



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Interação Radiação-Matéria*

*Referência Principal: G. C. Schatz e M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*

Ondas Eletromagnéticas

Equações de Maxwell (vácuo: $\rho = 0$, $\mathbf{J} = \mathbf{0}$)

$$(i) \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (ii)$$

$$(iii) \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \quad (iv)$$

Potencial Vetor [de (ii), $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$] e **Potencial Escalar** [de (iii), $\nabla \times (\mathbf{E} + (1/c)\partial_t \mathbf{A}) = -\nabla \phi = 0$]:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

Gauge de Coulomb: $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$

Equação de Onda [de (iii), (iv), da identidade $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{V}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{V}) - \nabla^2 \mathbf{V}$, e da ausência de cargas]:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad \phi = \text{const}$$

Ondas Eletromagnéticas

Ondas Planas:

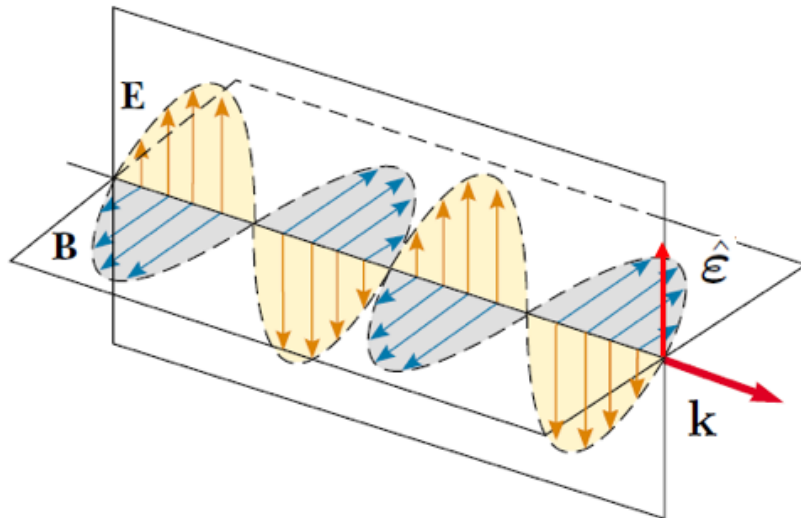
$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \equiv \mathbf{A}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{k} = 0$$

Campos:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\omega}{c} A_0 \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \equiv \mathbf{E}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = -A_0 (\mathbf{k} \times \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \equiv \mathbf{B}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$



\mathbf{k} : direção de propagação

$\boldsymbol{\varepsilon}$: direção de polarização

Interação com uma Partícula Carregada

Em Mecânica Clássica (ver Goldstein, *Classical Mechanics*) a Hamiltoniana que descreve o movimento de uma partícula com carga q na presença do campo eletromagnético é dada por

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

Exercício: Verifique que as equações de Hamilton, $dp_i/dt = -\partial H/\partial q_i$ e $dq_i/dt = \partial H/\partial p_i$ conduzem à força de Lorentz,

$$\mathbf{F} = q \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right)$$

Mecânica Quântica: A descrição de um elétron sujeito ao potencial estático (independente do tempo) devido a outras partículas (V_{est}) e ao campo eletromagnético, será realizada pela Hamiltoniana (por exemplo, no caso do átomo de H, V_{est} seria o potencial do núcleo sobre o elétron):

$$H = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{q_{\text{ele}}}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V_{\text{est}}$$

Interação com uma Partícula Carregada

Mecânica Quântica:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{est}} + \frac{i\hbar q_{\text{ele}}}{2mc}(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{q_{\text{ele}}^2}{2mc^2}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \equiv H_0 + V$$

Potencial de interação com o campo:

$$V = \frac{i\hbar q_{\text{ele}}}{2mc}(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{q_{\text{ele}}^2}{2mc^2}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$$

Utilizando o *gauge* de Coulomb e $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, teremos: :

$$V = -\frac{q_{\text{ele}}}{mc}(A \cdot \mathbf{p}) + \frac{q_{\text{ele}}^2}{2mc^2}\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$$

Aproximações

$$V = -\frac{q_{\text{ele}}}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q_{\text{ele}}^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$$

Campos fracos (pouco intensos): Em condições experimentais usuais, verificamos

$$\frac{(q_{\text{ele}}/mc) A_0 p}{(q_{\text{ele}}^2/2mc^2) A_0^2} \gg 1 \quad V = -\sum_{i=1}^N \frac{q_{\text{ele}}}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i$$

(Interação de N elétrons com um campo fraco)

Grandes comprimentos de onda: Considerando 5nm como uma dimensão atômica/molecular típica e 500 nm como comprimento de onda típico (visível), teremos:

$$k = 2\pi / \lambda$$

$$\lambda \sim 500\text{nm}$$

$$kr \sim 0,06$$

$$r \sim 5\text{nm}$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \approx A_0 \hat{\mathbf{e}} \cos(\omega t)$$

Interação Radiação-Átomo

1) O potencial acima descreve a interação de N elétrons com o campo eletromagnético, nas aproximações de campo fraco e de grandes comprimentos de onda. Denotando por H_0 a hamiltoniana do átomo isolado, teremos:

$$H = H_0 + V(t)$$

2) Assumiremos que os auto-estados e energias do átomo isolados são conhecidos:

$$H_0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$$

3) Utilizaremos Teoria de Perturbação Dependente do Tempo (primeira ordem) para obter a probabilidade de transição entre dois estados atômicos, $i \rightarrow k$

$$P_{i \rightarrow k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' V_{ki}(t') e^{i\omega_{ki}t'} \right|^2$$

Interação Radiação-Átomo

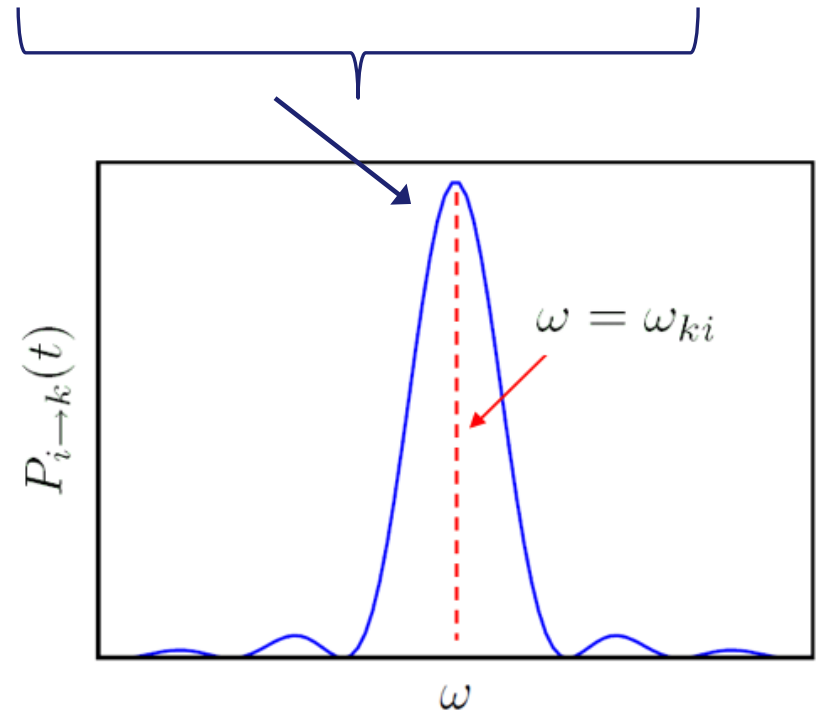
$$P_{i \rightarrow k}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' V_{ki}(t') e^{i\omega_{ki}t'} \right|^2$$

$$\omega_{ki} = \frac{E_k - E_i}{\hbar} \quad V_{ki}(t) = \langle \psi_k | V(t) | \psi_i \rangle$$

$$P_{i \rightarrow k}(t) = \left(\frac{q_{\text{ele}} A_0}{\hbar m c} \right)^2 \left| \langle \psi_k | \sum_{j=1}^N \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_i \rangle \right|^2 \left| \int_0^t dt' \cos(\omega t') e^{i\omega_{ki}t'} \right|^2$$

Há dois conceitos importantes a ressaltar. O primeiro é denominado *ressonância*: a probabilidade de transição é máxima para $\omega = \omega_{ki}$.

O segundo conceito, *Momento de Dipolo de Transição*, será discutido a seguir.



Momento de Dipolo de Transição

$$P_{i \rightarrow k}(t) = \left(\frac{q_{\text{ele}} A_0}{\hbar m c} \right)^2 \left| \langle \psi_k | \sum_{j=1}^N \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_i \rangle \right|^2 \left| \int_0^t dt' \cos(\omega t') e^{i \omega_{ki} t'} \right|^2$$

Exercício: Demonstre o resultado abaixo,

$$\sum_{j=1}^N \langle \psi_k | \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_i \rangle = i m \omega_{ki} \sum_{j=1}^N \langle \psi_k | \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{r}_j | \psi_i \rangle$$

utilizando a identidade

$$\mathbf{p}_j = \frac{i m}{\hbar} [H_0, \mathbf{r}_j]$$

Momento de Dipolo de Transição

$$P_{i \rightarrow k}(t) = \left(\frac{A_0 \omega_{ki}}{\hbar c} \right)^2 |\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ki}|^2 \left| \int_0^t dt' \cos(\omega t') e^{i \omega_{ki} t'} \right|^2$$

O elemento de matriz do *Operador de Momento de Dipolo Elétrico* entre os estados envolvidos na transição é denominado *Momento de Dipolo de Transição*.

$$\boldsymbol{\mu}_{ki} \equiv -q_{\text{ele}} \langle \psi_k | \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j | \psi_i \rangle$$

Regras de Seleção: Iremos, agora, considerar o momento de dipolo de transição entre o estado fundamental e estados do átomo hidrogenóide, $(1s) \rightarrow (nlm)$:

$$\boldsymbol{\mu}_{nlm,1s} = -q_{\text{ele}} \langle \psi_{nlm} | \mathbf{r} | \psi_{1s} \rangle$$

Momento de Dipolo de Transição

$$\boldsymbol{\mu}_{nlm,1s} = -q_{\text{ele}} \langle \psi_{nlm} | \mathbf{r} | \psi_{1s} \rangle$$

Utilizando a relação:

$$z = \sqrt{\frac{\pi}{3}} r Y_{1,0}(\theta, \phi)$$

$$\langle \psi_{nlm} | z | \psi_{1s} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr R_{nl}(r) r R_{10}(r) \underbrace{\sqrt{\frac{\pi}{3}} \int d^2r Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{10}(\theta, \phi) Y_{00}(\theta, \phi)}_I$$

$$I = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d^2r Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{10}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l,1} \delta_{m,0}$$

Dessa forma, a componente z do dipolo elétrico só acopla as excitações ($l=0, m=0 \rightarrow l'=1, m'=0$), isto é, $1s \rightarrow 2p, 3p, 4p$, etc. (componentes $m=0$). Trata-se de um exemplo de *Regra de Seleção*: uma relação, geralmente derivada de propriedades de simetria, que determina quais transições entre diferentes estados são permitidas para uma particular interação (neste caso, a componente z do dipolo elétrico).

Momento de Dipolo de Transição

$$x = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r [Y_{1,-1}(\theta, \phi) - Y_{1,1}(\theta, \phi)]$$

Utilizando

$$y = -i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r [Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi)]$$

obtemos as regras de seleção ($l = 0, m = 0 \rightarrow l' = 1, m' = \pm 1$) para as componentes x e y do dipolo. Considerando as três componentes, serão permitidos os estados finais ($l=1, m=0, \pm 1$), isto é, apenas excitações $1s \rightarrow 2p, 3p, 4p$, etc.

Em geral, é possível demonstrar que as transições $(nlm) \rightarrow (n'l'm')$ do átomo hidrogenoide permitidas por dipolo elétrico obedecem a regra de seleção:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

Como o dipolo elétrico não opera sobre o spin, apenas transições que conservam o spin são permitidas (isto é, o spin dos dois estados envolvidos na transição deve ser o mesmo).