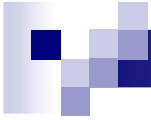


TEMA 9

L'àtom en camps depenents del temps



Sumari

- ❑ Equacions del moviment
 - ❑ El mètode pertorbatiu
- ❑ L'àtom en el camp de radiació electromagnètica
 - ❑ Electrón en el camp EM
- ❑ La secció eficaç d'absorció
 - ❑ L'aproximació dipolar
 - ❑ Ritme d'absorció i densitat d'energia
 - ❑ Ordres superiors
 - ❑ Regles de selecció
- ❑ Els coeficients d'Einstein
 - ❑ Amplades de línia
- ❑ L'efecte fotoelèctric
- ❑ Exercicis

Bibliografia

- ❑ Merzbacher, cap.18
- ❑ Woodgate, cap. 3

□ Equacions del moviment

Efecte de camps depenents del temps.

Evolució temporal a la Mecànica Quàntica:

Conegut l'espectre d'autovalors E_n i autovectors $|\Psi_n\rangle$ exacte d'un Hamiltonià $\mathcal{H}$ independent del temps

$$\mathcal{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle ,$$

aleshores

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\Psi_n\rangle$$

es la solució general de l'equació de Schrödinger dependent del temps

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \mathcal{H} |\Psi\rangle .$$

Coneixent $|\Psi(t_0)\rangle$ queda determinada la solució a qualsevol instant t ja que les constants C_n són

$$C_n = \langle \Psi_n | \Psi(t_0) \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_n t_0} .$$

No tan senzill a la pràctica:

No coneixem les solucions exactes.

L'Hamiltonià pot dependre del temps explícitament (projectil, paquet d'ones EM,...).

Ens interessa

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$$

Pertorbació dep. de t
Indep. de t $\mathcal{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$

Solució general

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\Psi_n^{(0)}\rangle$$

Ara depenen del temps

$$C_n(t) = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi(t) \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t}$$

Interpretació: $|C_n(t)|^2$ és la probabilitat de que a l'instant t l'estat del sistema $|\Psi(t)\rangle$ sigui el no pertorbat $|\Psi_n^{(0)}\rangle$.

Equacions per a $C_n(t)$

$$i\hbar \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = (\mathcal{H}_0 + V)|\Psi\rangle \Rightarrow \sum_n \left(i\hbar \frac{dC_n}{dt} + E_n^{(0)} C_n \right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_n \left(E_n^{(0)} + V \right) C_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} |\Psi_n^{(0)}\rangle$$

$$i\hbar \frac{dC_k}{dt} = \sum_n V_{kn} C_n e^{i\omega_{kn} t}$$

Hem definit $\begin{cases} \omega_{kn} = \frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} \\ V_{kn} = \langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \end{cases}$

No hem fet cap aproximació.

Sistema complicat de infinites equacions acoblades

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & \dots \\ V_{21}e^{-i\omega_{12}t} & V_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \end{pmatrix}$$

El mètode pertorbatiu

Condicions inicials $\begin{cases} C_s(-\infty) = 1 & s \text{ concret} \\ C_k(-\infty) = 0 & \text{si } k \neq s \end{cases}$

Aproximació a l'equació del moviment $\begin{cases} C_s(t) \approx 1 \\ C_k(t) \ll C_s(t) \end{cases}$

$$i\hbar \frac{dC_k}{dt} = \sum_n V_{kn} C_n e^{i\omega_{kn}t} \approx V_{ks} e^{i\omega_{ks}t} \quad (k \neq s)$$

$$C_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{ks} e^{i\omega_{ks}t'} dt'$$

Pert. V localitzada en el temps
Amplades quan V ha acabat

$$C_k(+\infty) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{ks} e^{i\omega_{ks}t'} dt'$$


$$C_k(+\infty) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{ks} e^{i\omega_{ks}t'} dt'$$

- V induïx transicions desde l'estat inicial s als estats $k \neq s$.
- Ens dóna el mecanisme d'acoblament i transferència d'energia entre V i l'àtom.
- La probabilitat de la transició $s \rightarrow k$ ve donada per $p_k = |C_k(\infty)|^2$.
- p_k és el mòdul al quadrat de la transformada de Fourier de l'element de matriu V_{ks} a la freqüència de la transició ω_{ks} .
- És la base per estudiar l'excitació Coulombiana i el poder de frenat per col·lisions (fórmula de Bethe-Bloch).
- Nosaltres la farem servir per estudiar la interacció d'un àtom amb un paquet d'ones electromagnètiques.

□ L'àtom en el camp de radiació electromagnètica

Interacció àtom-llum.

Aproximació semiclàssica:

- { Camp de radiació amb la teoria EM clàssica, de Maxwell.
- { Àtom quàntic: nivells d'estructura grossa, monoelectrònica.

Electró dins el camp EM

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\phi$$

Potencial escalar

Potencial vector

$$\vec{\mathcal{E}} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - e\phi + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} - \frac{ie\hbar}{2mc} \nabla \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2$$

Camp de radiació pura sense càrregues

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$
$$\phi = 0, \quad \nabla \cdot \vec{A} = 0$$

Electró atòmic en el camp EM

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_0(r) + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

Lineal en $\vec{A}$

Camp central

Pertorbació depenent de t: $V = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$

Paquet d'ones $\vec{A}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{A}(\omega) e^{-i\omega(t - \frac{1}{c} \hat{n} \cdot \vec{r})} d\omega$



{
direcció de propagació $\hat{n}$
velocitat c
paquet concentrat d'amplades $\vec{A}(\omega)$
 $\vec{A}(\vec{r}, t)$ real $\Rightarrow \vec{A}(\omega)^* = \vec{A}(-\omega)$
 $\nabla \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \Rightarrow \hat{n} \cdot \vec{A}(\omega) = 0$ transversalitat

Pertorbació

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$$

$$V = \frac{e}{mc} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t - \frac{1}{c} \hat{n} \cdot \vec{r})} \vec{A}(\omega) \cdot \vec{p} d\omega$$

Amb teoria de pertorbacions per la transició $s \rightarrow k$

$$C_k(+\infty) = -\frac{ie}{\hbar mc} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle k | e^{i\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} | s \rangle \cdot \vec{A}(\omega) e^{i(\omega_{ks} - \omega)t'} d\omega dt'$$

Amb la funció de Dirac $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t} dt = \delta(\omega - \omega_0)$

$$C_k(+\infty) = -\frac{2\pi ie}{\hbar mc} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle k | e^{i\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} | s \rangle \cdot \vec{A}(\omega) \delta(\omega - \omega_{ks}) d\omega$$

$$C_k(+\infty) = -\frac{2\pi ie}{\hbar mc} \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} | s \rangle \cdot \vec{A}(\omega_{ks})$$

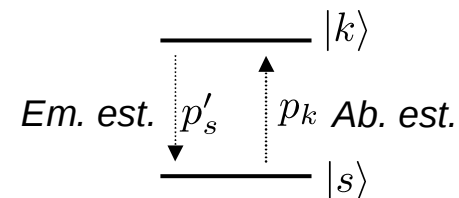
Postulat de Bohr: A la transició $s \rightarrow k$ hi intervé la radiació EM d'energia $\hbar\omega_{ks}$.

Procés de transició inversa $k \rightarrow s$

$$C'_s(+\infty) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{sk} e^{i\omega_{sk}t'} dt'$$

$$\left. \begin{array}{l} V_{sk} = V_{ks}^* \\ \omega_{sk} = -\omega_{ks} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C'_s(\infty) = -C_k^*(\infty) \\ |C'_s(\infty)|^2 = |C_k(\infty)|^2 \\ p'_s(\infty) = p_k(\infty) \end{array} \right. \text{Principi de balanç detallat}$$

Absorció i emissió estimulades per la radiació EM



L'emissió estimulada pot dominar quan hi ha inversions de població (lasers)

Polarització de l'ona EM $\vec{A}(\omega) = A(\omega)\hat{e}$

$$|C_k(+\infty)|^2 = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} |A(\omega_{ks})|^2 \left| \langle k | e^{i \frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2$$

Relació amb l'energia del pols de radiació incident

L'energia per unitat d'àrea i unitat de temps de la radiació incident ve donada pel vector de Poynting

$$\vec{\mathcal{N}} = \frac{c}{4\pi} \vec{\mathcal{E}} \times \vec{B}.$$

Es pot comprovar que l'energia total per unitat d'àrea és

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{\mathcal{N}} \cdot \hat{n} dt = \frac{1}{c} \int_0^{\infty} \omega^2 |A(\omega)|^2 d\omega.$$

Comparant amb la descomposició espectral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{\mathcal{N}} dt = \hat{n} \int_0^{\infty} \mathcal{N}(\omega) d\omega.$$

Podem identificar $\mathcal{N}(\omega)d\omega$, el flux d'energia (per unitat d'àrea) corresponent a l'interval $(\omega, \omega + d\omega)$

$$\mathcal{N}(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{c} |A(\omega)|^2 d\omega.$$



Fent aparèixer el flux espectral $\mathcal{N}(\omega)$ explícitament

$$|C_k(+\infty)|^2 = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \hbar^2 \omega_{ks}^2} \left| \langle k | e^{i \frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \mathcal{N}(\omega_{ks})$$

L'energia transferida en mitja a la freqüència ω_{ks} serà

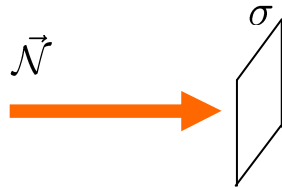
$$\hbar \omega_{ks} |C_k(+\infty)|^2 = \frac{4\pi^2 \alpha}{m^2 \omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i \frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \mathcal{N}(\omega_{ks})$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (\text{constant d'estructura fina})$$

Demuestra el caràcter d'absorció o emissió estimulades ja que són proporcionals al flux incident a l'energia de la transició atòmica $\mathcal{N}(\omega_{ks})$

Aquest resultat és la base per obtenir la secció eficaç d'absorció.

□ La secció eficaç d'absorció



Àrea fictícia que col.locada en direcció transversal a la radiació EM incident seria atravesada per la mateixa energia que absorbeix l'àtom.

Energia absorbida a l'interval $(\omega, \omega + d\omega) \Rightarrow \sigma(\omega)\mathcal{N}(\omega)d\omega$

Suposarem: Paquet $A(\omega)$, d'amplada $\Delta\omega$, que conté una sola transició electrònica $s \rightarrow k$,

$$\int_{\Delta\omega} \sigma(\omega)\mathcal{N}(\omega)d\omega = \frac{4\pi^2\alpha}{m^2\omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \mathcal{N}(\omega_{ks}).$$

$\sigma(\omega)$ tendrà un pic estret a $\omega = \omega_{ks}$ i aproximarem

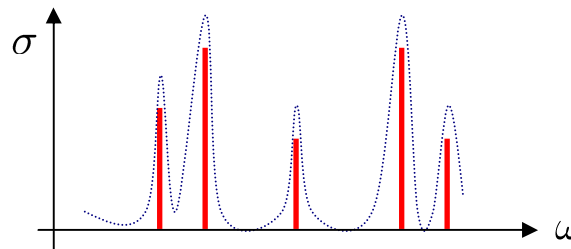
$$\int_{\Delta\omega} \sigma(\omega)\mathcal{N}(\omega)d\omega \approx \mathcal{N}(\omega_{ks}) \int_{\Delta\omega} \sigma(\omega)d\omega.$$

Finalment

$$\int_{\Delta\omega} \sigma(\omega)d\omega = \frac{4\pi^2\alpha}{m^2\omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \Leftrightarrow \sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\alpha}{m^2\omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ks})$$

Més transicions

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\alpha}{m^2} \sum_{\omega_{ks}} \frac{1}{\omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ks})$$



L'aproximació dipolar E1

Amb $\hbar\omega_{ks} \approx \text{eV}$ és $\lambda = 2\pi c/\omega_{ks} \approx 5000 \text{ \AA}$, molt més gran que les dimensions atòmiques. Podem expandir

$$e^{i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} = 1 + i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r} \dots$$

Una estimació del quocient de termes successius mostra que la convergència és ràpida per a Z baixos,

$$\frac{\omega}{c} R \approx \frac{\frac{Z^2 e^2}{a_0}}{\hbar c} \frac{a_0}{Z} = Z\alpha \approx \frac{Z}{137}.$$

L'aproximació dipolar és l'ordre més baix de l'expansió

$$e^{i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \approx 1.$$

A l'aproximació dipolar ens interessa l'element de matriu

$$\langle k | e^{i \frac{\omega_{ks}}{c} \hat{n} \cdot \vec{r}} \vec{p} | s \rangle \approx \langle k | \vec{p} | s \rangle.$$

Podem transformar l'element de matriu de l'operador $\vec{p}$ a l'operador $\vec{r}$ amb el commutador $[\vec{r}, \mathcal{H}_0] = i\hbar \vec{p}/m$,

$$\langle k | \vec{p} | s \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle k | \vec{r} \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \vec{r} | s \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_s^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle k | \vec{r} | s \rangle = im\omega_{ks} \langle k | \vec{r} | s \rangle.$$

Secció eficaç en aproximació dipolar

$$\int_{\Delta\omega} \sigma(\omega) d\omega = 4\pi^2 \alpha \omega_{ks} |\langle k | \vec{r} \cdot \hat{e} | s \rangle|^2$$

Regles de selecció	$(\ell_k - \ell_s) = 0, \pm 1$
dipolars habituals	$(m_k - m_s) = 0 \text{ (pol. } \pi), \pm 1 \text{ (pol. } \sigma)$

Ritme d'absorció i densitat espectral d'energia

Definim el ritme mitjà d'absorció R quan incideixen n paquets de radiació de polaritzacions aleatòries per unitat de temps amb una densitat espectral d'energia $u(\omega)$.

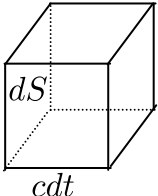
$$\text{Absorció paquet i-èssim} \rightarrow 4\pi^2 \alpha \omega_{ks} |\langle k | \vec{r} \cdot \hat{e}_i | s \rangle|^2 \mathcal{N}_i(\omega_{ks})$$

$$\text{Ritme mitjà d'absorció} \rightarrow R = 4\pi^2 \alpha \omega_{ks} \overline{|\langle k | \vec{r} \cdot \hat{e} | s \rangle|^2} \overline{\mathcal{N}(\omega_{ks})} n$$

$\swarrow \quad \searrow$
 valors mitjans

$\nwarrow$
 nombre de paquets per unitat de temps

Relació amb la densitat espectral d'energia $u(\omega)$

$\overline{\mathcal{N}}(\omega)$


$$u(\omega)d\omega = \frac{ndt \overline{\mathcal{N}}(\omega)d\omega dS}{cdt dS} \Rightarrow n\overline{\mathcal{N}}(\omega) = cu(\omega)$$

$$\text{Mitja de polaritzacions} \quad \overline{|\langle k | \vec{r} \cdot \hat{e} | s \rangle|^2} = \frac{1}{3} \left(|\langle k | x | s \rangle|^2 + |\langle k | y | s \rangle|^2 + |\langle k | z | s \rangle|^2 \right) \equiv \frac{1}{3} |\langle k | \vec{r} | s \rangle|^2$$

$$R = \frac{4\pi^2}{3} \alpha \omega_{ks} c |\langle k | \vec{r} | s \rangle|^2 u(\omega_{ks})$$

Per a radiació de cos negre

$$u(\omega) \equiv u_P(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad \text{fórmula de Planck}$$

$$R = \frac{4\pi^2}{3} \alpha \omega_{ks} c |\langle k | \vec{r} | s \rangle|^2 u_P(\omega_{ks})$$

Ritmes mitjans en general

d'absorció $s \rightarrow k$ ($E_s^{(0)} < E_k^{(0)}$)

emissió estimulada $k \rightarrow s$ ($E_s^{(0)} < E_k^{(0)}$)

Ordres superiors

$$e^{i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p}\cdot\hat{e} \approx \vec{p}\cdot\hat{e} + i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r} \vec{p}\cdot\hat{e} + \dots$$

$\hat{n}\cdot\hat{e}=0 \Rightarrow$ Ens interessen components perpendiculars de $\vec{r}$ i $\vec{p}$
 Suposem $\hat{n}=\hat{e}_x$ i $\hat{e}=\hat{e}_y$

$$\begin{aligned} xp_y &= \frac{1}{2}(xp_y - yp_x) + \frac{1}{2}(xp_y + yp_x) = \frac{1}{2}\ell_z + \frac{1}{2}m(x\dot{y} + \dot{x}y) \\ &= \frac{1}{2}\ell_z + \frac{1}{2}m\frac{i}{\hbar}(x\mathcal{H}_0y - xy\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_0xy - x\mathcal{H}_0y) \\ &= \frac{1}{2}\ell_z + \frac{1}{2}m\frac{i}{\hbar}(\mathcal{H}_0xy - xy\mathcal{H}_0) \end{aligned}$$

$$\langle k|xp_y|s\rangle = \frac{1}{2}\langle k|\ell_z|s\rangle + \frac{im}{2\hbar}(E_k^{(0)} - E_s^{(0)})\langle k|xy|s\rangle$$

↖
dipol magnètic M1

↖
quadrupol elèctric E2

$$Q \approx r^2 Y_{2\mu}(\theta, \phi)$$

Ordres de magnitud

$$E1: \approx d_e^2 = \left(e\frac{a_0}{Z}\right)^2 \quad M1: \approx \mu^2 = \left(\frac{e\hbar}{mc}\right)^2 \quad E2: \approx \left(\frac{\omega}{c}Q\right)^2 = \left(\frac{\frac{1}{\hbar}\frac{Z^2e^2}{a_0}}{c}e\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2\right)^2$$

$$E1:M1:E2 \Rightarrow 1 : Z^2\alpha^2 : Z^2\alpha^2$$

Transicions d'ordre superior M1 i E2 poden ser importants quan les dipolars E1 estan prohibides.

A àtoms multieletrònics podem fer la següent taula resum de regles de selecció associades a l'element de matriu de transicions radiatives

$$\langle L_a S_a J_a M_{J_a} | \mathcal{O} | L_b S_b J_b M_{J_b} \rangle$$

	Dipol elèctric E1	Dipol magnètic M1	Quadrupol elèctric E2
$\mathcal{O}$	$\hat{e} \cdot \vec{r}$	$\vec{L} + 2\vec{S}$	Q
ΔJ	$0, \pm 1$ $J_a + J_b \geq 1$	0 ± 1 $J_a + J_b \geq 1$	$0, \pm 1, \pm 2$ $J_a + J_b \geq 2$
ΔM_J	$0, \pm 1$	0 ± 1	$0, \pm 1, \pm 2$
Parity	$\pi_a = -\pi_b$	$\pi_a = \pi_b$	$\pi_a = \pi_b$
ΔS	0	0	0
ΔM_S	0	$0, \pm 1$	0
ΔL	$0, \pm 1$ $L_a + L_b \geq 1$	0 $L_a + L_b \geq 1$	$0, \pm 1, \pm 2$ $L_a + L_b \geq 2$
ΔM_L	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$

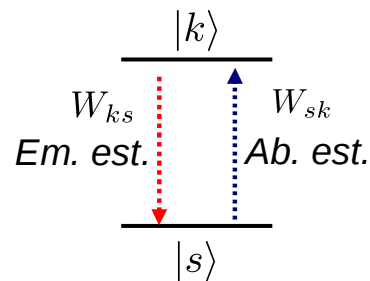
Rigoroses

Aproximades

□ Els coeficients d'Einstein

- A més dels processos estimulats d'absorció i emissió de la secció anterior Einstein va descobrir un tercer procés, l'emissió espontània.
- Emissió espontània, sense camp de radiació extern previ a l'emissió.
- El raonament d'Einstein es basa en l'equilibri tèrmic amb el camp de radiació de Planck (radiació de cos negre) d'una col·lectivitat d'àtoms que segueix la distribució estadística de Boltzmann.

Transició entre dos nivells



Definim els ritmes de transició W (probabilitats de transició per unitat de temps). En aproximació dipolar i en mitja de polaritzacions és

$$W_{sk} = W_{ks} = \frac{R}{\hbar\omega} = \underbrace{\frac{4\pi^2}{3} \frac{\alpha c}{\hbar} |\langle k|\vec{r}|s\rangle|^2}_{\text{Part intrínseca a l'estructura atòmica}} u(\omega) \quad \hbar\omega = E_k - E_s$$

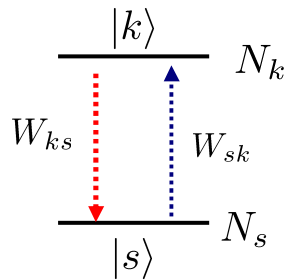
$$\begin{aligned} W_{sk} &= B_{sk} u(\omega) && \text{Coeficient d'Einstein d'absorció estimulada} \\ W_{ks} &= B_{ks} u(\omega) && \text{Coeficient d'Einstein d'emissió estimulada} \end{aligned}$$

$$B_{sk} = B_{ks} = \frac{4\pi^2}{3} \frac{\alpha c}{\hbar} |\langle k|\vec{r}|s\rangle|^2$$

Postulat: l'emissió té una altra contribució amb ritme de transició independent de la radiació i donat pel coeficient d'Einstein d'emissió espontània A_{ks}

$$\begin{aligned} W_{sk} &= B_{sk} u(\omega) \\ W_{ks} &= A_{ks} + B_{ks} u(\omega) \end{aligned}$$

Suposem una col·lectivitat d'àtoms amb poblacions N_k i N_s



$$\begin{aligned} -\frac{dN_k}{dt} = \frac{dN_s}{dt} &= W_{ks}N_k - W_{sk}N_s \\ &= A_{ks}N_k + B_{ks}u(\omega)N_k - B_{sk}u(\omega)N_s \end{aligned}$$

Sense radiació $u(\omega) = 0 \Rightarrow N_k(t) = N_k(0)e^{-A_{ks}t}$

En situació estacionària $\frac{dN_k}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{N_k}{N_s} = \frac{W_{sk}}{W_{ks}} = \frac{B_{sk}u(\omega)}{A_{ks} + B_{ks}u(\omega)}$

Equilibri tèrmic amb la radiació de cos negre

$$\left. \begin{aligned} \frac{N_k}{N_s} &= e^{-\hbar\omega/kT} \\ u_P(\omega) &= \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \hbar\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{B_{sk}u_P(\omega)}{A_{ks} + B_{ks}u_P(\omega)} = e^{-\hbar\omega/kT} \Rightarrow \boxed{A_{ks} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \hbar\omega B_{sk}}$$

$B_{ks} = B_{sk}$

Amb el resultat de B_{sk}

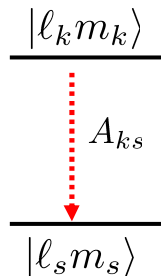
$$A_{ks} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega^3}{c^2} |\langle k|\vec{r}|s\rangle|^2$$

Ordres de magnitud

$$\begin{array}{l} |\langle k|\vec{r}|s\rangle|^2 \approx a_0^2 \\ \hbar\omega \approx 2 \text{ eV} \end{array} \quad \Rightarrow \quad A_{ks} \approx 10^8 \text{ s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \tau \approx 10^{-8} \text{ s}$$

Vida mitjana per emissió espontània
del nivell atòmic k

Amb nivells degenerats $|k\rangle, |s\rangle \equiv |\ell_k m_k\rangle, |\ell_s m_s\rangle$



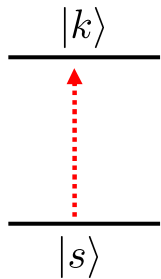
$$A_{ks} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega^3}{c^2} \sum_{m_s} |\langle \ell_k m_k | \vec{r} | \ell_s m_s \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega^3}{c^2} \frac{S_{ks}}{2\ell_k + 1}$$

independent de m_k

$$S_{ks} = \sum_{m_k m_s} |\langle \ell_k m_k | \vec{r} | \ell_s m_s \rangle|^2$$

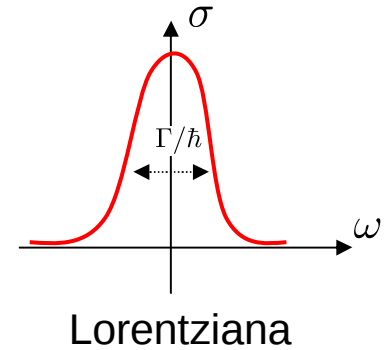
Amplades de línia

Amplades **naturals** de línia per emissió espontània de cada nivell



$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_k} + \frac{\hbar}{\tau_s}$$

$$\begin{aligned}\sigma(\omega) &\approx \frac{4\pi^2\alpha}{m^2\omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{ks}) \\ &\approx \frac{4\pi^2\alpha}{m^2\omega_{ks}} \left| \langle k | e^{i\frac{\omega_{ks}}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle \right|^2 \frac{\Gamma/2\pi\hbar}{(\omega - \omega_{ks})^2 + \Gamma^2/4\hbar^2}\end{aligned}$$



Altres mecanismes que contibueixen a l'amplada de línia

A un gas, depenents de la temperatura T del gas:

col.lisions entre àtoms,

efecte Doppler degut a la velocitat de moviment de l'àtom emissor

L'amplada Doppler es Gaussiana

$$\sigma_D(\omega) \approx e^{(\omega - \omega_0)^2 / \Delta\omega^2}$$

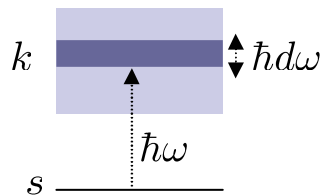
$$\Delta\omega = 2\omega_0 \sqrt{\frac{2kT \ln(2)}{Mc^2}}$$

massa de tot l'àtom

□ L'efecte fotoelèctric

Absorció de llum per part de l'àtom que dóna lloc a l'emissió d'un electró.
Transició $s \rightarrow k$ amb k un estat del continu.

Secció eficaç diferencial



$$d\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\alpha}{m^2\omega} |\langle k | e^{i\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \hat{e} | s \rangle|^2 \frac{dn}{d\omega}$$

Nombre s'estats finals
a l'interval $(E_k, E_k + \hbar d\omega)$

$$E_k = E_s + \hbar\omega$$

Suposarem l'estat k
molt alt dins el continu

Ones planes

$$\langle \vec{r} | k \rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad E_k \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \approx \hbar\omega.$$

Nombre d'ones planes al volum V i amb moment $\leq k$:

$$\mathcal{N} = \frac{V 4\pi k^3 / 3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2mE_k}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Densitat d'estats

$$\frac{dn}{d\omega} = \frac{d\mathcal{N}}{d\omega} \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{m^{3/2} \sqrt{E_k} L^3}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^2} \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Suposarem l'estat s
hidrogenoide

$$\langle \vec{r} | s \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

Amb aquestes aproximacions

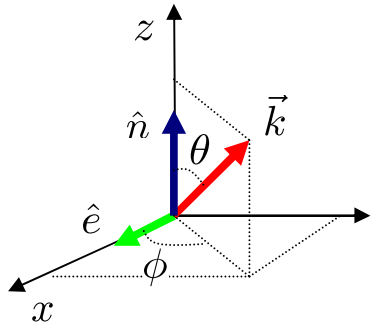
$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} = \frac{e^2 k}{2mc\hbar^2 \pi^2 \omega} \frac{Z^3}{a_0^3} \left| \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla e^{-Zr/a_0} d^3r \right|^2$$

$$\begin{aligned} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla e^{-Zr/a_0} d^3r &= \hat{e} \cdot \int \left(\frac{\hbar}{i} \nabla e^{i(\vec{k} - \frac{\omega}{c}\hat{n})\cdot\vec{r}} \right)^* e^{-Zr/a_0} d^3r \\ &= \hbar \hat{e} \cdot \vec{k} \int e^{i(\frac{\omega}{c}\hat{n} - \vec{k})\cdot\vec{r} - Zr/a_0} d^3r \\ &= \hat{e} \cdot \vec{k} \frac{8\pi Z\hbar}{a_0} \left(\frac{Z^2}{a_0^2} + q^2 \right)^{-2} \end{aligned}$$

moment transferit: $\vec{q} = \vec{k} - \frac{\omega}{c}\hat{n}$

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} = \frac{32 e^2 k (\hat{e} \cdot \vec{k})^2}{mc\omega} \frac{Z^5}{a_0^5} \left(\frac{Z^2}{a_0^2} + q^2 \right)^{-4}$$

Geometria:



moment transferit a l'àtom: $\vec{q} = \vec{k} - \frac{\omega}{c} \hat{n} \Rightarrow q^2 = k^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - 2k\frac{\omega}{c} \cos \theta$

$$\hat{e} \cdot \vec{k} = k \sin \theta \cos \phi$$

Suposarem l'energia de la radiació EM molt major que el potencial de ionització i a la vegada molt menor que la massa de l'electró. Això justifica un tractament no relativista i passa per

$$\frac{\omega}{c} a_0 \approx Z .$$

Efectivament

$$E = \hbar\omega \approx \hbar c \frac{Z}{a_0} = \hbar c \frac{Z}{\hbar^2/mc^2} = \frac{Ze^2}{\hbar c} mc^2 = \frac{Z}{137} mc^2 .$$

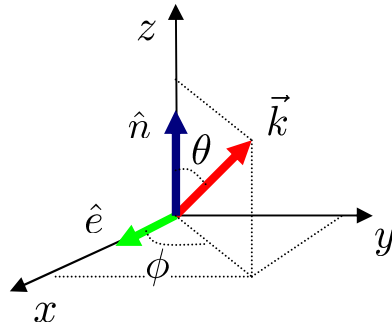
$$E = \hbar\omega \approx \hbar c \frac{Z}{a_0} = \frac{\hbar c}{e^2} \frac{1}{Z} \frac{Z^2 e^2}{a_0} \approx \frac{137}{Z} I_p .$$

En aquest límit

$$\hbar\omega \approx \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\hbar kv \Rightarrow \frac{\omega}{c} = \frac{1}{2}k \frac{v}{c} \ll k \Rightarrow Z \ll ka_0$$

$$Z^2 + a_0^2 q^2 = Z^2 + a_0^2 k^2 + a_0^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - 2ka_0^2 \frac{\omega}{c} \cos \theta \approx a_0^2 k^2 \left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)$$

I amb tot això



$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} = \frac{32 e^2}{m c a_0^5} \frac{Z^5}{\omega k^5} \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)^4}$$

Màxima probabilitat d'emissió d'electrons

$$\begin{cases} \theta = \pi/2 \\ \phi = 0, \pi \end{cases} \Rightarrow \vec{k} \parallel \hat{e}, -\hat{e}$$

Mitja de direccions de polarització $\overline{\cos^2 \phi} = 1/2$

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} \approx 16\alpha \left(\frac{\hbar}{\mu}\right) \frac{Z^5}{\omega k^5 a_0^5} \sin^2 \theta \left(1 + 4\frac{v}{c} \cos \theta + \dots\right)$$

Secció integrada $\int d\theta d\phi \sin \theta \sin^2 \theta \cos^2 \phi = 8\pi/3$

$$\sigma = \frac{128\pi}{3} \alpha \left(\frac{\hbar}{m}\right) \frac{Z^5}{\omega k^5 a_0^5}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 \approx \hbar \omega \Rightarrow \sigma \approx (\hbar \omega)^{-7/2} Z^5$$

Lleis d'escala experimentals

Exercicis

9.1- Considerant el doble conmutador

$$[[\mathcal{H}, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}], e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}],$$

obtenir com una generalització de la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn el resultat

$$\frac{1}{2} \sum_n (E_n - E_s) \left(|\langle n | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | s \rangle|^2 + |\langle n | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | s \rangle|^2 \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Especificar les condicions sobre l'Hamiltonià $\mathcal{H}$.

- 9.2- Obtenir la secció eficaç de fotoabsorció amb emissió d'un electró quan llum linealment polaritzada i monocromàtica de freqüència angular ω incideix sobre un àtom. Descriure l'estat inicial de l'electró com l'estat fonamental d'un oscil·lador harmònic tridimensional i l'estat final com una ona plana. Obtenir la distribució angular, en funció de l'angle d'emissió.
- 9.3- Un àtom d'hidrogen en el seu primer estat excitat ($2p$) es troba a l'interior d'una cavitat. A quina temperatura de la cavitat s'igualen els ritmes de transició (probabilitats per unitat de temps) per emissió espontània i emissió estimulada? Quin procés domina a temperatura ambient?
- 9.4- Definim la intensitat de línia espectral com el producte de l'energia de la transició per el ritme en que aquesta es dona. Comparar les intensitats per emissió espontània de les dues primeres línies de la sèrie de Lyman de l'hidrogen: Ly_α ($2p \rightarrow 1s$) i Ly_β ($3p \rightarrow 1s$). Usar l'aproximació dipolar i promediar sobre totes les direccions de polarització.