

Interacción Radiación Materia

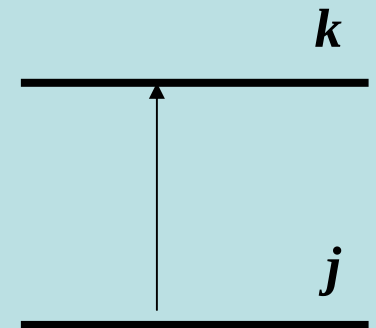
REGLAS DE SELECCIÓN

- Energía está cuantizada, (niveles de energía)
- Espectros contienen menos líneas que lo predicho por la condición de resonancia, $h\nu = \Delta E$.
- $\Rightarrow$ existen transiciones “permitidas”... ¿cuáles son?

Considerar transición entre estados Ψ_j y Ψ_k , ambas soluciones de:

$$H\Psi(q,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t}$$

Luego: $\Psi(q,t) = c_j(t)\Psi_j(q,t) + c_k(t)\Psi_k(q,t)$



Sea $H \gg H'$ = perturbación, interacción del sistema con el campo de radiación.

$$(H + H') c_j(t) \Psi_j(q, t) + c_k(t) \Psi_k(q, t) = i\hbar \frac{\partial (c_j(t) \Psi_j(q, t) + c_k(t) \Psi_k(q, t))}{\partial t}$$

Para obtener:

$$H (c_j(t) \Psi_j(q, t) + c_k(t) \Psi_k(q, t)) = i\hbar \left[\frac{c_j(t) \partial \Psi_j(q, t)}{\partial t} + \frac{c_k(t) \partial \Psi_k(q, t)}{\partial t} \right] \quad (1)$$

$$H' (c_j(t) \Psi_j(q, t) + c_k(t) \Psi_k(q, t)) = i\hbar \left[\frac{\Psi_j(q, t) \partial c_j(t)}{\partial t} + \frac{\Psi_k(q, t) \partial c_k(t)}{\partial t} \right] \quad (2)$$

Multiplicar x $\langle \Psi_k |$,integrar

$$c_j(t) \langle \Psi_k(q, t) | H' | \Psi_j(q, t) \rangle + c_k(t) \langle \Psi_k(q, t) | H' | \Psi_k(q, t) \rangle = i\hbar \left[\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} \right]$$

Inicialmente

→

Al aplicar el campo de radiación

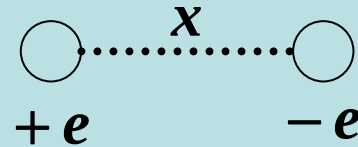
$$c_k(t) = 0$$

$$c_j(t) = 1$$

$$\frac{c_j(t)}{i\hbar} \langle \Psi_k(q, t) | H' | \Psi_j(q, t) \rangle = \left[\frac{\partial c_k(t)}{\partial t} \right]$$

Ejemplo: **Oscilador armónico lineal**

Dipolo eléctrico: $\mu = e x$



Campo eléctrico: $\varepsilon = \varepsilon_0 \left(e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t} \right)$ Interacción: $H' = \vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}$

Luego:
$$\frac{dc_k(t)}{dt} = \frac{\varepsilon_0}{i\hbar} \left(e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t} \right) \langle \Psi_k(q, t) | \mu | \Psi_j(q, t) \rangle$$

Como además:

$$\Psi_k(q, t) = \psi_k(q) e^{-iE_k t / \hbar}, \quad \Psi_j(q, t) = \psi_j(q) e^{-iE_j t / \hbar}$$

$$\Rightarrow \frac{dc_k(t)}{dt} = \frac{\varepsilon_0}{i\hbar} \left(e^{i(E_k - E_j + h\nu)t / \hbar} + e^{i(E_k - E_j - h\nu)t / \hbar} \right) \mu_{kj} \quad (3)$$

donde $\mu_{kj} = \langle \psi_k(q) | \mu | \psi_j(q) \rangle$

Integrar (3) entre $t=0$ y $t=t$

$$c_k(t) = \varepsilon_0 \left(\frac{1 - e^{i(E_k - E_j + h\nu)t/\hbar}}{E_k - E_j + h\nu} + \frac{1 - e^{i(E_k - E_j - h\nu)t/\hbar}}{E_k - E_j - h\nu} \right) \mu_{kj}$$

Con la condición de resonancia

$$c_k(t) \approx \varepsilon_0 \left(\frac{1 - e^{i(E_k - E_j - h\nu)t/\hbar}}{E_k - E_j - h\nu} \right) \mu_{kj}$$

$C_k(t)$ es grande cuando $h\nu = \Delta E$

Probabilidad de encontrar el **estado- k** al tiempo **t** luego de aplicar el campo eléctrico:

$$c_k^* c_k(t) = |c_k^2| = \varepsilon_0^2 \left(\frac{1 - e^{i(E_k - E_j + h\nu)t/\hbar}}{E_k - E_j + h\nu} \right) \left(\frac{1 - e^{-i(E_k - E_j + h\nu)t/\hbar}}{E_k - E_j + h\nu} \right) \mu_{kj}^2$$

$$= 4\varepsilon_0^2 \mu_{kj}^2 \left(\frac{\sin^2 [\pi(E_k - E_j + h\nu)t/\hbar]}{(E_k - E_j + h\nu)^2} \right)$$

Así: $|c_k^2| \approx \varepsilon_0^2 \mu_{kj}^2 f(t)$ requiere $\mu_{kj}^2 \neq 0$

para el **oscilador armónico** $\mu_{kj} = e \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^*(x) x \psi_j^*(x) dx$

Transiciones permitidas: $\begin{cases} \psi_{par} \rightarrow \psi_{impar} \\ \psi_{impar} \rightarrow \psi_{par} \end{cases}$

Coeficientes de Einstein

(emisión y absorción inducida , emisión espontánea)

Probabilidades de transición/segundo

- para absorción y emisión inducida: B_{jk} , B_{kj}
- para emisión espontánea: A_{kj}

Razón de poblaciones de estados k y j : $\frac{N_k}{N_j} = e^{-(E_k - E_j)/kT}$

En estado estacionario:

Velocidad de absorción = Velocidad de emisión

$$N_j B_{jk} \rho(\nu) = N_k B_{kj} \rho(\nu) + N_k A_{kj}$$

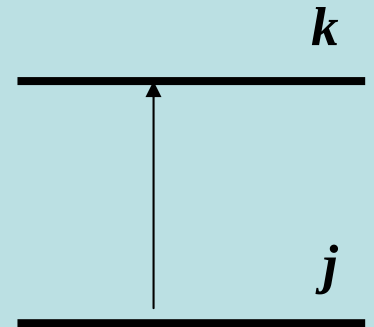
Sea $\rho(\nu)$: Densidad de radiación de frecuencia ν ,
además

$$B_{jk} = B_{kj}$$

Luego:
$$\rho(\nu) = \frac{N_k A_{kj}}{B_{kj} (N_j - N_k)} = \frac{A_{kj}}{B_{kj} (e^{-(E_j - E_k)/kT} - 1)}$$

Ley de radiación de Planck

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} = \frac{A_{kj}}{B_{kj} (e^{-(E_j - E_k)/kT} - 1)}$$



Se obtiene la razón de emisión
espontánea a inducida:

$$\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = \frac{A_{kj}}{B_{kj}}$$

En general, la intensidad de las líneas de absorción dependen de la población del estado inferior

FOTOMETRÍA

Ley de Beer-Lambert $\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc = A$

I_0, I = intensidad de luz incidente y transmitida

b = longitud de la trayectoria (celda)

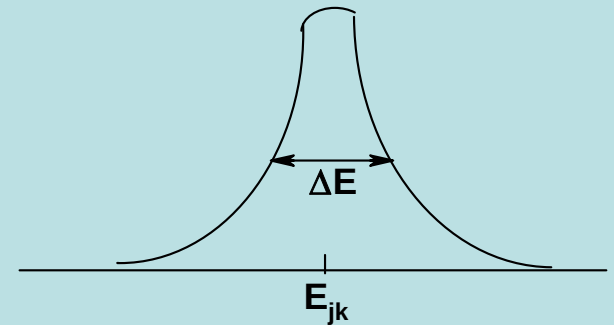
c = concentración molar

ε = coeficiente molar de absorción

ANCHO DE BANDA

1) Incertidumbre de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad \Delta t = \text{vida media del estado excitado}$$



2) Efecto Doppler:

$$\nu' = \nu \left(1 \pm \frac{v}{c} \right) \Rightarrow \frac{\Delta \nu}{\nu} = 2 \frac{v}{c}$$

v = velocidad de la molécula en la dirección del observador