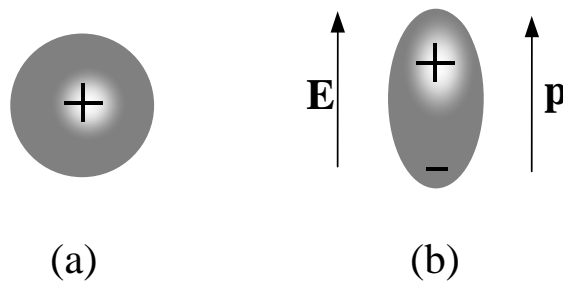


## *Interação da Radiação Eletromagnética com Sistemas Atômicos.*

### **Tratamento Clássico**

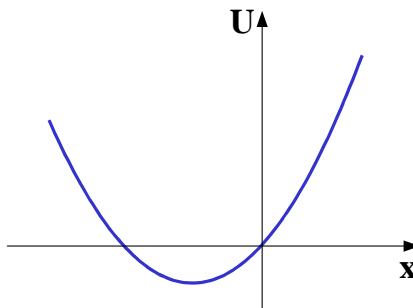
Um átomo pode ser entendido como sendo composto de um núcleo, carregado positivamente, onde se localiza a maior parte da massa do átomo, e de elétrons, carregados negativamente, que ficam orbitando ao redor do núcleo na forma de uma nuvem eletrônica. A forma e a distância da nuvem ao núcleo depende da energia e do número de elétrons do átomo. Na *figura 1* representamos um átomo descrito acima que tem sua nuvem eletrônica uniformemente distribuída ao redor do núcleo (a). Quando um campo elétrico  $\mathbf{E}$  é aplicado no átomo, a nuvem eletrônica se desloca gerando um dipolo elétrico  $\mathbf{p}$  (b).



*Figura 1.* Átomo representado por um núcleo positivo e uma nuvem eletrônica distribuída uniformemente ao seu redor em dois casos: (a) Sem campo aplicado; (b) com um campo  $E$  aplicado.

Supondo que o elétron esteja ligado ao átomo por um potencial da forma de um oscilador harmônico amortecido, ou seja,

$$U = \frac{1}{2}m\omega_0^2(x - x_0)^2 + m\gamma(x - x_0) \quad (1)$$



*Figura 2.* Potencial anarmônico ao qual o elétron está submetido.

Onde  $m$ ,  $\omega_0$  e  $\gamma$  são a massa do elétron, a frequência de ressonância do átomo e o coeficiente de absorção, respectivamente. A equação de movimento para esse elétron será,

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma\dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2\mathbf{x} = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \quad (2)$$

Sendo o campo elétrico da forma,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (3)$$

Assim uma solução para a eq. (2) é,

$$\mathbf{x} = -\frac{e\mathbf{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (4)$$

A polarização de um sistema atômico formado por um número  $N$  de átomos que estejam sendo irradiados é dado por,

$$\mathbf{P} = -Nex \quad (5)$$

Usando a eq. (4) na eq. (5), temos,

$$\mathbf{P} = -\frac{Ne^2\mathbf{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (6)$$

Assim quando temos um sistema atômico no qual incide uma radiação da forma da eq. (3), o sistema responde com uma polarização dada pela eq. (6), onde o termo  $\gamma$  corresponde ao coeficiente dissipativo. Tomando a equação de onda para um meio que apresenta polarização, temos,

$$\nabla^2\mathbf{E} + \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0\frac{\partial^2\mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (7)$$

Usando a eq. (6) teremos,

$$\nabla^2\mathbf{E} = -\frac{1}{c^2}\left(1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\right)\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (8)$$

Aplicando a eq. (3) na eq.(8), obtemos

$$\kappa^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\left(1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\right) \quad (9)$$

Logo o número de onda  $k$  é uma grandeza complexa que pode ser escrita como a soma de uma parte real e outra imaginária, de acordo com:

$$k = k + i\alpha \quad (10)$$

Podemos também definir um índice de refração complexo,

$$N = n + ik \quad (11)$$

onde  $k$  é o coeficiente de extinção do índice de refração. O número de onda e o índice de refração complexo se relacionam na forma,

$$\kappa = \frac{\omega}{c} N \quad (12)$$

Logo,

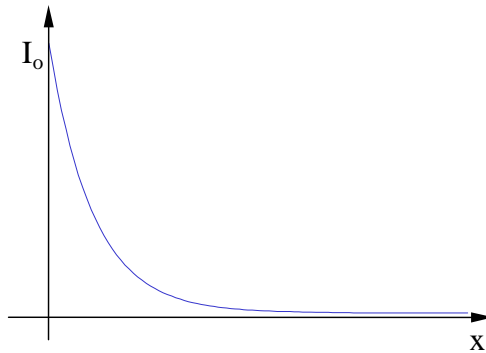
$$N^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (13)$$

Dessa maneira, a solução da eq.(3) pode se reescrita como,

$$E = E_0 e^{-\beta x} e^{i(kx - \omega t)} \quad (14)$$

O fator  $e^{-\beta x}$  indica que a amplitude decai exponencialmente conforme a onda se propaga no material. Como a energia é proporcional a  $|E|^2$ , ela decai com  $e^{-2\beta x}$ . O termo  $2\beta$  é o coeficiente de absorção do material. Assim, definindo  $2\beta = \alpha$ , para uma dada intensidade  $I_0$  incidente no material teremos:

$$I = e^{-\alpha x} I_0 \quad (15)$$



**Figura 3.** Intensidade da luz em função da distância à superfície do meio.

Resolvendo para  $\alpha$ ,

$$\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \text{Log}(e^{-\alpha L})$$

$$\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha L (\text{Log}(\exp(1)))$$

$$\alpha = \frac{\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)}{L} (2.3026) \quad (16)$$

O termo  $\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)$  é conhecido como absorvância ou densidade óptica (DO). Esta é uma grandeza adimensional e é ela que geralmente é medida através de espectrofotômetros. Já  $\alpha$  tem dimensão de comprimento<sup>-1</sup> e é calculado pela eq. 16.

### Tratamento Quântico

O modelo apresentado na seção anterior é muito simples, e não explica muitos resultados obtidos da interação da radiação com a matéria. Aqui iremos considerar o átomo como sendo composto de um núcleo e ligados a este temos os elétrons, que agora têm suas energias quantizadas e são caracterizados por suas funções de onda  $\psi_{nlm}$ .

Para um elétron submetido a um potencial estático  $V(r)$  o Hamiltoniano que descreve essa interação é dado por,

$$H_o = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad (17)$$

Tal que temos um conjunto de soluções para,

$$H_o \phi_n = E_n^o \quad (18)$$

Onde  $H_o$  indica que é o Hamiltoniano não perturbado.

Quando temos uma perturbação dependente do tempo agindo sobre o elétron, o seu Hamiltoniano fica da forma,

$$H = H_o + \lambda V(t) \quad (19)$$

Tal que,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = [H_o + \lambda V(t)]\Psi(t) \quad (20)$$

onde  $\lambda$  é o parâmetro da perturbação. Podemos escrever,

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n^o t/\hbar} \phi_n \quad (21)$$

Tratando esse problema pela teoria da perturbação dependente do tempo, encontramos que os coeficientes  $c_n$  são dados por,

$$c_n(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_n^0 - E_k^0)t'/\hbar} \langle \phi_n | \mathbf{V}(t') | \phi_k \rangle dt' \quad (22)$$

E a probabilidade que em um instante  $t$  o sistema, inicialmente em um estado  $\phi_k$ , esteja em um estado  $\phi_n$ , é dada por,

$$P_n(t) = |\langle \phi_n | \Psi(t) \rangle|^2 = |c_n|^2 \quad (23)$$

Se a perturbação incidente no elétron for uma radiação eletromagnética, temos o Hamiltoniano que descreve a interação de um elétron na situação da eq. (17) com um campo eletromagnético descrito pelo potencial vetor  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , da forma,

$$H = \frac{[\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (24)$$

Comparando com a eq. (19) temos,

$$\lambda V(t) = \frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p} \quad (25)$$

Onde especificamos o calibre,

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (26)$$

Na obtenção da eq. (25) desprezamos o termo de segunda ordem  $A^2$ , pois esse só contribui para interação da radiação com um sistema atômico em transições que envolvem dois fótons e aqui estamos tratando a emissão ou absorção envolvendo somente um fóton. Dessa maneira podemos escrever o potencial vetor na forma,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_o^*(\mathbf{r})e^{i\omega t} + \mathbf{A}_o(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad (27)$$

Onde a emissão de um fóton está relacionada com o primeiro termo do lado direito da expressão e a absorção de um fóton com o segundo.

Calculando a quantidade de energia eletromagnética em uma caixa com volume  $V$ , encontramos,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{2\pi c^2 N \hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \hat{\mathbf{e}}_o e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (28)$$

Onde  $N$  é o número de fótons contidos na caixa e  $\hat{\epsilon}$  é um vetor unitário na direção da polarização do campo elétrico. A eq. (28) está relacionado com a absorção de um fóton por uma partícula carregada de um inicial estado que já tem  $N$  fótons de frequência angular  $\omega$ . Para a emissão de um fóton por uma partícula em um estado final que tem  $N+1$  fótons temos que,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{2\pi c^2 (N+1)\hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \hat{\epsilon} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (29)$$

Assim para a emissão de um fóton de frequência  $\omega$  de um estado que não tem fótons, a partir da eq. (25), encontramos,

$$\lambda \mathbf{V}(t) = \frac{e}{mc} \left( \frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (30)$$

Assim,

$$c_n(t) = \frac{-ie}{m\hbar} \left( \frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \langle \phi_n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \phi_k \rangle \int_0^t e^{i(E_n^0 - E_k^0 + \hbar\omega)t'/\hbar} dt' \quad (31)$$

e a probabilidade de transição de um estado inicial  $k$  para um estado  $n$  é dada por,

$$P_{k \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar \omega V} \left| \langle \phi_n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \phi_k \rangle \right|^2 \left| \int_0^t e^{i(E_n^0 - E_k^0 + \hbar\omega)t'/\hbar} dt' \right|^2 \quad (32)$$

Vamos agora calcular o elemento de matriz,

$$\langle \phi_n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \phi_k \rangle \quad (33)$$

Em uma primeira aproximação, podemos considerar a expansão,

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^n \quad (34)$$

como sendo igual a 1, logo,

$$\langle \phi_n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \phi_k \rangle \cong \langle \phi_n | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \phi_k \rangle \quad (35)$$

Podemos escrever,

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} \cdot \langle \phi_n | \mathbf{p} | \phi_k \rangle &= m \hat{\epsilon} \cdot \langle \phi_n | d\mathbf{r} / dt | \phi_k \rangle \\ &= im\omega \hat{\epsilon} \cdot \langle \phi_n | \mathbf{r} | \phi_k \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

Observando a eq. (36) percebemos que a transição de um estado inicial  $k$  para um final  $n$ , só é possível se esse dois estado tiverem paridades opostas, pois como  $r$  é uma

função ímpar se os dois estados,  $k$  e  $n$ , tiverem a mesma paridade a eq. (36) será igual a zero, e conseqüentemente a probabilidade de transição também será. É importante lembrar que essa regra de seleção é válida para as transições que envolvam um fóton, não sendo verdadeira para transições que envolvam dois fótons.

Podemos calcular o elemento de matriz  $\langle \phi_n | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \phi_k \rangle$  considerando os estados inicial, caracterizado pelos números quânticos  $n_i, l_i$  e  $m_i$ , e final, com números quânticos  $n_f, l_f$  e  $m_f$ , de um átomo hidrogenoide. Assim obtemos uma integral que tem uma parte radial e outra angular,

$$\langle \phi_n | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \phi_k \rangle = \int_0^\infty r^2 dr R_{n_f, l_f}^*(r) r R_{n_i, l_i}(r) \times \int d\Omega Y_{l_f, m_f}^*(\theta, \varphi) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} Y_{l_i, m_i}(\theta, \varphi) \quad (37)$$

A parte angular da integral da eq. (37) é proporcional a,

$$\int d\Omega Y_{l_f, m_f}^*(\theta, \varphi) Y_{l_i, m_i}(\theta, \varphi) Y_{l_i, m_i}(\theta, \varphi) \quad (38)$$

Fazendo separadamente a integração em  $\theta$  e  $\varphi$ , chegamos a duas novas regras de seleção,

$$\begin{aligned} m_f - m_i &= 1, 0, -1 \\ \Delta l &= \pm 1 \end{aligned} \quad (39)$$

As regras de seleção mostradas acima, mais a da paridade, implicam que para acontecer transições eletrônicas entre dois estados, esses estados têm que ser tais que elas sejam satisfeitas.

Transição  $2p \rightarrow 1s$

Como exemplo vamos calcular a probabilidade de transição entre os níveis  $2p$  e  $1s$ . Usando as funções de onda para esses níveis a integral radial e angular da eq. (37) ficam,

$$\begin{aligned} \int r^3 R_{10}^*(r) R_{21} dr &= \int_0^\infty r^3 \left[ 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \right] \left[ \frac{1}{\sqrt{24}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \right] dr \\ &= \frac{24}{\sqrt{6}} \left( \frac{2}{3} \right)^5 Z^{-1} a_0 \end{aligned} \quad (40)$$

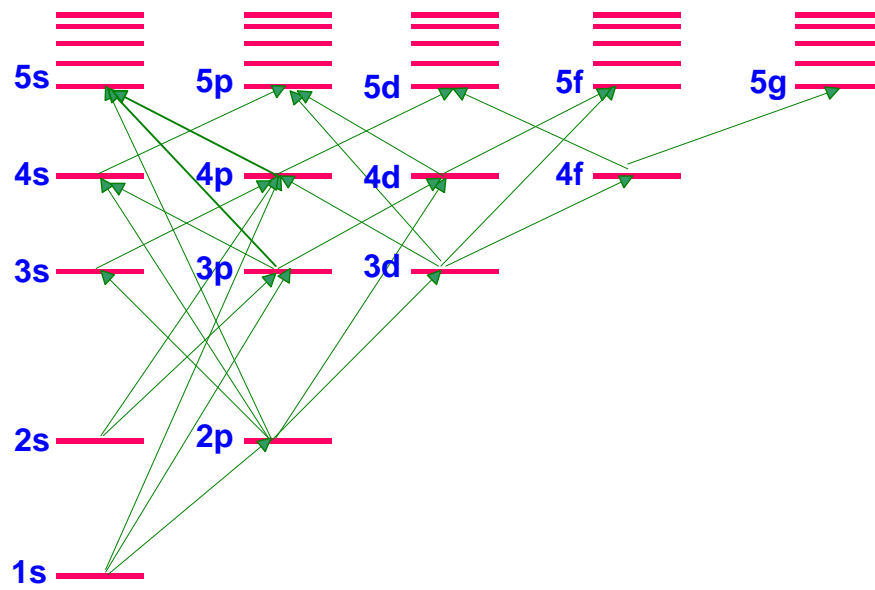
$$\int Y_{00}^* \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}} Y_{1,m} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \varepsilon_z \delta_{m,0} + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} \delta_{m,-1} + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} \delta_{m,1} \right) \quad (41)$$

Assim, a probabilidade de transição é dada por,

$$P_{k \rightarrow m}(t) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar \omega V} \delta(E_{2p}^{(0)} - E_{1s}^{(0)} - \hbar\omega) \times \left| \left( \frac{24}{\sqrt{6}} \left( \frac{2}{3} \right)^5 \frac{a_0}{Z} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \varepsilon_z \delta_{m,0} + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} \delta_{m,-1} + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} \delta_{m,1} \right) \right) \right|^2 \quad (42)$$

Da eq. (42) podemos ver que a probabilidade de transição irá depender da polarização da radiação incidente. Os termos  $\varepsilon_z$ ,  $\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}}$  e  $\frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}}$  são referentes a polarização linear, circular a direita e circular a esquerda, respectivamente. Assim, é possível identificar os orbitais  $m$  que participaram da transição, para tanto basta identificar qual a polarização presente na luz emitida e verificar que número atômico  $m$  está relacionado com ela. E no caso de uma excitação, escolhendo a polarização da radiação incidente pode-se privilegiar uma ou outra transição. No esquema abaixo temos as possíveis transições do átomo de hidrogênio.





*Figura 4. Transições permitidas entre os diversos níveis do Hidrogênio.*