

Comportamento dependente do tempo da probabilidade de transição

Sobre a absorção e emissão de fótons pela matéria

Cássio Sanguini Sergio, Departamento de Física, UFRR

29 de maio de 2021

Contents

1	Introdução	2
2	Coeficientes de Einstein	2
3	Teoria de perturbação dependente do tempo	8
4	Aproximação de primeira ordem	13
5	Transição causada por perturbação constante	14
6	Transição causada por perturbação periódica	20
7	Transição causada por fonte contínua	25
8	Transições no átomo de hidrogênio	29
9	Transições no poço infinito	34
10	Mini-banda de transição	36
11	Conclusão	39

1 Introdução

É comum ouvir falar sobre emissão ou absorção de fótons pela matéria.

Há dois tipos de emissão: a espontânea e a estimulada. A emissão espontânea, como o nome aponta, acontece de maneira voluntária, sem causa exterior aparente. Por outro lado, a emissão estimulada ocorre quando um agente externo, como o campo elétrico da radiação eletromagnética, impulsiona a emissão de fótons. Na contramão da emissão estimulada, há a absorção estimulada, em que fótons são tragados pela matéria. Do ponto de vista quântico, a emissão e a absorção ocorrem por causa de transições de estados. Na absorção de fótons, o estado da matéria passa de estados de energia baixa para estados de energia alta, e, na emissão de fótons, o estado da matéria passa de estados de energia alta para estados de energia baixa.

A teoria utilizada para descrever a interação dos fótons com a matéria é chamada de semi-clássica, visto que a radiação é descrita por meio da teoria clássica de Maxwell, enquanto que o estado da matéria é descrito pela teoria quântica de Schrödinger.

Neste artigo vamos estudar a emissão e a absorção de fótons pela matéria. Antes do advento da mecânica quântica, veremos como Albert Einstein esclareceu o assunto e principalmente como criou o conceito de emissão espontânea. A absorção e a emissão também serão estudadas por meio da estrutura da mecânica quântica, tais como equação de Schrödinger e teoria de perturbação dependente do tempo, fazendo uso de conceitos relacionados com o campo eletromagnético clássico, tais como dipolo elétrico e densidade de energia eletromagnética.

2 Coeficientes de Einstein

Nosso primeiro assunto será sobre emissão espontânea.

O conceito de emissão espontânea foi “colocado pela mão Einstein” ([Einstein, 1917](#)). Isso porque, a emissão espontânea não pode ser explicada pela teoria eletromagnética clássica, sendo indispensável a teoria quântica, na qual o campo eletromagnético vibra

como vibram osciladores harmônicos quânticos.



Figure 1: Caricatura: Prof. Celso de Araujo Duarte, Departamento de Física (UFPR).

O Prof. Luis Navarro Veguillas, da Facultat de Física, da Universitat de Barcelona, disponibiliza o trabalho original de Einstein, no site *Una muestra de trabajos clásicos* (os originais em alemão foram substituídos por uma tradução em inglês):

A. Einstein, *Zur Quantentheorie der Strahlung* (*On the Quantum Theory of Radiation*), *Physikalische Zeitschrift* **18**, 121-128 (1917); Esse artigo foi reimpresso por D. Ter Haar no livro *The Old Quantum Theory*, Pergamon Press, Oxford (1967); A primeira versão desse artigo foi publicada em *Physikalische Gesellschaft Zürich, Mitteilungen* **16**, 47-62 (1916).

Vendo a data do artigo, nota-se que Einstein não usou a teoria eletromagnética quântica, por exemplo, Erwin Schrödinger publicou sua equação anos mais tarde, em 1926.

Einstein atacou o problema de outra maneira. Considerou a matéria em equilíbrio com a radiação, e usou o resultado quântico de Planck, no qual a densidade espectral de energia de radiação obedece a seguinte lei ([Planck, 1900](#)):

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}. \quad (1)$$

Na equação acima, \hbar é a constante de Planck (reduzida por 2π) [Js], ω é a frequência da radiação [s^{-1}], c é a velocidade da luz [ms^{-1}], k_B é a constante de Boltzmann

$[\text{JK}^{-1}]$, e T é a temperatura $[\text{K}]$.

Einstein desenvolveu uma equação para comparar com a equação (1) e, assim, deduzir o que hoje é chamado de coeficientes de Einstein.

A partir de agora, vamos deduzir com detalhes, os coeficientes de Einstein.

Vamos usar como apoio à dedução, um sistema que possui dois níveis de energia: E_2 , será o nível de energia do estado excitado, e E_1 , o nível de energia do estado fundamental. Um fóton é absorvido por esse sistema se possuir a frequência:

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \quad (2)$$

Ademais, um fóton emitido por esse sistema apresenta essa mesma frequência.

O processo é dinâmico, isso quer dizer que o sistema 2-níveis absorve e emite fótons de maneira ininterrupta. Com uma diferença: só há um tipo de absorção, a absorção estimulada pelo campo de radiação, todavia, há dois tipos de emissão: a espontânea e a estimulada.

Se pensarmos que 1 mol de sistema 2-níveis contém 6×10^{23} sistemas idênticos, podemos imaginar um recipiente adiabático contendo, por exemplo, um gás de moléculas desse sistema, com n_1 moléculas por unidade de volume no nível de energia E_1 ; e n_2 moléculas por unidade de volume no nível de energia E_2 ; e também, com fótons de frequência ω , e densidade espectral de energia $u(\omega)$. Nessas condições, o número de absorções estimuladas por unidade de tempo por unidade de volume é escrito como $B_1 n_1 u(\omega)$; e o número de emissões estimuladas por unidade de tempo por unidade de volume é escrito como $B_2 n_2 u(\omega)$; onde B_1 e B_2 são os coeficientes de Einstein de absorção e emissão estimulada, respectivamente. As emissões espontâneas são um caso à parte, pois não dependem da radiação que se encontra no recipiente. Então, o número de emissões espontâneas por unidade de tempo por unidade de volume é simplesmente escrito como $A n_2$; onde A é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea.

O gás de sistema 2-níveis e a radiação que o rodeia estão em equilíbrio termodinâmico. Isso quer dizer que a quantidade de absorções e a quantidade de emissões são iguais:

$$B_1 n_1 u(\omega) = B_2 n_2 u(\omega) + A n_2. \quad (3)$$

Manipulando a equação acima, chega-se ao resultado:

$$u(\omega) = \frac{A}{\frac{n_1}{n_2} B_1 - B_2}. \quad (4)$$

O próximo passo é lembrar que a razão entre o número de moléculas pode ser descrita pela lei de Boltzmann:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Substituindo a equação acima na equação (4), tem-se:

$$u(\omega) = \frac{A}{B_1 \exp(\hbar\omega/k_B T) - B_2}. \quad (6)$$

Por fim, ao comparar a equação que Planck deduzio (1), com a equação que Einstein deduzio (6), obtém-se que $B_1 = B_2$, e que:

$$A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B. \quad (7)$$

Os coeficientes B_1 e B_2 serem iguais a um certo B , significa que a probabilidade de ocorrer absorção estimulada é igual à probabilidade de ocorrer emissão estimulada.

O coeficiente A ser função do coeficiente B , significa que a probabilidade de emissão espontânea pode ser maior ou menor que probabilidade de emissão estimulada, e quem influencia diretamente essa competição, é a frequência da radiação ω , definida em (2).

Isso nos faz concluir:

Se o gap entre os níveis de energia for grande, a emissão espontânea prevalece sobre a estimulada; se for pequeno, a emissão estimulada cresce em importância.

Competição entre emissão espontânea e estimulada:

Cada molécula irradia conforme sua estrutura. Pode acontecer da radiação emitida surgir na região do visível, por exemplo, ao redor da cor verde, de frequência $f_{\text{VIS}} = 600 \times 10^{12}$ Hz. Outras podem aparecer no infravermelho, por exemplo, a ligação C-H emite ao redor de $f_{\text{IR}} = 90 \times 10^{12}$ Hz.

Analisando a relação

eqrefeq:EA006, a proporção entre o número de emissões espontâneas e estimuladas é dada por:

$$R = \frac{A}{B u(\omega)} = \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1. \quad (8)$$

Tomando a temperatura $T = 1000$ K:

$$\begin{aligned} R_{\text{VIS}} &= 3.2 \times 10^{12}, \\ R_{\text{IR}} &= 74. \end{aligned} \quad (9)$$

Assim, a radiação de molécula quente que irradia no visível é dominada por transições espontâneas; enquanto que não há superioridade na molécula que irradia no infravermelho, porque as transições estimuladas se equiparam com as espontâneas.

O comportamento também pode ser entendido pela leitura dos valores das energias das respectivas transições:

$$\begin{aligned} hf_{\text{VIS}} &= 3.98 \times 10^{-19} \text{ J}, \\ hf_{\text{IR}} &= 0.60 \times 10^{-19} \text{ J}. \end{aligned} \quad (10)$$

Como se vê, os valores acima confirmam o raciocínio:

Se a distância entre os níveis de energia for grande, a emissão espontânea prevalece sobre a estimulada; se for pequena, a emissão estimulada cresce em importância.

Os coeficientes de Einstein não possuem as mesmas unidades.

Se An_2 representa o número de moléculas realizando emissões espontâneas por unidade de tempo por unidade volume, e n_2 representa número de moléculas por unidade volume, a unidade do coeficiente A é:

$$[A] \rightarrow \frac{1}{s}. \quad (11)$$

O inverso de A tem unidade de tempo e é interpretado como tempo de duração da emissão espontânea. É o tempo que leva para ocorrer a transição espontânea $(2 \rightarrow 1)$. Visto ser o tempo para “esvaziar” o estado excitado, pode ser interpretado como tempo de vida do estado excitado em transição espontânea. Para qualquer das interpretações, defini-se esse tempo como:

$$t_A = \frac{1}{A}. \quad (12)$$

Para fazer aparecer as unidades do coeficiente B , é apropriado reescrever (7):

$$B = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A. \quad (13)$$

Substituindo as unidades das grandezas:

$$[B] \rightarrow \frac{\text{m}^3}{\text{Js}^2}. \quad (14)$$

O tempo de duração da transição estimulada está vinculado à densidade espectral de energia da radiação estimuladora. Por definição, $u(\omega)$ tem as unidades de energia por unidade de volume por unidade de intervalo de frequência:

$$[u(\omega)] \rightarrow \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{s}^{-1}}. \quad (15)$$

Fica claro que o produto $Bu(\omega)$ tem unidade de s^{-1} . Nesse sentido, pode-se definir o tempo de vida do estado excitado, sob a influência da radiação ω , como:

$$t_B = \frac{1}{B} \times \frac{1}{u(\omega)}. \quad (16)$$

Vamos continuar resolvendo o problema anterior, mas, agora, do ponto de vista dos tempos das transições.

Vê-se que tempo de emissão estimulada se relaciona com o tempo de emissão espontânea:

$$\frac{t_B}{t_A} = \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1. \quad (17)$$

Então, molécula quente que emite no visível possui $t_B(\omega_{\text{VIS}}) \gg t_A$, enquanto outra que emite no infravermelho apresenta $t_B(\omega_{\text{IR}}) \approx t_A$.

3 Teoria de perturbação dependente do tempo

Os coeficientes de Einstein ajudam a entender a competição entre emissões estimuladas e espontâneas. Todavia, o assunto ainda está um pouco vago, pois não há expressões que liguem A e B ao interior do átomo. É necessário dar um passo adiante, trazendo para a discussão conceitos da mecânica quântica. Einstein usou um princípio da mecânica quântica na dedução de seus coeficientes: o da quantização da energia, embutido por Planck quando deduziu sua lei, equação (1). Agora, vamos abrir a “caixa de ferramentas e colocar sobre a mesa valiosos instrumentos de trabalho”. Começaremos “desencaixando” a teoria de perturbação dependente do tempo, de Paul A. M. Dirac, desenvolvedor de teoria da mecânica quântica (Dirac, 1926). Você pode baixar o artigo original no site [Una muestra de trabajos clásicos](#).

A técnica de perturbar algo é utilizada quando esse algo não pode ser resolvido de maneira exata. Há solução de outro problema, representado pelo hamiltoniano H^0 , mas, deseja-se obter a solução do problema representado pelo hamiltoniano H .

Na teoria de perturbação dependente do tempo, perturba-se o hamiltoniano não-

perturbado por um termo que se modifica com o tempo:

$$H(t) = H^0 + h(t). \quad (18)$$

Fica claro que se o termo perturbativo for ajustado em $h(t) = 0$, o problema volta a ser não-perturbado.

O problema que sabemos resolver tem o aspecto:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^0(t)}{\partial t} = H^0 \Psi^0(t). \quad (19)$$

Trata-se da equação de Schrödinger dependente do tempo, mas com uma particularidade: o potencial só depende da posição, implicando que a solução pode ser escrita como produto de uma parte estacionária e outra temporal:

$$\Psi^0(t) = \sum_n c_n^0 \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (20)$$

A parte estacionária é solução da equação de Schrödinger *independente* do tempo:

$$H^0 \varphi_n^0 = E_n^0 \varphi_n^0. \quad (21)$$

Nota: O zero colocado acima das grandezas não é para indicar a operação matemática “um número elevado a zero é igual a 1”, mas é para deixar claro que as grandezas fazem parte do problema não-perturbado.

De outra parte, o problema que desejamos resolver tem o aspecto:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H(t) \Psi(t); \quad (22)$$

que tem solução expandida na base das autofunções estacionárias $\{\varphi_1^0, \varphi_2^0, \varphi_3^0, \dots\}$:

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (23)$$

Agora começa um trabalho puramente matemático. Visando determinar os coeficientes $c_n(t)$, há necessidade de substituir a expansão (23) na equação de Schrödinger (22), lembrando que $H(t)$ tem a forma (18):

$$i\hbar \left(\sum_n \frac{dc_n}{dt} \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar} + \sum_n \frac{-iE_n^0}{\hbar} c_n \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar} \right) = \sum_n [H^0 + h(t)] c_n \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (24)$$

Usando (21):

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar} + \sum_n E_n^0 c_n \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar} = \sum_n [E^0 + h(t)] c_n \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (25)$$

Após o cancelamento de termos:

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar} = \sum_n h(t) c_n \varphi_n^0 e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (26)$$

Nesse ponto, pode-se selecionar uma autofunção da base de autofunções estacionárias para realizar o produto escalar com a equação acima. Vamos imaginar que a escolhida seja a centésima. Nesse caso:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{100}^0 | \varphi_n^0 \rangle &= 0, \\ \langle \varphi_{100}^0 | \varphi_{100}^0 \rangle &= 1. \end{aligned} \quad (27)$$

Então:

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \langle \varphi_{100}^0 | \varphi_n^0 \rangle e^{-iE_n^0 t/\hbar} = \sum_n c_n \langle \varphi_{100}^0 | h(t) | \varphi_n^0 \rangle e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (28)$$

O que resulta em:

$$i\hbar \frac{dc_{100}}{dt} e^{-iE_{100}^0 t/\hbar} = \sum_n c_n \langle \varphi_{100}^0 | h(t) | \varphi_n^0 \rangle e^{-iE_n^0 t/\hbar}. \quad (29)$$

Ou:

$$i\hbar \frac{dc_{100}(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) \langle \varphi_{100}^0 | h(t) | \varphi_n^0 \rangle e^{i(E_{100}^0 - E_n^0)t/\hbar}. \quad (30)$$

Antes de resolver essa equação, vamos interpretar o coeficiente $c_{100}(t)$. Ele aparece pela primeira vez na expansão (23):

$$\begin{aligned} \Psi(t) = & c_1(t) \varphi_1^0 e^{-iE_1^0 t/\hbar} + c_2(t) \varphi_2^0 e^{-iE_2^0 t/\hbar} + \dots \\ & + c_{100}(t) \varphi_{100}^0 e^{-iE_{100}^0 t/\hbar} + \dots \end{aligned} \quad (31)$$

Diante do exposto:

$|c_{100}(t_0)|^2$ é a probabilidade do estado estacionário φ_{100}^0 , de energia E_{100} , estar ocupado no instante t_0 .

$c_{100}(t_0)$ é a amplitude de probabilidade de ocupação do estado ($n = 100$), no tempo t_0 .

$|c_{100}(t_0)|^2$ também pode ser interpretado como probabilidade de transição entre estados, no tempo t_0 , sendo o estado final o estado ($n = 100$).

A equação (30) foi desenvolvida para a ocupação do centésimo estado, mas ela vale para qualquer outro estado n .

O caso de estudo é um sistema de dois níveis. Substituindo “100” por “2”, a probabilidade de ocupação do estado excitado ($n = 2$) é determinada por:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_2}{dt} = & c_1(t) \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/\hbar} \\ & + c_2(t) \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle e^{i(E_2^0 - E_2^0)t/\hbar}. \end{aligned} \quad (32)$$

Ou:

$$i\hbar \frac{dc_2}{dt} = c_1(t) \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle e^{i\omega_{21}t} + c_2(t) \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle. \quad (33)$$

Sendo a frequência de transição definida como:

$$\omega_{21} = \frac{E_2^0 - E_1^0}{\hbar}. \quad (34)$$

Nota: $\langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle$ é o elemento da matriz de transição, o qual conecta o estado inicial ($n = 1$) ao final ($n = 2$); em uma experiência de absorção.

Analogamente, substituindo “100” por “1”, a probabilidade de ocupação do estado fundamental ($n = 1$) é determinada por:

$$i\hbar \frac{dc_1}{dt} = c_1(t) \langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle e^{i(E_1^0 - E_1^0)t/\hbar} + c_2(t) \langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle e^{i(E_1^0 - E_2^0)t/\hbar}. \quad (35)$$

Ou:

$$i\hbar \frac{dc_1}{dt} = c_1(t) \langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle + c_2(t) \langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle e^{-i\omega_{21}t}. \quad (36)$$

Nota: $\langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle$ é outro elemento da matriz de transição, nesse caso, conecta o estado inicial ($n = 2$) ao final ($n = 1$); em uma experiência de emissão estimulada.

As equações (33) e (36) nos ajudam a responder uma questão importante: Se inicialmente o sistema 2-níveis está no estado fundamental, qual é a probabilidade dele subir para o estado excitado, no tempo t ? E se inicialmente o sistema está no estado excitado, qual é a probabilidade dele baixar para o fundamental, no tempo t ?

As próximas seções vão aprofundar as questões acima. Por hora, vamos fazer um teste radical: deligar a perturbação, fazendo $h(t) = 0$. É evidente que $c_1(t)$ e $c_2(t)$

são constantes. Os valores poderiam ser $c_1(t) = c_1(0) = 1$ e $c_2(t) = c_2(0) = 0$, indicando que o estado ocupado estará sempre ocupado, e que não há probabilidade do estado vazio ser ocupado. Como não há perturbação, esses estados permaneceriam assim para sempre!

4 Aproximação de primeira ordem

Vamos expandir $c_2(t)$ em uma série de potências que depende de certo parâmetro X :

$$c_2 = X^0 c_2^{(0)} + X^1 c_2^{(1)} + X^2 c_2^{(2)} + \dots \quad (37)$$

Fazer o mesmo para $c_1(t)$:

$$c_1 = X^0 c_1^{(0)} + X^1 c_1^{(1)} + X^2 c_1^{(2)} + \dots \quad (38)$$

Substituir as séries truncadas em primeira ordem na equação (33) (por conveniência, o método de trabalho também acrescenta o parâmetro na perturbação):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d[c_2^{(0)} + Xc_2^{(1)}]}{dt} &= [c_1^{(0)} + Xc_1^{(1)}] \langle \varphi_2^0 | Xh(t) | \varphi_1^0 \rangle e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/\hbar} \\ &\quad + [c_2^{(0)} + Xc_2^{(1)}] \langle \varphi_2^0 | Xh(t) | \varphi_2^0 \rangle. \end{aligned} \quad (39)$$

Ou:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d[c_2^{(0)} + Xc_2^{(1)}]}{dt} &= [Xc_1^{(0)} + X^2 c_1^{(1)}] \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/\hbar} \\ &\quad + [Xc_2^{(0)} + X^2 c_2^{(1)}] \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle. \end{aligned} \quad (40)$$

Agrupar os termos que possuem a potência X :

$$i\hbar \frac{d[Xc_2^{(1)}]}{dt} = [Xc_1^{(0)}]\langle\varphi_2^0|h(t)|\varphi_1^0\rangle e^{i(E_2^0-E_1^0)t/\hbar} + [Xc_2^{(0)}]\langle\varphi_2^0|h(t)|\varphi_2^0\rangle. \quad (41)$$

Cancelar o parâmetro X :

$$i\hbar \frac{dc_2^{(1)}}{dt} = c_1^{(0)}\langle\varphi_2^0|h(t)|\varphi_1^0\rangle e^{i(E_2^0-E_1^0)t/\hbar} + c_2^{(0)}\langle\varphi_2^0|h(t)|\varphi_2^0\rangle. \quad (42)$$

É fácil concluir que os coeficientes de ordem (0) não se modificam com o tempo, por exemplo, $dc_2^{(0)}/dt = 0$ em (40). Podemos, então, considerar que antes da perturbação, o estado 1 está ocupado, quer dizer, que $c_1^{(0)}$ sempre será $c_1^{(0)} = 1$, e também considerar que o estado 2 está vazio, ou seja, que $c_2^{(0)}$ sempre será $c_2^{(0)} = 0$. Nesse caso:

$$\frac{dc_2^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_2^0|h(t)|\varphi_1^0\rangle e^{i(E_2^0-E_1^0)t/\hbar}. \quad (43)$$

Se a perturbação começa em $t = 0$, a solução da equação acima é:

$$c_2^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle\varphi_2^0|h(t')|\varphi_1^0\rangle e^{i(E_2^0-E_1^0)t'/\hbar}. \quad (44)$$

5 Transição causada por perturbação constante

Solução de primeira ordem:

Martelar o ferro na bigorna gera calor (emissão de radiação infravermelha). A batida (perturbação mecânica) dura um curto intervalo de tempo e, grosso modo, pode ser considerada constante nesse intervalo. Outro tipo de perturbação que não varia com o tempo, envolve aplicar um campo constante na matéria (elétrico ou magnético).

Vamos representar a perturbação constante escrevendo $h(t') = V$, para $0 < t' < t$, sendo V uma energia potencial constante. Isso facilita o manejo da equação (44), pois

o termo perturbativo sai da integral:

$$\begin{aligned}
c_2^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle \int_0^t dt' e^{i(E_2^0 - E_1^0)t'/\hbar} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle \frac{1}{i(E_2^0 - E_1^0)/\hbar} \left(e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/\hbar} - 1 \right) \\
&= -\frac{\langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle}{E_2^0 - E_1^0} \left(e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/\hbar} - 1 \right) \times \frac{2ie^{-i(E_2^0 - E_1^0)t/2\hbar}}{2ie^{-i(E_2^0 - E_1^0)t/2\hbar}} \\
&= -\frac{\langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle}{E_2^0 - E_1^0} \left(\frac{e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/2\hbar} - e^{-i(E_2^0 - E_1^0)t/2\hbar}}{2i} \right) \times \frac{2i}{e^{-i(E_2^0 - E_1^0)t/2\hbar}} \\
&= -\frac{\langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle}{E_2^0 - E_1^0} \times \sin \left[\frac{1}{2\hbar} (E_2^0 - E_1^0)t \right] \times 2i \times e^{i(E_2^0 - E_1^0)t/2\hbar}.
\end{aligned} \tag{45}$$

Então, a probabilidade de transição causada por perturbação constante é:

$$|c_2^{(1)}(t)|^2 = |\langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle|^2 \times \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2\hbar} (E_2^0 - E_1^0)t \right]}{\frac{1}{2}(E_2^0 - E_1^0)} \right)^2. \tag{46}$$

Em função do tempo, a probabilidade de ocupação do estado excitado, ou a probabilidade de estar no estado inicialmente vazio, ou a “probabilidade de alcançar o desconhecido”, é uma função senoidal oscilante. Em consequência, a probabilidade de ocupação do estado fundamental também é uma função oscilante, pois:

$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2. \tag{47}$$

Vendo a Fig. 2, isso parece inacreditável, já que o estado de transição:

$$\begin{aligned}
\Psi(t) &= c_1(t)\varphi_1^0 e^{-iE_1^0 t/\hbar} + c_2(t)\varphi_2^0 e^{-iE_2^0 t/\hbar} \\
&= c_1(t)\Phi_{\text{fundamental}} + c_2(t)\Phi_{\text{excitado}},
\end{aligned} \tag{48}$$

oscila entre estar no estado fundamental e estar no excitado!

Todavia, tem um significado físico acreditável: Dá a entender que, enquanto durar a

perturbação, o sistema absorve e emite energia de modo cíclico:

↗ excitado ↘ fundamental ↗ excitado ↘ fundamental.

↗ absorve ↘ emite ↗ absorve ↘ emite.

Uma imagem mental apropriada seria a de uma “metralhadora de fótons” que carrega e atira sem parar, ou enquanto durar o “carregador” (perturbação).

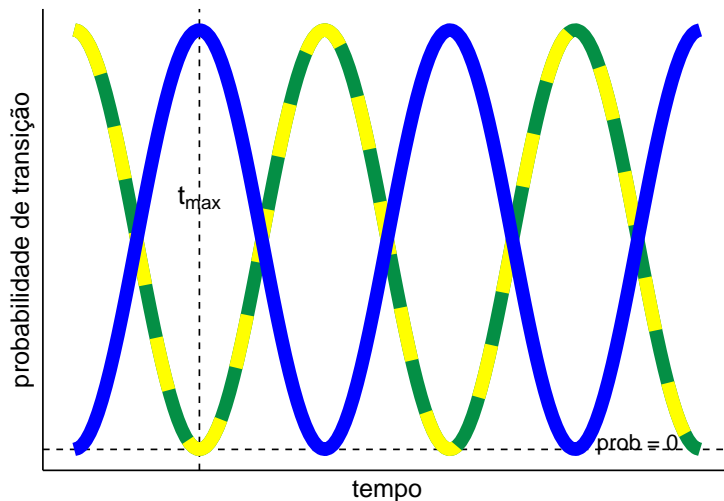


Figure 2: Probabilidade de ocupação do estado excitado (linha sólida) e do fundamental (linha tracejada), de um sistema de dois níveis, submetido a uma perturbação constante.

A função seno tem máximo em $\pi/2$.

O máximo da função (46) ocorre em:

$$\frac{1}{2\hbar}(E_2^0 - E_1^0)t = \frac{\pi}{2}. \quad (49)$$

E o tempo de probabilidade de transição máxima é:

$$t_{\max} = \frac{\pi\hbar}{E_2^0 - E_1^0}. \quad (50)$$

Nesse tempo:

$$|c_2^{(1)}(t_{\max})|^2 = |\langle\varphi_2^0|V|\varphi_1^0\rangle|^2 \times \frac{4}{(E_2^0 - E_1^0)^2}. \quad (51)$$

No outro extremo:

$$|c_2^{(1)}(2t_{\max})|^2 = 0. \quad (52)$$

Solução exata:

As equações diferenciais acopladas (33) e (36) podem ser resolvidas sem aproximação, desse modo, é possível encontrar uma expressão exata para a probabilidade de transição causada por perturbação constante.

Damos início modificando a notação por uma mais simples:

$$\dot{c} = \frac{dc}{dt}; \quad (53)$$

e:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_2^0 | V | \varphi_1^0 \rangle &= \hbar v, \\ \langle \varphi_2^0 | V | \varphi_2^0 \rangle &= 0, \\ \langle \varphi_1^0 | V | \varphi_2^0 \rangle &= \hbar v^*, \\ \langle \varphi_1^0 | V | \varphi_1^0 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (54)$$

Com isso, as equações acima citadas se tornam:

$$\begin{aligned} \dot{c}_2 &= -ivc_1 e^{i\omega_{21}t}, \\ \dot{c}_1 &= -iv^*c_2 e^{-i\omega_{21}t}. \end{aligned} \quad (55)$$

As derivadas resultam em:

$$\begin{aligned} \ddot{c}_2 &= -iv\dot{c}_1 e^{i\omega_{21}t} + \omega_{21}vc_1 e^{i\omega_{21}t}, \\ \ddot{c}_1 &= -iv^*\dot{c}_2 e^{-i\omega_{21}t} - \omega_{21}v^*c_2 e^{-i\omega_{21}t}. \end{aligned} \quad (56)$$

Ou:

$$\begin{aligned}\ddot{c}_2 &= -|v|^2 c_2 + i\omega_{21} \dot{c}_2, \\ \ddot{c}_1 &= -|v|^2 c_1 - i\omega_{21} \dot{c}_1.\end{aligned}\tag{57}$$

Ou:

$$\begin{aligned}\ddot{c}_2 - i\omega_{21} \dot{c}_2 + |v|^2 c_2 &= 0, \\ \ddot{c}_1 + i\omega_{21} \dot{c}_1 + |v|^2 c_1 &= 0.\end{aligned}\tag{58}$$

O objetivo agora é resolver a equação diferencial referente ao caso excitado, para poder comparar com o resultado do caso excitado de primeira ordem [equação (46), copiada logo abaixo com nova notação]:

$$|c_2^{(1)}(t)|^2 = |v|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2} \omega_{21} t \right]}{\frac{1}{2} \omega_{21}} \right)^2.\tag{59}$$

Primeiro, assume-se que a solução da primeira equação (58) é do tipo:

$$c_2(t) = e^{i\Omega t}.\tag{60}$$

É fácil verificar que essa solução gera a seguinte equação de segundo grau:

$$\Omega^2 - \omega_{21} \Omega - |v|^2 = 0,\tag{61}$$

com resolução:

$$\Omega = \frac{\omega_{21} \pm \sqrt{\omega_{21}^2 + 4|v|^2}}{2} = \frac{\omega_{21} \pm \Omega_0}{2},\tag{62}$$

chamando:

$$\Omega_0 = \sqrt{\omega_{21}^2 + 4|v|^2}.\tag{63}$$

Conclui-se que (60) carrega dois termos:

$$c_2(t) = e^{i\omega_{21}t/2} \left[A e^{i\Omega_0 t/2} + B e^{-i\Omega_0 t/2} \right], \quad (64)$$

As condições iniciais são: Em $t = 0$, o estado fundamental está ocupado e o excitado está vazio, quer dizer, $c_1(0) = 1$ e $c_2(0) = 0$.

Substituindo a condição inicial do estado excitado em (64), observa-se que $B = -A$, sendo assim:

$$\begin{aligned} c_2(t) &= A e^{i\omega_{21}t/2} \left[e^{i\Omega_0 t/2} - e^{-i\Omega_0 t/2} \right] \\ &= A e^{i\omega_{21}t/2} \times \sin(\Omega_0 t/2) \times 2i. \end{aligned} \quad (65)$$

Para determinar A , nota-se que $\dot{c}_2(0) = A\Omega_0 i$, ademais, segundo a equação (55), $\dot{c}_2(0) = -ivc_1(0)$, portanto:

$$A = -\frac{v}{\Omega_0}. \quad (66)$$

Por fim:

$$c_2(t) = -\frac{v}{\Omega_0} e^{i\omega_{21}t/2} \times \sin(\Omega_0 t/2) \times 2i. \quad (67)$$

O que resulta em:

$$|c_2(t)|^2 = |v|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2} \Omega_0 t \right]}{\frac{1}{2} \Omega_0} \right)^2. \quad (68)$$

Conclui-se que o resultado de primeira ordem (59) e o exato (68) possuem a mesma estrutura. Só diferem na expressão da frequência de oscilação entre estado excitado populado e estado excitado depopulado. Ademais, se o efeito da perturbação for pequeno, pode ocorrer $\Omega_0 \approx \omega_{21}$, conforme sugere (63).

Nota: Pode-se repetir o procedimento para se obter $|c_1(t)|^2$, todavia, é mais conveniente usar o fato que $|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2$.

6 Transição causada por perturbação periódica

A probabilidade de transição de um sistema de 2 níveis na presença de um campo elétrico que oscila harmonicamente com frequência angular ω , será determinada. Um elétron com vetor de posição \vec{r} em relação ao núcleo atômico, e carga $q = -e$, será considerado. Um vetor de dipolo elétrico $\vec{p} = q\vec{r} = -e\vec{r}$, fará parte da interação elétron/campo. Essa interação produz energia $h(t) = -\vec{E}(t) \cdot \vec{p}$; o sinal de menos faz parte da fórmula.

O campo está na direção do vetor de polarização $\vec{\epsilon}$ (um vetor unitário):

$$\vec{E}(t) = \vec{\epsilon} E_0 \cos(\omega t). \quad (69)$$

Então, a energia que perturba o sistema é:

$$h(t) = (\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}) e E_0 \cos(\omega t). \quad (70)$$

Ou:

$$h(t) = h_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}); \quad (71)$$

chamando $h_0 = \frac{1}{2}(\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}) e E_0$.

Com restrições:

O problema será resolvido com a equação (33) e duas restrições: (1) o coeficiente do estado fundamental permanecerá próximo de 1; (2) o coeficiente do estado excitado não se afastará muito de 0; durante a atuação da perturbação.

Vamos, então, fazer $c_1(t) = 1$ e $c_2(t) = 0$ do lado direito da equação (33):

$$\dot{c}_2(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle e^{i\omega_{21}t}. \quad (72)$$

Agora, substituir a perturbação (71) na equação acima:

$$\begin{aligned} c_2(t) &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_2^0 | h_0 | \varphi_1^0 \rangle \int_0^t dt' \left(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'} \right) e^{i\omega_{21}t'} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_2^0 | h_0 | \varphi_1^0 \rangle \left(\frac{e^{i(\omega_{21}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{21} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{21} - \omega)} \right). \end{aligned} \quad (73)$$

Vamos trabalhar o primeiro termo do parênteses:

$$\begin{aligned} \text{T1} &= \frac{e^{i(\omega_{21}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{21} + \omega)} \times \frac{2e^{-i(\omega_{21}+\omega)t/2}}{2e^{-i(\omega_{21}+\omega)t/2}} \\ &= \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} + \omega)t \right]}{(\omega_{21} + \omega)} \times \frac{2}{e^{-i(\omega_{21}+\omega)t/2}} \\ &= \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} + \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} + \omega)} \times e^{i(\omega_{21}+\omega)t/2}. \end{aligned} \quad (74)$$

Analogamente, o segundo termo do parênteses é:

$$\text{T2} = \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)} \times e^{i(\omega_{21}-\omega)t/2}. \quad (75)$$

Com a releitura:

$$c_2(t) = -iv_0 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} + \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} + \omega)} e^{i(\omega_{21}+\omega)t/2} + \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)} e^{i(\omega_{21}-\omega)t/2} \right); \quad (76)$$

chamando:

$$\begin{aligned}
\hbar v_0 &= \langle \varphi_2^0 | h_0 | \varphi_1^0 \rangle \\
&= \langle \varphi_2^0 | \frac{1}{2} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}) e E_0 | \varphi_1^0 \rangle \\
&= \frac{1}{2} e E_0 \langle \varphi_2^0 | (\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}) | \varphi_1^0 \rangle \\
&= \frac{1}{2} e E_0 \cos \theta \langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle;
\end{aligned} \tag{77}$$

onde θ é o ângulo entre o vetor de polarização e vetor de posição do elétron; o que implica em:

$$|v_0|^2 = \frac{e^2 [E_0]^2 [\cos \theta]^2}{4 \hbar^2} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2; \tag{78}$$

onde $\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle$ é o raio de transição.

Em (76), a frequência da transição (ω_{21}) tem valor fixo. A varredura pode ser feita na frequência do campo (ω). Quando $\omega \rightarrow \omega_{21}$, ocorre um pico acentuado no termo T2, fazendo o termo T1 ser desprezível. Nesse caso:

$$c_2(t) = -i v_0 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{21} - \omega) t \right]}{\frac{1}{2} (\omega_{21} - \omega)} e^{i(\omega_{21} - \omega)t/2} \right). \tag{79}$$

O que resulta em:

$$|c_2(t)|^2 = |v_0|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{21} - \omega) t \right]}{\frac{1}{2} (\omega_{21} - \omega)} \right)^2. \tag{80}$$

Essa equação não é estranha! Sua estrutura já apareceu outras vezes no texto: ver (59) e (68). A novidade é que a oscilação entre estado excitado populado e estado excitado depopulado se dá em função da frequência do campo elétrico aplicado (gerado por um laser, por exemplo).

É importante entender o significado prático da equação (80). Ela mostra que para um corpo absorver luz monocromática, a frequência de excitação (ω) deve estar bem próxima da frequência de transição (ω_{21}). Caso isso não ocorra, a ocupação do estado

excitado será ineficiente, pois a probabilidade de transição será quase zero. Por outro lado, se a frequência de excitação for bem próxima da frequência de transição, a ocupação do estado excitado será fortemente favorecida pelo fato da probabilidade de transição, com o tempo fixo, apresentar um pico ao redor de $\omega = \omega_{21}$.

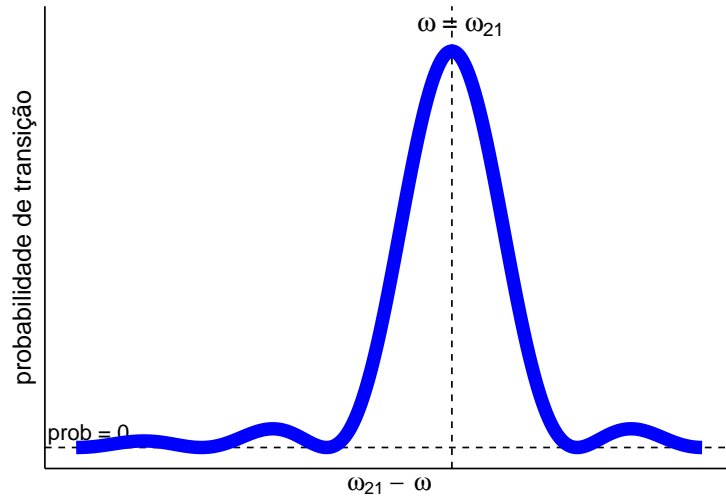


Figure 3: Probabilidade de ocupação do estado excitado, de um sistema de dois níveis, submetido a uma perturbação periódica.

Sem restrições:

Agora vamos resolver as equações acopladas (33) e (36), como fizemos na Seção 5 (solução exata). Visto que as passagens são as mesmas, basta fazer algumas adaptações.

A principal alteração se dá no elemento da matriz de transição:

$$\langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle = \langle \varphi_2^0 | h_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) | \varphi_1^0 \rangle = \langle \varphi_2^0 | h_0 | \varphi_1^0 \rangle (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (81)$$

Chamando:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_2^0 | h_0 | \varphi_1^0 \rangle &= \hbar v, \\ \langle \varphi_1^0 | h_0 | \varphi_2^0 \rangle &= \hbar v^*, \end{aligned} \quad (82)$$

obtém-se:

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle &= \hbar v (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \\
\langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle &= \langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle^* = \hbar v^* (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}).
\end{aligned} \tag{83}$$

Assim, a primeira equação (55) se torna:

$$\dot{c}_2 = -iv (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) c_1 e^{i\omega_{21}t}. \tag{84}$$

O que implica em:

$$c_1 = \frac{\dot{c}_2}{-iv e^{i(\omega_{21}+\omega)t} - iv e^{i(\omega_{21}-\omega)t}}. \tag{85}$$

Analisando o denominador, percebe-se que o coeficiente c_1 é dominado pelo termo $e^{i(\omega_{21}-\omega)t}$ (o outro termo pode ser desprezado). Isso equivale a perturbar o sistema com o potencial periódico $h(t) = h_0 e^{-i\omega t}$, com $h_0 = (\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}) e E_0$.

Vamos, então, trabalhar com o novo potencial na matriz de transição:

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_2^0 | h(t) | \varphi_1^0 \rangle &= \hbar v e^{-i\omega t}, \\
\langle \varphi_1^0 | h(t) | \varphi_2^0 \rangle &= \hbar v^* e^{i\omega t}.
\end{aligned} \tag{86}$$

A continuação é puramente matemática, mas, analisando as passagens da Seção 5 (solução exata), fica claro que deve-se ajustar (67), trocando (ω_{21}) por $(\omega_{21} - \omega)$:

$$c_2(t) = -\frac{v}{\Omega_0} e^{i(\omega_{21}-\omega)t/2} \times \sin(\Omega_0 t/2) \times 2i, \tag{87}$$

com:

$$\Omega_0 = \sqrt{(\omega_{21} - \omega)^2 + 4|v|^2}. \tag{88}$$

O que resulta em:

$$|c_2(t)|^2 = |v|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2} \Omega_0 t \right]}{\frac{1}{2} \Omega_0} \right)^2. \quad (89)$$

Atenção: O Ω_0 dessa seção e o Ω_0 da Seção 5 são diferentes: veja (63).

Neste ponto, podemos estudar um caso especial: Considerar a frequência da perturbação exatamente igual à frequência de transição ($\omega = \omega_{21}$). Nesse caso, a probabilidade de transição se torna:

$$|c_2(t)|^2 = \sin^2 \left(t \sqrt{|v|^2} \right). \quad (90)$$

Isso mostra que, enquanto durar a perturbação, o sistema absorve e emite energia de modo cíclico.

Nota: Considerar ($\omega = \omega_{21}$) no resultado “com restrições”, equação (80), leva a outra conclusão! A oscilação de $|c_2(t)|^2$ desaparece. É como se a “metralhadora de fótons” deixasse de existir! Isso porque usar “restrições” simplifica o problema e limita o resultado (equivale a trabalhar com aproximação de primeira ordem).

7 Transição causada por fonte contínua

Um laser produz radiação eletromagnética com frequência bem definida. Outras fontes, como um filamento incandescente, produzem uma sucessão contínua de frequências.

A probabilidade de transição causada por fonte contínua será determinada somando-se a probabilidades de transição de cada frequência.

O ponto de partida é a equação (80):

$$|c_2(t)|^2 = \frac{e^2 [E_0]^2 [\cos \theta]^2}{4 \hbar^2} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{21} - \omega) t \right]}{\frac{1}{2} (\omega_{21} - \omega)} \right)^2. \quad (91)$$

Como a fonte contínua possui uma sucessão de frequências ω_i , a equação acima pode ser adaptada para cada modo de vibração eletromagnético:

$$|c_2(t)|_{(\text{modo } i)}^2 = \frac{e^2[E_0(\omega_i)]^2[\cos \theta]^2}{4\hbar^2} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega_i)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega_i)} \right)^2. \quad (92)$$

Agora, escrever a relação entre a densidade de energia e a amplitude do campo elétrico:

$$U(\omega_i) = \frac{1}{2}\epsilon_0[E_0(\omega_i)]^2, \quad (93)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo [$\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$].

Substituir a equação acima na equação anterior:

$$|c_2(t)|_{(\text{modo } i)}^2 = \frac{e^2[\frac{2U(\omega_i)}{\epsilon_0}][\cos \theta]^2}{4\hbar^2} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega_i)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega_i)} \right)^2. \quad (94)$$

Realizar a somatória para determinar a probabilidade de transição total:

$$\sum_i |c_2(t)|_{(\text{modo } i)}^2 = \sum_i U(\omega_i) \frac{e^2[\cos \theta]^2}{2\hbar^2\epsilon_0} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega_i)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega_i)} \right)^2. \quad (95)$$

Chamar a probabilidade de transição total de $P_2(t)$ e transformar a somatória em integral:

$$P_2(t) = \frac{1}{d\omega} \int d\omega U(\omega) \frac{e^2[\cos \theta]^2}{2\hbar^2\epsilon_0} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)} \right)^2. \quad (96)$$

Escrever a relação entre a densidade de energia e a densidade espectral de energia:

$$U(\omega) = u(\omega)d\omega. \quad (97)$$

Substituir a equação acima na equação anterior:

$$P_2(t) = \int d\omega u(\omega) \frac{e^2[\cos \theta]^2}{2\hbar^2\epsilon_0} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)} \right)^2. \quad (98)$$

A integral acima pode ser simplificada usando a aproximação $u(\omega) \approx u(\omega_{21})$, pois o campo quase não se modifica ao redor do pico da Fig. 3:

$$P_2(t) = u(\omega_{21}) \frac{e^2[\cos \theta]^2}{2\hbar^2\epsilon_0} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \times \int d\omega \left(\frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)} \right)^2. \quad (99)$$

O valor dessa integral é $2\pi t$:

$$P_2(t) = u(\omega_{21}) \frac{e^2[\cos \theta]^2}{2\hbar^2\epsilon_0} |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \times 2\pi t. \quad (100)$$

Por fim, o resultado pode levar em conta todos ângulos entre o vetor de polarização e o vetor posição, lembrando que $\overline{[\cos \theta]^2} = 1/3$:

$$P_2(t) = \frac{\pi e^2}{3\hbar^2\epsilon_0} \times u(\omega_{21}) \times |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \times t. \quad (101)$$

A taxa de transição, que será representada por W , é a probabilidade de transição por unidade de tempo. É determinada fazendo a derivada da probabilidade de transição no tempo. No caso da equação acima, a taxa de transição total é:

$$W_2 = \frac{\pi e^2}{3\hbar^2\epsilon_0} \times u(\omega_{21}) \times |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2. \quad (102)$$

Não há necessidade de repetir o procedimento para resolver o caso da transição que inicia no estado excitado e termina no fundamental, pois, a taxa de ocupação do

estado excitado (em uma experiência de absorção estimulada por campo) é igual a taxa de ocupação do estado fundamental (em uma experiência de emissão estimulada por campo), ou seja: $W_2 = W_1$.

Agora vamos voltar a falar dos coeficientes da Seção 2.

O coeficiente de Einstein de absorção (ou emissão) estimulada se escreve:

$$\begin{aligned} B &= \frac{W_2}{u(\omega_{21})} \\ &= \frac{\pi e^2}{3\hbar^2 \epsilon_0} \times |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2. \end{aligned} \quad (103)$$

Então, utilizando a relação (7), o coeficiente de Einstein de emissão espontânea é:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\hbar \omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} \times B \\ &= \frac{\hbar \omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} \times \frac{\pi e^2}{3\hbar^2 \epsilon_0} \times |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 \\ &= \frac{e^2 \omega_{21}^3}{3\pi c^3 \hbar \epsilon_0} \times |\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2. \end{aligned} \quad (104)$$

Nota: O coeficiente A é equivalente à taxa de transição de emissão espontânea; com unidade s^{-1} .

Como se vê, agora os coeficientes de Einstein estão vinculados ao interior do átomo, por meio do termo puramente quântico $|\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2$.

Segundo (12), a duração da transição espontânea é:

$$t_A = \frac{3\pi c^3 \hbar \epsilon_0}{e^2 \omega_{21}^3} \times \frac{1}{|\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2}. \quad (105)$$

Isso quer dizer que o estado excitado vive t_A [segundos], antes de ficar totalmente depopulado por emissão espontânea.

Segundo (16), ou segundo [Eq. (102)]⁻¹, a duração da transição estimulada é:

$$t_B = \frac{3\hbar^2\epsilon_0}{\pi e^2} \times \frac{1}{|\langle\varphi_2^0|\vec{r}|\varphi_1^0\rangle|^2} \times \frac{1}{u(\omega_{21})}. \quad (106)$$

Isso quer dizer que o estado excitado vive t_B [segundos], antes de ficar totalmente depopulado por emissão estimulada; ou, o estado fundamental vive t_B [segundos], antes de ficar totalmente depopulado por absorção estimulada.

A relação entre os tempos acima é:

$$\begin{aligned} \frac{t_B}{t_A} &= \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} \times \frac{1}{u(\omega_{21})} \\ &= \frac{A}{B} \times \frac{1}{u(\omega_{21})}. \end{aligned} \quad (107)$$

8 Transições no átomo de hidrogênio

O átomo mais simples que existe na natureza é o átomo de hidrogênio, formado com 1-elétron orbitando em torno de 1-próton (núcleo). Se for definido o nível de energia do estado fundamental ($n = 1$) como sendo o nível zero, o primeiro estado excitado ($n = 2$) está no nível 10.2 eV. Nesse caso, a frequência da transição $(1 \rightarrow 2)$ é:

$$\begin{aligned} \omega_{21} &= \frac{10.2 \text{ eV}}{\hbar} \\ &= \frac{10.2 \text{ eV}}{6.5821 \times 10^{-16} \text{ eVs}} \\ &= 15497 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \quad (108)$$

Ou:

$$\begin{aligned} f_{21} &= \frac{\omega_{21}}{2\pi} \\ &= 2466 \times 10^{12} \text{ Hz}. \end{aligned} \quad (109)$$

Ou:

$$\begin{aligned}\lambda_{21} &= \frac{c}{f_{21}} \\ &= 121.6 \times 10^{-9} \text{ m.}\end{aligned}\tag{110}$$

Comparando com a frequência óptica $f_{\text{violeta}} = 800 \times 10^{12} \text{ Hz}$, a transição $(1 \rightarrow 2)$ do átomo de hidrogênio ocorre na região do ultravioleta (invisível aos olhos humanos).

O primeiro estado excitado do átomo de hidrogênio, capaz de fazer transição com o estado fundamental, é degenerado em energia (como dito, está 10.2 eV acima do fundamental). É constituído dos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

A soma das funções de onda $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{21-1} - \psi_{211})$ é o orbital:

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \phi.\tag{111}$$

A soma das funções de onda $\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{21-1} + \psi_{211})$ é o orbital:

$$2p_y = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \phi.\tag{112}$$

Onde:

$$\begin{aligned}\psi_{211} &= -\frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{i\phi}, \\ \psi_{21-1} &= \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{-i\phi}.\end{aligned}\tag{113}$$

De outra formação, o orbital $2p_z$ não é fruto de superposição, é a própria função de onda ψ_{210} :

$$2p_z = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \cos \theta.\tag{114}$$

Por fim, o estado fundamental do átomo de hidrogênio é simplesmente:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a}. \quad (115)$$

Nas fórmulas, o número Z é o número atômico, no caso do hidrogênio, $Z = 1$; e a constante a é o raio de Bohr: $a = 0.53 \times 10^{-10}$ m.

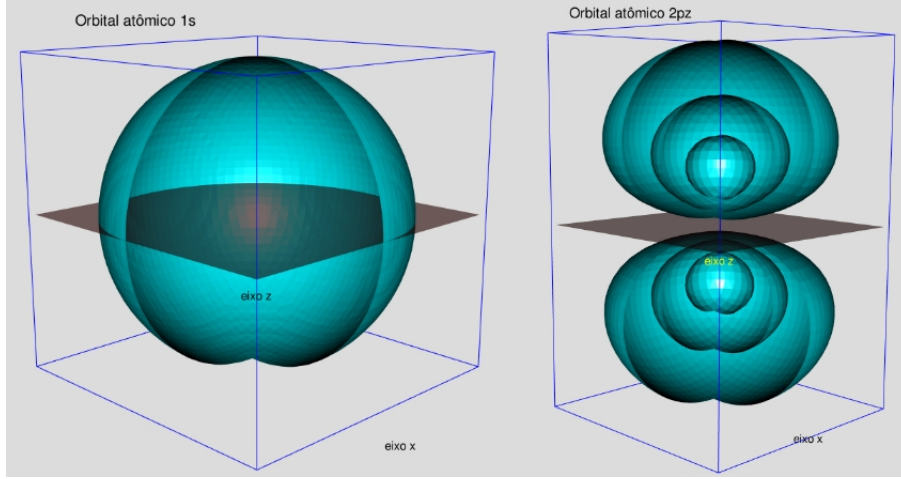


Figure 4: Orbitais 1s e 2p_z (3 isosuperfícies).

A Fig. 4 apresenta os orbitais 1s e 2p_z do átomo de hidrogênio. Como se vê, o estado fundamental tem aparência de esfera, e o excitado, de halteres de academia. Isso quer dizer que na transição $(2 \rightarrow 1)$, por exemplo, o elétron passa por um processo de reorganização espacial, partindo da forma de halteres e terminando na forma de esfera. Isso leva tempo! As fórmulas (105) e (106) revelam que os tempos envolvidos são t_A e t_B , respectivamente. Podemos calcular esses tempos, mas para isso, precisamos calcular:

$$|\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 = |\langle 2p_x + 2p_y + 2p_z | \vec{r} | 1s \rangle|^2. \quad (116)$$

O trabalho é puramente matemático, envolve resolver integrais. Entretanto, está descrito com muitos pormenores no livro *Introductory Quantum Mechanics*, do Prof. Richard Fitzpatrick, hospedado na biblioteca Physics Library, do projeto *LibreTexts* para livros didáticos de acesso aberto. O resultado é:

$$|\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2 = \frac{2^{15}}{3^{10}} a^2 = 1.5542 \times 10^{-21} \text{ m}^2. \quad (117)$$

Vamos, então, determinar a duração da emissão espontânea $(2 \rightarrow 1)$:

$$\begin{aligned} t_A &= \frac{3\pi c^3 \hbar \epsilon_0}{e^2 \omega_{21}^3} \times \frac{1}{|\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2} \\ &= \frac{3\pi (3 \times 10^8)^3 (1.0546 \times 10^{-34}) (8.8542 \times 10^{-12})}{(1.6 \times 10^{-19})^2 (15497 \times 10^{12})^3} \times \frac{1}{1.5542 \times 10^{-21}} \quad (118) \\ &= 1.5954 \times 10^{-9} \text{ s}. \end{aligned}$$

A duração da absorção $(1 \rightarrow 2)$ e emissão estimulada $(2 \rightarrow 1)$ é a mesma. Entretanto, depende da temperatura através da densidade espectral de energia (1):

$$\begin{aligned} t_B &= \frac{3\hbar^2 \epsilon_0}{\pi e^2} \times \frac{1}{|\langle \varphi_2^0 | \vec{r} | \varphi_1^0 \rangle|^2} \times \frac{1}{u(\omega_{21}, T)} \\ &= \frac{3(1.0546 \times 10^{-34})^2 (8.8542 \times 10^{-12})}{\pi (1.6 \times 10^{-19})^2} \times \frac{1}{1.5542 \times 10^{-21}} \times \frac{1}{u(\omega_{21}, T)} \quad (119) \\ &= 2.3570 \times 10^{-21} \times \frac{1}{u(\omega_{21}, T)}. \end{aligned}$$

A seguir são apresentados valores do tempo acima em função da temperatura, unidade s (segundo):

$$\begin{aligned}
t_B(1\,000\text{ K}) &= 4.24 \times 10^{42} \\
t_B(5\,000\text{ K}) &= 30.7 \\
t_B(10\,000\text{ K}) &= 2.22 \times 10^{-4} \\
t_B(15\,000\text{ K}) &= 4.28 \times 10^{-6} \\
t_B(20\,000\text{ K}) &= 5.93 \times 10^{-7} \\
t_B(25\,000\text{ K}) &= 1.80 \times 10^{-7} \\
t_B(30\,000\text{ K}) &= 8.10 \times 10^{-8} \\
t_B(35\,000\text{ K}) &= 4.54 \times 10^{-8} \\
t_B(40\,000\text{ K}) &= 2.92 \times 10^{-8} \\
t_B(45\,000\text{ K}) &= 2.06 \times 10^{-8} \\
t_B(50\,000\text{ K}) &= 1.54 \times 10^{-8} \\
t_B(100\,000\text{ K}) &= 3.62 \times 10^{-9}
\end{aligned} \tag{120}$$

Em 1000 K, pode-se dizer que não há transição estimulada por campo. Em 5000 K, o tempo ainda é alto, meio minuto. Acima de 10 mil K, a transição estimulada começa a competir com a espontânea. Porém, somente na temperatura de 100 mil K, os valores se equilibram na casa dos 10^{-9} segundos.

Dava por finalizada a seção, quando surgiu uma dúvida: Se a frequência do campo está próxima da frequência de transição (em todos os casos), por que nos primeiros casos o tempo da transição foi tão grande? E por que nos últimos casos foi tão pequeno?

Passei a ler o texto novamente. Poderia alguma coisa que escrevi responder essa questão? Achei as fórmulas (93) e (97): A amplitude do campo elétrico depende da temperatura por meio da densidade espectral de energia de Planck. Passei a investigar o caso calculando o campo para as temperaturas anteriores. Os valores tem unidades $\frac{\text{N}}{\text{C}}\text{s}^{-1/2}$. A unidade $\text{s}^{-1/2}$ pode causar estranheza, visto que campo elétrico possui unidades $\frac{\text{N}}{\text{C}}$, mas é proveniente do elemento de frequência angular $(d\omega)^{1/2}$:

$$\begin{aligned}
E_0(1\,000\text{ K}) &= 1.1208 \times 10^{-26} \\
E_0(5\,000\text{ K}) &= 4.1615 \times 10^{-6} \\
E_0(10\,000\text{ K}) &= 0.0016 \\
E_0(15\,000\text{ K}) &= 0.0112 \\
E_0(20\,000\text{ K}) &= 0.0300 \\
E_0(25\,000\text{ K}) &= 0.0543 \\
E_0(30\,000\text{ K}) &= 0.0811 \\
E_0(35\,000\text{ K}) &= 0.1083 \\
E_0(40\,000\text{ K}) &= 0.1350 \\
E_0(45\,000\text{ K}) &= 0.1609 \\
E_0(50\,000\text{ K}) &= 0.1857 \\
E_0(100\,000\text{ K}) &= 0.3836
\end{aligned} \tag{121}$$

A conexão entre (120) e (121) é perfeita! – pensei.

Para ocorrer transição estimulada por campo, não basta a frequência do campo estar próxima da frequência de transição, mas também é necessário que a amplitude do campo seja “forte” o suficiente para produzir um “chacoalhão” no estado do elétron. Se a amplitude for muito pequena, mesmo a frequência estando certa, não haverá mudança de estado, pois o tempo de transição parece se tornar “infinito” comparado com a vida de um ser humano. Por outro lado, se a amplitude for grande o suficiente para tirar o elétron de seu estado de conforto, após um curto intervalo de tempo, haverá mudança de estado.

Sem dúvida, a dúvida enriquece!

9 Transições no poço infinito

O poço retangular infinito, unidimensional, de largura L , com um elétron de massa m_e confinado, possui funções de onda e energias dadas por:

$$\begin{aligned}
\varphi_n^0 = |n\rangle &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\
E_n &= \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_e L^2} \\
n &= 1, 2, 3 \dots
\end{aligned} \tag{122}$$

Vamos usá-lo como exemplo para o estudo da transição estimulada e da espontânea.

Características do poço:

A largura do poço é $L = 100 \text{ \AA}$.

A energia do estado fundamental é $E_1 = 3.76 \text{ meV}$.

A energia do primeiro estado excitado é $E_2 = 15.04 \text{ meV}$.

A diferença entre as energias energia é $(E_2 - E_1) = 11.28 \text{ meV}$.

A frequência de transição é $\omega_{21} = 1.71 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

O raio de transição é $\langle 2|x|1\rangle = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) x \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$. Resolvendo a integral, $\langle 2|x|1\rangle = 1.8 \times 10^{-9} \text{ m}$.

O quadrado do raio de transição é $|\langle 2|x|1\rangle|^2 = 3.24 \times 10^{-18} \text{ m}^2$.

Características da transição estimulada:

As fórmulas se encontram na Seção 7.

Vamos assumir que o elétron está inicialmente no estado fundamental ($n = 1$) e que, no tempo $t = 0$, sofra a ação de uma perturbação periódica produzida por uma sucessão contínua de frequências. Isso faz o elétron subir para o primeiro estado excitado ($n = 2$). Ademais, o elétron e a radiação estão em equilíbrio termodinâmico na temperatura ambiente. Nessas condições:

O coeficiente de Einstein da transição estimulada é $B = 8.86 \times 10^{23} \text{ m}^3 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-2}$.

A temperatura é $T = 300 \text{ K}$.

A densidade espectral de energia é $u(\omega_{21}, T) = 3.65 \times 10^{-21} \text{ Jsm}^{-3}$.

A taxa da transição estimulada é $W_2 = 3232.42 \text{ s}^{-1}$.

A duração da transição estimulada é $t_B = 3.09 \times 10^{-4}$ s.

Características da transição espontânea:

As fórmulas também se encontram na Seção 7.

Podemos também considerar a situação do elétron estar inicialmente no estado excitado e, no tempo $t = 0$, de maneira voluntária, descer espontaneamente para o fundamental. Então:

A taxa da transição espontânea é $A = 1768.47 \text{ s}^{-1}$.

A duração da transição espontânea é $t_A = 5.65 \times 10^{-4}$ s.

A razão entre os tempos é $\frac{t_B}{t_A} = 0.55$.

10 Mini-banda de transição

Já vimos que, em função do tempo, a probabilidade de transição causada por perturbação periódica é uma função senoidal, oscilante: veja a equação (80), a qual tem aparência projetada na Fig. 2. Olhando cada ciclo, a curva tem semelhança com uma gaussiana. Então, no ciclo, pode-se aproximar a probabilidade de transição com a seguinte expressão:

$$|c_2(t)|^2 \approx e^{-t^2/\tau^2}. \quad (123)$$

A equação acima pode ser modelada como uma superposição de ondas planas usando a análise de Fourier:

$$e^{-t^2/\tau^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int b(E) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} dE. \quad (124)$$

Mudança de variável:

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \implies dE = \hbar d\omega. \quad (125)$$

$$e^{-t^2/\tau^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \hbar b(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (126)$$

O coeficiente da superposição é:

$$\hbar b(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-t^2/\tau^2} e^{i\omega t} dt. \quad (127)$$

O que resulta em:

$$\hbar b(\omega) = \frac{\tau}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\tau^2}{4}\omega^2}. \quad (128)$$

Ou:

$$b(E) = \frac{\tau}{\hbar\sqrt{2}} e^{-\frac{\tau^2}{4\hbar^2}E^2}. \quad (129)$$

O que finalmente resulta em:

$$|b(E)|^2 = \frac{\tau^2}{2\hbar^2} e^{-\frac{\tau^2}{2\hbar^2}E^2}. \quad (130)$$

Partimos com uma gaussiana no espaço do tempo e terminamos com outra gaussiana no espaço da energia. Este resultado é muito importante! Ele mostra que um estado com tempo de vida finito não possui energia única, mas, sim, mini-banda de transição com energia incerta. Como estimativa, o estado perturbado se distribui pela mini-banda:

$$\delta E \propto \frac{\hbar}{\tau}, \quad (131)$$

onde τ é o tempo t_A ou t_B .

Mini-banda de transição no poço infinito:

Substituição dos tempos da Seção 9 na estimativa (131) .

Para o tempo $t_B = 3.09 \times 10^{-4}$ s, a incerteza na energia é $\delta E_B = 2.13 \times 10^{-9}$ meV.

Para o tempo $t_A = 5.65 \times 10^{-4}$ s, a incerteza na energia é $\delta E_A = 1.16 \times 10^{-9}$ meV.

Quanto maior for o tempo de vida do estado perturbado, menor será a incerteza na energia.

Pode-se extrapolar essa conclusão:

Se o tempo de vida for infinito, a incerteza na energia é zero.

É por isso que fótons coletados em experiência de emissão, apresentam distribuição que se assemelha a uma gaussiana, com **largura à meia altura** relacionada com o tempo de vida do estado que decai; ou, de outro ponto de vista, relacionada com a mini-band de transição desse estado.

As gaussianas podem ser deslocadas para se adequarem melhor ao problema. Vamos ilustrar o processo da emissão estimulada, todavia, o mesmo modelo é compatível para explicar a absorção. Para simplificar a notação, vamos “enxugar as fórmulas” e trabalhar somente com o contorno das gaussianas:

$$\begin{aligned} |c(t)|^2 &\approx e^{-(t_B-t)^2}, \\ |b(E)|^2 &\approx e^{-(\Delta_{21}-E)^2}, \end{aligned} \tag{132}$$

sendo $\Delta_{21} = E_2 - E_1$.

$|c(t)|^2$ representa a probabilidade do estado ser populado no tempo t ; e $|b(E)|^2$ representa a probabilidade do canal de energia E participar do processo.

O processo da emissão estimulada é esquematizado nas Figs. 5 e 6. Pensando em um quadro mais realista, a perturbação produz mini-bandas nos estados fundamental e excitado. Dentro da faixa, a energia é contínua, mas o desenho mostra apenas 3 canais de transição. No início, em $t = t_I$, a probabilidade do estado ser populado é pequena, e a transição ocorre pelo canal de menor energia, $E = \Delta_I$. Quando se chega no tempo característico da transição, $t = t_B$, a probabilidade de transição atinge o

valor máximo, e a transição é feita pelo canal de ressonância, $E = \Delta_{21}$. Por fim, em $t = t_{II}$, a probabilidade de transição volta a ser pequena, e a transição se dá pelo canal de maior energia, $E = \Delta_{II}$.

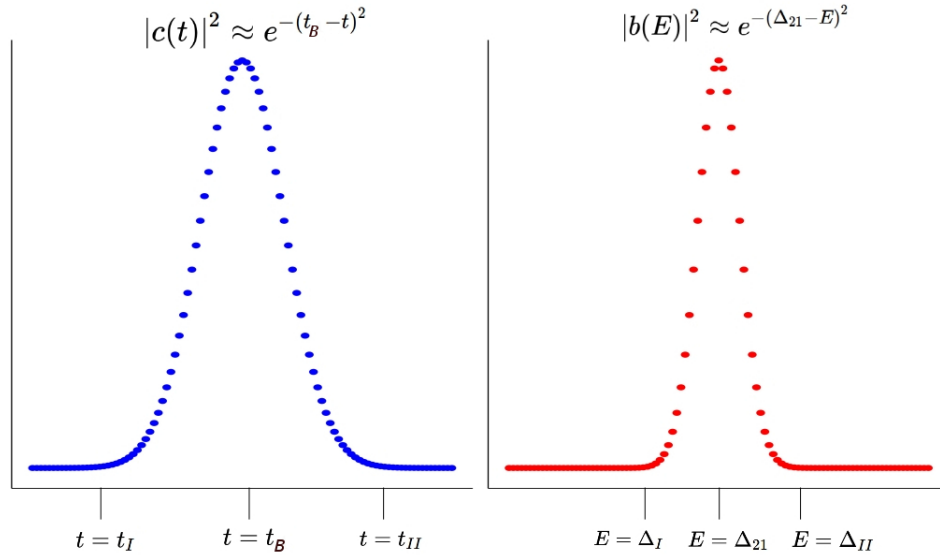


Figure 5: Probabilidade de transição (gaussiana no espaço do tempo) e probabilidade de participação (gaussiana espaço da energia).

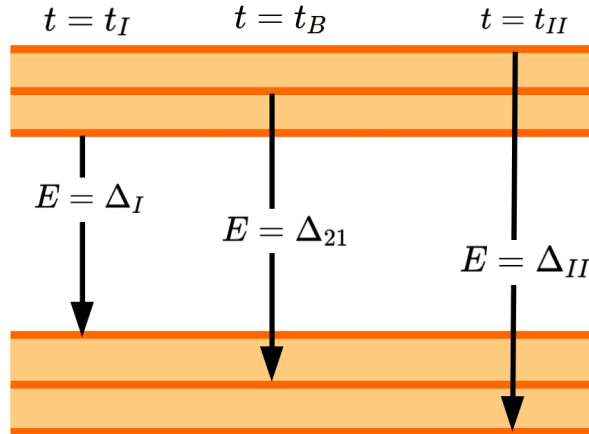


Figure 6: Canais de transição entre mini-bandas de transição.

11 Conclusão

As principais conclusões são:

As transições causadas por perturbação constante e por perturbação periódica apresentam probabilidades de transição oscilantes com o passar do tempo. Isso dá a

entender que, enquanto durar as perturbações, o sistema absorve e emite energia de modo cíclico.

O estado não-perturbado possui tempo de vida infinito e energia única.

O estado perturbado possui tempo de vida finito e mini-banda de transição. Isso dá a entender que a incerteza na medição da energia de transição não pode ser eliminada por aperfeiçoamento tecnológico de equipamento de medição.

As mini-bandas de transição são responsáveis pela largura à meia altura do espectro de emissão ou absorção.

References

Dirac, P. A. M. (1926). *On the Theory of Quantum Mechanics*. Proc. R. Soc. Lond. A, Volume 112, Page 661.

Einstein, A. (1917). *On the Quantum Theory of Radiation*. Physikalische Zeitschrift, Volume 18, Pages 121-128.

Planck, M. (1900). *On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum*. Deutsche Physikalische Gesellschaft, Volume 2, Pages 202-204.