Aula 16

Perturbações Incoherentes

Na aula anterior vimos que em presença de uma perturbação eletromagnética monocromática (i.e. caracterizada por uma única frequência ω) a probabilidade de transição entre 2 estados discretos é

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\operatorname{sen}^2\left[(\omega_{fi}-\omega)t/2\right]}{(\omega_{fi}-\omega)^2}$$

onde

$$V_{fi} = \langle \psi_f | V_{el} | \psi_i \rangle = -qE_0 \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle$$

$$\equiv -d\,E_0$$

e definimos

$$d = q \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle$$

(ou em geral, $\vec{d} = q \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle$).

Se escrevermos

$$|V_{fi}|^2 = |d|^2 E_0^2$$

e lembrarmos que a densidade de energia carregada por uma onda eletromagnética é dada por

$$u = \frac{1}{8\pi} E_0^2$$

Vemos que de fato a probabilidade de transição é proporcional à densidade de energia eletromagnética:

Vemos que

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{8\pi u}{\hbar^2} |d|^2 \frac{\operatorname{sen}^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)^2}$$

Mas na prática a radiação que incide num átomo muitas vezes não é <u>monocromática</u>. Se em geral, substituímos

$$u = u(\omega) \longrightarrow \rho(\omega)\, d\omega$$

onde $\rho(\omega)d\omega$ é a densidade de energia eletromagnética incidente no intervalo de frequências

$$[\omega, \omega + d\omega]$$

temos que a probabilidade de transição como função do tempo é agora:

$$\boxed{P_{if}(t) = \frac{8\pi |d|^2}{\hbar^2} \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\operatorname{sen}^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)^2} d\omega}$$

A razão pela qual "somamos" os diferentes componentes na integral acima é porque estamos assumindo que elas <u>são incoerentes</u>, i.e. não existe entre elas uma relação de fase bem definida. Em geral, a distribuição $\rho(\omega)$ está caracterizada por uma largura Δ ao redor da qual se concentram as contribuições. Se $\Delta \to \infty$ obtemos um espectro branco. Independentemente do valor de Δ, a largura da probabilidade para cada componente ω, i.e. a largura de

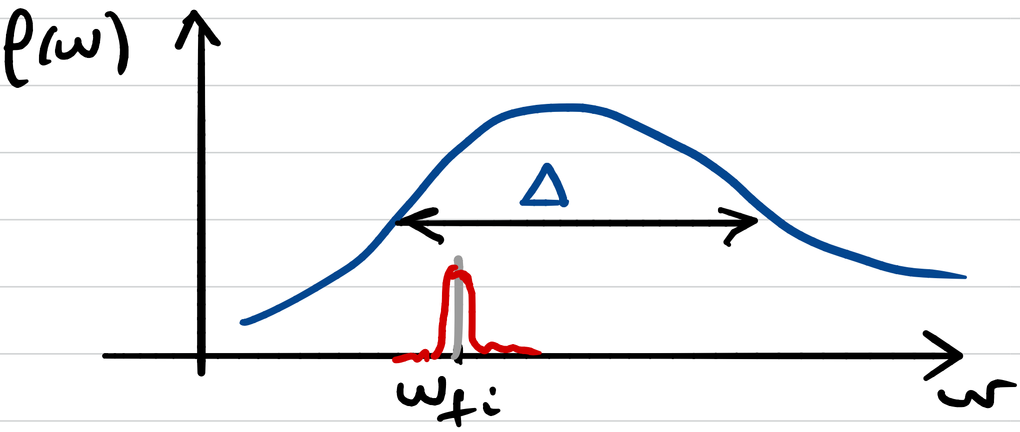
$$F(t, \omega_{fi}-\omega) = \frac{\sin^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)^2/4}$$

vai como

$$\frac{4\pi}{t}$$

Para tempos suficientemente grandes teremos

$$\Delta \gg \frac{4\pi}{t}$$



$$\Rightarrow F(t, \omega_{fi}-\omega) \simeq 2\pi t \, \delta(\omega_{fi}-\omega)$$

enquanto $\rho(\omega)$ varia relativamente muito mais devagar em ω. Então obtemos

$$\boxed{P_{if}(t) = \frac{4\pi^2 |d|^2}{\hbar^2} \rho(\omega_{fi}) \, t}$$

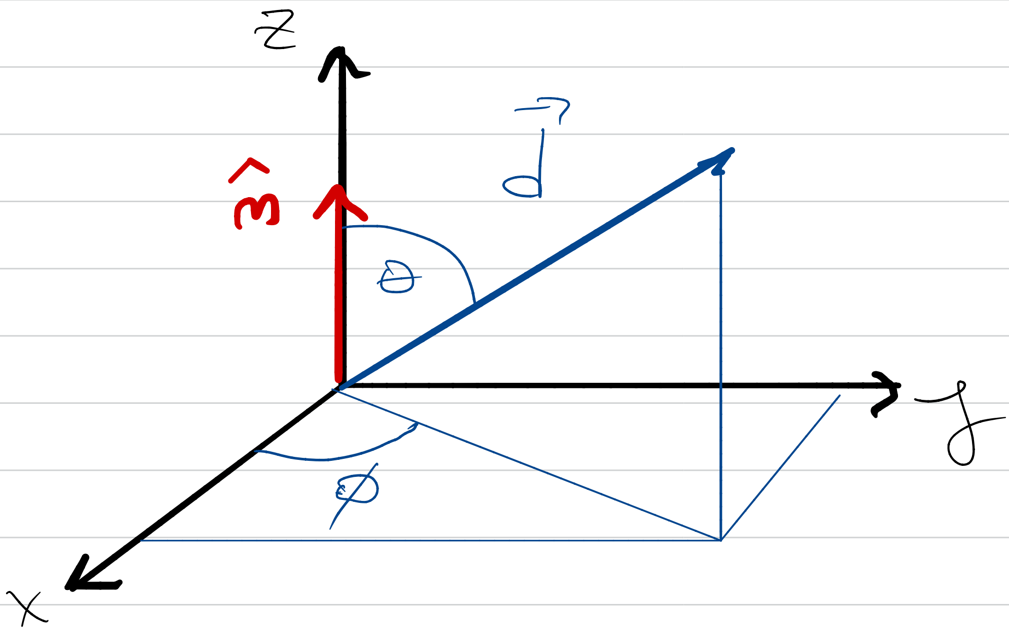
$\Rightarrow$ a probabilidade de transição por unidade de tempo ou razão de transição, é

$$\boxed{W_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |d|^2 \rho(\omega_{fi})}$$

a qual é constante.
A expressão acima se limita a dar a razão de transição assumindo que a radiação tem uma polarização bem definida. No nosso caso, assumimos propagação na direção $\hat{y}$, ou polarização do campo elétrico na direção $\hat{z}$.
Mas no caso mais geral, no qual a radiação se propaga em todas direções (radiação não-polarizada) uniformemente, precisamos calcular o valor médio do vetor dipolo elétrico.

$$\vec{d} = q \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle$$

$\Rightarrow$ projetamos $\vec{d}.\hat{m}$ na direção $\hat{m}$ e integramos os ângulos que definem $\hat{m}$



O valor médio de $|\vec{d}\cdot\hat{n}|^2$ corresponde a integrar o ângulo sólido $d\Omega$:

$$\left(|\vec{d}\cdot\hat{n}|^2\right)_{\text{valor médio}} = \frac{1}{4\pi}\int d^2\cos^2\theta \, d\Omega$$

$$= \frac{d^2}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\theta \, \text{sen}\,\theta \, d\theta \, d\phi$$

$$= \frac{d^2}{4\pi}\int_1^{-1}\int_0^{2\pi}\cos^2\theta\,(-d\cos\theta)\,d\phi$$

$$= \frac{d^2\,2\pi}{4\pi}\left[\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_{-1}^{1} = \frac{d^2}{3}$$

$$\boxed{w_{if} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\,d^2\,\rho(\omega_{fi})}$$

o que corresponde à razão de transição tanto da absorção como da emissão estimulada de radiação incoerente e uniformemente não polarizada.

Coeficientes de Einstein

Se consideramos um sistema de dois níveis discretos $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ com $E_1 < E_2$, e preparamos N_1 átomos em $|\psi_1\rangle$ e N_2 átomos em $|\psi_2\rangle$.
Se agora definimos a razão de absorção

$$\left[R_{12} = B_{12}\, \rho(\omega_{21}) \right]$$

onde $\omega_{21} = \dfrac{E_2 - E_1}{\hbar}$, vemos que

$$B_{12} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} d^2$$

Da mesma forma, a razão de emissão estimulada é

$$R_{21} = B_{21}\, \rho(\omega_{21})$$

onde claramente (como já sabemos)

$$B_{21} = B_{12}$$

dado que as razões de absorção e de emissão estimulada são iguais.
Finalmente, definimos a razão de emissão espontânea A.

Se agora queremos calcular a derivada temporal do nº de átomos em $|\psi_2\rangle$, N_2, temos

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A - N_2 B_{21} \rho(\omega_{21}) + N_1 B_{12} \rho(\omega_{21})$$

os primeiros dos termos são negativos porque correspondem à emissão espontânea e estimulada, respetivamente (perdas de N_2).
O último termo corresponde a átomos em $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_2\rangle$ por absorção.

Se agora assumimos que os átomos estão em equilíbrio térmico com o campo (ou campos) eletromagnético, então o número de átomos em cada nível deve ser constante no tempo.
Em particular

$$\frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow N_2 A + N_2 B_{21} \rho(\omega_{21}) = N_1 B_{12} \rho(\omega_{21})$$

ou $$N_2 A = \rho(\omega_{21}) \left(N_1 B_{12} - N_2 B_{21} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho(\omega_{21}) = \frac{A}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} - B_{21}}}$$

Por outra parte, sabemos que em equilíbrio térmodinâmico o número de partículas de um dado tipo deve ser proporcional ao fator de Boltzmann

$$N \propto e^{-E/k_B T}$$

onde E é a energia, T a temperatura em equilíbrio e k_B a constante de Boltzmann. Então temos que

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

$$\Rightarrow \boxed{\frac{N_1}{N_2} = e^{\hbar\omega_{21}/k_B T}}$$

ou

$$\rho(\omega_{21}) = \frac{A}{e^{\hbar\omega_{21}/k_B T} B_{12} - B_{21}}$$

Finalmente, se compararmos essa expressão com a densidade de energia térmica para o corpo negro

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Vemos que para que sejam compatíveis precisamos que

$$B_{21} = B_{12} \quad \text{(ok, já sabíamos)}$$

mas também que

$$\boxed{A = \frac{\omega_{21}^3 \hbar}{\pi^2 c^3} B_{21}}$$

o que fixa a razão de emissão espontânea a partir da razão de absorção ou de emissão estimulada.

$$\Rightarrow \quad \boxed{A = \frac{4}{3} \frac{\omega_{21}^3}{\hbar c^3} d^2}$$

Esse é um resultado notável, dado que a emissão espontânea é um fenômeno que aparece como consequência da quantização do campo eletromagnético (QED). Mas aqui derivamos A de argumentos puramente termodinâmicos.

Emissão Espontânea vs. Estimulada

Se os átomos estão em equilíbrio térmico com a radiação a uma temperatura T, então existirá uma concorrência entre os dois mecanismos de emissão.

Por um lado a emissão espontânea está sempre presente. Mas na presença de radiação em equilíbrio térmico (corpo negro) também teremos emissão estimulada por essa radiação, cuja densidade de energia é

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Queremos comparar as razões de emissão espontânea e estimulada para uma dada temperatura T. Temos que a taxa de emissão espontânea é

$$A = \frac{4}{3} \frac{\omega_{21}^3}{\hbar c^3} d^2$$

enquanto que a taxa de emissão estimulada é

$$R_E = B_{21} \, \rho(\omega_{21})$$

$$= \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} d^2 \rho(\omega_{21})$$

onde $\rho(\omega_{21})$ é a correspondente equilíbrio térmico dada acima.

A razão entre eles é

$$\boxed{\frac{A}{R_E} = e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Vemos que para temperaturas muito altas $\frac{A}{R_E} \to 0$ e a emissão estimulada domina, tal como esperado.

Entanto que para $T \to 0$ a razão é dominado pela emissão espontânea A.

Para T fixa, mas variando a frequência ω da radiação, vemos que para frequências baixas emissão estimulada domina, entanto que para frequências altas a razão indica a dominância da emissão espontânea.

A frequência de transição é obtida a partir de

$$\frac{A}{R_E} = 1 = e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1$$

$$\Rightarrow \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} = \ln 2$$

$$\Rightarrow \boxed{\omega_0 = \frac{k_B T}{\hbar} \ln 2}$$

Mas essa é a frequência angular. Para obter a frequência da radiação

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{k_B T}{h} \ln 2$$

Por exemplo, para $T = 300\,K$ e usando

$$k_B = 1.4\ 10^{-23}\ J/K$$

e

$$h = 6.63\ 10^{-34}\ J.s$$

$$\Rightarrow \quad \nu_0 = \frac{1.4\ 10^{-23} \times 300}{6.63\ 10^{-34}}\ 0.69\ \frac{1}{s}$$

$$\nu_0 = 0.44\ 10^{13}\ Hz$$

$$\longleftarrow \quad \nu_0 \quad \longrightarrow$$

Emissão estimulada | Emissão espontânea

Ex: luz visível $\simeq 10^{14}$ Hz

$\Rightarrow$ emissão espontânea domina

Decaimento de um Estado Excitado

Se considerarmos um número de átomos N num estado excitado, eles decaem espontaneamente com uma velocidade dada por A tal que

$$\frac{dN}{dt} = -AN$$

$$\Rightarrow \quad N(t) = N(0)\, e^{-At}$$

$\Rightarrow$ a ocupação do estado excitado decresce exponencialmente de acordo com

$$N(t) = N(0)\, e^{-t/\tau}$$

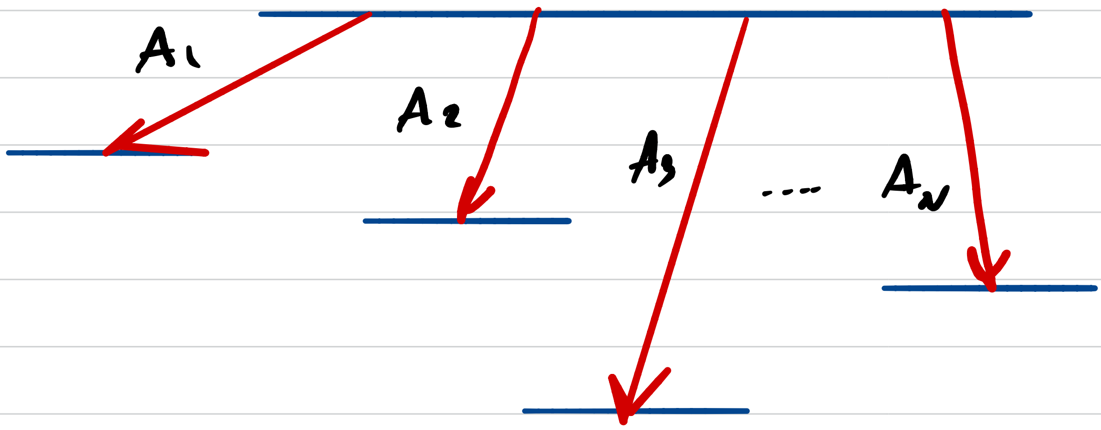
onde definimos o tempo característico de decaimento

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

τ é o tempo no qual o número de ocupação do estado excitado diminui por um fator

$$\frac{1}{e} \simeq 0.37$$

Em geral, é possível que um dado estado excitado decaia em vários outros estados. Cada uma dessas transições espontâneas tem a sua razão de transição do estado excitado inicial a um dos possíveis estados finais de menor energia



$$\Rightarrow \frac{dN}{dt} = \left(-A_1 N - A_2 N - A_3 N + \cdots +\right)$$

$$\Rightarrow N(t) = N(0)\, e^{-(A_1 + \cdots + A_N)t}$$

ou

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

Exemplo: Decaimento do primeiro Estado Excitado do Hidrogênio

Queremos calcular o tempo τ de decaimento dos estados $n=2$ para o $n=1$. Para isso precisamos obter

$$\vec{d} = q \langle 100 | \vec{r} | 2 l m \rangle$$

onde $|2 l m\rangle = \{|200\rangle, |210\rangle, |21\pm1\rangle\}$

$\Rightarrow$ 4 estados em $n=2$.

Vamos precisar

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad ; \quad \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \mp \frac{1}{\sqrt{64\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \operatorname{sen}\theta \, e^{\pm i\phi}$$

Notando que $z = r\cos\theta$ e

$x = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi$ e $y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$

Vemos que as regras de seleção resultam em vários valores nulos.

$|2\,l\,m\rangle \longrightarrow |1\,0\,0\rangle$

$\Rightarrow \langle 2\,l\,m|Z|1\,0\,0\rangle \neq 0$ só se $\Delta l = \pm 1$
e $\Delta m = 0$
$\Rightarrow l = 1,\ m = 0$

$$\Rightarrow \boxed{\langle 2\,1\,0|Z|1\,0\,0\rangle \neq 0}$$

entanto que $\langle 2\,0\,0|Z|1\,0\,0\rangle = 0$

Para x e y temos que $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m = \pm 1$
$\Rightarrow$ os elementos de matriz não nulos são

$$\boxed{\langle 2\,1\,{\pm 1}|\,x \pm i y\,|1\,0\,0\rangle \neq 0}$$

Essas são as contribuições não nulas a $\vec{d}$.
Vamos começar por

$$\langle 2\,1\,0|Z|1\,0\,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\,\frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}}\,\frac{1}{a}\ \times$$

$$\int e^{-r/a}\, e^{-r/2a}\, r\cos\theta\, Z\, d^3r$$

Mas $Z = r\cos\theta$, $\longrightarrow$

$$\langle 210|z|100\rangle = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^4}\int e^{-3r/2a}\, r^2\cos^2\theta\, r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$= \frac{2\pi}{4\sqrt{2}\pi a^4}\int_0^\infty e^{-3r/2a}\, r^4\, dr \int_0^\pi \cos^2\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}a^4}\left[\frac{\cos^3\theta}{3}\right]_{-1}^{1}\int_0^\infty r^4 e^{-3r/2a}\, dr$$

$$= \frac{1}{3\sqrt{2}a^4}\, 4!\left(\frac{2a}{3}\right)^5 = \frac{2^8}{3^5\sqrt{2}}\, a$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle 210|z|100\rangle = \frac{2^8}{3^5\sqrt{2}}\, a}$$

Analogamente, podemos calcular

$$\langle 21\pm1|x|100\rangle = \mp\frac{2^7}{3^5}\, a$$

e

$$\langle 21\pm1|y|100\rangle = -i\,\frac{2^7}{3^5}\, a$$

onde usamos que

$$r\operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\phi} = x \pm i y$$

Então vemos que, dado que para a transição $|200\rangle \to |100\rangle$ $\vec{d} = 0$ $(\Leftrightarrow A = 0)$

$$\Rightarrow \tau_{200\to 100} = \infty \quad \text{(metaestável)}$$

Entanto que para $|210\rangle \to |100\rangle$ temos

$$\langle 210|\vec{r}\,|100\rangle = \frac{2^7\sqrt{2}}{3^5}\, a\, \hat{z}$$

e

$$\langle 21\pm1|\vec{r}\,|100\rangle = \frac{2^7}{3^5}\, a \left(\mp\hat{x} - i\,\hat{y}\right)$$

$$\Rightarrow |\vec{d}\,|^2 = q^2 a^2 \frac{2^{15}}{3^{10}}$$ <u>para as duas transições</u>

Então lembrando que

$$A = \frac{4\omega_{fi}^3}{3}\,\frac{|\vec{d}\,|^2}{\hbar c^3}$$

e que $$\omega_{fi} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{E_1}{\hbar}\left(\frac{1}{4} - 1\right)$$

$$\Rightarrow \omega_{fi} = -\frac{3}{4}\,\frac{E_1}{\hbar}$$

Substituindo temos

$$A = -\frac{4}{3}\,\frac{3^3}{4^3}\,\frac{E_1^3}{\hbar^3}\,\frac{e^2 a^2\, 2^{15}}{3^{10}}\,\frac{1}{\hbar c^3}$$

usando

$$E_1 = -\frac{m e^4}{2\hbar^2} \quad e \quad a = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

obtemos

$$A = \frac{2^{10}}{3^8}\,\frac{E_1^2}{m^2 c^4}\,\frac{c}{a}$$

com $E_1 = -13.6\ eV$, $mc^2 = 511 \times 10^3 eV$
e

$$a = 0.53\ 10^{-10} m$$

$$A = 6.3\ 10^8 \frac{1}{s} \quad \text{ou}$$

$$\boxed{\tau_{2\to1} = 1.6\ 10^{-9}\ s}$$