

A origem clássica da força do oscilador

The Classical origin of the oscillator strength

Antonio Carlos Fontes dos Santos*¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Departamento de Física Nuclear Instituto de Física, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Recebido em 17 de Julho de 2019. Aceito em 24 de Agosto de 2019

O conceito de força do oscilador é útil em várias áreas da química e da física, tais como emissão e absorção de radiação, constante dielétrica, índice de refração e colisões inelásticas entre partículas carregadas e átomos e moléculas. Na maioria dos livros didáticos, o conceito de força de oscilador é introduzido de forma *ad hoc*, com pouca ou nenhuma menção à sua origem clássica. Neste artigo, a origem clássica dos vários parâmetros que descrevem a intensidade das transições óticas em átomos e moléculas são revistas, com ênfase ao conceito de força de oscilador, que faz a ligação entre aqueles parâmetros. Alguns conceitos equivocados e armadilhas comuns com relação a essas grandezas são apontados.

Palavras-chave: Força do oscilador, absorção, emissão de radiação.

The concept of oscillator strength is useful in various areas of chemistry and physics, such as radiation emission and absorption, dielectric constant, refractive index, and inelastic collisions between charged particles and atoms and molecules. In most textbooks, the concept of oscillator force is introduced *ad hoc*, with little or no mention to its classical origin. In this article, the classical origin of the various parameters that describe the intensity of the optical transitions in atoms and molecules are reviewed, with emphasis on the concept of oscillator strength, that makes the connection between those parameters. Some misconceptions and common pitfalls regarding these quantities are pointed out.

Keywords: oscillator strength, absorption, emission of radiation

1. Introdução

Várias lacunas fundamentais nos conhecimentos dos estudantes podem impedir a sua compreensão dos conceitos e linhas de raciocínio que procuramos fomentar. Quando discute-se as intensidades das linhas de transição entre os estados fundamental, de energia E_a , e excitado, de energia E_k , de átomos e moléculas, é costume introduzir uma quantidade adimensional f_{ka} , conhecida como a força do oscilador (oscillator strength). A força do oscilador é um das quantidades físicas mais importantes em espectroscopia atômica e molecular. Para um átomo de um elétron, ela é definida como [1,2]:

$$f_{ka} \equiv \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |r_{ka}|^2 \quad (1)$$

Com $\omega_{ka} = \frac{E_k - E_a}{\hbar}$ e m sendo a massa do elétron. Esta definição implica que $f_{ka} > 0$ no caso da absorção de um fóton pelo átomo, onde $E_k > E_a$. Por outro lado, temos $f_{ka} < 0$ para o caso do processo de emissão de um fóton. A força do oscilador (1) obedece a regra de soma, devido 'a Thomas, Reiche e Kuhn [1,2]

$$\sum_k f_{ka} = 1 \quad (2)$$

onde a soma é realizada sobre todos os estados, incluindo os do contínuo. A força do oscilador para um átomo contendo Z elétrons pode ser definida similarmente [1,2]

$$f_{ka} = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} \left| \sum_{i=1}^Z \vec{r}_{ka} \right|^2 \quad (3)$$

A regra de soma de Thomas-Reich-Kuhn torna-se

$$\sum_k f_{ka} = Z \quad (4)$$

No caso de um processo ressonante, a seção de choque de fotoabsorção, σ_{abs} , entre o estado inicial ligado $|a\rangle$ e o estado final também ligado $|k\rangle$, com a absorção de um fóton de energia $\hbar\omega_{ka} = E_k - E_a$, é dada por [1,2]

$$\sigma_{abs} = \left(\frac{\pi e^2}{mc^2 \epsilon_0} \right) \left[\frac{\gamma_{ka}/2\pi}{(\omega - \omega_{ka})^2 + (\gamma_{ka}/2)^2} \right] \quad (5)$$

Onde $\gamma_{ka}/2$ é a largura em frequência associada com a transição.

Sob a luz do que os pesquisadores da área de ensino têm aprendido sobre o desenvolvimento cognitivo e a formação de conceitos, é de esperar que nenhuma aprendizagem e compreensão de tais assuntos seja efetivamente

*Endereço de correspondência: toni@if.ufrj.br

realizada, a não ser pelo cultivo da memorização de fórmulas e resolução numérica de problemas artificiais. Uma alternativa é definir uma “linha de história” [3], identificando os conceitos fundamentais a partir da versão clássica. O presente artigo apresenta uma discussão unificada da origem clássica dos parâmetros que são de grande serventia para alunos e professores no estudo da interação da radiação com a matéria. Esperamos assim contribuir para a alfabetização científica, ou seja, o reconhecimento de que os conceitos científicos são criados pela imaginação e inteligência humanas e que não são necessariamente tangíveis. Reconhecer que os conceitos científicos envolvem inicialmente idéias e nomes, e que a compreensão não reside nos termos técnicos por si só.

2. Espalhamento por um dipolo elétrico oscilante clássico

Nesta seção, vamos discutir a interação de um oscilador clássico com a radiação eletromagnética, mostrando como as linhas espectrais surgem. Numa abordagem rigorosa, teríamos que expressar o campo eletromagnético em termos de seus fótons. Cada fóton com frequência angular ω do campo transporta uma energia $\hbar\omega$. No entanto, sob certas circunstâncias, o número de fótons pode ser tratado como uma variável contínua e o campo ser descrito classicamente usando as equações de Maxwell.

Considere uma onda eletromagnética plana e monocromática, de intensidade (irradiância) (em Watts por m^2 no SI) $I = \langle |\vec{S}| \rangle = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_o^2 = \rho c = \frac{\hbar \omega N c}{V}$ [1]. Como exemplo, uma fonte monocromática com 1 W de potência irradia 5×10^{25} fótons por segundo num comprimento de onda de 10 m (ondas de rádio), ou 5×10^{14} fótons por segundo num comprimento de onda de 1 Å (raios X moles).

No caso de radiação não monocromática, a densidade média de energia, ρ (em Joules/ m^3 no SI) e a intensidade da radiação, I , compostas de uma faixa de frequências podem ser expressas como:

$$I = \int_0^{\infty} I(\omega') d\omega' \quad (6)$$

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho(\omega') d\omega'$$

Muita confusão ocorre por falta de clareza nas definições de $\rho(\omega)$ e ρ e o leitor descuidado por se perder quando compara diferentes autores que muitas vezes não deixam explícito que grandeza está sendo utilizada. As grandezas $\rho(\omega)$ e $I(\omega)$ têm dimensões de densidade de energia por unidade de frequência angular e intensidade por unidade de frequência angular, respectivamente. Já as grandezas ρ e I , possuem dimensões de densidade volumar de energia e intensidade, respectivamente. No caso de onda monocromática, $I(\omega) = I \delta(\omega' - \omega)$ e $\rho(\omega) = \rho \delta(\omega' - \omega)$, onde $\delta(\omega' - \omega)$ é a função delta de Dirac. A mensagem importante aqui é que ao utilizarmos as fórmulas para as diversas grandezas envolvidas, devemos

explicitar cuidadosamente que medida da intensidade da radiação está sendo utilizada. Em livros distintos, a palavra “intensidade” pode ser usada de modo a significar grandezas físicas distintas.

Supomos que o número de onda da radiação incidente, $k=2\pi/\lambda$, seja tal que $kx_o \ll 1$, onde x_o é o deslocamento espacial do elétron (da ordem de 1Å) possa ser ignorado no contexto da variação espacial do campo elétrico. Supomos ainda que o elétron não possua velocidade relativística ($v \ll c$) de modo que possamos ignorar a componente magnética da Força de Lorentz $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$, onde $q = -e$ é a carga do elétron. Suponha ainda que o elétron esteja ligado ao átomo por uma força elástica com constante elástica k , $\vec{F}_{el} = -k\vec{x}$. Suponha também que o elétron possa perder energia por uma força “viscosa” proporcional à sua velocidade, $-\dot{b}\vec{x}$. A conservação de energia sugere que uma carga pontual perde energia sob influência de uma força de reação de radiação, $-\frac{\mu_o e^2}{6\pi c} \ddot{\vec{x}}$ [5]. Pela segunda lei de Newton:

$$m\ddot{\vec{x}} = -k\vec{x} - b\dot{\vec{x}} - \frac{\mu_o e^2}{6\pi c} \ddot{\vec{x}} - e\vec{E}(t) \quad (7)$$

Suponha que a onda incidente possa ser representada por uma onda plana de frequência ω :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_o e^{-i\omega t} \quad (8)$$

Sem perdas de generalidade, supomos que E_o é real. Fazendo $\omega_o^2 = k/m$, $b = \gamma/m$, e $\tau_o = \mu_o e^2 / 6\pi m c = 6 \times 10^{-24}$ s (o tempo de vida de um oscilador simples) [4].

$$\ddot{\vec{x}} + \omega_o^2 \vec{x} + \gamma \dot{\vec{x}} + m\tau_o \ddot{\vec{x}} = \frac{e\vec{E}_o}{m} e^{-i\omega t} \quad (9)$$

Estamos inicialmente interessados no caso estacionário. A solução particular é:

$$\vec{x} = \vec{x}_o e^{-i\omega t} \quad (10)$$

Substituindo (10) em (9), obtemos:

$$\vec{x}(t) = \left(\frac{e\vec{E}_o}{m} \right) \frac{e^{-i\omega t}}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)} \quad (11)$$

E a aceleração

$$\ddot{\vec{x}}(t) = -\omega^2 \left(\frac{e\vec{E}_o}{m} \right) \frac{e^{-i\omega t}}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)}$$

$$= -\omega^2 \vec{x}(t) \quad (12)$$

O denominador complexo implica que, na presença de amortecimento da radiação ($\gamma \neq 0$ e $\tau_o \neq 0$), a resposta $x(t)$ é ligeiramente fora de fase em relação ao campo elétrico incidente, por um ângulo $\varphi = \arctg \left[\frac{\gamma\omega + m\tau_o\omega^3}{(\omega_o^2 - \omega^2)} \right]$, que é muito pequeno quando $\omega \ll \omega_o$ e aumenta para π quando $\omega \gg \omega_o$. O dipolo oscilante irradia com a mesma frequência da onda incidente. O campo elétrico devido à

oscilação do elétron é [5] $E_{out} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \ddot{x} \sin\theta = \frac{A(\theta, \omega, t)}{r}$, onde θ é o ângulo entre a direção de emissão e o campo elétrico incidente (eixo do dipolo). A amplitude do campo elétrico no plano equatorial ($\theta = \pi/2$) é (vide equação 12):

$$A\left(\theta = \frac{\pi}{2}, \omega\right) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \ddot{x} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \frac{\omega^2 E_o}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)} \quad (13)$$

O fator de espalhamento do dipolo é definido como a razão entre amplitude da onda espalhada e a amplitude da onda espalhada por um elétron livre, A_{Th} , sob as mesmas condições. Neste caso, a amplitude de Thomson (A_{Th}) é obtida fazendo $\omega_o = 0$, $\gamma = 0$ e $\tau_o = 0$ em (13):

$$A_{Th} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} E_o \quad (14)$$

O fator de espalhamento dipolar é definido como:

$$f = \frac{A\left(\theta = \frac{\pi}{2}, \omega\right)}{A_{Th}} = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_o^2) + i(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)} \quad (15)$$

O fator de espalhamento atômico é a superposição dos fatores de espalhamento de cada elétron, considerando o átomo como uma distribuição de dipolos elétricos. Vamos considerar as partes real f' e imaginária f'' do fator de espalhamento f , $f = f' + i f''$, onde

$$f'(\omega) = \frac{\omega^2 (\omega^2 - \omega_o^2)}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)^2} \quad (16)$$

e

$$f''(\omega) = \frac{(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)\omega}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)^2} \quad (17)$$

2.1. Seções de choque de espalhamento

A potência irradiada pelo dipolo é dada pela fórmula de Larmor [5]

$$P_{irradiada} = -\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = \frac{\mu_o e^2 \langle \ddot{x} \rangle^2}{6\pi c} \quad (18)$$

Substituindo (12) em (18), temos:

$$P_{irradiada} = \frac{\mu_o e^2 \omega^4 \langle \ddot{x} \rangle^2}{6\pi c} = \frac{\mu_o e^2}{6\pi c} \left(\frac{e \vec{E}_o}{m} \right)^2 \frac{\omega^4}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)^2} \quad (19)$$

Definimos a seção de choque de espalhamento como a razão entre a potência irradiada (energia por unidade de tempo) e a intensidade incidente (energia por unidade de tempo e por unidade de área):

$$\sigma_e \equiv \frac{P_{irradiada}}{\langle \vec{S}_{incidente} \rangle} \quad (20)$$

Assim,

$$\sigma_e = \left(\frac{8\pi r_e^2}{3} \right) \left[\frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)^2} \right] \quad (21)$$

onde $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} = 2,818 \times 10^{-15}$ m é o raio clássico do elétron. Consideremos alguns casos limites:

1. Espalhamento Rayleigh. Considerando $\tau_o \cong 0$, $\gamma \ll \omega$ e $\omega \ll \omega_o$, a equação (21) se reduz a:

$$\sigma_{Rayleigh} = \left(\frac{8\pi r_e^2}{3} \right) \left[\frac{\omega^4}{\omega_o^4} \right] \quad (22)$$

A dependência da seção de choque com a quarta potência da frequência é responsável pelo azul do céu e a coloração dos olhos azuis.

- ii) Espalhamento Thomson: Fazendo $\gamma = 0$, $\tau_o = 0$ e $\omega_o = 0$ (elétron livre), a Eq. (21) fica:

$$\sigma_{Th} = \left(\frac{8\pi r_e^2}{3} \right) \quad (23)$$

Note que a seção de choque de espalhamento Thomson é independente da frequência da radiação incidente.

- iii) Espalhamento ressonante ($\omega \cong \omega_o$). Neste caso, $(\omega^2 - \omega_o^2) = (\omega - \omega_o)(\omega + \omega_o) \cong 2\omega_o(\omega - \omega_o)$. Neste caso, para $\tau_o \cong 0$, a equação (21) fica:

$$\sigma_{res} = \sigma_{Th} \left[\frac{\left(\frac{\omega_o}{2}\right)^2}{(\omega - \omega_o)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \right] \quad (24)$$

$$\sigma_{res} = \frac{\pi e^2}{m c^2 \epsilon_o} \left[\frac{\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)}{(\omega - \omega_o)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \right] = \frac{\pi e^2}{m c^2 \epsilon_o} L(\omega)$$

Onde $\nu = \omega/2\pi$ e $\nu_o = \omega_o/2\pi$, $\gamma \equiv \frac{e^2 \omega_o^2}{6\epsilon_o m c^2}$ (vide apêndice) e

$$L(\omega) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma/2}{(\omega^2 - \omega_o^2) + (\gamma/2)^2} \right] \quad (25)$$

é o perfil Lorentziano.

A expressão acima é a familiar Lorentziana. Como a integral deste perfil é unitária, introduzimos o parâmetro:

$$\frac{df}{d\omega} = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)}{(\omega_o^2 - \omega^2) + \frac{\gamma^2}{4}}, \text{ conhecido como densidade de força}$$

de oscilador, com a seguinte propriedade: $\int_0^\infty \frac{df}{d\omega} d\omega = 1$.

Assim, a seção de choque fica:

$$\sigma_{res} = \frac{\pi e^2}{m c^2 \epsilon_o} \frac{df}{d\omega} \quad (26)$$

Ou, fazendo $\varepsilon = \hbar\omega$

$$\sigma_{res} = \frac{\pi e^2 \hbar}{m c^2 \epsilon_o} \frac{df}{d\varepsilon} \quad (27)$$

A frequência natural destes estados muda continuamente de modo que é útil definir a densidade de força de oscilador $\frac{df}{d\omega}$, em termos das frequências naturais ou $\frac{df}{d\varepsilon}$,

em termos das energias dos estados. O número de osciladores com frequências (energia) entre ω (ou ε) e $\omega + d\omega$, ($\varepsilon + d\varepsilon$) é $\frac{df}{d\omega}$ (ou $\frac{df}{d\varepsilon}$). Para $\omega < \omega_{oi}$, onde ω_{oi} é a frequência associada com a i-ésima borda de absorção, a força do oscilador é nula. A força do oscilador devido à todo os N elétrons é

$$f_N = \int_{\omega_o}^{\infty} \left(\frac{df}{d\omega} \right)_N d\omega \tag{28}$$

$$= \int_{\varepsilon}^{\infty} \left(\frac{df}{d\varepsilon} \right)_N d\varepsilon$$

Ou seja, f_N é a probabilidade de transição dos N elétrons para todos os estados permitidos.

O fator $\gamma/2$ em (25) é a largura em frequência, $\delta\omega = 2\pi\delta\nu$, associada com a transição. Uma largura finita surge porque a transição leva um tempo $\Delta t \sim \gamma^{-1}$ para ser completada. Pelo “princípio da incerteza”, $\Delta E \Delta t \sim \hbar/2$, onde $\Delta E = \hbar\delta\nu$. Então $\delta\omega \sim \gamma/2$. Assim, comparando com a sua versão clássica, interpretamos f_{ka} como o número efetivo de osciladores. O alargamento $\delta\nu$ deve-se aos alargamentos em energia dos níveis envolvidos na transição (vide Fig. 1):

$$\delta\nu = \frac{\sqrt{\Delta E_a^2 + \Delta E_k^2}}{h} \tag{29}$$

Vale aqui um comentário sobre uma das armadilhas na interpretação na versão de Landau do “princípio da incerteza energia-tempo” de Heisenberg, $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$. ΔE , a “incerteza” na energia E representa na verdade o desvio padrão, σ_E , nos resultados das medidas num conjunto de sistemas igualmente preparados, ou seja, um *ensemble*. Mais precisamente, $\Delta E = \sigma_E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$. A “incerteza” Δt representa o tempo necessário para o elétron realizar uma transição que envolve uma mudança de um desvio padrão ΔE no valor esperado da energia E , sob a influência de uma perturbação. No contexto da teoria da relatividade especial, o princípio da incerteza $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ poderia ser interpretado como uma consequência da versão posição-momento $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$, onde a posição e o momento são operadores. No entanto, estamos no contexto não-relativístico da mecânica quântica, ou seja, embora a energia E represente o valor esperado do operador Hamiltoniano, não existe, dentro do formalismo não relativístico, um operador tempo. Em

outras palavras, a posição, o momento e a energia são variáveis dinâmicas, ou seja, quantidades mensuráveis do sistema a qualquer instante de tempo. Mas o tempo não é uma variável dinâmica, mas sim uma variável independente sobre a qual as variáveis dinâmicas são funções. Em particular, na relação $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, o tempo não é um desvio padrão de uma coleção de medidas de tempo, mas sim o tempo necessário para que o sistema mude de estado substancialmente. Δt depende inteiramente de qual variável estamos olhando – a energia no presente caso.

Dito isto, de acordo com a versão análoga do “princípio de incerteza de Heisenberg” $\Delta E \tau \approx \hbar$, em espectroscopia é comum identificar τ como o tempo de vida médio de um estado excitado como a sua largura em energia. De fato, τ , ao contrário da versão convencional deveria ser escrito como $\tau = \sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}$, onde t é o tempo de vida do sistema e $\langle t \rangle$ significa uma média de um ensemble de sistemas idênticos.

2.2. Índice de refração

Consideremos agora, um meio contendo N osciladores dipolares. O momento de dipolo de um oscilador elétrico individual é a parte real de

$$\vec{p}(t) = q\vec{x}(t) = - \left(\frac{e^2 \vec{E}_o}{m} \right) \frac{e^{-i\omega t}}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)} \tag{30}$$

A polarizabilidade é definida como $\vec{p} = \alpha \vec{E}$

$$\alpha(\omega) = \frac{p}{E} = - \left(\frac{e^2}{m} \right) \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_o\omega^3)} \tag{31}$$

No caso geral, os elétrons ligados a uma molécula em orbitais distintos possuem frequências naturais e coeficientes de amortecimento diferentes. Suponhamos, como anteriormente, que haja f_i elétrons com frequência ω_{oi} , amortecimento γ_i e por molécula. Se o meio possui N moléculas por unidade de volume, a polarização $\vec{P} = \sum \vec{p} = N\vec{p}$, é

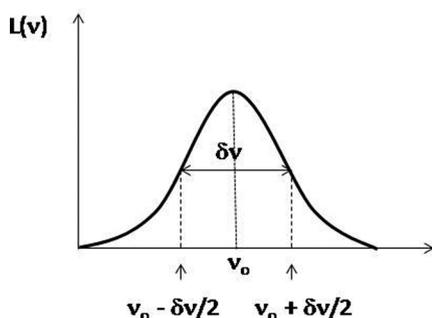
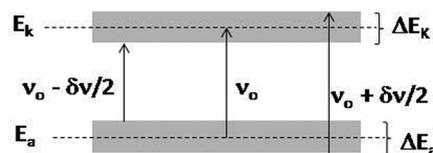


Figura 1: Perfil Lorentziano, equação (25), de uma transição ressonante.



dada pela parte real de

$$\vec{P} = - \left(\frac{e^2 N}{m} \right) \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)} \vec{E} \tag{32}$$

A equação (32) considera um átomo contendo um número f_i ($i=1, \dots$) de dipolos oscilantes com frequências naturais ω_{oi} . Os números f_i de dipolos oscilantes existentes no átomo é conhecido como força do oscilador ótico (optical oscillator strength), ou simplesmente força do oscilador. No tratamento quântico os análogos das forças do oscilador clássico são as magnitudes f_{ka} que são proporcionais às probabilidades de um elétron passar de um estado inicial à para o estado final k . Para um átomo de um elétron, temos a equação (2), que é conhecida como a regra de soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK). Esta regra, estendida à um átomo de vários elétrons leva à equação (4).

A susceptibilidade elétrica, χ_e , é por definição a constante de proporcionalidade entre o vetor polarização e o campo elétrico, mais precisamente, $\vec{P} = \epsilon_o \chi_e \vec{E}$. Devido à diferença de fase, o vetor polarização não é exatamente proporcional ao campo elétrico, mas o vetor polarização complexo é proporcional ao campo elétrico complexo. Assim,

$$\chi_e = \left(\frac{e^2 N}{m\epsilon_o} \right) \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)} \tag{33}$$

A seguir, obtemos a permissividade elétrica complexa $\epsilon = \epsilon_o (1 + \chi_e)$:

$$\epsilon = \epsilon_o + \left(\frac{e^2 N}{m} \right) \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)} \tag{34}$$

O índice de refração do meio é definido como $n \equiv \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_o\mu_o}}$. Para a maioria dos materiais $\mu \cong \mu_o$, de modo que $n \cong \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_o}}$. Considerando que o segundo termo do lado direito da equação (34) é muito pequeno em comparação com ϵ_o , usando a aproximação $\sqrt{1+y} \approx 1/2 y$, o índice de refração complexo fica:

$$n \cong 1 + \frac{\chi_e}{2} = 1 + \left(\frac{e^2 N}{2m\epsilon_o} \right) \times \sum_i \frac{f_i}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)} \tag{35}$$

Podemos reescrever o índice de refração como

$$n(\omega) = 1 - \delta(\omega) - i\beta(\omega) \tag{36}$$

Onde

$$1 - \delta(\omega) = n_R(\omega) = 1 - \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f'(\omega) \tag{37}$$

É a parte real no índice de refração e

$$-\beta(\omega) = n_I(\omega) = -\frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f''(\omega) \tag{38}$$

É a parte imaginária de $n(\omega)$. As grandezas $f'(\omega)$ e $f''(\omega)$ são, respectivamente, as partes real e imaginária do fator de espalhamento, representadas pelas equações (16) e (17). O fator de espalhamento dipolar é generalizado como:

$$f = \frac{A}{A_{Th}} = \sum_i f_i \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_{oi}^2) + i(\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)} \tag{39}$$

O fator de espalhamento atômico é a superposição dos fatores de espalhamento de cada elétron, considerando o átomo como uma distribuição de dipolos elétricos. Vamos considerar as partes real f' e imaginária f'' do fator de espalhamento f , $f = f' + if''$, onde

$$f'(\omega) = \sum_i f_i \frac{\omega^2 (\omega^2 - \omega_{oi}^2)}{(\omega^2 - \omega_{oi}^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)^2} \tag{40}$$

e

$$f''(\omega) = \sum_i f_i \frac{\omega^2 (\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)}{(\omega^2 - \omega_{oi}^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)^2} \tag{41}$$

Supondo que γ é muito pequeno e que $\omega \neq \omega_o$, obtemos para $N=1$

$$f'(\omega) = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_o^2)} \text{ e } f''=0 \tag{42}$$

O fato de que o índice de refração ser complexo é particularmente interessante quando a frequência ω se aproxima da frequência ω_o , indicando que o meio é absorvedor. De fato, tomando a origem das fases numa origem arbitrária, a fase da onda espalhada após a onde ter viajado uma distância r , é (lembrando que $k = \omega n/c$)

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_o e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_o e^{-\omega t} e^{-i\frac{\omega}{c}nr} \\ &= \vec{E}_o e^{-\omega t} e^{-i\frac{\omega}{c}r(n_R + in_I)} = \vec{E}_o e^{-\omega t} e^{-i\frac{\omega n_R}{c}r} e^{-\frac{\omega}{c}n_I r} \end{aligned}$$

Onde

$$e^{-\frac{\omega}{c}n_I r} = e^{-\mu r}$$

Onde μ é coeficiente de absorção linear. Assim,

$$\begin{aligned} \mu(\omega) &= \frac{\omega n_I}{c} = \left(\frac{\omega}{c} \right) \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} \\ &\times \sum_i f_i \frac{\omega^2 (\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)}{(\omega^2 - \omega_{oi}^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)^2} \end{aligned}$$

Nos livros didáticos é costume definir o coeficiente de absorção linear como [3]:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \tag{42}$$

Onde $I(\omega)$ é a intensidade do feixe de luz incidente para uma frequência ω . O coeficiente linear de absorção está relacionado com a seção de choque de absorção pela relação

$$\mu = N\sigma_{abs} \tag{43}$$

Onde N é o número de elétrons por unidade de volume presentes no meio. A seção de choque então fica:

$$\sigma_{abs} = \frac{\mu}{N} = \left(\frac{\omega}{c}\right) \frac{2\pi e^2}{m} \times \sum_i f_i \frac{(\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)}{(\omega^2 - \omega_{oi}^2)^2 + (\gamma\omega + m\tau_{oi}\omega^3)^2} \quad (44)$$

Num processo ressonante $\omega \cong \omega_o$, temos $(\omega^2 - \omega_{oi}^2) = (\omega - \omega_{oi})(\omega + \omega_{oi}) \cong 2\omega(\omega^2 - \omega_{oi}^2)$. Assim,

$$\sigma_{abs}(\omega \approx \omega_o) = \frac{2\pi e^2}{mc} \sum_i f_i \frac{(\gamma + m\tau_{oi}\omega^2)}{(\omega - \omega_{oi})^2 + \frac{(\gamma + m\tau_{oi}\omega^2)^2}{4}} \quad (45)$$

Usando que $E_i = \hbar\omega_i$ e $\frac{\Gamma_i}{2} = \hbar(\gamma + m\omega^2\tau_{oi})$

$$\sigma_{abs} \cong \frac{2\pi e^2 \hbar}{mc} \sum_i f_i \frac{\frac{\Gamma_i}{2}}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (46)$$

Onde $L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Gamma_i}{2}}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2}$ é o perfil Lorentziano. No caso de uma transição espectral específica:

$$\sigma_i \cong \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} \frac{f_i}{\pi} \frac{\frac{\Gamma_i}{2}}{(E - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (47)$$

Para uma discussão detalhada sobre as diferentes definições para os coeficientes de Einstein e os valores de para a força do oscilador, o leitor deve ler [5].

3. Conclusões

Neste artigo, a origem clássica do conceito de força de oscilador, parâmetro importante na descrição de vários fenômenos químicos e físicos tais como emissão e absorção de radiação, constante dielétrica, índice de refração e colisões inelásticas entre partículas carregadas e átomos e moléculas. O reconhecimento de que conceitos científicos são criados pela imaginação e inteligência humanas, identificando suas origens e a sua compreensão qualitativa, fazem parte da bagagem de um indivíduo que atingiu certo grau de alfabetização científica.

4. Material Suplementar

O seguinte material suplementar está disponível online:
Apêndice - Determinação de γ

Referências

- [1] B.H. Bransden e C.J. Joachain, *Physics of atoms and molecules* (Person Education, Essex, 2003).
- [2] G.C. Schatz e M.A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Dover Publications, Mineola, 2002).
- [3] A.B. Arons, *Teaching Introductory Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1996).
- [4] D.J. Griffiths, *Eletrodinâmica* (Person, São Paulo, 2011).
- [5] R.C. Hilborn, Am. J. Phys. **50**, 982 (1982).