

Radiação Eletromagnética com Matéria

André Luis Bonfim Bathista e Silva

*Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução
Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo
Av. Trabalhador São Carlense 400, CEP 13560-970 São Carlos -
SP*

Introdução

1) Interação da Radiação com a Matéria: conceitos utilizados

Radiação de Planck: Lei surgida da Termodinâmica e Mecânica Estatística que é requerida para a discussão quando a radiação interage com o detector e transferência de radiação na atmosfera.

Teoria Eletromagnética de Maxwell: É usada para descrever as propriedades ópticas dos sólidos em conjunto com a teoria de dispersão clássica de Lorentz.

Mecânica Quântica: Absorção e emissão de Radiação – interação com a matéria que possui um momento de dipolo.

2) Hamiltoniano: Tratamento semi-clássico.

Para um dado caso de probabilidade de transição usando a mecânica quântica. Nós precisamos de uma expressão que tenha uma parte do Hamiltoniano que represente a interação de radiação com o sistema. Sendo que o Hamiltoniano expressa a energia. Nós podemos esperar que para um sistema tendo um momento de dipolo elétrico μ_e em um campo eletromagnético, onde o vetor \vec{E} , é o termo de interação. O Hamiltoniano pode ser de forma $H = -e\mu$. Esta expressão, porém. Ignora a componente magnética da onda eletromagnética. Veja abaixo o Hamiltoniano do processo de interação da radiação com o sistema,

$$H_{(total)} = H_{(Matéria)} + H_{(Radiação)} + H_{(Interação)}$$

este é um tratamento quântico. Este tratamento quântico pode descrever a transição espontânea A_{nm} . Isto é, transição na ausência de um campo externo. O que não ocorre de acordo com a teoria clássica neste caso o termo vai a zero na ausência de um campo. Porém, a transição espontânea pode ser tratada usando considerações termodinâmicas e todos os resultados podemos adquirí-los classicamente.

A interação clássica de um elétron com um campo elétrico \vec{E} e magnético \vec{B} é compreendida pela força de Lorentz.

$$F = e[E + (V \times B)]$$

e para achar o Hamiltoniano de interação, $H_{\text{interação}}$, a equação do movimento deve ser expressa na forma de hamiltoniano.

Espectroscopia Radiação Eletromagnética

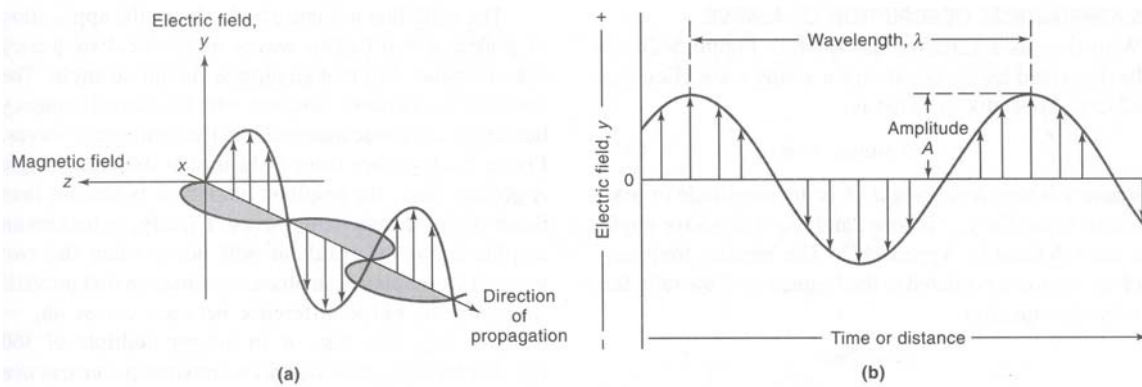
(Seu livro de eletro magnetismo, D.A.Skoog and J.J. Leary, etc)

Muitas técnicas envolvem alguma forma de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Assim sendo, é necessário revisar algumas noções básicas sobre ondas eletromagnéticas. Na figura II da nota anterior, se mostram as diferentes regiões do espectro eletromagnético, classificadas em frequência, comprimento de onda e número de onda, em escala logarítmica. A maior frequência, e como veremos logo, maior energia corresponde a radiação gama, emitida em reações nucleares; a menor frequência, e menor energia corresponde a ondas de radio frequência, relacionada com espectroscopia de RNM (ressonância nuclear magnética).

A radiação eletromagnética pode ser descrita como ondas, ou seja, campos E e B que se propagam com velocidade, amplitude, frequência e comprimento de onda definidos. Mais as vezes é conveniente descrevê-la como partículas com uma energia e momento definidos, chamadas fótons. Este foi um problema que enfrentaram durante muito tempo os físicos (os quais também enfrentavam se entre si). A resposta é o principio de dualidade onda partícula. A uma partícula de massa m e velocidade v, pode se atribuir um comprimento de onda (de Broglie), $\lambda = \frac{h}{p}$, donde $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js, é a constante de Plank e p é o momento $p = m v$.

Por exemplo para um nêutron de massa $m = 1.6 \cdot 10^{-27}$ Kg, com velocidade $v = 1500$ m/s,

$$\lambda = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{(1.6 \cdot 10^{-27} \text{ Kg})(1.5 \cdot 10^3 \text{ m/s})} = 0.28 \text{ nm}$$



Ondas eletromagnéticas

Uma onda eletromagnética é, em essência, um campo elétrico e um campo magnético perpendiculares entre si, que se propagam numa direção perpendicular a ambos.

Onda- Uma função representa uma onda que se propaga na direção x com velocidade v , se varia como uma função $f(x-v.t)$, em uma dimensão. Mas general, $f(\vec{u} - \vec{v}t)$. Pode ser um pulso, por exemplo uma onda que se propaga num canal, sóliton.

Nas ondas periódicas a forma se repete periodicamente, em particular consideraremos uma onda periódica harmônica, ou seja, que a função correspondente e solução da equação de movimento oscilatório harmônico. As funções periódicas podem ser escritas como combinação de funções harmônicas (teorema de Fourier).

Consideremos uma onda plana propagando se na direção x (figura 1-a). Composta por um campo elétrico, na direção y , que varia periodicamente em tempo e espaço, ou seja $E_y(x, t)$ e um campo magnético, na direção z , $B_z(x, t)$, perpendiculares entre si e perpendiculares a direção de propagação.

$$\text{Seja } E_y(x, t) = E_y^0 \cos(k.x - \omega.t), \quad H_z(x, t) = H_z^0 \cos(k.x - \omega.t)$$

Se tomássemos uma “fotografia” num instante de tempo dado a variação de E_y no espaço será como mostra a figura 1-b. A mesma figura serve para entender o significado de alguns parâmetros importantes:

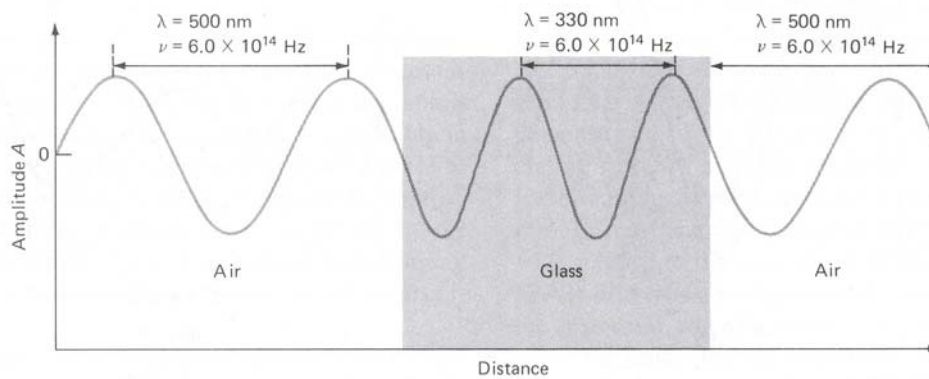
Amplitude - E_y^0 é o módulo máximo do vetor campo elétrico, o **comprimento de onda** λ é a distancia em que se repete a função com o mesmo valor é a mesma derivada, a inversa é o número de onda $\bar{\nu} = 1/\lambda$ e o parâmetro $k = 2\pi/\lambda$.

Para a variação temporal num ponto x dado, serve a mesma figura trocando o eixo x por eixo de tempo. O **período** τ é o intervalo de tempo que transcorre entre pontos em que a função repete o mesmo valor e a mesma derivada, a inversa é a **frequência** $\nu = 1/\tau$,

o seja o número de oscilações por segundo (sua unidade é Hz), e a **frequência angular** e $\omega = 2\pi\nu = 2\pi / \tau$.

A velocidade de propagação $v = \lambda\nu$, depende do meio em que ocorre a propagação, contanto que a frequência depende da fonte em que a radiação é originada e permanece invariante. No vácuo a velocidade de propagação é $c = 3.00 \times 10^{10}$ cm/s.

Num meio de índice de refração n a velocidade de propagação es $v = c / n$.



Quando um feixe de radiação e.m. incide na interfase entre dois meios de diferente densidade, fazendo um ângulo θ_1 com a normal a superfície, sofre refração, ou seja, a direção no segundo meios está num ângulo θ_2 com a normal. O mesmo está relacionado com o ângulo de incidência e os índices de refração pela lei de Snell:

$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = v_1 / v_2$$

No vácuo $n = 1$

Energia de um fóton

Como já assinalamos, podemos descrever um feixe luminoso como um feixe de partículas ou como um pacote de ondas eletromagnéticas propagando se (princípio de dualidade onda partícula).

Sendo onda lhe é atribuída uma frequência ν , comprimento de onda λ , número de onda, etc.

A energia do fóton correspondente é dada por

$$E = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda},$$

onde h é a constante de Plank e $\hbar = h / 2\pi$

Intensidade de um feixe de luz

A intensidade de um feixe de luz ou fluxo de energia, é a energia que passa por unidade área, por unidade de tempo, o seja:

$$I = \text{energíade un fotón} \times \text{flujo de fotones}$$

$$\text{flujo de fotones} = \frac{\text{numero de fotones}}{\text{area} \times \text{tiempo}}$$

Atenção pode haver divergências, isto é chamado potencia P em alguns livros, nos quais intensidade é a potencia por ângulo sólido.

O campo eletromagnético é descrito pelas equações de Maxwell. (Reitz – Milford, po exemplo)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad ; \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad ; \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad ; \quad \vec{B} = \mu \vec{H} \quad ; \quad \vec{J} = \sigma \vec{E} \quad ; \quad \vec{D} = \vec{E} + \vec{P} \quad ; \quad \vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}$$

Num meio não condutor a condutividade $\sigma=0$, e fora da região com cargas $\rho = 0$, o

campo elétrico satisfaz a equação das ondas $\text{div}(\text{rot}\vec{E}) = -\mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$.

Exercício mostre que $\text{div}(\text{rot}\vec{E}) = -\mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$. Qual é a equação para H?

O potencial vetorial, campo elétrico e campo magnético, soluções das equações de Maxwell, são:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 (e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}),$$

$$\vec{E} = i \omega \vec{A}_0 (e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} - e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}),$$

$$\vec{B} = i (\vec{k} \times \vec{A}_0) (e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} - e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}).$$

A densidade de energia é: $u = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H})$.

A intensidade de um feixe de luz ou fluxo de energia, é a energia que passa por unidade de área, por unidade de tempo, ou seja:

O fluxo de energia por unidade de área é dado pelo vetor de Pointing, definido como:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$$

A intensidade esta dada pelo módulo do vetor de Poynting

$$I = 2 \varepsilon_0 c \omega^2 A_0^2$$

A energia de um fóton é dada por

$$E = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}, \text{ donde } h \text{ é a constante de Plank e } \hbar = h/2\pi$$

Atenção pode haver divergências, isto é chamado potencia P em alguns livros (Scoog), também chamam intensidade a potencia por ângulo sólido.

Interface entre meios com diferente densidade

Quando um feixe de luz incide na interfase entre dois meios de diferentes densidades, parte da luz é refletida e parte é transmitida. Já vimos que a lei de Snell relaciona os ângulos de incidência e refração com os índices de refração:

$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = v_1 / v_2.$$

Consideremos agora em que proporção a luz é refletida ou transmitida. No caso de incidência normal, encontra se que a relação entre o campo elétrico incidente e o refletido é:

$$r_{12} = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} = \frac{E_1'}{E_1} \quad t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} = \frac{E_2}{E_1}$$

Estas relações resultam de resolver as equações de Maxwell com condições de contorno apropriadas.

A relação entre intensidade de luz refletida e incidente, ou refletância e entre intensidade transmitida e incidente ou transmitância são:

$$R = \frac{I_1'}{I_1} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_1 + n_2)^2} = r_{12}^2 \quad T = \frac{I_2}{I_1} = \frac{4n_1^2}{(n_1 + n_2)^2} = t_{12}^2$$

Calcule R e T para o caso de um feixe de luz que incide na interfase ar vidro e depois, vidro e água. Os índices de refração correspondentes são: ar n=1.00, vidro n=1.50, água n=1,33.

Polarização da radiação

Como conseguir **luz linearmente polarizada**?

Por exemplo, usando um polímero com as cadeias orientadas de forma que somente passa luz cujo campo elétrico tem uma direção perpendicular as cadeias. A luz refletida no chão ao piso também esta parcialmente polarizada. Verifique esta afirmação usando um dos polarizadores que se encontra na sala. Determine a direção de transmissão do polarizador.

Polarização por reflexão. Angulo de Brewster

Consideremos uma onda plana que se propaga na direção do eixo x, polarizada linearmente numa direção fazendo um ângulo α com o eixo y. O vetor campo elétrico pode ser decomposto em duas direções:

$$E_y(x,t) = E_0 \cos \alpha \cos(k.x - \omega.t) \text{ e } E_z(x,t) = E_0 \sin \alpha \cos(k.x - \omega.t)$$

Usando os versores \check{j} na direção y, e \check{k} na direção z, fica:

$$\vec{E}(x,t) = E_0 (\cos \alpha \check{j} + \sin \alpha \check{k}) \cos(k.x - \omega.t)$$

Lei de Malus

Com dois polarizadores deixe um fixo e gire o outro. Verifique os máximos e mínimos de intensidade. Lei de Malus, a intensidade de luz que passa pelos dois polarizadores depende do quadrado do co-seno do ângulo entre seus eixos $I \propto \cos^2 \alpha$.

Birrefringência. Em materiais birrefringentes, a velocidade de propagação da luz depende da polarização.

Isto ocorre em cristais de calcita. Olhe um desenho numa folha de papel a través de um cristal de calcita. Gire o cristal, o que se observa?

O índice de refração para o raio extraordinário n_e é diferente do índice para o raio ordinário n_o , a velocidade de propagação é diferente. Em calcita $n_1 = 1.486$ y $n_2 = 1.658$ Ponha um polarizador lineal sobre o cristal de calcita. Gire o polarizador. Que pode dizer da polarização das imagens?.

Como conseguir **luz circularmente polarizada**?

Coloque uma lamina de material birrefringente no caminho de uma onda linearmente polarizada, orientada de forma tal que um eixo (ordinário por exemplo) faz um ângulo de 45 graus com a direção de polarização. Depois de atravessar a lâmina as componentes do campo elétrico estarão defasadas num ângulo ϕ . Se $\phi = \pi / 2$:

$$E_y(x,t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos(kx - \omega t) \text{ y } E_z(x,t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cos(kx - \omega t + \pi / 2) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \text{ sen}(kx - \omega t)$$

$$\vec{E}(x,t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} [\tilde{j} \cos(k.x - \omega.t) \pm \tilde{k} \text{ sen}(k.x - \omega.t)]$$

O módulo do vetor campo elétrico é constante, mais sua direção varia.

Por que se chama lamina de $\lambda / 4$?

Que acontece se pomos uma lâmina de $\lambda / 2$?

Polarização da radiação

A luz natural do sol, por exemplo, não é polarizada, o mais corretamente, todas as polarizações coexistem. A direção do vetor campo elétrico pode ser qualquer, no plano perpendicular a direção de propagação. Ao passar por um elemento que seleciona uma direção particular, a luz emerge **linearmente polarizada**, o seja, o vetor campo elétrico (e o magnético também) tem uma única direção. Tal elemento pode ser um cristal de calcita por exemplo, um polímero com cadeias orientadas, etc.

Demonstrações:

- 1- Calcita mostra imagem dupla. Ver que uma delas se movimenta quando giramos o cristal.
(raio extraordinário) e outra fica (raio ordinário). Índice de refração para o raio extraordinário n_e é diferente do índice para o raio ordinário n_o , a velocidade de propagação é diferente. Em calcita $n_1 = 1.486$ y $n_2 = 1.658$
- 2- Polarizadores de plástico. Mirar com um polarizador linear. Ao atravessar um cristal de calcita um feixe de luz abre-se em dois, com polarização linear perpendicular.
- 3- Turmalina absorve fortemente uma das polarizações
- 4- Usar 2 polarizadores. Com dois polarizadores deixe um fixo e gire o outro. Verifique os máximos e mínimos de intensidade. Lei de Malus, a intensidade de

luz que passa pelos dois polarizadores depende do quadrado do co-seno do ângulo entre seus eixos $I \propto \cos^2 \alpha$.

- 5- Polarização por reflexão. Angulo de Brewster
- 6- Birrefringência, fase, lâmina de meia onda e de quarto de onda.
- 7- Polarização circular. Observar a luz refletida numa superfície metálica.
- 8- Mica, cinta adesiva.

H.N. Tod, Polarization of light, Bausch and Lomb

Errata:

1- Lista de exercícios 1^o e 2^o

Exercício 9- A partir das equações de Maxwell, com densidade de cargas nula, e num médio não condutor, mostre que $\nabla^2 \vec{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$. Qual é a equação para H?

2- Notas II Radiação

Suprimir as frases repetidas

A intensidade... Atenção, pode haver...

Corrigir a equação das ondas para o vetor E num médio não condutor :

$$\nabla^2 \vec{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

3- Mais isto está certo: “A relação entre intensidade de luz refletida e incidente, ou refletância e entre intensidade transmitida e incidente ou transmitância são:

$$R = \frac{I_1'}{I_1} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_1 + n_2)^2} = r_{12}^2 \quad T = \frac{I_2}{I_1} = \frac{4n_1^2}{(n_1 + n_2)^2} = t_{12}^2 ”$$

E a soma da 1, como voeis podem verificar.

Intensidade

Veja vetor de Pointing, densidade de energia e intensidade da radiação (notas da aula anterior) .

Exercício: Mostre que o modulo do vetor de Pointing é proporcional ao modulo quadrado do campo elétrico. Para simplificar considere uma onda plana que se propaga na direção x.

IV- Interação da radiação com a matéria

Bibliografia

No livro de Henderson and Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, cap. 4; ha um tratamento bom e rigoroso.

No livro de K.E. van Holde, C.W.C. Johnson and P.S. Ho; *Principles of Physical Biochemistry*, cap 8, ha um bom resumo.

Também o capítulo 7 de: C.R. Cantor P.R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*.

O comprimento de onda da luz é, em geral, muito maior que as dimensões dos cromóforos, por tanto pode se desconsiderar a variação espacial da onda sobre o cromóforo. O campo elétrico da radiação $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, perturba a molécula alterando a distribuição de carga elétrica. Esta distribuição pode ser decomposta em multipolos, no caso de uma molécula neutra, o termo mais importante é o momento dipolar elétrico. O operador correspondente é $\vec{\mu} = \sum e_i \vec{r}_i$, o qual opera sobre as cargas e_i numa posição r_i .

O operador de interação é $\hat{H}'(t) = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$.

Probabilidade de transição

Consideremos, para simplificar, um sistema quântico com dois estados possíveis a e b. As funções ψ_a e ψ_b representam auto funções do Hamiltoniano sem perturbar, \hat{H}_0 , de energia E_a e E_b respectivamente. A probabilidade por unidade de tempo, de que um

sistema que se encontrava num estado **a** inicialmente, passe para um estado **b**, sendo satisfeita a conservação de energia $E_b - E_a = h\nu$, é

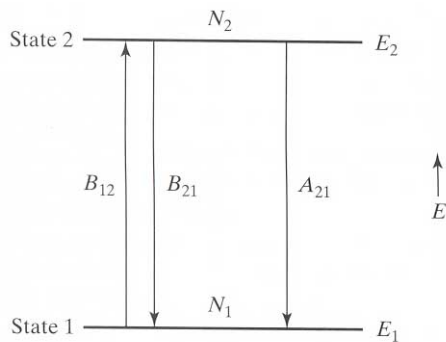
$\frac{dP_b}{dt} = \frac{1}{2\hbar^2} \left| \langle \psi_b | \vec{\mu} | \psi_a \rangle \cdot \vec{E}_0 \right|^2 = B_{ab} I(\nu)$. O segundo termo é chamada lei de Fermi, B_{ab} é o coeficiente de Einstein de absorção estimulada e $I(\nu)$ é a densidade de energia com

frequência ν incidente. Substituindo $I(\nu) = \frac{|E_0|^2}{4\pi}$, encontramos

$$B_{ab} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \left| \langle \psi_b | \vec{\mu} | \psi_a \rangle \right|^2$$

Coeficientes de Einstein

(Na figura troque 1 por a e 2 por b)



Se dN_{ab} é o número de moléculas que mudam de estado de **a** para **b**, num diferencial de tempo dt , $\frac{dN_{ab}}{dt} = B_{ab} N_a \rho(\nu)$, $\rho(\nu)$ é a densidade de energia. O número de moléculas

que cambiam de estado de **b** para **a** é $\frac{dN_{ba}}{dt} = B_{ba} N_b \rho(\nu) + A_{ba} N_b$.

O coeficiente de emissão induzida é $B_{ba}=B_{ab}$ em casos simples, e A_{ba} é o coeficiente de emissão espontânea.

No estado estacionário $\frac{dN_{ab}}{dt} = \frac{dN_{ba}}{dt}$ e $B_{ab} N_a \rho(\nu) = B_{ba} N_b \rho(\nu) + A_{ba} N_b$.

A densidade de energia para um corpo negro é $\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3 / c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{N_b A_{ba}}{N_a B_{ab} - N_b B_{ba}}$

Em equilíbrio térmico, a relação entre a população dos níveis $\frac{N_b}{N_a} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, k é a

constante de Boltzman, T é a temperatura em Kelvin e $\Delta E = E_b - E_a = h\nu$. Podemos

calcular a relação entre os coeficientes de emissão espontânea e induzida: $\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$

Informação

Quando radiação eletromagnética de intensidade I_0 incide num material absorvente, a intensidade que atravessa o matéria é I dependerá de freqüência. Se medimos $T = I/I_0$ ou a absorbância $A = \log T^{-1}$, em função da freqüência, numero de onda ou comprimento de onda, qual é a informação que podemos extrair?.

O comprimento de onda λ_{\max} ou freqüência $\nu_{\max} = c/\lambda_{\max}$ para a qual ocorre um máximo de absorção é uma medida da separação em energia $\Delta E = h\nu_{\max}$, entre os estados envolvidos.

A forma e a largura da linha depende do entorno, vibrações, rotações, etc.

A partir da intensidade da absorção pode se calcular $|\langle \psi_b | \vec{\mu} | \psi_a \rangle|^2$, e através dela se obtém se informação sobre a distribuição eletrônica na molécula.

Note que o momento dipolar elétrico induzido $\vec{\mu}$ terá a orientação do campo elétrico oscilante. A espectroscopia com luz polarizada permite obter una informação mas detalhada.

Diferentes nomenclatures

$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle|^2 \cdot \rho(\omega)$, onde $\rho(\omega)$ é a densidade de modos.

$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{ba} - \omega)$,

$P_{ab} = \frac{2\pi e^2 I(\omega)}{\hbar^2 m^2 \epsilon_0 c_0 \omega^2 n} |p_{ab}|^2 \delta(\omega_{ba} - \omega)$

Perturbações dependentes do tempo

(Henderson Imbusch , Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Capitulo 4)

Considere um sistema no qual as funções de onda: $\Psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$, são soluções estacionarias da equação de Schrödinger com energia E_n .

De alguma forma estas funções são misturadas e temos a função:

$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$, a qual também é solução da equação de Schrödinger, mais agora dependente do tempo.

$$(H + H') \sum_n c_n |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$$

$$\hat{H}'(t) = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

No caso de 2 níveis:

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_a(t) |a\rangle e^{-i\frac{E_a t}{\hbar}} + c_b(t) |b\rangle e^{-i\frac{E_b t}{\hbar}}$$

E a equação fica:

$$(H + H_1)[c_a(t)\Psi_a(\vec{r}, t) + c_b(t)\Psi_b(\vec{r}, t)] = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_a(t) |a\rangle e^{-i\frac{E_a t}{\hbar}} + c_b(t) |b\rangle e^{-i\frac{E_b t}{\hbar}}]$$

Se inicialmente o sistema esta no estado a, e a perturbação é fraca

$$\frac{dc_b}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle b | H_1 | a \rangle e^{i\frac{E_b - E_a t}{\hbar}}$$

A probabilidade de que o sistema se encontre num estado b depois de um tempo t é

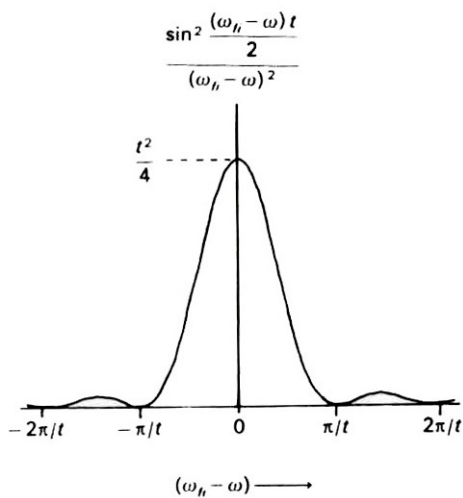
$$|c_b(t)|^2 = 4 \left| \frac{\langle b | H_1 | a \rangle}{\hbar} \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ba} - \omega) t}{2} \right]}{(\omega_{ba} - \omega)^2} = 4 \left| \frac{\vec{\mu}_{ba} \cdot \vec{E}}{\hbar} \right|^2 \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ba} - \omega) t}{2} \right]}{(\omega_{ba} - \omega)^2}$$

Esta função é apreciável somente quando o denominador é nulo ou quase, como se vê

na figura. $\omega_{ab} = \frac{E_b - E_a}{\hbar} = \omega$

Dipolo de transição $\vec{\mu}_{ba} = \int \psi_b^* \hat{\mu} \psi_a d\tau$

A largura tem a ver com o princípio de incerteza



Força do dipolo $D_{ba} = \bar{\mu}_{ab} \cdot \bar{\mu}_{ba} = \left[\int \psi_b^* \hat{\mu} \psi_a d\tau \right]^2$

Ressonância Magnética Nuclear

Princípios Básicos

Ressonância magnética nuclear - RMN, como todas as formas de espectroscopia, trata-se da interação de radiação eletromagnética com a matéria. Entretanto, RMN diferencia-se da espectroscopia ótica em vários aspectos fundamentais. Primeiro, a separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é um resultado da interação do momento magnético $\bar{\mu}$ de um núcleo atômico com um campo magnético \vec{B}_0 aplicado. Segundo, a interação é com a componente magnético da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica e terceiro, vários aspectos desta interação pode ser descrita numa forma clássica. Em espectroscopia de RMN, é possível controlar a frequência (ν) e a radiação (r.f), e descrever a interação da radiação com os spins nucleares. Isto

contribui em grande parte para o desenvolvimento do grande número de técnicas usadas em RMN.

Momento Magnético de Núcleos Atômicos

Quase todos os elementos têm pelo menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético $\vec{\mu}$ (Tabela 7.2-1) e quando este for colocado em um campo magnético externo e a ele for aplicada uma frequência igual a sua frequência de precessão (ν_0), este núcleo é perturbado e após a retirada dessa frequência volta ao seu estado fundamental emitindo energia no domínio das radiofrequências (processo de relaxação T_1 e T_2).

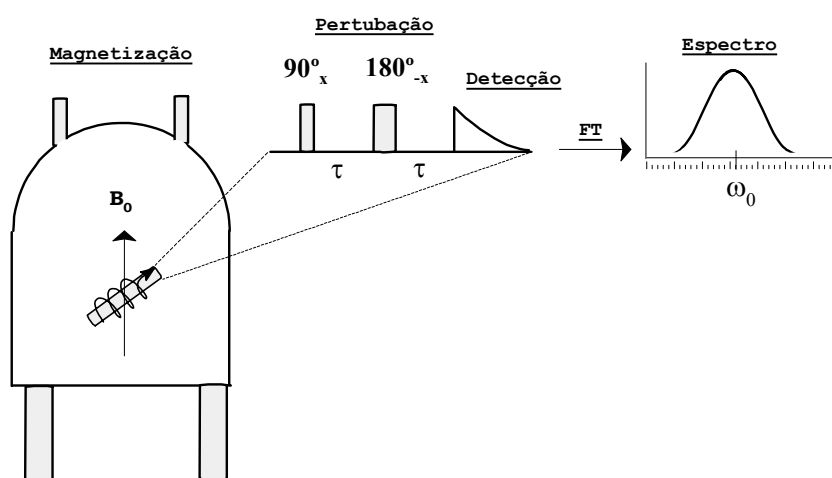
As partículas atômicas fundamentais, o elétron, o próton e o neutron, têm um momento angular \vec{L} como se estivesse girando em volta de um eixo passando pelo centro de massa. Em mecânica clássica, partículas desta natureza com carga elétrica girando em volta de um eixo produz uma corrente elétrica que é proporcional a velocidade de rotação. Devido a esta corrente circular, a partícula comporta-se como um pequeno eletroímã. Por isso dá sinais de RMN. Assim, o momento magnético, $\vec{\mu}$, é diretamente proporcional ao momento angular $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$. \vec{L} é definido como $\vec{L} = \hbar \vec{I}$ e $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$, onde a constante de proporcionalidade é chamada a razão magnetogírica γ , sendo. Esta constante de proporcionalidade é a identidade (marca digital) do núcleo em análise de ressonância magnética nuclear, que define as constante de acoplamento j e intensidades de deslocamento químico δ .

Parâmetros de RMN

A interação de um spin nuclear com um campo magnético \vec{B}_0 resulta em $2I + 1$ níveis de energia com espaçamentos iguais de unidade \hbar . Entretanto, várias interações podem deslocar a frequência da transição ou desdobrar uma transição em vários picos.

Em conseqüência da complexidade de suas estruturas moleculares (polímeros naturais) ou por causa da pequena diferença entre unidades isoméricas (polímeros sintéticos) a investigação da macromolécula requer boa resolução espectral. Os

deslocamentos químicos no espectro de RMN são muito sensíveis a estrutura e conformação da molécula, às interações intermoleculares, à troca química, mudanças de conformação e os tempos de relaxação são sensíveis a dinâmica molecular. Por estes motivos, RMN é uma espectroscopia muito útil. Os deslocamentos químicos são inversamente proporcionais ao tempo médio em que o sistema fica no estado excitado. Assim, em sistemas de longa excitação, aparecem δ agudos de ressonância e nos sistemas de tempo de curta excitação, aparecem δ arredondados. Veja a figura 7.3-2 como é realizado o experimento de RMN.



Tanto a relaxação spin-rede quanto a spin-spin influem no δ . Nos sólidos e nos líquidos viscosos os movimentos moleculares são bastante restrito, e assim núcleos magnéticos adequadamente orientados, que podem sofrer relaxação spin-rede, se formam pouco freqüentemente. Muito desses sólidos e líquidos viscosos apresentam tempo de relaxação longo, e tem núcleos adequadamente orientados em estado de menor energia que podem trocar spins com núcleos em estado de maior energia, de modo que seu tempo de relaxação spin-spin é bem curto.^[22]

Figura 7.3-2 : Experimento de RMN

Tratamento de um sistema de spins pela Teoria da Perturbação

Quando estudamos um ensemble de spins através de perturbações, realizamos um deslocamento de equilíbrio do sistema de spins e podemos fazer transições entre níveis de energias que ocasionam mudanças na magnetização na magnetização líquida. Esta por sua vez nos dá o sinal de RMN.

Considerando um sistema de dois níveis representados por $|a\rangle$ e $|b\rangle$, com energias E_a e E_b , sujeito a uma perturbação $V(t)=Vf(t)$, onde V é um operador independente do tempo e $f(t)$ é um fator numérico flutuante. O operador V , tem com efeito a modulação nos níveis de energia E_a e E_b , o qual induz transições entre os níveis.

$$V|E_a\rangle = V_{ab}f(t)|E_a\rangle$$

$$V|E_b\rangle = V_{ba}f(t)|E_b\rangle$$

Temos para esse sistema o Hamiltoniano

$$H = \begin{bmatrix} E_a & V_{ab}f(t) \\ V_{ba}f(t) & E_b \end{bmatrix}$$

e a função de onda que é solução da equação de Schrödinger:

$$|\Psi\rangle = c_a(t) \exp\left(-i \frac{E_a t}{\hbar}\right) |a\rangle + c_b(t) \exp\left(-i \frac{E_b t}{\hbar}\right) |b\rangle$$

Resolvendo o sistema abaixo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} c_a(t) \exp\left(-i \frac{E_a t}{\hbar}\right) \\ c_b(t) \exp\left(-i \frac{E_b t}{\hbar}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_a & V_{ab}f(t) \\ V_{ba}f(t) & E_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_a(t) \exp\left(-i \frac{E_a t}{\hbar}\right) \\ c_b(t) \exp\left(-i \frac{E_b t}{\hbar}\right) \end{bmatrix}$$

temos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_a(t) = V_{ab} c_b(t) f(t) \exp\left(i \frac{(E_a - E_b)t}{\hbar}\right)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_b(t) = V_{ba} c_a(t) f(t) \exp\left(i \frac{(E_b - E_a)t}{\hbar}\right)$$

Supondo que no instante $t=0$ o sistema esteja no equilíbrio, ou seja, no seu estado $|a\rangle$, em que $c_a(0)=1$ e $c_b(0)=0$. A integração da equação acima fornece o valor da correção em c_b num tempo t posterior:

$$c_b(t) = \int_0^t \frac{V_{ba}}{i\hbar} f(t) \exp\left(i \frac{(E_b - E_a)t}{\hbar}\right) dt$$

$$c_b(t) = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \int_0^t f(t) \exp\left(i \frac{(E_b - E_a)t}{\hbar}\right) dt$$

A probabilidade de que ocorra uma transição do estado $|a\rangle$ para o estado $|b\rangle$ no tempo t é dada por:

$$P(a,b) = |c_b(t)|^2$$

Um caso em que $P(a,b)$ cresce linearmente com o tempo é aquele em que $f(t)$ é uma função periódica do tipo:

$$f(t) = 2 \cos(\omega t)$$

$$c_b(t) = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \int_0^t 2 \cos(\omega t) \exp\left(i \frac{(E_b - E_a)t}{\hbar}\right) dt$$

escrevendo $\omega_{ba} = \frac{(E_b - E_a)}{\hbar}$, (ou seja, $\hbar\omega_{ba}$ é a diferença de energia entre os níveis)

$$c_b(t) = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \int_0^t 2 \cos(\omega t) \exp(i\omega_{ba}t) dt$$

e sendo:

$$\cos(\omega t) = \frac{\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)}{2}$$

$$c_b(t) = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \int_0^t (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \exp(i\omega_{ba}t) dt$$

$$c_b(t) = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \int_0^t (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \exp(i\omega_{ba}t) dt$$

$$c_b(t) = -i \frac{V_{ba}}{\hbar} \left[\int_0^t (\exp[i(\omega + \omega_{ba})t] + \exp[i(\omega_{ba} - \omega)t]) dt \right]$$

$$c_b(t) = -\frac{V_{ba}}{\hbar} \left[\frac{\exp[i(\omega_{ba} + \omega)t] - 1}{\omega_{ba} + \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{ba} - \omega)t] - 1}{\omega_{ba} - \omega} \right]$$

Para ω próximo de ω_{ba} podemos desprezar o primeiro termo da equação acima com relação ao segundo termo. A probabilidade $P(a, b) = |c_b(t)|^2$ fica então igual a:

$$P(a, b) = |c_b(T)|^2 = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{\exp[i(\omega_{ba} - \omega)t] - 1}{\omega_{ba} - \omega} \cdot \frac{\exp[-i(\omega_{ba} - \omega)t] - 1}{\omega_{ba} - \omega} \right]$$

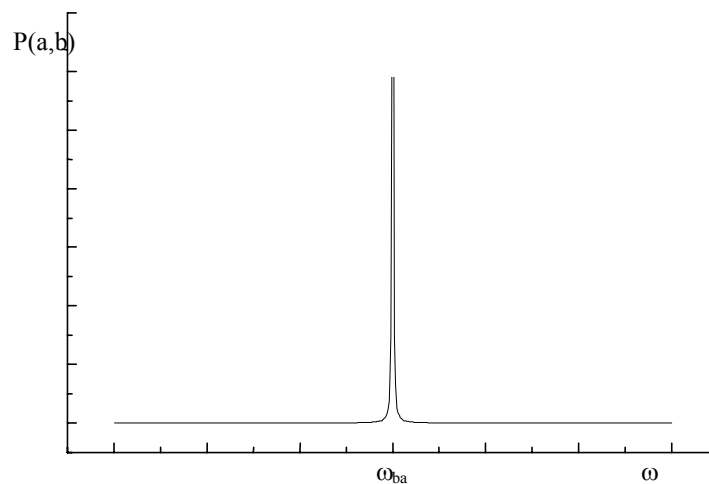
$$P(a, b) = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{1 - \exp[i(\omega_{ba} - \omega)t] - \exp[-i(\omega_{ba} - \omega)t] + 1}{(\omega_{ba} - \omega)^2} \right]$$

$$P(a, b) = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{2 - 2 \cos(\omega_{ba} - \omega)t}{(\omega_{ba} - \omega)^2} \right]$$

$$P(a, b) = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{1 - \cos(\omega_{ba} - \omega)t}{\frac{1}{2}(\omega_{ba} - \omega)^2} \right]$$

$$P(a, b) = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{2 \operatorname{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ba} - \omega)t}{2} \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{ba} - \omega)^2} \right]$$

$$P(a, b) = \frac{2\pi |V_{ba}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{\operatorname{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ba} - \omega)t}{2} \right]}{2\pi \left(\frac{\omega_{ba} - \omega}{2} \right)^2} \right] t$$



Na figura 2 temos uma simulação da função probabilidade de transição $P(a,b)$ entre dois níveis com energias E_a e E_b . Aproximando essa função por uma função delta de Dirac:

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 1; & x = x_0 \\ 0; & x \neq x_0 \end{cases}$$

$$P(a, b) = \frac{2\pi |V_{ba}|^2}{\hbar^2} \delta(\omega_{ba} - \omega)t$$

A primeira condição a ser satisfeita pela perturbação é que sua atuação forneça ao sistema uma energia $\hbar\omega = h\nu$, onde $\nu = (E_b - E_a)/h$, ou seja, a energia fornecida ao sistema deve ser igual à diferença de energia entre os níveis.

O termo independente do tempo da perturbação deve ser tal que $|V_{ba}|^2 \neq 0$.

$$|V_{ba}|^2 = |\langle a | V | b \rangle|^2 \neq 0$$

