(\omega_k - \omega_i) + \omega]\, i} + \frac{e^{i[(\omega_k - \omega_i) - \omega]t} - 1}{i\,[(\omega_k - \omega_i) - \omega]}$$

$$\Delta_+ = (\omega_k - \omega_i) + \omega \qquad \Delta_- = (\omega_k - \omega_i) - \omega \quad ; \quad \int_0^t \dots = \frac{e^{i\Delta_+ t} - 1}{i\Delta_+} + \frac{e^{i\Delta_- t} - 1}{i\Delta_-} \quad ; \quad \underline{e^{i\theta} - 1 = 2i\, e^{i\theta/2} \sin\theta/2}$$

$$\int_0^t \dots = \frac{2 e^{i\Delta_+ t/2} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right)}{\Delta_+} + \frac{2 e^{i\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right)} \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right)}{\Delta_-}$$

cara parecida com

$$\left|\int_0^t\right|^2 = \frac{4 . \sin^2\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right)}{\Delta_+^2} + \frac{4}{\Delta_-^2} \sin^2\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) + \text{termo } \frac{1}{\Delta_+\Delta_-} \sin\left(\frac{\Delta_+ t}{2}\right) \sin\left(\frac{\Delta_- t}{2}\right) \left(\cos \Delta_+\Delta_-\right)$$

Vamos olhar a situação quando ou Δ_+ ou Δ_- é próximo de zero

$$\Delta_+ = (\omega_k - \omega_i) + \omega \qquad \omega \sim |\omega_k - \omega_i|$$
$$\Delta_- = (\omega_k - \omega_i) - \omega$$

Se $\omega_k > \omega_i \Rightarrow E_k > E_i \Rightarrow \Delta_- \sim 0 \quad \Delta_+ \sim 2\omega$

Se $\omega_k < \omega_i \Rightarrow E_k < E_i \Rightarrow \Delta_- \sim 2\omega \quad \Delta_+ \sim 0$

Absorção de um fóton

$$\left|\int\right|^2 = \frac{()}{\Delta_+^2} + \frac{()}{\Delta_-^2} + \frac{()}{\Delta_+\Delta_-} \quad ; \qquad \text{Se } E_k > E_i \Rightarrow \left|\int_0^t\right|^2 \sim \frac{()}{\Delta_-^2}$$

$$\text{Se } E_k < E_i \Rightarrow \left|\int_0^t\right|^2 \sim \frac{()}{\Delta_+^2}$$

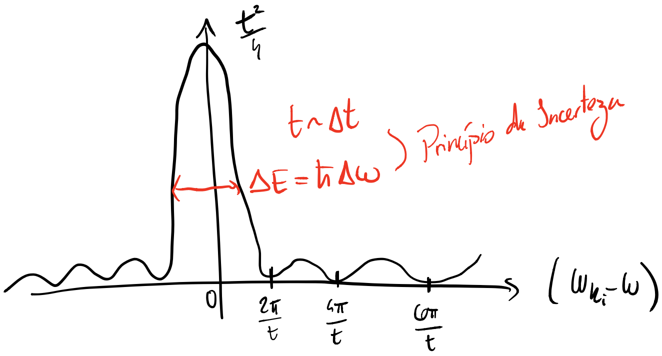
Emissão de um fóton

$$\omega \sim |\omega_k - \omega_i| = \frac{1}{\hbar}(E_k - E_i) \Rightarrow \underbrace{|\hbar\omega \simeq E_k - E_i|}_{\text{Energia do Fóton}}$$

Vamos olhar o caso onde $E_k > E_i$; $P_{k\to i}$ é dominada pelo termo $\frac{1}{\Delta_-^2}$

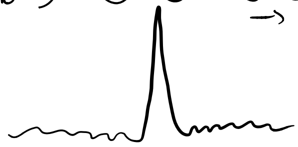
$$= \frac{|\langle\phi_k|\hat{H}_1|\phi_i\rangle|^2}{\hbar^2} \left|\int_0^t\right|^2 = \boxed{\frac{4}{\hbar^2} |\langle\phi_k|\hat{H}_1|\phi_i\rangle|^2 \frac{\sin^2[((\omega_k - \omega_i) - \omega) t/2]}{((\omega_k - \omega_i) - \omega)^2} = P_{i\to k}}$$

Para um instante de tempo qualquer vamos fazer um gráfico da probabilidade em função da diferença de frequências $(\omega_k - \omega_i) - \omega$



Se t é pequeno

Se t é grande



$$t \to \infty \longrightarrow \delta\left((\omega_k - \omega_i) - \omega\right)$$

Delta de Dirac

O que acontece em tempos muito grandes $t \to \infty$

$$\lim_{x\to\infty} \frac{\sin^2(ax)}{a^2 x} = \frac{\pi}{2}\delta(a) \Rightarrow \delta(a) = \frac{2}{\pi}\lim_{x\to\infty}\frac{\sin^2(ax)}{a^2 x}$$

$$P_{i\to k} = \frac{4}{\hbar^2}\left|\langle\phi_k|\tilde{H}_1|\phi_i\rangle\right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}[(\omega_k-\omega_i)\pm\omega]t\right)}{[(\omega_k-\omega_i)\pm\omega]^2\, t/2}\, t/2$$

$t \to \infty$;

$$P_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar^2} t \left|\langle\phi_k|\tilde{H}_1|\phi_i\rangle\right|^2 \delta\left((\omega_k-\omega_i)\pm\omega\right) \quad p/\ t\to\infty$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x) \qquad (\omega_k-\omega_i)\pm\omega = \frac{1}{\hbar}\left((E_k-E_i)\pm\hbar\omega\right)$$

$$\delta\left((\omega_k-\omega_i)\pm\omega\right) = \hbar\,\delta\left((E_k-E_i)\pm\hbar\omega\right)$$

$$P_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\phi_k|\tilde{H}_1|\phi_i\rangle\right|^2 t\, \delta\left((E_i-E_k)\pm\hbar\omega\right) \quad p/\ t\to\infty$$

taxa de transição / taxa de probabilidade $\quad W_{i\to k},\ \Gamma_{i\to k} = \frac{d}{dt}P_{i\to k}$

$$\boxed{W_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\phi_k|\tilde{H}_1|\phi_i\rangle\right|^2 \delta\left((E_k-E_i)\pm\hbar\omega\right)}$$

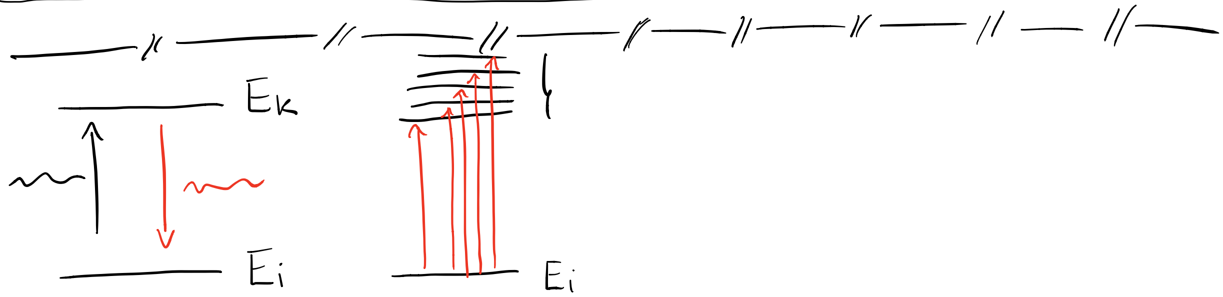
↳ Regra de Ouro de Fermi (n=1)

Tempos muito curtos $t \to 0$ tempo muito próximo ao início da perturbação

$$\sin^2\theta \sim \theta^2 \qquad \sin^2\left[\frac{1}{2}\left((\omega_k-\omega_i)\pm\omega\right)t\right] \sim \left(\frac{1}{2}\left[(\omega_k-\omega_i)\pm\omega\right]t\right)^2$$

$$P_{i,k} = \frac{4}{\hbar^2}|\langle\phi_k|\hat{H}_1|\phi_i\rangle|^2 \frac{1}{4}\left([\omega_k-\omega_i]\pm\omega\right)^2 t^2 \frac{1}{[(\omega_k-\omega_i)\pm\omega]^2} = \frac{t^2}{\hbar^2}|\langle\phi_k|\hat{H}_1|\phi_i\rangle|^2$$

$$\boxed{\omega_{i\to k} = \frac{d}{dt}P_{i,k} = \frac{2}{\hbar^2}|\langle\phi_k|\hat{H}_1|\phi_i\rangle|^2\, t \quad \text{para tempo muito curto}}$$



Vamos considerar uma região de energia entre E_k e $E_k + dE_k$ onde existem vários estados possíveis

\# de estados possíveis dN_k = densidade × dE_k

$$dN_k = g(E_k)\, dE_k$$

dE_k → intervalo de energia

$g(E_k)$ → densidade de estados

dN_k → # de estados entre E_k e $E_k + dE_k$

→ estados contínuos de energia

$$\overline{P}_{i\to k} = \sum_{\substack{\text{estado}\\ \text{naquela região}}} P_{i\to k} = \int_{E_k-\Delta}^{E_k+\Delta} P_{i\to k}\, g(E_k')\, dE_k'$$

barra → simboliza a região onde encontra-se o estado k

$$\overline{P}_{i\to k} = \int_{E_k-\Delta}^{E_k+\Delta} \frac{4}{\hbar^2}|\langle\phi_k|\hat{H}_1|\phi_i\rangle|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}((\omega_k-\omega_i)-\omega)t\right)}{((\omega_k-\omega_i)-\omega^2)^2\left(\frac{t}{2}\right)^2}\left(\frac{t}{2}\right)^2 g(E_k')\, dE_k'$$

Definir $\beta = \left[(\omega_k - \omega_i) - \omega \right] \frac{t}{2} \Rightarrow \hbar\beta = \left((E_k - E_i) - \hbar\omega \right) t/2$

$\hookrightarrow \frac{2\hbar}{t} d\beta = dE_k'$

$$\overline{P}_{i\to k} = \int_{E_k-\Delta}^{E_k+\Delta} \frac{t^2}{\hbar^2} |\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_i \rangle|^2 \frac{\sin^2\beta}{\beta^2} g(E_k') \, dE_k'$$

$$\overline{P}_{i\to k} = \int_{-\delta}^{+\delta} \frac{2}{\hbar} t \, |\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_i \rangle|^2 g(E_k) \frac{\sin^2\beta}{\beta^2} d\beta$$; Duas aproximações importantes

1 -> O intervalo de integração é pequeno o suficiente p/ tanto a densidade de estados quanto o elemento de matriz variem pouco no intervalo.

$$\overline{P}_{i\to k} = \frac{2}{\hbar} t \, |\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_i \rangle|^2 g(E_k) \int_{-\delta}^{\delta} \frac{\sin^2\beta}{\beta^2} d\beta$$

2 -> $\frac{1}{\beta^2}$ cai muito rápido com β mudar os limites de integração de $-\delta \to +\delta$ para $-\infty \to \infty$ vou estar superestimando a integral mas espero estar errando pouco

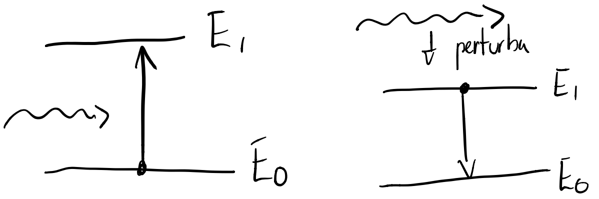
$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\beta}{\beta^2} d\beta = \pi$$

$$\overline{P}_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar} g(E_k) |\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_i \rangle|^2 t$$

$$\Rightarrow \boxed{\overline{W}_{i\to k} = \frac{d}{dt} \overline{P}_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar} g(E_k) |\langle \phi_k | \hat{H}_1 | \phi_i \rangle|^2}$$

Regra de Ouro de Fermi (nº 2)

Emissão e absorção estimulada de radiação eletromagnética:



Hamiltoneana de uma partícula (massa e carga) na presença de um campo eletromagnético.

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + qV \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{A} \text{ potencial vetor} \\ V \Rightarrow \text{potencial escalar} \end{array} \right.$$

1. Dedução da Hamiltoneana H

1 - Força de Lorentz $\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v}\times\vec{B}$

$\Downarrow$

Lagrangeana $\Rightarrow$ EQ de Euler-Lagrange $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial v_x}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$

$\Downarrow$ Hamiltoneana

$\Downarrow$ $L = \frac{1}{2}mv^2 - qV + q\vec{v}\cdot\vec{A}$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A} \quad ; \quad \vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}$$

Como obter H? Através da transformação de Legendre

$$H = \vec{v}\cdot\vec{p} - L \qquad P_x = \frac{\partial L}{\partial v_x} = mv_x + qA_x \Rightarrow \vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A} \Rightarrow \vec{v} = \frac{1}{m}(\vec{p} - q\vec{A})$$

$$= \vec{v}(m\vec{v} + q\vec{A}) - \frac{1}{2}mv^2 + qV - q\vec{v}\cdot\vec{A} = mv^2 + q\vec{v}\cdot\vec{A} - \frac{1}{2}mv^2 + qV - q\vec{v}\cdot\vec{A} = \frac{1}{2}mv^2 + qV$$

$$\boxed{H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + qV} \Leftarrow \text{partícula em campo eletromagnético.}$$

$$H = \frac{p^2 + q^2A^2 - q(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p})}{2m} + qV$$

$\vec{p}$ e $\hat{A}$ comutam? Ondas E.M os vetores $\vec{E}$ e $\vec{B}$ são perpendiculares à direção de propagação da onda.

Ex: se a onda se propaga na direção z o vetor $\vec{A}$ vai estar no plano xy e ele vai depender somente da coordenada z onda $= f(kz - \omega t)$

$$H = \frac{p^2}{2m} - q\frac{\vec{p}\cdot\hat{A}}{m} + q^2A^2 + qV = H_0 + \lambda H_1(t)$$

→ Campo Eletromagnético fraco.

$$\lambda H_1(t) = -\frac{q\,\vec{p}\cdot\vec{A}}{m} + \frac{q^2A^2}{2m} + qV \xrightarrow[\substack{\text{limite } |A| \ll 1 \\ |A|^2 \ll |A|}]{} \boxed{\lambda H_1(t) = -\frac{q}{m}\vec{p}\cdot\vec{A} + qV}$$

Escolho $\hat{A}$ e V p/ onda E.M

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$$

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

onda E.M $\vec{k}$ frequência ω $\quad \frac{\omega}{k} = c \quad \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|} = \frac{\omega}{k} = c$

potênciais $f(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)$

$$\left.\begin{aligned}\vec{A} &= 2A_0\hat{e}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)\\ V &= 0\end{aligned}\right\} \text{Funciona}$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} = -2A_0\omega\hat{e}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A} = -2kA_0(\hat{e}\times\hat{k})\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)$$

$$\lambda H_1 = -\frac{q}{m}\vec{p}\cdot\hat{A} \Rightarrow \text{potêncial de perturbação EM}$$

$$\vec{A} = 2A_0\hat{e}\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t) = A_0\hat{e}\left[\underbrace{e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}}_{\text{Absorção de quantum de energia}} + \underbrace{e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}}_{\text{emissão de quantum de energia}}\right]$$

$$\lambda H_1 = -\frac{q}{m} A_0 \vec{p}\cdot\hat{e}\left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\omega t}\right]$$

$$\lambda H_1 = \tilde{H}_1 f(t)$$

Somente absorção de energia: $\tilde{H}_1 = -\frac{q}{m} A_0 \vec{p}\cdot\hat{e}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

Regra de Ouro de Fermi $\quad W_{i\to j} \quad j$ for um estado discreto

$$W_{i\to j} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \phi_j | \tilde{H}_1 | \phi_i \rangle\right|^2 \delta\left((E_j - E_i) - \hbar\omega\right)$$

$$W_{ij} = \frac{2\pi q^2 A_0}{\hbar m^2} \left|\langle \phi_j | \vec{p}\cdot\hat{e}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | \phi_i \rangle\right|^2 \delta()$$

Não é fácil de calcular. Pegamos a exponencial e expandimos em uma série de potências

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} + \dots$$

no limite de $\vec{k}\cdot\vec{r} \ll 1$ (Aproximação de dipolo) $\quad e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sim 1$

$$W_{ij} = \frac{2\pi q^2 A_0^2}{\hbar m^2} \left|\langle \phi_j | \vec{p}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle\right|^2 \delta() \quad \text{na aproximação de dipolo}$$

p/ calcular o elemento de matriz $\langle \,|\vec{p}\cdot\hat{e}|\, \rangle$ vamos mostrar a seguinte relação:

$$\vec{p} = \frac{im}{\hbar}[H_0, \vec{r}]$$

$$\frac{im}{\hbar}[H_0,\vec{r}] = \frac{im}{\hbar}\left[\frac{P^2}{2m} + V_r(r), \vec{r}\right] = \frac{im}{\hbar}\left[\frac{P^2}{2m}\right] = \frac{i}{2\hbar}\Big(\vec{p}\,\underbrace{[\vec{p},\vec{r}]}_{-i\hbar} + [\vec{p},\vec{r}]\vec{p}\Big)$$

$$= \frac{i}{2\hbar}\left[\vec{p}(-i\hbar) + (-i\hbar)\vec{p}\right] = \vec{p}$$

Então

$$\langle \phi_j | \vec{p}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | \frac{im}{\hbar} (H_0 \vec{r} - \vec{r} H_0) \hat{e} | \phi_i \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle \phi_j | \overbrace{H_0}^{E_j} \vec{r}\cdot\hat{e} - \vec{r}\hat{e} \overbrace{H_0}^{E_i} | \phi_i \rangle$$

$$= \frac{im}{\hbar} (E_j - E_i) \langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle = im\omega \langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle$$

Lembrando que $E_j - E_i = \hbar\omega$

$$W_{i\to j} = \frac{2\pi q^2 \overbrace{A_0^2 \omega^2}^{E_0^2/4}}{\hbar} |\langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle|^2 \delta()$$

$$\boxed{W_{i\to j} = \frac{\pi q^2 E_0^2}{2\hbar} |\langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle|^2 \delta()}$$

Regras de Transição

Vamos dizer que o campo elétrico esteja na direção do eixo z $\hat{e} = \hat{k}$

$$\vec{r}\cdot\hat{e} = \hat{r}\cdot\hat{k} = z = r\cos\theta = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10}(\theta) \qquad Y_{lm}(\theta,\phi)$$

$$\langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | r\cos\theta | \phi_i \rangle = \int \langle \phi_j | \vec{r} \rangle\, r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10}(\theta) \langle \vec{r} | \phi_i \rangle\, d\vec{r}$$

$$= \text{cte} \int_0^\infty r^2 dr\, f(r) \int \sin\theta\, d\theta\, d\phi\, Y^*_{l_j m_j}(\theta,\phi)\, Y_{10}(\theta)\, Y_{l_i m_i}(\theta,\phi)$$

$\langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle \neq 0$ se $l_j = l_i \pm 1$, $m_j = m_i$ $\Rightarrow$ caso $\vec{E}$ esteja polarizado no eixo z

Se o campo elétrico estiver no eixo x ou y

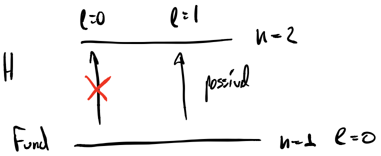
$\langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle \Rightarrow \langle \phi_j | x | \phi_i \rangle$ ou $\langle \phi_j | y | \phi_i \rangle \to Y_{l1}$ ou Y_{l-1}

$\langle \phi_j | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle \neq 0$ se $l_j = l_i \pm 1$, $m_j = m_i \pm 1$ se a polarização for transversal $\vec{E}$ ou no eixo x ou no eixo y

As transições possíveis de $i \to j$ devem satisfazer

$$\boxed{\begin{array}{ll} l_j = l_i \pm 1 & \text{Regra de Seleção} \\ m_j = m_i \pm \Delta & \text{onde } \Delta = 0 \text{ ou } 1 \end{array}}$$

Ex: átomo de H



Emissão espontânea:

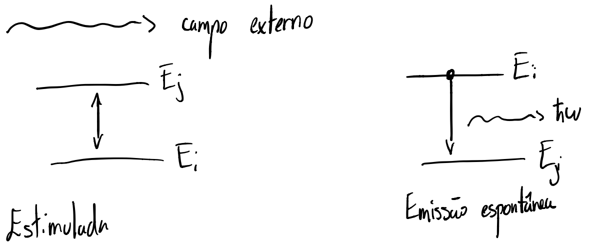
onda eletromagnética: $u = \frac{\varepsilon_0}{2} E_0^2$

$$W_{i\to f} = \frac{\pi u}{\varepsilon_0 \hbar} q^2 \left| \langle \phi_f | \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle \right|^2 \delta\left((E_f - E_i) \pm \hbar\omega \right) \Leftarrow \text{Regra de Ouro de Fermi n}^{\circ}1$$

Griffths $\to \rho(\omega) \to$ densidade de frequências p/ EM

$$R_{a\to b} = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} |p|^2 \rho(\omega_0) \; ; \; |p|^2 = \left| \langle \phi_j | q \vec{r}\cdot\hat{e} | \phi_i \rangle \right|^2 \qquad u = \rho(\omega) d\omega$$

Emissão Espontânea $\to$ coeficientes de Einstein

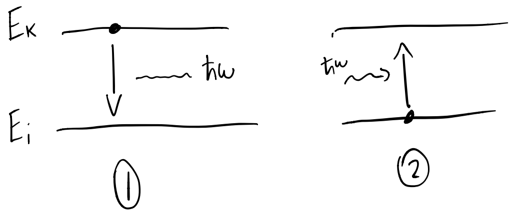


De onde vem a perturbação p/ ter emissão espontânea?

$H = H_0 + \lambda H_1(t)$ sem perturbação $H_1 = 0$ $\quad H = H_0$

Coeficientes de Einstein

- Amostra com N_i átomos no estado E_i e N_k átomos no estado de energia E_k, $E_k > E_i$
- Esses átomos estão imersos em um campo eletromagnético com densidade de energia dependente de ω, dado por $\rho(\omega)$
- Dois processos acontecendo



1 $\to$ Emissão de radiação $\nearrow$ estimulada $\searrow$ espontânea

Variação do nº de átomos do estado k

$$dN_{k\to i} = -N_k \left[\underbrace{A}_{\text{emissão espontânea}} + \underbrace{B_{k\to i}\,\rho(\omega)}_{\text{emissão estimulada}} \right] \; ;$$

A, B $\to$ coeficientes de Einstein

(2) Absorção de radiação

$$dN_{i\to k} = N_i B_{i\to k}\rho(\omega)$$

Equilíbrio $dN_{i\to k} + dN_{k\to i} = 0$

$$-AN_k - B_{k\to i}\rho(\omega)N_k + B_{i\to k}\rho(\omega)N_i = 0$$

p/ estar em equilíbrio eu preciso que a densidade de fótons seja tal que:

$$\rho(\omega) = \frac{A}{\frac{N_i}{N_k}B_{i\to k} - B_{k\to i}}$$

Se essa amostra estiver em uma temperatura T bem definida o nº de átomos em cada estado segue uma distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{e^{-E_i/k_BT}}{e^{-E_k/k_BT}} = e^{\hbar\omega/k_BT}$$

$$\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{A}{e^{\hbar\omega/k_BT}B_{i\to k} - B_{k\to i}} = \frac{A}{B}\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$$

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\cdot\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$$

$\hookrightarrow$ $B_{i\to k} = B_{k\to i} = B$

$$\boxed{A = \frac{\omega^3\hbar}{\pi^2c^3}B}$$

Quem é B?

$$W_{i\to k} = \frac{\pi q^2 u}{\varepsilon_0\hbar}\left|\langle\phi_k|\vec{r}\cdot\hat{e}|\phi_i\rangle\right|^2\delta((E_k-E_i)\pm\hbar\omega)$$

$u \to \rho(\omega)d\omega$

Taxa total de transição p/ esse campo $\to$ somar sobre todas as frequências

$$R = \sum_\omega W_{i\to k} = \int\frac{\pi q^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\left|\langle\phi_k|\vec{r}\cdot\hat{e}|\phi_i\rangle\right|^2\rho(\omega')d\omega'\delta((\omega_k-\omega_i)\pm\omega)$$

$$R = \frac{\pi q^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\left|\langle\phi_k|\vec{r}\cdot\hat{e}|\phi_i\rangle\right|^2\rho(\omega) \quad ; \ \omega = \omega_k - \omega_i$$

$$\langle R \rangle = \frac{1}{3} R = \frac{1}{3} \frac{\pi q^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} |\langle \phi_k | \vec{r} \cdot \hat{e} | \phi_i \rangle|^2 \rho(\omega)$$

$$dN_{k \to i} = -N_k \left[A + B_{k \to i}\, \rho(\omega) \right]$$

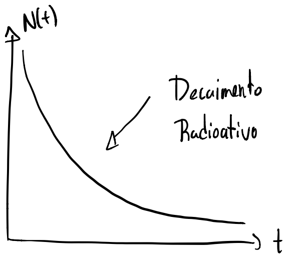
$$\boxed{B = \frac{1}{3} \frac{\pi q^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} |\langle \phi_k | \vec{r} \cdot \hat{e} | \phi_i \rangle|^2}$$

<u>Vida média de um estado excitado de um átomo</u>

uma amostra de N átomos em um estado excitado

$$dN = -A N dt$$

$$\frac{dN}{dt} = -AN \Rightarrow \frac{dN}{N} = -A\,dt \Rightarrow \ln\left(\frac{N(t)}{N(0)}\right) = -At \Rightarrow \underline{N(t) = N(0)\, e^{-At}}$$



$$N(t) = N(0)\, e^{-t/\tau} \qquad \tau = \frac{1}{A}$$

$\tau \Rightarrow$ unidade de tempo = vida média

Vida média e Meia Vida

$\boxed{\text{Vida média } \tau = 1/A}$; quando $t = \tau \Rightarrow N(t) = N(0)\, e^{-\tau/\tau} = N(0)\, e^{-1}$

o nº de átomos na amostra terá reduzido de $\frac{1}{e} \approx \frac{1}{3}$

$\boxed{\text{Meia Vida}}$ -> o tempo necessário p/ reduzir a amostra pela metade

$$N(t_{1/2}) = \frac{N(0)}{2} = N(0)\, e^{-t_{1/2}/\tau} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \tau \ln(2)}$$