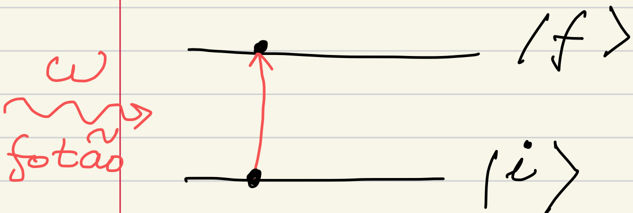
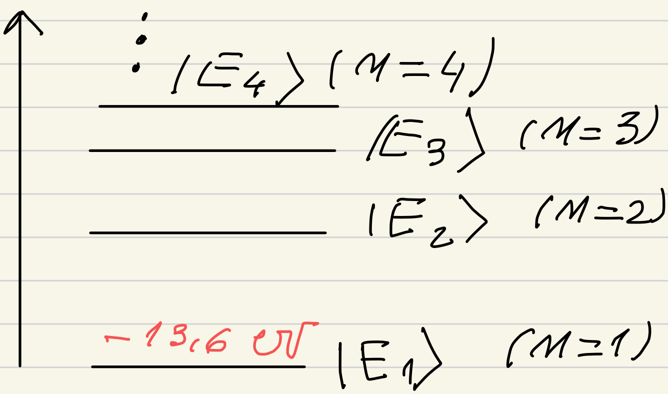
ÁTOMOS E ENERGIA

Dois níveis atômicos

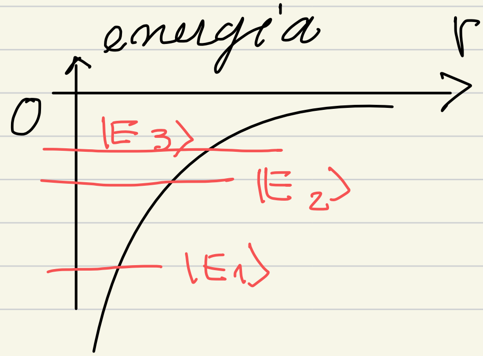


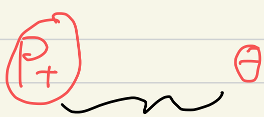
A transição ocorre , se

$$E_{|f\rangle} - E_{|i\rangle} = \hbar\omega$$



$$E_{|n\rangle} = \frac{-13,6\ eV}{n^2}$$





$$V_C = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

EVOLUÇÃO TEMPORAL

Uma onda monocromática tem uma frequência angular ω bem definida.

O campo eléctrico tem forma sinusoidal.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$$

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

$$\vec{E} = \vec{E}_0' \cdot \mathrm{Re}\left(e^{-i\omega t}\right)$$

$$E = \hbar\omega \Rightarrow e^{-i\omega t} = e^{-iEt/\hbar}.$$

Um estado de energia bem definida varia no tempo do mesmo modo que o campo eléctrico de um fotão.

$$\boxed{|E_n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |E_n(0)\rangle}$$

Para esta dependência temporal

$$\langle E_n(t) | E_n(t) \rangle =$$

$$\langle E_n(0) | \underbrace{e^{iE_n t/\hbar} \cdot e^{-iE_n t/\hbar}}_{1} | E_n(0) \rangle$$

$$= \langle E_n(0) | E_n(0) \rangle = 1$$

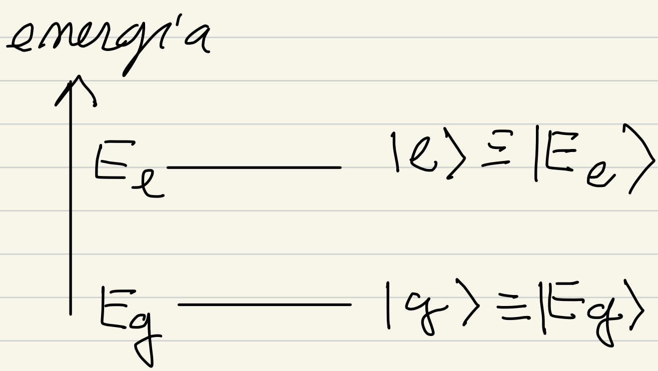
Os estados com dependência temporal

$$e^{-i\omega t} = e^{-iEt/\hbar}$$

designam-se por <u>ESTADOS ESTACIONÁRIOS</u>

—— // ——

MODELO SIMPLIFICADO DE UM ÁTOMO: SISTEMA DE DOIS NÍVEIS



A dependência temporal do $|g\rangle$ e do $|e\rangle$

$$|g(t)\rangle = e^{-iE_g t/\hbar} |g(0)\rangle$$

$$|e(t)\rangle = e^{-iE_e t/\hbar} |e(0)\rangle$$

O átomo pode encontrar-se numa sobreposição de $|g\rangle$ e $|e\rangle$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|g\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|e\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_g t/\hbar} |g\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_e t/\hbar} |e\rangle$$

$$=$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_g t/\hbar} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}|g\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(E_e - E_g)t/\hbar} |e\rangle \right]$$

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|g\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i(E_e - E_g)t/\hbar} |e\rangle$$

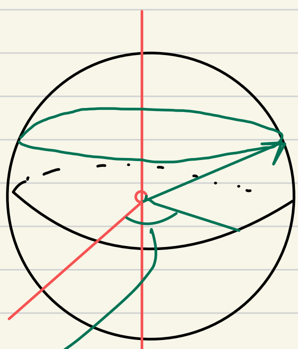
$$\frac{E_e - E_g}{\hbar} = \omega$$

$$\underbrace{|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|g\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\omega t}|e\rangle}_{\text{caso particular}}$$

geral: $|\psi(t)\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|g\rangle +$

$$+ \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi} e^{-i\omega t}|e\rangle =$$

$$= \cos\frac{\theta}{2}|g\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i(\phi_0 - \omega t)}|e\rangle$$



$$\phi(t) = \phi_0 - \omega t$$

O HAMILTONEANO

$$|\psi\rangle = a|g\rangle + b|e\rangle$$

$$= a\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + b\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$$

$$P_g = |a_g|^2 = |\langle g|\psi\rangle|^2 = \langle g|\psi\rangle \cdot \langle\psi|g\rangle$$

$$P_e = |a_e|^2 = |\langle e|\psi\rangle|^2 = \langle e|\psi\rangle\langle\psi|e\rangle$$

$$\langle\psi|E|\psi\rangle = P_g E_g + P_e E_e =$$

$$\langle g|\psi\rangle\langle\psi|g\rangle \cdot E_g + \langle e|\psi\rangle\langle\psi|e\rangle \cdot E_e$$

$$= \langle\psi|g\rangle\langle g|\psi\rangle E_g + \langle\psi|e\rangle\langle e|\psi\rangle E_e$$

$$= \langle\psi|\left[\underbrace{E_g|g\rangle\langle g| + E_e|e\rangle\langle e|}\right]|\psi\rangle$$

operador: actua num ket originado outro ket.

$$\boxed{\hat{H} = E_g |g\rangle\langle g| + E_e |e\rangle\langle e|}$$

Operador HAMILTONEANO também pode ser representado matricialmente

$$\hat{H} = E_g \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1, 0) + E_e \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0, 1)$$

$$= E_g \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + E_e \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix}$$

Só tem entradas não nulas na diagonal, diz-se que o operador $\hat{H}$ está diagonalizado.

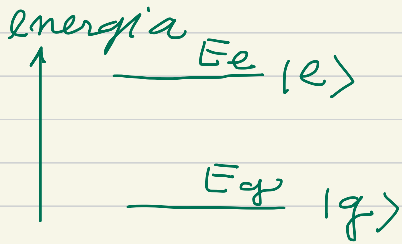
$$\hat{H} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_g \\ 0 \end{pmatrix} = E_g \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

ESTADOS E VALORES PRÓPRIOS

(a) $H = E_g |g\rangle\langle g| + E_e |e\rangle\langle e|$

ou

(b) $H = \begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix}$



(a) é uma representação de H em termos de todos os estados do espaço vectorial

(b) é uma representação de H em termos de matrizes.

$$H|g\rangle = \left[E_g |g\rangle\langle g| + E_e |e\rangle\langle e|\right]|g\rangle$$

$$\langle g|g\rangle = \langle e|e\rangle = 1 \; ; \; \langle e|g\rangle = \langle g|e\rangle = 0$$

$$H|g\rangle = E_g|g\rangle$$
$$H|e\rangle = E_e|e\rangle$$

operador × estado = número × estado

Temos uma equação aos valores próprios

Importância: se o operador representa uma quantidade física, então os possíveis de uma medição dessa quantidade física são os valores próprios

No caso anterior para o operador H há dois valores próprios possíveis que são $\underline{E_g}$ e $\underline{E_e}$.

Se usarmos uma representação matricial

$$H = \begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix}$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix}}_{\text{Já está diagonalizado}} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \to$ vetor próprio e

$\lambda \to$ valor possível para uma medição da energia.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} E_g & 0 \\ 0 & E_e \end{pmatrix}}_{\text{Matriz}} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}}_{V_g} = \begin{pmatrix} E_g \\ 0 \end{pmatrix} = \underbrace{E_g}_{\text{valor próprio}} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}}_{V_g}$$

$$|\psi\rangle = a\underbrace{|g\rangle + b|e\rangle}_{\text{estados próprios de } H}$$

$$H|\psi\rangle = ?$$

$$[E_g|g\rangle\langle g| + E_e|e\rangle\langle e|]\overbrace{[a|g\rangle + b|e\rangle]}^{|\psi\rangle} =$$

$$= E_g a|g\rangle + E_b \cdot b|e\rangle$$

$$\neq \lambda|\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ não é estado próprio de H.

EQ. DE SCHRÖDINGER

$$|\psi(0)\rangle = a|g\rangle + b|e\rangle$$

$$\boxed{|\psi(t)\rangle} = a e^{-iE_g t/\hbar}|g\rangle + b e^{-iE_e t/\hbar}|e\rangle$$

$$\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = a\left(\frac{-iE_g}{\hbar}\right)e^{-iE_g t/\hbar}|g\rangle + b\left(\frac{-iE_e}{\hbar}\right)e^{-iE_e t/\hbar}|e\rangle$$

$\Leftrightarrow$

$$i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = a e^{-iE_g t/\hbar}\underline{E_g|g\rangle} + b e^{-iE_e t/\hbar}\underline{E_e|e\rangle}$$

1

2

① $H|g\rangle = E_g|g\rangle$ e ② $H|e\rangle = E_e|e\rangle$

$$+i\hbar \frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = a e^{-iE_g t/\hbar} H|g\rangle + b e^{-iE_e t/\hbar} H|e\rangle$$

$$= H\Big[\underbrace{a e^{-iE_g t/\hbar}|g\rangle + b e^{-iE_e t/\hbar}|e\rangle}_{|\psi(t)\rangle}\Big]$$

Em conclusão temos que:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = H|\psi(t)\rangle}$$

Eq. de Schrödinger dependente do tempo

Nota sobre o operador de evolução temporal:

$$|g(t)\rangle = e^{-iE_g t/\hbar}|g(0)\rangle \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \quad |g(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{iE_g t}{\hbar}\right)^n |g(0)\rangle$$

$$|g(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{-it}{\hbar}\right)^n E_g^n |g(0)\rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{-it}{\hbar}\right)^n \cdot E_g^{n-1} \underbrace{H|g(0)\rangle}_{E_g|g(0)\rangle}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{-it}{\hbar}\right)^n H^n |g(0)\rangle$$

$$= \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{-itH}{\hbar}\right)^n}_{e^{-itH/\hbar}} |g(0)\rangle$$

$$= \underbrace{e^{-itH/\hbar}}_{U(t)} |g(0)\rangle$$

$U(t) \rightarrow$ OPERADOR DE EVOLUÇÃO TEMPORAL.

$$\boxed{\hat{U}(t) = e^{-iHt/\hbar}}$$

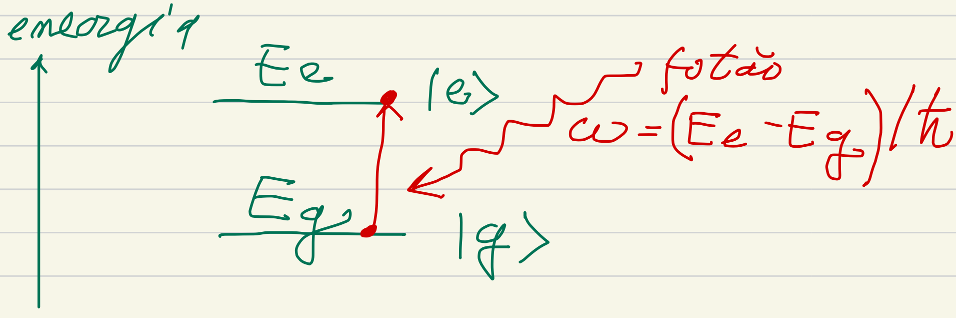
tendo em certo estado $|\varphi(0)\rangle$

o valor de $|\varphi(t)\rangle$:

$$\boxed{|\varphi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\varphi(0)\rangle}$$

INTERACÇÕES:

átomo a dois níveis:



$$H_0 = E_g |g\rangle\langle g| + E_e |e\rangle\langle e|$$

$$H_0 |g\rangle = E_g |g\rangle \; ; \; H_0 |e\rangle = E_e |e\rangle$$

$$V = \gamma |e\rangle\langle g| + \gamma^* |g\rangle\langle e|$$

$$V|g\rangle = \left[\gamma |e\rangle\langle g| + \gamma^* |g\rangle\langle e|\right] |g\rangle$$

1 0

$$= \gamma |e\rangle$$

$H = H_0 + V \rightarrow$ descreve transições entre níveis de energia.

H_0 ↓ níveis de energia do átomo

Em termos de matriz o H tem a forma:

$$H = \begin{array}{cc} & \begin{array}{cc} |g\rangle & |e\rangle \end{array} \\ & \begin{pmatrix} E_g & \gamma^* \\ \gamma & E_e \end{pmatrix} \begin{array}{c} |g\rangle \\ |e\rangle \end{array} \end{array}$$

$H = H^\dagger \rightarrow$ é hermítico

matriz hermítica tem valores próprios reais $\rightarrow$ são os valores possíveis da medidas das grandezas associadas a H.

EVOLUÇÃO DE UM ESTADO DEVIDO a $\underline{\underline{V}}$

$$V = \begin{bmatrix} 0 & \gamma^* \\ \gamma & 0 \end{bmatrix} \underset{\gamma = \text{real}}{=} \begin{bmatrix} 0 & \gamma \\ \gamma & 0 \end{bmatrix} = \gamma \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \gamma \sigma_x$$

Propriedade das matrizes de Pauli

$$\sigma_j, \; j = x, y, z \longrightarrow \sigma_j^2 = \mathbb{1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

O operador evolução é $U(t)$ e é dado por

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar}$$

$$U_V(t) = e^{-iVt/\hbar} = e^{-i\gamma\sigma_x t/\hbar}$$

Como interpretar a exponencial de uma matriz:

$$e^{x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^{n}$$

$$e^{M} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} M^{n}$$

É uma matriz.

Para $U_V = e^{-i\gamma\sigma_x t/\hbar} =$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-i\gamma t}{\hbar}\right)^{n} \sigma_x^{\,n}$$

$n=0$, $\sigma_x^{0} = \mathbb{1}$

$n=1$, σ_x

$n=2$, $\sigma_x\sigma_x = \mathbb{1}$

$n=3$, $\underbrace{\sigma_x\sigma_x}_{\mathbb{1}}\sigma_x = \sigma_x$

$n=4$, $\sigma_x\sigma_x\sigma_x\sigma_x = \mathbb{1}$

$n=5$, $\underbrace{\sigma_x\sigma_x}_{\mathbb{1}}\underbrace{\sigma_x\sigma_x}_{\mathbb{1}}\sigma_x = \sigma_x$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{-i\gamma t}{\hbar}\right)^n \sigma_x^n$$

$$= \sum_{0,2,4,6,\ldots} \frac{1}{n!}\left(\frac{-i\gamma t}{\hbar}\right)^n \cdot \mathbb{1}$$

$$+ \sum_{1,3,5,\ldots} \frac{1}{n!}\left(\frac{-i\gamma t}{\hbar}\right) \sigma_x =$$

$$= \mathbb{1} \underbrace{\sum_{n\,par} \frac{1}{n!}\left(\frac{-i\gamma t}{\hbar}\right)^n}_{\cos\left(\frac{\gamma}{\hbar}.t\right)} +$$

$$+ \sigma_x \underbrace{\sum_{n\,impar} \frac{1}{n!}\left(\frac{-i\gamma t}{\hbar}\right)^n}_{i\sin\left(\frac{\gamma}{\hbar}.t\right)}$$

$i^0 = 1,\ i^1 = i,\ i^2 = -1,\ i^3 = -i,\ i^4 = 1.$

$$U_V(t) = \mathbb{1}\cos\left(\frac{\gamma}{\hbar}.t\right) - \sigma_x i\sin\left(\frac{\gamma}{\hbar}.t\right)$$

—— // ——

$$U_V(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\cos\left(\frac{\gamma}{\hbar}.t\right) + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}.\sin\left(\frac{\gamma t}{\hbar}\right)$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\gamma t/\hbar) & -i\sin(\gamma t/\hbar) \\ -i\sin(\gamma t/\hbar) & \cos(\gamma t/\hbar) \end{pmatrix}$$

EFEITO DO OPERADOR U_V NO ESTADO $\underbrace{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}}$

estado fundamental.

argumento das funções trigonométrica:

$$\underbrace{\frac{\gamma}{\hbar}}_{s^{-1}} \cdot t = \text{adimensional}$$

$$\frac{\gamma}{\hbar} = \omega$$

$$U_V(t) = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & -i\sin(\omega t) \\ -i\sin(\omega t) & \cos(\omega t) \end{pmatrix}$$

$$|\psi(t)\rangle = U_V(t)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ -i\sin(\omega t) \end{pmatrix}$$

$$= \cos(\omega t)\,|g\rangle - i\sin(\omega t)\,|e\rangle$$

Se $t = 0$: $|\psi(t)\rangle = |g\rangle$

Se $t = \frac{\pi}{2\omega}$: $|\psi(t)\rangle = -i\,|e\rangle$

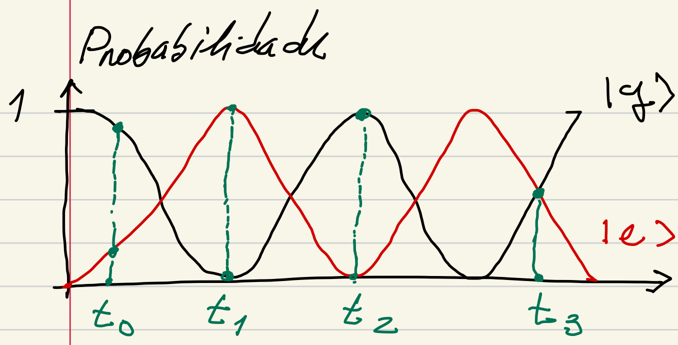
$$= e^{i\pi}|e\rangle \rightarrow |e\rangle$$

fase global

Se $t = \frac{\pi}{4\omega}$: $|\psi(t)\rangle = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right)|g\rangle - i\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)|e\rangle$

Gato de Schrödinger atómica.

$$\boxed{= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|g\rangle - i|e\rangle\right)}$$



Oscilações de Rabi.