

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021

Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Senha: 449916

O Espectro Rovibracional

Interações Rotacional-Vibração

Vimos que o potencial efetivo, que inclui o movimento rotacional e vibracional, é dado por

$$V_{\text{ef}}(r) = \bar{E}(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}$$

Analisamos cada termo acima independentemente e, assim, obtivemos o espectro vibracional puro e o espectro rotacional puro (rotor rígido). Entretanto, o período de vibração típico de uma molécula diatômica é $\sim 10^{-13}$ s enquanto que o período de rotação é $\sim 10^{-11}$ s. Isto significa que a molécula vibra da ordem de 100 vezes durante uma única rotação. Uma consequência é que no movimento rotacional a distância interatômica não é fixa e, portanto, a constante rotacional $\bar{B}_0$ reflete uma média desta distância.

$$\bar{B} \rightarrow \bar{B}_0 = \frac{\hbar}{4\pi\mu c} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v \quad \text{ou} \quad B_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v$$

A energia é $E = E_v + E_J$ e o termo total é

$$T = G(v) + F_v(J)$$

$$J \equiv \text{---} \quad v=2$$

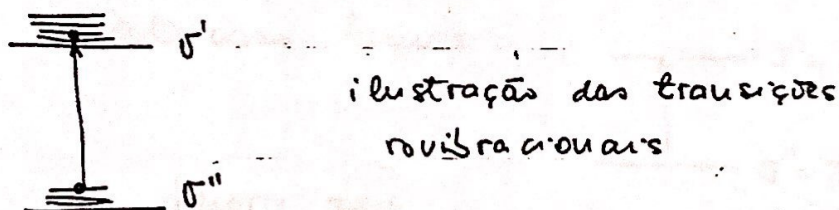
$$J \equiv \text{---} \quad v=1$$

$$J \equiv \text{---} \quad v=0$$

ilustração dos níveis
roto-vibacionais.

O Espectro Rovibracional

O espectro infravermelho consiste de uma série de bandas associadas com transições vibracionais. Sob alta resolução verifica-se que cada banda é composta de uma série de transições próximas decorrentes das transições entre os níveis rovibracionais.



Ignorando as correções centrífugas vamos agora obter as transições rovibracionais:

A transição vibracional pura será denominada ν_0 , onde claramente

$$\nu_0 = G(v') - G(v'').$$

A transição rovibracional será $\nu = \Delta T$ onde ΔT é o termo total

$$\nu = \Delta T = G(v') + F_f'(J') - G(v'') - F_f''(J'')$$

ou seja

$$\nu = \nu_0 + B_f' J'(J'+1) - B_f'' J''(J''+1)$$

Vamos usar a notação espectroscópica onde
" se refere ao estado de baixo
' se refere ao estado de cima.

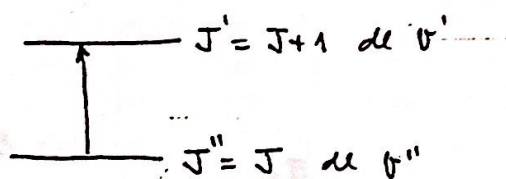
Com a regra de seleção $\Delta J = \pm 1$, obteremos dois ramos:

- 1) transições com $\Delta J = 1$ formando o chamado ramo R
- 2) transições com $\Delta J = -1$ formando o ramo P.

Vamos tratá-los separadamente:

Ramo R

Neste caso temos



e decorre que

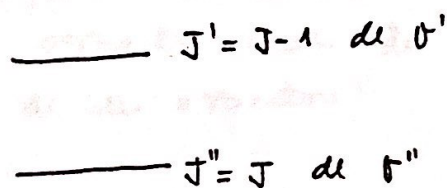
$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + B_{v'}(J+1)(J+2) - B_{v''}J(J+1) \\ &= \nu_0 + B_{v'}(J^2 + 3J + 2) - B_{v''}(J^2 + J) \end{aligned}$$

ou

$$\boxed{\nu_R = \nu_0 + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Ramo P

Neste caso temos



e decorre que

$$\begin{aligned} \nu_P &= \nu_0 + B_{v'}(J-1)J - B_{v''}J(J+1) \\ &= \nu_0 + B_{v'}(J^2 - J) - B_{v''}(J^2 + J) \end{aligned}$$

ou

$$\boxed{\nu_P = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2}, \quad J = 1, 2, \dots$$

Como $B_v \approx B_0$ obtemos

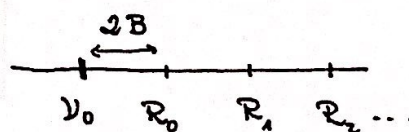
$$\nu_R = \nu_0 + 2B + 2BJ, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2BJ, \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

A sequência é então

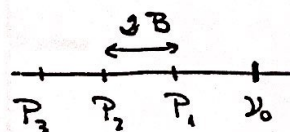
Ramo R:

$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + 2B \\ &\nu_0 + 4B \\ &\nu_0 + 6B \\ &\vdots, \text{ etc} \end{aligned}$$

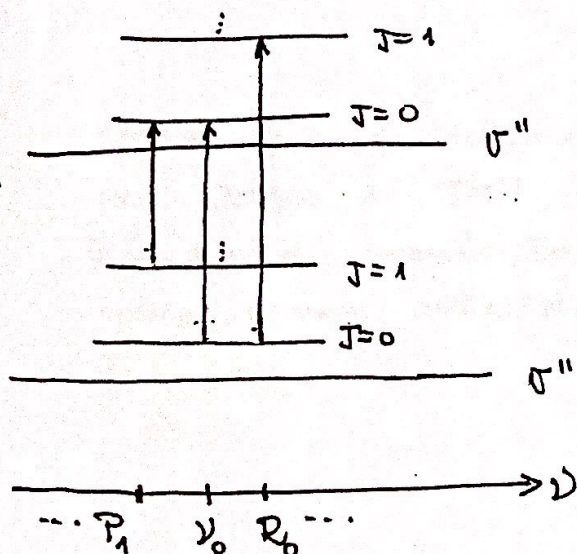


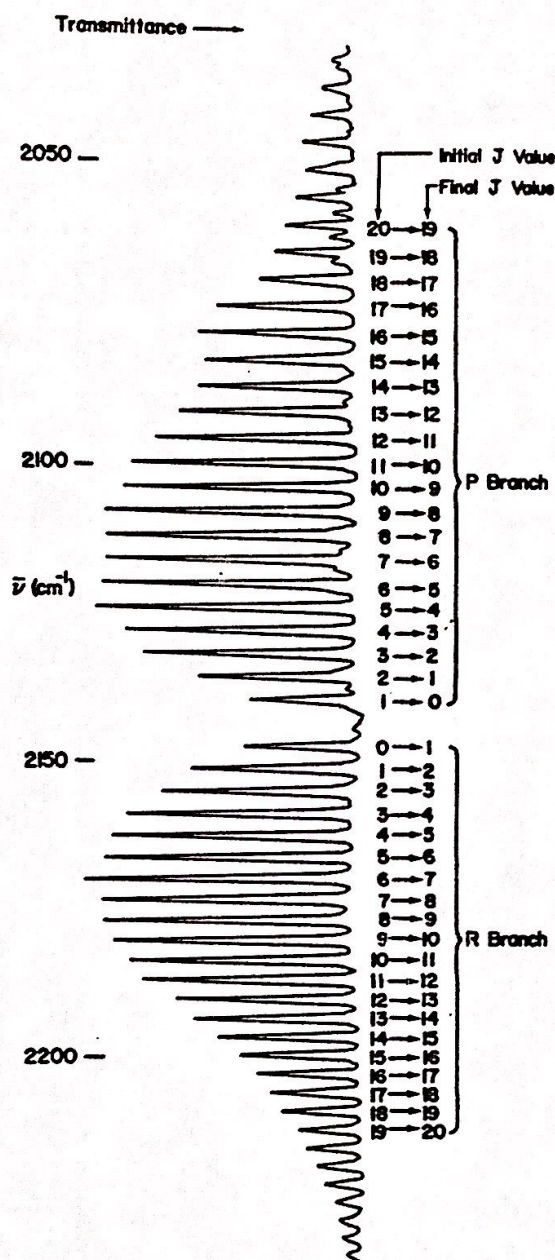
Ramo P:

$$\begin{aligned} \nu_P &= \nu_0 - 2B \\ &\nu_0 - 4B \\ &\nu_0 - 6B \\ &\vdots, \text{ etc} \end{aligned}$$



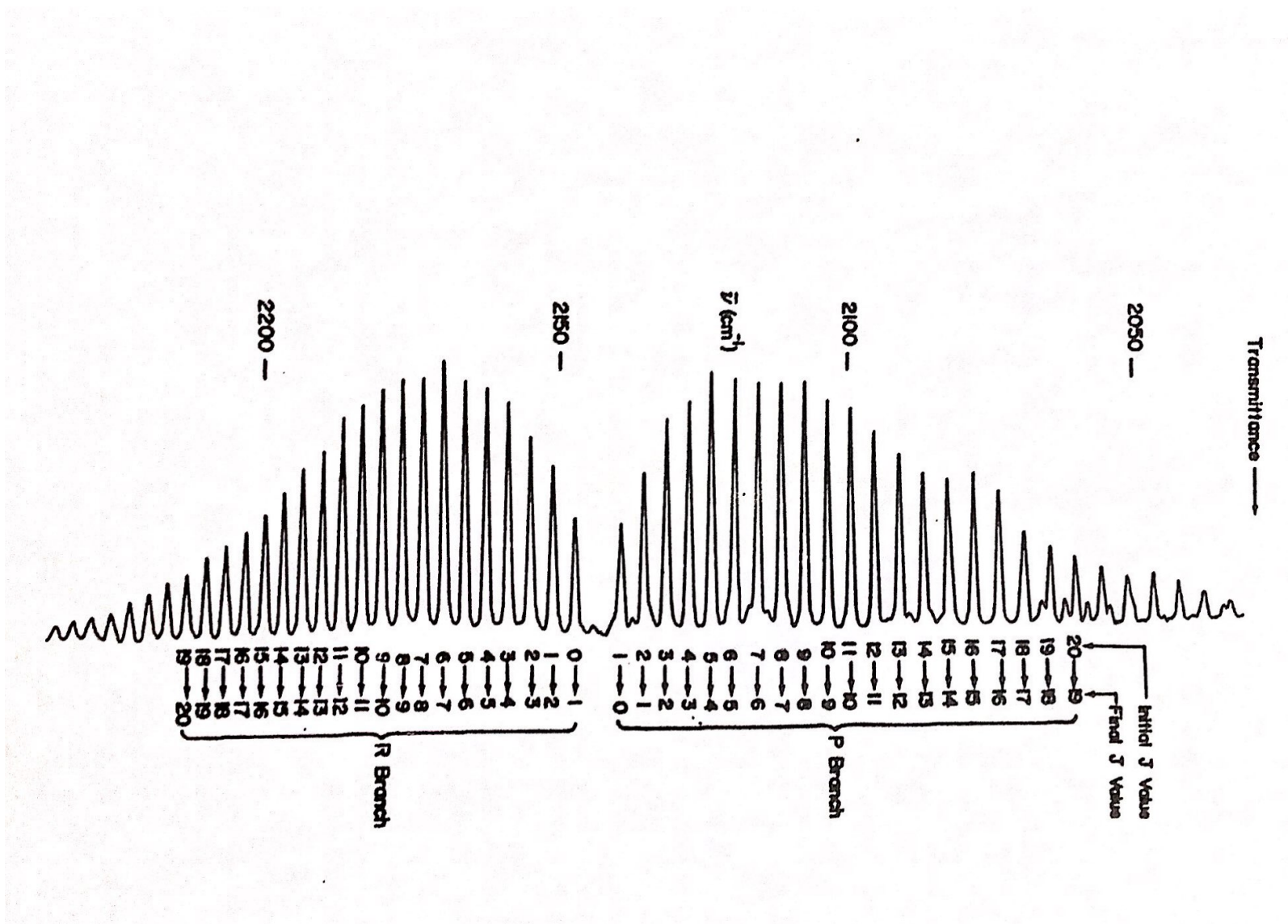
A figura abaixo ilustra o diagrama de níveis e a figura seguinte mostra um espectro real do molécula de CO na região de seu espectro infravermelho $\bar{\nu}_0 \approx 2143 \text{ cm}^{-1}$.





High resolution infrared spectrum of gaseous carbon monoxide.

Note que as intensidades máximas ocorrem em torno de $J=7$, correspondendo à distribuição de população dos níveis rotacionais, como vimos anteriormente para a molécula CO.



O movimento nuclear

①

$$V_{\text{ef}} = \bar{E}(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}$$

$$E_r = \left(\sigma + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

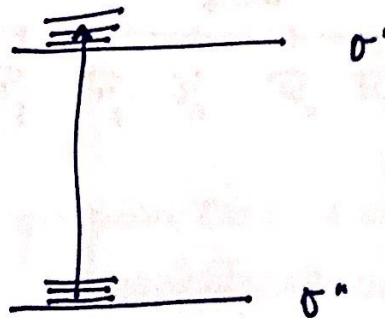
$$E_J = B J(J+1)$$

$$\bar{E}(r) = \left(\sigma + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}$$

$$F(J) = \bar{B} J(J+1)$$

Transição
rovibracional

$$T = \bar{E}(\sigma) + \bar{F}(J)$$



$$\Delta\sigma = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

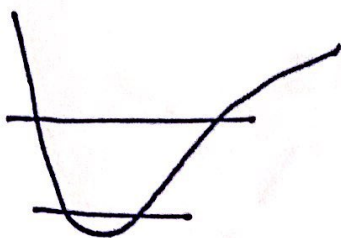
$\Delta J = 1$ Ramo R

$\Delta J = -1$ Ramo P

$$\nu_R = \nu_0 + 2\bar{B}' + (3\bar{B}' - \bar{B}'')J + (\bar{B}' - \bar{B}'')J^2, J=0,1,2,\dots$$

$$\nu_P = \nu_0 - (\bar{B}' + \bar{B}'')J + (\bar{B}' - \bar{B}'')J^2, J=1,2,\dots$$

(2)

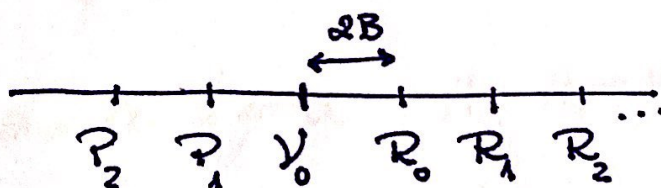


$$\underline{B_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v}$$

Se $B_v \approx B_v''$ então

$$\nu_R = \nu_0 + 2B + 2Bv, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2Bv, \quad v = 1, 2, \dots$$



Para todos os propósitos essa análise é suficiente para ~~entender~~ entender o espectro rovibracional de moléculas diatômicas.

Vamos reanalisar

(3)

$$V_{ef} = E(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}$$

↙
~ 100 vezes maior.

Então considere $E(r)$ cuja solução é conhecida como o problema não perturbado:

$$E^{(0)} = \left(r + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \rightarrow G(r) = \left(r + \frac{1}{2}\right) \bar{V}$$

$$e \quad S_r^{(0)}(x) = N_r H_r(x) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

Então considere agora $H = H_0 + V'$ onde

$$V' = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad \text{é a perturbação.}$$

Então, a correção de primeira ordem é

$$E_r^{(1)} = \langle S_r^{(0)} | V' | S_r^{(0)} \rangle \quad [\text{lembra } E^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle]$$

$$= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu} \langle S_r^{(0)} | \frac{1}{r^2} | S_r^{(0)} \rangle$$

ou

$$\boxed{\cancel{E_r^{(1)}} \rightarrow \bar{B}_r \rightarrow \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_r}$$

o que formaliza o que já tínhamos.

$$\boxed{E_r^{(1)} = \bar{B}_r J(J+1)}$$

Agora vamos analisar o termo de (4)
segunda de ordem em perturbação

$$E_v^{(2)} = \langle S_v^{(0)} | V' | S_v^{(1)} \rangle \quad \text{onde}$$

$S_v^{(1)}$ é a correção de 1ª ordem na função de onda.

Outra forma é

$$E_v^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle S_v^{(0)} | V' | S_{v'}^{(0)} \rangle|^2}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} \quad ; \quad V' = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}$$

que pode ser escrita como

$$E_v^{(2)} = D_v J^2 (J+1)^2$$

onde

$$D_v = \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle S_v^{(0)} | 1/r^2 | S_{v'}^{(0)} \rangle|^2}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right)^2$$

Sembre que a correção de 2ª ordem para o estado fundamental (+ populado em $T=300K$) é negativa. Então é conveniente

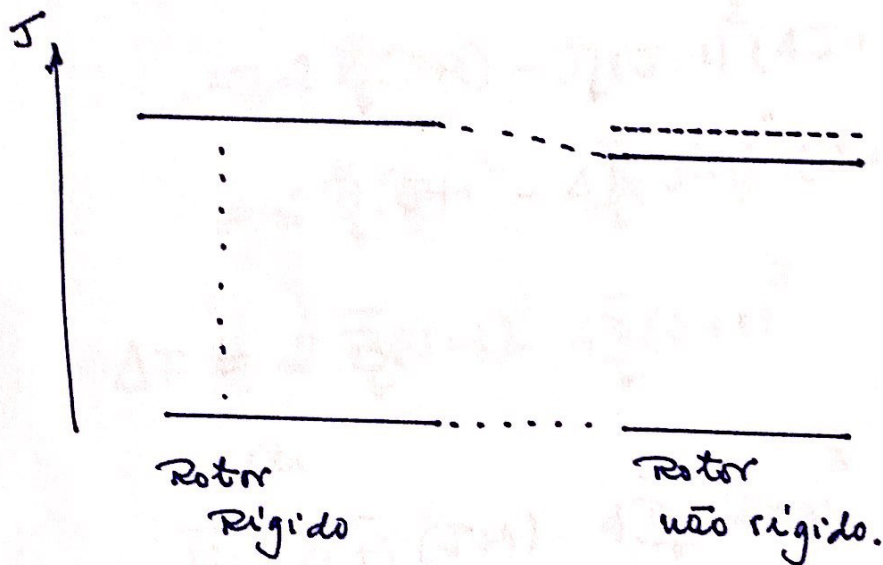
$$E_v^{(2)} = -D_v J^2 (J+1)^2 \quad \text{com } D_v \text{ positivo:}$$

$$D_v = \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle 1 | 1 \rangle|^2}{E_{v'}^{(0)} - E_v^{(0)}} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right)^2$$

$$F_v(J) = \bar{B}_v J(J+1) - \bar{D}_v J^2(J+1)^2 \quad (5)$$

Típicamente $\bar{D}_v \sim 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ e' muito menor que $\bar{B}_v$. Portanto só contribui se J for grande.

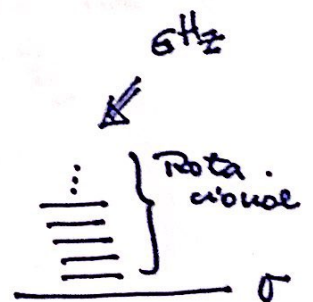
$\bar{D}_v$ = constante de distorção centrífuga.



Então

$$F_v(J) = \bar{B}_v J(J+1) - \bar{D}_v J^2(J+1)^2$$

- Vamos rever o espectro rotacional
- Como determinar $\bar{D}_v$ a partir do espectro?



$$F_v(J) = \bar{B}_v J(J+1) - \bar{D}_v J^2(J+1)^2$$

6

Considere o caso $\Delta J = 1 \Rightarrow$

$$\Delta F = F_v(J+1) - F_v(J)$$

$$= \bar{B}_v(J+1)(J+2) - \bar{D}_v(J+1)^2(J+2)^2$$

$$- \bar{B}_v J(J+1) - \bar{D}_v J^2(J+1)^2$$

$$= 2\bar{B}_v(J+1) - \bar{D}_v(J+1)^2(4J+4)$$

$$= 2\bar{B}_v(J+1) - 4\bar{D}_v(J+1)^2(J+1)$$

$$\Delta F = 2\bar{B}_v(J+1) - 4\bar{D}_v(J+1)^3$$

ou

$$\bar{V} = 2\bar{B}_v(J+1) - 4\bar{D}_v(J+1)^3$$

$$\boxed{\frac{\bar{V}}{J+1} = 2\bar{B}_v - 4\bar{D}_v(J+1)^2}$$

Determinação gráfica de $\bar{B}_v$ e $\bar{D}_v$.

