

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

Espectroscopia no Infravermelho (Absorção)

- *O Termo Rovibracional*
- *Espectroscopia Rovibracional*
- *Reanálise usando Teoria de Perturbação*
- *Correção Centrífuga*
- *Níveis vibracionais com correção anarmônica*
- *Modos ativos e overtones*
- *Extrapolação de Birger Sponer*

Espectroscopia Raman (Espalhamento inelástico)

- Espalhamento Raman
- Teorema de Hellmann-Feynman
- Polarizabilidade Elétrica
- Frequências Rayleigh, Stokes e Anti-stokes
- Atividade Raman Rotacional

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:

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

$$e \quad S_{\nu}^{(0)}(x) = N_{\nu} H_{\nu} \left(\frac{x}{\alpha}\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

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

$$E_{\nu}^{(1)} = \langle S_{\nu}^{(0)} | V' | S_{\nu}^{(0)} \rangle \quad [\text{lembre } E^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle]$$

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

ou

$$\boxed{\cancel{E_{\nu}^{(1)}} \rightarrow \bar{B}_{\nu} = \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{\nu}}$$

o que formaliza o que já tínhamos.

$$\boxed{E_{\nu}^{(1)} = \bar{B}_{\nu} J(J+1)}$$

Agora vamos analisar o termo de segunda ordem em perturbação

(4)

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

$S_v^{(1)}$ é a correção de 1ª ordem 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 $T=300\text{K}$) é negativa. Então é conveniente

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

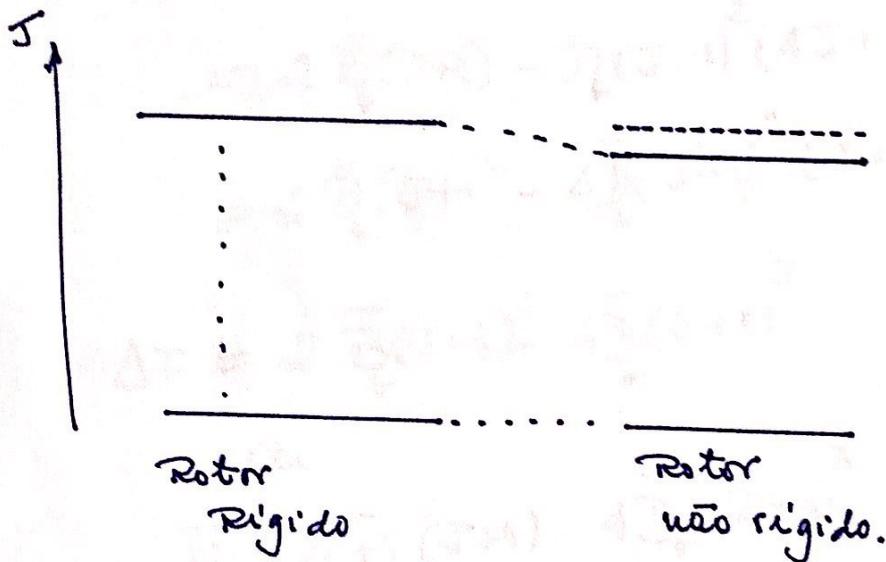
com D_v positivo:

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

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

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

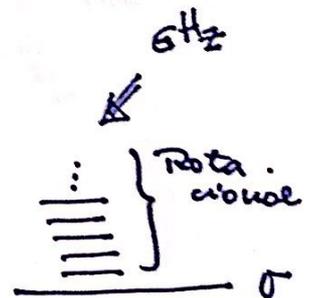
\bar{D}_v = constante de distorção centrífuga.



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?



$$F_v(J) = \bar{B}_v J(J+1) - \bar{D}_v J^2(J+1)^2 \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

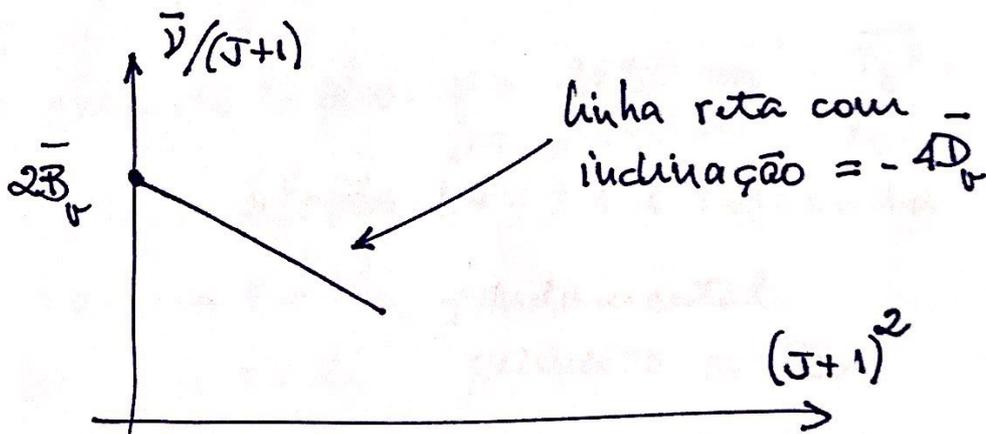
$$\Delta F = 2\bar{B}_v(J+1) - 4\bar{D}_v(J+1)^3$$

ou

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

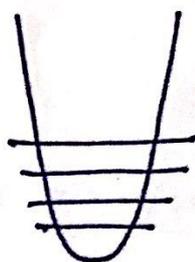
$$\frac{\bar{v}}{J+1} = 2\bar{B}_v - 4\bar{D}_v(J+1)^2$$

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

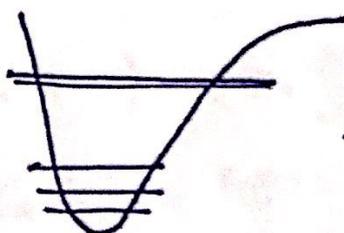


Anarmonicidade

No caso harmônico $G(v) = (v + \frac{1}{2})\bar{\nu}$



Harmônico:
⇒ níveis igualmente espaçados. $\Delta v = \pm 1$.



Anarmônico:
⇒ a separação decresce para níveis mais altos. ($\Delta v = \pm 1$, relaxada)

(Sempre a partícula numa caixa

$$E \sim \frac{h^2}{a^2} \left(\begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 0 \quad a \end{array} \right)$$

A energia é agora dada por (na verdade, o termo)

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\bar{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 \bar{x}_e \bar{\nu}$$

onde $\bar{x}_e \bar{\nu}$ é a constante de anarmonicidade

e $\bar{x}_e \bar{\nu}$ tem dimensão de cm^{-1} .

Um exemplo típico: $\bar{\nu} = 2650 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{x}_e \bar{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$ (HBr)
 $\bar{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{x}_e \bar{\nu} = 13.8 \text{ cm}^{-1}$ (CO)

A regra de seleção $\Delta v = \pm 1$ é relaxada

$v=0 \rightarrow v=1$ fundamental

$v=0 \rightarrow v=2$ primeiro overtone

$v=0 \rightarrow v=3$ segundo overtone

Numericamente (HCl): Barrow Int. Mol. Spectr.

(8)

Transição	ν observado	Harmonico	Anarmonico
0-1	2885.9	2885.9	2885.7
0-2	5668.0	5771.8	5668.2
0-3	8347.0	8657.7	8347.5

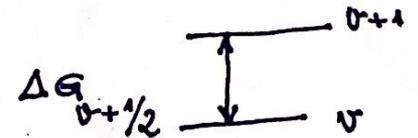
Note que esse ν é menor que esse ν

Considere Anarmonicidade e $\Delta v = 1$.

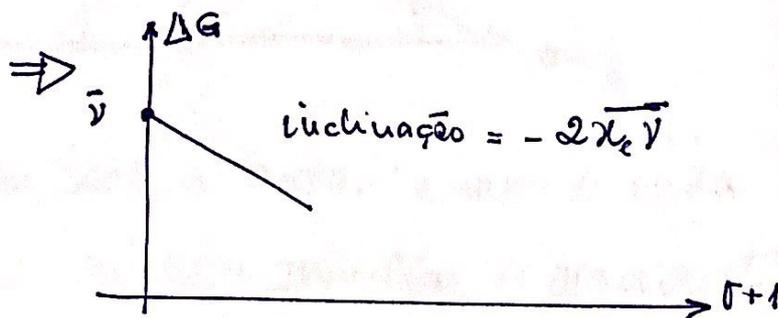
$$G(v+1) = (v + \frac{3}{2})\bar{\nu} - (v + \frac{3}{2})^2 \overline{x_e \nu}$$

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\bar{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 \overline{x_e \nu}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \bar{\nu} - (2v+2) \overline{x_e \nu}$$



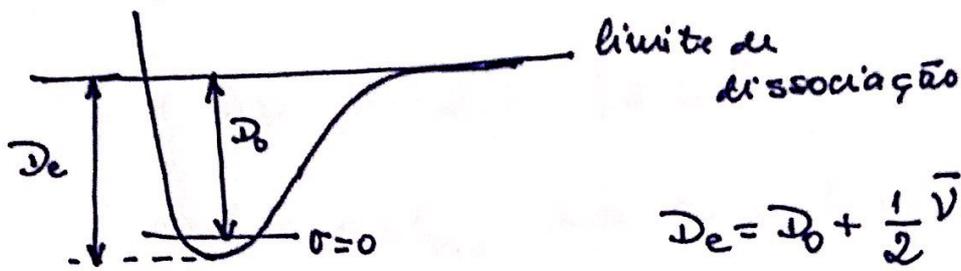
$$\Delta G = \bar{\nu} - 2(v+1) \overline{x_e \nu} \equiv \Delta G_{v+1/2}$$



Solução gráfica para determinar a constante anarmonica $\overline{x_e \nu}$.

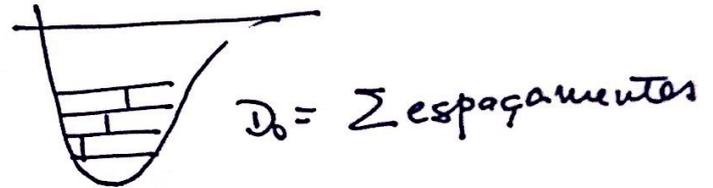
A extrapolação de Birger-Spover

9

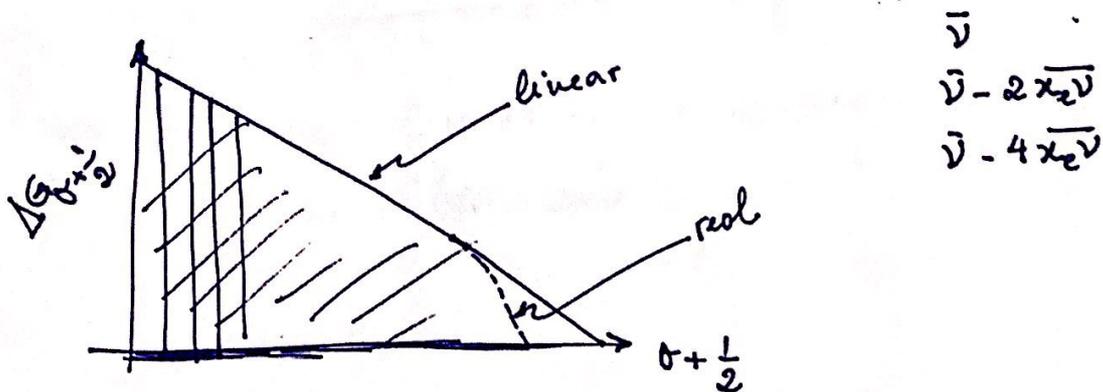


$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} \bar{\nu}$$

Se somarmos todos os níveis vibracionais obtemos D_0



$$D_0 = \sum \Delta G_{v+1/2} = \text{Área sob a curva}$$



A área sob a curva "numero de onda da transição versus número quântico vibracional" é igual à energia de dissociação da molécula.

OBS

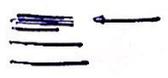
D_0 obtido dessa forma normalmente dá um valor um pouco superestimado.

Note que o número de estados ligados é finito.

$$\Delta G = \bar{v} - 2(\sigma + 1) x_e \bar{v}$$

então o σ_{max} pode ser obtido considerando

$$\Delta G = 0$$



↳
$$\bar{v} = 2(\sigma_m + 1) x_e \bar{v}$$

Portanto

$$\sigma_m = \frac{\bar{v}}{2x_e \bar{v}} - 1$$

nos dá uma estimativa do número de estados vibracionais!

Atividade no Infravermelho

Considere a probabilidade de transição entre dois níveis vibracionais $v_i \rightarrow v_f$:

$$R = \langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle \quad \text{onde } \mu \text{ é o momento de dipolo. } \left(\begin{array}{c} \ominus \\ \hline \ominus \end{array} \right)_r$$

O dipolo μ varia durante a vibração

$\mu = \mu(r)$. Expandindo em torno do mínimo r_0

$$\mu(r) = \mu(r_0) + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 (r - r_0) + \dots$$

Usando $q = r - r_0$ escrevemos

$$\mu(q) = \mu(0) + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q + \dots \quad \text{onde } \mu(0) \text{ é o}$$

dipolo permanente que é uma constante

Então a transição é dada por

$$R = \langle \psi_i | q | \psi_f \rangle \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0$$

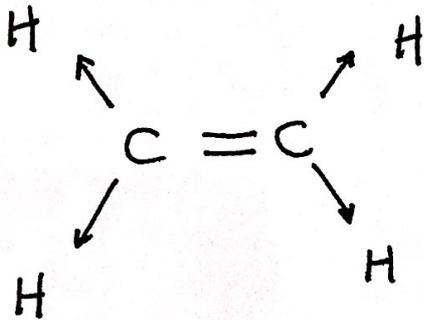
\Rightarrow 1) A regra de seleção $\langle \psi_i | q | \psi_f \rangle \neq 0$ $\mu \Delta v = \pm 1$
o que já sabemos.

2) Se $\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 = 0$ o modo não é ativo no infravermelho.

Exemplos

N_2 $N \longleftrightarrow N$ não é ativo no IV

CO $C \longleftrightarrow O$ é ativo



Etileno tem $3 \times 6 - 6 = 12$
modos vibracionais
 \Rightarrow 6 são ativos no IR
6 são inativos no IR.

Note CO_2

$\leftarrow O \quad C \quad O \rightarrow$ inativo

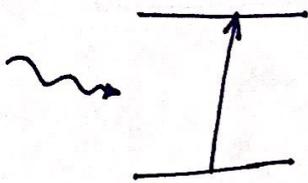
$\leftarrow O \quad C \rightarrow \leftarrow O$ ativo

$\phi \quad C \quad \phi$ degenerado
e ativo no IV.

CO_2 sumário : 4 modos vibracionais
3 fundamentais
2 ativos no IV.

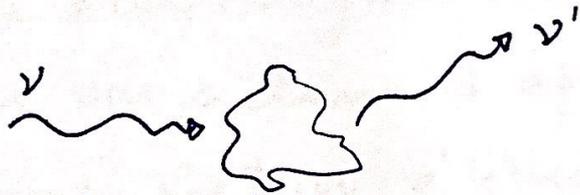
Espectroscopia Raman

No caso tratado até agora consideramos absorção e emissão de radiação eletromagnética



Regra de seleção associada com o momento de dipolo elétrico

No caso Raman consideramos o espalhamento de luz (radiação eletromagnética) por uma amostra



Se $\nu' = \nu \Rightarrow$ espalhamento elástico

Se $\nu' \neq \nu \Rightarrow$ espalhamento inelástico.

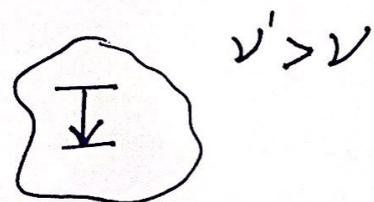
No caso inelástico podemos ter

$\nu' < \nu \Rightarrow$ energia perdida para a amostra

$\nu' > \nu \Rightarrow$ energia ganha da amostra



Stokes



Anti Stokes



No caso de espectroscopia Raman a grandeza relevante é a polarizabilidade.

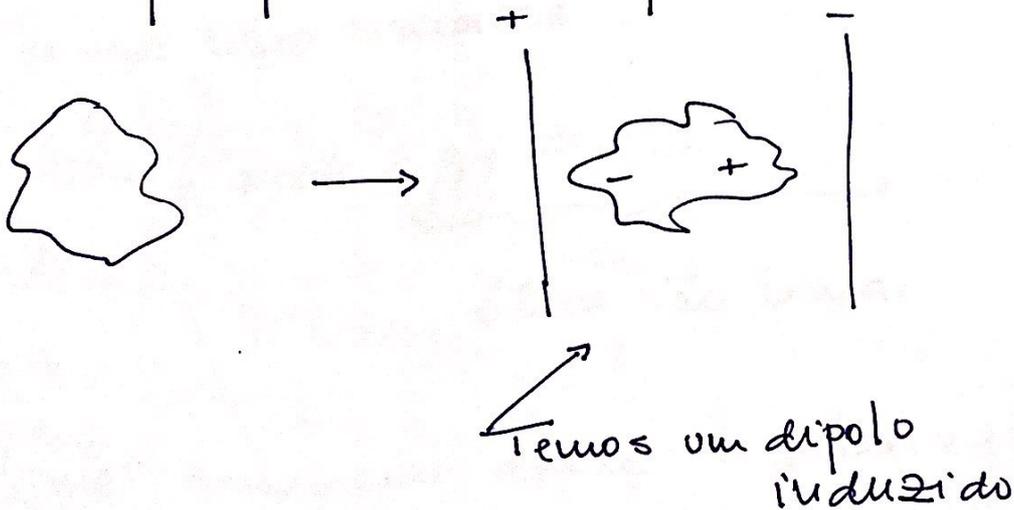
Absorção

μ
↑
dipolo elétrico

Espalhamento

α
↑
polarizabilidade de dipolo.

Vimos em eletromagnetismo que a resposta de um sistema à aplicação de um campo elétrico é linear com o campo para um campo elétrico fraco.



$$\vec{P} = \vec{\mu} + \alpha \cdot \vec{F}$$

↑
dipolo permanente

↑
Polarizabilidade.

Mais rigorosamente

$$P_i = \mu_i + \alpha_{ij} F_j$$

α é um tensor de 9 componentes
e

$\alpha = \alpha(\nu)$ no caso estático

α é chamada de polarizabilidade
estática.

α se relaciona com várias propriedades
e um exemplo é o índice de refração.

Se o campo for mais intenso aparecem
termos não lineares

$$P = \mu + \alpha F + \underbrace{\beta \bar{F} \cdot \bar{F} + \dots}_{\text{ótica não linear}}$$

ótica não linear.

Vamos considerar apenas a polarizabilidade
na espectroscopia Raman.

O Teorema de Hellmann-Feynman

Veja: R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939)

Feynman (1918 - 1988)

Considere um hamiltoniano $H = H(\lambda)$

Então

$$H(\lambda) \psi(\lambda) = E(\lambda) \psi(\lambda) \quad (1)$$

onde $\psi(\lambda)$ pode ser normalizada

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1.$$

Portanto

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle.$$

Dai temos

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| H \middle| \psi \right\rangle + \langle \psi \middle| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \middle| \psi \rangle \\ &+ \langle \psi \middle| H \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle \end{aligned}$$

Mas usando (1) temos

$$\frac{dE}{d\lambda} = \underbrace{\left[\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right]}_{=0} E + \langle \psi \middle| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \middle| \psi \rangle$$

$$\frac{d}{d\lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

\Rightarrow

ou seja

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \rangle$$

conhecido como teorema de Hellmann-Feynman

A Polarizabilidade elétrica (não muito rigoroso)

Suponha um campo elétrico por conveniência na direção \hat{z} : $\vec{F}_z = \lambda$

$$H(\lambda) = H(0) + V(\lambda)$$

$$V(\lambda) = -\vec{\mu} \cdot \vec{F} = -\lambda \mu_z$$

$$\Rightarrow \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} = -\mu_z$$

e do THF: $\left[\frac{dE}{d\lambda} = -\langle \mu_z \rangle \right]$ (2)

Por outro lado expandindo em Taylor

$$E = E(0) + \left(\frac{dE}{d\lambda} \right)_0 \lambda + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{d\lambda^2} \right)_0 \lambda^2 + \dots$$
 (3)

A polarização pode ser escrita, como

vimos $\langle P_z \rangle = \mu_z + \alpha_{zz} \lambda + \frac{1}{2} \beta_{zzz} \lambda^2 + \dots$ (4)

De (2), (3) e (4):

$$\langle P_z \rangle = - \frac{d\bar{E}}{d\lambda} = - \left[\left(\frac{d\bar{E}}{d\lambda} \right)_0 + \left(\frac{d^2\bar{E}}{d\lambda^2} \right)_0 \lambda + \dots \right]$$

Então

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_z = - \left(\frac{d\bar{E}}{d\lambda} \right)_0 \\ \alpha_{zz} = - \left(\frac{d^2\bar{E}}{d\lambda^2} \right)_0 \\ \vdots \end{array} \right.$$

Seuore que por teoria de perturbação

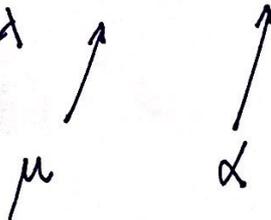
$$E = \bar{E}^{(0)} + E^{(1)} \lambda + E^{(2)} \lambda^2 + \dots$$

O que também nos dá ↓

$$E^{(1)} = - \left(\frac{d\bar{E}}{d\lambda} \right)_{\lambda=0}$$

$$E^{(2)} = - \left(\frac{d^2\bar{E}}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0}$$

$$\frac{d\bar{E}}{d\lambda} = E^{(1)} + 2E^{(2)}\lambda + \dots$$



ou

$$\alpha \leftrightarrow - 2E^{(2)}$$

A polarizabilidade se relaciona com a energia de segunda ordem e é uma grandeza positiva.

Exercício: Considere o átomo de hidrogênio na presença de um campo elétrico estático e fraco. Obtenha o valor da polarizabilidade (e dipolo estático).

A origem da espectroscopia Raman

Considere um campo elétrico externo (a modo da radiação eletromagnética)

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad \omega = \text{frequência da radiação}$$

A polarizabilidade também depende da frequência, sua frequência natural ω_0 que depende do sistema específico e podemos escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_0 t)$$

Então o dipolo induzido

$$M_{\text{ind}} = \alpha E \quad \text{pode ser desenvolvida}$$

$$\mu_{ind} = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(\omega_0 t)] \cdot E_0 \cos(\omega t)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \underbrace{\Delta\alpha \cdot \cos(\omega_0 t) \cdot E_0 \cos(\omega t)}$$

usando

$$\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$$

obtemos

$$\mu_{ind} = E_0 \alpha_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot E_0 [\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t]$$

Então o dipolo induzido oscila com frequências

$\omega \Rightarrow$ Rayleigh

$\omega + \omega_0 \Rightarrow$ anti-stokes

$\omega - \omega_0 \Rightarrow$ stokes

e irradiam nessas frequências.

Rayleigh = espalhamento elástico

Atividade Raman

A probabilidade de transição é dada por

$$R = \langle \psi_i | \mu_{ind} | \psi_f \rangle \quad ; \quad \mu_{ind} = \alpha E$$

Durante a vibração com R sendo coord. nuclear

$$\alpha = \alpha(R) = \alpha(R_0 + x) = \alpha(R_0) + \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 x + \dots$$

substituído

$$R = \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 \underbrace{\langle \psi_i | x | \psi_f \rangle}_{\Delta v = \pm 1}$$



$$\left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 \neq 0$$

Atividade Raman: $\left(\frac{d\alpha}{dR} \right) \neq 0$

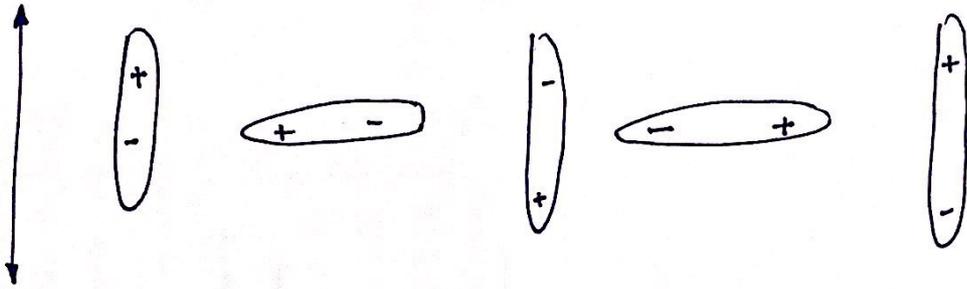
Atividade IV: $\frac{d\mu}{dR} = 0$

Note por exemplo: N_2 : inativo no IV
ativo Raman

Regra de seleção

. Vibracional : $\Delta v = \pm 1$

. Rotacional : $\Delta J = \pm 2$



[O dipolo induzido exibe Y_{20}]

Espectro Rotacional

$J \rightarrow J+2$ (Stokes, Ramo S) : $F = \bar{B}J(J+1)$

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

$$\Delta F = \bar{B}(4J+6)$$

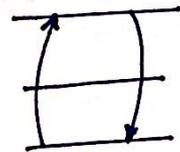
1ª linha $J=0 \Rightarrow \Delta F = 6\bar{B}$

$J \rightarrow J-2$ (Anti Stokes, Ramo O)

$$\Delta F = \bar{B}(J-2)(J-1) - \bar{B}J(J+1)$$

$$\Delta F = -\bar{B}(4J-2)$$

1ª linha $J=2 \Rightarrow \Delta F = -6\bar{B}$



Note que estamos medindo perda pela radiação

$\Rightarrow \Delta F = -\bar{B}(4J+6)$ Stokes

$\Delta F = \bar{B}(4J-2)$ Anti Stokes

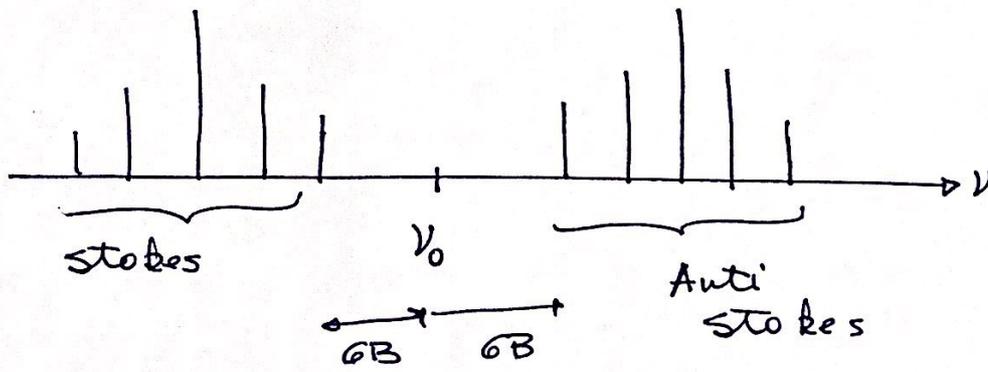
Normalmente escrito como

$\Delta J = +2$: Stokes

$$\nu = \nu_0 - 4\bar{B}\left(J + \frac{3}{2}\right), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$\Delta J = -2$: Anti Stokes

$$\nu = \nu_0 + 4\bar{B}\left(J - \frac{1}{2}\right), \quad J = 2, 3, \dots$$



~~Stokes~~

Stokes : $J=0 \rightarrow \nu_0 \pm 6B$

$J=1 \rightarrow \nu_0 \pm 10B$

$J=2 \rightarrow \nu_0 \pm 14B$

\vdots

separação $4\bar{B}$

1. Considere um problema de dois corpos (coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2) interagindo por um campo central $V(r)$, onde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Utilize as coordenadas internas r e do centro de massa R_{CM} para mostrar que esse problema é redutível ao problema de 1 corpo. Obtenha a eq. de Schrödinger para uma molécula diatômica como um problema de 1 corpo.
2. Sabendo que a constante rotacional para a molécula de H_2 é 60.8 cm^{-1} , obtenha a distância internuclear de equilíbrio.
3. Obtenha a distribuição de população dos níveis rotacionais da molécula diatômica CO sabendo que sua constante rotacional é 1.93 cm^{-1} . (Use $kT = 210 \text{ cm}^{-1}$, para $T = 300\text{K}$).
4. Qual deve ser a temperatura aproximada para que o nível $J = 4$ seja o nível rotacional mais populado para a molécula de HCl cuja constante rotacional é $B = 10 \text{ cm}^{-1}$.
5. Na molécula de HCl, a transição vibracional $v = 0 \rightarrow v = 1$, ocorre em 2900 cm^{-1} . Sabendo que sua constante rotacional é $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, obtenha os valores das duas primeiras frequências correspondentes aos ramos P e R rovibracionais.
6. A primeira linha Stokes e a primeira linha anti-Stokes, do espectro Raman rotacional, de uma molécula diatômica homonuclear, estão separadas por 24 cm^{-1} . Qual o valor de sua constante rotacional ?
7. Considere os seguintes resultados obtidos experimentalmente para a separação dos níveis vibracionais de uma molécula diatômica. Determine a frequência vibracional e a constante anarmônica.

$v' - v''$	1-0	2-1	3-2	4-3	5-4
$G(v+1) - G(v) / \text{cm}^{-1}$	2143	2116	2089	2061	2034