Considere-se agora a perturbação dependente do tempo:

$$\hat{H}_1(t) = 2\hat{V}\cos(\omega t),$$ em que ω é a frequência da excitação.

Temos, então:

$$\gamma_{1f}(t) = -\frac{i}{\hbar}\langle f|\hat{V}|i\rangle \int_{t_0}^{t} du \left[e^{i(\omega-\omega_{if})(u-t_0)} + e^{-i(\omega+\omega_{if})(u-t_0)} \right]$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\langle f|\hat{V}|i\rangle \left\{ 2\, e^{i\frac{(\omega-\omega_{if})T}{2}} \cdot \frac{\sin\left[\frac{(\omega-\omega_{if})T}{2}\right]}{} + 2\, e^{-i\frac{(\omega+\omega_{if})T}{2}} \cdot \frac{\sin\left[\frac{(\omega+\omega_{if})T}{2}\right]}{\omega+\omega_{if}} \right\}$$

Pelo que $\Gamma_{i\to f} = \lim_{T\to\infty} |\gamma_{1f}(t)|^2$

$$= \frac{1}{\hbar^2}|\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 \cdot \lim_{T\to\infty} \left\{ \frac{\sin\left[\frac{(\omega-\omega_{if})T}{2}\right]}{\frac{(\omega-\omega_{if})^2T^2}{4}} \right.$$

$$+ 2\cos(\omega T)\cdot \frac{\sin\left(\frac{\omega+\omega_{if}}{2}T\right)\sin\left(\frac{\omega-\omega_{if}}{2}T\right)T}{\frac{(\omega+\omega_{if})T}{2}\cdot\frac{(\omega-\omega_{if})T}{2}}$$

$$+ \frac{\sin^2\left[\frac{(\omega+\omega_{if})T}{2}\right]}{\frac{(\omega+\omega_{if})^2 T^2}{4}} T \Bigg\}$$

O primeiro e terceiro termo tendem, respectivamente para, quando $T \to \infty$:

$$2\pi\,\delta(\omega-\omega_{if}) \quad \text{e} \quad 2\pi\,\delta(\omega+\omega_{if})$$

mas o segundo descresce muito depressa (um dos elementos do produto tende para T, mas o outro tende para zero com T^{-1}, e oscila rapidamente em torno desse valor), logo:

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{V}|i\rangle\right|^2 \Big\{ \delta(\hbar\omega-(E_i-E_f)) + \delta(\hbar\omega-(E_f-E_i)) \Big\}$$

Para $\omega > 0$, como supomos, o primeiro termo descreve emissão, $E_i > E_f$, o segundo absorção, $E_f > E_i$. Estes processos são, note-se, estimulados pela perturbação.

Interação de um átomo com uma onda eletromagnética

Considere-se um átomo de H sob a ação de um campo elétrico AC:

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}_0 \hat{e}_z \cos(\omega t) \quad , \quad \omega = \frac{2\pi}{T_0}$$

sem perda de generalidade, dado que o átomo tem simetria esférica

período da radiação

O Hamiltoniano de interação é dado por

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu}_{el} \cdot \vec{E}, \quad \text{onde } \vec{\mu}_{el} = q\hat{\vec{r}}$$

é o dipolo elétrico do átomo ($q = -e$). Assim, temos

$$\hat{H}_1(t) = -q\mathcal{E}_0 \hat{z} \cos(\omega t) = e\mathcal{E}_0 \hat{z} \cos(\omega t)$$

Este problema tem exatamente a forma estudada antes, com:

$$\hat{V} = \frac{e\mathcal{E}_0}{2}\hat{z}, \text{ ou seja}$$

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{e^2\mathcal{E}_0^2}{4} |\langle f|\hat{z}|i\rangle|^2 \times$$

$$\left\{ \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{if}) + \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{fi}) \right\}$$

Considere-se agora o seguinte exemplo

$$|i\rangle = \overset{n\ \ell\ m_\ell}{|1\,0\,0\rangle}$$

$$|f\rangle = \begin{cases} |2\,0\,0\rangle \\ |2\,1\,0\rangle \\ |2\,1\,\pm 1\rangle \end{cases}$$

Como vimos atrás, dado que $[\hat{z}, \hat{L}_z] = 0$, temos que $\langle n'\ell'm'|\hat{z}|n\ell m\rangle$ é apenas ñ nulo quando $m' - m = 0$, ou seja, temos apenas que considerar os estados finais

$$|f\rangle = \begin{cases} |2\,0\,0\rangle \\ |2\,1\,0\rangle \end{cases}$$

Agora

$$\langle n'\ell'm|\overset{r\cos\theta}{\overset{\shortparallel}{\hat{z}}}|n\ell m\rangle$$

$$= \int_0^\infty dr\, r^3 R^*_{n'\ell'}(r) R_{n\ell}(r) \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, Y^*_{\ell' m}(\theta,\varphi) \cos\theta\, Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr\, r^3 R^*_{n'\ell}(r) R_{n\ell}(r) \int d\Omega\, Y^*_{\ell' m}(\theta,\varphi) Y_{10}(\theta,\varphi) Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

dado que $Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

O integral que aparece abaixo é do tipo:

$$\int d\Omega \, Y^*_{LM}(\theta,\varphi)\, Y_{\ell_1 m_1}(\theta,\varphi)\, Y_{\ell_2 m_2}(\theta,\varphi).$$

O cálculo deste integral requer conceitos avançados ligados às rep. de grupo de rotações (ver o livro do Gottfried, cap. 7) mas podemos apresentar um argumento heurístico que serve os nossos propósitos.

Em primeiro lugar, note-se que:

$$Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r})\, Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} C^{\ell_1 \ell_2}_{m_1 m_2}(L,M)\, Y_{LM}(\hat{r})$$

($\hat{r} \to$ é o versor $\hat{e}_r$ e é uma forma condensada de descrever os ângulos θ e φ).

Isto deriva do facto da base dos harmónicos esféricos ser uma base completa para as funções definidas na superfície da esfera (funções de θ e φ).

Logo:

$$\int d\Omega \, Y^*_{LM}(\theta,\varphi)\, Y_{\ell_1 m_1}(\theta,\varphi)\, Y_{\ell_2 m_2}(\theta,\varphi) = C^{\ell_1 \ell_2}_{m_1 m_2}(L,M)$$

Por outro lado, para dois versores $\hat{r}'$ e $\hat{r}$,

$Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}')\, Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r})$ é uma função própria de $\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1z}, \hat{L}_2^2, \hat{L}_{2z}$ que pode ser escrita na base do momento angular total como

$$Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}')\, Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r}) = \sum_{L'=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \langle L'\, m_1+m_2, \ell_1\, \ell_2 \,|\, \ell_1 m_1\, \ell_2 m_2 \rangle \cdot \underbrace{\langle \hat{r}', \hat{r} \,|\, L'\, m_1+m_2, \ell_1\, \ell_2 \rangle}_{= \Phi^{\ell_1 \ell_2}_{L' m_1+m_2}(\hat{r}', \hat{r})}$$

O que acontece agora se $\hat{r}' = \hat{r}$? Podemos pensar também na função de onda como sendo de duas partículas de igual massa. Nesse caso, o seu momento angular é:

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{L}}_{CM} + \hat{\vec{L}}_{rCM}$$

em que
$$\hat{\vec{L}}_{CM} = \tfrac{1}{2}(\hat{\vec{r}} + \hat{\vec{r}}') \times (\hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}}')$$
$$\hat{\vec{L}}_{rCM} = \frac{1}{2}(\hat{\vec{r}} - \hat{\vec{r}}') \times (\hat{\vec{p}} - \hat{\vec{p}}')$$

Uma função de onda ao momento angular total tem pois que ser escrita como a soma dos momentos angulares $\vec{L}_{CM}$ e $\vec{L}_{rCM}$

Mas, quando $\vec{r} = \vec{r}'$ (na rep posição)
$\hat{L}_{rCM}$ dá zero apl à função de onda

$$\left[\hat{L}^2 \Phi^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2}(\hat{r}', \hat{r})\right]_{\vec{r}'=\vec{r}}$$

$$= \hat{L}^2_{CM} \Phi^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2}(\hat{r}, \hat{r}) = \hbar L'(L'+1) \Phi^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2}(\hat{r}, \hat{r})$$

Mas isso implica que $\Phi^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2}(\hat{r}, \hat{r}) = \alpha^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2} Y_{L' m_1+m_2}(\hat{r})$

ou seja

$$Y_{l_1 m_1}(\hat{r}) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}) = \sum_{L'=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \langle L' m_1+m_2, l_1 l_2 | l_1 m_1 l_2 m_2 \rangle \cdot \alpha^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2} Y_{L' m_1+m_2}(\hat{r})$$

e obtemos $C^{l_1 l_2}_{m_1 m_2}(L, m_1+m_2) = \langle L\, m_1+m_2\, l_1 l_2 | l_1 m_1 l_2 m_2 \rangle \cdot \alpha^{l_1 l_2}_{L' m_1+m_2}$

com $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$

Portanto, como no nosso caso:

$$\ell_2 = \ell = 0$$
$$m_2 = m = 0$$
$$\ell_1 = 1$$
$$L = \ell'$$
$$M = m$$

temos que. $|1-0| \leq L \leq 1+0$

$$L = 1$$

ou seja $\ell' = 1$

e o único estado final possível é

$|2\,1\,0\rangle$.

O integral angular a calcular é:

$$\int d\Omega \; Y_{10}^{*}(\theta,\varphi)\, Y_{10}(\theta,\varphi)\, \underset{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}{\underset{\shortparallel}{Y_{00}(\theta,\varphi)}}$$

$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, pelo que substituindo na página 108, última equação, temos:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{\infty} dr\, r^3 R_{21}^{*}(r) R_{10}(r)$$

Para considerar o processo de emissão,
como $E_f > E_i$, tomamos o
segundo termo na fórmula final
de 107

$$\Gamma_{2p \to 1s} = \frac{\pi e^2 \mathcal{E}_0^2}{2\hbar} \times \frac{1}{3} \times$$

$$\left| \int_0^\infty dr\, r^3 R_{10}^*(r) R_{21}(r) \right|^2$$

$$\cdot\, \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{fi})$$

Mas, $R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_B^3}} e^{-r/a_B}$

$$R_{21}^*(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

(ver página 63)

ou seja $\int_0^\infty dr\, r^3 R_{21}^*(r) R_{10}(r)$

$$= \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a_B^4} \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dr\, r^4 e^{-\frac{3r}{2a_B}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot a_B \int_0^\infty du\, u^4 e^{-\frac{3u}{2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{2}{3}\right)^5 a_B \underbrace{\int_0^\infty du\, u^4 e^{-u}}_{\Gamma(5) = 4!}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^5 a_B \cdot 4!$$ O módulo quadrado desta quantidade é:

$$\frac{1}{6} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{10} a_B^2 (24)^2$$

$$= 96 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{10} a_B^2$$, pelo que temos

$$\Gamma_{2p \to 1s} = \left(\frac{\pi e^2 \mathcal{E}_0^2}{6\hbar}\right) \times \left(96 \left(\frac{2}{3}\right)^{10} \cdot a_B^2\right) \times \delta(\hbar\omega - (E_2 - E_1))$$

$$= \frac{16\pi e^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar} \left(\frac{2}{3}\right)^{10} a_B^2\, \delta(\hbar\omega - (E_2 - E_1))$$

Temos ainda que integrar sobre as frequências possíveis do fotão emitido

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{L_x} n_x \hat{e}_x + \frac{2\pi}{L_y} n_y \hat{e}_y + \frac{2\pi}{L_z} n_z \hat{e}_z$$

Com $\omega^2 = c^2 k^2$

Pelo que $\displaystyle\sum_k = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk\, k^2 \int d\Omega$$

a emissão é isotrópica

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 c^3} \int_0^\infty d\omega\, \omega^2$$

$$= \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega\, \omega^2$$

Mas $u = \dfrac{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2}{2} + \dfrac{\mu_0 B_0^2}{2}$ do electromagnetismo

com $B_0 = \dfrac{\mathcal{E}_0}{c}$ para uma onda plana, pelo que

$u = \varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2 = \dfrac{\hbar\omega}{V}$, ou seja $\mathcal{E}_0^2 = \dfrac{\hbar\omega}{V\varepsilon_0}$

único fotão em volume V

Logo, temos:

$$= \frac{16 e^2 \pi}{\varepsilon_0 2\pi^2 c^3} \left(\frac{2}{3}\right)^{10} a_B^2 \frac{\hbar}{\hbar^2} \int_0^\infty d\omega\, \omega^3 \delta\left(\omega - \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}\right)$$

$\Leftrightarrow$

$$\Gamma^{total}_{2p\to 1s} = \frac{8 e^2}{\varepsilon_0 \pi \hbar^4 c^3} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{10} a_B^2 (E_2 - E_1)^3$$

↳ o inverso dá o tempo de vida do estado 2p !!

Falta multiplicar por 2 para tomar em conta as 2 pol. possíveis do fotão

Nota: Este cálculo é semi-clássico, consideramos a quantização da radiação na medida em que integramos sobre ω com a medida adequada $\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3 c^3} \int_0^\infty d\omega\, \omega^2 \int d\Omega$$

e considerando que $\varepsilon \mathcal{E}_0^2 = \frac{\hbar\omega}{V}$ (1 fotão por unidade de volume)