

O modelo harmônico de Drude & Lorentz

O modelo de Drude & Lorentz para a matéria é uma simplificação. Supomos um núcleo fixo e um elétron preso harmonicamente ao núcleo. O modelo de Drude trata de um gás de elétrons na banda de condução, enquanto que o de Lorentz trata o caso de elétrons harmonicamente ligados aos seus respectivos átomos. Como a presente formulação pode descrever ambos os casos, é chamada de modelo de Drude & Lorentz. Além disso, também supomos que o elétron sofra uma força de fricção proporcional à sua velocidade. De acordo com a Segunda Lei de Newton, na presença de um campo eletromagnético a derivada temporal do momentum linear do elétron é igual à força de Lorentz, somada à força harmônica que prende o elétron ao núcleo e à força dissipativa proporcional à velocidade do elétron. Assim, a equação de movimento do elétron, considerando um movimento não relativístico, é dada por

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -e \mathbf{E} - \frac{e}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B} - m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} - m\omega_0^2 \mathbf{r},$$

onde a carga eletrônica é dada por $-e < 0$, γ é uma constante positiva e ω_0 é a frequência natural de oscilação do elétron em torno do núcleo, de acordo com o presente modelo. Como essa equação de movimento é linear em \mathbf{r} , podemos considerar sua versão complexa, escrevendo

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = -e \boldsymbol{\epsilon} - m\gamma \frac{d\mathbf{R}}{dt} - m\omega_0^2 \mathbf{R},$$

onde

$$\mathbf{r} = \text{Re}(\mathbf{R})$$

e

$$\mathbf{E} = \text{Re}(\boldsymbol{\epsilon}).$$

Aqui, desprezamos a força magnética por considerarmos o valor absoluto da velocidade do elétron muito menor do que o módulo da velocidade da luz. Em outras palavras, se compararmos as magnitudes das forças magnética e elétrica, teremos

$$\frac{\left| \frac{e}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B} \right|}{|e\mathbf{E}|} \sim \frac{1}{c} \left| \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right| \frac{|\mathbf{B}|}{|\mathbf{E}|}$$

e, como para uma onda plana, por exemplo,

$$\boldsymbol{\epsilon} = -\frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\beta},$$

segue que, no vácuo,

$$\boldsymbol{\epsilon} = -\hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\beta},$$

pois

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{\beta} &= i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\beta} \\ &= 0 \end{aligned}$$

e, portanto,

$$\begin{aligned} |\epsilon| &= \left| \hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\beta} \right| \\ &= \left| \hat{\mathbf{k}} \right| |\boldsymbol{\beta}| \\ &= |\boldsymbol{\beta}|. \end{aligned}$$

Com isso,

$$\frac{|\mathbf{B}|}{|\mathbf{E}|} \sim 1$$

e concluímos que

$$\frac{\left| \frac{e}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B} \right|}{|e\mathbf{E}|} \sim \frac{1}{c} \left| \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right| \ll 1$$

para um elétron não relativístico.

Agora suponhamos que uma onda plana monocromática incida sobre o átomo. A onda pode ser representada por seu campo elétrico complexo como

$$\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t).$$

Para frequências ópticas, da ordem de 10^{15} Hz, e para $r \approx 1\text{\AA}$,

$$kr = \frac{\omega}{c} r \sim 2\pi \frac{10^{15}}{3 \times 10^8} \times 10^{-10} \ll 2\pi.$$

Logo,

$$\boldsymbol{\epsilon} \approx \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$$

é uma boa aproximação para frequências ópticas. Com essa aproximação e ignorando qualquer efeito transiente, um ansatz para a equação

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = -e\boldsymbol{\epsilon} - m\gamma \frac{d\mathbf{R}}{dt} - m\omega_0^2 \mathbf{R}$$

pode ser escrito como

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 \exp(-i\omega t)$$

e, substituindo, dá

$$-m\omega^2 \mathbf{R}_0 = -e\mathbf{E}_0 + im\gamma\omega \mathbf{R}_0 - m\omega_0^2 \mathbf{R}_0,$$

ou seja,

$$\mathbf{R}_0 = \frac{e\mathbf{E}_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega)}.$$

Com isso, a solução fica

$$\mathbf{R} = \frac{-e\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}.$$

O momento dipolar elétrico do elétron é dado por

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= -e\mathbf{r} \\ &= -e\text{Re}(\mathbf{R}).\end{aligned}$$

Com a solução obtida acima, temos

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= -e\text{Re}\left(\frac{-e\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\right) \\ &= \text{Re}\left(\frac{e^2\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}\right).\end{aligned}$$

Se, ao invés de um átomo com um só elétron, o material for feito de moléculas com mais do que um elétron, então, se houver n_k elétrons do tipo k por molécula, o momento dipolar elétrico induzido na molécula ficará

$$\mathbf{p} = \text{Re}\left(\sum_k \frac{n_k e^2 \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega)}\right).$$

Os elétrons, claramente, são todos iguais individualmente. Referimo-nos acima a elétrons do tipo k para indicar que esses elétrons têm, na molécula, a mesma frequência ω_k e o mesmo coeficiente de dissipação γ_k . Supondo que haja N moléculas por unidade de volume, a polarização do meio pode ser escrita como

$$\mathbf{P} = \text{Re}\left(\sum_k \frac{N n_k e^2 \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega)}\right).$$

Notemos que essa polarização não é proporcional ao campo elétrico, diferentemente do caso eletrostático. Há uma defasagem na polarização com relação ao campo elétrico aplicado, implicando a existência de um atraso para a indução de polarização no meio material. Podemos escrever

$$\begin{aligned}\text{Re}\left(\frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega}\right) &= \text{Re}\left\{\frac{[\cos(\omega t) - i\sin(\omega t)](\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma_k \omega)}{(\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega)(\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma_k \omega)}\right\} \\ &= \frac{(\omega_k^2 - \omega^2) \cos(\omega t) + \gamma_k \omega \sin(\omega t)}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_k \omega)^2} \\ &= \frac{\cos \varphi_k \cos(\omega t) + \sin \varphi_k \sin(\omega t)}{\sqrt{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_k \omega)^2}},\end{aligned}$$

onde definimos

$$\cos \varphi_k = \frac{\omega_k^2 - \omega^2}{\sqrt{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_k \omega)^2}}$$

e

$$\text{sen}\varphi_k = \frac{\gamma_k \omega}{\sqrt{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_k \omega)^2}}.$$

Assim,

$$\mathbf{P} = \sum_k \frac{N n_k e^2 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \varphi_k)}{m \sqrt{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_k \omega)^2}},$$

supondo que $\mathbf{E}_0 \in \mathbb{R}^3$.

A dispersão normal e a dispersão anômala

Quando estudamos o modelo de Drude-Lorentz, vimos que a polarização não é proporcional ao campo elétrico, nesse modelo. No entanto, podemos definir a polarização complexa, \mathcal{P} , que é proporcional ao campo elétrico complexo:

$$\mathcal{P} \equiv \left[\sum_k \frac{N n_k e^2}{m (\omega_k^2 - \omega^2 - i \gamma_k \omega)} \right] \mathbf{E}_0 \exp(-i \omega t),$$

onde, analogamente ao campo elétrico, a polarização física é dada pela parte real da polarização complexa:

$$\mathbf{P} = \text{Re}(\mathcal{P}).$$

Continuando a analogia com o caso eletrostático, podemos definir uma susceptibilidade elétrica complexa como

$$\chi_c = \sum_k \frac{N n_k e^2}{m (\omega_k^2 - \omega^2 - i \gamma_k \omega)}.$$

Notemos, no entanto, que não podemos afirmar que a parte real dessa quantidade dá a susceptibilidade física do meio, pois, como vimos, a polarização física não é proporcional ao campo elétrico físico.

Com essas definições, também faz sentido falarmos de um campo deslocamento complexo, definido por

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \epsilon + 4\pi \mathcal{P} \\ &= (1 + 4\pi \chi_c) \epsilon \\ &= K_c \epsilon, \end{aligned}$$

onde também definimos a constante dielétrica complexa,

$$K_c = 1 + 4\pi \chi_c. \quad (1)$$

Supondo que o meio não seja magnético, podemos escrever a Lei de Ampère & Maxwell complexa como

$$\nabla \times \beta = \frac{K_c}{c} \frac{\partial \epsilon}{\partial t}.$$

Essa equação e as outras equações de Maxwell para os campos complexos fornecem a equação de onda

$$\nabla^2 \epsilon - \frac{K_c}{c^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial t^2} = \mathbf{0}.$$

Essa é a equação de onda para o campo elétrico complexo macroscópico que se propaga no meio dispersivo. Uma onda plana propagando-se ao longo do eixo z tem o campo elétrico dado, por exemplo, por

$$\epsilon = \hat{\mathbf{x}} E_0 \exp(ikz - i\omega t), \quad (2)$$

onde, em virtude da equação de onda acima,

$$\begin{aligned} k^2 &= K_c \frac{\omega^2}{c^2} \\ &= (1 + 4\pi\chi_c) \frac{\omega^2}{c^2}. \end{aligned}$$

Logo, essa é uma onda evanescente, pois k é um número complexo. Sendo assim, podemos escrever

$$\epsilon = \hat{\mathbf{x}} E_0 \exp(-k_i z) \exp(ik_r z - i\omega t),$$

onde

$$\begin{aligned} k_r &= \text{Re}(k), \\ k_i &= \text{Im}(k). \end{aligned}$$

Agora fica fácil constatar que a parte imaginária de k está relacionada à absorção da energia da luz incidente pelo meio e a parte real de k está relacionada à dispersão da luz no meio. Podemos definir o índice de refração, portanto, como

$$n = \frac{c}{\omega} k_r,$$

já que a velocidade de propagação da onda plana evanescente acima é dada por ω/k_r .

Para calcularmos o índice de refração, podemos escrever

$$\begin{aligned} k^2 &= k_r^2 - k_i^2 + 2ik_r k_i \\ &= (1 + 4\pi\chi_c) \frac{\omega^2}{c^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Assim, devemos resolver o sistema de equações:

$$\begin{aligned} k_r^2 - k_i^2 &= [1 + 4\pi\text{Re}(\chi_c)] \frac{\omega^2}{c^2}, \\ 2k_r k_i &= 4\pi\text{Im}(\chi_c) \frac{\omega^2}{c^2}. \end{aligned}$$

Para simplificar nossa análise e, ao mesmo tempo, manter a física do problema intacta, suponhamos que estejamos bem próximos da primeira ressonância na expressão

$$\chi_c = \sum_k \frac{N n_k e^2}{m(\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega)},$$

isto é,

$$\omega \approx \omega_1.$$

Nesse caso, mantendo apenas o termo mais importante, podemos escrever

$$\begin{aligned}\chi_c &\approx \frac{Nn_1e^2}{m(\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma_1\omega)} \\ &= a + bi,\end{aligned}\tag{4}$$

com

$$a = \frac{Nn_1e^2(\omega_1^2 - \omega^2)}{m[(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1\omega)^2]}\tag{5}$$

e

$$b = \frac{Nn_1e^2\gamma_1\omega}{m[(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1\omega)^2]}.\tag{6}$$

Notemos que

$$a = \frac{(\omega_1^2 - \omega^2)}{\gamma_1\omega}b.$$

Para tornar essas expressões ainda mais simples, podemos utilizar a chamada frequência de plasma,

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Nn_1e^2}{m}.\tag{7}$$

Resolvamos agora:

$$\begin{aligned}k_r^2 - k_i^2 &= (1 + 4\pi a) \frac{\omega^2}{c^2}, \\ 2k_r k_i &= 4\pi b \frac{\omega^2}{c^2}.\end{aligned}$$

Temos

$$k_r^2 - \frac{1}{4k_r^2} \left(4\pi b \frac{\omega^2}{c^2}\right)^2 = (1 + 4\pi a) \frac{\omega^2}{c^2},$$

ou seja,

$$k_r^4 - (1 + 4\pi a) \frac{\omega^2}{c^2} k_r^2 - \frac{1}{4} \left(4\pi b \frac{\omega^2}{c^2}\right)^2 = 0,$$

cujas soluções são

$$k_r^2 = (1 + 4\pi a) \frac{\omega^2}{2c^2} \pm \frac{\omega^2}{2c^2} \sqrt{(1 + 4\pi a)^2 + (4\pi b)^2}.$$

Como $k_r \in \mathbb{R}$, a solução aceitável é

$$k_r^2 = (1 + 4\pi a) \frac{\omega^2}{2c^2} + \frac{\omega^2}{2c^2} \sqrt{(1 + 4\pi a)^2 + (4\pi b)^2},$$

isto é,

$$k_r = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{1 + 4\pi a + \sqrt{(1 + 4\pi a)^2 + (4\pi b)^2}}{2}}.$$

Como

$$n = \frac{c}{\omega} k_r,$$

temos

$$n = \sqrt{\frac{1 + 4\pi a + \sqrt{(1 + 4\pi a)^2 + (4\pi b)^2}}{2}}. \quad (8)$$

Leitura: O índice de refração do sódio

A luz, ao passar através de um meio material transparente, como um gás, por exemplo, sofre dispersão pelas moléculas do meio. Sempre há, no entanto, além da dispersão, uma certa absorção da luz pelo meio. A dispersão faz com que diferentes cores de luz tenham diferentes velocidades de propagação no meio e, portanto, o índice de refração do meio é uma função da frequência da luz. Como vimos na seção, A dispersão normal e a dispersão anômala, o índice de refração no modelo de Drude-Lorentz foi calculado como sendo

$$n = \sqrt{\frac{1 + 4\pi a + \sqrt{(1 + 4\pi a)^2 + (4\pi b)^2}}{2}},$$

onde

$$b = \frac{N n_1 e^2 \gamma_1 \omega}{m \left[(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1 \omega)^2 \right]}$$

e

$$a = \frac{(\omega_1^2 - \omega^2)}{\gamma_1 \omega} b.$$

Aqui vou apenas fazer um exemplo do cálculo numérico do índice de refração como função da frequência, em torno da frequência de ressonância, ω_1 . Para isso, vou considerar um gás de sódio, como aquele dentro de uma lâmpada de sódio. Em uma lâmpada de sódio de baixa pressão, encontrei que a pressão parcial do sódio é de 0,13Pa a 1,3Pa (veja o link: http://www.daviddarling.info/encyclopedia/L/AE_low-pressure_sodium_lamp.html). Agora,

$$1\text{Pa} = 9,8692 \times 10^{-6} \text{atm}.$$

Então, tomando a pressão mais alta, temos:

$$\begin{aligned} 1,3\text{Pa} &= 1,3 \times 9,8692 \times 10^{-6} \text{atm} \\ &= 12,82996 \times 10^{-6} \text{atm} \approx 1,3 \times 10^{-5} \text{atm}. \end{aligned}$$

Se considerarmos que, nessa baixa pressão, o sódio é um gás ideal, podemos escrever

$$P = Nk_B T,$$

com N sendo o número de átomos por unidade de volume, ou seja,

$$N = \frac{P}{k_B T}.$$

Vou usar, então, as unidades CGS e escrever

$$k_B = 1,38 \times 10^{-16} \text{erg/K}.$$

Também vou utilizar que

$$1 \text{atm} = 1012950 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}.$$

Então, podemos calcular:

$$N = \frac{P}{k_B T} = \frac{1,3 \times 10^{-5} \times 1012950}{555,55 \times 1,38 \times 10^{-16}} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3} \approx 1,7 \times 10^{14} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}.$$

A carga do elétron, em módulo, é dada por

$$e = 4,8 \times 10^{-10} \text{statC}$$

e sua massa é dada por

$$m = 9,1 \times 10^{-28} \text{g}.$$

Para o caso do sódio, há $n_1 = 1$ elétron ativo para cada átomo e, portanto,

$$\begin{aligned} b &= \frac{N n_1 e^2 \gamma_1 \omega}{m \left[(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1 \omega)^2 \right]} \\ &= \left[\frac{1,7 \times 10^{14} \times (4,8 \times 10^{-10})^2 (\text{statC})^2}{9,1 \times 10^{-28} \text{g} \cdot \text{cm}^3} \right] \frac{\gamma_1 \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1 \omega)^2}. \end{aligned}$$

Mas,

$$1 (\text{statC})^2 = \text{erg} \cdot \text{cm} = \text{dyn} \cdot \text{cm}^2 = \text{g} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \cdot \text{cm}^2 = \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^3}{\text{s}^2}.$$

Logo,

$$b = \left[\frac{1,7 \times 10^{14} \times (4,8 \times 10^{-10})^2}{9,1 \times 10^{-28}} \text{s}^{-2} \right] \frac{\gamma_1 \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1 \omega)^2},$$

isto é,

$$b = (4,3 \times 10^{22} \text{s}^{-2}) \frac{\gamma_1 \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1 \omega)^2}.$$

Vou usar, aqui, a frequência da linha D_1 do sódio, isto é,

$$\omega_1 = 2\pi \times (508,333\text{THz}) \approx 3,2 \times 10^{15}\text{s}^{-1}.$$

O tempo de vida do estado excitado, $3^2P_{1/2}$, é dado por

$$\tau_1 = 16,3\text{ns}$$

e, portanto, temos

$$\gamma_1 = \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{16,3 \times 10^{-9}}\text{s}^{-1} = 6,1 \times 10^7\text{s}^{-1}.$$

Vou considerar a forma funcional do índice de refração para a frequência ω próxima da ressonância, isto é,

$$\omega \approx \omega_1.$$

Então, para simplificar a fórmula para b , seja

$$\Delta x = \frac{\omega - \omega_1}{\gamma_1}$$

e, portanto,

$$\omega = \omega_1 + \gamma_1 \Delta x.$$

Assim, o denominador da expressão para b pode ser escrito em termos de Δx como

$$(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_1 \omega)^2 = (\omega_1 + \omega)^2 (\omega_1 - \omega)^2 + (\gamma_1 \omega)^2 = (2\omega_1 + \gamma_1 \Delta x)^2 (\gamma_1 \Delta x)^2 + (\gamma_1 \omega_1 + \gamma_1^2 \Delta x)^2.$$

Então,

$$b = (4,3 \times 10^{22}\text{s}^{-2}) \frac{\gamma_1 \omega_1 + \gamma_1^2 \Delta x}{(2\omega_1 + \gamma_1 \Delta x)^2 (\gamma_1 \Delta x)^2 + (\gamma_1 \omega_1 + \gamma_1^2 \Delta x)^2},$$

isto é,

$$b = (4,3 \times 10^{22}\text{s}^{-2}) \frac{\gamma_1 \omega_1}{(\gamma_1 \omega_1)^2} \frac{1 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}}{\left(2 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(1 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}\right)^2},$$

ou seja,

$$b = \frac{4,3 \times 10^{22}\text{s}^{-2}}{\gamma_1 \omega_1} \frac{1 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}}{\left(2 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(1 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}\right)^2}.$$

Colocando os números acima, obtemos

$$\gamma_1 \omega_1 = (6,1 \times 10^7\text{s}^{-1}) (3,2 \times 10^{15}\text{s}^{-1}) = 2,0 \times 10^{23}\text{s}^{-2}$$

e

$$\frac{\gamma_1}{\omega_1} = \frac{6,1 \times 10^7 \text{s}^{-1}}{3,2 \times 10^{15} \text{s}^{-1}} = 1,9 \times 10^{-8}.$$

Com esses valores, podemos reescrever a expressão de b como

$$b = \frac{4,3 \times 10^{22} \text{s}^{-2}}{2,0 \times 10^{23} \text{s}^{-2}} \frac{1 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x}{(2 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x)^2 (\Delta x)^2 + (1 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x)^2},$$

isto é,

$$b = 0,215 \frac{1 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x}{(2 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x)^2 (\Delta x)^2 + (1 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x)^2}.$$

Então,

$$a = \frac{(\omega_1^2 - \omega^2)}{\gamma_1 \omega} b = -\frac{(2\omega_1 + \gamma_1 \Delta x) \gamma_1 \Delta x}{\gamma_1 (\omega_1 + \gamma_1 \Delta x)} b = -\frac{\left(2 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}\right) \Delta x}{1 + \frac{\gamma_1 \Delta x}{\omega_1}} b,$$

isto é,

$$a = -\frac{(2 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x) \Delta x}{1 + 1,9 \times 10^{-8} \Delta x} b.$$

Fazendo um gráfico do índice de refração com esses números, obtive o seguinte resultado:

