Boltzmann como boa aproximação das distribuições quânticas

Fator de Boltzmann: $$\frac{n(\varepsilon_2)}{n(\varepsilon_1)} = \frac{g(\varepsilon_2)}{g(\varepsilon_1)} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}$$

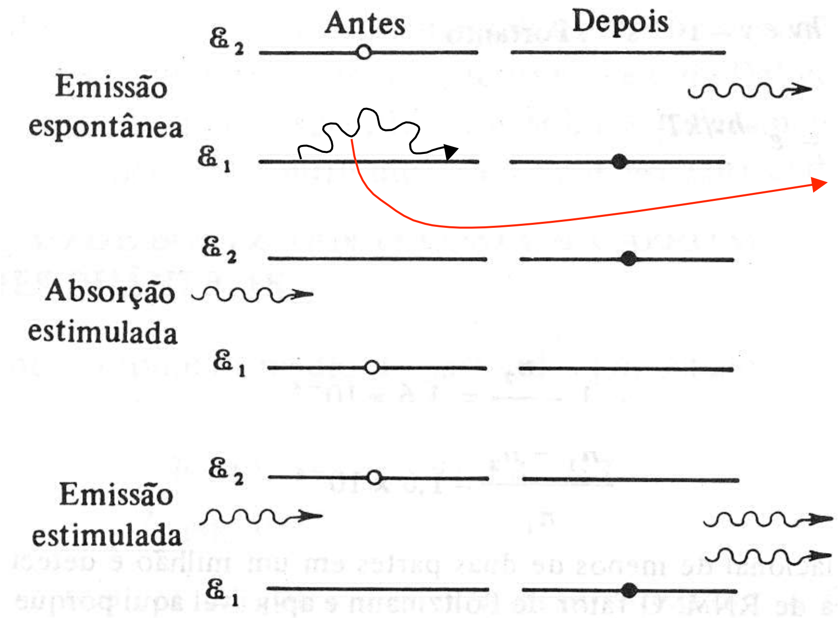
Podemos usá-lo para determinar a razão de ocupação de estados em um sistema quântico, quando $\varepsilon >> kT$. Exemplo: colisões térmicas de átomos em um gás à temperatura T.

Estados excitados são pouco populados $\Rightarrow$ podemos usar o fator de Boltzmann para determinar as populações relativas e determinar as correspondentes intensidades de transição.

Ou vice-versa, como no caso da determinação de temperatura de estrelas a partir da observação de espectros.

Vamos usar o fator de Boltzmann para estudar o funcionamento do LASER.

Processos para transição entre 2 estados atômicos:



fóton de $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$

fóton virtual de $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$

Vida média típica de um estado excitado atômico é 10 ns. Alguns estados, por conta do momento angular elevado, podem ter vidas médias da ordem de ms, sendo chamados de metaestáveis.

Suponhamos 1 conjunto de átomos, com n_1 átomos no estado ε_1 e n_2 no estado ε_2, com $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, em equilíbrio térmico com radiação eletromagnética de densidade de energia espectral $\rho(\nu)$, a uma temperatura T.

A probabilidade (por átomo e por unidade de tempo) de que um átomo no estado 1 faça uma transição para o 2 (absorção), deve ser proporcional a $\rho(\nu)$ em $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$. A taxa de emissão estimulada também é proporcional a $\rho(\nu)$ em $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$. Mas a emissão espontânea não. As taxas de transição também dependem das características dos estados, por causa dos elementos de matriz de dipolo elétrico, etc.

A probabilidade, por unidade de tempo, de haver uma transição do estado 1 para o 2, pode ser escrita como: $R_{1\to 2} = B_{12}\rho(\nu)$, onde B_{12} é um coeficiente que inclui a dependência das funções de onda dos estados 1 e 2.

Já a probabilidade de que um átomo no estado 2 faça uma transição para o 1 é uma soma de 2 termos: a probabilidade de emissão espontânea, A_{21}, e a de emissão estimulada, $B_{21}\rho(\nu)$. Assim: $R_{2\to 1} = A_{21} + B_{21}\rho(\nu)$.

Como o sistema está em equilíbrio térmico, as taxas de 1 → 2 e de 2 → 1 devem ser iguais: $n_1 R_{1\to 2} = n_2 R_{2\to 1}$. Substituindo:

$$n_1 B_{12}\rho(\nu) = n_2\left[A_{21} + B_{21}\rho(\nu)\right] \Rightarrow \rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{n_1}{n_2}\frac{B_{12}}{B_{21}} - 1}$$

Vamos usar o fator de Boltzmann, com $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, para avaliar a razão n_1/n_2, considerando $g(\varepsilon_2) = g(\varepsilon_1)$:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}}$$ Substituindo em $\rho(\nu)$ $$\Rightarrow \rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1}$$

Mas essa expressão deve ser consistente com a obtida por Planck para a radiação de corpo negro:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}$$ Planck

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}}{B_{21}}e^{h\nu/kT}-1}$$

Portanto: $\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1$ e $\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$

Esses são os coeficientes A e B de Einstein, que publicou trabalho sobre esse assunto em 1917. Só temos a razão entre eles, mas A pode ser calculado (MQ, como vimos em Moderna 1).

O resultado de que $B_{12} = B_{21}$ é muito interessante, pois mostra que os processos de emissão e absorção (estimulados) só dependem das características físicas do átomo.

Voltando aos coeficientes de Einstein: $$\rho(\nu) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{A}{B} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Com $\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1$ e $\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$

quanto maior a diferença de energia entre 2 níveis, mais provável fica a emissão espontânea em relação à estimulada. Vemos também que:

$$\frac{A}{B\rho(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1$$

$\Rightarrow$ para átomos em equilíbrio térmico, emissão espontânea >> estimulada, se $h\nu >> kT$, que é a condição usual em átomos e moléculas. A estimulada pode ser importante se $h\nu \approx kT$, ou se $h\nu << kT$.

$$\frac{\text{taxa de emissão}}{\text{taxa de absorção}} = \frac{n_2 A + n_2 B\rho(\nu)}{n_1 B\rho(\nu)} = \left[1 + \frac{A}{B\rho(\nu)}\right]\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{n_1} e^{h\nu/kT}$$

Sistema em equilíbrio térmico $\Rightarrow \frac{\text{taxa de emissão}}{\text{taxa de absorção}} = 1 \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} e^{h\nu/kT} = 1 \Rightarrow n_2 = n_1 e^{-h\nu/kT}$

Nesse caso, quando $h\nu << kT$, temos: $n_2 = n_1 e^{-h\nu/kT} \cong n_1\left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right) \approx n_1$

Mas, quando $h\nu >> kT$: $n_2 = n_1 e^{-h\nu/kT} \Rightarrow n_2 << n_1$

Se o sistema está em equilíbrio térmico ⇒ Boltzmann. Mas fora do equilíbrio vale tudo.

$$\frac{\text{taxa de emissão}}{\text{taxa de absorção}} = \frac{n_2 A + n_2 B\rho(\nu)}{n_1 B\rho(\nu)} = \left[1 + \frac{A}{B\rho(\nu)}\right]\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{n_1}e^{h\nu/kT}$$

Se invertermos a população, fazendo $n_2 > n_1$, poderemos ter emissão > absorção, fazendo com que a radiação na frequência $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$ seja amplificada.
Só que esse processo faz a população mudar. Para manter o processo é necessário manter a população invertida, por meio da injeção de energia no sistema.

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Existem vários tipos de laser, mas todos têm algumas características comuns:

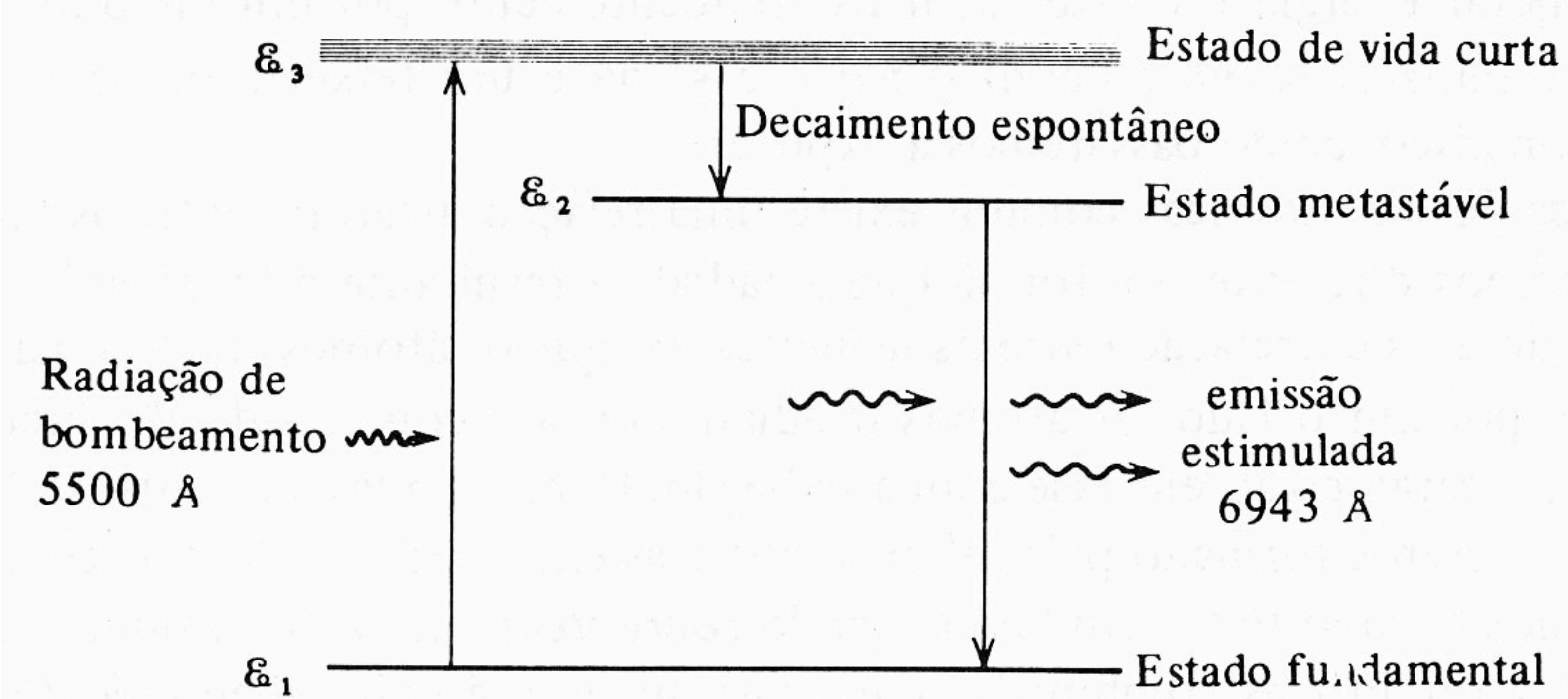
1) Uma fonte de energia (pulsada ou contínua) capaz de produzir inversão de população entre níveis atômicos. No caso do laser de He-Ne essa fonte é uma descarga elétrica, que transfere energia aos átomos por meio de colisões atômicas. No caso de lasers que usam cristais, é usada iluminação intensa e de espectro largo, processo conhecido como bombeamento ótico.
2) Um material cujos átomos tenham pelo menos 3 níveis de energia: o estado fundamental; um estado intermediário com meia-vida, t_s, relativamente longa (metaestável); e um terceiro estado, de energia mais alta, para bombeamento.

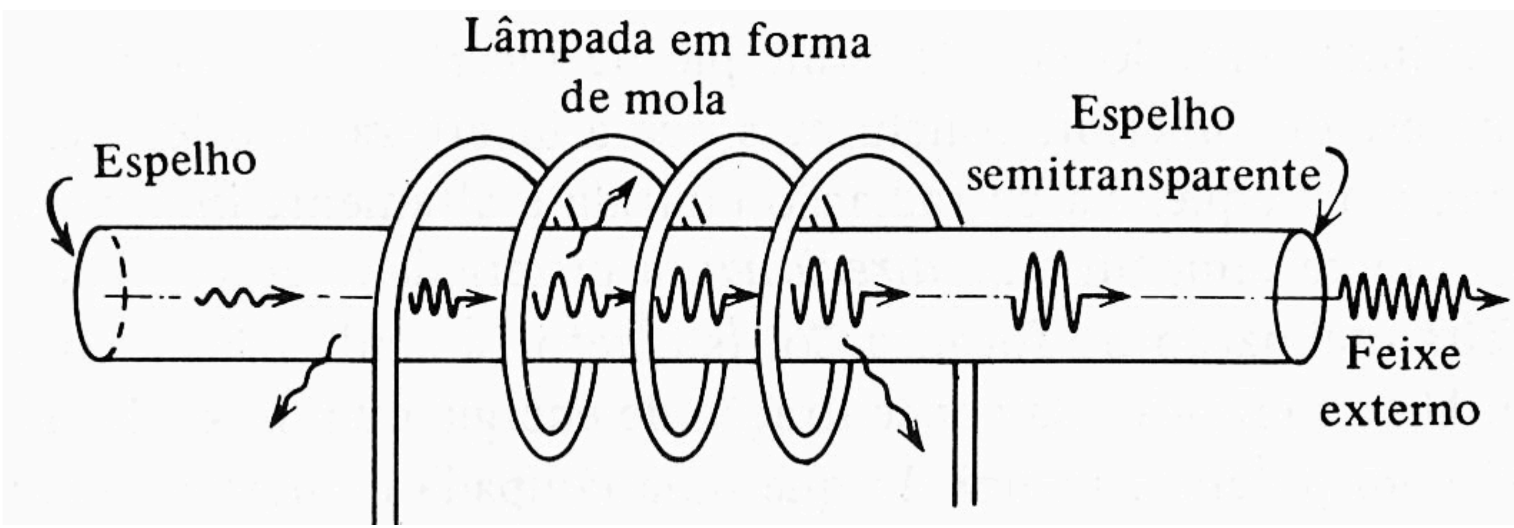
Notem que um sistema de 2 níveis não é sujeito a inversão de população, pois, com bombeamento ótico intenso, poder-se-ia, no máximo, atingir uma situação em que as populações dos 2 níveis fossem iguais.

Bombeamento mais intenso apenas aumentaria a taxa de transições tanto de $1 \rightarrow 2$ quanto de $2 \rightarrow 1$, pois as probabilidades de transição são iguais, como vimos. Para que possa haver inversão de população, a absorção de energia deve ser feita por uma transição diferente daquela que sofrerá a emissão estimulada. Daí a necessidade de 3 níveis, pelo menos.

3) Um método que inicialmente contenha os fótons emitidos no meio, de forma que eles possam estimular transições em outros átomos. Isso, em geral, é feito por meio de espelhos nas extremidades do sistema, de forma que os fótons atravessem o meio muitas vezes. Dessa forma, o laser pode ser entendido como um ressoador ótico. A oscilação consiste de uma onda plana refletida entre os espelhos das extremidades. Essas ondas que caminham em direções opostas formam uma onda estacionária com nós nos espelhos. Para que luz de alta intensidade seja extraída, um dos espelhos é semi-transparente.

A realização física desse processo é representada na figura a seguir e requer a escolha de um elemento com níveis de energia com as propriedades adequadas.


$\mathcal{E}_3$
Estado de vida curta
Decaimento espontâneo
$\mathcal{E}_2$
Estado metastável
Radiação de
bombeamento
5500 Å
emissão
estimulada
6943 Å
$\mathcal{E}_1$
Estado fundamental


Lâmpada em forma
de mola
Espelho
Espelho
semitransparente
Feixe
externo