

# Absortividade Molar e Probabilidade de Transição

Guilherme Gustavo Silva Amorim ([g271129@dac.unicamp.br](mailto:g271129@dac.unicamp.br))Diego Pereira dos Santos ([santosdp@unicamp.br](mailto:santosdp@unicamp.br))

Rogério Custodio\*

[rogerct@unicamp.br](mailto:rogerct@unicamp.br)

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

## Informações sobre o artigo

## Resumo

### Histórico

Submetido em 17 de janeiro de 2025

Aceito em 10 de março de 2025

### Palavras-chave:

Espectroscopia de absorção

Lei de Lambert-Beer

Teoria de perturbação dependente do tempo

Coeficientes de Einstein

Absortividade molar

A interação entre matéria e luz, ou radiação eletromagnética, é essencial para compreender as propriedades dos materiais. Essa interação é frequentemente analisada por meio da espectroscopia de absorção, fundamentada na Lei de Lambert-Beer. Descrita inicialmente por Pierre Bouguer, formalizada por Johann Lambert e ampliada por August Beer, essa lei estabelece uma relação matemática entre a absorção de luz, as propriedades ópticas do meio e a concentração de espécies absorvedoras. Segundo esta lei, a intensidade da luz decresce logaritmicamente ao atravessar uma substância absorvente. A absortividade molar, ao quantificar a capacidade de uma substância em absorver luz em determinada faixa espectral, reflete a interação entre a radiação e os estados do sistema. Essa propriedade, fundamental na espectroscopia, está diretamente relacionada às transições permitidas, cuja descrição requer um tratamento baseado na mecânica quântica. A mecânica quântica fornece uma abordagem importante para descrever transições entre diferentes estados de energia em átomos e moléculas, utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo. Essa teoria relaciona as transições energéticas ao momento de transição, derivado da equação de Schrödinger dependente do tempo, determinando a probabilidade de ocorrência das transições. Uma interpretação clássica das transições, anterior a quântica, foi introduzida por Einstein, ao propor os coeficientes de absorção e de emissão, tanto espontânea quanto induzida. Essas soluções probabilísticas permitem estabelecer uma conexão entre parâmetros clássicos, como o coeficiente de absorção, o coeficiente de emissão, a absortividade molar, e a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, unificando perspectivas clássicas e quânticas no estudo da absorção de ondas eletromagnéticas.



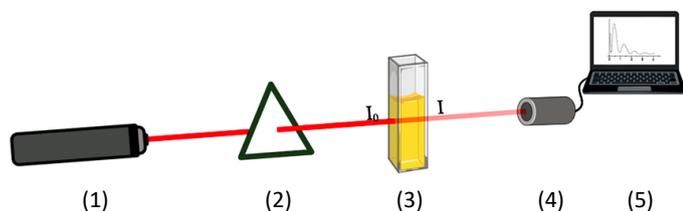
## Introdução

Uma das maneiras de estudar a matéria é através de sua interação com a luz, usualmente referida como radiação eletromagnética. Há uma ampla faixa de radiações disponíveis. Cada uma é caracterizada por um intervalo de frequência ou comprimento de onda. A interação de cada faixa de radiação com a matéria ocorre de maneira específica, permitindo sondar diferentes graus de liberdade moleculares. Para exemplificar, a interação com radiação no infravermelho (IV) é uma ferramenta que pode ser utilizada para explorar transições entre níveis de energias vibracionais da molécula, enquanto a radiação na região do visível-ultravioleta (UV-Vis) permite acessar transições ele-

trônicas. Estes dados são de grande utilidade para descrever estrutura molecular.

Além da escolha adequada da radiação, um aspecto fundamental na obtenção dos resultados está relacionado com os instrumentos utilizados. Quando se estudam efeitos relacionados à absorção de radiação por uma amostra, uma configuração geral dos equipamentos considera as componentes conforme ilustrado na Figura 1.

Para realizar a medição, são necessários: fonte de radiação, um monocromador para selecionar o comprimento de onda desejado (considerando que a fonte de radiação é policromática), a amostra, detector e processador [1,2].



**Figura 1.** Esquema simplificado de um aparelho de absorção de radiação, contendo uma fonte de radiação (1), um monocromador (2) para selecionar um comprimento de onda desejado, a amostra (3), detector (4) e um processador (5).

No entanto, a intensidade da radiação que atinge o detector para cada comprimento de onda não é conhecida de forma precisa antecipadamente, pois perdas devido a reflexões e espalhamento podem ocorrer. Por isso, o experimento é conduzido com duas medições: uma da amostra e outra de uma referência, chamada “branco”. A medida do branco compensa possíveis variações na intensidade da fonte e na resposta do detector [3]. Com essas correções, é possível processar os dados para quantificar a radiação absorvida pela amostra em diferentes comprimentos de onda.

A intensidade absorvida pela amostra pode ser determinada pela transmitância, que é definida como a razão entre a intensidade da radiação transmitida ( $I$ ) e a intensidade da radiação incidente ( $I_0$ ) conforme a seguinte equação:

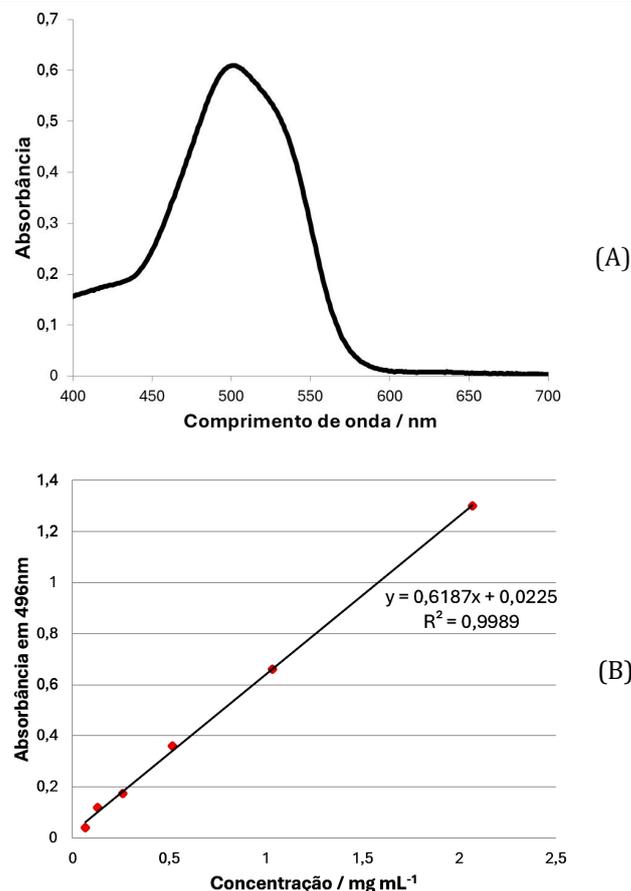
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Portanto, uma transmitância muito pequena indica que apenas uma fração reduzida da radiação ( $I_0$ ) atinge o detector, pois a maior parte foi absorvida pela amostra. Outra forma de quantificar a radiação absorvida é por meio da absorbância, que é definida como:

$$A = -\log_{10} T \quad (2)$$

A Figura 2 (A) apresenta o espectro UV/Vis de uma solução de Cherry Kool-Aid (suco em pó artificial com sabor de cereja), obtido utilizando o espectrofotômetro de baixo custo *SpecPhone*, conforme descrito no material suplementar do estudo de Grasse e colaboradores [4]. Esta figura exibe a absorbância em função do comprimento de onda, permitindo identificar a faixa espectral de maior absorção da solução. O espectro mostra um máximo de absorção em 496 nm, correspondente à região do verde no espectro visível, sendo consistente com a coloração vermelha da solução, pois a absorção ocorre principalmente na cor complementar.

Na Figura 2 (B), a absorbância foi medida em 496 nm para diferentes concentrações da solução, permitindo a construção de uma curva de calibração baseada na Lei de Beer-Lambert. Esse procedimento possibilita a determinação da concentração de amostras desconhecidas a partir da absorbância medida. A linearidade observada na região de baixas concentrações confirma a validade do método para quantificação espectrofotométrica.



**Figura 2.** (A) Espectro de absorção na região UV/Vis para soluções de Cherry Kool-Aid, obtido utilizando o espectrofotômetro *SpecPhone*. (B) Curva de calibração construída a partir da absorbância medida em 496 nm para diferentes concentrações da solução, evidenciando a relação linear descrita pela Lei de Beer-Lambert [4].

## Origem da Lei de Lambert-Beer

A lei exponencial que descreve a relação entre a intensidade de absorção de radiação e o meio absorvente é frequentemente associada a Johann Lambert e August Beer [3]. No entanto, há registros históricos sugerindo a existência de estudos sobre essa propriedade anteriores às contribuições de Lambert e Beer [5].

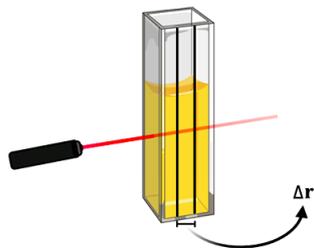
O primeiro relato desta relação foi feito por Pierre Bouguer (1698-1758), considerado por muitos o fundador da ciência moderna da fotometria. Em 1729, ele descreveu suas pesquisas fundamentais no livro “Essai d’Optique sur la Gradation de la Lumière”, traduzida como “Ensaio de Óptica sobre a Gradação da Luz”. Bouguer descreve experimentos sobre a diminuição da “força” da luz ao passar por várias placas de vidro. Ele descobriu que se um determinado par de placas transparentes reduzia a intensidade em 50%, um segundo par não reduzia a intensidade por uma quantidade adicional igual, evidenciando que a luz sempre diminui em progressão geométrica [5].

Em 1760, dois anos após a morte de Bouguer, Johann Heinrich Lambert (1728-1777) publicou sua obra “Photometria, sive de Mensura et Gradibus Luminis Colorum et Umbrae” ou “Fotometria, ou Medição e Graus de Luz, Cores e Sombras”. Diferentemente de Bouguer, Lam-

bert concentrou-se na investigação dos princípios matemáticos, derivando a lei exponencial da intensidade da luz em um meio. Ele considerou que a dispersão da luz é causada pelas partículas presentes no meio transparente, que atuam como obstáculos à passagem da luz [6].

Um século depois, August Beer (1825-1863) apresentou seu trabalho “*Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*” traduzido como “Determinação da Absorção da Luz Vermelha em Líquidos Coloridos”, definindo o coeficiente de absorção como a redução na amplitude resultante da passagem da radiação por um meio absorvente. Quanto maior o coeficiente de absorção de um material, maior é sua capacidade de absorver a radiação incidente [5].

Para uma demonstração da lei de Lambert-Beer [7], considera-se uma radiação eletromagnética atravessando uma cubeta contendo uma solução. A cubeta é imaginariamente dividida em partes iguais com distâncias  $\Delta r$ , conforme ilustrado na Figura 3. Vale ressaltar que essa divisão é teórica e serve apenas para facilitar a compreensão do processo de redução da intensidade da radiação ao longo do percurso através do meio.



**Figura 3.** Radiação atravessando uma cubeta de tamanho  $r$ , dividida em  $\Delta r$  tamanhos iguais, tal que a soma de todos  $\Delta r_i$  é igual a  $r$ .

O primeiro elemento da trajetória  $\Delta r$ , denominado  $\Delta r_1$  absorve uma quantidade diretamente proporcional da intensidade incidente  $I$ , ou seja:

$$\Delta I_1 \propto -I\Delta r \rightarrow \Delta I_1 = -\alpha I\Delta r \quad (3)$$

Em que  $\alpha$  representa o coeficiente de absorção, que depende das características da substância contida na solução. O sinal negativo na equação indica que a intensidade incidente  $I$  decai à medida que atravessa a solução. Para o segundo elemento da trajetória da luz na solução,  $\Delta r_2$ , a intensidade da luz incidente será reduzida por:

$$\Delta I_2 = -\alpha(I + \Delta I_1)\Delta r \quad (4)$$

Sendo que a intensidade que atinge a seção 2 foi reduzida pelo que foi absorvido pela seção 1. O termo  $\Delta I_1$  será somado conforme equação 4 por se tratar de um valor negativo. Os termos seguintes ( $\Delta r_3, \Delta r_4, \dots, \Delta r_n$ ) seguem a mesma sequência. Reduzindo-se a distância percorrida pela luz por uma quantidade infinitesimal  $dr$ , a equação 3 será escrita como:

$$dI = -\alpha I dr \quad (5)$$

Integrando-se esta equação, tem-se:

$$\int \frac{dI}{I} = -\alpha \int dr \rightarrow \ln I = -\alpha r + C \quad (6)$$

Para determinar a constante  $C$ , considera-se que para  $r = 0$  tem-se uma intensidade inicial  $I_0$ . Assim, chega-se em:

$$\ln I - \ln I_0 = -\alpha r \leftrightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -\alpha r \quad (7)$$

Em soluções onde a luz interage com os solutos, a concentração  $c$  da solução e o caminho óptico ( $r$ ) desempenham papéis equivalentes, afetando de maneira diretamente proporcional a intensidade absorvida. Além disso, como já definido na Equação 1, é possível substituir a transmitância na Equação 7, que pode ser representada como:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -\alpha r c \quad (8)$$

Esta equação é normalmente escrita em termos do logaritmo na base 10, ou seja:

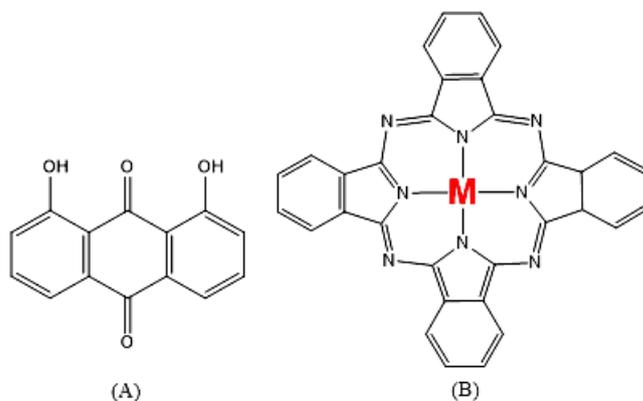
$$\log_{10} \frac{I}{I_0} = \log_{10} T = -\frac{\alpha r c}{\ln 10} \quad (9)$$

Combinando-se as duas constantes  $\alpha$  e  $\ln 10$  em uma nova constante  $\varepsilon$ , tem-se:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c r} \quad (10)$$

A constante  $\varepsilon$ , conhecida por absorvidade molar, é uma medida da capacidade que uma substância (na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) apresenta em absorver luz em um determinado intervalo de comprimento de onda. Essa propriedade é intrínseca à substância e é comumente empregada na espectroscopia para quantificar a absorção de luz por uma solução.

Um exemplo pode ser dado comparando-se duas moléculas com características bem distintas. A molécula “A” na Figura 4 consiste em um corante conhecido como Crisazina e a molécula “B” é uma ftalocianina e representa a es-



trutura de um complexo metálico.

**Figura 4.** Estrutura das moléculas de: (A) Corante Crisazina. (B) Complexo metálico com ftalocianina. A letra “M” representa o metal que formará o complexo, sendo  $M = \text{Mg}$  e  $\text{Zn}$ . O complexo metálico formado será representado nesse texto pelo metal (M) seguido das letras (PC).

Rivas-Sánchez e colaboradores [8], utilizando um espectrofotômetro, obtiveram os coeficientes de absorvidade molar em relação ao comprimento de onda do corante Crisazina apresentados na Tabela 1. Nota-se uma preferência desta substância em absorver luz com comprimento de onda em torno de 420 nm.

**Tabela 1.** Coeficiente de absorvidade molar,  $\epsilon$ , para a Crisazina, em função dos comprimentos de onda em nanômetro ( $\lambda/\text{nm}$ ) [8].

$\lambda/\text{nm}$	330	360	390	420	450	480
$\epsilon/(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	534	966	2175	3540	2840	443

Em outro estudo, Ghani e colaboradores [9] avaliaram a influência de diferentes solventes nas absorvidades molares de complexos metálicos representados na Figura (4B), em que os metais utilizados foram o Mg e o Zn. Os dados para estes dois compostos são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Absorvidade molar dos complexos metálicos em diferentes solventes, em 670 nm. As unidades estão em  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  e os valores estimados têm uma incerteza de  $\pm 10\%$  [9].

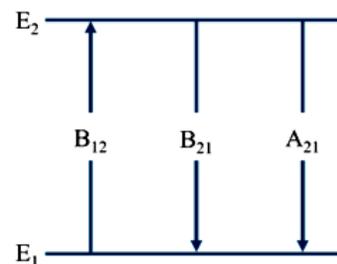
Solventes	Complexos	
	MgPC	ZnPC
Dimetilformamida	$2,1 \times 10^5$	$2,7 \times 10^5$
Dimetilsulfóxido	$1,7 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$

Ao comparar as Tabelas 1 e 2, percebe-se que os valores de absorvidade molar dos complexos metálicos são significativamente maiores do que os da Crisazina. A absorvidade molar do complexo ZnPC em solução de ácido sulfúrico é de  $2,4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a máxima absorvidade molar da Crisazina é de  $3,54 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Isso indica que os complexos metálicos de Zn possuem uma capacidade muito maior de absorver radiação do que a Crisazina, ambos em seus comprimentos de onda de máxima absorção.

Essa diferença na capacidade de absorção é crucial para entender a aplicação prática dessas substâncias em diversas áreas, como sensores e fotocatalise. Para aprofundar a compreensão dos processos de absorção e emissão de radiação em nível molecular, é fundamental recorrer à teoria eletromagnética semi-clássica, que aborda as probabilidades de transição em sistemas expostos à radiação.

## Coeficientes de Einstein

As probabilidades de transição entre dois níveis de energia também podem ser discutidas a partir da teoria eletromagnética semi-clássica. Quando um sistema com partículas recebe radiação a uma temperatura  $T$ , ele absorve essa radiação, mas também podem emití-la. Einstein, em 1916, deu um tratamento a esses fenômenos de absorção e emissão de radiação [10,11].



**Figura 5.** Coeficientes de Einstein para transições entre estados de energia, aplicáveis a diferentes tipos de transições.

No primeiro caso da Figura 5, que trata da absorção de energia, o parâmetro  $B_{12}$  é conhecido como coeficiente de Einstein para absorção. A probabilidade do sistema absorver um quantum de energia e transitar do estado 1 para o estado 2, por unidade de tempo, é dada pela expressão:

$$P_{12} = B_{12}\rho(\nu_{12}) \quad (11)$$

Assim, o número de moléculas que transitam do estado 1 para o estado 2 será proporcional ao número de moléculas no estado 1,  $N_1$ , e à densidade de radiação  $\rho(\nu_{12})$  em uma dada frequência  $\nu_{12}$ :

$$R_{12} = N_1 B_{12} \rho(\nu_{12}) \quad (12)$$

Por outro lado, a emissão de radiação pode ocorrer de forma espontânea ou induzida. A probabilidade de o sistema transitar do nível 2 para o nível 1 é expressa por:

$$P_{21} = A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21}) \quad (13)$$

O parâmetro  $A_{21}$  é conhecido como coeficiente de Einstein para emissão espontânea, enquanto  $B_{21}$  representa o coeficiente para emissão induzida. Embora o parâmetro  $A_{21}$  não possa ser determinado diretamente, é possível derivar uma expressão que relacione este coeficiente ao  $B_{21}$ .

O número de moléculas que transita do nível 2 para o nível 1 é determinado pelas contribuições da emissão espontânea e induzida. Este número pode ser expresso por:

$$R_{21} = N_2 [A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21})] \quad (14)$$

Considerando a condição de equilíbrio entre absorção e emissão, as equações 12 e 14 podem ser igualadas e rearranjadas:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{21})}{B_{12}\rho(\nu_{12})} \quad (15)$$

Assumindo que a distribuição estatística sobre os estados de um sistema em equilíbrio possa ser descrita pela lei de distribuição de Boltzmann, a relação do número de moléculas nos estados 1 e 2 pode ser expresso por:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}} \quad (16)$$

Como a radiação que promove a excitação é a mesma que promove a emissão induzida, a densidade de radiação  $\rho(\nu_{12}) = \rho(\nu_{21})$ . Igualando a equação 15 à 16, e deixando-a em

função de  $\rho_{(12)}$ , tem-se:

$$\rho_{(v_{21})} = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{\frac{h\nu_{21}}{kT}} - B_{21}} \quad (17)$$

Considerando que  $B_{12}=B_{21}$ , a equação 17 pode ser reescrita como:

$$\rho_{(v_{21})} = \frac{A_{21}}{B_{12}(e^{\frac{h\nu_{21}}{kT}} - 1)} \quad (18)$$

Em condições de equilíbrio, a densidade de energia radiante é descrita pela lei de radiação de Planck:

$$\rho_{(v)} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (19)$$

Substituindo-se esta relação na equação 18 e simplificando tem-se que a relação entre os coeficientes de Einstein será dada por:

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12} \quad (20)$$

Portanto, ao determinar o parâmetro  $B_{12}$  indiretamente, também se determina o parâmetro  $A_{21}$ . A Tabela 3 contém dados dos coeficientes  $B_{21}$  e  $A_{21}$  para lasers baseados em diferentes substâncias. Para verificar, pode-se utilizar o valor de  $B_{21}$  e o respectivo comprimento de onda,  $\lambda$ , para estimar o parâmetro  $A_{21}$ .

**Tabela 3.** Coeficiente de emissão de Einstein para *Lasers* de: hélio-neônio (HeNe); dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); Neodímio dopado com ítrio e alumínio (Nd: YAG) [12].

Laser	$\lambda$	$A_{21}/s^{-1}$	$B_{21}/m^3 J^{-1} s^{-2}$
HeNe	633 nm	$1 \times 10^7$	$1,5 \times 10^{20}$
CO <sub>2</sub>	10,6 $\mu$ m	$2 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{16}$
Nd: YAG	1,06 $\mu$ m	$4,3 \times 10^3$	$5,1 \times 10^{16}$

A comparação dos coeficientes  $A_{21}$  mostra que o laser de HeNe possui o maior valor de  $A_{21}$ , indicando uma maior taxa de emissão espontânea em relação aos demais. Em contraste, o laser de CO<sub>2</sub>, com um  $A_{21}$  significativamente menor, apresenta uma taxa de emissão espontânea reduzida, o que favorece a acumulação de população no nível excitado, um fator importante para a inversão de população, necessária para o funcionamento de um laser.

Esse comportamento ressalta a importância de compreender as probabilidades de transição entre diferentes níveis de energia em sistemas irradiados, fundamentais para o estudo de fenômenos de absorção e emissão de radiação, como detalhado na análise dos coeficientes de Einstein. No entanto, para descrever de maneira mais completa as transições que ocorrem ao longo do tempo, é necessário ir além de um tratamento estatístico e considerar a dependência temporal explícita dessas transições. Nesse contexto, a Teoria de Perturbação Dependente do Tempo surge como uma ferramenta para investigar transições rotacio-

nais, vibracionais e eletrônicas, as quais podem ser tratadas pela equação de Schrödinger dependente do tempo.

## Teoria de perturbação dependente do tempo

Grande parte das propriedades estacionárias de átomos, moléculas e materiais podem ser obtidas por meio da equação de Schrödinger independente do tempo [13]. Entretanto, existem propriedades que dependem do tempo, como transições entre níveis rotacionais, vibracionais e eletrônicos. A solução para esses casos é derivada das expressões resultantes da resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo [7,14] dada por:

$$\hat{H}\Psi_n(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_n(x, t)}{\partial t} \quad (21)$$

Nesta equação  $\Psi$  representa a função de onda do sistema,  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $t$  indica o tempo,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  ou constante de Planck reduzida e  $i$  é a unidade imaginária, correspondendo à raiz quadrada de  $-1$  [13]. Resolver a equação 21 implica em encontrar a função de onda  $\Psi$  que satisfaz essa igualdade.

Para funções de onda dependentes do tempo, considera-se a sua representação dependente das coordenadas espaciais e do tempo. Apesar da função ser dependente de duas variáveis, é possível considerar que uma parte da função dependa exclusivamente do tempo e outra dependa da coordenada espacial [15]:

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)f(t) \quad (22)$$

Substituindo-se a função com as variáveis separadas na equação 21, tem-se:

$$f(t)\hat{H}\psi_n(x) = -\frac{\hbar}{i}\psi_n(x)\frac{df(t)}{dt} \quad (23)$$

Simplificando a Equação 23, substituindo a solução  $\hat{H}\psi_n(x)$  por  $E\psi_n(x)$  [16], e isolando-se a derivada em  $t$ , tem-se:

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{-iE}{\hbar}f(t) \quad (24)$$

Portanto, é necessário encontrar uma função cuja derivada em relação ao tempo satisfaça a equação 24. Uma alternativa viável são as funções exponenciais,

$$f(t) = e^{-ikt},$$

uma vez que a derivada desta função produz a mesma função multiplicada por uma constante, ou seja:

$$\frac{df(t)}{dt} = -ike^{-ikt} = -ikf(t) \quad (25)$$

como indicado na equação 24. Comparando-se as duas equações verifica-se que  $k=E/\hbar$ , produzindo uma função de onda temporal:

$$f(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (26)$$

Com esta função dependente do tempo a equação 22 pode ser escrita como:

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (27)$$

Em um caso hipotético onde ocorre uma transição de um estado 1, descrito pela função de onda  $\psi_1(x, t)$ , para o estado 2, descrito por  $\psi_2(x, t)$ , a função de onda  $\Psi(x, t)$  que descreve o sistema durante a transição pode ser expressa como uma combinação linear destes dois estados:

$$\Psi(x, t) = a_1(t)\Psi_1(x, t) + a_2(t)\Psi_2(x, t) \quad (28)$$

Em que  $a_1(t)$  e  $a_2(t)$  são coeficientes de combinação linear. Neste contexto,  $|a_1|^2$  e  $|a_2|^2$  correspondem às probabilidades de o sistema estar nos estados 1 e 2, respectivamente, e os estados  $\psi_1(x, t)$  e  $\psi_2(x, t)$  são assumidos como parte de um conjunto completo da função de onda.

Em sistemas com mais de dois níveis, essa combinação pode ser estendida para incluir contribuições de outros estados quânticos, de forma que:

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t)\Psi_n(x, t) \quad (29)$$

Os coeficientes  $a_n(t)$  representam as amplitudes de probabilidade de encontrar o sistema no estado quântico  $n$  em um tempo específico  $t$ . Eles são fundamentais para entender como um sistema quântico evolui ao longo do tempo, especialmente quando sujeito a uma perturbação dependente do tempo.

O quadrado  $a_n(t)^2$  desses coeficientes fornece a probabilidade de, ao realizar uma medição no tempo  $t$ , o sistema ser encontrado no estado  $n$ . A soma das probabilidades sobre todos os estados possíveis deve ser sempre igual a 1, o que reflete na certeza de que, ao realizar uma medição, o sistema será encontrado em algum dos estados possíveis, portanto:

$$\sum_n a_n(t)^2 = 1 \quad (30)$$

Voltando à equação 21, o operador hamiltoniano  $\hat{H}$  pode ser decomposto em duas partes principais: um operador hamiltoniano que descreve o sistema isoladamente,  $\hat{H}^0$ , e um operador que descreve uma perturbação causada pela interação do sistema com um campo externo,  $\hat{H}'$ . Essa decomposição é expressa pela seguinte equação:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (31)$$

O hamiltoniano  $\hat{H}^0$  refere-se à energia do sistema em questão sem a interação com a radiação, sendo composto pela soma de dois termos: o operador de energia cinética e o operador de energia potencial. A energia cinética descreve o movimento das partículas no sistema, enquanto a ener-

gia potencial está relacionada com as forças de interação dentro do sistema (como a atração ou repulsão entre partículas). O hamiltoniano  $\hat{H}^0$  permite a solução da equação de Schrödinger independente do tempo, fornecendo os estados de energia do sistema sem a influência de perturbações externas [17]. O operador  $\hat{H}^0$  pode ser expresso como:

$$\hat{H}^0\Psi = E\Psi \quad (32)$$

Já o operador  $\hat{H}'$  descreve a interação do sistema com um campo externo, como a radiação eletromagnética. Nesse caso, o campo externo pode introduzir uma energia potencial adicional, correspondente à interação entre o campo elétrico ou magnético da radiação e as partículas no sistema. Quando um sistema, como um átomo ou molécula, interage com esses campos, a energia do sistema é alterada. Essa interação é descrita por um termo adicional no hamiltoniano, chamado de termo de perturbação  $\hat{H}'$ , que representa a interação entre o campo eletromagnético e as partículas no sistema. Essa interação perturba os estados de energia do sistema, podendo provocar transições entre diferentes níveis energéticos. Dessa forma, a separação do hamiltoniano em  $\hat{H}^0$  e  $\hat{H}'$  facilita a análise do sistema, permitindo considerar separadamente as contribuições da energia do sistema sem interação com a radiação e o sistema com a perturbação externa.

O operador de perturbação  $\hat{H}'$ , associado à transição, deve ser analisado com base nas características da radiação eletromagnética. Na descrição clássica, a radiação eletromagnética é composta por campos elétrico e magnético oscilantes, que são perpendiculares.

A contribuição do campo magnético pode ser negligenciada com base na análise das forças elétricas e magnéticas. A força exercida sobre uma partícula de carga  $e$  em um campo magnético  $B$  é dada por:

$$\vec{F}_{mag} = e\vec{v}\vec{B}/c \quad (33)$$

em que  $v$  é a velocidade da partícula e  $c$  é a velocidade da luz. Em sistemas atômicos e moleculares leves, a velocidade  $v$  das partículas em módulo é muito menor que a velocidade da luz ( $v \ll c$ ). A força exercida por um campo elétrico é:

$$\vec{F}_{ele} = e\vec{E} \quad (34)$$

Para comparar as contribuições das forças exercidas pelos campos basta fazer a razão entre essas forças, portanto a equação 33 dividida pela equação 34 é:

$$\frac{\vec{F}_{mag}}{\vec{F}_{ele}} = \frac{\vec{v}\vec{B}}{c\vec{E}} \quad (35)$$

Como já mencionado, em sistemas atômicos e moleculares leves em que  $v \ll c$  tem-se que a contribuição da força exercida por um campo magnética é muito pequena em relação a contribuição da força exercida por um campo elétrico quando uma radiação eletromagnética interage com esses sistemas. Portanto, a contribuição magnética pode ser desconsiderada em uma primeira aproximação.

A energia potencial  $V_i$  associada à interação de uma carga  $e_i$  com o campo elétrico pode ser definida como:

$$V_i = - \int \vec{F}_i d\vec{r}_i = - \int e_i \vec{E}(\vec{r}, t) d\vec{r}_i \quad (36)$$

em que

$\vec{F}_i$

é a força produzida pelo campo elétrico sobre a carga  $e_i$ ,

$d\vec{r}_i$

é um deslocamento vetorial infinitesimal da carga  $e_i$  no espaço definido pelas coordenadas cartesianas, neste caso eixo  $x$ ,

$e_i$

é a  $i$ -ésima carga em um conjunto de cargas, e

$\vec{E}(\vec{r}, t)$

é o campo elétrico. O uso do subscrito “ $i$ ” indica que cada carga é considerada individualmente em um sistema com múltiplas cargas. No caso de um campo elétrico oscilante, pode-se definir o mesmo como:

$$E(x, t) = E_0(r) \cos(\omega t - kx) \quad (37)$$

em que

$E_0(x)$

é a amplitude máxima de oscilação do campo,

$\omega$

é a sua frequência angular,

$t$

é o tempo em que a oscilação do campo será analisada,

$k$

é o número de onda,

$x$

é a posição espacial. Considerando uma radiação com comprimento de onda 200nm ( $2 \cdot 10^{-7}$ m) interagindo com um átomo de hidrogênio com um raio aproximadamente de  $5,29 \cdot 10^{-11}$  m, percebe-se que as dimensões da onda é dez mil vezes maior do que a do átomo de hidrogênio, portanto em uma variação pequena no tempo considera-se que o campo elétrico não varia, com isso desconsidera contribuição

$kx$

Substituindo esta expressão na equação 36, e adotando-se o eixo  $x$  como referência, tem-se:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i = - \sum_{i=1}^n \int e_i E_0(x) \cos(\omega t) dx_i = -E_0(x) \cos(\omega t) \sum_{i=1}^n e_i \int dx_i \quad (38)$$

O momento de dipolo elétrico total do sistema ao longo do eixo  $x$  é definido como:

$$\mu_x = \sum_{i=1}^n e_i x_i \quad (39)$$

Com essa definição pode-se escrever a equação 38 como:

$$V = -E_0(x) \cos(\omega t) \mu_x \quad (40)$$

Portanto, o termo perturbativo do operador hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H}' = V = -E_0 \cos(\omega t) \hat{\mu}_x \quad (41)$$

O subíndice  $x$  indica que o campo está orientado ao longo do eixo  $x$ . No entanto, essa escolha é arbitrária e poderia ser feita em qualquer direção do espaço.

## Solução da equação dependente do tempo

Considerando que a função de onda que descreve o sistema de dois estados (1 e 2) será representada pela equação 28 e que o sistema será perturbado por uma radiação eletromagnética, a equação de Schrödinger dependente do tempo será escrita como:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \hat{H}') \cdot (a_1(t) \Psi_1(x, t) + a_2(t) \Psi_2(x, t)) \\ & = i\hbar \frac{\partial (a_1(t) \Psi_1(x, t) + a_2(t) \Psi_2(x, t))}{\partial t} \end{aligned} \quad (42)$$

É importante destacar que o hamiltoniano  $\hat{H}^0$ , que descreve o sistema sem a perturbação externa, não depende explicitamente do tempo  $t$ . Ele é composto pela energia cinética e potencial do sistema, e, portanto, não inclui variações temporais. A dependência temporal vem exclusivamente da perturbação  $\hat{H}'$  conforme descrito na equação 41, na forma de  $\cos(\omega t)$ , um termo oscilatório. Esse termo multiplicativo permite que os coeficientes  $a_1(t)$  e  $a_2(t)$  sejam retirados do operador, conforme a equação 43:

$$\begin{aligned} & \hat{H}' a_1(t) \Psi_1(x, t) = \\ & (-E_0 \cos(\omega t) \hat{\mu}_x) a_1(t) \Psi_1(x, t) = a_1(t) \hat{H}' \Psi_1(x, t) \end{aligned} \quad (43)$$

Assim, a parte esquerda da equação 42 resultará em:

$$a_1(t) \hat{H}^0 \psi_1(x, t) + a_2(t) \hat{H}^0 \psi_2(x, t) + a_1(t) \hat{H}' \psi_1(x, t) + a_2(t) \hat{H}' \psi_2(x, t) \quad (44)$$

Aplicando-se a derivada do tempo na função de onda, do lado direito da equação 42, leva à equação

$$i\hbar \left( a_1(t) \frac{\partial \psi_1(x, t)}{\partial t} + \psi_1(x, t) \frac{\partial a_1(t)}{\partial t} + a_2(t) \frac{\partial \psi_2(x, t)}{\partial t} + \psi_2(x, t) \frac{\partial a_2(t)}{\partial t} \right) \quad (45)$$

Considerando-se que a função de onda em cada estado é dada pela equação 27 e derivando-se a mesma em relação ao tempo, conforme a equação 45, chega-se em:

$$i\hbar \left[ a_1(t) \psi_1(x) \left( -\frac{iE_1}{\hbar} \right) e^{\left( \frac{-iE_1 t}{\hbar} \right)} + \psi_1(x, t) \frac{\partial a_1(t)}{\partial t} + a_2(t) \psi_2(x) \left( -\frac{iE_2}{\hbar} \right) e^{\left( \frac{-iE_2 t}{\hbar} \right)} + \psi_2(x, t) \frac{\partial a_2(t)}{\partial t} \right] \quad (46)$$

Usando a igualdade  $i^2 = -1$  e simplificando o termo  $\hbar$ , obtém-se:

$$a_1(t) E_1 \psi_1(x, t) + i\hbar \psi_1(x, t) \frac{\partial a_1(t)}{\partial t} + a_2(t) E_2 \psi_2(x, t) + i\hbar \psi_2(x, t) \frac{\partial a_2(t)}{\partial t} \quad (47)$$

A igualdade da equação 32 pode ser substituída na equação 47:

$$a_1(t) \hat{H}^0 \psi_1(x, t) + i\hbar \psi_1(x, t) \frac{\partial a_1(t)}{\partial t} + a_2(t) \hat{H}^0 \psi_2(x, t) + i\hbar \psi_2(x, t) \frac{\partial a_2(t)}{\partial t} \quad (48)$$

Como a equação 44 é igual à equação 48, é possível simplificar os termos

$$a_1(t) \hat{H}^0 \psi_1(x, t)$$

e

$$a_2(t) \hat{H}^0 \psi_2(x, t)$$

Portanto, a equação resultante será:

$$a_1(t) \hat{H}' \psi_1(x, t) + a_2(t) \hat{H}' \psi_2(x, t) = i\hbar \psi_1(x, t) \frac{\partial a_1(t)}{\partial t} + i\hbar \psi_2(x, t) \frac{\partial a_2(t)}{\partial t} \quad (49)$$

Multiplicando-se esta equação por  $\psi_2^*(x)$  e integrando-se sobre todo espaço da coordenada espacial, tem-se:

$$a_1(t) e^{\left( \frac{-iE_1 t}{\hbar} \right)} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \hat{H}' \psi_1(x) dx + a_2(t) e^{\left( \frac{-iE_2 t}{\hbar} \right)} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \hat{H}' \psi_2(x) dx$$

$$= i\hbar \frac{\partial a_1(t)}{\partial t} e^{\left( \frac{-iE_1 t}{\hbar} \right)} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \psi_1(x) dx + i\hbar \frac{\partial a_2(t)}{\partial t} e^{\left( \frac{-iE_2 t}{\hbar} \right)} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \psi_2(x) dx \quad (50)$$

Considerando que a intensidade do campo elétrico é baixa, a perturbação ao sistema é insuficiente para aumentar significativamente a população do nível 2 de energia. Como resultado, a população do estado 2 permanece muito pequena e pode ser considerada praticamente nula. Portanto, o coeficiente  $a_2(t)$  pode ser assumido como zero, concentrando toda a população no estado 1, onde  $a_1(t)$  será igual a 1.

Adicionalmente, considerando-se as funções de onda dos dois estados normalizadas e ortogonais entre si a integral sobre todo o espaço de coordenadas das funções

$$\psi_2^*(x) \psi_1(x)$$

serão zero e a integral das funções normalizadas iguais a 1. Como a função a ser derivada depende apenas de uma variável, o símbolo da derivada parcial será substituída pelo símbolo da derivada ordinária. Assim, chega-se em:

$$e^{\frac{-iE_1 t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \hat{H}' \psi_1(x) dx = i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} e^{\frac{-iE_2 t}{\hbar}} \quad (51)$$

Que rearranjando leva a:

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = e^{\frac{i(E_2-E_1)t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \hat{H}' \psi_1(x) dx \quad (52)$$

Substituindo a definição do operador de perturbação dado pela equação 41 nesta equação, chega-se em:

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = e^{\frac{i(E_2-E_1)t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) (-E_0) \cos(\omega t) \hat{\mu}_x \psi_1(x) dx \quad (53)$$

Dado que apenas o operador de momento de dipolo é dependente do espaço, ele é o único termo que permanece na integral:

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = e^{\frac{i(E_2-E_1)t}{\hbar}} (-E_0) \cos(\omega t) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) \hat{\mu}_x \psi_1(x) dx \quad (54)$$

Ao considerar o operador de momento de dipolo e as funções de onda do estado 1 e 2, obtém-se sua observável correspondente, o momento de dipolo de transição do estado 1 para o estado 2, representado por  $\mu_{12}$ . Assim, a equação 54 será igual a:

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = e^{\frac{i(E_2-E_1)t}{\hbar}} (-E_0) \cos(\omega t) \mu_{12} \quad (55)$$

Utilizando a relação de Euler:

$$\cos(\theta) = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} \quad (56)$$

A equação 55 será escrita como:

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = -E_0 \mu_{12} e^{\frac{i(E_2-E_1)t}{\hbar}} \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \quad (57)$$

Aplicando-se a distributiva, obtém-se:

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \left\{ \left[ e^{\frac{i(E_2-E_1+\omega\hbar)t}{\hbar}} \right] + \left[ e^{\frac{i(E_2-E_1-\omega\hbar)t}{\hbar}} \right] \right\} \quad (58)$$

Para simplificar a expressão, é conveniente denominar o termo  $i(E_2-E_1+\omega\hbar)/\hbar$  de  $a$  e  $i(E_2-E_1-\omega\hbar)/\hbar$  de  $b$ :

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} [e^{at} + e^{bt}] \quad (59)$$

Isolando o termo  $da_{2(t)}$  do lado esquerdo e integrando ambos os lados, tem-se:

$$\int_0^t da_2(t) = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [e^{at} + e^{bt}] dt \quad (60)$$

ou:

$$a_2(t) - a_2(0) = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{1}{a} e^{at} + \frac{1}{b} e^{bt} \right]_0^t \quad (61)$$

Para avaliar as contribuições  $(1/a)$  e  $(1/b)$  dentro dos colchetes na equação 61, substitui-se os seus valores correspondentes de  $a$  e  $b$ , em que  $a = i(E_2 - E_1 + \omega\hbar)/\hbar$  e  $b = i(E_2 - E_1 - \omega\hbar)/\hbar$ . É importante destacar que a frequência angular  $\omega$  é dada por  $2\pi\nu$  e  $\hbar$  é  $(h/2\pi)$ , de modo que o termo  $\omega\hbar$  é igual a  $h\nu = E$ , representando a energia de um fóton. Ao analisar o termo  $(1/a)$  após as respectivas substituições tem-se:

$$\frac{1}{a} = \frac{\hbar}{i(E_2 - E_1 + E)} \quad (62)$$

Devido à condição de Bohr, em que a energia do fóton corresponde à diferença entre os níveis de energia  $E = E_2 - E_1 = h\nu_{12}$ , no processo de absorção, sendo  $E_2 > E_1$ , tem-se:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{4\pi i \nu_{12}} \quad (64)$$

A razão presente na equação 64 corresponde a um valor muito pequeno, o que faz com que  $(1/a)$  também seja um número muito pequeno, tornando essa contribuição insignificante no cálculo final. O parâmetro  $(1/b)$ , por sua vez é:

$$\frac{1}{b} = \frac{\hbar}{2\pi i (E_2 - E_1 - E)} \quad (65)$$

O denominador desta equação tenderá a zero, levando a um valor que tende ao infinito. Portanto, o parâmetro  $(1/b)$  contribui para o processo de absorção. É importante destacar que, analisando a emissão estimulada, os parâmetros seriam diferentes, e  $(1/a)$  tenderia ao infinito.

Desta forma, para um processo de absorção de radiação:

$$\frac{1}{b} \gg \frac{1}{a} \quad (66)$$

Devido à pequena contribuição do fator  $(1/a)$ , ele pode ser desconsiderado no processo de absorção. Voltando a equação 6, pode-se negligenciar o termo  $a_2(0)$  uma vez que todo sistema está inicialmente no estado fundamental, portanto a equação pode ser escrita substituindo a expressão  $b$ :

$$a_2(t) = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{1}{b} e^{bt} \right]_0^t = -\frac{E_0 \mu_{12}}{2} \frac{\left[ 1 - e^{\frac{i(E_2 - E_1 - E)t}{\hbar}} \right]}{(E_2 - E_1 - E)} \quad (67)$$

A equação 67 descreve a transição entre os estados 1 e 2, multiplicando-a pelo seu complexo conjugado, teremos a probabilidade da ocorrência da transição entre estes estados, dado por:

$$|a_2(t)|^2 = \frac{E_0^2 \mu_{12}^2}{4} \frac{\left[ 1 - e^{\frac{i(E_2 - E_1 - E)t}{\hbar}} \right] \left[ 1 - e^{-\frac{i(E_2 - E_1 - E)t}{\hbar}} \right]}{(E_2 - E_1 - E)^2} \quad (68)$$

Este resultado fornece uma expressão detalhada para a probabilidade  $|a_2(t)|^2$  de o sistema, inicialmente no estado fundamental  $n=1$ , ser encontrado no estado excitado  $n=2$

após interagir com a radiação eletromagnética. A equação mostra que essa probabilidade é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico  $(E_0)^2$  e ao quadrado do momento de transição  $(\mu_{12})^2$ .

A condição de ressonância ocorre quando a energia da radiação eletromagnética incidente coincide exatamente com a diferença de energia entre dois estados quânticos do sistema. Isso significa que  $E = E_2 - E_1$ , em que  $E$  é a energia dos fótons da radiação e  $E_2 - E_1$  é a diferença de energia entre os estados  $n=2$  e  $n=1$ .

Matematicamente, o denominador da expressão mostrada na equação 68, contém o termo  $(E_2 - E_1 - E)^2$ , indicando que a probabilidade de transição é inversamente proporcional ao quadrado da diferença entre a energia da transição requerida pelo sistema e a energia da radiação incidente. Quando a energia da radiação se aproxima da diferença de energia entre os estados  $E \approx E_2 - E_1$ , o denominador tende a zero, o que matematicamente implica em um aumento significativo na probabilidade de transição.

Para a resolução da equação 68, as duas expressões dentro dos colchetes serão resolvidas separadamente. Para simplificação,  $(E_2 - E_1 - E)t/\hbar$  será substituído por  $g$ :

$$[1 - e^{ig}][1 - e^{-ig}] = 2(1 - \cos g) \quad (69)$$

Usando a relação trigonométrica:

$$\text{sen}^2 x = \left( \frac{1 - \cos 2x}{2} \right) \quad (70)$$

A equação 69 pode ser reescrita como:

$$1 - e^{-ig} - e^{ig} + e^0 = 4 \text{sen}^2 \left( \frac{g}{2} \right) \quad (71)$$

Substituindo novamente a expressão de  $g$  nesta função e substituindo nos termos entre parênteses na equação 68, tem-se:

$$|a_2(t)|^2 = 4E_0^2 \mu_{12}^2 \frac{\text{sen}^2 \left[ \frac{(E_2 - E_1 - E)t}{2\hbar} \right]}{(E_2 - E_1 - E)^2} \quad (72)$$

Esta função apresenta informações sobre as transições entre os níveis de energia. Neste caso, a probabilidade de transição depende do quadrado do campo elétrico do fóton, e para que ocorra a transição, o momento de dipolo de transição deve ser diferente de zero.

Na equação 72, observa-se que a energia  $E$  está associada apenas a uma frequência  $\nu$ . No entanto, na prática, define-se uma faixa de frequências uma vez que na realidade, as bandas são alargadas por uma série de efeitos, como: alargamento natural; efeito Doppler; efeito Stark; pressão e efeitos de solvente. Para obter o valor correspondente a essa faixa, é necessário integrar a expressão ao longo do intervalo de frequências. Assim, obtêm-se:

$$|a_2(t)|^2 = 4E_0^2 \mu_{12}^2 \int \frac{\text{sen}^2 \left[ \frac{(E_2 - E_1 - E)t}{2\hbar} \right]}{(E_2 - E_1 - E)^2} d\nu \quad (73)$$

Para expressar a equação 73 em função da frequência  $\nu$  é necessário utilizar a relação  $E=h\nu$ :

$$|a_2(t)|^2 = 4E_0^2 \mu_{12}^2 \int \frac{\text{sen}^2 [\pi(\nu_2 - \nu_1 - \nu)t]}{h^2(\nu_2 - \nu_1 - \nu)^2} d\nu \quad (74)$$

A integral, embora não apresente limites explícitos, tem um integrando fortemente concentrado em torno da região onde  $\nu_2 - \nu_1 - \nu$ , o que torna o valor da integral significativo apenas em uma faixa estreita. De maneira análoga ao cálculo da área sob a curva de absorvância, a integral da curva da Figura 2(A) reflete principalmente a contribuição próxima ao máximo de absorvância, que, no caso da solução de Cherry Kool-Aid em 496 nm.

Fora dessa região, a função  $\text{sen}^2[\pi(\nu_2 - \nu_1 - \nu)t]$  decresce rapidamente, fazendo com que a contribuição para a integral seja desprezível à medida que a frequência  $\nu$  se afasta dessa faixa. Assim, a integral finita torna-se praticamente equivalente à integral estendida. Portanto, estender o domínio de integração para  $-\infty$  e  $+\infty$  simplifica o cálculo sem alterar significativamente o resultado, já que a função fora da região de interesse tem valores muito pequenos. Isso impacta diretamente na aproximação da probabilidade de transição. Com isso a equação 74 pode ser reescrita como:

$$|a_2(t)|^2 = 4E_0^2 \mu_{12}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen}^2 [\pi(\nu_2 - \nu_1 - \nu)t]}{h^2(\nu_2 - \nu_1 - \nu)^2} d\nu \quad (75)$$

Para resolver a integral da equação 75, utiliza-se a relação:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen}^2 x}{x^2} dx = \pi \quad (76)$$

Para que a expressão da equação 75 obedeça a relação da equação 76 multiplica-se o denominador dentro integral por  $[(\pi^2 t^2)/(\pi^2 t^2)]$ , desta forma a expressão pode ser reescrita como:

$$|a_2(t)|^2 = \frac{E_0^2 \mu_{12}^2 t}{\hbar^2} \quad (77)$$

A equação obtida revela uma dependência linear em relação a  $t$ , indicando que a probabilidade de transição cresce proporcionalmente ao tempo de interação entre o sistema e o campo externo. Isso significa que quanto mais tempo o sistema é exposto ao campo perturbador, maior será a chance de a transição ocorrer. Além disso, como a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado da intensidade do campo,  $(E_0)^2$ , um campo perturbador mais forte aumenta significativamente a probabilidade de uma transição. Um valor elevado de  $(\mu_{12})^2$  indica uma forte interação entre o sistema e o campo, o que favorece a ocorrência da transição.

No caso de transições eletrônicas, a relação entre a intera-

ção do sistema com o campo externo não se limita apenas à intensidade do campo, mas também à simetria dos estados eletrônicos envolvidos na transição. Apenas transições permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas podem ocorrer com alta probabilidade. Se os estados inicial e final possuírem simetrias incompatíveis, a integral de momento de transição  $\mu_{12}$  será nula ou muito pequena, resultando em uma baixa probabilidade de transição. As regras de seleção para transições eletrônicas impõem restrições fundamentais, como a regra de seleção de Laporte. Em átomos, essa regra determina que a variação do número quântico orbital siga  $\Delta l = \pm 1$ , permitindo transições como  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$ ,  $d \rightarrow f$ , enquanto transições como  $s \rightarrow s$ ,  $p \rightarrow p$  e  $d \rightarrow d$  não são observadas e são denominadas proibidas. Além destas restrições em relação às transições eletrônicas, a relação entre o momento de transição e a simetria dos estados envolvidos também se aplica a outras espectroscopias, como a vibracional e a rotacional.

Além das restrições impostas pelas regras de seleção, a polarização do campo elétrico desempenha um papel crucial na ativação das transições eletrônicas. A polarização refere-se à direção de oscilação do vetor do campo elétrico em uma onda eletromagnética, podendo ser linear (oscilação em um único plano), circular (rotação ao redor da direção de propagação) ou elíptica (combinação das anteriores). A probabilidade de transição eletrônica depende da orientação desse campo em relação ao momento de transição  $\mu_{12}$ . Para que a transição ocorra com alta probabilidade, o campo elétrico deve possuir uma componente na direção de  $\mu_{12}$ , caso contrário, se estiver polarizado perpendicularmente ao momento de transição, a integral correspondente se anula, tornando a transição proibida.

Como mostrado na equação 43, o Hamiltoniano perturbado contém um termo proporcional ao produto entre a amplitude do campo elétrico  $(E_0)^2$  e a componente do operador dipolo  $(\mu_{12})^2$ . Se o campo elétrico estiver orientado perpendicularmente ao momento de transição relevante, a contribuição da perturbação se anula, tornando a transição proibida. Um exemplo desse efeito é o dicroísmo circular, fenômeno em que a absorção de luz difere para polarizações circulares esquerda e direita. Isso ocorre porque algumas transições eletrônicas só são ativadas para um sentido específico de rotação do campo elétrico, dependendo da simetria do sistema. Esse efeito é amplamente utilizado para investigar a estrutura de moléculas quirais cuja assimetria influencia a interação com a luz polarizada circularmente [18].

No contexto da espectroscopia, o termo  $(E_0)^2$  pode ser associado à intensidade da radiação incidente, enquanto  $(\mu_{12})^2$  determina a intensidade das transições observadas no espectro. Transições com momentos de dipolo mais altos resultarão em picos mais intensos no espectro de absorção, auxiliando na interpretação de dados experimentais. Assim, essa equação conecta as propriedades quânticas do sistema às intensidades registradas nos espectros, fornecendo uma base para a análise dos fenômenos de transição.

## Densidade de energia clássica

De acordo com o eletromagnetismo clássico, a densidade de energia da radiação de frequência  $\nu$  está relacionada com o quadrado do campo elétrico, dada por:

$$\rho_{(\nu)} = \varepsilon_0 \overline{E_{(\nu)}^2} \quad (78)$$

O termo  $\varepsilon_0$  é a permissividade do meio. Considerando uma radiação isotrópica, que se distribui igualmente em todas as direções, e analisando os eixos de uma coordenada cartesiana, tem-se:

$$\frac{1}{3} \overline{E_{(\nu)}^2} = \overline{E_{x(\nu)}^2} = \overline{E_{y(\nu)}^2} = \overline{E_{z(\nu)}^2} \quad (79)$$

O termo

$$\overline{E_{x(\nu)}^2}$$

representa a componente do campo elétrico médio na direção  $x$ , enquanto

$$\overline{E_{y(\nu)}^2} \text{ e } \overline{E_{z(\nu)}^2}$$

representam as componentes nas direções  $y$  e  $z$ . A contribuição total é dada pela média das contribuições de cada eixo. Considerando que o campo elétrico  $E_\nu$  oscila entre valores positivos e negativos, atingindo um valor máximo  $E^0_x$  e um mínimo  $-E^0_x$  em diferentes momentos ele pode assumir qualquer valor dentro desse intervalo. O quadrado dessa componente sempre resulta em um valor positivo ou zero, e embora

$$\overline{E_{(\nu)}^2}$$

varie entre zero e o valor máximo

$$E_{x(\nu)}^{02}$$

ele não permanece constantemente em seu valor máximo, já que ao longo do tempo o campo elétrico passa tanto por valores altos quanto por baixos. Ao calcular o

$$\overline{E_{(\nu)}^2}$$

se obtém um valor que representa essa média entre os extremos, o que resulta em metade do valor máximo, de forma que

$$E_{x(\nu)}^{02}$$

pode ser expresso como:

$$\overline{E_{x(\nu)}^{02}} = \frac{E_{(\nu)}^2}{2} \quad (80)$$

Substituindo as equações 79 e 80 na equação 7, obtém-se:

$$\rho_{(\nu)} = \varepsilon_0 \overline{E_{(\nu)}^2} = 3\varepsilon_0 \overline{E_{x(\nu)}^2} = 6\varepsilon_0 E_{x(\nu)}^{02} \quad (81)$$

Uma abordagem para relacionar os resultados obtidos pela mecânica quântica com parâmetros empíricos (coeficientes de Einstein) consiste em igualar a probabilidade de transição quântica à clássica. Portanto, ao igualar

as probabilidades (equações 77 e 11) e considerando que a equação 11 é expressa em unidade de tempo, adiciona-se o termo  $t$  à igualdade para ajustar as dimensões [7]:

$$|a_2(t)|^2 = B_{12}\rho_{(v_{21})}t \quad (82)$$

Ao substituir a equação 81 na equação 82, obtém-se o seguinte resultado:

$$|a_2(t)|^2 = 6\varepsilon_0 E_x^0{}^2 B_{12}t \quad (83)$$

Esse resultado estabelece a conexão entre o coeficiente empírico de Einstein  $B_{12}$  e a probabilidade de transição quântica  $a_2(t)a_2^*(t)$ , e a intensidade do campo elétrico  $(E_0)^2$ , ligando diretamente a teoria quântica aos resultados experimentais. Ao usar  $B_{12}$ , obtido por medições de absorção de radiação, é possível calcular a probabilidade de transição de um sistema quântico, unificando previsões teóricas com observações práticas. Além disso, é possível estabelecer uma relação entre o momento de dipolo de transição  $(\mu_{12})^2$  e o coeficiente  $B_{12}$ . Para isso, basta substituir a equação 77 na equação 83, resultando em:

$$B_{12} = \frac{\mu_{12}^2}{6\varepsilon_0\hbar^2} \quad (84)$$

A relação apresentada permite concluir que a probabilidade de transição entre dois estados de um sistema quântico está diretamente relacionada à magnitude do momento de dipolo de transição. Quanto maior o  $(\mu_{12})^2$ , maior será o coeficiente  $B_{12}$ , implicando em uma maior probabilidade de absorção de radiação e, conseqüentemente, uma maior taxa de transição induzida entre os níveis de energia.

Essa relação entre o coeficiente de Einstein  $B_{12}$  e o momento de dipolo de transição  $(\mu_{12})^2$  demonstra como a probabilidade de transição quântica pode ser diretamente conectada a parâmetros experimentais, como a absorção de radiação. Além disso, a probabilidade de transição  $a_2(t)a_2^*(t)$  também pode ser vinculada à absorvidade molar  $\varepsilon$ , estabelecendo uma conexão entre o coeficiente obtido pela lei de Lambert-Beer e a probabilidade de transição quântica.

## Relação entre probabilidade de transição e absorvidade molar

Na equação 10, a relação entre a intensidade da radiação transmitida e os parâmetros da solução foi estabelecida empiricamente com base na lei de Lambert-Beer, considerando a dependência exponencial da intensidade em função da concentração e do caminho óptico. Contudo a intensidade de absorção também pode ser definida em termos de densidade de energia, número de espécies a serem excitadas, frequência de transição e caminho óptico [7] como:

$$I_{abs} = \rho_{(v_{12})}N_1B_{12}h\nu\Delta r \quad (85)$$

A intensidade da radiação incidente também pode ser expressa por:

$$I_0 = \rho_{(v_{12})}d\nu \quad (86)$$

Ao multiplicar ambos os lados da equação 85 por  $d\nu$  e combinando-se com a equação 86 tem-se uma expressão que relaciona a intensidade da radiação incidente com a absorvida:

$$I_{abs}d\nu = I_0N_1B_{12}h\frac{\nu}{c}\Delta r \quad (87)$$

Na equação 3, a diferença entre a intensidade final e inicial é expressa como  $\Delta I = I - I_0$ . No entanto, para determinar a quantidade de radiação absorvida pelo sistema, é necessário subtrair a radiação transmitida da radiação incidente:

$$I_{abs} = I_0 - I \quad (88)$$

Comparando a equação 88 com a equação 3, é possível formular uma expressão para a radiação absorvida, levando em consideração o coeficiente de absorção  $\alpha$ , dada por:

$$I_{abs} = \alpha I_0\Delta r \quad (89)$$

Ao multiplicar a equação 89 por  $d\nu$  e substituir na equação 87, chega-se em:

$$\frac{\alpha(\nu)}{\nu}d\nu = \frac{N_1B_{12}h}{c} \quad (90)$$

O termo  $d\nu$  representa o intervalo infinitesimal de frequência em que a radiação será absorvida. Como já mencionado anteriormente, na prática, as bandas são alargadas. No caso de moléculas, os estados 1 e 2 contêm uma série de estados vibracionais e rotacionais. Esses fatores devem ser considerados ao comparar quantidades teóricas e experimentais.

De forma semelhante à obtenção experimental da força de uma linha atômica única pela integral da intensidade ao longo de toda a largura da linha, a força de uma transição pode ser determinada experimentalmente pela integral da intensidade ao longo de todas as linhas de banda. Isso é definido pela integral de todo o contínuo que pertence à transição específica.

Desta forma, a intensidade será determinada pela área calculada através da integral da equação 90, dada por:

$$\int \frac{\alpha(\nu)}{\nu}d\nu = \frac{N_1B_{12}h}{c} \quad (91)$$

O termo  $\alpha$  está relacionado com a absorvidade molar, como demonstrado anteriormente,  $\alpha = \varepsilon \ln 10$ . A equação 91 pode ser expressa em função de  $B_{12}$  e substituída na equação 83, resultando em uma expressão que relaciona a probabilidade de ocorrência da transição com a absorvidade molar, conforme:

$$|a_2(t)|^2 = \frac{\rho_{(v_{12})}c}{N_1h} \ln 10 t \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu}d\nu \quad (92)$$

A principal conclusão dessa relação está na importância de conectar a probabilidade de transição com a absorptividade molar  $\epsilon$ , um parâmetro experimental amplamente utilizado em espectroscopia. Essa conexão é crucial, pois a absorptividade molar quantifica a eficiência com que uma substância absorve luz em diferentes comprimentos de onda. Relacionar a probabilidade de transição com a absorptividade molar, podendo expressar como a probabilidade da transição ocorrer para diferentes comprimentos de onda em uma mesma molécula.

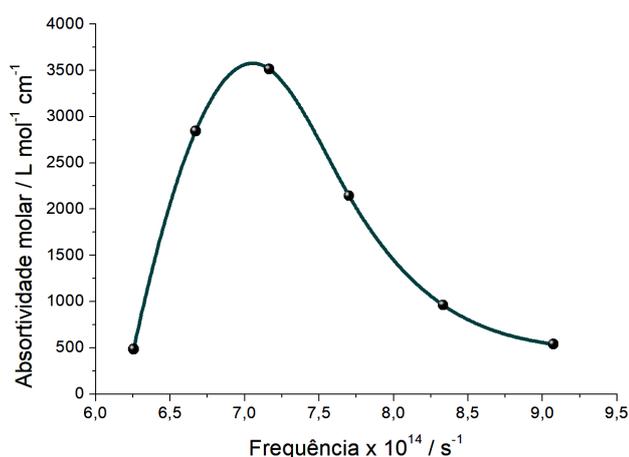
Assim como o momento de dipolo de transição  $(\mu_{12})^2$  foi relacionado ao coeficiente de Einstein  $B_{12}$ , o  $(\mu_{12})^2$  pode ser relacionado a absorptividade molar  $\epsilon$ , para isso substitui-se a probabilidade  $a_2(t)a_2^*(t)$  da equação 77 e a densidade de radiação (equação 81) na equação 92, obtendo:

$$\mu_{12}^2 = \frac{3\epsilon_0 hc}{2N_1 \pi^2} \ln 10 \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (93)$$

Isso significa que, ao determinar a absorptividade molar de uma molécula em uma faixa de comprimentos de onda, pode-se inferir diretamente o momento de dipolo de transição e, conseqüentemente, a eficiência com que essa molécula realiza transições entre os níveis de energia. Essa relação oferece uma ferramenta prática para analisar, prever e comparar a capacidade de diferentes moléculas de absorver radiação.

## Determinando experimentalmente o momento de transição

Os dados da Tabela 1 contêm valores dos coeficientes de absorptividade molar,  $\epsilon$ , para a Crisazina em função dos comprimentos de onda em nanômetros. Como o comprimento de onda está relacionado à velocidade da luz por  $\nu\lambda=c$ , esses valores podem ser expressos graficamente em função da frequência, conforme a Figura 6.



**Figura 6.** Curva da absorptividade molar em relação a frequência ajusta pelo método de interpolação de spline cúbica.

Neste caso, a curva foi ajustada utilizando a metodologia spline com Python (código mostrado no anexo). A integral da função (equação 93), no intervalo entre  $7,05 \cdot 10^{14}$  e  $7,06 \cdot 10^{14}$ , consiste nos pontos próximos ao máximo da absorptividade molar, que é igual a 5,07.

Para resolver a equação 93, é necessário substituir as constantes, lembrando que a constante dielétrica pode variar conforme o solvente utilizado no experimento. Na Tabela 4 encontram-se os valores das constantes necessários para a resolução da equação.

**Tabela 4.** Valores das constantes fundamentais utilizadas na resolução da equação 95.

Constante	Símbolo	Valor	Unidade
Permissividade da água	$\epsilon_0$	$7,10105863 \times 10^{-10}$	$\text{C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$
Planck	$h$	$6,62607015 \times 10^{-34}$	J s
Velocidade da luz no vácuo	$c$	$2,99792458 \times 10^8$	$\text{m s}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_1$	$6,02214076 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$

É importante notar que a absorptividade molar apresentada na Tabela 1 está em  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , sendo necessária a conversão para metros, a fim de manter as unidades consistentes com as constantes. Assim, a absorptividade molar é expressa  $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1} 10^{-1}$ . Ao realizar a análise dimensional da integral na equação 93 observa-se que a unidade da frequência ( $\nu$ ) coincide com a do elemento infinitesimal ( $d\nu$ ), permitindo que a equação retorne um valor em absorptividade molar. Com a solução da equação 93, o valor em Debye é:

$$\mu_{12} = 6,45 \times 10^{-30} = 1,93D$$

O cálculo do valor de  $\mu_{12}$  permite correlacionar a intensidade de absorção da molécula com a probabilidade de transição eletrônica entre estados específicos, refletindo a eficiência com que a molécula absorve radiação na faixa de frequência correspondente ao comprimento de onda em que a absorptividade molar atinge seu máximo. Esse parâmetro, conhecido como momento de dipolo de transição, serve como uma medida da "força" da transição eletrônica, conectando os fundamentos da teoria quântica aos dados experimentais obtidos, e oferece informações detalhadas sobre a capacidade da molécula de interagir com a luz em condições específicas.

## Referências

- 1- **Atvars TDZ, Cláudia M.** Espectroscopia eletrônica de absorção. Revista Chemkeys, 2002, 2:1-9. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9709>
- 2- **Martelli C, Atvars TDZ.** Espectroscopia eletrônica de emissão. Revista Chemkeys, 2002, 2:1-7. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9611>

3- **Andrade JC, Custodio R, Kubota LT.** Lei dos processos de absorção da radiação. Revista Chemkeys, 2000, 3:1-5.

<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9615>

4- **Grasse EK, Torcasio MH, Smith AW.** Teaching UV-Vis Spectroscopy with a 3D-Printable Smartphone Spectrophotometer. J. Chem. Educ. 2016, 93:146-51.

<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00654>.

5- **Perrin FH.** Whose absorption law? Kodak Res. Lab. 1947, 38:72-4.

6- **Lambert JH.** Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. 1760.

7- **Sandorfy C.** Electronic spectra and quantum chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1964.

8- **Rivas-Sánchez AK, Guzmán-Hernández DS, Ramírez-Silva MT, Romero-Romo M, Palomar-Pardavé M.** Quinizarin characterization and quantification in aqueous media using UV-VIS spectrophotometry and cyclic voltammetry. Dyes Pigment. 2021, 184:108641. doi:10.1016/j.dyepig.2020.108641.

9- **Ghani F, Kristen J, Riegler H.** Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. J. Chem. Eng. Data. 2012, 57:439-49. doi:10.1021/je2010215.

10- **Pauling L, Wilson EB.** Introduction to quantum chemistry: with applications to chemistry. McGraw-Hill, New York, 1935.

11- **Hollas JM.** Modern spectroscopy. 4th ed. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

12- **Renk KF.** Basics of laser physics. Springer, Berlin, 2012. doi:10.1007/978-3-642-23565-8.

13- **Custodio R.** Revisitando os postulados da mecânica quântica. Revista Chemkeys. 2023, 5: 1-8. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v5i00.18545>

14- **McQuarrie DA, Simon JD.** Physical chemistry: a molecular approach. University Science Books, Sausalito, CA, 1997.

15- **Levine IN.** Quantum chemistry. 1st ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2008.

16- **Custodio R, Gomes AS, Martins LR.** Postulados da mecânica quântica. Chemkeys. 2000, 3:1-5. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9638>

17- **Custodio R, Politi JRS, Segala M, Haiduke RLA, Cyrillo M.** Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Quim. Nova, 2002, 25:159-70. doi:10.1590/S0100-40422002000100025.

18- **Andrews SS, Tretton J.** Physical Principles of Circular Dichroism. J. Chem. Educ. 2020, 97: 4370-6. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01061>.

### **Código em Python 3.11 para ajustar a curva utilizando a metodologia Spline e calcular o momento de transição $\mu_{12}$ .**

```
import numpy as np
from scipy.constants import h, c, Avogadro, pi
from scipy.integrate import quad
from scipy.interpolate import CubicSpline

### Passo 1: Dados experimentais ###
frequencies = np.array([6.25e14, 6.67e14, 7.14e14,
                       7.69e14, 8.33e14, 9.09e14]) # Frequência
absorbance = np.array([443, 2840, 3540, 2175, 966, 534])
# Absortividade molar

### Passo 2: Criação da spline cúbica ###
spline = CubicSpline(frequencies, absorbance)

### Passo 3: Geração de pontos para interpolação ###
frequencies_dense = np.linspace(frequencies[0], frequencies[-1], 1000)
absorbance_dense = spline(frequencies_dense)

### Passo 4: Equação da spline cúbica para um intervalo específico ###
x_interest = 7.01764e14 # Frequência de interesse
interval_index = np.searchsorted(spline.x, x_interest) - 1
interval_index = max(0, min(interval_index, len(spline.x) - 2)) # Garantir índice válido
coeffs = spline.c[:, interval_index]
x_start = spline.x[interval_index]

# Exibir equação cúbica no intervalo relevante
print(f"\nEquação da spline no intervalo [{x_start:.2e}, {spline.x[interval_index + 1]:.2e}]:")
print(f"y = {coeffs[0]:.2e}*(x - {x_start:.2e})^3 + {coeffs[1]:.2e}*(x - {x_start:.2e})^2 + "
      f"{coeffs[2]:.2e}*(x - {x_start:.2e}) + {coeffs[3]:.2e}")
```

```
### Passo 5: Cálculo da integral em um intervalo específico ###
```

```
x_min, x_max = 7.05e14, 7.06e14 # Limites do intervalo
```

```
def divided_spline_function(x):
```

```
    return spline(x) / x # Spline dividida por x conforme a Eq. 93 sendo x a frequência
```

```
integral_result_divided, _ = quad(divided_spline_function, x_min, x_max)
```

```
# Exibir o resultado da integral
```

```
print(f"\nIntegral no intervalo [{x_min:.2e}, {x_max:.2e}] = {integral_result_divided:.2e}")
```

```
### Passo 6: Cálculo do momento de dipolo ###
```

```
quad_dipole_moment = (
```

```
    3 * (7.10105863e-10) * h * c * 2.30258509299 * integral_result_divided /
```

```
    (20 * Avogadro * (pi**2))
```

```
)
```

```
dipole_moment = np.sqrt(quad_dipole_moment)
```

```
Debye = dipole_moment * 2.9979245817809e29
```

```
# Exibir resultados
```

```
print(f"\nMomento de dipolo = {dipole_moment:.2e} Cm")
```

```
print(f"Momento de dipolo = {Debye:.2e} D")
```