

Estructura 3

Tema 16. Un fotón aparece. Emisión de radiación por decaimiento

J. E. Miraglia

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

(Dated: March 10, 2016)

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 .

Cascadas. Cascadas en el átomo de hidrógeno.

MATERIAL ADICIONAL .

(No lo corregí)

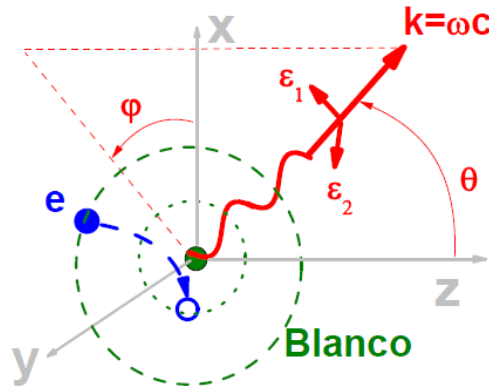
Vidas medias y anchos de linea. Anchos experimentales.

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

falta dibujos , espanol y bibliografia. No lo corregí.el material adicional. Habria que hacer en Auger lo mismo que aca, o sea calcular $W(w)$ y aca invocarlo directamente. Mejor pasarlo a l último de un foton por el asunto del ancho, de modo que se establezca la hoja de ruta como una rutina antes.

PACS numbers:

Decaimiento radiativo



I. HOJA DE RUTA

No se puede seguir estrictamente la hoja de ruta para encarar el decaimiento radiativo por varios motivos. La referencia histórica más rigurosa es el libro de Heitler: sección *damping phenomena*, donde incluye del vamos el ancho de línea. Nosotros acá vamos a tratar el problema en dos partes. En la primera parte vamos a suponer que el estado inicial no sufre *depletion*, con lo cual aplica la regla de oro de Fermi y podemos seguir la hoja de ruta. Mas adelante, cuando incorporemos las vidas medias vamos a hacer un tratamiento más o menos digno de los anchos naturales. Faltaría todavía el tratamiento puramente cuántico incluyendo interferencias, efecto Zeno y demás, que no veremos.

Identificación del proceso Veremos la emisión de un fotón caracterizado por un wave vector \vec{k} , y una polarización (lineal) $\hat{\epsilon}_{\lambda\vec{k}}$ causado por un estado excitado del blanco. En su caso más general el campo fotónico 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) con lo cual pueden ser ignorados. El proceso más conocido es el de emisión espontánea. En este caso el espacio fotónico inicialmente está vacío del fotón de interés. Consideraremos el caso en que el átomo está en reposo y aquí nos restringiremos al caso que involucre transiciones entre estados ligados. Las radiaciones serán del tipo de **líneas**.

El decaimiento radiativo es un proceso en que el blanco está inicialmente en un estado mecánico ψ_i (ligado) inmerso, o no, en un campo fotónico $\lambda\vec{k}$, en el que cada fotón tiene energía $\hbar\omega$ ($\omega = ck$). Por la interacción debida a $H_{\lambda\vec{k}}^+$, el sistema mecánico termina en un

estado final ψ_f (también ligado) y se emite un fotón:

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

donde, como siempre el blanco puede ser cualquier átomo, molécula, etc. El elemento de matriz interviniente es como vimos

$$\begin{aligned} \langle (N+1)_{\lambda\vec{k}} \psi_f | H_{\lambda\vec{k}}^+ | (N)_{\lambda\vec{k}} \psi_i \rangle &= \langle (N_{\lambda\vec{k}} + 1)_{\lambda\vec{k}}, \psi_f | \left[\frac{q}{m} A_1 \widehat{\vec{p}} \widehat{a}_{\lambda\vec{k}}^\dagger \widehat{\varepsilon}_{\lambda\vec{k}} \cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + i\delta\omega \right] | N_{\lambda\vec{k}}, \psi_{\frac{k_i}{i}}^+ \rangle \\ &= \frac{q}{m} \underbrace{A_1 \sqrt{N_{\lambda\vec{k}} + 1}}_{A_{N+1}} \widehat{\varepsilon}_{\lambda\vec{k}} \cdot \langle \psi_f | \widehat{\vec{p}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + i\delta\omega | \psi_{\frac{k_i}{i}}^+ \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

$$= -\frac{q}{m} A_{N+1} \widehat{\varepsilon}_{\lambda\vec{k}} \cdot \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{\vec{p}} \right\rangle_{fi}. \quad (4)$$

Para el caso espontáneo tenemos la misma expresión con $N = 0$

La conservación de la energía $E_i = E_f$ determina la energía del fotón de salida

$$E_i = \varepsilon_i, \quad (5)$$

$$E_f = \varepsilon_f + \hbar\omega. \quad (6)$$

Pensemos que el estado inicial fue excitado en un periodo muy corto de tiempo (digamos lo que dura una colisión o un laser ultracorto, digamos del orden de 10^{-15} seg.). Este tiempo se supone que es muy corto de tal modo que pueda ser despreciado en relación al tiempo de decaimiento. Aquí **NO** podemos calcular secciones eficaces porque no hay ningun flujo incidente. Va a tener la misma patología del fenomeno Auger.

Nos concentraremos en el caso hidrogénico

$$H(n_i l_i m_i) \rightarrow H(n_f l_f m_f) + \hbar\omega. \quad (7)$$

La generalizacion a otros casos es mas o menos directa.

Regla de oro de Fermi Considerando que el estado inicial no se despuebla, la regla de oro de Fermi nos da la probabilidad por unidad de tiempo. Siguiendo la misma notación

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\vec{f}} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta[\underbrace{(\varepsilon_f + \hbar\omega)}_{E_f} - \underbrace{\varepsilon_i}_{E_i}] \sum_{\lambda} \left| \frac{-e}{m} A_{N+1} \widehat{\varepsilon}_{\lambda\vec{k}} \cdot \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{\vec{p}} \right\rangle_{fi} \right|^2. \quad (8)$$

Densidad de estados finales e integración En este caso, la densidad de estados finales $d\vec{f}$ corresponde al espacio de los fotones, que en ppio puede salir en todas las direcciones y momentos posibles. Del capítulo anterior tenemos que la densidad de estados

finales para el fotón es

$$d\vec{f} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} d\vec{k} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \overbrace{\frac{d\Omega}{c^3} d\omega \omega^2}^{d\vec{k}}, \quad (9)$$

donde con \vec{k} ($k = \hbar\omega/c$) indicamos todo el espacio de posibilidades del fotón y \mathcal{V} es el volumen de la caja. La función delta de la regla de oro de Fermi en (8) nos restringirá a un solo color (en módulo) que es el que conserva la energía y descartará los otros. O sea

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \int \overbrace{\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \frac{d\Omega}{c^3} d\omega \omega^2}^{d\vec{f}} \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\vec{f}}. \quad (10)$$

Integrando la *delta función* de (8) con cuidado

$$\int \frac{d\Omega}{c^3} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \overbrace{\delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \hbar\omega)}^{\frac{1}{\hbar} \delta[(\varepsilon_i - \varepsilon_f)/\hbar - \omega]} = \int d\Omega \rho(\omega_{if}), \quad (11)$$

$$\rho(\omega_{if}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{if}^2}{\hbar c^3} = \text{densidad de estados, con} \quad (12)$$

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

Reemplazando en la Eq.(10)

$$\begin{aligned} \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\Omega} &= \overbrace{\frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \frac{\omega_{if}^2}{\hbar^2 c^3}}^{\rho(\omega_{if})} \frac{e^2}{m^2} \overbrace{\frac{\hbar(N+1)}{2\varepsilon_0 \omega_{if} \mathcal{V}} \sum_{\lambda} A_{N+1}^2}_{\sum_{\lambda} \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\vec{p}} \rangle_{fi} \right|^2} \\ &= \frac{\omega_{if}(N+1)}{(2\pi)^2 m^2 \hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\lambda} \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\vec{p}} \rangle_{fi} \right|^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Y esta es la expresión final.

Si estamos en el rango de la aproximación dipolar $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \simeq 1$, podemos usar alternativamente la forma de longitud (se verá en la práctica), que es la mas popular

$$\begin{aligned} \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\Omega} &= \frac{\omega_{if}(N+1)}{(2\pi)^2 m^2 \hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\lambda} \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \overbrace{\left(-\frac{im}{\hbar} (\hbar \omega_{if}) \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right)}^{\langle \hat{\vec{p}} \rangle_{fi}} \right|^2, \\ &= \frac{\omega_{if}^3(N+1)}{(2\pi)^2 \hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\lambda} \left| \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2. \end{aligned} \quad (14)$$

En general no hay un eje privilegiado (lo hay en el caso de un cristal, un átomo ó una molécula alineada).

Reducción del elemento de matrix. Definiendo entonces las variables del fotón en coordenadas cartesianas

$$\hat{k} = (0, 0, 1), \quad \text{dirección de salida del fotón,} \quad (15)$$

$$\hat{\epsilon}_{1\vec{k}} = (1, 0, 0), \quad \text{versor de polarización,} \quad (16)$$

$$\hat{\epsilon}_{2\vec{k}} = (0, 1, 0), \quad \text{versor de polarización,} \quad (17)$$

$$\langle \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = r_{fi}(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta),$$

resulta

$$\sum_{\lambda} \left| \hat{\epsilon}_{\lambda\vec{k}} \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2 = r_{fi}^2 \sin^2 \theta, \quad (18)$$

y entonces encontramos la probabilidad diferencial

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt d\Omega} = \frac{\omega_{if}^3 (N+1)}{(2\pi) \hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{fi}^2 \sin^2 \theta \quad (19)$$

Como siempre, el término $\sin^2 \theta$ es el sello de la aproximación dipolar. Integrando

$$\begin{aligned} \frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{dt} &= \frac{\omega_{if}^3 r_{fi}^2 (N+1)}{(2\pi) \hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{\int d\Omega \sin^2 \theta}_{8\pi/3}, \\ \frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{dt} &= \frac{4 \omega_{if}^3 r_{fi}^2 (N+1)}{3 \hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \end{aligned} \quad (20)$$

Que es el resultado final. No hay flujo incidente con lo que, repito, **no amerita el cálculo de una sección eficaz.**

Antes de usar las unidades atómicas uno puede chequear que $[d W_{i \rightarrow f}^+ / dt] = 1/\text{seg}$. Es por esa razón que a la inversa de este término, se lo escribe como

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{1}{\tau}, \quad (21)$$

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

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{4\omega_{if}^3 r_{fi}^2 (N+1)}{3c^3} = \frac{1}{\tau}. \quad (22)$$

De ahora en mas seguimos en unidades atómicas.

II. ESTIMACIONES Y PROPIEDADES.

i) Las probabilidades són pequeñas ya que són $\propto 1/c^3 = 1/(137)^3 = 4.9 \times 10^{-7} a.u. \sim \text{Barn} \sim 10^{-24} \text{cm}^2$

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

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{4\omega_{if}^3 r_{fi}^2}{3c^3} + \frac{4\omega_{if}^3 r_{fi}^2 N}{3c^3}. \quad (23)$$

El primer término se llama **decaimiento espontáneo** y ocurre en el vacío, El segundo se llama **decaimiento asistido** y es proporcional al número de fotones presente (de acá salen los coeficientes de Einstein y el *detail balancing*).

iii) Consideremos que en un átomo hidrogenoide ocurra una transición del tipo, por ejemplo $2p \rightarrow 1s$, espontánea $N = 0$, o sea

$$H(2p) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega (L_\alpha) \quad (24)$$

$$\omega_{if} = \varepsilon_i - \varepsilon_f = \varepsilon_{2p} - \varepsilon_{1s} \sim \left(-\frac{Z^2}{8}\right) - \left(-\frac{Z^2}{2}\right) \sim \frac{3}{8}Z^2, \quad (25)$$

$$\langle \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = \frac{1}{Z} \langle \psi_f | Z \vec{r} | \psi_i \rangle \sim \frac{1}{Z}, \quad (26)$$

donde Z es la carga nuclear ($Z = 1$ para hidrógeno). Recordar que $\psi_{1s} \propto Z^{3/2} \exp(-Zr)$. cón lo que Zr es la variable natural (ver valores medios en la primera clase). Luego

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} \sim 4 \underbrace{\left(\frac{3}{8}Z^2\right)^3}_{\omega_{if}} \underbrace{\left(\frac{1}{Z}\right)^2}_{r_{fi}} \frac{1}{3c^3} \sim \frac{Z^4}{c^3}, \quad (27)$$

Veamos algunos casos

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{H}, \quad Z = 1 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{1^4}{10^7} \sim 10^{-7} a.u. \quad \tau \sim 10^7 a.u. \quad 10^{-10} \text{ seg.} \\ \mathbf{Ar}, \quad Z = 18 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{18^4}{10^7} \sim 10^{-2} a.u. \quad \tau \sim 100 a.u. \quad 10^{-15} \text{ seg.} \\ \mathbf{Kr}, \quad Z = 36 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{36^4}{10^7} \sim 10^{-1} a.u. \quad \tau \sim 10 a.u. \quad 10^{-16} \text{ seg.} \\ \mathbf{Xe}, \quad Z = 54 \quad \frac{1}{\tau} \sim \frac{54^4}{10^7} \sim 10^0 a.u. \quad \tau \sim 1 a.u. \quad 10^{-17} \text{ seg.} \end{array} \right. \quad (28)$$

La dependencia Z^4 es de vital importancia, en especial para las capas internas. Recordemos el efecto Auger. En este caso, los estados excitados decaían emitiendo electrones, no fotones como en este caso. Los tiempos de vida media eran del orden de -digamos- 10^2 unidades atómicas o sea $\sim 10^{-14}$ seg. Para átomos pesados, el decaimiento radiativo es mucho mas

rápido y por lo tanto será determinante. Siendo muy esquemático, podemos decir que para $Z < 18$, los decaimiento Auger (*radiationless*) són mas importante: pero para $Z > 18$, las transiciones radiativas son la mas importantes.

Notesé que los tiempos de decaimiento radiativo, para Kr, Xe por ejemplo, caen en un tiempo $\sim 10^{-16}$ seg, cón lo cual iguala al tiempo de su producción por colisiones o lasers, o sea al tiempo de excitación del estado inicial. Esto implica que, para estos casos, durante la excitación ya están en condiciones de decaer radiativamente. Es un mecanismo competitivo. Esto requiere otro formalismo diferente al que hemos visto.

A. Reglas de Selección

Componentes cartesianas. Hemos visto en que cuando sumabamos $\sum \hat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}}$ usabamos la base cartesiana

$$\begin{cases} \hat{\varepsilon}_{1\vec{k}} = \hat{\varepsilon}_x, & \hat{\varepsilon}_{2\vec{k}} = \hat{\varepsilon}_y, & \hat{k} = \hat{\varepsilon}_z \\ \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{\varepsilon}_y = \hat{\varepsilon}_y \cdot \hat{k} = \hat{\varepsilon}_x \cdot \hat{k} = 0 \end{cases}, \quad (29)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \rangle_{fi} &= \begin{pmatrix} \langle x \rangle_{fi} \\ \langle y \rangle_{fi} \\ \langle z \rangle_{fi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle r \sin \theta \cos \varphi \rangle_{fi} \\ \langle r \sin \theta \sin \varphi \rangle_{fi} \\ \langle r \cos \theta \rangle_{fi} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \langle r \rangle_{fi} \langle (Y_1^{-1} - Y_1^{+1})/\sqrt{2} \rangle_{fi} \\ \langle r \rangle_{fi} i \langle (Y_1^{-1} + Y_1^{+1})/\sqrt{2} \rangle_{fi} \\ \langle r \rangle_{fi} \langle Y_1^0 \rangle_{fi} \end{pmatrix} = \int dr r^2 R_{n_f l_f}(r) r R_{n_i l_i}(r) \quad (30) \end{aligned}$$

$$\times \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f} * \begin{pmatrix} (Y_1^{-1} - Y_1^{+1})/\sqrt{2} \\ i(Y_1^{-1} + Y_1^{+1})/\sqrt{2} \\ Y_1^0 \end{pmatrix} Y_{l_i}^{m_i}, \quad (31)$$

y por lo tanto aplica las propiedades de los Clebsch Gorda.: $l_f = l_i \pm 1$.

Pero podemos vualizar mejor las reglas de selección analizandolo cón los versores de polarización. Supongamos el caso dado por (24)

$$H(2p) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega (L_\alpha), \quad (32)$$

o sea: $l_i = 1$, $m_i = 0, \pm 1$ y $l_f = m_f = 0$. Usando el hecho que $Y_l^{m*} = (-1)^m Y_l^{-m}$ la tercera componente nos dice que si $l_i = 1$ y $m_i = 0$, sólo sobrevive esta componente y la distribución tendrá una forma del tipo $\cos^2 \theta$. Para encontrar una interpretación física mas interesante correspondientes a los decaimientos $m_i = \pm 1$ será necesario usar coordenadas esféricas, como veremos en el próximo ítem..

Componentes esféricas del versor de polarización. En la práctica tenemos otras posibilidades llamadas componentes esféricas (mejor deberían llamarse *hélicas*). Los versores esféricos se definen así (ojo, cambian de libro a libro!)

$$\begin{cases} \hat{\varepsilon}_-^* = \frac{\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} = \hat{\varepsilon}_+ = \hat{\varepsilon}_{Left} = -\hat{\varepsilon}_1 \\ \hat{\varepsilon}_0 = \hat{\varepsilon}_z = \hat{k} \\ \hat{\varepsilon}_+^* = \hat{\varepsilon}_- = \frac{\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} = \hat{\varepsilon}_{Right} = \hat{\varepsilon}_{-1} \end{cases} \quad \text{y las inversas} \quad \begin{cases} \hat{\varepsilon}_x = \frac{\hat{\varepsilon}_+ + \hat{\varepsilon}_-}{\sqrt{2}} \\ \hat{\varepsilon}_y = i\frac{\hat{\varepsilon}_+ - \hat{\varepsilon}_-}{\sqrt{2}} \\ \hat{\varepsilon}_z = \hat{\varepsilon}_0 = \hat{k} \end{cases} \quad (33)$$

Pero las propiedades són ahora

$$\begin{cases} \hat{\varepsilon}_\pm \cdot \hat{\varepsilon}_\pm = \hat{\varepsilon}_0 \cdot \hat{\varepsilon}_\pm = 0, \\ \hat{\varepsilon}_\pm^* \cdot \hat{\varepsilon}_\pm = \hat{\varepsilon}_0^* \cdot \hat{\varepsilon}_0 = 1, \\ \hat{\varepsilon}_+^* \times \hat{\varepsilon}_- = \hat{\varepsilon}_-^* \times \hat{\varepsilon}_+ = 0 \end{cases}, \quad (34)$$

Podemos representar \vec{r} en cartesianas: $\vec{r} = (x, y, z) = x\hat{\varepsilon}_x + y\hat{\varepsilon}_y + z\hat{\varepsilon}_z$, ó en esféricas. En términos de los armónicos esféricos Y_1^m , resultan

$$\hat{\varepsilon}_-^* \cdot \vec{r} = r_- = \left(\frac{\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} \right) \cdot (x\hat{\varepsilon}_x + y\hat{\varepsilon}_y + z\hat{\varepsilon}_z) = \frac{x + iy}{\sqrt{2}} = -r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^{+1}, \quad (35)$$

$$\hat{\varepsilon}_0^* \cdot \vec{r} = r_0 = z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0, \quad (36)$$

$$\hat{\varepsilon}_+^* \cdot \vec{r} = r_+ = \left(\frac{\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y}{\sqrt{2}} \right) \cdot (x\hat{\varepsilon}_x + y\hat{\varepsilon}_y + z\hat{\varepsilon}_z) = \frac{x - iy}{\sqrt{2}} = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^{-1}, \quad (37)$$

El signo \pm tiene también el sentido de la helicidad. Otra forma de decirlo es que, en lugar de hablar de polarización lineal $\hat{\varepsilon}_x$ o $\hat{\varepsilon}_y$, hablamos de helicidad ± 1 , *left* or *right*, levógira ó dextrógira. Tener cuidado, las definiciones cambian de libro a libro. En módulo en cartesianas era $\vec{r} \cdot \vec{r} = r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, ahora se define $\vec{r}^* \cdot \vec{r}$. Se debe usar $\hat{\varepsilon}_\pm \cdot \vec{r}$ para absorción, y $\hat{\varepsilon}_\pm^* \cdot \vec{r}$ para emisión.

Reglas de selección

Ahora estamos en condiciones de calcular

$$\sum_{\lambda=\pm} \left| \widehat{\varepsilon}_{\pm}^* \cdot \langle \vec{r} \rangle_{fi} \right|^2 = \left| \langle r_+ \rangle_{fi} \right|^2 + \left| \langle r_- \rangle_{fi} \right|^2, \quad (38)$$

donde hemos usado Eqs.(34). Usando funciones de onda correspondiente a un potencial central los elementos de matriz son..

$$\begin{aligned} \langle r_+ \rangle_{fi} &= \langle \psi_f | r_+ | \psi_i \rangle, \\ &= \int dr r^2 R_{n_f l_f}(r) \left(r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \right) R_{n_i l_i}(r) \times \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f}{}^* (Y_1^{-1}) Y_{l_i}^{m_i}, \end{aligned} \quad (39)$$

$$\langle r_- \rangle_{fi} = \langle \psi_f | r_- | \psi_i \rangle, \quad (40)$$

$$= - \int dr r^2 R_{n_f l_f}(r) \left(r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \right) R_{n_i l_i}(r) \times \int d\Omega Y_{l_f}^{m_f}{}^* (Y_1^{+1}) Y_{l_i}^{m_i}. \quad (41)$$

Aquí también, las reglas de selección ahora estan dadas por los Clebsh Gordan, por lo que $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$. Veamos ahora el significado físico Δm . Volvamos al caso dado por (24) $H(2p) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega (L_\alpha)$, o sea $l_f = m_f = 0$, cón lo que $Y_{l_i}^{m_i} = cte = 1/\sqrt{4\pi}$ y sale de la integral, y usando el hecho que $Y_l^{m*} = (-1)^m Y_l^{-m}$

$$\langle r_+ \rangle_{fi} \propto \int d\Omega (Y_1^{+1})^* Y_{l_i}^{m_i} = \delta_{l_i,1} \delta_{m_i,1}, \quad \text{cón lo que,} \quad (42)$$

$$\langle r_+ \rangle_{fi} \neq \mathbf{0}, \quad m_i = 1 \quad \implies H(2p_1) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega (\widehat{\varepsilon}_+^*), \quad (43)$$

y similarmente

$$\langle r_- \rangle_{fi} \propto \int d\Omega (Y_1^{-1})^* Y_{l_i}^{m_i} = \delta_{l_i,1} \delta_{m_i,-1}, \quad \text{con lo que,} \quad (44)$$

$$\langle r_- \rangle_{fi} \neq \mathbf{0}, \quad m_i = -1 \quad \implies H(2p_{-1}) \rightarrow H(1s) + \hbar\omega (\widehat{\varepsilon}_-^*), \quad (45)$$

lo que implica que se mantiene la helicidad con el número cuántico magnético. Resulta interesante que la regla de selección también vale para el proceso inverso, esto es la reversión temporal: o sea la absorción de fotones.

$$\hbar\omega (\widehat{\varepsilon}_+) + H(1s) \rightarrow H(2p_1), \quad (46)$$

$$\hbar\omega (\widehat{\varepsilon}_-) + H(1s) \rightarrow H(2p_{-1}). \quad (47)$$

B. Transiciones prohibidas

Hemos visto que el elemento $\langle \vec{r} \rangle_{fi} = \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle$ imponía las reglas $\Delta l = \pm 1$, y $\Delta m = 0, \pm 1$, y a estas transiciones se las llama ópticamente **permitidas**. Pero hay otras

transiciones que no satisfacen esta regla; son las ópticamente **prohibidas**. Por ejemplo $\langle \psi_{1s} | \vec{r} | \psi_{ns} \rangle$. No quieren decir que no decaigan, sinó que los tiempos son muchísimos mas largos ya que lo hacen por otro camino. Hay dos posibilidades.

i) Recordemos que las reglas de selección fueron obtenidas a partir de la aproximación dipolar. Si esta no es hecha, el elemento a calcular es entonces (ver capítulo anterior) $\langle 1_{\lambda \vec{k}} \psi_f | \widehat{\vec{p}} | 0_{\lambda \vec{k}} \psi_i \rangle$ con $\widehat{1}_{\lambda \vec{k}} = \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} e^{+i \vec{k} \cdot \vec{r}}$

$$\langle 1_{\lambda \vec{k}} \psi_f | \widehat{\vec{p}} | 0_{\lambda \vec{k}} \psi_i \rangle \propto \langle \psi_f | e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\nabla} | \psi_i \rangle, \quad (48)$$

$$\sim \underbrace{\langle \psi_f | \vec{\nabla} | \psi_i \rangle}_0 - i \langle \psi_f | (\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla} | \psi_i \rangle + O(k^2), \quad (49)$$

$$\sim -i \langle \psi_f | (\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla} | \psi_i \rangle + O(k^2), \quad (50)$$

y estos pueden no ser nulos. Pero son muy pequenos ya que son $\propto k \sim 1/c$ por lo que la probabilidad es en términos relativos $\propto 1/c^2 \sim 10^{-5}$ a.u., ó mas pequenas y según (21) los tiempo de decaimiento son mucho mas largos.

ii) Puede ocurrir que estos términos (como el de la Eq.(50) sean también nulos con lo que hay que realizar una expansión perturbativa a segundo orden, que es lo mas común, o sea. considerar el término de segundo orden

$$\langle \widehat{1}_{\lambda \vec{k}} \widehat{1}_{\lambda' \vec{k}'} \psi_f | H_{\lambda' \vec{k}'}^+ G_0^+ H_{\lambda \vec{k}}^+ | 0_{\lambda \vec{k}} 0_{\lambda' \vec{k}'} \psi_i \rangle \quad (51)$$

$$G_0^+ = \sum_j \langle \widehat{1}_{\lambda \vec{k}} 0_{\lambda' \vec{k}'} \psi_j | \frac{1}{E - E_j + i\varepsilon} \langle \widehat{1}_{\lambda \vec{k}} 0_{\lambda' \vec{k}'} \psi_j | \quad (52)$$

Entonces una transición prohibida se hace vía dos transiciones permitidas, primero se genera $\lambda \vec{k}$ de modo tal que ψ_j satisfaga las reglas de selección y posteriormente se genera el fotón $\lambda' \vec{k}'$. A este mecanismo se lo llama por emisión de dos fotones. Puede ser que el espectro sea continuo pasando por estados virtuales. El $H(2s)$ es un ejemplo: se cálcula que su vida media es 1/7 segundo, lo cual es una eternidad a nivel atómico. Los cálculos son muy tediosos y hay que usar los acoplamientos spin-orbita. Resultan de importancia en astrofísica.

III. VIDAS MEDIAS

En algún capítulo anterior hemos resuelto la TDSE usando una condición en que la amplitud del estado inicial $c_j(t) = \delta_{ji}$. O sea el estado inicial siempre tenía norma unitaria

para todo: tiempo $c_i(t) = 1$ y los otros estados tenían amplitudes tan pequeñas 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 aquí, 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 cuánticas: esto no es correcto!) Sigo la misma línea de pensamiento que cuando vimos Auger: tiene la misma patología, aca repito

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = \sum_j P_j(t) \frac{d W_{j \rightarrow i}^+}{dt} - \sum_l P_i(t) \frac{d W_{i \rightarrow l}^+}{dt} \quad (53)$$

Donde hemos puesto la flecha para recordar el sentido de la transición. La interpretación es muy simple y lógica. La probabilidad que crezca la población i es directamente proporcional a la probabilidad por unidad de tiempo que la pueblen de otros estados j por la población de dichos estados j . A esto hay que restarle la probabilidad que decrezca la población i ya que puebla otros estados l . La *master equation* es equivalente a la linealización 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

$$\begin{aligned} \frac{d W_{i \rightarrow l}^+}{dt} &= \frac{1}{\tau_{i \rightarrow l}} && \text{y además definimos} \\ \frac{1}{\tau_i} &= \sum_l \frac{1}{\tau_{i \rightarrow l}} = \Gamma_i \end{aligned} \quad (54)$$

y a τ_i le llamamos vida media del estado i . Conociendo todos los rates $\tau_{k \rightarrow m}$ uno puede resolver la Eq.(53) con la condición inicial, por ejemplo $P_i(t = 0) = 1$

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = \sum_j P_j(t) \frac{1}{\tau_{j \rightarrow i}} - \sum_l P_i(t) \frac{1}{\tau_{i \rightarrow l}} \quad (55)$$

La solución es una suma de exponenciales que dan lugar a las llamadas cascadas. En particular si despreciamos la repoblación $1/\tau_{j \rightarrow i}$ y solo consideramos la despoblación del estado i , dada por $1/\tau_{i \rightarrow l}$ queda de (55)

$$\frac{d}{dt}P_i(t) = -P_i(t) \underbrace{\sum_l \frac{1}{\tau_{i \rightarrow l}}}_{\frac{1}{\tau_i}} = -\frac{1}{\tau_i}P_i(t) \quad (56)$$

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

$$c_i(t) = \exp(-t/2\tau_i) = \exp(-\Gamma t/2). \quad (57)$$

Recordemos que $P_i(t)$ es la probabilidad mientras que $c_i(t)$ es la amplitud. Este decaimiento exponencial no es preciso (en realidad; $c_i(t) \sim 1 + \mathcal{O}(t^2)$, Zeno, etc). En el Apéndice formalizamos su cálculo y encontramos que la regla de oro de Fermi debe ser recalculada a partir de la *depletion* dada por la Eq. (57) y produce el típico perfil Lorentziano

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{d\vec{f}} \propto \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + \Gamma^2/4} \quad (58)$$

Las líneas ya tienen anchos dados por Γ . A este valor, llamado ancho natural, se le adicionan otros anchos que vienen del hábitat tal como collisional Broadening, Doppler Broadening etc.

A. Cascadas

A continuación doy algunos valores para hidrógeno (de BJ p. 183)

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H(2p)} & \tau = 0.16 \times 10^{-8} \text{ segs.} \\ \text{H(3s)} & \tau = 16.0 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(3p)} & \tau = 0.54 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(3d)} & \tau = 1.56 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4s)} & \tau = 23.0 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4p)} & \tau = 1.24 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4d)} & \tau = 3.65 \times 10^{-8} \text{ segs} \\ \text{H(4f)} & \tau = 7.30 \times 10^{-8} \text{ segs} \end{array} \right. \quad (59)$$

Resulta además que la vida media de H(2s), $\tau = 1/7$ seg. Sobre estas tablas se pueden hacer generalizaciones (Bethe Salpeter 'es la referencia obligada). Por ejemplo si tenemos átomos hidrogenoides, se generaliza así (ya vimos la dependencia con Z^4)

$$\tau(Z) = \frac{\tau(Z=1)}{Z^4} \quad (60)$$

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

$$\begin{aligned}
 \text{H}(2p) & 0.16 \times 10^{-8} \text{ segs}/2^3 = 0.02 \times 10^{-8} \\
 \text{H}(3p) & 0.54 \times 10^{-8} \text{ segs}/3^3 = 0.02 \times 10^{-8} \\
 \text{H}(4p) & 1.24 \times 10^{-8} \text{ segs}/4^3 = 0.019 \times 10^{-8} \\
 \text{H}(np) & \sim 0.02 \times 10^{-8}
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

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

B. Cascadas en el átomo de hidrógeno.

Supongamos que tenemos un átomo de hidrógeno que por la acción de un proyectil o un fotón es excitado a un estado -digamos $5d$ (Bethe p. 268). El tiempo en que transcurre esta excitación es pequeño, digamos del orden de la 1 unidad atómica de tiempo $\sim 10^{-16}$ seg. Recordemos que en el hidrógeno las transiciones son del orden de 10^{-7} a.u. de tiempo con lo cual la excitación puede ser aproximada matematicamente por una delta de Dirac. Del $5d$ solo puede saltar a los estados que satisfacen la reglas de selección $\Delta l = \pm 1$, y $\Delta m = 0, \pm 1$.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} 5d \rightarrow 4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 0.3\% \\ 5d \rightarrow 4p \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 0.1\% \\ 5d \rightarrow 4p \rightarrow 3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 0.3\% \end{array} \right.
 \tag{62}$$

dos steps

$$\left\{ \begin{array}{l} 5d \rightarrow 4p \rightarrow 1s \quad 8\% \\ 5d \rightarrow 3p \rightarrow 1s \quad 21\% \\ 5d \rightarrow 2p \rightarrow 1s \quad 66\% \end{array} \right.
 \tag{63}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} 5d \rightarrow 4p \rightarrow 2s \quad 1.1\% \\ 5d \rightarrow 3p \rightarrow 2s \quad 2.9\% \end{array} \right.
 \tag{64}$$

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

=====

IV. FIN DE ESTRUCTURA 3 SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

=====

A. Vidas medias y anchos naturales

En el capítulo 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 tenían amplitudes tan pequeñas 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.(57) vimos que no era cierto y que se esperaba la forma exponencial, esto es $c_i(t) = \exp(-t/2\tau_i) = \exp(-\Gamma t/2)$. (ver Heitler). Volvamos a la ecuación de Schrödinger y consideremos la emisión de un fotón en la notación 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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}, t) = H \Phi(\vec{r}, t) = \left[H_0 + U + H_{\lambda \vec{k}}^+ \right] \Phi(\vec{r}, t), \quad (65)$$

$$H_0 + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + qV + \sum_{\lambda \vec{k}} \hbar \omega \hat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda \vec{k}}, \quad (66)$$

$$H_{\lambda \vec{k}}^+ = \frac{-e}{m} A_1 \hat{1}_{\lambda \vec{k}}^* \cdot \widehat{\vec{p}} \hat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger, \quad (67)$$

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

$$\Phi(\vec{r}, t) = \sum_j c_j(t) \Phi_j(r, t), \quad \text{con} \quad (68)$$

$$\Phi_j(r, t) = \underbrace{\psi_j(r) |(N_j)_{\lambda, \vec{k}}\rangle}_{\phi_j(r)} \exp(\underbrace{-i\varepsilon_j t/\hbar - iN_j \omega t}_{-iE_j t}), \quad (69)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_j(r, t) = E_j \Phi_j(r, t) = (H_0 + U) \Phi_j(r, t), \quad (70)$$

llegamos entonces a la misma ecuación

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_j(t) = \sum_l \langle \Phi_j | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_l \rangle c_l(t) \quad (71)$$

Si aca ponemos

$$c_l(t) = \delta_{li} \quad (72)$$

llegamos a la Fermi Golden rule que resulta en la emisión de un fotón y es el que conserva la energía. Ya lo vimos. Pero ahora porque vamos a considerar la despoblación del estado inicial. Supongamos

$$c_l(t) \cong c_l^{(0)}(t) = \delta_{li} \exp(-\Gamma t/2). \quad (73)$$

que produce

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_f^{(1)}(t) = \sum_l \langle \Phi_f | H_{\lambda \vec{k}}^+ | \Phi_l \rangle \overbrace{\delta_{li} \exp(-\Gamma t/2)}^{c_i^{(0)}(t)} \quad (74)$$

Reemplazando la Eq.(73) en aproximación dipolar considerando solo una emisión $N_i = N$, $N_f = N + 1$, tenemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_f^{(1)}(t) &= \langle \Phi_f | \overbrace{\frac{-e}{m} A_1 \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \widehat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger \cdot \widehat{\vec{p}}}_{H_{\lambda \vec{k}}^+} | \Phi_i \rangle \overbrace{\exp(-\Gamma t/2)}^{c_i^{(0)}(t)} \\ &= \frac{-e}{m} A_1 \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \psi_f (N+1)_{\lambda, \vec{k}} | \widehat{a}_{\lambda \vec{k}}^\dagger \widehat{\vec{p}} | \psi_i N \rangle \\ &\quad \times \exp[i \underbrace{\{\varepsilon_f + (N+1)\omega\}t}_{E_f} - i \underbrace{\{\varepsilon_i + N\omega\}t}_{E_i} - \Gamma t/2] \\ &= \frac{-e}{m} A_{N+1} \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \underbrace{\langle \psi_f(r) | \widehat{\vec{p}} | \psi_i(r) \rangle}_{\langle \widehat{\vec{p}} \rangle_{fi}} \exp(i(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t/\hbar + i\omega t - \Gamma t/2), \quad (75) \end{aligned}$$

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

$$i\hbar C_f = \frac{-e}{m} A_{N+1} \widehat{\varepsilon}_{\lambda \vec{k}} \cdot \langle \widehat{\vec{p}} \rangle_{fi} = \langle 1_{\lambda \vec{k}} \psi_f | H_{\lambda \vec{k}}^+ | 0_{\lambda \vec{k}} \psi_i \rangle \quad (76)$$

$$\frac{d}{dt} c_f^{(1)}(t) = C_f \exp(i(\varepsilon_f + \omega - \varepsilon_i)t/\hbar - \Gamma t/2), \quad (77)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c_f^{(1)}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{t=0}^t dt' \frac{d}{dt'} c_f^{(1)}(t') = \frac{C_f}{\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_f + \omega - \varepsilon_i) + i\frac{\Gamma}{2}} \quad (78)$$

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

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}^+}{df} = |c_f^{(1)}(\infty)|^2 = |C_f|^2 \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + \Gamma^2/4} \quad (79)$$

Ahora reconocemos el típico aspecto Lorentziano,

$$L(\omega) = \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + \Gamma^2/4} = \begin{cases} \omega = \omega_{if} = \varepsilon_i - \varepsilon_f, & L(\omega_{if}) = \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{Maxim.} \\ \omega_{1/2} = \omega_{if} \pm \Gamma/2, & L(\omega_{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{4}{\Gamma^2}, & \text{HWHM} \\ \omega \rightarrow \pm\infty, & L(\omega) \rightarrow \frac{1}{\omega^2}, & \text{limit} \end{cases} \quad (80)$$

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

$$\begin{cases} \text{HWHM}=\underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma/2 = 1/\tau \\ \text{FWHM}=\underline{\text{F}}\underline{\text{u}}\underline{\text{l}}\underline{\text{l}} \underline{\text{W}}\underline{\text{i}}\underline{\text{d}}\underline{\text{t}}\underline{\text{h}} \underline{\text{H}}\underline{\text{a}}\underline{\text{l}}\underline{\text{f}} \underline{\text{M}}\underline{\text{a}}\underline{\text{x}}\underline{\text{i}}\underline{\text{m}}\underline{\text{u}}\underline{\text{m}} = \Gamma = 2/\tau \end{cases} \quad (81)$$

B. Anchos experimentales

Iterando perturbativamente la ecuación (71) nos da una serie para $\Gamma(E)$ dada por

$$\Gamma(E) = \frac{2i}{\hbar} \left[\langle \Phi_i | H_{\lambda k}^+ | \Phi_i \rangle + \sum_l \frac{\langle \Phi_i | H_{\lambda k}^+ | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | H_{\lambda k}^+ | \Phi_i \rangle}{E - E_l + i0^+} + \dots \right] \quad (82)$$

$$= \text{Re} \Gamma(E) + i \text{Im} \Gamma(E), \quad \text{con lo que} \quad (83)$$

$$\exp(i(\varepsilon_f - \varepsilon_i)t/\hbar + i\omega t - \Gamma t/2) = \exp(i(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \text{Im} \Gamma(E))t/\hbar + i\omega t - \text{Re} \Gamma t/2) \quad (84)$$

El término $\text{Re} \Gamma(E)$, como se vio, da el ancho de línea, y el término imaginario, $\text{Im} \Gamma(E)$, da un corrimiento de la posición del decaimiento (es generalmente un valor muy pequeño) y se llama autoenergía.

Los anchos de línea así calculados (también llamados anchos naturales) son muy pequeños. Para tener una idea. Supongamos una típica transición en el hidrógeno $\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_i \sim 10.2 \text{ eV}$ H(2p->1s)

$$\Delta\varepsilon \sim \hbar\omega \sim \hbar 2\pi\nu \quad (85)$$

$$\nu \sim \frac{\Delta\varepsilon}{\hbar 2\pi} \sim \frac{10.2 \times 4.36 \times 10^{-18} / 27.21 \text{ J}}{10^{-34} \text{ J seg } 2\pi} \sim 2 \times 10^{15} \frac{1}{\text{seg}} \quad (86)$$

que debe ser comparado con $\Gamma/2$. que para la misma transición es (ver Tabla)

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{0.16 \times 10^{-8} \text{ seg.}} = 6 \times 10^8 \frac{1}{\text{seg}} \quad (87)$$

En conclusión $\Gamma/\Delta\varepsilon \sim 10^{-7}$ con lo que se puede decir que el pico es muy agudo; no muy diferente de una delta de Dirac. En la gran mayoría de los casos es irrelevante, imperceptible. Para medirlo se requiere -como veremos- que el átomo esté quieto y para ello se recurre al trapping y a un altísimo vacío. Veremos a continuación dos efectos que ensanchan la línea, el collisional broadening y el efecto Doppler.

C. Collisional broadening

La master equation (56) tenía la siguiente expresión

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

donde τ_i^{rad} (antes le llamabamos simplemente τ_i). Tenia en cuenta todas las despoblación del estado inicial i debido a transiciones **radiativas**. Su cálculo se baso en que el sistema en cuestión esté oviamente 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 cuestión es excitado inducido a decaer **colisionalmente**. En forma analoga obtendriamos independientemente del proceso radiativo, el proceso colisional

$$\frac{d}{dt}P_i^{col}(t) = -\frac{1}{\tau_i^{col}}P_i^{col}(t) \quad (88)$$

La despoblación total sera oviamente la suma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P_i(t) &= \frac{d}{dt}[P_i^{rad}(t) + P_i^{col}(t)] = -\left[\frac{1}{\tau_i^{rad}} + \frac{1}{\tau_i^{col}}\right]P_i(t) \\ &= -[\Gamma_i^{rad} + \Gamma_i^{col}]P_i(t) \end{aligned} \quad (89)$$

y eso influirá en el espectro de la radiación emitida con lo que el espectro Lorentziano sera ahora

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

y por lo tanto es mas ancho. El valor de Γ_i^{col} es fuertemente dependiendo de la proximidad de los otros átomos o sistemas por lo cual dependerá de la presión. Razón por la cual a veces se llama *pressure broadening*. Es muy importante en Física del Plasma. Algunas veces se puede determinar la densidad de ciertos lugares de una misma estrella comparando los anchos de línea. Hay también otro efecto de ensanchamiento debido a campos eléctricos intensos. Por efecto Stark hay transiciones adicionales que son proporcionales a $|E|^2$ y son observables en plasmas ionizados y relativamente densos.

D. Doppler Broadening

Como se vio en los cursos elementales el efecto Doppler es un cambio en la frecuencia medida 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 línea espectral. Supongamos tres casos en que la fuente este quieta respecto del observador, se aleje con v o se acerque con v .

$$\begin{cases} v = 0 & \lambda = \lambda_0 = c\tau_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{2\pi c}{\omega_0} & \text{fuente quieta} \\ v < 0 & \lambda = (c - v)\tau_0 = \lambda_0(1 - \frac{v}{c}) = \frac{2\pi c}{\omega} & \text{se acerca} \\ v > 0 & \lambda = (c + v)\tau_0 = \lambda_0(1 + \frac{v}{c}) = \frac{2\pi c}{\omega} & \text{se aleja} \end{cases} \quad (91)$$

Podemos entonces escribir

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda_0(1 \pm \frac{v}{c})} = \frac{\omega_0}{(1 \pm \frac{v}{c})} \simeq \omega_0(1 \mp \frac{v}{c}) + O\left[\left(\frac{v}{c}\right)^2\right] \quad (92)$$

despejando la velocidad de la fuente v

$$v = \mp c \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \quad (93)$$

Supongamos que el átomo (o fuente) emisor este en un gas cuyas velocidades estan descriptas por una distribución de Maxwell Si consideramos la dirección del observador sabemos que

$$\frac{dN}{dv} = N_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{M}{k_B T} v^2\right) \quad (94)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d(\hbar\omega)} &= \frac{dN}{dv} \frac{dv}{d(\hbar\omega)} \\ &= N_1 \exp\left[-\frac{Mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (95)$$

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.(95) 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 Lorentziana, así:

$$G(x) = N \exp[-x^2/\gamma^2] \quad (96)$$

$$G(0) = N$$

$$G(x_{1/2}) = \frac{1}{2}G(0) = \frac{1}{2}N$$

o sea

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

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

$$x_{1/2} = \gamma\sqrt{\ln(2)} = 0.8325 \gamma \quad (97)$$

En nuestro caso $\Gamma^{Dopp} = 2x_{1/2}$, y reemplazando $\gamma^2 = 2kT\omega_0^2/(Mc^2)$ que resulta de comparar Eq.(96) y (95) tenemos

$$\Gamma^{Dopp} = 2x_{1/2} \simeq \frac{2\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M} \ln 2} \quad (98)$$

que es una expresión muy conocida en Astrofísica. Entonces tenemos un ancho similar Lorentziano que resulta ser

$$L''(\omega) \simeq \frac{1}{[\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_f)]^2 + (\Gamma_i^{rad} + \Gamma_i^{col} + \Gamma^{Dopp})^2/4} \quad (99)$$

Hagamos la misma aplicación que hicimos anteriormente en relación a la transición H(2p- >1s). En este caso tenemos

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

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

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

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

lo que resulta

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

Si suponemos que el H(2p) está 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?)

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

Partiendo del término exponencial de la Eq.(23) podemos reescribirla en general así

$$\frac{d W_{i \rightarrow f}^+}{dt} = \frac{2\omega_{if}^2}{mc^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} f_{if}, \quad (100)$$

$$f_{if} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{if} r_{fi}^2, \quad \text{oscilator strength} \quad (101)$$

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

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

$$\begin{aligned} \epsilon_i > \epsilon_f \quad \omega_{if} > 0, & \quad \text{Emisión,} \\ \epsilon_i < \epsilon_f \quad \omega_{if} < 0, & \quad \text{Absorción,} \end{aligned} \quad (102)$$

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

$$f_{in} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{in} r_{ni}^2. \quad (103)$$

Se puede demostrar que

$$\sum_n f_{in} = 1 \quad \text{Regla de Thomas-Reiche-Kuhn.} \quad (104)$$

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