Tarea 6: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

April 3, 2022

Problema 1

Obtener las componentes del elemento de matriz dipolar eléctrico $\vec{\wp}_{1s2p} = e\vec{r}_{1s2p}$ entre los estados $1s$ y $2p$ en hidrógeno atómico. ¿Cuál es la vida media del estado $2p$ en hidrógeno?

No nos dicen el valor de m en el estado $2p$, por lo que probaremos con los tres valores posibles $m_l = 0, \pm 1$. Encontraremos que el vector $\vec{r}_{1s2p}$ cambia según el valor de m_l, pero su norma cuadrada (que es lo único que será importante para obtener la vida media) es la misma.

Empezamos calculando $\vec{r}_{1s2p}$ para $m_l = 0$, lo calculamos siguiendo su definición:

$$\vec{r}_{1s2p} = \int u_{1s}^* \vec{r} u_{2p} \, d^3\vec{r}$$

$$= \int Y_{00}^*(\theta,\phi) R_{1s}^*(r) \, \vec{r} \, Y_{10}(\theta,\phi) R_{2p}(r) \, d^3\vec{r}$$

Sustituimos las expresiones de las funciones y del diferencial

$$= \int \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}} \, \vec{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \, \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \, r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi$$

Sustituimos $Z = 1$ y sacamos todas las constantes

$$= \sqrt{\frac{3}{96\pi^2}} \frac{1}{a_0^4} \int e^{-r/a_0} \, \vec{r} \, \cos\theta \, e^{-r/2a_0} r^3 \sin\theta \, dr d\theta d\phi$$

$$= \sqrt{\frac{3}{96}} \frac{1}{\pi a_0^4} \int e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta \, \vec{r} \, dr d\theta d\phi$$

Sustituimos ahora $\vec{r}$ por su expresión en coordenadas cartesianas $\vec{r} = r\sin\theta\cos\phi\hat{x} + r\sin\theta\sin\phi\hat{y} + r\cos\theta\hat{z}$, con lo que llegamos a:

$$\vec{r}_{1s2p} = \sqrt{\frac{3}{96}} \frac{1}{\pi a_0^4} \int e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta \, (r\sin\theta\cos\phi\hat{x} + r\sin\theta\sin\phi\hat{y} + r\cos\theta\hat{z}) \, dr d\theta d\phi$$

$$= \sqrt{\frac{3}{96}} \frac{1}{\pi a_0^4} \left[\int \hat{x} e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \sin\theta \cos\phi \; + \hat{y} e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \sin\theta \sin\phi \; + \hat{z} e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \cos\theta \, dr d\theta d\phi \right]$$

Esto nos da lugar a tres integrales que podemos resolver por separado, en las direcciones $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$. Resolvermos a contiuación cada una por separado:

x: La integral que tenemos que resolver es:

$$\int e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \sin\theta \cos\phi \, dr d\theta d\phi = \int e^{-3r/2a_0} r^4 \cos\theta \sin^2\theta \cos\phi \, dr d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty e^{-3r/2a_0} r^4 \, dr \, \int_0^{2\pi} \cos\theta \sin^2\theta d\theta \, \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi$$

La integral respecto a ϕ es claramente 0 porque se integra sobre un periodo completo del coseno. Por lo tanto, esta componente es 0.

y: La integral que tenemos que resolver es:

$$\int e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \sin\theta \sin\phi \; drd\theta d\phi = \int e^{-3r/2a_0} r^4 \cos\theta \sin^2\theta \sin\phi \; drd\theta d\phi$$
$$= \int_0^\infty e^{-3r/2a_0} r^4 dr \int_0^\pi \cos\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin\phi d\phi$$

Nuevamente, la integral respecto a ϕ es claramente 0 porque se integra sobre un periodo completo del seno. Por lo tanto, esta componente es 0.

z: La integral que tenemos que resolver es:

$$\int e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \cos\theta drd\theta d\phi = \int e^{-3r/2a_0} r^4 \cos^2\theta \sin\theta drd\theta d\phi$$
$$= \int_0^\infty e^{-3r/2a_0} r^4 dr \; \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \; \int_0^{2\pi} d\phi$$

La integral respecto a ϕ es trivialmente igual a 2π, mientras que la integral respecto a θ se resuelve simplemente y es igual a $\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta = -\frac{\cos^3\theta}{3}\Big|_0^\pi = -\left(\frac{-1}{3} - \frac{1}{3}\right) = \frac{2}{3}$.

Por último la integral respecto a r se resuelve sencillamente haciendo un cambio de variable $w = \frac{3r}{2a_0} \;\; \Rightarrow \; dw = \frac{3}{2a_0}dr$

$$\int_0^\infty e^{-3r/2a_0} r^4 dr = \int_0^\infty e^{-w} \left(\frac{2a_0 w}{3}\right)^4 \left(\frac{2a_0}{3}\right) dw$$
$$= \frac{2^5 a_0^5}{3^5} \int_0^\infty e^{-w} w^4 dw$$

Esta integral resultante es simplemente la función Gamma $\Gamma(s) = \int_0^\infty w^{s-1} e^{-w} dw$ evaluada en 5, lo cual es igual a 4!, por lo que la integral radial es igual a $\frac{2^5 a_0^5}{3^5} 4! = \frac{2^8 a_0^5}{3^4}$. Y la integral tridimenisional es igual a $\frac{2^8 a_0^5}{3^4} \frac{2}{3}(2\pi) = \frac{2^{10} a_0^5 \pi}{3^5}$

Por lo tanto, la integral completa es igual a:

$$\begin{aligned}
\vec{r}_{1s2p} &= \sqrt{\frac{3}{96}} \frac{1}{\pi a_0^4} \left[\int \hat{x} e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \sin\theta \cos\phi \; + \hat{y} e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \sin\theta \sin\phi \; + \hat{z} e^{-3r/2a_0} r^3 \cos\theta \sin\theta r \cos\theta \; drd\theta d\phi \right] \\
&= \sqrt{\frac{3}{96}} \frac{1}{\pi a_0^4} \left[0\hat{x} + 0\hat{y} + \frac{2^{10} a_0^5 \pi}{3^5} \hat{z} \right] \\
&= \sqrt{\frac{3}{96}} \frac{2^{10} a_0}{3^5} \hat{z} \\
&= \frac{128\sqrt{2} a_0}{243} \hat{z}
\end{aligned}$$

Por lo tanto, la norma cuadrada de esta cantidad, que es lo que realmente necesitaremos es:

$$|\vec{r}_{1s2p}|^2 = \frac{(128)^2 \times 2a_0^2}{243^2} = \frac{32768 a_0^2}{59049}$$

Ahora calcularemos este valor para las otras proyecciones $m_l = \pm 1$ para ver que es el mismo resultado. Podemos calcular ambas a la vez usando que $Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}$ y $Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$, por lo que se pueden escribir a la vez como $Y_{1,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$

$$
\begin{aligned}
\vec{r}_{1s2p} &= \int u_{1s}^* \vec{r} u_{2p} d^3\vec{r} \\
&= \int Y_{00}^*(\theta,\phi) R_{1s}^*(r) \vec{r} Y_{1,\pm 1}(\theta,\phi) R_{2p}(r)\ d^3\vec{r} \\
&\text{Sustituimos las expresiones de las funciones de onda (con Z=1) y del diferencial} \\
&= \int \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-r/a_0}\ \vec{r}\ \left(\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} r^2 \sin\theta\ dr d\theta d\phi \\
&= \mp \frac{1}{8\pi a_0^4} \int e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} \vec{r} dr d\theta d\phi \\
&= \mp \frac{1}{8\pi a_0^4} \int e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} \vec{r} dr d\theta d\phi \\
&= \mp \frac{1}{8\pi a_0^4} \int e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} \left(r\sin\theta\cos\phi\hat{x} + r\sin\theta\sin\phi\hat{y} + r\cos\theta\hat{z}\right) dr d\theta d\phi
\end{aligned}
$$

Esta integral tiene tres componentes distintas, que calculamos por separado:

- x : Para esta componente la integral queda como:

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} r \sin\theta\cos\phi\ dr d\theta d\phi \\
&= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-3r/2a_0} r^4 \sin^3\theta e^{\pm i\phi} \cos\phi\ dr d\theta d\phi
\end{aligned}
$$

  La parte radial es la misma integral que habíamos calculado para el componente z del cálculo cuando $m_l = 0$ y sabemos que su resultado es $\frac{2^8 a_0^5}{3^4}$. La parte polar es $\int_0^\pi \sin^3\theta d\theta$, que se puede revisar (realicé la integral con Mathematica) que tiene por resultado $\frac{4}{3}$. La parte azimutal es $\int_0^{2\pi} e^{\pm i\phi}\cos\phi d\phi$, hacerla en Mathematica da como resultado π (sin importar el signo $\pm$). Por lo tanto, el resultado es:

$$
= \frac{2^8 a_0^5}{3^4} \frac{4}{3}\pi = \frac{2^{10} a_0^5 \pi}{3^5}
$$

- y: Para esta componente la integral queda ahora como:

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} r \sin\theta\sin\phi\ dr d\theta d\phi \\
&= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-3r/2a_0} r^4 \sin^3\theta e^{\pm i\phi} \sin\phi\ dr d\theta d\phi
\end{aligned}
$$

  La parte radial y polar es la misma que para la componente x, mientras que la parte azimutal es ahora $\int_0^{2\pi} e^{\pm i\phi}\sin\phi d\phi$, que tiene como resultado (hice la integral en Mathematica) $i\pi$. Por lo tanto, esta componente es:

$$
\frac{2^8 a_0^5}{3^4} \frac{4}{3}(i\pi) = \frac{2^{10} a_0^5 \pi i}{3^5}
$$

z: Para esta componente la integral queda como:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} r\cos\theta \; dr d\theta d\phi$$
$$= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-3r/2a_0} r^4 \sin^2\theta \cos\theta e^{\pm i\phi} \; dr d\theta d\phi$$

La parte azimutal de esta integral es $\int_0^{2\pi} e^{\pm i\phi} d\phi$, lo cual claramente da como resultado 0 (porque se integra la oscilación $e^{\pm i\phi}$ sobre todo el periodo). Por lo tanto, esta componente es 0.

Por lo tanto, la integral completa queda como:

$$\vec{r}_{1s2p} = \mp \frac{1}{8\pi a_0^4} \int e^{-3r/2a_0} r^3 \sin^2\theta e^{\pm i\phi} \left(r\sin\theta\cos\phi \hat{x} + r\sin\theta\sin\phi\hat{y} + r\cos\theta\hat{z}\right) dr d\theta d\phi$$
$$= \mp \frac{1}{8\pi a_0^4} \left[\frac{2^{10} a_0^5 \pi}{3^5} \hat{x} + \frac{2^{10} a_0^5 \pi i}{3^5} \hat{y} + 0\hat{z} \right]$$

Lo que en realidad nos interesa es la norma cuadrada de este vector, que es igual a:

$$|\vec{r}_{1s2p}|^2 = \frac{1}{8^2\pi^2 a_0^8} \left(\frac{2^{20} a_0^{10} \pi^2}{3^{10}} + \frac{2^{20} a_0^{10} \pi^2}{3^{10}} \right)$$
$$= \frac{2^{15} a_0^2}{3^{10}} = \frac{32768 a_0^2}{59049}$$

Este resultado es el mismo que obtuvimos cuando $m_l = 0$, por lo que vemos que el valor de m_l no importa al calcular la norma cuadrada de $\vec{r}_{1s2p}$.

Con este resultado ya podemos calcular la vida media de emisiones desde $2p$ hasta $1s$. Según las notas, esta vida media se calcula como $\tau = 1/A_{2p1s}$ donde A_{2p1s} se calcula como:

$$A_{2p1s} = \frac{\omega_{2p1s}^3 e^2 |\vec{r}_{2p1s}|^2}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}$$
$$\Rightarrow \; \tau = \frac{1}{A_{2p1s}} = \frac{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}{\omega_{2p1s}^3 e^2 |\vec{r}_{2p1s}|^2}$$

Donde $\omega_{2p1s} := \dfrac{E_{2p} - E_{1s}}{\hbar}$ y podemos sustituir el resultado de $|\vec{r}_{2p1s}|^2$ obtenido antes, por lo que nos queda que:

$$\tau = \frac{3\pi\epsilon_0 c^3\hbar}{\left(\frac{E_{2p} - E_{1s}}{\hbar}\right)^3 e^2 \frac{32768 a_0^2}{59049}}$$
$$= \frac{177147\pi\epsilon_0 c^3 \hbar^4}{32768 (E_{2p} - E_{1s})^3 e^2 a_0^2}$$

Sustituimos ahora las expresiones para $\hbar$, ϵ_0, c, e, a_0 y las energías (que son $E_{1s} = -13.6eV$ y $E_{2p} = -13.6eV/4$) y nos queda como resultado:

$$\boxed{\tau \simeq 1.5847 \times 10^{-9} s = 1.5847 ns}$$

Problema 2

La transición entre los estados $5s_{1/2}$ y $5p_{3/2}$ en rubidio atómico ocurre para una longitud de onda de $780.2nm$. Calcular el ancho de Doppler en megahertz a temperatura ambiente y a $200\mu K$, para los isótopos ^{85}Rb y ^{87}Rb. ¿Cómo se compara este ancho con el natural debido a una vida media de $26.63ns$?

En clase vimos que el ancho de Doppler para un átomo de masa m a temperatura T que tiene una frecuencia ω_0 es de:

$$\delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m}}$$

Usaremos esta fórmula para cada una de las temperaturas e isótopos. Antes que nada, calculamos la frecuencia ω_0, usando que la longitud de onda es $\lambda_0 = 780.2nm$ y la relación entre longitud de onda y frecuencia: $\omega = 2\pi\frac{c}{\lambda}$, con lo que nos queda $\omega_0 = 2\pi\frac{c}{780.2nm} = 2\pi\frac{2.99\times 10^8 m/s}{780.2nm} = 2.40794\times 10^{15}hz$

- ^{85}Rb: Se puede encontrar la masa de este isótopo en [1] donde se reporta un valor de $84.91178u = 84.91178(1.66054\times 10^{-27}) = 1.41\times 10^{-25}kg$. Con esto, podemos ya calcular los anchos:
  - Temperatura ambiente ($T = 293K$) :

$$\begin{aligned}\delta\omega_D &= \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m}}\\ &= \frac{2.40794\times 10^{15}hz}{2.9979\times 10^8 m/s}\sqrt{\frac{8(1.38064852\times 10^{-23}m^2kgs^{-2}K^{-1})(293K)\ln 2}{1.41\times 10^{-25}kg}}\\ &= 3.20368\times 10^9 Hz\\ &= \boxed{3.20368\times 10^3 MHz}\end{aligned}$$

  - Temperatura $T = 200\mu K$:

$$\begin{aligned}\delta\omega_D &= \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m}}\\ &= \frac{2.40794\times 10^{15}hz}{2.9979\times 10^8 m/s}\sqrt{\frac{8(1.38064852\times 10^{-23}m^2kgs^{-2}K^{-1})(200\mu K)\ln 2}{1.41\times 10^{-25}kg}}\\ &= 2.64686\times 10^6 Hz\\ &= \boxed{2.64686 MHz}\end{aligned}$$

- ^{87}Rb: Se puede encontrar la masa de este isótopo en [1] donde se reporta un valor de $86.90918u = 86.90918(1.66054\times 10^{-27}) = 1.4432\times 10^{-25}kg$. Con esto, podemos ya calcular los anchos:
  - Temperatura ambiente ($T = 293K$) :

$$\begin{aligned}\delta\omega_D &= \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m}}\\ &= \frac{2.40794\times 10^{15}hz}{2.9979\times 10^8 m/s}\sqrt{\frac{8(1.38064852\times 10^{-23}m^2kgs^{-2}K^{-1})(293K)\ln 2}{1.4432\times 10^{-25}kg}}\\ &= 3.1667\times 10^9 Hz\\ &= \boxed{3.1667\times 10^3 MHz}\end{aligned}$$

- Temperatura $T = 200\mu K$:

$$\begin{aligned}
\delta\omega_D &= \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m}} \\
&= \frac{2.40794\times 10^{15}hz}{2.9979\times 10^{8}m/s}\sqrt{\frac{8(1.38064852\times 10^{23}m^2kgs^{-2}K^{-1})(200\mu K)\ln 2}{1.4432\times 10^{-25}kg}} \\
&= 2.61627\times 10^{6}Hz \\
&= \boxed{2.61627MHz}
\end{aligned}$$

Vemos ahora como se compara esto con el ancho natural debido a una vida media de $26.63ns$. Como vimos en clase, el ancho de banda natural se relaciona con la vida media según la relación $\Gamma = 2/\tau$, por lo que tenemos que $\Gamma = 2/26.63ns = 7.51033\times 10^{7}Hz = 75.1033MHz$.

Notamos que a temperatura ambiente el ensanchamiento por el efecto Doppler es aproximadamente dos órdenes de magnitud más grande que el ancho natural. Sin embargo, a temperaturas muy bajas (como la de $200\mu K$), vemos que el ensanchamiento por efecto Doppler es del orden de unos cuantos MHz, lo cual es 1 orden de magnitud menor al ancho natural.

Problema 3

El átomo de dos niveles de energía. Considerar un "átomo" con solo dos niveles de energía a y b. El estado a es el de mayor energía. La diferencia en energía entre estos dos niveles es $\omega_{ab} = \dfrac{E_a - E_b}{\hbar}$. Este átomo se encuentra en presencia de una onda electromagnética de frecuencia angular ω. Se propone una función de onda para el sistema de la forma:

$$\psi = C_a(t)\exp(-iE_a t/\hbar)\phi_a + C_b(t)\exp(-iE_b t/\hbar)\phi_b$$

Inciso a)

Escribir el sistema de ecuaciones para los coeficientes C_a y C_b en la aproximación dipolar eléctrica. Suponer que el elemento de matriz dipolar eléctrica sólo tiene elementos fuera de la diagonal, esto es:

$$\wp_{aa} = \wp_{bb} = 0$$
$$\wp_{ab} = \wp_{ba} = \wp \neq 0$$

de tal manera que el término de interacción en el Hamiltoniano es $\mathcal{V}_{ab} = -\wp E_0 \cos\omega t$

Tenemos que resolver la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, que es:

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

donde el Hamiltoniano es $H = H_0 + V(\vec{r}, t)$ con H_0 la parte del hamiltoniano sin perturbar, en el que ϕ_a, ϕ_b son eigenestados con energías E_a, E_b y $V(\vec{r}, t)$ es el potencial.
Sustituimos la expresión de ψ en la ecuación de Schrodinger para encontrar las ecuaciones para $c_1(t), c_2(t)$:

$$(H_0 + V(\vec{r}, t))\left[C_a(t)e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a + C_b(t)e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b\right] = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[C_a(t)e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a + C_b(t)e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b\right]$$

Usamos ahora que ϕ_a, ϕ_b son eigenfunciones de H_0 con eigenvalores E_a, E_b y nos queda:

$$\begin{aligned}&C_a e^{-iE_a t/\hbar}E_a\phi_a + C_b e^{-iE_b t/\hbar}E_b\phi_b + C_a e^{-iE_a t/\hbar}V\phi_a + C_b e^{-iE_b t/\hbar}V\phi_b = \\ &= i\hbar\left[\dot{C}_a e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a + C_a\left(\frac{-iE_a}{\hbar}\right)e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a + \dot{C}_b e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b + C_b\left(\frac{-iE_b}{\hbar}\right)e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b\right]\end{aligned}$$

Vemos que dos términos que se encuentran del lado derecho (los que no tienen derivadas de C_a, C_b) se encuentran también del lado izquierdo y se cancelan, por lo que nos queda:

$$C_a e^{-iE_a t/\hbar}V\phi_a + C_b e^{-iE_b t/\hbar}V\phi_b = i\hbar\dot{C}_a e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a + i\hbar\dot{C}_b e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b \qquad (1)$$

Ahora multiplicamos ambos términos de (1) por ϕ_a^* e integramos:

$$\int C_a e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a^* V\phi_a d^3\vec{r} + \int C_b e^{-iE_b t/\hbar}\phi_a^* V\phi_b d^3\vec{r} = i\hbar\int \dot{C}_a e^{-iE_a t/\hbar}\phi_a^*\phi_a d^3\vec{r} + i\hbar\int \dot{C}_b e^{-iE_b t/\hbar}\phi_a^*\phi_b d^3\vec{r}$$

Del lado izquierdo usamos la definición de $V_{ij} = \displaystyle\int \phi_i^* V\phi_j d^3\vec{r}$ y del derecho usamos la ortonormalidad de $\{\phi_a, \phi_b\}$

$\Rightarrow\ C_a e^{-iE_a t/\hbar}V_{aa} + C_b e^{-iE_b t/\hbar}V_{ab} = i\hbar\dot{C}_a e^{-iE_a t/\hbar}$

Ahora usamos la hipótesis de que $V_{aa} = 0$ y $V_{ab} = -\wp E_0\cos\omega t$.

$\Rightarrow\ -C_b e^{-iE_b t/\hbar}\wp E_0\cos\omega t = i\hbar\dot{C}_a e^{-iE_a t/\hbar}$

$\Rightarrow\ \dot{C}_a = i\wp\dfrac{E_0}{\hbar}e^{-iE_b t/\hbar + iE_a t/\hbar}\cos\omega t\, C_b$

$\Rightarrow\ \boxed{\dot{C}_a = i\wp\dfrac{E_0}{\hbar}e^{i\omega_{ab}t}\cos\omega t\, C_b}$

Ahora hacemos lo mismo pero multiplicando por (1) por ϕ_b^* e integrando, para obtener una ecuación para $\dot{C}_b$:

$$\int C_a e^{-iE_a t/\hbar}\phi_b^* V\phi_a d^3\vec{r} + \int C_b e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b^* V\phi_b d^3\vec{r} = i\hbar\int \dot{C}_a e^{-iE_a t/\hbar}\phi_b^*\phi_a d^3\vec{r} + i\hbar\int \dot{C}_b e^{-iE_b t/\hbar}\phi_b^*\phi_b d^3\vec{r}$$

Del lado izquierdo usamos la definición de $V_{ij} = \displaystyle\int \phi_i^* V\phi_j d^3\vec{r}$ y del derecho usamos la ortonormalidad de $\{\phi_a, \phi_b\}$

$\Rightarrow\ C_a e^{-iE_a t/\hbar}V_{ba} + C_b e^{-iE_b t/\hbar}V_{bb} = i\hbar\dot{C}_b e^{-iE_b t/\hbar}$

Ahora usamos la hipótesis de que $V_{bb} = 0$ y $V_{ab} = V_{ba} = -\wp E_0\cos\omega t$.

$\Rightarrow\ -C_a e^{-iE_a t/\hbar}\wp E_0\cos\omega t = i\hbar\dot{C}_b e^{-iE_b t/\hbar}$

$\Rightarrow\ \dot{C}_b = i\wp\dfrac{E_0}{\hbar}e^{-iE_a t/\hbar + iE_b t/\hbar}\cos\omega t\ C_a$

$\Rightarrow\ \boxed{\dot{C}_b = i\wp\dfrac{E_0}{\hbar}e^{-i\omega_{ab}t}\cos\omega t\ C_a}$

Por lo tanto, el sistema de ecuaciones queda como:

$$\dot{C}_a = i\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{i\omega_{ab}t}\cos\omega t\ C_b$$
$$\dot{C}_b = i\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{-i\omega_{ab}t}\cos\omega t\ C_a$$

Inciso b)

Descomponer este término oscilante en el tiempo en exponenciales complejas. Demostrar que si se desprecian los términos que giran a altas frecuencias (aproximación de onda rotatoria) el sistema de ecuaciones resultante es:

$$\dot{C}_a = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}\exp[i(\omega_{ab} - \omega)t]C_b$$
$$\dot{C}_b = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}\exp[-i(\omega_{ab} - \omega)t]C_a$$

Tomamos las ecuaciones a las que habíamos llegado antes y descomponemos $\cos\omega t$ como $\dfrac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}$. Empezamos con la ecuación para $\dot{C}_a$ que encontramos en el inciso pasado:

$$\dot{C}_a = i\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{i\omega_{ab}t}\cos\omega t\ C_b$$
$$\Rightarrow\ \dot{C}_a = i\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{i\omega_{ab}t}\ \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}\ C_b$$
$$\Rightarrow\ \dot{C}_a = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}\left[e^{i(\omega_{ab}+\omega)t} + e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}\right]\ C_b$$

Si suponemos que $\omega \simeq \omega_{ab}$, entonces la frecuencia $\omega_{ab} - \omega$ es muy pequeña comparada con $\omega_{ab} + \omega$, por lo que la exponencial con $\omega_{ab} + \omega$ se puede despreciar usando la aproximación de onda rotatoria y nos queda:

$$\boxed{\dot{C}_a = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}C_b}$$

Ahora hacemos lo mismo pero para la ecuación de $\dot{C}_b$ del inciso pasado:

$$\dot{C}_b = i\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{-i\omega_{ab}t}\cos\omega t\ C_a$$
$$\Rightarrow\ \dot{C}_b = i\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{-i\omega_{ab}t}\ \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}C_a$$
$$\Rightarrow\ \dot{C}_b = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}\left[e^{i(\omega-\omega_{ab})t} + e^{-i(\omega+\omega_{ab})t}\right]C_a$$

Al igual que antes, la frecuencia $\omega - \omega_{ab}$ es mucho más pequeña que $\omega + \omega_{ab}$ y al despreciar frecuencias grandes con la aproximación de onda rotatoria nos queda:

$$\boxed{\dot{C}_b = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}C_a}$$

Por lo tanto, encontramos las ecuaciones que nos pedía el enunciado.

Inciso c)

Despejar C_b de la primera ecuación, tomar su derivada temporal y sustituirla en la segunda. Obtener los valores de μ para los cuales $\exp(i\mu t)$ es una solución del sistema.

Tomamos la primera ecuación del inciso pasado y despejamos C_b:

$$\begin{aligned}
&\dot{C}_a = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}C_b \\
&\Rightarrow \; C_b = \frac{2\hbar}{i\wp E_0}e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\dot{C}_a
\end{aligned}$$

Derivamos esta expresión respecto al tiempo:

$$\dot{C}_b = \frac{2\hbar}{i\wp E_0}\left[-i(\omega_{ab}-\omega)e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\dot{C}_a + e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\ddot{C}_a\right]$$

Sustituimos esta expresión ahora en la ecuación de $\dot{C}_b$ del inciso pasado:

$$\begin{aligned}
&\dot{C}_b = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}C_a \\
&\Rightarrow \; \frac{2\hbar}{i\wp E_0}\left[-i(\omega_{ab}-\omega)e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\dot{C}_a + e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\ddot{C}_a\right] = \frac{i}{2}\wp\frac{E_0}{\hbar}e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}C_a \\
&\Rightarrow \; -i(\omega_{ab}-\omega)e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\dot{C}_a + e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\ddot{C}_a = -\frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}C_a \\
&\Rightarrow \; -i(\omega_{ab}-\omega)\dot{C}_a + \ddot{C}_a = -\frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}C_a \\
&\Rightarrow \; \ddot{C}_a - i(\omega_{ab}-\omega)\dot{C}_a + \frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}C_a = 0
\end{aligned}$$

Ésta es una ecuación de segundo orden con coeficientes constantes, para resolverla proponemos una solución de la forma $C_a = e^{i\mu t}$ y la metemos a la ecuación para ver cuál debe de ser el valor de μ:

$$\begin{aligned}
&\ddot{C}_a - i(\omega_{ab}-\omega)\dot{C}_a + \frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}C_a = 0 \\
&\Rightarrow \; \frac{d^2}{dt^2}\left(e^{i\mu t}\right) - i(\omega_{ab}-\omega)\frac{d}{dt}\left(e^{i\mu t}\right) + \frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}e^{i\mu t} = 0 \\
&\Rightarrow \; -\mu^2e^{i\mu t} + (\omega_{ab}-\omega)\mu e^{i\mu t} + \frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}e^{i\mu t} = 0 \\
&\Rightarrow \; -\mu^2 + (\omega_{ab}-\omega)\mu + \frac{\wp^2E_0^2}{4\hbar^2}e^{i\mu t} = 0
\end{aligned}$$

Por lo tanto, μ se consigue como la raíz de esta ecuación cuadrática, que se puede obtener usando la fórmula de raíces de una cuadrática:

$$\mu_{1,2} = \frac{(\omega_{ab}-\omega) \pm \sqrt{(\omega_{ab}-\omega)^2 + \frac{\wp^2E_0^2}{\hbar^2}}}{2}$$

Definimos $\Delta := \omega_{ab} - \omega$ y $\Omega = \dfrac{\wp E_0}{\hbar}$, con lo que nos queda:

$$\mu_{1,2} = \frac{\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}}{2}$$

Por lo tanto, la solución general para $C_a(t)$ es $C_a(t) = Ae^{i\mu_1 t} + Be^{i\mu_2 t}$ con A y B constantes.

Inciso d)

Obtener la solución para un átomo que inicialmente ($t = 0$) se encuentra en el estado b. Demostrar que la probabilidad de encontrar al sistema en el tiempo t en el estado excitado está dada por

$$|C_a(t)|^2 = \frac{\Omega^2 \sin^2\left[\frac{1}{2}t\sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}\right]}{\Delta^2 + \Omega^2}$$

donde la frecuencia Ω (frecuencia de Rabi) es:

$$\Omega = \frac{\wp E_0}{\hbar}$$

y $\Delta = \omega_{ab} - \omega$ es la desintonía.

En el inciso pasado llegamos a que la solución para $C_a(t)$ era

$$C_a(t) = Ae^{i\mu_1 t} + Be^{i\mu_2 t}$$

con A, B constantes y μ_{12} dados por la expresión encontrada el inciso pasado. El objetivo ahora es encontrar A y B

Nos dicen ahora que la el sistema empieza en un tiempo $t = 0$ en el estado b, lo que significa que la probabilidad de encontrarlo en el estado a, que es $|C_a(0)|^2$, tiene que ser 0. Lo que implica que $C_a(0) = 0$ y entonces nos queda que:

$$\begin{aligned} 0 = C_a(0) &= Ae^{i\mu_1(0)} + Be^{i\mu_2(0)} \\ &= A + B \\ &\Rightarrow \quad B = -A \end{aligned}$$

Por lo tanto, la solución es:

$$\boxed{C_a(t) = Ae^{i\mu_1 t} - Ae^{i\mu_2 t}}$$

Sin embargo, nos falta aún conseguir A, para hacerlo, podemos usar la expresión con C_b despejada a la que llegamos al inicio del inciso pasado, que era $C_b = \dfrac{2\hbar}{i\wp E_0} e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\dot{C}_a$ y sustituir C_a, con lo que obtenemos:

$$\begin{aligned} C_b &= \frac{2\hbar}{i\wp E_0} e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\dot{C}_a \\ &= \frac{2\hbar}{i\wp E_0} e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t} \frac{d}{dt}\left(Ae^{i\mu_1 t} - Ae^{i\mu_2 t}\right) \\ &= \frac{2\hbar}{i\wp E_0} e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t} Ai\left[\mu_1 e^{i\mu_1 t} - \mu_2 e^{i\mu_2 t}\right] \end{aligned}$$

Luego, nos dicen que a tiempo $t = 0$, el sistema se encuentra en el estado b, lo que significa que $|C_b(0)|^2 = 1$. Por lo tanto, tenemos que:

$$\begin{aligned}
1 &= |C_b(0)|^2 \\
&= \left| \frac{2\hbar}{i\wp E_0} e^0 Ai \left[\mu_1 e^0 - \mu_2 e^0 \right] \right|^2 \\
&= \left| \frac{2\hbar}{i\wp E_0} Ai[\mu_1 - \mu_2] \right|^2 \\
&= \frac{4\hbar^2}{\wp^2 E_0^2} A^2 (\mu_1 - \mu_2)^2 \\
&\Rightarrow \quad A^2 = \frac{\wp^2 E_0^2}{4\hbar^2 (\mu_1 - \mu_2)^2} \\
&\Rightarrow \boxed{A = \frac{\wp E_0}{2\hbar |\mu_1 - \mu_2|}}
\end{aligned}$$

Por lo tanto, ya tenemos la solución $C_a(t)$, que es igual a:

$$\begin{aligned}
C_a(t) &= A \left[e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t} \right] \\
&= \frac{\wp E_0}{2\hbar |\mu_1 - \mu_2|} \left[e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t} \right]
\end{aligned}$$

Por lo tanto, la norma cuadrada de esta cantidad es:

$$|C_a(t)|^2 = \frac{\wp^2 E_0^2}{4\hbar^2 |\mu_1 - \mu_2|^2} \left| e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t} \right|^2$$

La norma cuadrada $|e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t}|^2$ está dada por $|e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t}|^2 = (e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t})(e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t})^*$
$= (e^{i\mu_1 t} - e^{i\mu_2 t})(e^{-i\mu_1 t} - e^{-i\mu_2 t}) = 1 - e^{i(\mu_2 - \mu_1)t} - e^{i(\mu_1 - \mu_2)t} + 1 = 2 - 2\frac{e^{i(\mu_2 - \mu_1)t} + e^{-i(\mu_2 - \mu_1)t}}{2}$
$= 2 - 2\cos[(\mu_1 - \mu_2)t] = 4\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2)t \right]$

Donde al final usamos la identidad trigonométrica $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) = 1 - \cos\theta$.

Por lo tanto, el término $|C_a(t)|^2$ queda como:

$$|C_a(t)|^2 = \frac{\wp^2 E_0^2}{4\hbar^2 |\mu_1 - \mu_2|^2} 4\sin^2 \left(\frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2)t \right)$$

Necesitamos ahora conocer el valor de la diferencia $\mu_1 - \mu_2$, usando las expresiones encontradas en el inciso anterior para estas variables, nos queda que:

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{\Delta + \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}}{2} - \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}}{2} = \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}$$

Usando esto, concluimos que $|C_a(t)|^2$ es igual a:

$$\begin{aligned}
|C_a(t)|^2 &= \frac{\wp^2 E_0^2}{4\hbar^2 |\mu_1 - \mu_2|^2} 4\sin^2 \left(\frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2)t \right) \\
&= \frac{\wp^2 E_0^2}{\hbar^2 |\sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}|^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}\, t \right) \\
&= \frac{\wp^2 E_0^2}{\hbar^2 (\Delta^2 + \Omega^2)} \sin^2 \left(\frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}\, t \right) \\
&= \frac{\Omega^2 \sin^2 \left(\frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}\, t \right)}{\Delta^2 + \Omega^2}
\end{aligned}$$

Que es el resultado que esperábamos encontrar. Ésta es la probabilidad de encontrar al átomo en el estado excitado a en un tiempo t.

Inciso e)

Considerar el caso de resonancia $(\Delta = 0)$ **¿Cuál es la probabilidad de encontrar al átomo en el estado** a **después de un tiempo** $\tau = (\pi\hbar/\wp E_0)$

Simplemente usamos el resultado del inciso pasado sustituyendo $\Delta = 0$ y $\tau = \dfrac{\pi\hbar}{\wp E_0}$:

$$\begin{aligned}
|C_a(\tau)|^2 &= \frac{\Omega^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{0^2+\Omega^2}\,\tau\right)}{0^2+\Omega^2} \\
&= \frac{\Omega^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{\Omega^2}\,\tau\right)}{\Omega^2} \\
&= \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega\tau\right) \\
&= \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega\frac{\pi\hbar}{\wp E_0}\right)
\end{aligned}$$

Usamos ahora la definición de $\Omega = \dfrac{\wp E_0}{\hbar}$ para concluir que:

$$\begin{aligned}
|C_a(\tau)|^2 &= \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega\frac{\pi\hbar}{\wp E_0}\right) \\
&= \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega\frac{\pi}{\Omega}\right) \\
&= \sin^2(\pi/2) \\
&= 0
\end{aligned}$$

Es decir, después del tiempo τ, el átomo tiene una probabilidad 0 de encontrarse en el estado a, por lo que se encuentra de nuevo en el estado inicial b.

Referencia

[1]"IUPAC Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights." IUPAC Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, https://www.ciaaw.org/.