Radiação Atômica

Até a última seção, viemos tratando a luz como onda (a menos no final do último capítulo, onde falamos de fótons)

Tratamos também da propagação dessas ondas em meios e em cavidades. Por fim, vimos quais modos oscilam em uma cavidade.

A partir de agora, vamos tratar do "meio de ganho", ou seja, o elemento, dentro da cavidade, que irá emitir a radiação que irá oscilar

Para tanto, vamos começar relembrando o problema da radiação de um corpo negro.

Como já foi visto em detalhes no curso de Estrutura da Matéria, os modelos existentes até o princípio do século XX falhavam em explicar o espectro emitido por um corpo aquecido à uma temperatura T

Simplesmente considerando uma cavidade cúbica, de ~~[illegible]~~ forma que as frequências dos modos são

índices

$$\nu_{mpq} = \frac{c}{2na} \cdot \left(m^2 + p^2 + q^2 \right)^{1/2}$$

"tamanho do cubo"

Apenas usando argumentos "geométricos", podemos estimar que o número de modos em ~~um~~ $\frac{1}{8}$ de esfera é dado por

$$N = \frac{8\pi n^3 \nu^3}{3c^3} \cdot a^3 \qquad \text{onde } R = \frac{2na\nu}{c}$$

de modo que a densidade de modos por volume e frequência é:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{d\nu} d\nu \Rightarrow$$

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi n^3}{c^3} d\nu$$

aqui assumimos $n_g \cong n$

onde $n_g = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} = n + \nu \frac{dn}{d\nu}$

Como em física clássica (termodinâmica), lembramos que, a uma temperatura T, cada "modo do movimento" carrega uma energia $\frac{kT}{2}$, então, para o modelo da radiação do corpo negro a densidade de energia emitida era:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi n^3 \nu^2 d\nu}{c^3} \cdot kT$$

↳ constante de Boltzmann

Esse resultado ~~es~~ é o que levou Planck propor o "quanta de luz"! Isso por que a teoria previa $\rho(\nu) \to \infty$ p/ o ultravioleta, e mais que isso, previa que $\int_0^{\infty} \rho(\nu)\, d\nu \to \infty$ o que NÃO é fisicamente razoável.

No entanto com a suposição de que a energia ~~do~~ ~~fundo~~ todo com frequência ν era $\epsilon_n = nh\nu$ (↳ inteiro), ou seja, uma onda com frequência ν NÃO poderia ter energia qualquer, mas apenas um multiplo de $h\nu$.

Com isso, e com a estatística de Boltzmann, que diz que a probabilidade de uma dada energia ϵ_j ocorrer é

$$\rho(\epsilon_j) = e^{-\epsilon_j/kT}$$

A energia média é

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum \epsilon_j \cdot \rho(\epsilon_j)}{\sum \rho(\epsilon_j)} = \frac{h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2h\nu e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + 3h\nu e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}}}$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}$$

Note que se fazemos $\sum \rightarrow \int$ temos

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu}{\int_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu} = kT \cdot \frac{\left(x e^{-x} + e^{-x}\right)\Big|_0^\infty}{e^{-x}\Big|_0^\infty} = kT \frac{1}{1}$$

$\langle \epsilon \rangle = kT \Rightarrow$ igual o resultado anterior!

$$\boxed{\begin{gathered}\sum_{n=1}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(x-1)^2} \\ \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \\ \text{ambos p/ } x<1\end{gathered}}$$

Agora, mantendo o somatório:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_1^\infty n h\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_0^\infty e^{-nh\nu/kT}} = \frac{\dfrac{h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{\cancel{2}}}}{\dfrac{1}{\cancel{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}}}}$$

$$\langle \epsilon \rangle = h\nu \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

ou ainda: $$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Assim, na equação da densidade de energia, temos que

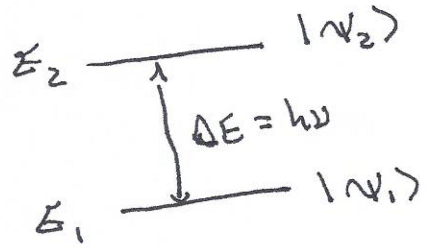
$$kT \longrightarrow \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \Rightarrow \rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Partindo da hipótese de Planck, que a energia da onda é quantizada, Einstein concluiu que devem existir estados atômicos (na verdade isso também vale p/ moléculas, semicondutores, ...) cujas energias E_1 e E_2 são tais que $E_2 - E_1 = h\nu$

Deste modo, um fóton de energia $h\nu$ seria gerado quando um átomo no estado $|\psi_2\rangle$ decaisse para o estado $|\psi_1\rangle$

Com isso, Einstein propôs que a interação luz-matéria que define o número de átomos no estado N_1 e N_2 pode ser dividida em 3 processos:

1) Emissão Espontânea
2) Absorção
3) Emissão Estimulada.



Para descrever estes processos, Einstein propôs os chamados <u>coeficientes</u> <u>A e B</u> <u>de</u> <u>Einstein</u>

1) Emissão Espontânea (A_{21}): Este <u>processo</u> sugere que se um átomo encontra-se em um estado $|\psi_2\rangle$ de maior energia, ele ESPONTANEAMENTE tende a

decair para um estado $|\psi_1\rangle$ de menor energia.

Sendo N_2 a população no estado $|\psi_2\rangle$ em um dado instante, a taxa de decaimento é:

$$\frac{dN_2}{dt} = \underbrace{-A_{21} N_2}_{\text{população } N_2 \text{ diminui.}}$$

$\tau = A_{21}^{-1}$

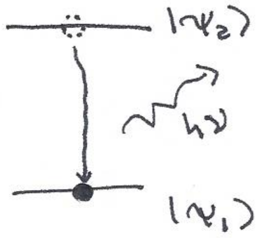
Note que, se nenhum outro processo está ocorrendo, a população no estado N_1 aumenta da mesma forma que N_2 diminui, pois $N = N_1 + N_2$ = constante

$$\therefore \frac{dN}{dt} = \frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = 0 \therefore \frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = +A_{21} N_2$$

Suponha que p/ $t=0$ $N_2 = N$ e $N_1 = 0$ e só temos emissão espontânea ocorrendo neste sistema, temos então

$$N_2(t) = N e^{-t/\tau} = N e^{-A_{21} t}$$

$$N_1(t) = N.(1 - e^{-t/\tau})$$



2) Absorção (B_{12}): Neste caso, o átomo está no estado $|\psi_1\rangle$ e um campo eletromagnético na frequência ν é aplicado ao átomo! Este pode absorver um fóton do campo e ser excitado p/ o estado $|\psi_2\rangle$

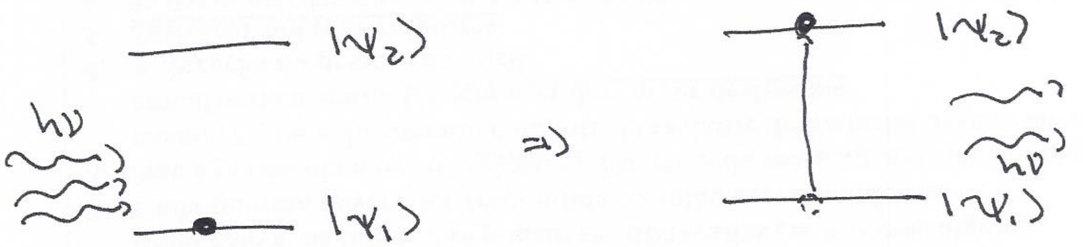
A taxa com a qual isso ocorre depende de 3 fatores: quantidade de átomos no estado $|\psi_1\rangle$, N_1; o fator B_{12}; e a densidade do campo aplicado, ou seja, quanto mais fótons "jogados" no átomo, maior a chance de ocorrer a transição.

Com isso, toda vez que um fóton é absorvido a população N_1 diminui e a N_2 aumenta, ambos com a mesma taxa:

$$\frac{dN_2}{dt} = +B_{12}\, N_1 \cdot \overbrace{\rho(\nu)}^{\text{densidade do campo!}} = -\frac{dN_1}{dt}$$

Novamente

$\boxed{N = N_1 + N_2}$



Note que, no esquema acima, entramos com 3 fótons; um foi absorvido e os outros 2 passaram

Se os três fótons incidentes forem idênticos (mesma fase, mesma direção, mesma polarização, mesma frequência) a chance do átomo absorver um deles é idêntica p/ os três! E os 2 fótons que passam continuam com suas características iniciais.

Agora, vamos imaginar o problema inverso, ou seja, dois fótons $h\nu$ chegam em um átomo no estado $|\psi_2\rangle$ e no final, 3 fótons idênticos, $h\nu$, saem, deixando o átomo em $|\psi_1\rangle$

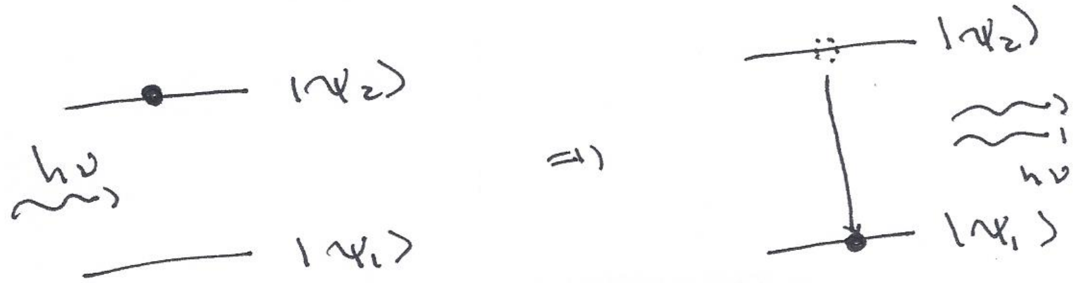
Este é o processo inverso da absorção e é chamado:

3) <u>Emissão Estimulada</u> (B_{21}): O coeficiente B_{21} é aquele que indica o decaimento do $|\psi_2\rangle$ para $|\psi_1\rangle$, estimulado por um campo com $h\nu$, (similar ao B_{12} que promove de $|\psi_1\rangle$ para $|\psi_2\rangle$))

O fóton emitido soma <u>coerentemente</u> ao campo, aumentando sua intensidade! Ou seja, tem a mesma direção, frequência, polarização e fase!

Assim como a absorção, esse processo depende de $\rho(\nu)$ e da população, neste caso em $|\psi_2\rangle$:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} N_2 \rho(\nu) = -\frac{dN_1}{dt}$$



Partindo deste modelo, Einstein chega na mesma relação que Planck para o corpo negro.

Se estamos no equilíbrio termodinâmico, ou no que chamamos de "estado estacionário", o número de átomos nos estados $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são constantes, ou seja, para toda vez que um átomo vai de $|\psi_1\rangle$ para $|\psi_2\rangle$, outro compensa indo de $|\psi_2\rangle$ para $|\psi_1\rangle$. Na presença dos 3 processos descritos por Einstein, temos:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 + B_{12}N_1\rho(\nu) - B_{21}N_2\rho(\nu) = -\frac{dN_1}{dt} = 0$$

$$\therefore \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\,\rho(\nu)}{A_{21} + B_{21}\,\rho(\nu)}$$

Agora, lembrando de Boltzmann, a uma temperatura T,

$$N_i = g_i e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \Rightarrow \begin{array}{l} N_2 = g_2 e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} \\ N_1 = g_1 e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} \end{array}$$

g_2, g_1 são as degenerescências dos estados $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, ou seja, quantos "estados" com a mesma energia existem. Tomando o momento angular total de um nível, J

$$\boxed{g = 2J+1}$$

Assim, $$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{(h\nu_2 - h\nu_1)}{kT}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{B_{12}\,\rho(\nu)}{A_{21} + B_{21}\,\rho(\nu)}$$

ou seja, $$\rho(\nu)\left[\frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot B_{21} - B_{12}\right] = -\frac{g_2}{g_1} \cdot A_{21} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

$$\therefore \quad \rho(\nu) = \frac{A_{21} \cdot \left(\frac{g_2}{g_1}\right) \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{B_{12} - \left(\frac{g_2}{g_1}\right) \cdot B_{21} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

Agora, como a absorção e a emissão estimulada são processos inversos, é razoável dizer que B_{12} e B_{21} são proporcionais! Mais que isso, é razoável dizer que essa proporcionalidade é a razão entre a degenerescência dos estados finais, ou seja:

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \quad , \text{ com isso}$$

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{\cancel{\frac{g_2}{g_1}} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\cancel{\frac{g_2}{g_1}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)}$$

Comparando com a equação derivada por Planck:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi\, n^2 n_g\, h\nu^3}{c^3}$$

Agora, em sistemas físicos reais NÃO temos apenas os dois níveis $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, mas sim um número de níveis que tende ao infinito.

Além disso, tanto em sistemas atômicos quanto em outros mais complexos, existem processos físicos que podem causar as transições sem ser radiativos, como fônons, colisões, etc. Mais que isso, esses outros fenômenos podem mudar a "largura de linha" da emissão.

Quando falamos de sistemas atômicos, temos o modelo mais simples! As linhas são definidas pelos níveis de energia do átomo. Obviamente, o exemplo mais simples é o átomo de Hidrogênio, para o qual o nível de energia é definido por:

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2}\,eV \;\therefore$$

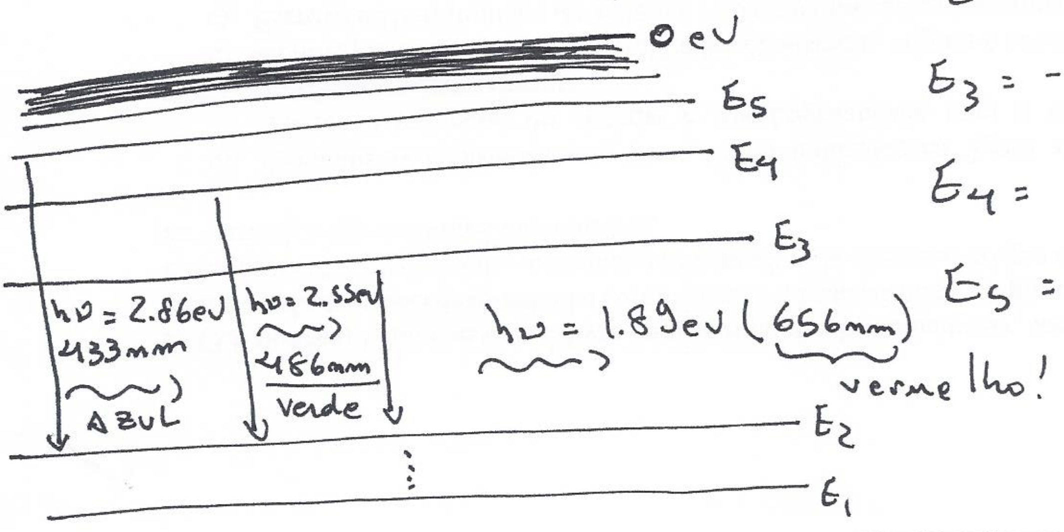
$E_1 = -13,6$ eV

$E_2 = -3,4$ eV

$E_3 = -1.51$ eV

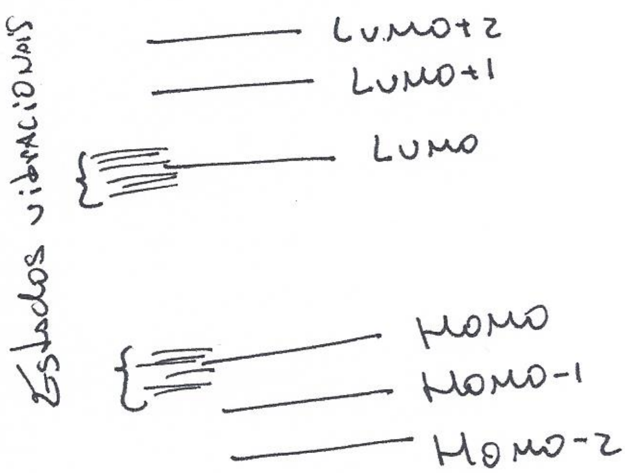
$E_4 = -0,85$ eV

$E_5 = -0,54$ eV



Além dessas, linhas mais fracas aparecem no U.V.

Em sistemas mais complexos, moléculas, por exemplo, além dos níveis eletrônicos, níveis de vibração estão presentes, alargando o especto



HOMO : highest occupied molecular orbital

LUMO : lowest unoccupied molecular orbital.

Discutiremos mais para frente os fatores que causam o alargamento espectral.

Primeiramente, vamos discutir o formato das linhas de emissão.