

Estructura 3

NOTA 13. Un foton aparece. Emision de radiacion por decaimiento

J. E. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: November 13, 2013)

Abstract

Hoja de Ruta. Identificación del proceso. Regla de oro de Fermi. Densidad de estados finales e integración.

Estimaciones. ordenes de magnitud. decaimiento espontaneo y asitido. La regla Z^4 .

Reglas de Seleccion Componentes esferias del versor de polarizacion.

Reglas de seleccion. Transiciones permitidas y prohibidas.

Vida media y cascadas. Cascadas en el atomo de hidrogeno

Vidas medias y anchos de linea. Anchos experimentales.

MATERIAL ADICIONAL .

Collisional broadening .Doppler Broadening. Oscillator strengths y la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn

falta dibujos , espanol y bibliografia. No lo corriji.el material adicional. Habria que hacer en auger lo mismo que aca, o sea calcular $W(w)$ y aca invocarlo

PACS numbers:

I. HOJA DE RUTA

Seguir la hoja de ruta para encarar el decaimiento radiativo es incorrecto, por varios motivos. Un desarrollo acertado lo da el libro de Heitler en la seccion *damping phenomena*, donde incluye del vamos el ancho de linea. Nosotros aca vamos a tratar el problema en dos partes. En esta seccion vamos a suponer que el estado inicial no sufre *depletion*, con lo cual aplica la regla de oro de Fermi y la hoja de ruta. Mas adelante, cuando incorporemos las vidas medias y los anchos naturales, vamos a hacer un tratamiento mas digno. Faltaria todavia el tratamiento puramente cuantico incluyendo interferencias, efecto Zeno y demas, que no veremos.

Identificacion del proceso Veremos la emision de un foton caracterizado por un wave vector \vec{k} , y una polarizacion (lineal) $\hat{\varepsilon}_{\lambda\vec{k}}$. En su caso mas general el campo fotonico pasa de $N_{\lambda\vec{k}} \rightarrow N_{\lambda\vec{k}} + 1$, mientras que los otros nodos $N_{\lambda'\vec{k}'}$ quedan inalterados (si los hubiera). El proceso mas conocido es el de emision espontanea. En este caso el espacio fotonico esta vacio del foton de interes. Consideraremos el caso en que el atomo este en reposo y aqui nos restringiremos al caso que involucre transiciones entre estados ligados. Las radiaciones seran del tipo de **lineas**.

El decaimiento radiativo es un proceso en que el blanco esta inicialmente en un estado mecanico ψ_i (ligado) inmerso, o no, en un campo fotonico $\lambda\vec{k}$, en el que cada foton tiene energia $\hbar\omega$ ($\omega = ck$). Por la interaccion debida a $H_{\lambda\vec{k}}^+$, el sistema mecanico termina en un estado ψ_f (tambien ligado) y se emite un foton:

$$\text{Blanco}(\psi_i) \rightarrow \text{Blanco}(\psi_f) + \hbar\omega, \quad (1)$$

donde, como siempre el blanco puede ser cualquier atomos, molecula. etc. El elemento de matriz interviniente es

$$\langle 1_{\lambda\vec{k}} \psi_f | H_{\lambda\vec{k}}^+ | 0_{\lambda\vec{k}} \psi_i \rangle = -\frac{q}{m} A_{N+1} \hat{\varepsilon}_{\lambda\vec{k}} \cdot \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{\vec{p}} \right\rangle_{fi}. \quad (2)$$

La conservacion de la energia determina la energia del foton de salida

$$\varepsilon_i = \varepsilon_f + \hbar\omega. \quad (3)$$

Aqui no hay flujo incidente. Pensemos que el estado inicial fue excitado en un periodo muy corto de tiempo (digamos lo que dura una colision o un laser ultracorto) y **no** podemos

calcular secciones eficaces, solo probabilidades. Nos concentraremos en el caso hydrogenico

$$H(n_i l_i m_i) \rightarrow H(n_f l_f m_f) + \hbar\omega. \quad (4)$$

Regla de oro de Fermi La regla de oro de Fermi nos da la probabilidad. Siguiendo la misma notacion

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d \vec{f}} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta[(\varepsilon_f + \hbar\omega) - \varepsilon_i] \left| \frac{-e}{m} A_{N+1} \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \left\langle e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} \right\rangle_{fi} \right|^2. \quad (5)$$

Densidad de estados finales e integracion Un punto muy importante es identificar la densidad de estados finales $d \vec{f}$. En este caso, el espacio final corresponde al espacio de los fotones, que en ppio puede salir en todas las direcciones y momentos posibles. Del capitulo anterior tenemos que la densidad de estados finales para el foton es

$$d \vec{f} = \sum_{\lambda} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} d \vec{k} = \sum_{\lambda} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \overbrace{d\Omega d\omega \omega^2}^{d \vec{k}} \quad (6)$$

donde con \vec{k} ($k = \hbar\omega/c$) queremos indicar todo el espacio de posibilidades del foton y \mathcal{V} es el volumen de la caja. La delta function de la regla de oro de Fermi nos restringira a un solo valor (en modulo) que es el que conserva la energia y descartara los otros. Integrando

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \int \overbrace{\sum_{\lambda} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} d \vec{k}}^{d \vec{f}} \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d \vec{f}}. \quad (7)$$

donde hemos usado la aproximacion dipolar. Integrando la delta function con cuidado

$$\int d \vec{k} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \overbrace{\delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \hbar\omega)}^{\frac{1}{\hbar} \delta[(\varepsilon_i - \varepsilon_f)/\hbar - \omega]} = \int d\Omega \rho(\omega_{if}), \quad (8)$$

$$\rho(\omega_{if}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{if}^2}{\hbar c^3} = \text{densidad de estados, con} \quad (9)$$

$$\omega_{if} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}$$

Reemplazando en la Eq.(7)

$$\begin{aligned} \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\Omega} &= \frac{\overbrace{\mathcal{V} \omega_{if}^2}^{\rho(\omega_{if})}}{(2\pi)^2 \hbar^2 c^3} \frac{e^2 \overbrace{\hbar(N+1)}^{A_{N+1}^2}}{m^2 2\varepsilon_0 \omega_{if} \mathcal{V}} \sum_{\lambda} \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \vec{p} \rangle_{fi} \right|^2, \\ &= \frac{\omega_{if}(N+1)}{(2\pi) m^2 \hbar c^3 4\pi\varepsilon_0} \sum_{\lambda} \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \vec{p} \rangle_{fi} \right|^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Alternativamente, podemos usar la forma de longitud que es la mas popular

$$\begin{aligned} \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\Omega} &= \frac{\omega_{if}(N+1)}{(2\pi)} \frac{e^2}{m^2 \hbar c^3 4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda} \left| \widehat{\epsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \overbrace{\left(-\frac{im}{\hbar} (\hbar \omega_{if}) \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right)}^{\langle \vec{p} \rangle_{fi}} \right|^2, \\ &= \frac{\omega_{if}^3(N+1)}{(2\pi)} \frac{e^2}{\hbar c^3 4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda} \left| \widehat{\epsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2. \end{aligned} \quad (11)$$

En general no hay un eje privilegiado (si podria ser el caso de un cristal o un atomo o molecula alineada).

Reduccion del elemento de matrix. Definiendo entonces

$$\begin{aligned} \widehat{k} &= (0, 0, 1), \quad \widehat{\epsilon}_{1\vec{k}} = (1, 0, 0), \quad \widehat{\epsilon}_{2\vec{k}} = (0, 1, 0), \\ \langle \vec{r} \rangle_{fi} &= \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = r_{fi}(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta), \end{aligned} \quad (12)$$

resulta

$$\sum_{\lambda} \left| \widehat{\epsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2 = r_{fi}^2 \sin^2 \theta, \quad (13)$$

y entonces encontramos la probabilidad diferencial

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\Omega} = \frac{\omega_{if}^3(N+1)}{(2\pi)} \frac{e^2}{\hbar c^3 4\pi\epsilon_0} r_{fi}^2 \sin^2 \theta \quad (14)$$

El termino $\sin^2 \theta$ es el sello de la aproximacion dipolar. Integrando

$$\begin{aligned} \frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{dt} &= \frac{\omega_{if}^3 r_{fi}^2 (N+1)}{(2\pi)} \frac{e^2}{\hbar c^3 4\pi\epsilon_0} \underbrace{\int d\Omega \sin^2 \theta}_{8\pi/3}, \\ \frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{dt} &= \frac{4}{3} \frac{\omega_{if}^3 r_{fi}^2 (N+1)}{\hbar c^3 4\pi\epsilon_0}. \end{aligned} \quad (15)$$

Que es el resultado final. No hay flujo incidente con lo que **no amerita el calculo de una seccion eficaz.**

Antes de usar las unidades atomicas uno puede chequear que $[d W_{i \rightarrow f}^+ / dt] = 1/\text{seg.}$ es por esa razon que este termino, se lo redefine como

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{1}{\tau}, \quad (16)$$

siendo τ la vida media de la transicion. Volveremos sobre el tema en conexion con las cascadas. En unidades atomicas $e^2/4\pi\epsilon_0 = m = \hbar = 1$ se reduce a

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{4\omega_{fi}^3 r_{fi}^2 (N+1)}{3c^3}. \quad (17)$$

De ahora en mas seguimos en unidades atomicas.

II. ESTIMACIONES Y PROPIEDADES.

i) Las probabilidades son pequenas ya que son $\propto 1/c^3 = 1/(137)^3 = 4.9 \times 10^{-7} a.u.$

ii) Notemos que $d W_{i \rightarrow f}^+ / dt$ es proporcional a $(N + 1)$, separandolos

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{4\omega_{if}^3 r_{fi}^2}{3c^3} + \frac{4\omega_{if}^3 r_{fi}^2 N}{3c^3}. \quad (18)$$

El primer termino se llama **decaimiento espontaneo** y ocurre en el vacio, El segundo se llama **decaimiento asistido** y es proporcional al numero de fotones presente (de aca salen los coeficientes de Einstein y el *detail balancing*).

iii) Consideremos en un atomo hydrogenoide una transicion del tipo $2p \rightarrow 1s$, espontanea $N = 0$, o sea

$$H(2p) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega (L_\alpha) \quad (19)$$

$$\omega_{if} \sim -\frac{Z^2}{8} + \frac{Z^2}{2} \sim \frac{3}{8}Z^2, \quad (20)$$

$$\langle \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = \frac{1}{Z} \langle \psi_f | Z \vec{r} | \psi_i \rangle \sim \frac{1}{Z}. \quad (21)$$

Recordar que $\psi_{1s} \propto Z^{3/2} \exp(-Zr)$. con lo que Zr es la variable natural. Luego

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} \sim 4 \left(\frac{3}{8} Z^2 \right)^3 \left(\frac{1}{Z} \right)^2 \frac{1}{3c^3} \sim \frac{Z^4}{c^3}, \quad (22)$$

Veamos algunos casos

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mathbf{H}, & Z = 1 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{1^4}{2.6 \times 10^6} \sim 10^{-7} a.u. \quad \tau \sim 10^7 a.u. \quad 10^{-10} \text{ seg.} \\ \mathbf{Ar}, & Z = 18 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{18^4}{2.6 \times 10^6} \sim 10^{-2} a.u. \quad \tau \sim 100 a.u. \quad 10^{-15} \text{ seg.} \\ \mathbf{Kr}, & Z = 36 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{36^4}{2.6 \times 10^6} \sim 1 \times 10^{-1} a.u. \quad \tau \sim 10 a.u. \quad 10^{-16} \text{ seg.} \\ \mathbf{Xe}, & Z = 54 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{54^4}{2.6 \times 10^6} \sim 1 \times 10^0 a.u. \quad \tau \sim 1 a.u. \quad 10^{-17} \text{ seg.} \end{array} \right. \quad (23)$$

La dependencia Z^4 es de vital importancia. Notese que los tiempos de decaimiento radiativo, para Kr, Xe por ejemplo, caen a 10^{-16} seg, con lo cual iguala al tiempo de colision, o sea al tiempo de excitacion (produccion) del estado inicial. Esto implica que durante la excitacion esta decayendo radiativamente. Es un mecanismo competitivo. Esto requiere otro formalismo diferente al que hemos visto.

III. REGLAS DE SELECCION

A. Componentes cartesianas

Hemos visto en que todos los casos sumabamos $\sum \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}}$ y usabamos la base cartesiana

$$\begin{cases} \hat{\varepsilon}_{1\vec{k}} = \hat{\varepsilon}_x, & \hat{\varepsilon}_{2\vec{k}} = \hat{\varepsilon}_y, & \hat{k} = \hat{\varepsilon}_z \\ \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{\varepsilon}_y = \hat{\varepsilon}_y \cdot \hat{k} = \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{k} = 0 \end{cases}, \quad (24)$$

Recordemos que si el campo electrico oscila a lo largo de $\hat{\varepsilon}_{1\vec{k}} = \hat{\varepsilon}_x$ (y en consecuencia el campo magnetico a lo largo de $\hat{\varepsilon}_{2\vec{k}} = \hat{\varepsilon}_y$) permanentemente decimos que tenemos polarizacion **lineal**. El elemento $r_{fi}^2 = (x)_{fi}^2 + (y)_{fi}^2 + (z)_{fi}^2$, y cada componente resulta

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \rangle_{fi} &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{fi} = \int dr r^2 R_{n_f} l_f(r) \underbrace{r \sqrt{\frac{4\pi}{3}}}_{\text{}} R_{n_i} l_i(r) \\ &\times \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f} * \begin{pmatrix} (Y_1^{-1} - Y_1^{+1})/\sqrt{2} \\ i(Y_1^{-1} + Y_1^{+1})/\sqrt{2} \\ Y_1^{-0} \end{pmatrix} Y_{l_i}^{m_i}, \end{aligned} \quad (25)$$

B. Componentes esferias del versor de polarizacion

En la practica tenemos otras posibilidades llamadas componentes esfericas. Los versores esfericos se definen asi

$$\begin{cases} \hat{\varepsilon}_+ = \hat{\varepsilon}_{Left} = \frac{\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} = \hat{\varepsilon}_-^* = -\hat{\varepsilon}_1 \\ \hat{\varepsilon}_0 = \hat{\varepsilon}_z = \hat{k} \\ \hat{\varepsilon}_- = \hat{\varepsilon}_{Right} = \frac{\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} = \hat{\varepsilon}_+^* = \hat{\varepsilon}_{-1} \end{cases} \quad \text{y las inversas} \quad \begin{cases} \hat{\varepsilon}_x = \frac{\hat{\varepsilon}_+ + \hat{\varepsilon}_-}{\sqrt{2}} \\ \hat{\varepsilon}_y = i \frac{\hat{\varepsilon}_+ - \hat{\varepsilon}_-}{\sqrt{2}} \\ \hat{\varepsilon}_z = \hat{\varepsilon}_0 = \hat{k} \end{cases} \quad (26)$$

Pero las propiedades son ahora

$$\begin{cases} \hat{\varepsilon}_{\pm} \cdot \hat{\varepsilon}_{\pm} = \hat{\varepsilon}_{\mp}^* \cdot \hat{\varepsilon}_{\mp} = 0, \\ \hat{\varepsilon}_{\pm}^* \cdot \hat{\varepsilon}_{\pm} = \hat{\varepsilon}_0^* \cdot \hat{\varepsilon}_0 = 1, \\ \hat{\varepsilon}_+^* \times \hat{\varepsilon}_- = \hat{\varepsilon}_-^* \times \hat{\varepsilon}_+ = 0 \quad \text{y ademas} \quad , \\ \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{\varepsilon}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{\varepsilon}_0 = 0 \quad \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{\varepsilon}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \hat{\varepsilon}_y \cdot \hat{\varepsilon}_+ = \frac{i}{\sqrt{2}} \quad \hat{\varepsilon}_y \cdot \hat{\varepsilon}_0 = 0 \quad \hat{\varepsilon}_y \cdot \hat{\varepsilon}_- = -\frac{i}{\sqrt{2}}, \end{cases} \quad (27)$$

Obviamente el producto interno de 2 vectores es independiente de la base

$$\vec{r} = (x, y, z) = x\hat{\varepsilon}_x + y\hat{\varepsilon}_y + z\hat{\varepsilon}_z \quad \text{en coordenadas cartesianas, a} \quad (28)$$

$$\vec{r} = (r_-, r_0, r_+) = r_-\hat{\varepsilon}_- + r_0\hat{\varepsilon}_0 + r_+\hat{\varepsilon}_+ = \hat{\varepsilon}_+^* r_- + \hat{\varepsilon}_0^* r_0 + \hat{\varepsilon}_-^* r_+ . \quad (29)$$

En terminos de los armonicos esfericos Y_1^m , resultan

$$r_- = \vec{r} \cdot \hat{\varepsilon}_- = \hat{\varepsilon}_+^* \cdot \vec{r} = \vec{r} \cdot \frac{\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} = \frac{x - iy}{\sqrt{2}} = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^{-1},$$

$$r_0 = z = r \cos \theta = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0, \quad (30)$$

$$r_+ = \vec{r} \cdot \hat{\varepsilon}_+ = \hat{\varepsilon}_-^* \cdot \vec{r} = \vec{r} \cdot \frac{\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} = \frac{x + iy}{\sqrt{2}} = -r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^{+1}, \quad (31)$$

El signo \pm tiene tambien el sentido de la helicidad. Otra forma de decirlo es que, en lugar de hablar de polarizacion lineal $\hat{\varepsilon}_x$ o $\hat{\varepsilon}_y$, hablamos de helicidad +1 (left=levogira, $\hat{\varepsilon}_+$) y helicidad -1(right=dextrogira $\hat{\varepsilon}_-$). Obviamente en modulo de un vector permanece inalterado por lo que resulta:

$$r^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = x^2 + y^2 + z^2 = \vec{r}^* \cdot \vec{r} = r_-^2 + r_0^2 + r_+^2. \quad (32)$$

C. Reglas de seleccion

Ahora estamos en condiciones de calcular

$$\sum_{\lambda} \left| \langle \hat{\varepsilon}_{\lambda} \vec{r} \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2 = \sum_{\lambda=\pm} \left| \langle \hat{\varepsilon}_{\pm}^* \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2 = \left| \langle r_- \rangle_{fi} \right|^2 + \left| \langle r_+ \rangle_{fi} \right|^2 \quad (33)$$

donde hemos usado Eqs.(27). Usando funciones de onda correspondiente a un potencial central los elementos de matriz son

$$\begin{aligned} \langle r_- \rangle_{fi} &= \langle \hat{\varepsilon}_+^* \cdot \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | r_- | \psi_i \rangle, \\ &= \int dr r^2 R_{n_f l_f}(r) \left(r\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \right) R_{n_i l_i}(r) \times \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f}{}^* (Y_1^{-1}) Y_{l_i}^{m_i}, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\langle r_+ \rangle_{fi} = \langle \hat{\varepsilon}_-^* \cdot \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | r_+ | \psi_i \rangle, \quad (35)$$

$$= - \int dr r^2 R_{n_f l_f}(r) \left(r\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \right) R_{n_i l_i}(r) \times \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f}{}^* (Y_1^{+1}) Y_{l_i}^{m_i}. \quad (36)$$

Las reglas de seleccion ahora estan dadas por los Clebsh Gordan. Veamos ahora el significado Fisico. Supongamos el caso dado por (19)

$$\langle r_+ \rangle_{fi} \neq \mathbf{0}, \quad m_i = -1 \quad \& \quad m_f = 0 \quad \implies H(2p_{-1}) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega \quad (\widehat{\varepsilon}_-) \quad (37)$$

$$\langle r_- \rangle_{fi} \neq \mathbf{0}, \quad m_i = 1 \quad \& \quad m_f = 0 \implies H(2p_1) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega \quad (\widehat{\varepsilon}_+) \quad (38)$$

lo que implica que se mantiene la helicidad con el numero cuantico magnetico. Lo que resulta interesante es que vale tambien el proceso inverso, esto es la reversion temporal: la absorcion de fotones

$$\hbar\omega \quad (\widehat{\varepsilon}_+) + H(1s) \rightarrow H(2p_1) \quad (39)$$

$$\hbar\omega \quad (\widehat{\varepsilon}_-) + H(1s) \rightarrow H(2p_{-1}) \quad (40)$$

D. Transiciones prohibidas

Hemos visto que el elemento $\langle \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle$ imponia las reglas $\Delta l = \pm 1$, y $\Delta m = 0, \pm 1$, y a estas transiciones se las llama opticamente **permitidas**. Pero hay otras transiciones que no satisfacen esta regla; son las opticamente **prohibidas**. Por ejemplo $\langle \psi_{1s} | \vec{r} | \psi_{ns} \rangle$. No quieren decir que no decaigan, los tiempos son muchisimos mas largos pero lo hacen por otro camino. Hay dos consideraciones que son los mas comunes.

i) recordemos que las reglas de seleccion fueron obtenidas a partir de la aproximacion dipolar. Si esta no es hecha el elemento a calcular es entonces (ver capitulo anterior)

$$\langle 1_{\lambda \vec{k}} \psi_f | \widehat{\vec{p}} | 0_{\lambda \vec{k}} \psi_i \rangle \text{ con } \widehat{1}_{\lambda \vec{k}} = \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} e^{+i \vec{k} \cdot \vec{r} + i \delta \omega}$$

$$\langle 1_{\lambda \vec{k}} \psi_f | \widehat{\vec{p}} | 0_{\lambda \vec{k}} \psi_i \rangle \propto \langle \psi_{ns} | e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\nabla} | \psi_{1s} \rangle, \quad (41)$$

$$\sim \langle \psi_{ns} | \vec{\nabla} | \psi_{1s} \rangle - i \langle \psi_{ns} | (\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla} | \psi_{1s} \rangle + O(k^2), \quad (42)$$

$$\sim -i \langle \psi_{ns} | (\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla} | \psi_{1s} \rangle + O(k^2), \quad (43)$$

y estos terminos no son nulos. Pero son muy pequenos ya que son $\propto k \sim 1/c$ por lo que la probabilidad es $\propto 1/c^2 \sim 10^{-5}$ a.u.

ii) Puede ocurrir que estos terminos (el de la Eq.(43) sean tambien nulos, Con lo que hay que realizar una expansion perturbativa a segundo orden o sea.

$$\langle \hat{1}_{\lambda \vec{k}} \hat{1}_{\lambda' \vec{k}'} \psi_f | H_{\lambda' \vec{k}'}^+ G_0^+ H_{\lambda \vec{k}}^+ | 0_{\lambda \vec{k}} 0_{\lambda' \vec{k}'} \psi_i \rangle \quad (44)$$

$$G_0^+ = \sum_j \langle \hat{1}_{\lambda \vec{k}} 0_{\lambda' \vec{k}'} \psi_j | \frac{1}{E - E_j + i\varepsilon} \langle \hat{1}_{\lambda \vec{k}} 0_{\lambda' \vec{k}'} \psi_j | \quad (45)$$

Entonces una transicion prohibida se hace via dos transiciones permitidas, primero se genera $\lambda \vec{k}$ de modo tal que ψ_j satisfaga las reglas de seleccion y posteriormente se genera el foton $\lambda' \vec{k}'$. A este mecanismo se lo llama por emision de dos fotones. Puede ser que el espectro sea continuo! via estados virtuales. El $H(2s)$ es un ejemplo y se calcula que es 1/7 segundo, lo cual es una eternidad a nivel atomico. Los calculos son muy tediosos y hay que usar los acoplamientos spin-orbita, ya que son muy sensibles. Resultan de importancia en astrofisica.

IV. VIDAS MEDIAS Y CASCADAS

En el capitulo anterior hemos resuelto la TDSE usando una condicion en que la amplitud del estado inicial $c_j(t) = \delta_{ji}$. O sea el estado inicial siempre tenia norma unitaria para todo: tiempo $c_i(t) = 1$ y los otros estados tenian amplitudes tan pequenas de modo tal que no alteraban la norma $\sum_j P_j(t) = 1$, siendo $P_j(t) = |c_j(t)|^2$ la probabilidad de encontrar el sistema en el estado j . Pero eso no es cierto aqui, porque el estado inicial se despuebla (*depletion*). Una forma de tener en cuenta el balance de probabilidades es usar la *master equation* (o sea despreciamos los elementos de interferencias entre decaimiento. Esto no es correcto!) Esta es (ya lo vimos cuando vimos Auger, aca repito)

$$\frac{d}{dt} P_i(t) = \sum_j P_j(t) \frac{d W_{j \rightarrow i}^+}{dt} - \sum_l P_i(t) \frac{d W_{i \rightarrow l}^+}{dt} \quad (46)$$

Donde hemos puesto la flecha para recordar el sentido de la transicion. La interpretacion es muy simple y logica. La probabilidad que crezca la poblacion i es directamente proporcional a la probabilidad por unidad de tiempo que la pueblen de otros estados j por la poblacion de dichos estados j . A esto hay que restarle la probabilidad que decrezca la poblacion i ya que puebla otros estados l . La *master equation* es equivalente a la linealizacion del balance depredador-depredado. Concretamente, en nuestro caso, el rate de la probabilidad del estado $2p$ –digamos- es proporcional a las poblaciones de los estados que la alimentan: digamos el

3d y 3s (si transiciones permitidas) menos la probabilidad de que el estado se despueble por que esta decayendo al 1s. Los rates eran

$$\frac{d W_{i \rightarrow l}^+}{dt} = \frac{1}{\tau_{i \rightarrow l}} \quad \text{de modo tal que definimos}$$

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_l \frac{1}{\tau_{i \rightarrow l}} = \Gamma_i \quad (47)$$

y a τ_i le llamamos vida media del estado i . Conociendo todos los rates $\tau_{k \rightarrow m}$ uno puede resolver la Eq.(46) con la condicion inicial, por ejemplo $P_i(t=0) = 1$

$$\frac{d}{dt} P_i(t) = \sum_j P_j(t) \frac{1}{\tau_j} - \sum_l P_i(t) \frac{1}{\tau_i} \quad (48)$$

La solucion es una suma de exponenciales que dan lugar a las llamadas cascadas. En particular si despreciamos la repoblacion y solo consideramos la despoblacion del estado i queda

$$\frac{d}{dt} P_i(t) = - \sum_l \frac{d W_{i \rightarrow l}^+}{dt} P_i(t) = - \frac{1}{\tau_i} P_i(t) \quad (49)$$

que puede resolverse analiticamente dando lugar a la solucion $P_i(t) = \exp(-t/\tau_i)$. Como $P_i(t) = |c_i(t)|^2$, resulta que

$$c_i(t) = \exp(-t/2\tau_i) = \exp(-\Gamma t/2). \quad (50)$$

Este decaimiento exponencial no es preciso ($c_i(t) \sim 1 + \mathcal{O}(t^2)$, Zeno, etc).

A. Cascadas en el atomo de hidrogeno.

Supongamos que tenemos un atomo de hidrogeno que por la accion de un proyectil o un foton es excitado a un estado -digamos 5d (Bethe p. 268). El tiempo en que transcurre esa excitacion es pequeno, digamos del orden de la 1 unidad atomica de tiempo. Recordemos que en hidrogeno las transiciones son del orden de 10^7 a.u. de tiempo con lo cual la excitacion dura lo que, digamos, una delta de Dirac. Del 5d solo puede saltar a los estados que satisfacen la regla de seleccion $\Delta l = \pm 1$, y $\Delta m = 0, \pm 1$.

Las transiciones son multiple steps. Comenzemos con la 3 steps y sus probabilidades que ocurra

$$\left\{ \begin{array}{l} 5d \rightarrow 4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 0.3\% \\ 5d \rightarrow 4p \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 0.1\% \\ 5d \rightarrow 4f \rightarrow 3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 0.3\% \end{array} \right. \quad (51)$$

dos steps

$$\left\{ \begin{array}{l} 5d \rightarrow 4p \rightarrow 1s \quad 8\% \\ 5d \rightarrow 3p \rightarrow 1s \quad 21\% \\ 5d \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 66\% \end{array} \right. \quad (52)$$

A partir del $4p$ pueden todos los casos anteriores hacer otra cascada (otra ramificacion) y terminar en el $2s$

$$\left\{ \begin{array}{l} 5d \rightarrow 4p \rightarrow 2s \quad 1.1\% \\ 5d \rightarrow 3p \rightarrow 2s \quad 2.9\% \end{array} \right. \quad (53)$$

Las transiciones $2s \rightarrow 1s$ estan prohibidas por la regla de seleccion, decae via 2 fotones, como vimos.

B. Vidas medias y anchos naturales

En el capitulo anterior, desarrollamos la TDSE, la resolvimos en forma aproximadas (primer orden perturbativo) considerando que la amplitud del estado inicial $c_j(t) = \delta_{ji}$ o sea el estado inicial siempre tenia $c_i(t) = 1$ y los otros estados tenian amplitudes tan pequenas de modo tal que no alteraban la norma $\sum_j P_j(t) = 1$ con $P_j(t) = |c_j(t)|^2$ siendo la probabilidad de encontrar el sistema en el estado j . Pero de la Eq.(50) vimos que no era cierto y que se esperaba la forma exponencial, esto es $c_i(t) = \exp(-t/2\tau_i) = \exp(-\Gamma t/2)$. (que resulta una forma exponencial se puede probar mas rigurosamente llenando al espacio Fourier, ver Heitler). Volvamos a la ecuacion de Schroedinger y consideremos la emision de un foton en la notacion mas compacta. Vamos a ser cuidadosos porque NO vamos a llegar a la Fermi golden rule como antes. Vamos a un formalismo dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}, t) = H \Phi(\vec{r}, t) = \left[H_0 + U + H_{\lambda \vec{k}}^+ \right] \Phi(\vec{r}, t), \quad (54)$$

$$H_0 + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + qV + \sum_{\lambda \vec{k}} \hbar \omega_{\lambda \vec{k}} \hat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda \vec{k}}, \quad (55)$$

$$H_{\lambda \vec{k}}^+ = \frac{-e}{m} A_1 \hat{1}_{\lambda \vec{k}}^* \cdot \widehat{\vec{p}} \hat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger, \quad (56)$$

Consideremos la aproximacion dipolar: o sea $\hat{1}_{\lambda \vec{k}}^* \simeq \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}}$. Propongamos la solucion

$$\Phi(\vec{r}, t) = \sum_j c_j(t) \Phi_j(r, t), \quad \text{con} \quad (57)$$

$$\Phi_j(r, t) = \underbrace{\psi_j(r) |(N_j)_{\lambda, \vec{k}}\rangle}_{\phi_j(r)} \exp(\underbrace{-i\varepsilon_j t/\hbar - iN_j\omega t}_{-iE_j t}), \quad (58)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_j(r, t) = E_j \Phi_j(r, t) = (H_0 + U) \Phi_j(r, t), \quad (59)$$

llegamos entonces a la misma ecuacion

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_j(t) = \sum_l \langle \Phi_j | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_l \rangle c_l(t) \quad (60)$$

Si aca ponemos $c_l(t) = \delta_{li}$ llegamos a la Fermi Golden rule que resulta en la emision de un foton y es el que conserva la energia. Ya lo vimos. Pero hora porque vamos consideramos la despoblacion del estado inicial. Supongamos

$$c_l(t) \cong c_l^{(0)}(t) = \delta_{li} \exp(-\Gamma t/2). \quad (61)$$

que produce

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_f^{(1)}(t) = \sum_l \langle \Phi_f | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_l \rangle \overbrace{\delta_{li} \exp(-\Gamma t/2)}^{c_i^{(0)}(t)} \quad (62)$$

Reemplazando la Eq.(61) en aproximacion dipolar considerando solo una emision $N_i = N$, $N_f = N + 1$, tenemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_f^{(1)}(t) &= \langle \Phi_f | \overbrace{\frac{-e}{m} A_1 \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \widehat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger \cdot \widehat{\vec{p}}}_{H_{\lambda \vec{k}}^+} | \Phi_i \rangle \overbrace{\exp(-\Gamma t/2)}^{c_i^{(0)}(t)} \\ &= \frac{-e}{m} A_1 \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \psi_f (N+1)_{\lambda, \vec{k}} | \widehat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger \widehat{\vec{p}} | \psi_i N \rangle \\ &\quad \times \exp[i \underbrace{\{\varepsilon_f + (N+1)\omega\}t}_{E_f} - i \underbrace{\{\varepsilon_i + N\omega\}t}_{E_i} - \Gamma t/2] \\ &= \frac{-e}{m} A_{N+1} \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \underbrace{\langle \psi_f(r) | \widehat{\vec{p}} | \psi_i(r) \rangle}_{\langle \vec{p} \rangle_{fi}} \exp(i(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t/\hbar + i\omega t - \Gamma t/2), \quad (63) \end{aligned}$$

Por razones que seran evidentes luego llamamos $i\hbar C_f$ a la funcion independiente del tiempo

$$i\hbar C_f = \frac{-e}{m} A_{N+1} \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \vec{p} \rangle_{fi} = \langle 1_{\lambda \vec{k}} \psi_f | H_{\lambda \vec{k}}^+ | 0_{\lambda \vec{k}} \psi_i \rangle \quad (64)$$

$$\frac{d}{dt}c_f^{(1)}(t) = C_f \exp(i(\varepsilon_f + \omega - \varepsilon_i)t/\hbar - \Gamma t/2), \quad (65)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c_f^{(1)}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{t=0}^t dt' \frac{d}{dt'} c_f^{(1)}(t') = \frac{C_f}{\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_f + \omega - \varepsilon_i) + i\frac{\Gamma}{2}} \quad (66)$$

La probabilidad de transición tiempo a tiempo (no mas por unidad de tiempo!) resulta $W_{i \rightarrow f}^+ = |c_f^{(1)}(t)|^2$. Final mente en unidades atomicas es

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{d\vec{f}} = |c_f^{(1)}(\infty)|^2 = |C_f|^2 \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + \Gamma^2/4} \quad (67)$$

Ahora reconocemos el tipico aspecto Lorentziano,

$$L(\omega) = \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + \Gamma^2/4} = \begin{cases} \omega = \omega_{if} = \varepsilon_i - \varepsilon_f, & L(\omega_{if}) = \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{Maxim.} \\ \omega_{1/2} = \omega_{if} \pm \Gamma/2, & L(\omega_{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{HWHM} \\ \omega \rightarrow \pm\infty, & L(\omega) \rightarrow \frac{1}{\omega^2}, & \text{limit} \end{cases} \quad (68)$$

La notacion que se suele utilizar es (repito lo de Auger)

$$\begin{cases} \text{HWHM}=\underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma/2 = 1/\tau \\ \text{FWHM}=\underline{\text{F}}\underline{\text{u}}\underline{\text{l}}\underline{\text{l}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma = 2/\tau \end{cases} \quad (69)$$

Vamos a escribir algunos casos especiales para hidrogeno (de BJ p. 183) $\Gamma/2 = 1/\tau$ (verificar)

$$\begin{cases} \text{H(2p)} & \tau = 0.16 \times 10^{-8} \text{ segs.} \\ \text{H(3s)} & \tau = 16.0 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(3p)} & \tau = 0.54 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(3d)} & \tau = 1.56 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4s)} & \tau = 23.0 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4p)} & \tau = 1.24 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4d)} & \tau = 3.65 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4f)} & \tau = 7.30 \times 10^{-8} \text{ segs} \end{cases} \quad (70)$$

Resulta ademas que la vida media de H(2s), $\tau = 1/7$ seg. Es una eternidad (como 1 dia en 10 millones de anos)

Sobre estas tablas se pueden hacer generalizaciones (Bethe Salpeter). Por ejemplo si tenemos atomos hidrogenoides, se generaliza asi (ya vimos la dependencia con Z^4)

$$\tau(Z) = \frac{\tau(Z=1)}{Z^4} \quad (71)$$

Notemos ademas que $\tau(nl) \propto n^3$. En efecto

$$\begin{aligned}
\text{H}(2\text{p}) & 0.16 \times 10^{-8} \text{ segs}/2^3 = 0.02 \times 10^{-8} \\
\text{H}(3\text{p}) & 0.54 \times 10^{-8} \text{ segs}/3^3 = 0.02 \times 10^{-8} \\
\text{H}(4\text{p}) & 1.24 \times 10^{-8} \text{ segs}/4^3 = 0.019 \times 10^{-8} \\
\text{H}(n\text{p}) & \sim 0.02 \times 10^{-8}
\end{aligned} \tag{72}$$

Otra propiedad es que $\sum_l \tau(nl) \propto n^{9/2}$ (verificar).

C. Anchos experimentales

Iterando perturbativamente la ecuacion (60) nos da una serie para $\Gamma(E)$ dada por

$$\begin{aligned}
\Gamma(E) &= \frac{2i}{\hbar} \left[\langle \Phi_i | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_i \rangle + \sum_l \frac{\langle \Phi_i | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_i \rangle}{E - E_l + i0^+} + \dots \right] \\
&= \text{Re} \Gamma(E) + i \text{Im} \Gamma(E)
\end{aligned} \tag{73}$$

El termino $\text{Re} \Gamma(E)$, como se vio, da el ancho de linea, y el termino imaginario, $\text{Im} \Gamma(E)$, da un corrimiento de la posicion del decaimiento (es generalmente un valor muy pequeno) y se llama autoenergia

Los anchos de linea asi calculados (tambien llamados anchos naturales) son muy pequenos tambien. Para tener una idea. Supongamos una tipica transicion en el hidrogeno $\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_i \sim 10.2 \text{ eV}$ H(2p->1s)

$$\Delta\varepsilon \sim \hbar\omega \sim \hbar 2\pi\nu \tag{75}$$

$$\nu \sim \frac{\Delta\varepsilon}{\hbar 2\pi} \sim \frac{10.2 \times 4.36 \times 10^{-18} / 27.21 \text{ J}}{10^{-34} \text{ J seg } 2\pi} \sim 2 \times 10^{15} \frac{1}{\text{seg}} \tag{76}$$

que debe ser comparado con $\Gamma/2$. que para la misma transicion es (ver tabla (70))

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{0.16 \times 10^{-8} \text{ seg.}} = 6 \times 10^8 \frac{1}{\text{seg}} \tag{77}$$

con lo que cambia la sexta/septima cifra. En la gran mayoria de los casos es irrelvante, imperceptible. Para medirlo se requiere -como veremos- que el atomo este quieto y para ello se recurre al trapping y un altisimo vacio (10^{-12} a 10^{-15}). Veremos a continuacion dos efectos que ensanchan la linea, el collisional broadening y el efecto Doppler.

=====

V. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

=====

A. Collisional broadening

Teniamos la master equation (49) que era

$$\frac{d}{dt}P_i^{rad}(t) = -\frac{1}{\tau_i^{rad}}P_i^{rad}(t) \quad (78)$$

donde τ_i^{rad} (antes le llamabamos simplemente τ_i) tenia en cuenta todas las despoblacion del estado inicial i debido a transiciones **radiativas**. Su calculo se baso en que el sistema en cuestion este aislado. Lo que ocurre es que si el sistema que decae esta inmerso en gas por ejemplo ocurren colisiones entre ellos por lo que el estado i en cuestion es excitado inducido a decaer **colisionalmente**. En forma analoga obtendriamos independientemente del proceso radiativo, el proceso colisional

$$\frac{d}{dt}P_i^{col}(t) = -\frac{1}{\tau_i^{col}}P_i^{col}(t) \quad (79)$$

La despoblacion total sera obviamente la suma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P_i(t) &= \frac{d}{dt}[P_i^{rad}(t) + P_i^{col}(t)] = -\left[\frac{1}{\tau_i^{rad}} + \frac{1}{\tau_i^{col}}\right]P_i(t) \\ &= -[\Gamma_i^{rad} + \Gamma_i^{col}]P_i(t) \end{aligned} \quad (80)$$

y eso influira en el espectro de la radiacion emitida con lo que el espectro Lorentziano sera ahora

$$L'(\omega) = \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_f - \varepsilon_i)]^2 + (\Gamma_i^{rad} + \Gamma_i^{col})^2/4} \quad (81)$$

y por lo tanto es mas ancho. El valor de Γ_i^{col} es fuertemente dependiendo de la proximidad de los otros atomos o sistemas por lo cual dependera de la presion. Razon por la cual a veces se llama *pressure broadening*. Es muy importante en Astrofisica. Algunas veces se puede determinar la densidad de ciertos lugares de una misma estrella comparando los anchos de linea. Hay tambien otro efecto de ensanchamiento debido a campos electricos intensos. Por efecto Stark hay transiciones adicionales que son proporcionales a $|E|^2$ y son observables en plasmas ionizados y relativamente densos.

B. Doppler Broadening

Como se vio en los cursos elementales el efecto Doppler es un cambio en la frecuencia debido al movimiento de la fuente. Para ello supongamos que una fuente que emite y se mueve con velocidad v , y un observador que mide la frecuencia de una determinada linea. Supongamos tres casos en que la fuente este quieta respecto del observador, se aleje con v o se acerque con v .

$$\begin{cases} v = 0 & \lambda = \lambda_0 = c\tau_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{2\pi c}{\omega_0} & \text{fuente quieta} \\ v > 0 & \lambda = (c - v)\tau_0 = \lambda_0(1 - \frac{v}{c}) = \frac{2\pi c}{\omega} & \text{se acerca} \\ v > 0 & \lambda = (c + v)\tau_0 = \lambda_0(1 + \frac{v}{c}) = \frac{2\pi c}{\omega} & \text{se aleja} \end{cases} \quad (82)$$

Podemos entonces escribir

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda_0(1 \pm \frac{v}{c})} = \frac{\omega_0}{(1 \pm \frac{v}{c})} \simeq \omega_0(1 \mp \frac{v}{c}) + O\left[\left(\frac{v}{c}\right)^2\right] \quad (83)$$

despejando la velocidad de la fuente v

$$v = \mp c \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \quad (84)$$

Supongamos que el atomo (o fuente) emisor este en un ga cuyas velocidades estan descritas por una distribucion de Maxwell. Si consideramos la direccion del observador sabemos que

$$\frac{dN}{dv} = N_0 \exp\left(-\frac{1}{2}Mv^2/k_B T\right) \quad (85)$$

donde dN/dv es el numero de particulas que tiene velocidades entre v y $v + dv$, M es la masa del atomo, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta. y N_0 es una constante de normalizacion. Nos interesa ahora saber como es $dN/d\omega$ o sea la cantidad de particulas que emiten radiacion con energias entre $\hbar\omega$ y $\hbar\omega + d\hbar\omega$, que resulta

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d(\hbar\omega)} &= \frac{dN}{dv} \frac{dv}{d(\hbar\omega)} \\ &= N_1 \exp\left[-\frac{Mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (86)$$

O sea hay un ancho adicional en que tiene que ver con el Doppler. Pero tengamos en cuenta que el perfil dado por la Eq.(86) es una gausiana y no un Lorentziana. Para ser

coherente debemos asimilarlo a una **Lorentziana**. Para la Lorentziana lo que es importante es el HWHM. Entonces calculemos cual es el HWHM en la **gausiana** y hagamos la equivalencia con la Lorenciana, asi:

$$G(x) = N \exp[-(x - x_0)^2/\gamma^2] \quad (87)$$

$$G(x_0) = N$$

$$G(x = x_0 + x_{1/2}) = \frac{1}{2}G(x_0) = \frac{1}{2}N$$

o sea

$$\frac{1}{2}N = N \exp[-x_{1/2}^2/\gamma^2]$$

$$x_{1/2}^2/\gamma^2 = \ln(2)$$

$$x_{1/2} = \gamma\sqrt{\ln(2)} = 0.8325 \gamma \quad (88)$$

En nuestro caso $\Gamma^{Dopp} = 2x_{1/2}$, y reemplazando $\gamma^2 = 2kT\omega_0^2/(Mc^2)$ que resulta de comparar Eq.(87) y (86) tenemos

$$\Gamma^{Dopp} = 2x_{1/2} \simeq \frac{2\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M} \ln 2} \quad (89)$$

que es una expresion muy conocida en plasma de fusion y astrofisica. Entonces tenemos un ancho simil-Lorentziano que resulta seer

$$L''(\omega) \simeq \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + (\Gamma_i^{rad} + \Gamma_i^{col} + \Gamma^{Dopp})^2/4} \quad (90)$$

Hagamos la misma aplicacion que hicimos anteriormente en relacion a la transicion H(2p->1s). En este caso tenemos

$$\Delta\varepsilon = 10.2 \text{ eV} \quad \omega_0 = \frac{\Delta\varepsilon}{h} = 10^{16} \text{ seg}$$

$$M = M_{hydrog} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$k = \text{Cte Boltz} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}^0/\text{Kelv}$$

$$c = \text{vel. luz} = 3 \times 10^8 \text{ metros/seg}$$

lo que resulta

$$\Gamma^{Dopp} \simeq 7 \times 10^9 \sqrt{T}$$

Si suponemos que el H(2p) esta en la corona solar con lo que $T \simeq 5500^0\text{Kelv}$, resulta que

$\Gamma^{Dopp} \simeq 5.3 \times 10^{11} 1/\text{seg}$. Si lo comparamos con el ancho natural $\Gamma^{rad} \simeq 6 \times 10^8 1/\text{seg}$, resulta que $\Gamma^{Dopp} \simeq 1000 \Gamma^{rad}$ para este caso. (verificar?)

C. Oscillator strengths y la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn

Partiendo del termino expontaneo de la Eq.(18) podemos reescribirla en general asi

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{2\omega_{if}^2}{mc^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} f_{if}, \quad (91)$$

$$f_{if} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{if} r_{fi}^2, \quad \text{oscilator strength} \quad (92)$$

$$\omega_{if} = \frac{\epsilon_i - \epsilon_f}{\hbar}, \quad \text{y} \quad r_{fi}^2 = |\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2.$$

El oscilator strength f_{if} es una magnitud adimensional. Se generaliza para todos los casos

$$\begin{aligned} \epsilon_i > \epsilon_f \quad \omega_{if} > 0, \quad & \text{Emision,} \\ \epsilon_i < \epsilon_f \quad \omega_{if} < 0, \quad & \text{Absorcion,} \end{aligned} \quad (93)$$

Consideremos el caso de emision $\epsilon_i > \epsilon_f$ y consideremos una variedad de posible estados finales caracterizados por n con lo que

$$f_{in} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{in} r_{ni}^2. \quad (94)$$

Se puede demostrar que

$$\sum_n f_{in} = 1 \quad \text{Regla de Thomas-Reiche-Kuhn.} \quad (95)$$

Queda para la practica. Esta regla es importante para saber las relaciones de clausura