


4. Radiação electromagnética e a sua interacção com matéria.

Equações de Maxwell e ondas electromagnéticas

Sistema de equações de Maxwell:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi\rho, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \end{aligned}$$

corrente de deslocamento 

junto com as relações materiais:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$$

determinam comportamento espaço-temporal das componentes eléctrica \mathbf{E} e magnética \mathbf{B} de campo electromagnético.

As características diferenciais destes campos (sendo \mathbf{B} sempre rotacional e \mathbf{E} potencial no caso estático) permitem expressá-los através dos correspondentes potenciais:

$$\begin{array}{ccc} \text{potencial escalar} & & \text{potencial vector} \\ \swarrow & & \swarrow \\ \mathbf{E} = -\text{grad}\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, & & \mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}, \end{array}$$

o que garante automaticamente as equações para $\text{div}\mathbf{B}$ e $\text{rot}\mathbf{E}$. Mas os potenciais estão definidos só até as transformações de calibragem:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \text{grad}\Lambda, \\ \varphi &\rightarrow \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t}, \end{aligned} \tag{C}$$

onde a função escalar $\Lambda(\mathbf{r},t)$ pode ser arbitrária. É sempre possível escolher Λ de modo que se cumpra a relação:

$$\text{div}\mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad \text{a calibragem de Lorentz}$$

O caso particular, mais usado para aplicações em óptica, corresponde à calibragem de Coulomb ou transversal:

$$\text{div}\mathbf{A} = 0$$

Nesta calibragem (e em ausência das cargas eléctricas, $\varphi \equiv 0$) as equações de Maxwell resultam numa equação de onda para potencial vector:

$$\underbrace{\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)}_{\square_A} \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_\perp$$

corrente transversal:
 $\mathbf{j} = \mathbf{j}_\parallel + \mathbf{j}_\perp$,
assim que $\text{div} \mathbf{j}_\perp = \text{rot} \mathbf{j}_\parallel = 0$

\square_A , operador
de D'Alembert

A onda electromagnética no espaço livre satisfaz á equação uniforme $\square_A = 0$, e a solução geral desta apresenta-se como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda(\mathbf{k})} \left[A_{\mathbf{k}, \lambda(\mathbf{k})} \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} + A_{\mathbf{k}, \lambda(\mathbf{k})}^* \boldsymbol{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \right] \quad (\text{S})$$

$A_{\mathbf{k},\lambda(\mathbf{k})}$ é a amplitude de onda caracterizada por vectores de propagação \mathbf{k} e de polarização $\lambda(\mathbf{k})$ (normalizado: $|\lambda(\mathbf{k})| = 1$). A calibragem transversal, resulta na condição: $\mathbf{k} \cdot \lambda(\mathbf{k}) = 0$, portanto para cada vector \mathbf{k} há duas polarizações possíveis no plano $\perp \mathbf{k}$: $\lambda_{1,2}(\mathbf{k})$, que definem a soma correspondente na Eq. (S).

A energia de campo electromagnético tem a densidade:

$$\varepsilon = \frac{E^2 + H^2}{8\pi} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{k},\lambda(\mathbf{k})} k^2 |A_{\mathbf{k},\lambda(\mathbf{k})}|^2,$$

e o fluxo de energia descreve-se pelo vector de Poynting:

$$\mathbf{P} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \varepsilon c \frac{\mathbf{k}}{k}$$

densidade de energia \times
 velocidade de luz,
 dirigido segundo \mathbf{k}

Interacção de luz com matéria

Esta interacção é possibilitada pela existência das cargas eléctricas (que expressam a constante de interacção electromagnética). Matematicamente, a interacção surge de transformação de impulso duma partícula em presença de potencial vector A :

$$\frac{\hbar}{i} \nabla = \hat{p} \rightarrow \hat{p} - \underbrace{\frac{e}{c} A}_{\text{velocidade invariante} \times m} = \hat{P}$$

velocidade invariante $\times m$

Sob a transformação de calibragem, Eq. (C), a função de onda das partículas passa para:

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{ie\Lambda/\hbar c} \psi$$

o que garante invariância de relevante elemento de matriz:

$$\langle \psi | \hat{P} | \psi \rangle = \langle \psi' | \hat{P} | \psi' \rangle$$

Resumindo, se pode concluir que as transformações de calibragem só variam as grandezas inobserváveis (como potenciais A , φ e a função de onda ψ), deixando invariáveis as grandezas físicas (campos E , H e os elementos de matriz).

O Hamiltoniano geral em presença de campo e.m.:

$$H = \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + e\varphi + V \quad \text{o resto dos potenciais}$$

pode descompor-se em $H = H_0 + H_{int}$ onde:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad \text{Hamiltoniano sem campo}$$

$$H_{\text{int}} = i \frac{\hbar e}{2mc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2} + e\varphi. \quad (\text{I})$$

entendendo $\nabla \cdot (\mathbf{A} \psi) = \psi (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \mathbf{A} \cdot \nabla \psi$

A generalização para sistema de N partículas é evidente:

$$H_{\text{int}} = \sum_{\alpha=1}^N \left[-\frac{e}{2mc} (\mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_\alpha, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_\alpha, t) \cdot \mathbf{p}_\alpha) + \frac{e^2 A^2(\mathbf{r}_\alpha, t)}{2mc^2} + e\varphi(\mathbf{r}_\alpha, t) \right].$$

deveriam entender-se aqui como operadores, sendo as funções dos operadores \mathbf{r}_α de coordenada de partícula nº α

Depois esta expressão pode ser transformada usando operador de densidade das partículas $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$:

$$H_{\text{int}} = \int d\mathbf{r} \left[-\frac{1}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \frac{e^2}{2mc^2} \rho(\mathbf{r}) A^2(\mathbf{r}, t) + e\rho(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}, t) \right]$$

onde $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ e $\varphi(\mathbf{r}, t)$ já se entendem como os campos clássicos e

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{p}_\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \mathbf{p}_\alpha] \quad \text{operador de corrente total}$$

Logo a corrente invariante resulta como:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m} \sum_{\alpha=1}^N [\mathbf{P}_\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \mathbf{P}_\alpha] = \underbrace{\mathbf{j}(\mathbf{r})}_{\substack{\text{paramagnética,} \\ \text{(principal para processos de} \\ \text{absorção e emissão de luz)}}} - \underbrace{\frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t)}_{\text{diamagnética,}}$$

Absorção de luz (aproximação de campo não quantificado)

O Hamiltoniano de interacção, Eq. (I), apresenta um exemplo de perturbação dependente de tempo (através dos campos clássicos $A(\mathbf{r},t)$ e $\varphi(\mathbf{r},t)$). Tal perturbação pode produzir transições entre estados próprios de Hamiltoniano livre H_0 , segundo teoria geral de p.d.t. Consideramos a equação de Schroedinger dependente de tempo (neste caso não há conservação de energia):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = [H_0 + H_{\text{int}}(t)]\psi(\mathbf{r}, t)$$

e fazemos a transformação seguinte da função de onda:

$$\underbrace{\psi(\mathbf{r}, t)} = e^{iH_0 t / \hbar} \underbrace{\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)}$$

representação de
Schroedinger (RS)

representação de interacção
(RI)

A função de onda em RI satisfaz a equação de Schroedinger em RI:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \tilde{H}_{\text{int}}(t) \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)$$

com o Hamiltoniano de interacção em RI:

$$\tilde{H}_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = e^{iH_0 t / \hbar} H_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) e^{-iH_0 t / \hbar}$$

(a transformação geral dos operadores de RS para RI sendo: $\tilde{A} = e^{iH_0 t / \hbar} A e^{-iH_0 t / \hbar}$).

Integrando Eq. de Schr. temos:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) &= \tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{H}_{\text{int}}(t') \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t') dt' = \\ &= \tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{H}_{\text{int}}(t') dt' \tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) - \quad (I) \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \tilde{H}_{\text{int}}(t') \tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) dt' \int_0^{t'} \tilde{H}_{\text{int}}(t'') dt'' \tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0) + \dots = \\ &= T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{H}_{\text{int}}(t') dt' \right] \tilde{\psi}(\mathbf{r}, 0). \end{aligned}$$

T-exponencial

Se no instante inicial $t = 0$ o sistema esteve no estado próprio de H_0 com energia ε_0 : $\psi(\mathbf{r},0) = \psi_0(\mathbf{r})$, $H_0 \psi_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \psi_0(\mathbf{r})$, então a probabilidade de encontra-lo a partir de tempo $t > 0$ no estado ψ_n com energia ε_n : $H_0 \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r})$, está dada por:

$$P_{0 \rightarrow n}(t) = \left| \langle \psi_n | \psi(t) \rangle \right|^2 \approx \left| \frac{1}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{no}t'} \langle \psi_n | H_{\text{int}}(t') | \psi_0 \rangle dt' \right|^2$$

com a frequência de transição $\omega_{n0} = (\varepsilon_n - \varepsilon_0)/\hbar$.

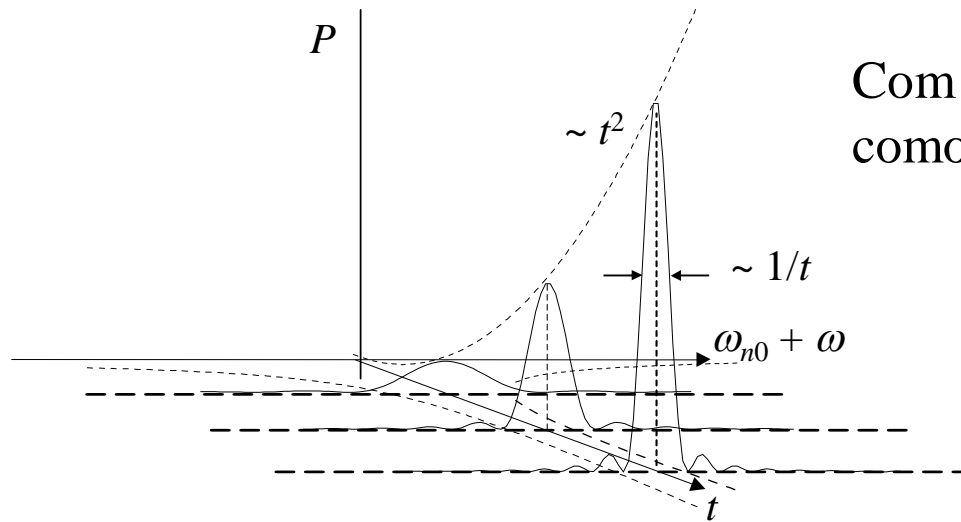
Para perturbação harmónica em tempo:

$$H_{\text{int}}(t) = e^{i\omega t} H_{\text{int}}(0)$$

temos:

$$\int_0^t e^{i\omega_{no}t'} \langle \psi_n | H_{\text{int}}(t') | \psi_0 \rangle dt' = \frac{e^{i(\omega_{no} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{no} + \omega)} \langle \psi_n | H_{\text{int}}(0) | \psi_0 \rangle$$

$$P_{0 \rightarrow n}(t) \approx \frac{4 \text{Sen}^2 \frac{\omega_{n0} + \omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{n0} + \omega)^2} \left| \langle \psi_n | H_{\text{int}}(0) | \psi_0 \rangle \right|^2$$



Com aumento de t esta probabilidade como função de ω aproxima depressa a

$$\frac{2\pi t}{\hbar^2} \delta(\omega_{n0} + \omega)$$

e a probabilidade de transição em unidade de tempo chega ao valor independente de tempo:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_n | H_{\text{int}}(0) | \psi_0 \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 + \hbar\omega)$$

Isso corresponde à “regra de ouro” de Fermi. Usando esta regra para H_{int} com só termo linear em $A(\mathbf{r},t)$, obtemos a taxa de absorção:

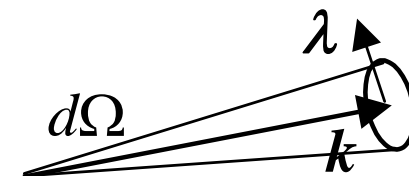
passamos de $V^{-1}\sum_{\mathbf{k}}$ a $(2\pi)^{-3}\int d\mathbf{k}$, logo temos $\int d\mathbf{k} = \int k^2 dk d\Omega = c^{-3}\int \omega^2 d\omega d\Omega$, e usamos a função δ para integração em ω

$$\begin{aligned} \Gamma_{0 \rightarrow n}^{(abs)} &= \frac{2\pi}{\hbar V c^2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda(\mathbf{k})} |A_{\mathbf{k}, \lambda(\mathbf{k})}|^2 \left| \langle \psi_n | \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{k}) | \psi_0 \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 + \hbar\omega) = \\ &= \frac{\omega_{n0}^2}{4\pi^2 \hbar^2 c^5} \int d\Omega \sum_{\lambda(\mathbf{k})} |A_{\mathbf{k}, \lambda(\mathbf{k})}|^2 \left| \langle \psi_n | \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{k}) | \psi_0 \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (\text{T})$$

$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}} = \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

No caso de feixe de luz restringido num pequeno ângulo sólido $d\Omega$, ao redor de certo \mathbf{k} , a sua intensidade (para a certa polarização λ) é:

$$I_{\lambda}(\omega) = \frac{\omega^4 |A_{\mathbf{k}, \lambda}|^2}{(2\pi c)^4} d\Omega$$



Daqui expressamos Eq. (T) em forma:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n}^{(abs)} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c \omega_{n0}^2} \sum_{\lambda(\mathbf{k})} I_{\lambda(\mathbf{k})}(\omega_{n0}) \left| \langle \psi_n | \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{k}) | \psi_0 \rangle \right|^2.$$

Aparte de processo de absorção, as componentes de $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ com frequências negativas na sua expansão de Fourier temporal podem produzir também transições com baixada de energia, que se chamam emissão induzida e têm a probabilidade:

$$\Gamma_{n \rightarrow 0}^{(em.ind.)} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c \omega_{n0}^2} \sum_{\lambda(\mathbf{k})} I_{\lambda(\mathbf{k})}(\omega_{n0}) \left| \langle \psi_0 | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\lambda}^* | \psi_n \rangle \right|^2$$

Desde a relação entre os elementos de matriz: $\left| \langle \psi_0 | \mathbf{j}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\lambda}^* | \psi_n \rangle \right| = \left| \langle \psi_n | \mathbf{j}_{-\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\lambda} | \psi_0 \rangle \right|^*$, resulta a igualdade:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n}^{(abs.)} = \Gamma_{n \rightarrow 0}^{(em.ind.)}$$

em considerada aproximação de campo e.m. clássico.