

Interação entre a Luz e a matéria



Nanopartículas
do ouro



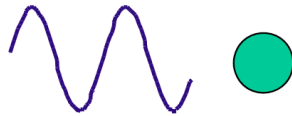
Qual é a cor do ouro?

Materiais diferentes respondem a luz em maneiras diferentes

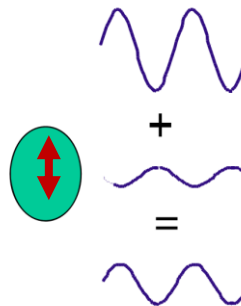
Objetivo: entender estas diferenças através um modelo microscópico da interação entre a luz e a matéria.

Quais são as alterações na luz quando se propaga num meio ?

Modelo:



Luz incide no átomo
excita os elétrões



Luz incidente

Luz emitida

Luz transmitida

Parâmetro crucial
é a fase entre a
luz incidente e a
luz emitida

Breve resumo das ideias chaves

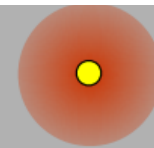
Luz vem da “vibração” de carga

EM
Expressão de Lamor

$$P_{\text{wr}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2\ddot{\mathbf{d}}^2}{3c^3} = -\frac{dW}{dt}, \quad (3.3.3)$$

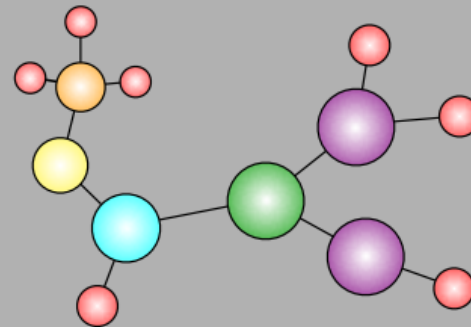
Electrons vibrate in their motion around nuclei

High frequency: $\sim 10^{14} - 10^{17}$ cycles per second.



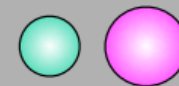
Nuclei in molecules vibrate with respect to each other

Intermediate frequency:
 $\sim 10^{11} - 10^{13}$ cycles per second.



Nuclei in molecules rotate

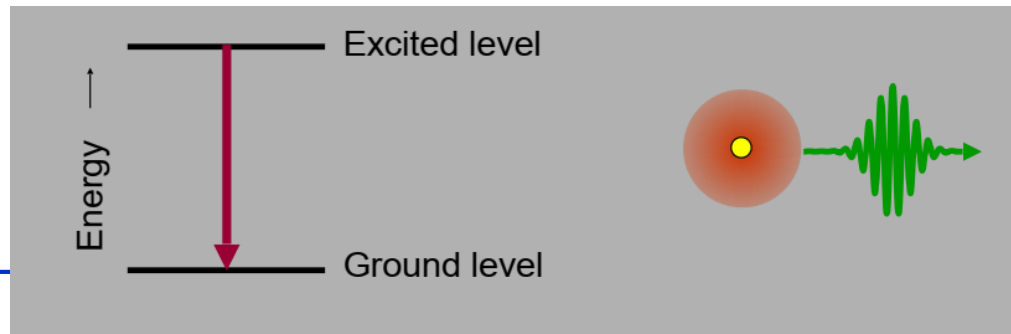
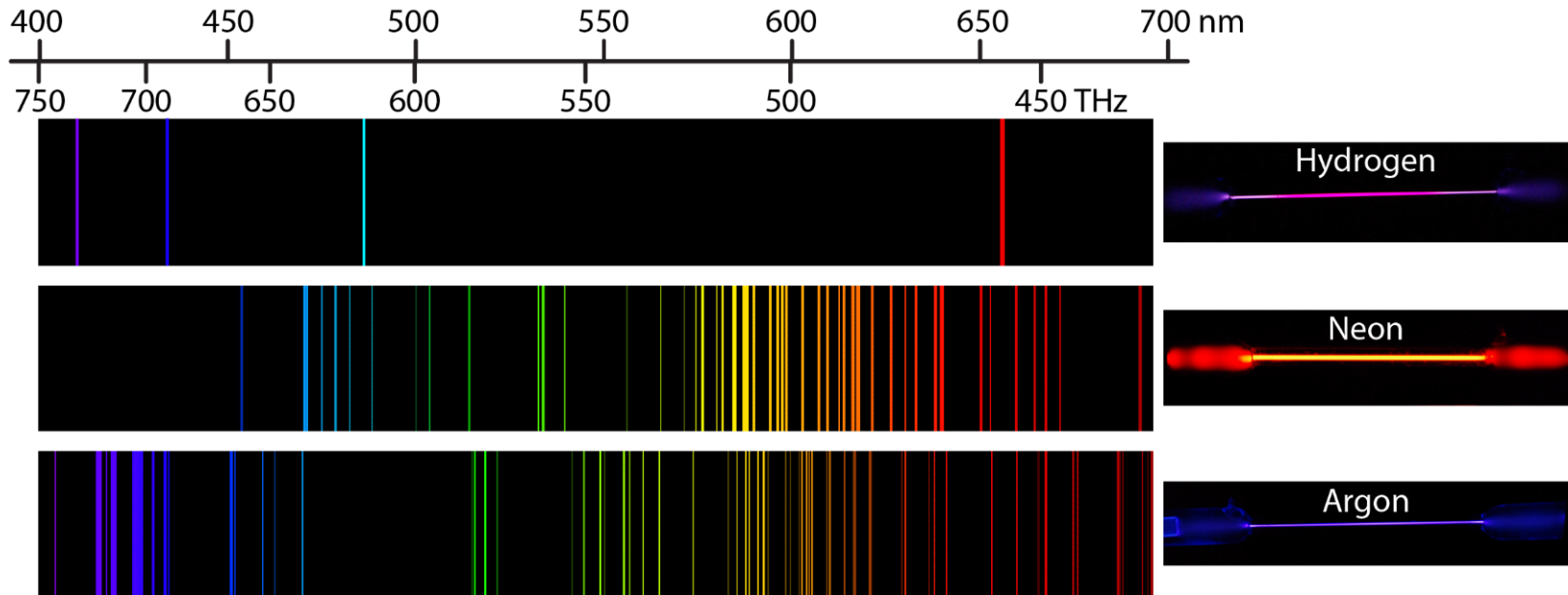
Low frequency: $\sim 10^9 - 10^{10}$ cycles per second.



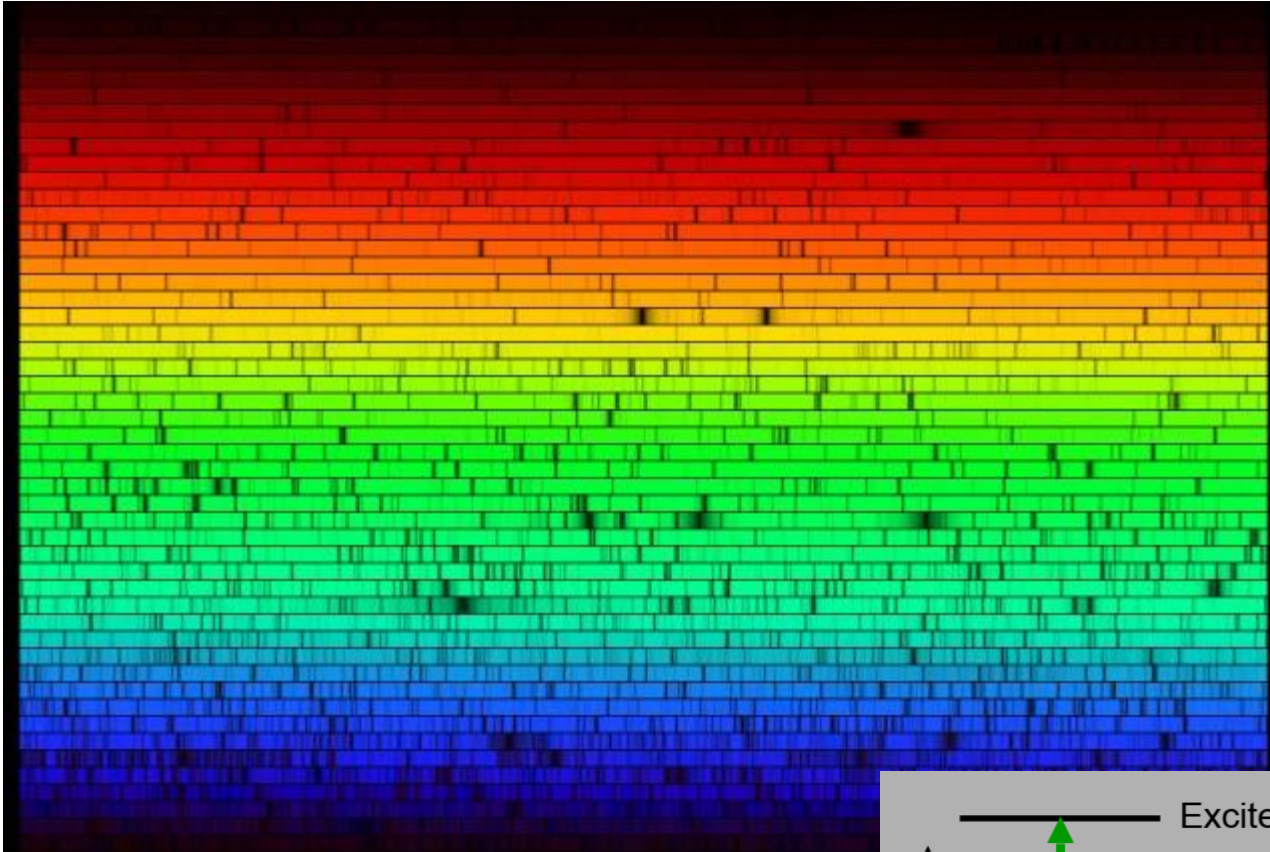
As imagens com fundo cinzento é do Professor Rick Trebino
(Georgia Institute of Technology <https://frog.gatech.edu/lectures.html>)

Espetros atômicos

Níveis energéticos separadas – transições isoladas



Absorção



Espetro solar
na superfície
da Terra



Moléculas - vibração

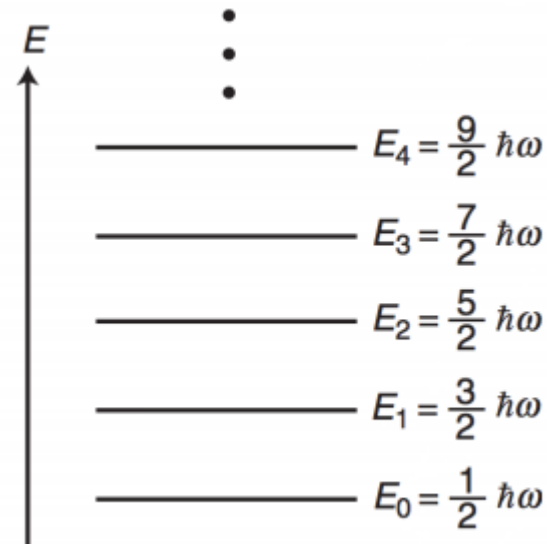
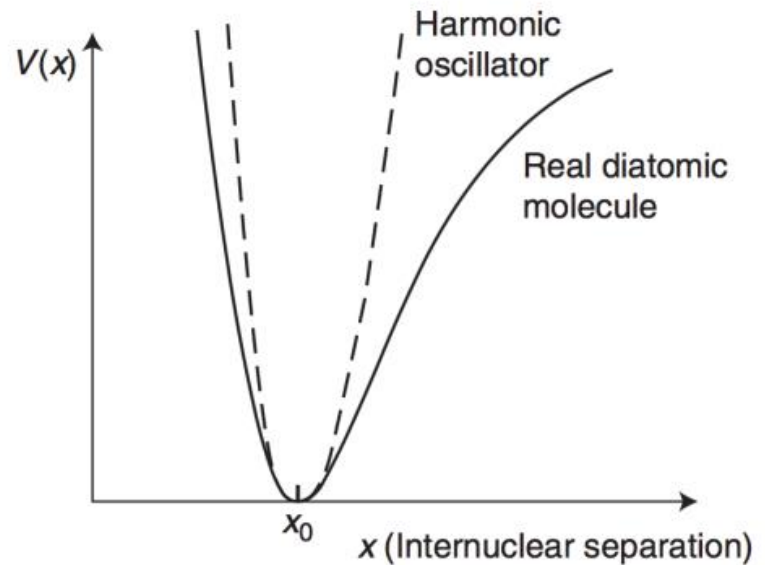
Os átomos nas moléculas tem
distâncias estáveis
→ posições de equilíbrio
Força líquida é nula

Expansão Taylor á volta da posição do
equilíbrio – a primeira derivada é nula

$$E \approx \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k (x - x_{eq})^2$$

Essencialmente um oscilador harmónico

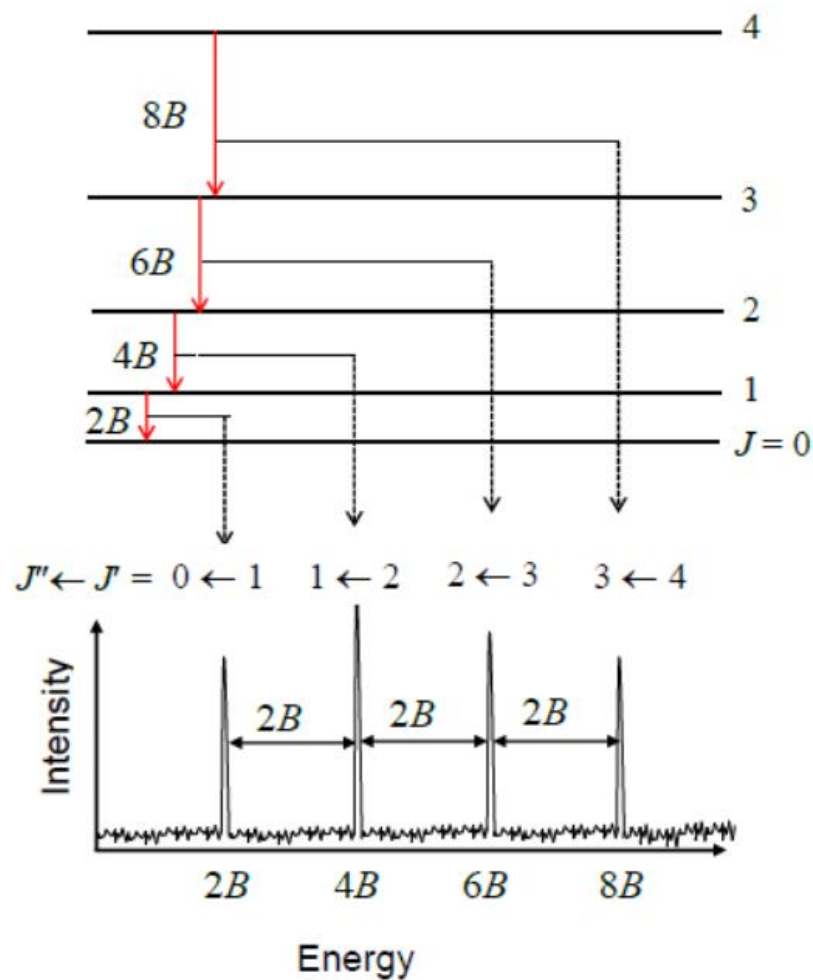
$$E_n \approx \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \omega = \sqrt{k / m}$$



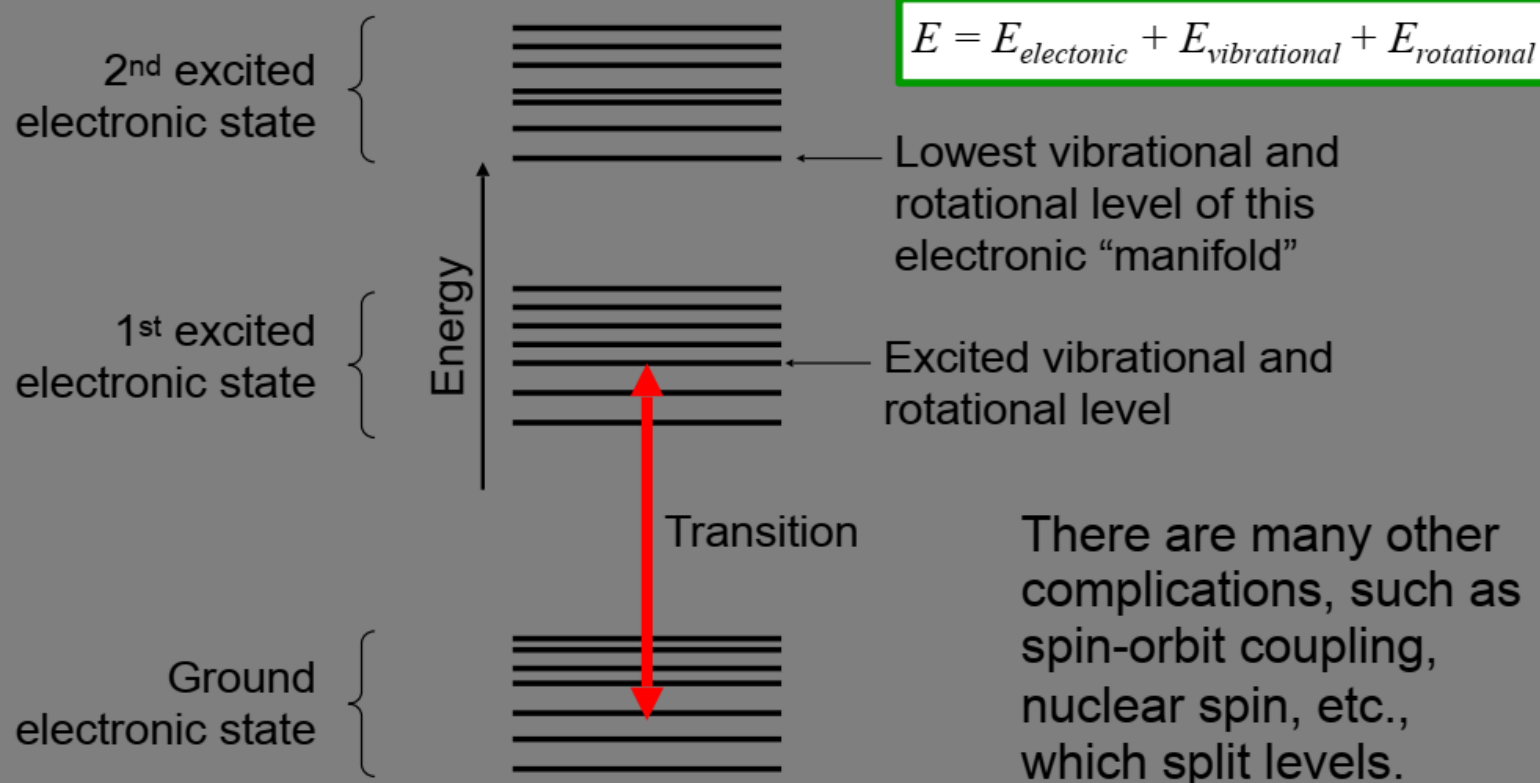
Moléculas - rotação

$$E \approx \frac{L^2}{2I}$$

$$E_J \approx \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

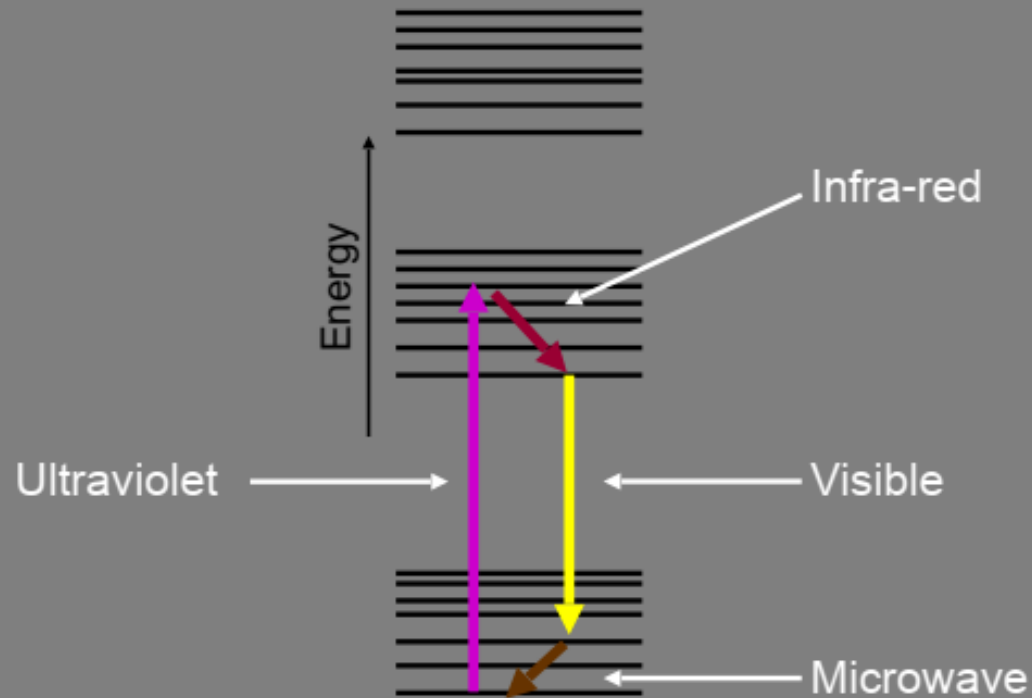


A typical molecule's energy levels:



As a result, molecules generally have very complex spectra.

Decay from an excited state can occur in many steps.



The light that's eventually re-emitted after absorption may occur at other colors.

Absorção de H₂O

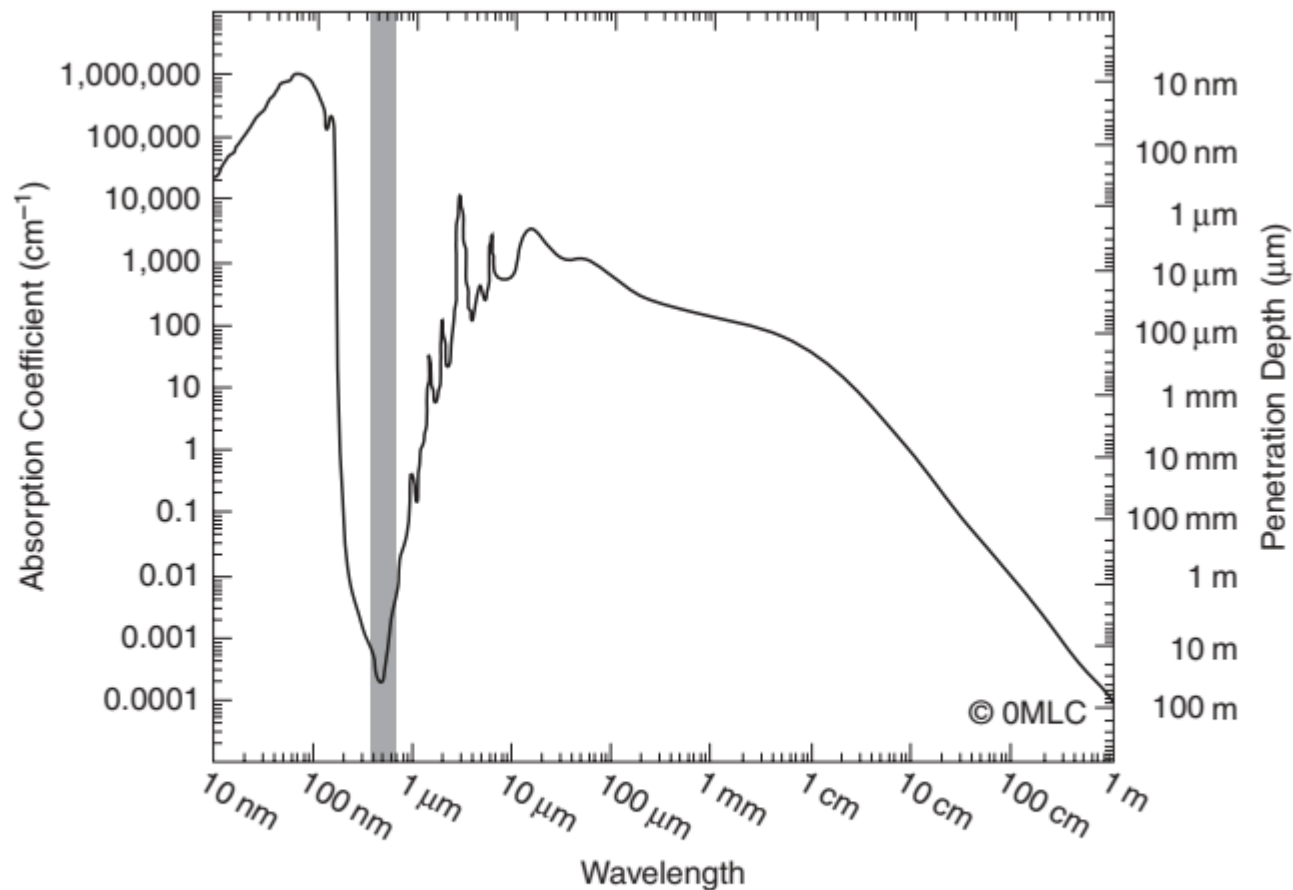
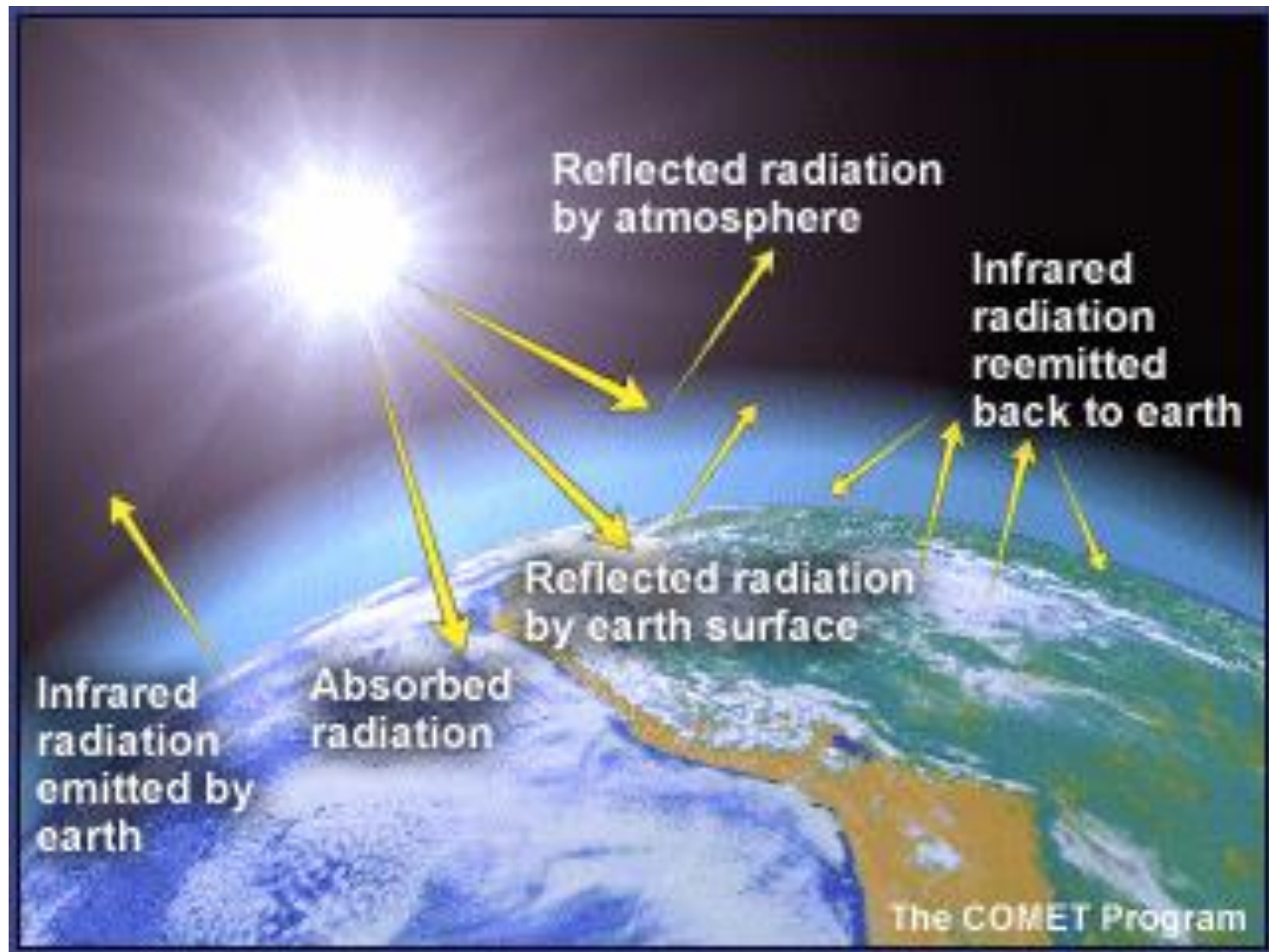
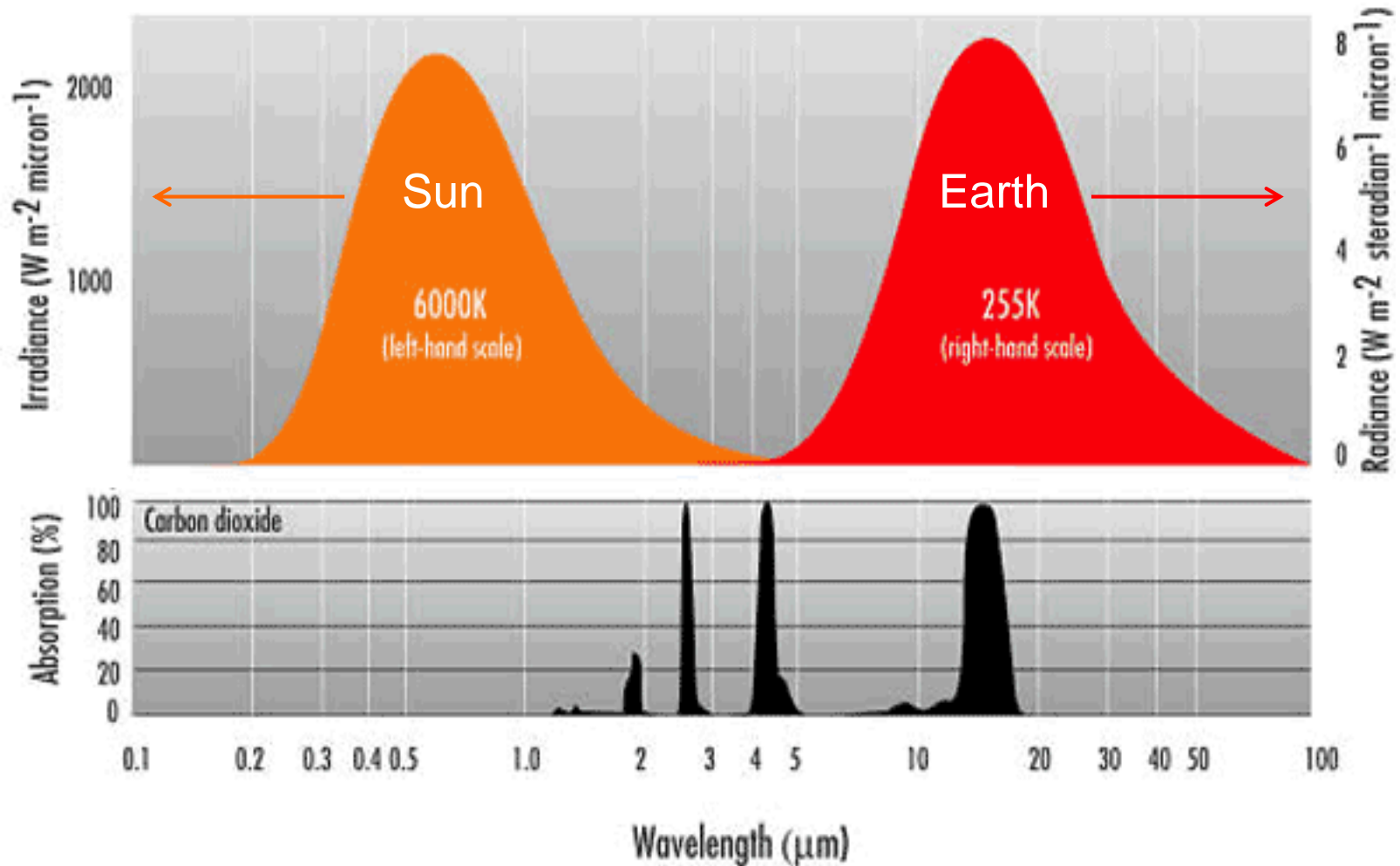


Figure 3.2 Absorption coefficient of water. (From D. Segelstein, M.S. Thesis, University of Missouri-Kansas City, 1981, as reproduced on the website of the Oregon Medical Laser Center (2007), <http://omlc.orgi.edu/>)

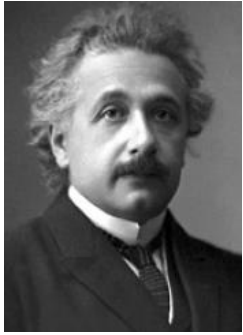
Efeito da estufa



Absorção CO₂



Interação da Luz com um átomo: Aproximações



dica de Einstein:

“Devermos nos forçar para tornar o problema o mais simples possível, mas não simples demais...”

Simplificação nº 1:

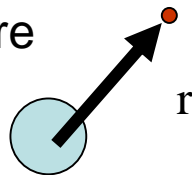
o núcleo é bastante pesado o que permite nos considerar, numa boa aproximação, que o núcleo é fixo na posição da origem ($r = 0$).

Simplificação nº 2:

Numa primeira aproximação podemos desprezar os efeitos do campo magnético

Força Lorentz numa carga livre

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$
$$|c\vec{B}| = |\vec{E}|$$



$$\Rightarrow \left| \frac{\vec{F}_B}{\vec{F}_E} \right| \leq \frac{v}{c} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \alpha \approx \frac{1}{137}$$

Usando o modelo de Bohr por um átomo de H

0 problema de 2 corpos

Newton (modelo clássico)

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}_e}{dt^2} = e\mathbf{E}(\mathbf{r}_e, t) + \mathbf{F}_{en}(\mathbf{r}_{en}), \quad (3.2.3a)$$

$$m_n \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}_n, t) + \mathbf{F}_{ne}(\mathbf{r}_{en}). \quad (3.2.3b)$$

$$m_n \gg m_e$$



$$e < 0$$

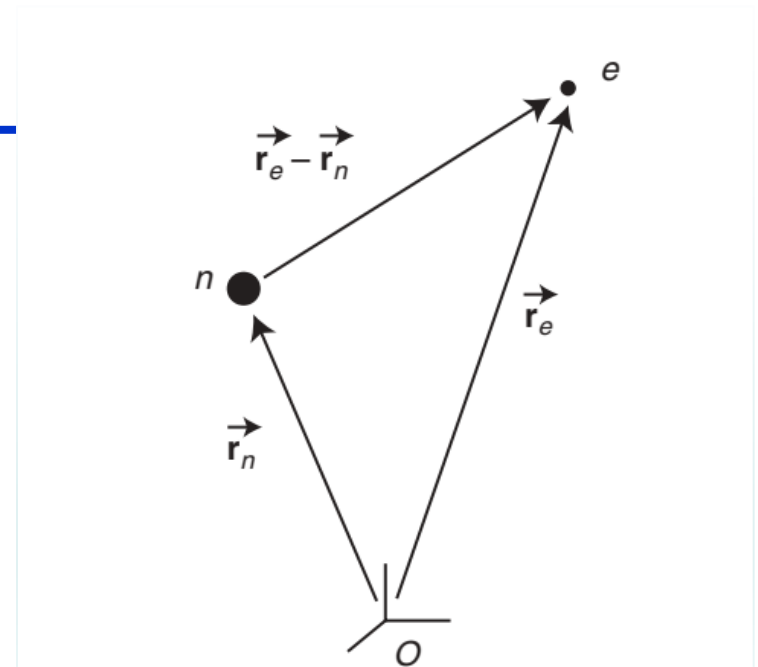
Átomos são pequenos

$$\mathbf{x} \sim nm \quad \lambda \sim 100s \text{ de } nm$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_e, t) \approx \mathbf{E}(\mathbf{r}_n, t) \quad \mathbf{d} = e\mathbf{x}$$

$$M \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = \mathbf{d} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{E}(\mathbf{R}, t) \quad \begin{array}{l} \text{Pinças óticas} \\ \text{Redes atômicas} \end{array}$$

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e\mathbf{E}(\mathbf{R}, t) + \mathbf{F}_{en}(\mathbf{x})$$



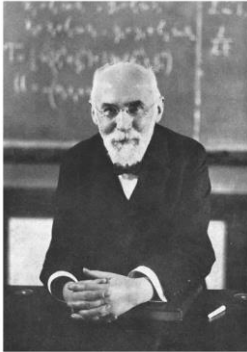
Descreve em termos dum centro de massa

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_n \mathbf{r}_n}{M} \approx \mathbf{r}_n \quad (3.2.5)$$

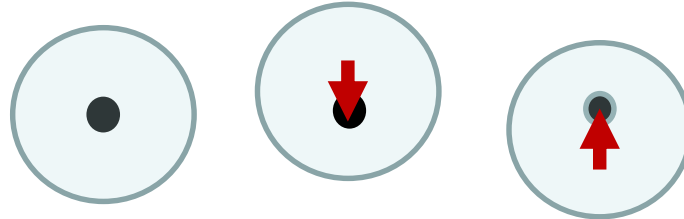
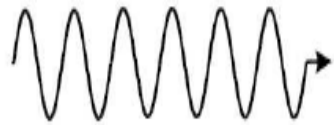
e a posição relativa do eletrão $\mathbf{x} = \mathbf{r}_{en}$

$$m = \frac{m_e m_n}{M} = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n} \quad (3.2.8)$$

Modelo do Lorentz

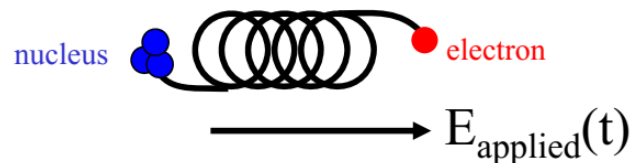


O campo EM oscila com frequência altas o núcleo fica quase estacionário



Para pequenas oscilações a força do restauro (Coulomb) é proporcional ao deslocamento

$$F(r_{eq} + \delta r) \approx F(r_{eq}) + \left. \frac{\partial F}{\partial r} \right|_{r=r_{eq}} \delta r + \dots$$



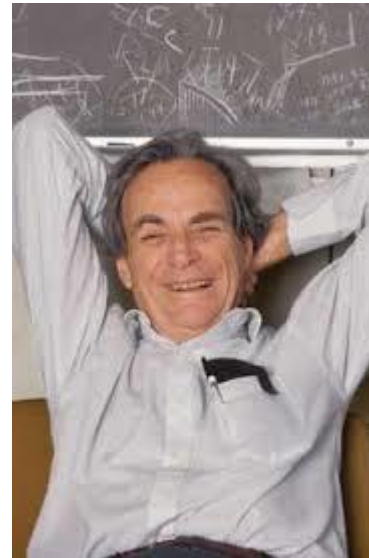
$$k_{mola} = m\omega_0^2$$

$$\mathbf{F}_{en}(\mathbf{x}) \rightarrow -k_s \mathbf{x}, \quad \omega_0 = \sqrt{k_s/m}$$

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e \mathbf{E}(\mathbf{R}, t) + \mathbf{F}_{en}(\mathbf{x}).$$

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^2 \right) \mathbf{x} = \frac{e}{m} \mathbf{E}(\mathbf{R}, t), \quad (3.2.18b)$$

You may think that this is a funny model of an atom if you have heard about electrons whirling around in orbits. But that is just an oversimplified picture. The correct picture of an atom, which is given by [quantum mechanics], says that, *so far as problems involving light are concerned*, the electrons behave as though they were held by springs.⁴



APPENDIX: THE OSCILLATOR MODEL AND QUANTUM THEORY

3.3 Emissão espontânea

Estamos agora em condições para descrever a emissão da radiação por um átomo num estado excitado. Na ausência dum campo EM aplicado:

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \omega_0^2 \mathbf{x} = 0. \quad (3.3.1)$$

Oscilador harmónico simples $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 \cos \omega_0 t + \frac{\mathbf{v}_0}{\omega_0} \sin \omega_0 t$ (3.3.2)

Desde que o eletrão começa fora do equilíbrio $(x_0, v_0) \neq 0$
Existe um momento dipolar oscilante

$$\mathbf{d}(t) = e\mathbf{x}(t).$$

Lamor:

dipolos oscilantes
radiam energia EM

$$P_{\text{wr}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2\ddot{\mathbf{d}}^2}{3c^3} = -\frac{dW}{dt} \quad (3.3.3)$$

$$\omega_0 \sim 10^{10} - 10^{15} \text{ r / s}$$

$$\frac{dW}{dt} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2e^2}{3c^3} \left[\omega_0^4 \mathbf{x}_0^2 \overset{\text{blue arrow } 1/2}{\cos^2 \omega_0 t} + \omega_0^3 \mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{v}_0 \overset{\text{red arrow}}{\sin 2\omega_0 t} + \omega_0^2 \mathbf{v}_0^2 \overset{\text{blue arrow } 1/2}{\sin^2 \omega_0 t} \right], \quad (3.3.4)$$

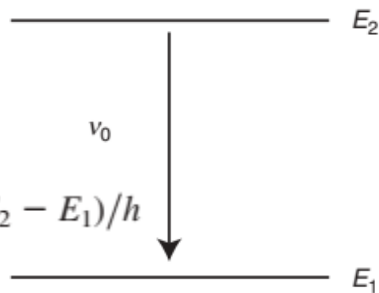
Emissão espontânea

$$\begin{aligned}\frac{dW}{dt} &= -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{e^2}{3c^3} [\omega_0^4 \mathbf{x}_0^2 + \omega_0^2 \mathbf{v}_0^2] = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{2e^2 \omega_0^2}{3mc^3} \left[\frac{1}{2} m \mathbf{v}_0^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \mathbf{x}_0^2 \right] \\ &= -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{2e^2 \omega_0^2}{3mc^3} E, \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

W a energia do oscilador

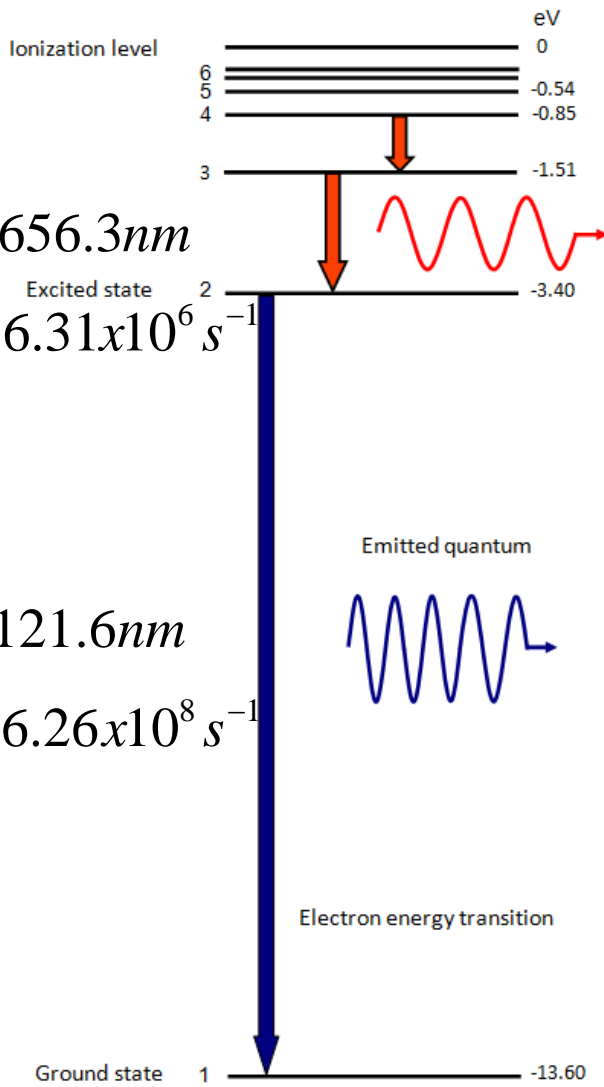
Thus, for an optical transition of wavelength $\lambda_0 = 500 \text{ nm}$, $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0 \approx 3.8 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ and the rate of spontaneous emission predicted by the electron oscillator model is

$$\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{2e^2 \omega_0^2}{3mc^3}\right) \approx 9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}. \quad (3.3.6)$$



Tempo de vida dos estado atômicos ~ ns

Caso de Hidrogénio



Taxa de emissão espontânea

$$A = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{2e^2\omega_0^2}{3mc^3} \right)$$

$$\frac{A_{2p \rightarrow 1s}}{A_{3s \rightarrow 2p}} \approx 100 \Leftrightarrow \left(\frac{\omega_{2p \rightarrow 1s}}{\omega_{3s \rightarrow 2p}} \right)^2 = \left(\frac{\lambda_{3s \rightarrow 2p}}{\lambda_{2p \rightarrow 1s}} \right)^2 \approx 29$$

É convencional introduzir um fator de ajuste “3f”

$$A_{21} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2e^2\omega_0^2}{mc^3} f. \quad (3.3.7)$$

f é conhecido com a força do oscilador e varia da transição a transição

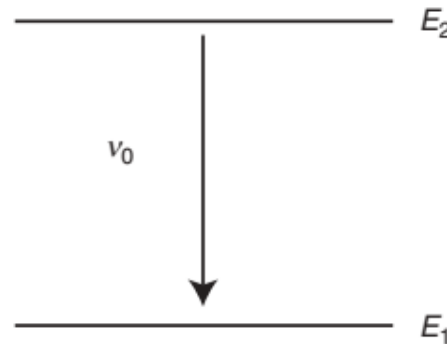
Emissão Espontânea

$$A_{21} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2e^2\omega_0^2}{mc^3} f.$$

Corresponde a taxa média de decaimentos dos átomos no estado excitado (por unidade tempo)

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$$

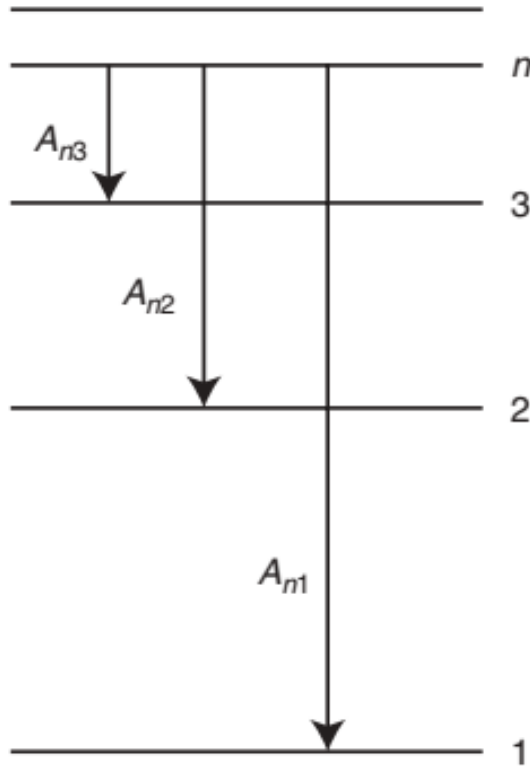
$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2$$



$$N_2(t) = N_2(0)\exp[-A_{21}t]$$

Tempo médio da vida $\tau_{esp} = 1 / A_{21}$

Emissão espontânea – transições múltiplas



$$\begin{aligned}\frac{dN_n}{dt} &= -A_{n3}N_n - A_{n2}N_n - A_{n1}N_n \\ &= -\left(\sum_m A_{nm}\right)N_n\end{aligned}$$

$$A_n = \sum_m A_{nm}$$

A taxa de decaimento total é a soma das taxas individuais

Tempo da vida devida
emissão espontânea

$$\tau_n = 1 / A_n$$

3.4 Absorção

A energia radiada por um dipolo oscilante é uma forma de energia perdida. Assim faz sentido generalizar a equação de Lorentz para incluir amortecimento

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e \mathbf{E}(\mathbf{R}, t) - k_s \mathbf{x} + \mathbf{F}_{\text{fric}}, \quad (3.4.1)$$

A forma mais sim de “fricção” é uma que é proporcional a velocidade do oscilador

$$\mathbf{F}_{\text{fric}} = -b \mathbf{v} = -b \frac{d\mathbf{x}}{dt}$$

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + 2\beta \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \hat{\mathbf{e}} \frac{e}{m} E_0 e^{-i(\omega t - kz)}, \quad \beta = b/2m.$$

Solução estacionária

$$\mathbf{x}(t) = \text{Re} \left[\frac{\hat{\mathbf{e}}(e/m)E_0 e^{-i(\omega t - kz)}}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\beta\omega} \right]$$

$$t \gg 1/\beta$$

tipicamente

$$\omega_0 \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ r / s}$$
$$\beta \sim 10^6 - 10^{12} \text{ r / s}$$

Taxa de absorção

A variação do trabalho realizado pelo campo EM incidente é

$$\frac{dW}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{F} \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \hat{\mathbf{e}} e E_0 \cos(\omega t - kz) \cdot \left(\frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) \quad (3.4.16)$$

$$\mathbf{x}(t) = \text{Re} \left[\frac{\hat{\mathbf{e}}(e/m)E_0 e^{-i(\omega t - kz)}}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\beta\omega} \right] \quad (3.4.8)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\hat{\mathbf{e}}(e/m)E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2\omega^2} [2\beta\omega^2 \cos(\omega t - kz) - \omega(\omega_0^2 - \omega^2) \sin(\omega t - kz)]. \quad (3.4.17)$$

$$\langle \cos^2(\omega t - kz) \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle \cos(\omega t - kz) \sin(\omega t - kz) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sin[2(\omega t - kz)] \right\rangle = 0$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{m} E_0^2 \frac{1}{\beta} \left[\frac{\beta^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2} \right] \quad (3.4.18)$$

Taxa de absorção

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{m} E_0^2 \frac{1}{\beta} \left[\frac{\beta^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2} \right]$$

Aproveitar a condição $\beta \ll \omega_0, \omega$ $\frac{dW}{dt} \sim 0$ quando $|\omega_0 - \omega| \gg \beta$

$$(\omega_0^2 - \omega^2)^2 = (\omega_0 - \omega)^2 (\omega_0 + \omega)^2 \approx 4\omega_0^2 (\omega_0 - \omega)^2$$

$$\frac{dW}{dt} \approx \frac{e^2}{m} E_0^2 \left[\frac{\beta \omega_0^2}{4\omega_0^2 (\omega_0 - \omega)^2 + 4\beta^2 \omega_0^2} \right] = \frac{\pi e^2}{4m} E_0^2 \left[\frac{(1/\pi)\beta}{(\omega_0 - \omega)^2 + \beta^2} \right]. \quad (3.4.20)$$

Passando de frequências angulares para frequência circulares (radianos/s \rightarrow Hz)
e usar a expressão da irradiância (intensidade) do campo incidente

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{8m} E_0^2 \left[\frac{(1/\pi)\delta\nu_0}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta\nu_0^2} \right] \quad (3.4.21)$$

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad \delta\nu_0 = \frac{\beta}{2\pi}$$

$$I_\nu = \frac{1}{2} \epsilon_0 c |E_0|^2$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{4mc\epsilon_0} I_\nu L(\nu)$$

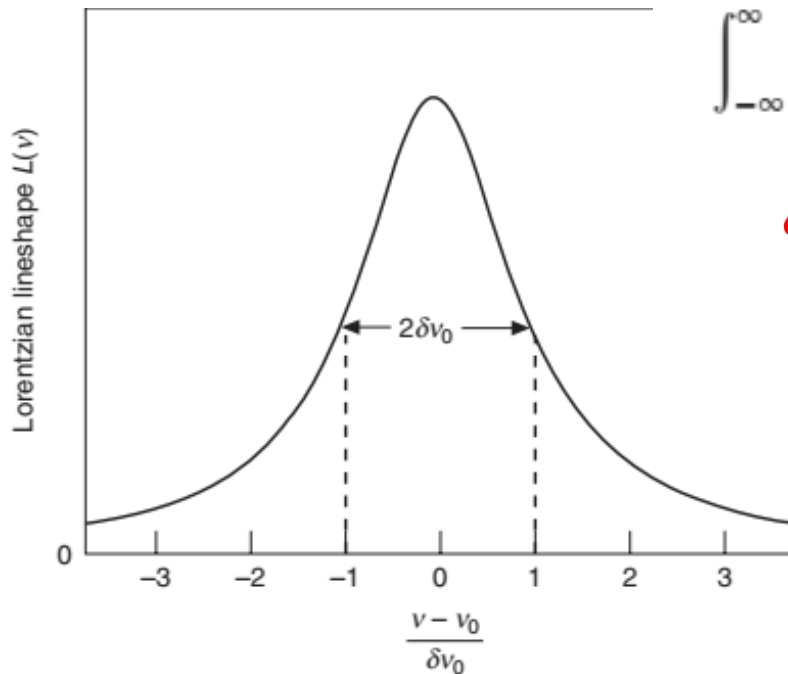
Perfil Lorentziano

Absorção

$$L(\nu) = \frac{\delta\nu_0/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta\nu_0^2}.$$

Tem uma área normalizada

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\nu L(\nu) = \frac{\delta\nu_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta\nu_0^2} = 1$$



Frequências negativa não tem significada física

Valor máximo $L(\nu_0) = \frac{1}{\pi\delta\nu_0}$

Largura inteira
a meia altura
(FWHM) $2\delta\nu_0$

Figure 3.7 Lorentzian lineshape function.

Absorção

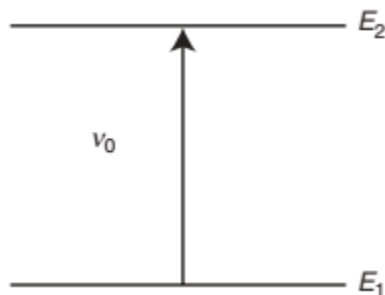
Perfil Lorentizano $\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{4mc\epsilon_0} I_\nu L(\nu)$

Possível ter um perfil de absorção diferente (por exemplo ao incluir o efeito Doppler)

Generalização: $\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{4mc\epsilon_0} I_\nu S(\nu)$ com a normalização $\int_0^\infty d\nu S(\nu) = 1$

2 “ajustes”

- Incluir o fator f (força da oscilador) $\frac{dW}{dt} = \frac{e^2 f}{4mc\epsilon_0} I_\nu S(\nu)$
- No modelo de sistema de 2 níveis apenas os átomos no estado fundamental pode absorver



$$\frac{dW}{dt} = -\frac{d}{dt}(\hbar\omega_0 N_1) \quad \frac{dN_1}{dt} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{\pi e^2 f}{mc\hbar\omega_0}\right) N_1 I_\nu S(\nu).$$

(3.4.35)

Absorção

E no fim utilizar a expressão para emissão espontânea

$$\frac{dN_1}{dt} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{\pi e^2 f}{mc\hbar\omega_0}\right) N_1 I_\nu S(\nu). \quad (3.4.35)$$

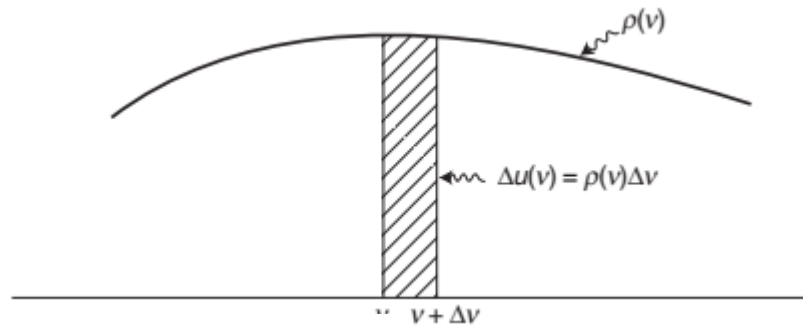
$$A_{21} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{2e^2 \omega_0^2}{mc^3} f. \quad (3.3.7)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{1}{h\nu} \left[\frac{\lambda^2 A_{21}}{8\pi} \right] N_1 I_\nu S(\nu) = -\frac{dN_2}{dt}. \quad (3.4.37)$$

3.5 Absorção da banda larga

Até agora assumimos que o campo incidente monocromática $E_0 \cos(\omega t - kz)$

O que acontece se a radiação incidente tiver um espectro largo?



$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{1}{h\nu} \left[\frac{\lambda^2 A_{21}}{8\pi} \right] N_1 I_\nu S(\nu) = -\frac{dN_2}{dt}.$$

É conveniente rescreve a irradiância em termos da densidade da energia espectral (energia/Volume/unidade frequência)

$$\frac{dN_1}{dt} \rightarrow -\frac{A_{21}}{8\pi h} N_1 \int_0^\infty \frac{c^2}{\nu^3} I(\nu) S(\nu) d\nu,$$

$$I(\nu) = c\rho(\nu)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{A_{21}}{8\pi h} N_1 \int_0^\infty \frac{c^3}{\nu^3} \rho(\nu) S(\nu) d\nu \quad (3.5.3)$$

Absorção do espectro largo

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{A_{21}}{8\pi h} N_1 \int_0^\infty \frac{c^3}{\nu^3} \rho(\nu) S(\nu) d\nu \quad (3.5.3)$$

O espectro do campo incidente é largo quando $\rho(\nu) \approx \rho(\nu_0)$ sobre a gama das frequências para quais $S(\nu)$ tem uma amplitude não desprezável.

$$\int_0^\infty \frac{c^3}{\nu^3} \rho(\nu) S(\nu) d\nu \approx \frac{c^3}{\nu_0^3} \rho(\nu_0) \int_0^\infty S(\nu) d\nu = \frac{c^3}{\nu_0^3} \rho(\nu_0). \quad (3.5.4)$$

Neste limite a dependência no perfil da linha desaparece.

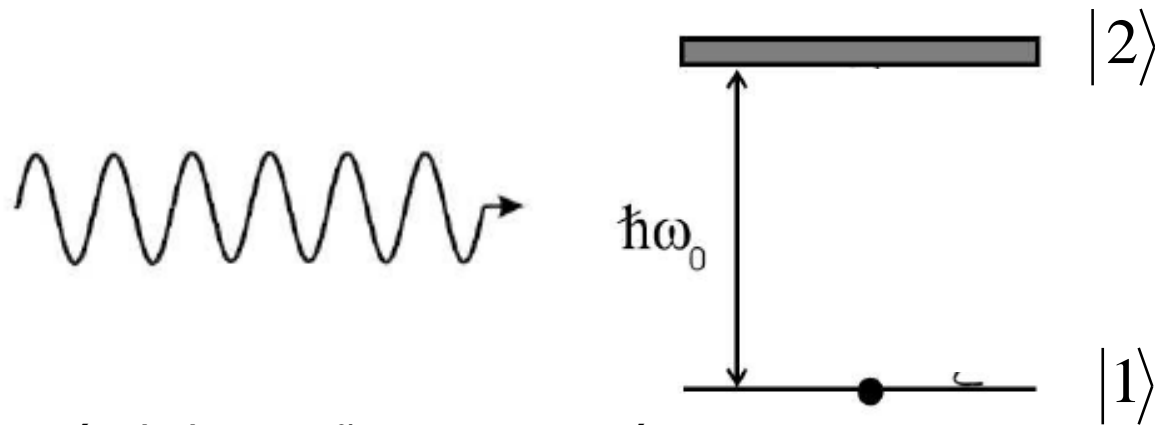
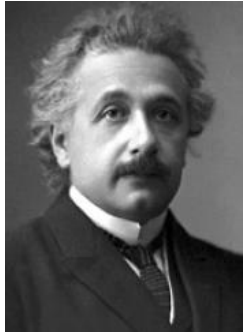
$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{A_{21}}{8\pi h} \frac{c^3}{\nu_0^3} N_1 \rho(\nu_0) = -\frac{dN_2}{dt} \quad (3.5.5)$$

Campo incidente com espectro largo

E a taxa da absorção da energia no modelo de Lorentz fica

$$\frac{dW}{dt} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{\pi e^2}{m} \rho(\nu_0)$$

Interação da Luz (de espectro largo) com Átomos



Quais são as possíveis interações entre um átomo e um campo EM com frequência $\nu \sim \nu_0$

Emissão espontânea

taxa $A_{2 \rightarrow 1}$

Absorção

taxa $B_{1 \rightarrow 2} \rho(\nu)$

$\rho(\nu)$

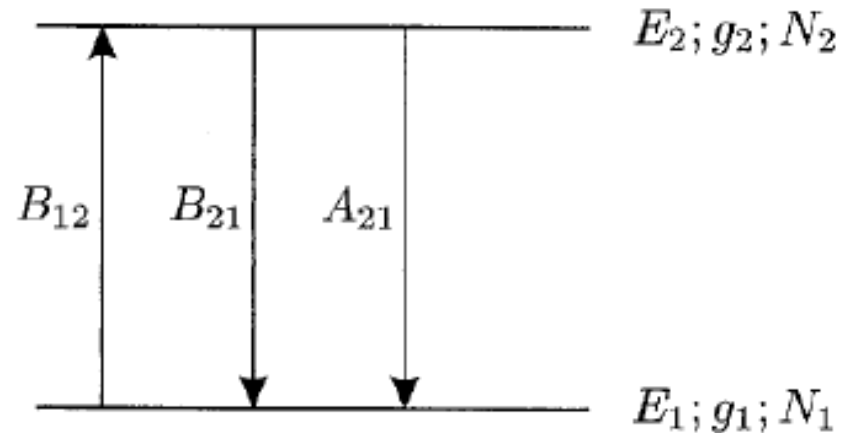
Energia/volume no campo EM entre ν e $\nu + d\nu$

Emissão estimulada

taxa $B_{2 \rightarrow 1} \rho(\nu)$

Variação das populações - equações de taxa

Considere uma caixa com N átomos de 2 níveis em equilíbrio termodinâmico com a radiação corpo negro da caixa



A variação na população do nível 2 (1) é

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

Nota: se $\rho=0$ $\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$

$N_2(t) = N_2(0)\exp[-A_{21}t]$ tempo da vida média devido emissão espontânea $\tau_{esp} = 1 / A_{21}$

Tempo da vida média devida emissão espontânea

Considere um conjunto $N_2(0)$ de átomos excitados no $t=0$

A probabilidade dum átomo “sobreviver” no estado excitado até um tempo t é

$$P(t) = C e^{-A_{21}t} \qquad N_2(t) = N_2(0) \exp[-A_{21}t]$$

normalização

$$\int_0^{\infty} P(t) dt = C \int_0^{\infty} e^{-A_{21}t} dt = \frac{C}{A_{21}} = 1 \quad P(t) = A_{21} e^{-A_{21}t}$$

Tempo da vida média

$$\tau_{esp} = \int_0^{\infty} t P(t) dt = A_{21} \int_0^{\infty} t e^{-A_{21}t} dt = \frac{1}{A_{21}} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = \frac{1}{A_{21}}$$
$$x = A_{21}t$$

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

Definir taxas de emissão e absorção por átomo (probabilidades por unidade tempo)

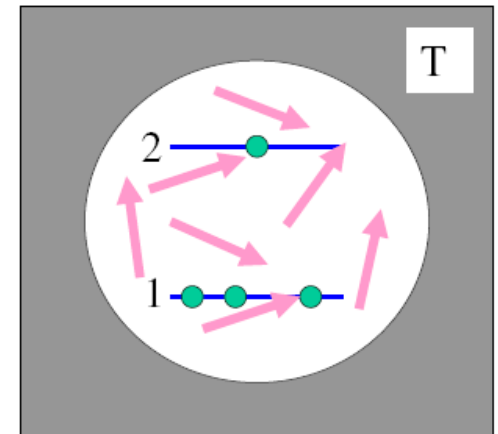
\dot{P}_{em} e \dot{P}_{ab}

$$\frac{dN_2}{dt} = -\dot{P}_{em}N_2 + \dot{P}_{ab}N_1 \Rightarrow \begin{cases} \dot{P}_{em} = A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21}) \\ \dot{P}_{ab} = B_{12}\rho(\nu_{21}) \end{cases}$$

No equilíbrio

$$\frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow \dot{P}_{ab}N_1 = \dot{P}_{em}N_2$$

$$\frac{\dot{P}_{ab}}{\dot{P}_{em}} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\nu_{21})}{A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21})}$$



Equilíbrio termodinâmico

No equilíbrio termodinâmico

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp \left[\frac{-h\nu_{21}}{k_B T} \right] \quad \text{Boltzman}$$

$$\frac{\dot{P}_{ab}}{\dot{P}_{em}} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\nu_{21})}{A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21})}$$

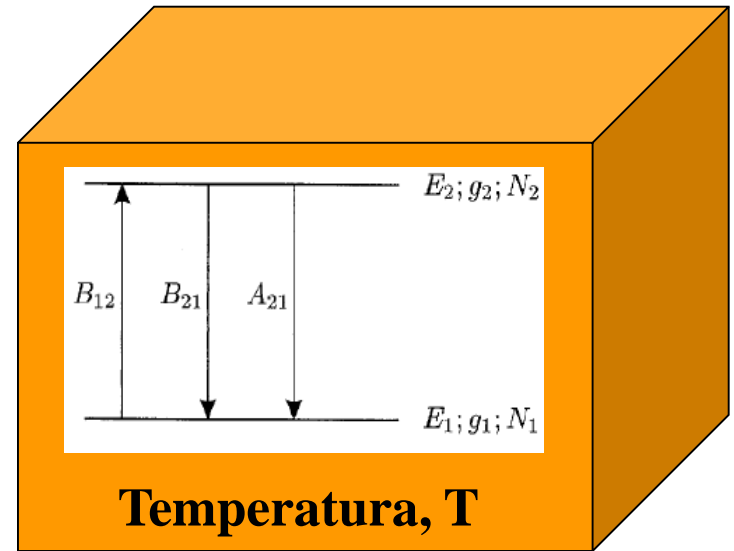
⇓

$$\rho(\nu_{21}) = \frac{A_{21}}{e^{h\nu_{21}/k_B T} \frac{g_1}{g_2} B_{12} - B_{21}}$$

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi\nu_{21}^2}{c^3} h\nu_{21} B_{21}$$

Existe apenas
um coeficiente
independente



$$\rho(\nu_{21}) = \frac{8\pi\nu_{21}^2}{c^3} h\nu_{21} \frac{1}{e^{h\nu_{21}/k_B T} - 1}$$

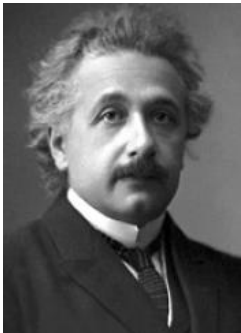


Max Planck
Nobel 1918

Relação entre os coeficientes de Einstein



$$\rho(\nu_{21})d\nu = \underbrace{\frac{8\pi\nu_{21}^2 d\nu}{c^3}}_{\substack{\text{N}^\circ \text{ modos} \\ \text{Vol}}} \underbrace{h\nu_{21}}_{\substack{\text{energia} \\ \text{fotão}}} \underbrace{\frac{1}{e^{h\nu_{21}/k_B T} - 1}}_{\substack{\text{N}^\circ \text{ média dos} \\ \text{fotões/modo}}} \langle n(\nu_{21}) \rangle$$



$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi\nu_{21}^2}{c^3} h\nu_{21} B_{21}$$

Validas em geral
Não apenas no equilíbrio....

$$\dot{P}_{em} = A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21}) = A_{21} \left(1 + \langle n(\nu_{21}) \rangle \right)$$

Emissão espontânea
equivalente a um
fotão/modo em média
(flutuações de vácuo)

$$\dot{P}_{ab} = B_{12}\rho(\nu_{21}) = A_{21} \frac{g_2}{g_1} \langle n(\nu_{21}) \rangle$$

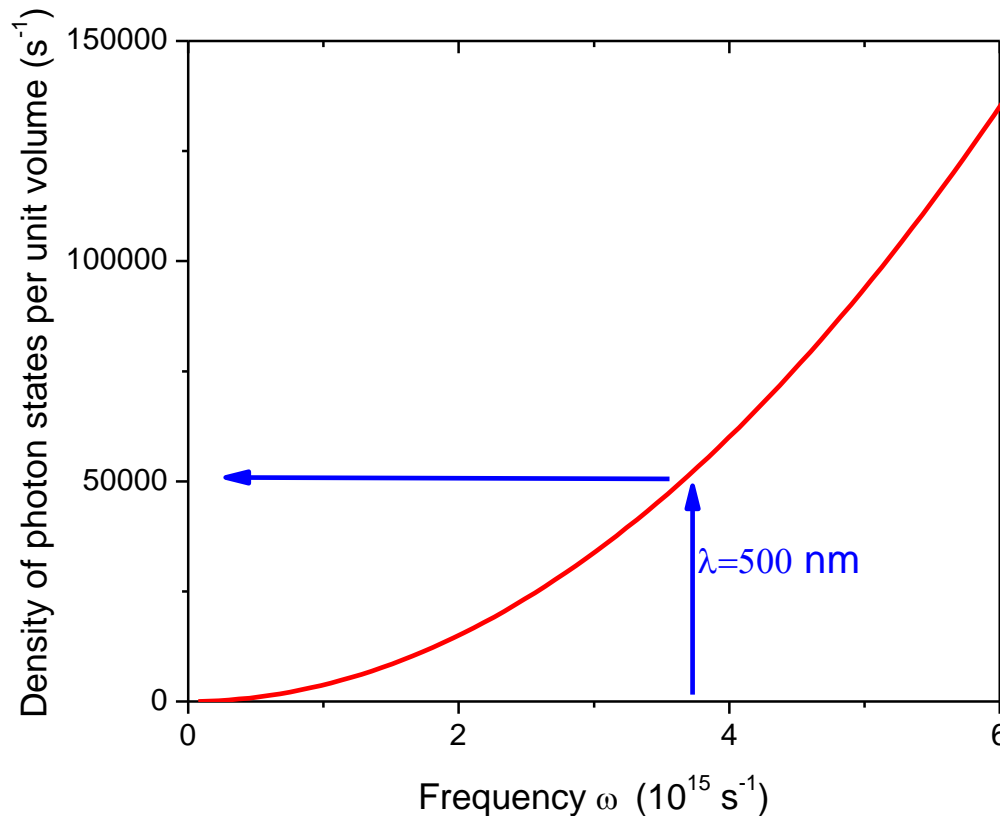
$$E_{osc} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Número dos modos da radiação

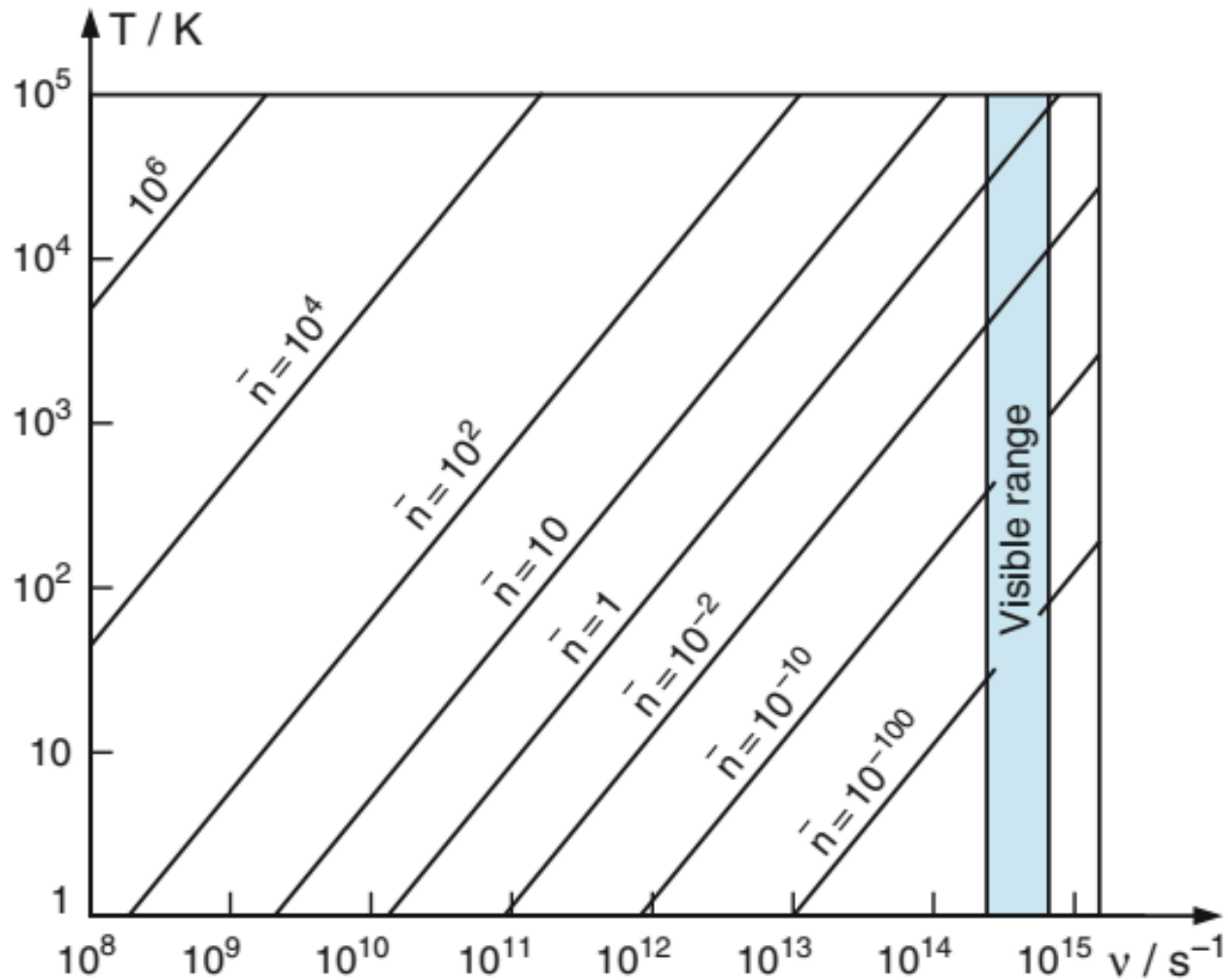
$$\frac{N(\omega)}{Vol} d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

Exemplo: ~53 000 estados /m³ da radiação em cada 1 rad/s @ $\lambda=500$ nm

$$\omega \approx 3.77 \times 10^{15} \text{ rad / s}$$



Radiação térmica (ocupação dos modos)



$$\bar{n} = \langle n(\nu) \rangle$$
$$= \frac{1}{e^{h\nu_{21}/k_B T} - 1}$$