

Propriedades Ópticas de Materiais

Prof. Humberto

3. Transições Interbandas

Os temas apresentados a seguir são preparatórios para o estudo do capítulo 3.

3.i Espectro de Energias de um Sistema Quântico¹

Alguns sistemas quânticos importantes, tais como átomos, e outros sistemas nos quais os elétrons estão confinados (moléculas, partículas manométricas, hetero-estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade) apresentam níveis eletrônicos quantizados (discretos).

Para entender a existência de espectro discreto de energias em um sistema quântico, vamos fazer um brevíssimo resumo da mecânica quântica.

O comportamento dinâmico das partículas de pequena massa é descrito pela Eq. de Schrödinger dependente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

A função de onda $\Psi(x, t)$ pode ser escrita como o produto de uma parte espacial e uma parte temporal:

$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-i\omega t}$ - função de onda (solução da Eq. de Schrödinger)

$\psi(x)$ - função de onda espacial (independente do tempo)

$e^{-i\omega t}$ - dependência temporal (harmônica)

O módulo ao quadrado da função de onda descreve a probabilidade de encontrar a partícula em torno da posição x :

$$|\Psi(x)|^2 = \wp(x)$$

A parte temporal está associada com a energia total do sistema:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \psi(x)i\hbar \frac{\partial e^{-i\omega t}}{\partial t} = \psi(x)i\hbar e^{-i\omega t}(-i\omega) = \hbar\omega\psi(x)e^{-i\omega t} = \hbar\omega\Psi(x, t)$$

$$\hbar\omega = E \text{ (energia total do sistema)}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = E\Psi(x, t)$$

Portanto, a solução da parte temporal é sempre dada por:

¹ Essa parte foi feita a partir de anotações pessoais do professor (não está no Fox).

$$e^{-i\omega t} = e^{-i(E/\hbar)t}$$

Podemos agora focar na parte espacial:

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right]}_{\mathcal{H}} \psi(x) = E\psi(x)$$

$$\mathcal{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

\mathcal{H} - operador hamiltoniano (energia total do sistema)

$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ - operador energia cinética

$i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ - operador momento linear

$V(x)$ - operador energia potencial

Veja que os autovalores do operador hamiltoniano correspondem aos valores possíveis de energia total da partícula ou do sistema, enquanto os autovetores são as funções de onda. Um ponto fundamental para nosso entendimento desse capítulo é que quando $V(x)$ assume valores negativos em um intervalo x , os valores de E não podem ser quaisquer, correspondem a um conjunto discreto de valores: as auto-energias do sistema:

$$\mathcal{H}\psi_1(x) = E_1\psi_1(x)$$

$$\mathcal{H}\psi_2(x) = E_2\psi_2(x)$$

....

$$\mathcal{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

E_1, E_2, \dots, E_n é o espectro discreto de energias do sistema.

Estudaremos nesse capítulo as transições do sistema (ou de elétrons de um sistema) entre essas auto-energias, ocasionadas pela interação do sistema com ondas eletromagnéticas ou fótons.

Exemplos de sistemas com espectro de energias discreto: átomo, poço quadrado, oscilador harmônico (esquemas de energia /funções de onda no quadro).

3.ii Regras de Transição Quânticas (Apêndice B – Fox)

B1. Coeficientes de Einstein²

Quando um elétron que ocupa um determinado nível de energia dentro de um espectro discreto sofre a ação de um fóton ou de uma onda eletromagnética, esse elétron pode sofrer uma transição e mudar sua energia para outro nível.

O que governa as transições dos elétrons entre os estados de energia?

Qual é a probabilidade de que o elétron sofra transição para outro nível de energia?

Considere um sistema simples contendo apenas dois níveis, o nível E_2 com energia mais alta e o nível E_1 com energia mais baixa. Vamos analisar as transições possíveis e taxas nas quais ocorrem (Fig. B1).

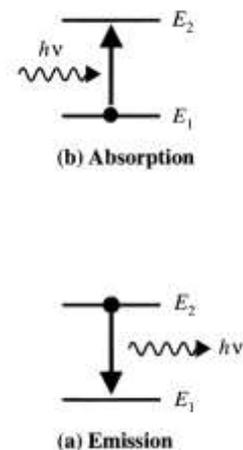


Fig. B1. Transições ópticas entre estados. (a) Emissão. (b) Absorção.

Emissão Espontânea

A transição $2 \Rightarrow 1$ é denominada emissão, enquanto a transição do estado mais baixo para o mais alto ($1 \Rightarrow 2$) é denominada absorção. A física estatística nos diz que a baixa temperatura os sistemas tendem “naturalmente” a ocupar energias mais baixas. Em baixa temperatura a emissão $2 \Rightarrow 1$ é chamada de emissão espontânea. Ao decair energeticamente o sistema libera um fóton, cuja energia é igual à diferença entre as energias dos estados 1 e 2:

$$\underbrace{h\nu}_{\substack{\text{energia} \\ \text{do} \\ \text{fóton}}} = \overbrace{E_2 - E_1}^{\text{diferença de energias}}$$

² Adaptado de M. Fox, apêndice B.

Cada átomo (ou sistema quântico) possui níveis de energia característicos, e portanto possui também espectro de emissão característico. Esses espectros de emissão constituem-se em uma espécie de “impressão digital” dos sistemas quânticos, por isso torna-se importante para conhecer as características do sistema. No caso de átomos, os espectros são importantes para identificar os elementos químicos presentes em uma substância (espectroscopia atômica).

A taxa de emissão espontânea é governada pelos coeficientes A de Einstein:

A_{ji} - Probabilidade de que um elétron no nível j decaia para o nível i , emitindo um fóton.

A taxa de emissão de fótons é proporcional ao número de átomos no estado excitado (N_2) e ao coeficiente A_{ji} da transição:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -A_{21}N_2(t)$$

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-A_{21}t} = N_2(0)e^{-t/\tau}$$

$\tau = 1/A_{21}$ – tempo radiativo natural do est. excitado ($\sim 1 \times 10^{-9} \text{ s} \leq \tau \leq 1 \times 10^{-2} \text{ s}$).

As regras de seleção quânticas que veremos adiante determinam se cada transição é rápida ou lenta.

Absorção

Na absorção, o elétron (ou o átomo) é promovido a um estado excitado por um fóton com a energia necessária (Fig.B1(b)). A absorção entre os estados 1 e 2 é governada pelos coeficientes B_{12} de Einstein. O processo de transição para o nível mais alto necessita estímulo por parte do campo do fóton incidente. A taxa de transição é dada por:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -B_{12}N_1(t)u(\nu)$$

$N_1(t)$ – número de átomos no nível 1 no tempo t .

B_{12} – coeficiente de Einstein da absorção

$u(\nu)$ – densidade energética espectral da onda eletromagnética na frequência ν .

O último termo da equação [$u(\nu)$] indica explicitamente que apenas a parte do espectro que tem frequência ν , onde

$$h\nu = E_2 - E_1$$

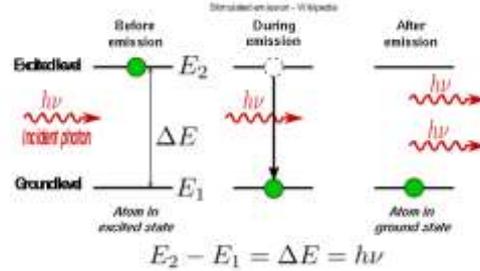
pode produzir as transições que resultam em absorção.

Emissão estimulada (Einstein)

O campo de um fóton incidente pode estimular uma transição para baixa energia tanto quanto as absorções para altas energias. A taxa de emissão estimulada é governada pelo coeficiente B_{21} de Einstein.

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -B_{21}N_2(t)u(\nu)$$

B_{21} – taxa de emissão estimulada.



A emissão estimulada é um efeito

quântico coerente (mantem constante a relação de fase do fóton incidente com os fótons emitidos).

Existe alguma relação entre os coeficientes de Einstein da emissão natural, absorção e emissão estimulada ?

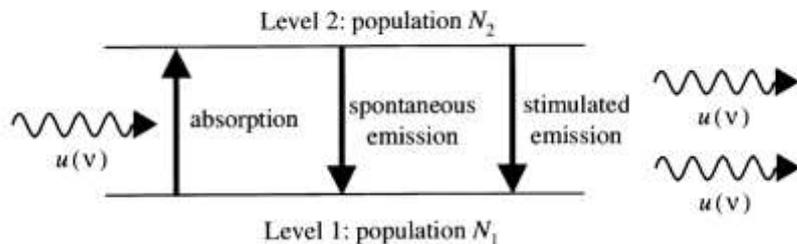
R: Sim, sabendo um deles é possível deduzir os outros.

*** (dedução)

Vejamos o caminho seguido por Einstein para mostrar a relação entre os coeficientes:

Consideramos um átomo isolado em equilíbrio com um reservatório térmico mantido a temperatura T .

No equilíbrio o número de fótons absorvidos tem que ser igual ao número de elétrons que decaem, para manter os mesmos valores de N_1 e N_2 :



$$\underbrace{B_{12}N_1(t)u(\nu)}_{\text{taxa de absorção}} = \underbrace{A_{21}N_2}_{\text{taxa de emissão espontânea}} + \underbrace{B_{21}N_2(t)u(\nu)}_{\text{taxa de emissão estimulada}} \quad (B.7)$$

Equilíbrio \Rightarrow a distribuição dos átomos entre os vários níveis de energia é governada pelas leis da física térmica.

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/k_B T} \quad (B.8)$$

g_1, g_2 – degenerescência (multiplicidade) dos níveis 1 e 2 respectivamente.

k_B – constante de Boltzmann

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (\text{B.9})$$

fórmula de Planck da radiação de corpo negro

A consistência entre as eqs. B.7, B.8 e B.9 impõe que:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad (\text{B.10})$$

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad (\text{B.11})$$

Verifica-se, portanto, de B.10 que as probabilidades de absorção e emissão estimulada são os mesmos, exceto pelos fatores de degenerescência. *Transições que têm alta probabilidade de absorção também terão alta probabilidade de emissão.*

A eq. B.11, mostra que a emissão estimulada é importante para dar consistência ao conjunto de processos de absorção-emissão.

Tais relações, deduzidas para átomo em equilíbrio térmico, valem também para as outras situações.

*** (fim da dedução)

Amplificação óptica de um meio laser:

Taxa de emissão estimulada > taxa de absorção.

Essa é uma importante aplicação das ideias desenvolvidas por Einstein. Na emissão estimulada há situações nas quais a intensidade da luz pode crescer enquanto se propaga no material. Ocorre uma amplificação do sinal óptico. Nessas condições:

$$\begin{aligned} \overbrace{B_{21} N_2(t) u(\nu)}^{\text{taxa de emissão estimulada}} &> \overbrace{B_{12} N_1(t) u(\nu)}^{\text{taxa de absorção}} \\ \frac{g_1}{g_2} B_{12} N_2(t) u(\nu) &> B_{12} N_1(t) u(\nu) \\ \frac{g_1}{g_2} N_2(t) &> N_1(t) \\ N_2(t) &> \frac{g_2}{g_1} N_1(t) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

A condição B.13 corresponde a uma distribuição não térmica na qual a população ponderada do nível superior excede a do nível inferior. Essa condição é chamada de *inversão de população*, e é uma condição necessária para a operação de lasers.

B.2 Taxas de Transição Quânticasⁱ

O cálculo de transições radiativas pela mecânica quântica é baseada na teoria de perturbações dependentes do tempo. A interação luz-matéria é descrita por probabilidades de transição, as quais podem ser calculadas usando a **regra de ouro de Fermi**ⁱⁱ. Referindo-se aos processos radiativos ilustrados na Fig. B.1, escrevemos as taxas de transição como

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(h\nu) \quad (\text{B.14})$$

onde M_{12} é o elemento de matriz, e $g(h\nu)$ é a densidade de estados.

A densidade de estados é definida de maneira que $g(h\nu)dE$ é o número de estados finais por unidade de volume que cai dentro da faixa entre E e $E+dE$, onde $E = h\nu$. No caso de transições radiativas entre níveis quantizados de um átomo os estados eletrônicos inicial e final são discretos, e os fótons são emitidos para o espaço livre, como ilustrado esquematicamente em B.3. O fator de densidade de estados que entra na eq. B.14 neste caso é a densidade de estados de *fótons*. A densidade de estados do espaço livre é geralmente escrita em termos de frequência em vez de energia, e é dada por:

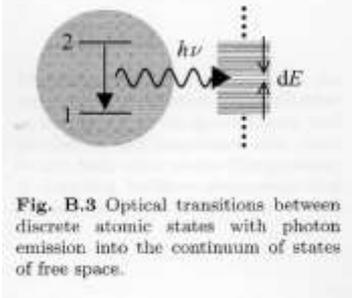


Fig. B.3 Optical transitions between discrete atomic states with photon emission into the continuum of states of free space.

$$g(h\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (\text{B.15})$$

A densidade de estados é, portanto, proporcional ao quadrado da frequência, e a taxa de transição geralmente cresce com o crescimento da frequência dos fótons.

Em física do estado sólido, geralmente os estados eletrônicos não serão mais discretos, pertencerão a bandas. Será, portanto, necessário considerar a densidade de estados eletrônicos, juntamente com a densidade de estados de fótons. Se tanto os estados iniciais quanto os estados finais estiverem em bandas contínuas será necessário usar uma densidade de estados conjunta devidamente ponderada.

O elemento de matriz que aparece na regra de ouro de Fermi pode ser descrito na notação compacta de Dirac ou explicitamente em termos da integral de overlap como:

$$M_{12} = \langle 2 | H' | 1 \rangle = \int_{\text{espaço}} \psi_2^*(\mathbf{r}) H' \psi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{B.16})$$

onde H' é a perturbação causada pela onda de luz, \mathbf{r} é o vetor posição do elétron, e $\psi_1(\mathbf{r})$ e $\psi_2(\mathbf{r})$ são as funções de onda dos estados inicial e final. Para avaliar M_{12} precisamos saber as funções de onda dos estados e a forma da perturbação da onda de luz.

A perturbação devida à luz pode ser avaliada calculando-se o efeito do campo eletromagnético no elétron do átomo. Do eletromagnetismo clássico sabemos que o campo muda o momento de uma partícula carregada de \mathbf{p} para $(\mathbf{p} - q\mathbf{A})$, onde q é a carga e \mathbf{A} é o potencial vetor, definido por $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. O Hamiltoniano para um elétron com $q = -e$ em um campo eletromagnético é portanto:

$$H = \frac{1}{2m_0} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r})$$

$$H = H_o + \frac{e}{2m_o}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + \frac{e^2\mathbf{A}^2}{2m_o} \quad (\text{B.17})$$

Onde H_o representa o Hamiltoniano do elétron antes da aplicação do campo, ou seja

$$H_o = \frac{1}{2m_o}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r})$$

onde $V(\mathbf{r})$ é a energia potencial do elétron no átomo. A perturbação H' devida ao campo eletromagnético é portanto:

$$H' = \frac{e}{2m_o}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + \frac{e^2\mathbf{A}^2}{2m_o} \quad (\text{B.19})$$

Para o caso de campos estáticos os dois primeiros termos produzem o efeito Zeeman, enquanto o terceiro causa o diamagnetismo. Esses efeitos estáticos não serão considerados neste ponto pois estamos interessados na resposta do sistema a campos oscilantes de uma onda de luz.

O Hamiltoniano de interação, dado pela eq.B.19 pode ser simplificado de duas maneiras. Primeiramente podemos negligenciar o termo \mathbf{A}^2 comparado com os dois outros do lado direito da eq.B.19, por que ele é muito menor. Além disso podemos agrupar os dois primeiros termos pois \mathbf{p} e \mathbf{A} comutam. Isso ocorre por que $\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$ e se $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, pode-se mostrar que $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}$.

Com essas duas simplificações podemos escrever a perturbação devida ao campo como:

$$H' = \frac{e}{m_o}\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} \quad (\text{B.20})$$

Essa forma de H' pode ser avaliada para um dado vetor potencial da onda eletromagnética.

Se os campos elétrico e magnético \mathbf{E} e \mathbf{B} da onda de luz variam ambos como a parte real de $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, com $\omega = ck$, e $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ (A.14), $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ (A.18), pode-se mostrar que \mathbf{A} também varia desta maneira. Portanto podemos escrever:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_o(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}) \quad (\text{B.21})$$

A partir da eq.A.18, vemos que \mathbf{A}_o deve apontar na mesma direção que \mathbf{E} , ou seja na direção da polarização. A exponencial em $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ que aparece em B.21 deve ser entendida em termos de uma expansão de Taylor:

$$e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (\text{B.22})$$

Em frequências ópticas os comprimentos de onda são em torno de $1 \times 10^{-6}m$ e as dimensões típicas de \mathbf{r} são menores que as do raio de um átomo $1 \times 10^{-10}m$. Portanto:

$|\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}| \approx 2\pi|\mathbf{r}|/\lambda \sim 10^{-3}$. Isto significa que necessitamos considerar apenas o primeiro termo da eq. B.22 e podemos tomar $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \sim 1$ como uma aproximação muito boa. Esta é chamada de aproximação de dipolo elétrico por razões que irão se tornar claras na sequência. Nesta aproximação precisamos calcular elementos de matriz do tipo:

$$M_{12} = \frac{e}{m_o} \langle 2 | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_o | 1 \rangle \quad (\text{B.23})$$

No formalismo de interações, podemos calcular a equação de movimento de um operador dependente do tempo \hat{O} como:

$$\frac{d\hat{O}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H_o, \hat{O}] = \frac{i}{\hbar} (H_o \hat{O} - \hat{O} H_o)$$

Portanto, com $\mathbf{p} = m_o \frac{d\mathbf{r}}{dt}$, temos:

$$\langle 2 | \mathbf{p} | 1 \rangle = m_o \langle 2 | d\mathbf{r}/dt | 1 \rangle = \frac{im_o}{\hbar} \langle 2 | [H_o, \mathbf{r}] | 1 \rangle = \frac{im_o}{\hbar} \langle 2 | (H_o \mathbf{r} - \mathbf{r} H_o) | 1 \rangle = \frac{im_o}{\hbar} [\langle 2 | H_o \mathbf{r} | 1 \rangle - \langle 2 | \mathbf{r} H_o | 1 \rangle]$$

$$\langle 2 | \mathbf{p} | 1 \rangle = \frac{im_o}{\hbar} [E_2 \langle 2 | \mathbf{r} | 1 \rangle - E_1 \langle 2 | \mathbf{r} | 1 \rangle] = im_o \omega_{21} \langle 2 | \mathbf{r} | 1 \rangle \quad (\text{B.25})$$

onde $\hbar\omega_{21}$ é a energia de transição. Um dos passos intermediários, decorrente da aplicação da Hamiltoniana nas funções de onda corresponde à determinação dos autovalores de energia: $H_o \psi_i = E_i \psi_i$. Como \mathbf{A}_o que aparece na eq.B.23 é simplesmente um vetor, não um operador, podemos usar B.25 para reescrever B.23 como segue:

$$M_{12} = ie\omega_{21} \langle 2 | \mathbf{r} | 1 \rangle \quad (\text{B.26})$$

Finalmente, notamos das eqs.B.21 e A.18 que $\mathbf{E}_o = -i\omega\mathbf{A}_o$. Portanto se a frequência da radiação for igual à frequência esperada da transição ($\omega = \omega_{21}$) como vimos assumindo, o elemento de matriz de dipolo será dado por:

$$M_{12} = \langle 2 | e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_o | 1 \rangle \quad (\text{B.27})$$

Comparando as eqs.B.16 e B.27 vemos que na aproximação de dipolo elétrico, o Hamiltoniano de interação é apenas

$$H' = -\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{E}_o \quad (\text{B.28}).$$

onde $\mathbf{p}_e = -e\mathbf{r}$ é o momento de dipolo elétrico do elétron. Isto é exatamente igual à energia de interação que podemos esperar de um dipolo elétrico dentro de um campo elétrico, e explica por que as transições são chamadas de transição de dipolo elétrico.

O resultado dado na eq. B.27 nos possibilita avaliar os elementos de matriz para transições particulares se as funções de onda dos estados inicial e final forem conhecidas. Podemos então usar a Regra de Ouro de Fermi para encontrar $W_{1 \rightarrow 2}$ a partir da eq.B.14 para obter a taxa de absorção, a qual deve ser a mesma que $B_{12}u(\nu)$, dado pela Eq.B.5.

O resultado final para transições entre estados atômicos discretos não degenerados para absorção ou emissão de luz não polarizada são :

$$B_{12} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle|^2 \quad (\text{B.29})$$

e

$$A_{12} = \frac{e^2 \omega_{12}}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle|^2 \quad (\text{B.30})$$

Quando os níveis são degenerados, é necessário modificar B.29 e B.30 para incluir as diferentes trajetórias das transições. Por exemplo, se considerarmos se considerarmos transições entre níveis atômicos com números quânticos j e i , cada qual consistindo de um conjunto de níveis degenerados designados pelos números quânticos m_j e m_i , então a eq.B.30 é modificado para:

$$A_{12} = \frac{e^2 \omega_{12}}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{g_j} \sum_{m_j, m_i} |\langle j, m_j | \mathbf{r} | i, m_i \rangle|^2 \quad (\text{B.31})$$

onde g_j é a degenerescência do estado mais alto. Em sistemas de estado sólido com bandas contínuas, a soma sobre estados discretos é substituída pela densidade conjunta de estados das bandas inicial e final.

Os elementos de matriz para transição é diretamente proporcional à força do oscilador f_{ij} introduzido no tratamento clássico da absorção de luz por átomos, na Seção 2.2.2. Para transições entre níveis não degenerados, a relação entre eles é dada por:

$$f_{ij} = \frac{2m\omega_{ij}}{3\hbar} |\langle j|\mathbf{r}|i\rangle|^2 \quad (\text{B.32})$$

A força do oscilador foi introduzida sem razão clara, antes do desenvolvimento da mecânica quântica, para levar em conta o fato de que algumas linhas de emissão são mais fortes que outras. Com o auxílio da mecânica quântica é fácil entender que as diferentes forças de oscilador são causadas pelos diferentes elementos de matriz (probabilidades) de transição.

Para concluir esta seção notamos que o tratamento quântico da interação entre matéria e energia nos diz que os átomos oscilam entre os estados inicial e final quando o campo da luz está presente. Este efeito é conhecido como oscilações e Rabi. Podemos reconciliar esta descrição com transições discretas percebendo que as oscilações só são possíveis se os átomos não houver qualquer espalhamento de luz. Se o espalhamento ocorrer a coerência das oscilações será quebrada, e o átomo terminará no estado inicial ou final, dependendo de onde ele está no momento em que o espalhamento ocorre. Isto dá portanto a probabilidade de que um átomo faça uma transição para o estado final devido à interação com a luz. Nos sistemas que estamos estudando, será sempre o caso de que as oscilações de Rabi serão fortemente atenuadas, e portanto não será necessário considera-las.

B.3 Regras de Seleção

Os elementos de matriz dipolar, dados na eq.B.27, podem ser avaliados facilmente para átomos simples com funções de onda conhecidas. Isso leva à noção de regras de seleção de dipolo elétrico. Essas regras relacionam os números quânticos dos estados inicial e final. Se os estados não satisfazem as regras de seleção, então as taxas de transição serão zero.

Transições que obedecem as regras de seleção são chamadas de permitidas, enquanto aquelas que não obedecem são chamadas de proibidas. As transições de dipolo elétrico permitidas, apresentam altas taxas de transição e tempos de vida radiativos curtos, tipicamente na faixa $1-100\text{ ns}$. Transições proibidas, por contraste, são muito mais lentas. As diferentes escalas de tempo para transições permitidas e proibidas levam a outra classificação geral de emissão espontânea como fluorescência e fosforescência respectivamente. Fluorescência é um processo “imediatos” no qual o fóton é emitido dentro de poucos nanossegundos após o átomo ter sido excitado, enquanto a fosforescência dá lugar a emissão “atrasada”, a qual perdura por um tempo substancial.

Tabela B.1

Regras de seleção de dipolo elétrico para elétron único. O eixo z é usualmente definido pela aplicação de um campo magnético ou elétrico estático. A regra em Δm para polarização circular aplica-se à absorção. O sinal é revertido para emissão.

Número quântico	Regra de seleção	Polarização
<i>Paridade</i>	<i>muda</i>	
<i>l</i>	$\Delta l = \pm 1$	
<i>m</i>	$\Delta m = +1$	circular: σ^+
	$\Delta m = -1$	circular: σ^-
	$\Delta m = 0$	linear: //z
	$\Delta m = \pm 1$	linear: //(x,y)
<i>s</i>	$\Delta s = 0$	
<i>m_s</i>	$\Delta m_s = 0$	

As regras de seleção de dipolo elétrico para um elétron único de um sistema hidrogênico com números quânticos l, m, s e m_s são resumidas na Tabela B.1. A origem dessas regras é o seguinte:

- A regra de mudança de paridade decorre do fato de que o operador de dipolo elétrico é proporcional a \mathbf{r} , que é uma função ímpar.
- A regra para Δl deriva das propriedades de esféricos harmônicos e é consistente com a regra de paridade por que as funções de onda têm paridade $(-1)^l$.
- As regras sobre Δm pode ser entendida percebendo que fótons polarizados σ^+ e σ^- carregam momentos angulares $+\hbar$ e $-\hbar$ respectivamente ao longo do eixo z, e portanto m tem que mudar uma unidade para conservar o momento angular. Para luz linearmente polarizada ao longo do eixo z, os fótons não carregam componente z de momento, implicando que $\Delta m = 0$, enquanto luz polarizadas x ou y podem ser consideradas uma combinação igual de fótons σ^+ e σ^- , dando $\Delta m = \pm 1$.
- As regras de seleção de spin decorrem do fato de que o fóton não interage com o spin do elétron, desta maneira os números quânticos de spin nunca mudam nas transições.

Essas regras de seleção podem ser generalizadas para átomos de muitos elétrons, com números quânticos L, S, J conforme segue:

- (1) A paridade da função de onda deve mudar.
- (2) $\Delta l = \pm 1$ para o elétron que transiciona.
- (3) $\Delta L = 0, \pm 1$, mas $L=0 \rightarrow 0$ é proibida.
- (4) $\Delta J = 0, \pm 1$, mas $J=0 \rightarrow 0$ é proibida.
- (5) $\Delta S = 0$.

A regra de paridade segue da paridade ímpar do operador de dipolo. A regra de l aplica-se ao elétron individual que faz o salto na transição. As regras de L e J seguem do fato de que o fóton carrega uma unidade de momento angular. A regra final é uma consequência do fato de que o fóton não interage com o spin.

Quando as regras de transição de dipolo são proibidas, outros tipos de processos podem ser possíveis. Por exemplo, transições de dipolo magnético ou de quadrupolo elétrico são possíveis entre estados de mesma paridade. Esses processos resultam dos termos de ordens mais altas que negligenciamos na eq.B.22, e têm menores probabilidades de transição, levando a tempos radiativos mais longos de cerca de 10^6 s para cima. Em casos extremos pode acontecer que todos os tipos simples de transições radiativas de fóton único sejam proibidas. Neste caso o estado excitado é dito **metaestável**, e o átomo tem que de-excitar transferindo sua energia para outros átomos em colisões, ou por outros mecanismos de baixa probabilidade, não considerados aqui, tais como emissões multi-fóton.

[incluir figuras]

Exercícios:

1. Mostre que se os campos elétrico e magnético \mathbf{E} e \mathbf{B} da onda de luz variam ambos como a parte real de $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, com $\omega = ck$, e $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ (A.14), $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$ (A.18), \mathbf{A} também varia da mesma maneira.
2. Mostre que $\mathbf{E}_o = -i\omega\mathbf{A}_o$. Dica: use as eqs.B.21 e A.18.

ⁱ Traduzido e adaptado de M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press, para a disciplina Propriedades Ópticas de Materiais, do Curso de Bacharelado em Física de Materiais, pelo Prof. José Humberto Dias da Silva, Depto. de Física, Unesp Bauru.

ⁱⁱ Embora tenha recebido o nome de Fermi, a maior parte do trabalho que levou à Regra de Ouro foi devido a Dirac, que formulou uma equação virtualmente idêntica, incluindo os três componentes de uma constante, o elemento de matriz de perturbação e uma diferença de energia. Foi dado esse nome pois, tendo notado sua importância, Fermi a denominou de “Regra de Ouro No. 2”. Nota extraída da Wikipedia em 21/06/2015: https://en.wikipedia.org/wiki/Fermi%27s_golden_rule#cite_note-2.