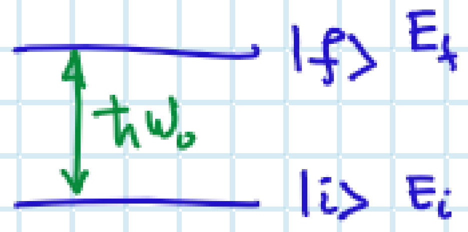
Interações da radiação com a matéria (parte 1)

Nesta aula iremos começar a colocar juntas todas as partes que estudamos até agora, com ênfase nos processo de Absorção & Emissão

Primeiro uma breve revisão dos resultados principais:



1) • Teoria de perturbação (1º ordem): prob. de transição $P_{i\to f} = |c_f^{(1)}|$

$$c_n^{(0)}(0) = \delta_{ni} \rightarrow \dot{c}_f^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\sum_n \underbrace{c_n^{(0)}}_{\delta_{ni}} \cdot e^{i\omega_{fn}t} \cdot \hat{V}_{fn} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{fi}t} \langle f|\hat{V}(t)|i\rangle$$

$$c_f^{(1)}(t) \rightarrow c_f(t) = \frac{-i}{\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}\hat{V}_{fi}\,dt' \;; \quad \text{p/ perturbações } V(t) = V(r)\cdot\cos(\omega t)$$

$$\hookrightarrow c_f(t) = \frac{1}{i\hbar}V_{fi}\int_0^t \cos(\omega t')\cdot e^{i\omega_0 t'}dt' = -\frac{i\,V_{fi}}{2\hbar}\int_0^t \left[e^{i(\omega_0+\omega)t'} + e^{i(\omega_0-\omega)t'}\right]dt'$$

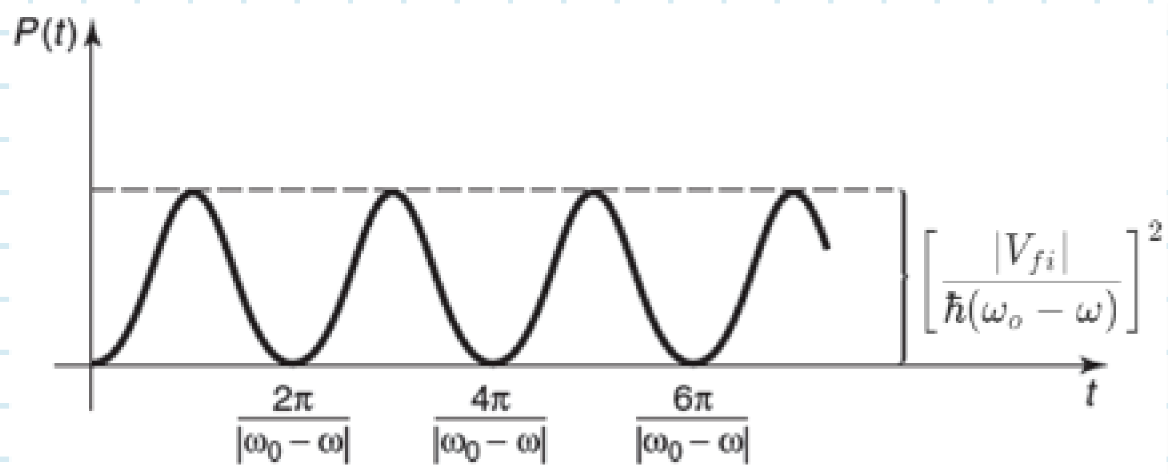
$$\hookrightarrow c_f(t) = -\frac{V_{fi}}{2\hbar}\left[\underbrace{\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t}-1}{(\omega_0+\omega)}}_{\text{Emissão}} + \underbrace{\frac{e^{i(\omega_0-\omega)t}-1}{(\omega_0-\omega)}}_{\text{Absorção}}\right] \underset{\substack{\omega\approx\omega_0 \\ (\omega_0+\omega \gg |\omega_0-\omega|)}}{\Longrightarrow} c_f(t) = -\frac{i}{\hbar}V_{fi}\cdot\frac{\text{sen}[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega-\omega)}\cdot e^{i(\omega_0-\omega)t/2}$$

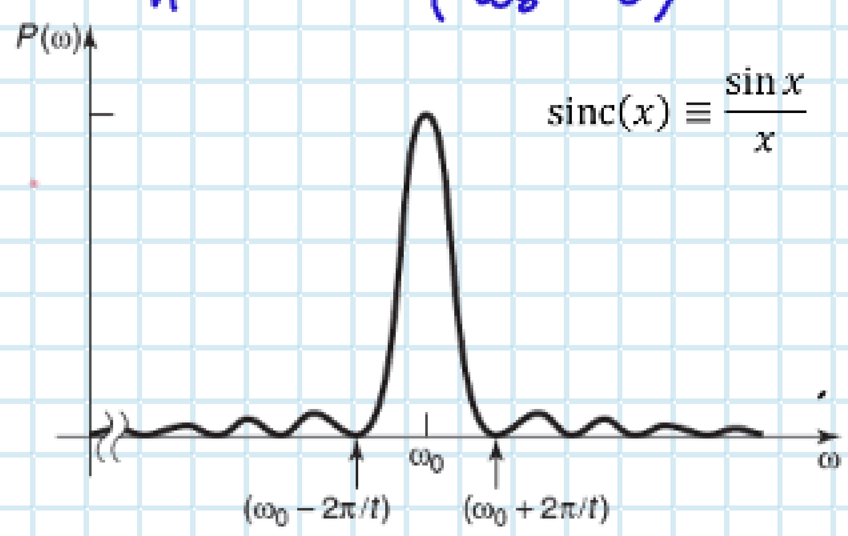
$$P_{if}(t) = |c_f(t)|^2 = \left(c_f^*(t)\cdot c(t)\right) = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2}\cdot\frac{\text{sen}^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}$$

Note que (Verifique!!)

$$\boxed{P_{if}(t) = P_{if}(t)}$$

i.e.: prob. de Absorção é igual a Emissão Estimulada!





⇒ Transições p/ "Contínuo"

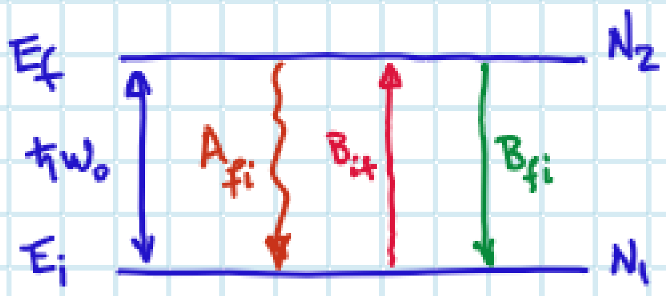
taxa de transição

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\, g(E_{fi})$$

ou $W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\,\delta(E_{fi}-\hbar\omega)$

Regra de Ouro de Fermi

2) • Equações de taxa e Coef. de Einstein:



$$\dot{N}_1 = A_{fi}N_2 + u(\omega)B_{fi}N_2 - u(\omega)B_{if}N_1$$

$$\dot{N}_2 = u(\omega)B_{if}N_1 - u(\omega)B_{fi}N_2 - A_{fi}N_2$$

$$\hookrightarrow u(\omega)(B_{if}\cdot N_1 - B_{fi}N_2) = A_{fi}N_2$$

No equilíbrio

$$\dot{N}_1 = \dot{N}_2 = 0 \;; \quad \frac{N_1}{N_2} = e^{\hbar\omega_0/k_BT}$$

(dinâmico) (térmico)

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-E_1/k_BT}}{e^{-E_2/k_BT}} = e^{(E_2-E_1)/k_BT} \;;$$

$$\dot{N}_2 = 0 \rightarrow u(\omega) = \frac{A_{fi}}{(N_1/N_2)B_{if} - B_{fi}} = \frac{A_{fi}}{e^{\hbar\omega_0/k_BT}\cdot B_{if} - B_{fi}}$$

P/ ser consistente com a fórmula de Planck p/ a radiação de corpo negro ...

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\cdot\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$$

Resulta que

$$\begin{cases} B_{if} = B_{fi} & \text{(como na teori de perturbação)} \\ A_{fi} = \dfrac{\omega_0^3\hbar}{\pi^2c^3}\cdot B_{fi} & \text{(emissão espontânea)} \end{cases}$$

unidades S.I.

⇒ Podemos agora relacionar esses resultados ...

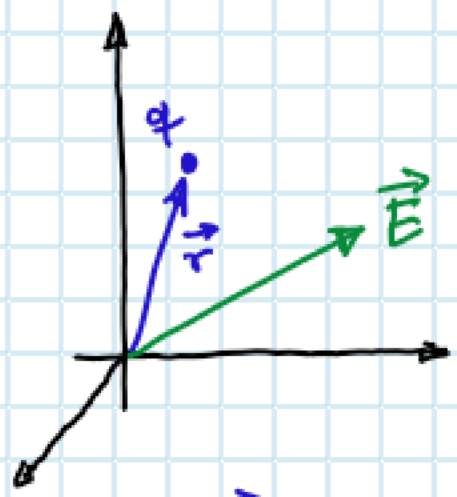
Completando o cálculo da teoria de perturbação até a taxa final de emissão (ou absorção) e comparar as expressões obtidas até agora ... ⇒

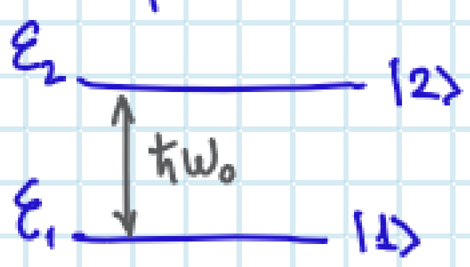
Interação Átomo – Luz (dipolo elétrico)

• Taxa de transição: Átomo (elétron) de 2-níveis + Luz (Campo elétrico)

$\rightsquigarrow$ Luz = campos $\vec{E}$ & $\vec{B}$ $\Rightarrow$ $|\vec{B}| = \frac{|\vec{E}|}{c}$ $\rightsquigarrow$ Interação elétrica prevalece (q^{do} permitida)

$\longrightarrow$ no visível $4000-7000\,\text{Å}$ $(a_0 \sim 0{,}5\,\text{Å})$





$\omega_0 = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/\hbar$

Interação de dipolo elétrico

• operador dipolo $\boxed{\vec{d} \equiv q\,\vec{r}}$ $\Rightarrow$ $\mathcal{E}_{dip} = -\,\vec{d}\cdot\vec{E}$ (dipolo, campo)

Alternativamente: $\Phi = -\vec{r}\cdot\vec{E}$ $\hookrightarrow$ $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$

Luz: $\begin{cases} \vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} & \text{(onda plana)} \\ \vec{B} = \frac{1}{\omega}\,\vec{k}\times\vec{E} & \text{(ondas tranversais} \to \text{vácuo)} \end{cases}$

$\longrightarrow$ $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0(\vec{r}).\cos(\omega t)$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\nu.\lambda = c$; $k = \frac{\omega}{c}$ $\to$ $\vec{B} = \frac{1}{c}(\hat{k}\times\vec{E})$

$\rightsquigarrow$ No átomo: $\vec{E}(t) = E(t)\,\hat{n}$ ← polarização

$\rightsquigarrow$ por conveniência tomaremos
$E(t) = 2E_0\cos(\omega t)$

Portanto, a interação do átomo (elétron) com a luz (campo elétrico) é simplesmente

$$V(t) = -\vec{d}\cdot\vec{E} = -q\,\vec{r}\cdot\vec{E}(t) = -q\,\vec{r}\cdot\hat{n}\,E(t)$$
$$= -\vec{d}\cdot\hat{n}\,(2E_0\cos(\omega t))$$

$\langle f|\,\vec{d}\cdot\hat{n}\,|i\rangle$

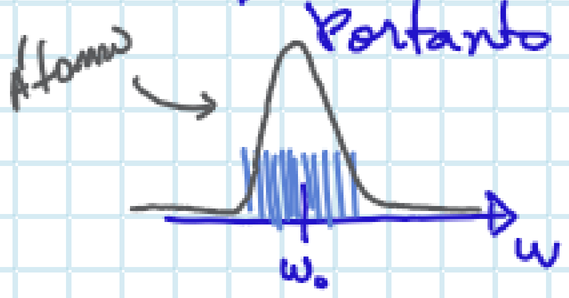
$$\boxed{P_{if} = \frac{4E_0^2}{\hbar^2}\left|(\vec{d}\cdot\hat{n})_{if}\right|^2 . \frac{\text{Sen}^2[(\omega_0-\omega)t/2]}{(\omega_0-\omega)^2}}$$

$\hookrightarrow$ Esta é a probabilidade de transição entre níveis discretos, não a taxa transição

Para comparar com a taxa obtida por Eintein, temos integrar (somar) no intervalo de frequência próximo à ressonância para todas as polarizações presentes...

$\hookrightarrow$ Para considerar o caso descrito por Einstein (1917), consideraremos uma fonte de luz (incoerente) térmica

Portanto com uma distribuição de frequências e polarizações contínuas.



$\Rightarrow$ Assim embora se transições entre níveis discretos, a fonte de excitação é uma distribuição contínua ... por fim, veremos que isso nos leva à Regra de ouro de Fermi (novamente)!

$\hookrightarrow$ O campo elétrico é uma superposição incoerente de ondas com diferentes frequências ω_k, diferentes amplitudes $E_0(\omega_k)$, e diferentes polarizações $\hat{n}_{\omega_k}$

$\hookrightarrow$ o modo k do campo EM
$\vec{E}_k = 2E_0(\omega_k)\cos(\omega_k t)\,\hat{n}_{\omega_k}$

$$P_{if}^{k} = \frac{4E_0^2(\omega_k)}{\hbar^2}\left|\vec{d}_{if}\cdot\hat{n}_{\omega_k}\right|^2 . \frac{\text{Sen}^2[\frac{1}{2}(\omega_0-\omega_k)t]}{(\omega_0-\omega_k)^2}$$

Queremos relacionar isso com as taxas de transição dN/dt, onde temos $u(\omega).B_{if}$

Para estabelecer a relação com a densidade de energia usamos o resultado do eletromagnetismo...

A densidade de energia do campo é ... $u(\omega) = \frac{\epsilon_0}{2}E_0^2(\omega)$

Assim... $P_{if}(\omega t) = \frac{2\,u(\omega)}{\epsilon_0\hbar^2}\left|\vec{d}_{if}\cdot\hat{n}_\omega\right|^2 . \frac{\text{Sen}^2[\frac{1}{2}(\omega_0-\omega)t]}{(\omega_0-\omega)^2}$ $\to$ $P_{if}(t) = \frac{2\,|\vec{d}\cdot\hat{n}|^2}{\hbar^2}\int_0^\infty u(\omega).\frac{\text{Sen}^2[\frac{1}{2}(\omega_0-\omega)t]}{(\omega_0-\omega)^2}\,d\omega$

$\hookrightarrow$ $u(\omega)$ é bastante larga então $\text{sinc}(x) = \frac{\sin x}{x}$ é centrada em ω_0

$\longrightarrow$ $P_{if}(t) \simeq \frac{2\,|\vec{d}\cdot\hat{n}|^2}{\hbar^2}.u(\omega_0)\,t\int_0^\infty \frac{\text{Sen}^2 x}{x}\,dx$; $x = (\omega_0-\omega)t/2$

Usando $\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 dx = \pi$ $\xrightarrow{\text{temos}}$ $P_{if}(t) \simeq \frac{\pi\,|\vec{d}_{if}\cdot\hat{n}|^2}{\epsilon_0\hbar^2}.u(\omega_0).t$

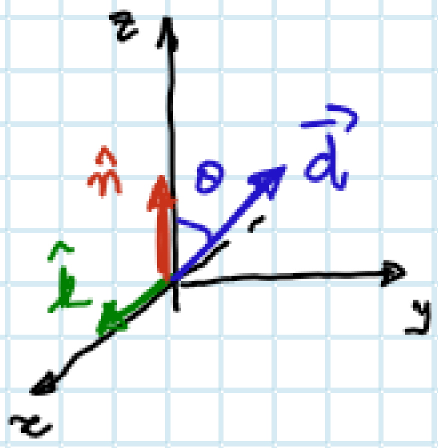
Interação Átomo – Luz (dipolo elétrico)

↳ Note que a probabilidade é linear com o tempo

$$P_{if}(t) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2} |d_{if}\cdot\hat{n}|^2 . u(\omega) . t \Rightarrow$$ e a taxa $dP/dt = W_{if}$ é constante

$$W_{if} = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2} |\vec{d}_{if}\cdot\hat{n}|^2 \, u(\omega_0)$$

Esse resultado expressa a taxa para uma dada polarização $\hat{n}$.
P/ o caso geral de luz não polarizada, demos fazer uma média de $|\vec{d}\cdot\hat{n}|^2$



$$\vec{d}\cdot\hat{n} = d\cos\theta \rightsquigarrow |\vec{d}\cdot\hat{n}|_{\text{medio}} = \frac{1}{4\pi}\int_0^\pi |d|^2\cos^2\theta . \operatorname{sen}\theta \, d\theta$$

$$= \frac{d^2}{4\pi}\left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right)\Big|_0^\pi . 2\pi = \frac{1}{3}|d_{if}|^2 = \frac{1}{3} \langle f|\vec{d}|i\rangle\langle i|\vec{d}|f\rangle$$

Finalmente $$\boxed{W_{if} = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2} . |d_{if}|^2 . u(\omega_0)}$$

$$|d|^2 = |d_{if}|^2 = |d_{fi}|^2 = |q\langle f|\vec{r}|i\rangle|^2 = q^2|\langle f|\vec{r}|i\rangle|^2$$

taxa de transição por átomo (elétron)

↳ Comparando com a Regra de Ouro

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2 g(E_{fi}) \rightsquigarrow \text{temos } g(E) = \frac{1}{6\epsilon_0\hbar} u(\omega)$$

Deste modo, como $W_{if} = B_{if}\, u(\omega) \rightarrow \boxed{B = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2}|d|^2}$

e $\underline{B_{if} = B_{fi} = B}$

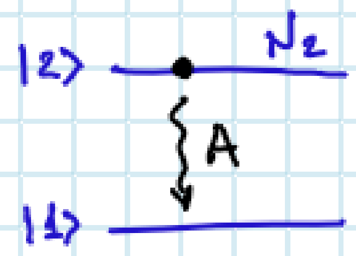
$$A = \frac{\omega_0^3\hbar}{\pi^2 c^3} B \Rightarrow \boxed{A = \frac{\omega_0^3 |d|^2}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}}$$

taxa de emissão espontânea

É interessante comparar a taxa de emissão espontânea com a taxa de emissão estimulada p/ radiação de corpo negro.
Isto é a emissão térmica x emissão espontânea.

↳ Substituindo os números, observa-se que na região do visível a emissão espontânea domina, enquanto p/ frequências menores que $\sim 10^{12}$ Hz quem domina o tempo de vida do estado excitado é a emissão térmica (corpo negro) e os tempos de vida são bem maiores!

• Tempo de vida



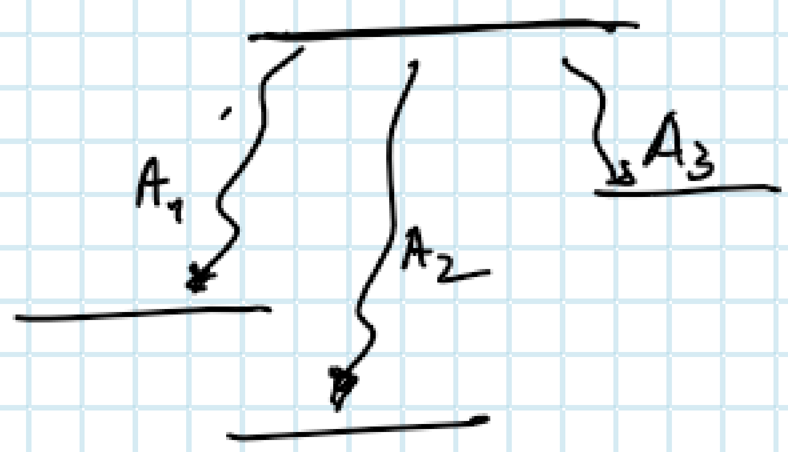
$$\dot{N}_2 = -AN_2 \Rightarrow \int\frac{dN_2}{N_2} = -\int A\,dt \Rightarrow N_2(t) = N_2(0).e^{-At};$$ $(e^{-t/\tau}$ ← tempo de vida$)$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{A}}$$

⇒ Se houverem vários níveis p/ onde cair, com taxas $A_1, A_2, \cdots A_N$

$\rightsquigarrow A = A_1 + A_2 + \cdots + A_N$

$$\Rightarrow \tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + \cdots}$$



• **Regras de Seleção** $\Rightarrow$ As taxas de transição dependem de i.e. os elementos de matriz do operador $\boxed{\langle f | \vec{r} | i \rangle}$

↳ As chamadas regras de seleção são dadas pelos elementos de matriz da transição (interação) envolvida...

⊳ Considerando estados do Hidrogênio (por simplicidade)

teremos $\langle n', l', m' | \vec{r} | n, l, m \rangle$ ⟶ Se expresso em termos de funções de onda teremos integrais sobre os harmônicos esféricos...

↳ Resumido:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta m = (m' - m) \\ \Delta l = (l' - l) \\ \Delta n = (n' - n) \end{array}\right\} \quad \boxed{\Delta m = 0, \pm 1} \quad \boxed{\Delta l = \pm 1} \quad \forall \Delta n$$

Regras de Seleções p/ trans. de dipolo elétrico

Exemplo: