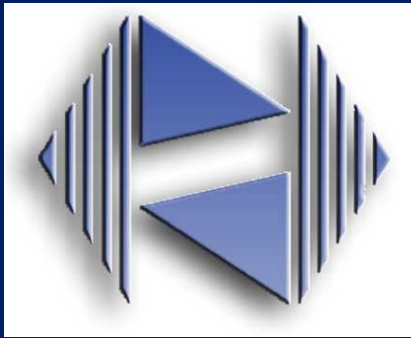




Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

7600142 Introdução a Espectroscopia Física

Espectro de Inversão

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Agradescimentos

O docente da disciplina, Jose Pedro Donoso, gostaria de expressar o seu agradecimento a editora LTC (Livros Técnicos e Científicos) e Oxford. Parte das figuras utilizadas nos slides foram obtidas dos livros textos "*Física Moderna*" de Tipler e Llewellyn e de "*Físico Química*" de Atkins e de Paula, através do acesso às paginas para os professores facilitados pelas editoras.

Molecule	Frequency of discovery line (GHz)	Discovery transition
H ₂		No radio lines; ultraviolet or in dense clouds deduced from
CH ⁺	Optical only	—
CH	Optical only	—
CN	Optical and 113.492	J = 1 → 0
OH	1.665	J = 3/2 Λ doubling
CO	115.271	J = 1 → 0
CS	146.969	J = 3 → 2
SiO	130.268	J = 3 → 2
H ₂ O	22.235	J _{K-1K1} = 6 ₁₆ → 5 ₂₃
HCN	86.339	J = 1 → 0
H ₂ S	168.762	J _{K-1K1} = 1 ₁₀ → 1 ₀₁
OCS	109.463	J = 9 → 8
NH ₃	23.694	J _K = 1 ₁ Inversion doublet

Interstellar Molecules

Physics Today
26, 32, march 1973

Espectro de inversão

A molécula de amônia (NH_3) é detectada no espaço interstelar por um sinal na região de microondas, na frequência de **23.69 GHz**. Esta frequência é identificada como ***espectro de inversão***.

Ela **não é** a frequência rotacional da molécula (que é 572 GHz)

Energia envolvida na transição:

$$\Delta E = h\nu = (4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(23.69 \times 10^9 \text{ Hz}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

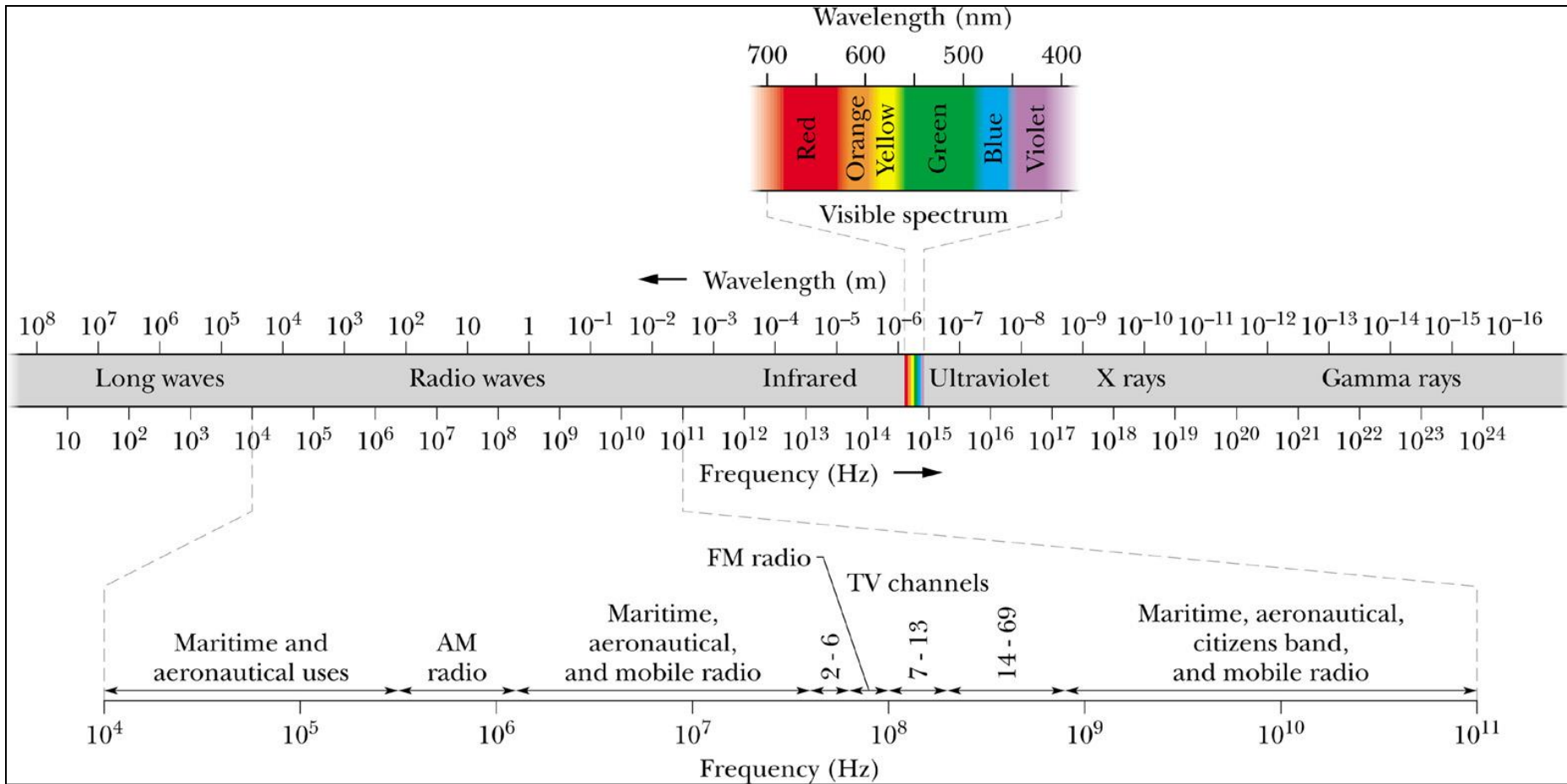
Comprimento de onda da emissão:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s})}{9.8 \times 10^{-5} \text{ eV}} = 1.27 \text{ cm}$$

Wave number:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 0.79 \text{ cm}^{-1}$$

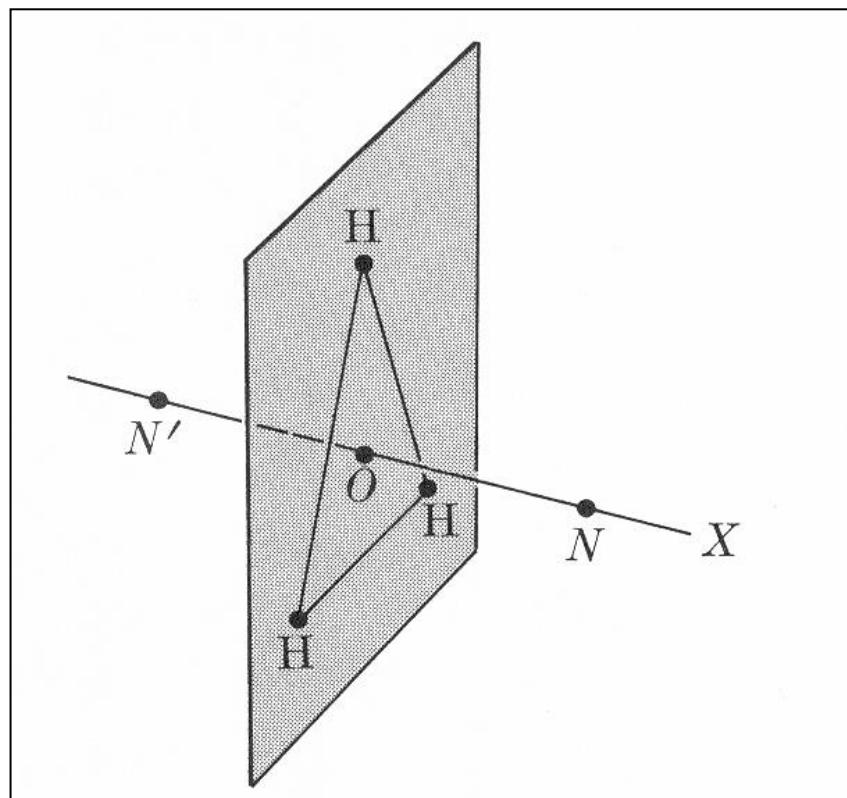
Espectro eletromagnético



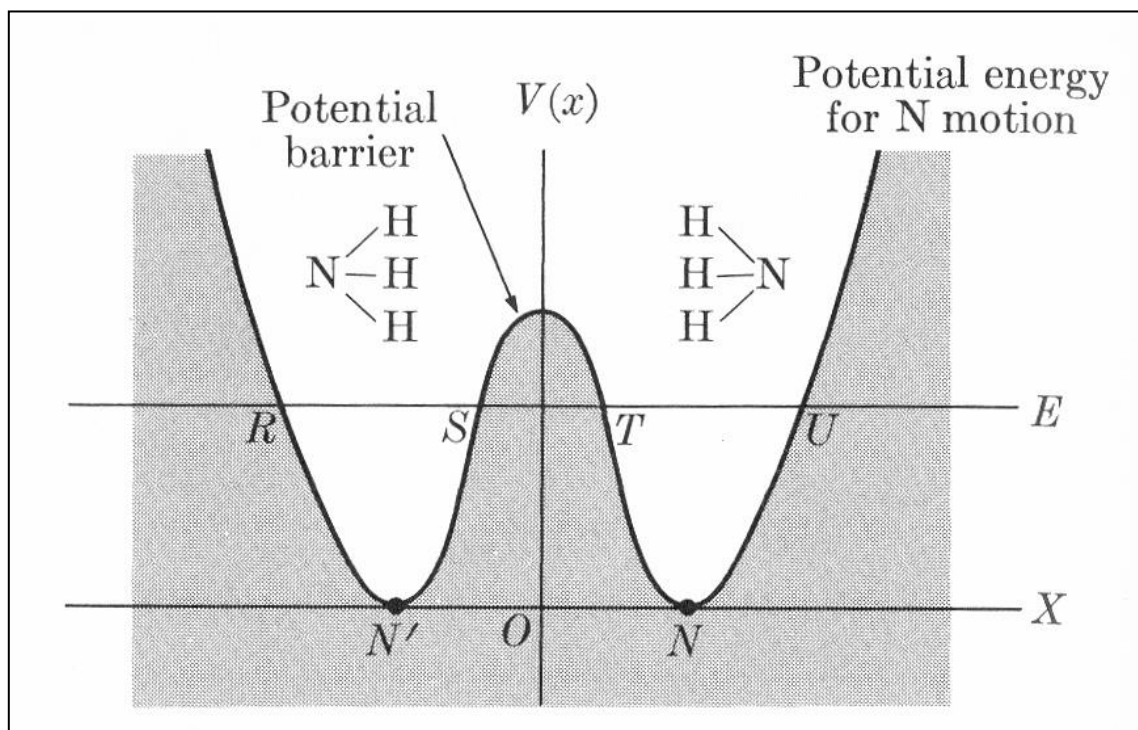
Halliday, Resnick, Walker, *Fundamentos de Física* (LTC, 2009)

A molécula de amônia (NH_3)

Nesta molécula piramidal, o átomo de nitrogênio pode ficar posicionado num lado ou no outro lado do plano formado pelos três átomos de hidrogênio.

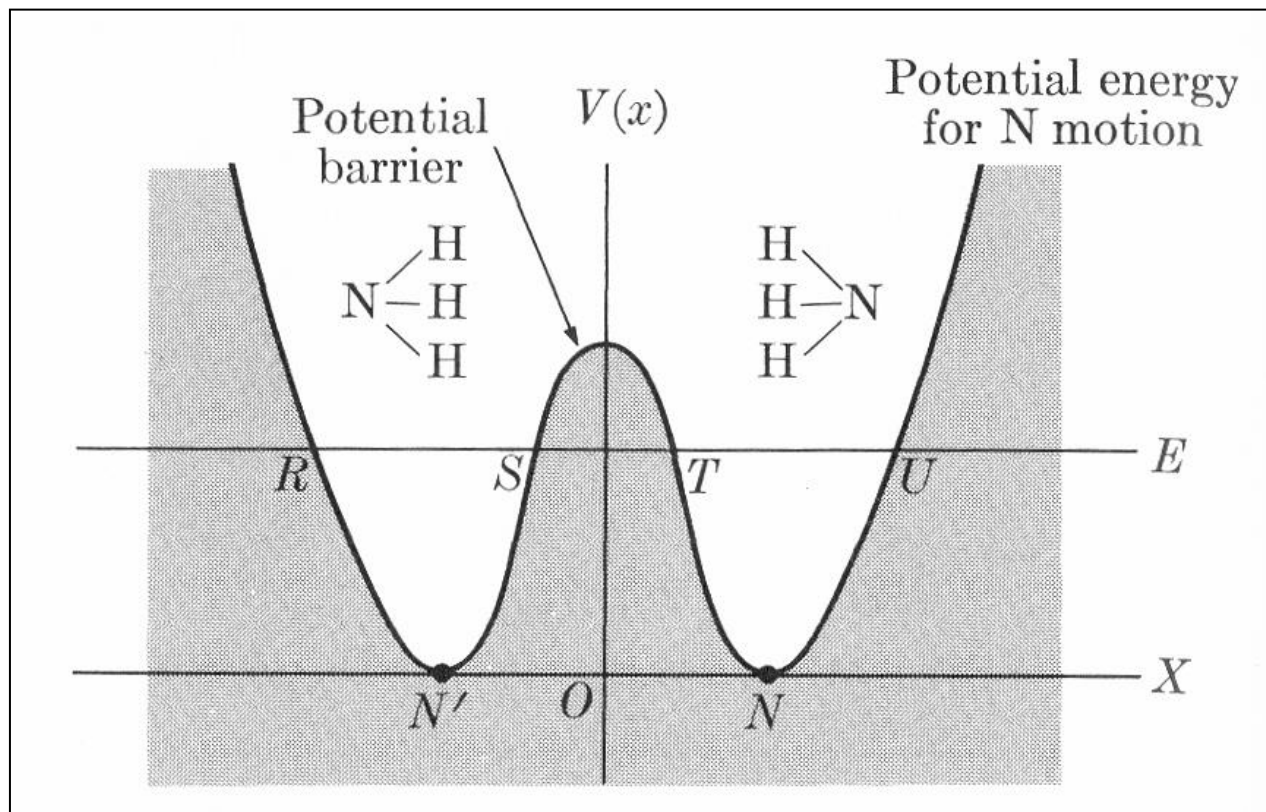


Como o átomo de nitrogênio pode estar em qualquer das duas posições simétricas de equilíbrio, **N** e **N'**, a curva da energia potencial para o movimento do átomo de nitrogênio no eixo da pirâmide terá dois mínimos com uma barreira de potencial entre eles.

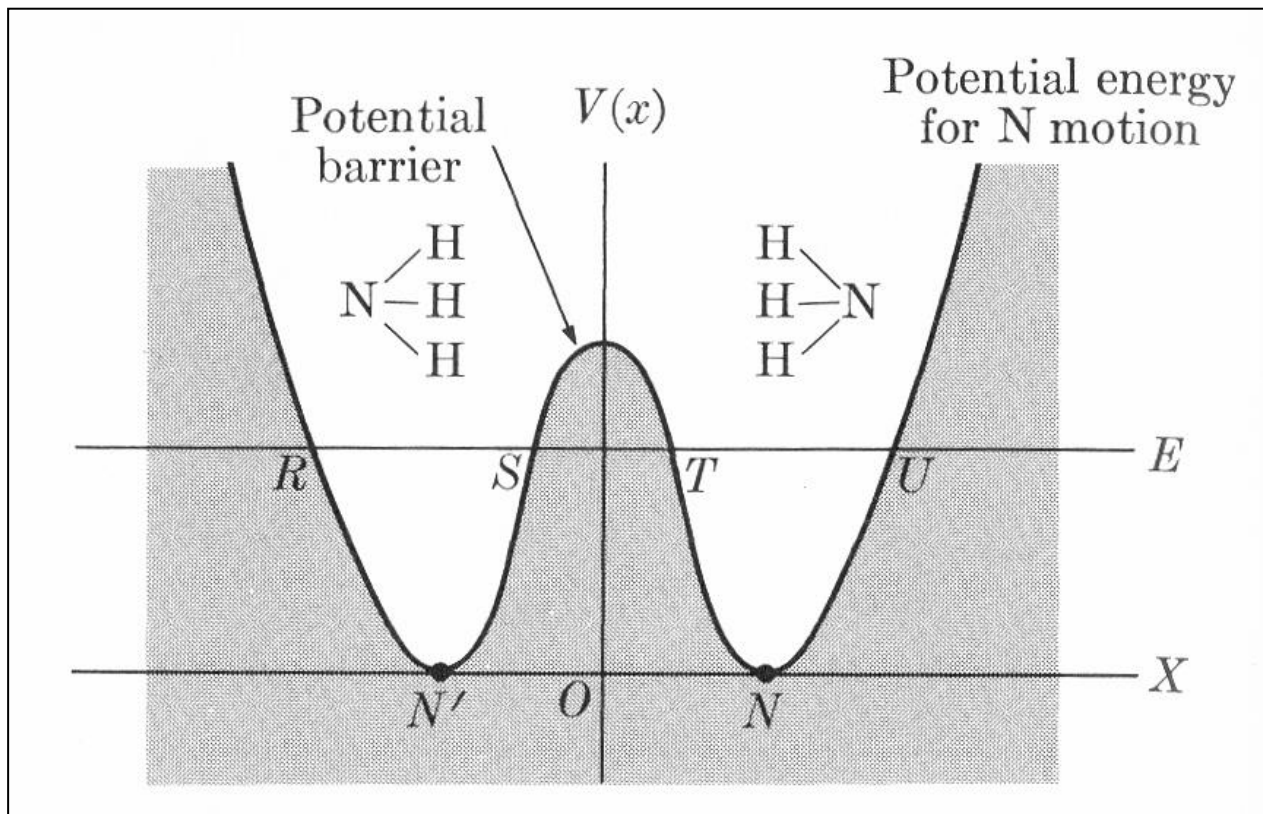


A molécula de NH_3 possui duas configurações de equilíbrio. Os três átomos de H estão no mesmo plano. O átomo de N oscila entre as duas posições de equilíbrio, de um lado e do outro do plano formado pelos átomos de H.

A função **energia potencial** $V(x)$ a que o átomo de N está sujeito possui dois mínimos dispostos simetricamente em relação ao plano. Como o nível de menor energia do átomo de nitrogênio está muito abaixo do máximo central do potencial $V(x)$, ele constitui uma **barreira**.



Classicamente não é possível para o átomo de nitrogênio executar o movimento de inversão, passando da posição N para a posição N' , porque a energia destes estados vibracionais são inferiores a altura da barreira. **Classicamente, esta barreira é intransponível.**



Para a Mecânica Quântica porém, é possível para a molécula executar o movimento de inversão porque o fenômeno quântico de **tunelamento** permite a penetração da barreira. O átomo de nitrogênio *tunela* através do plano formado pelos três hidrogênios numa frequência de 23 GHz, dando lugar ao **espectro de inversão** na região de 1.3 cm

Tratamento quântico do poço duplo

M. Alonso & H. Valk, *Quantum mechanics* (Addison Wesley 1973)

Cohen & Tannoudji, *Quantum Mechanics* Chap IV (Wiley, Hermann, 1977)

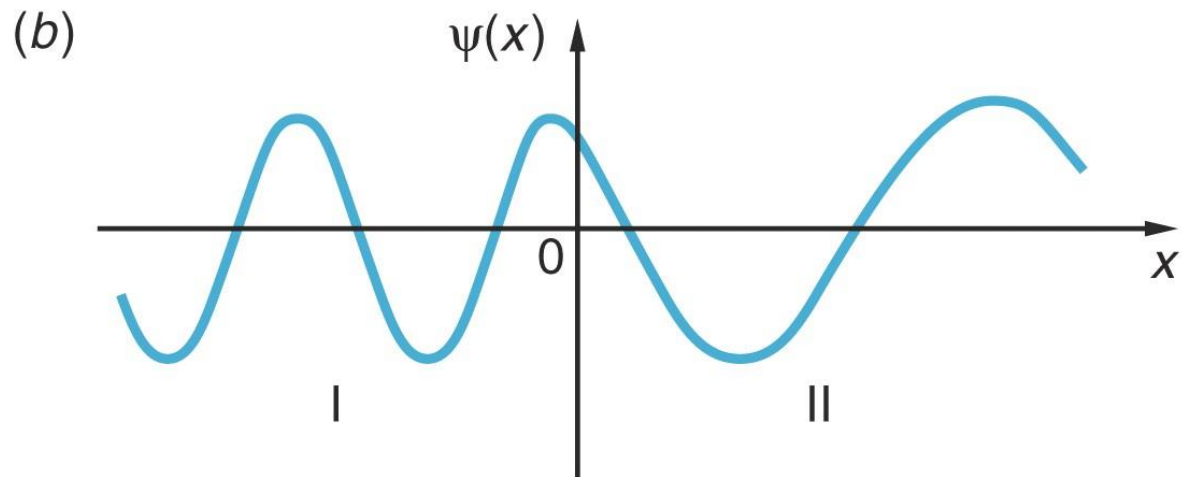
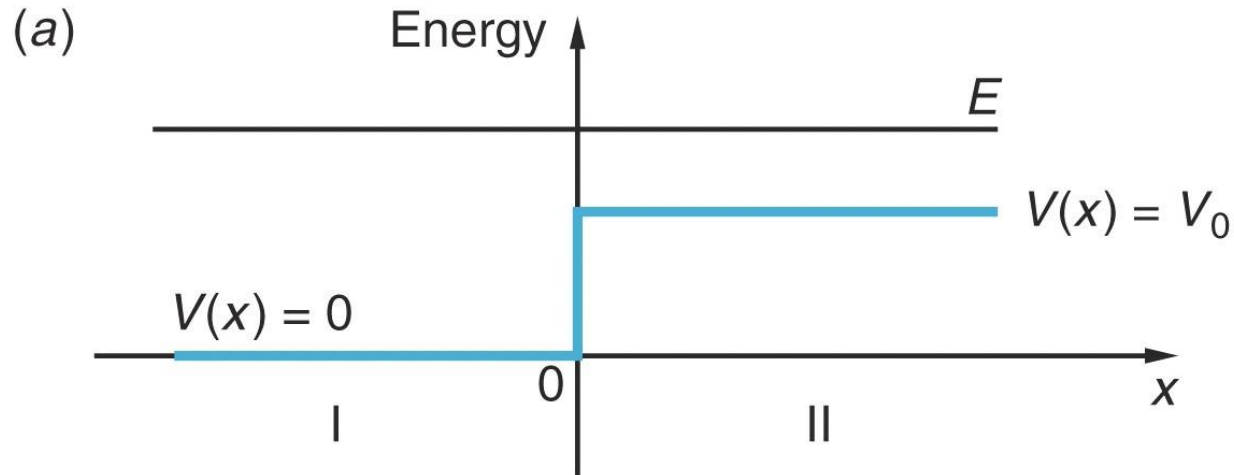
J.M. Levy & Leblond, F. Balibar, *Quantique* (Inter Editions, Paris, 1985)

B.H. Bransden, C.J. Joachain. *Intr. to Quantum Mechanics* (Longman 1989)

Feynman & Leighton & Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 3
(Addison Wesley 1971, 1987)

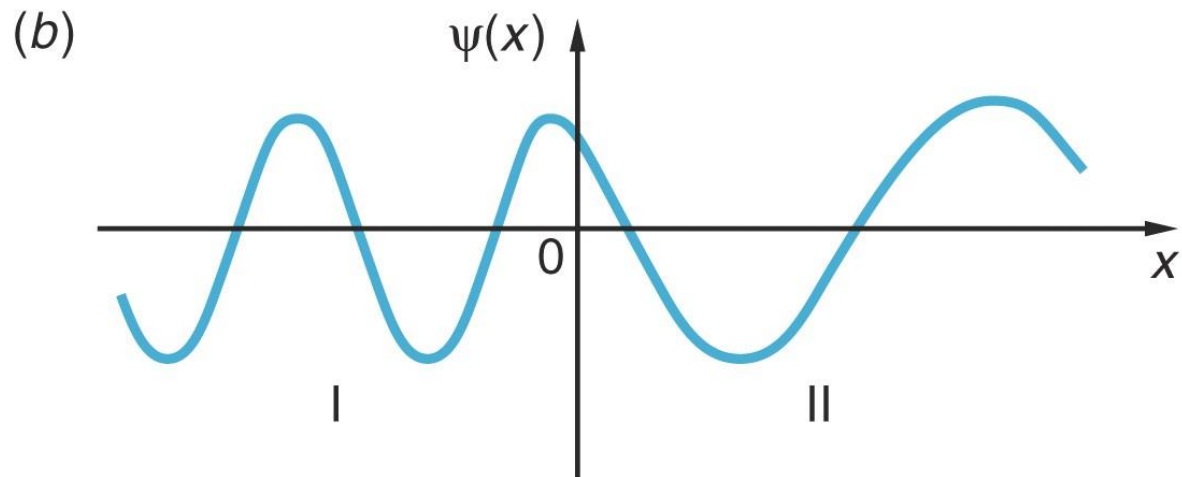
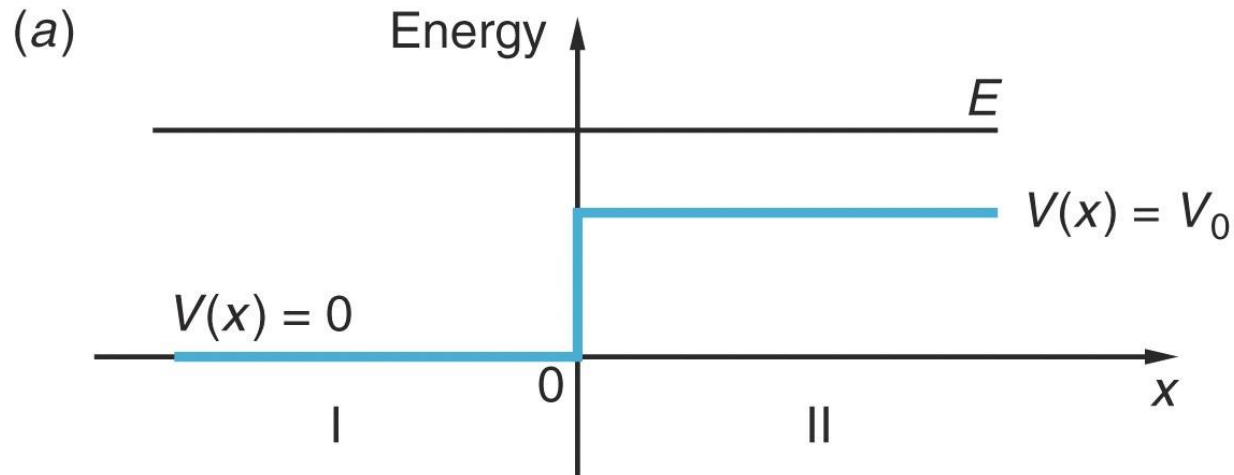
Descrição qualitativa do fenômeno: Tipler & Llewellyn, ***Física Moderna***
(LTC, Terceira edição). Capítulo 6: A Equação de Schrödinger

Barreiras de potencial: Reflexão e Transmissão de Ondas



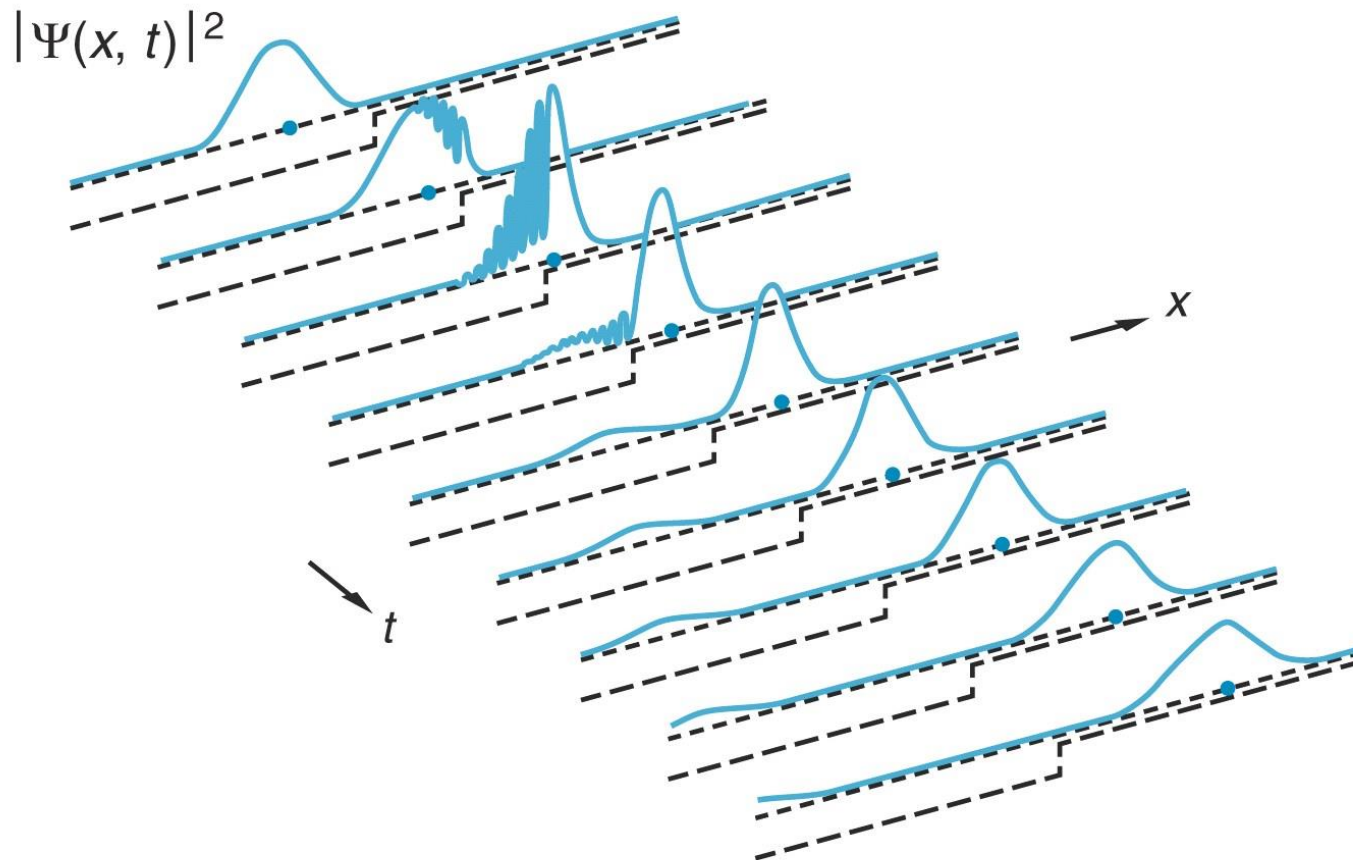
Degrau de potencial.

Classicamente, uma partícula proveniente da esquerda com uma energia total E maior que V_0 , é sempre transmitida. O resultado da mecânica quântica é semelhante ao resultado clássico para $E > V_0$



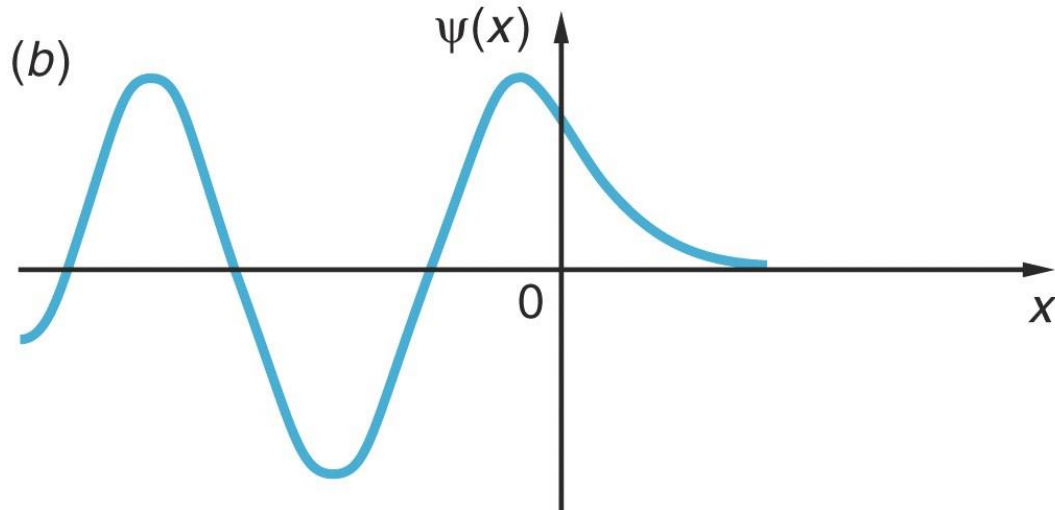
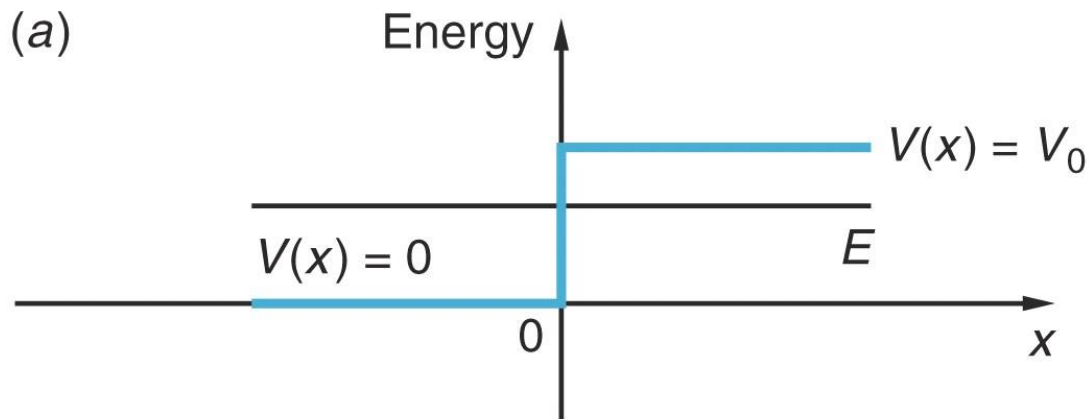
Degrau de potencial.

As partículas viajam da esquerda para a direita com energia total $E > V_0$. O comprimento da onda incidente (região I) é menor do que a onda transmitida (região II).



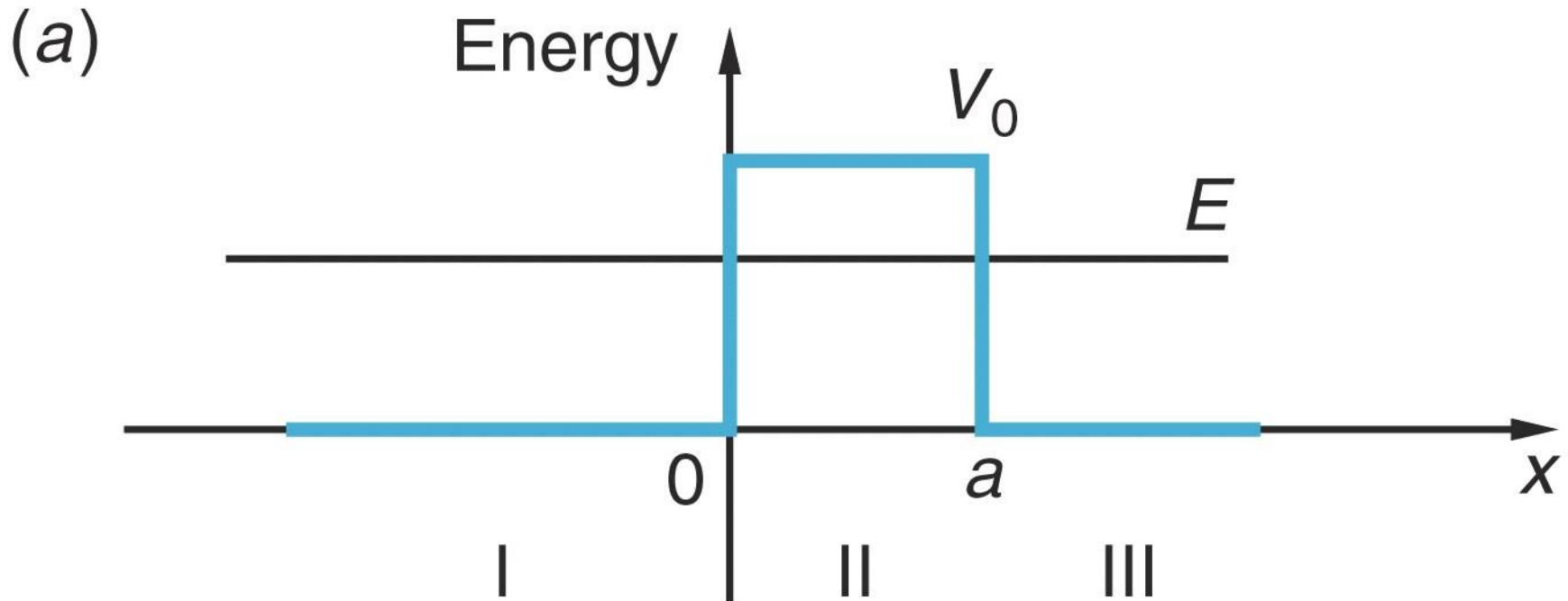
Pacote de ondas representando uma partícula incidente em um degrau de potencial, para $E > V_0$.

A posição de uma partícula clássica está indicada por um ponto. Observe que parte do pacote é transmitida e parte é refletida. Os picos estreitos são causados pela descontinuidade do potencial $V(x)$ em $x = 0$.

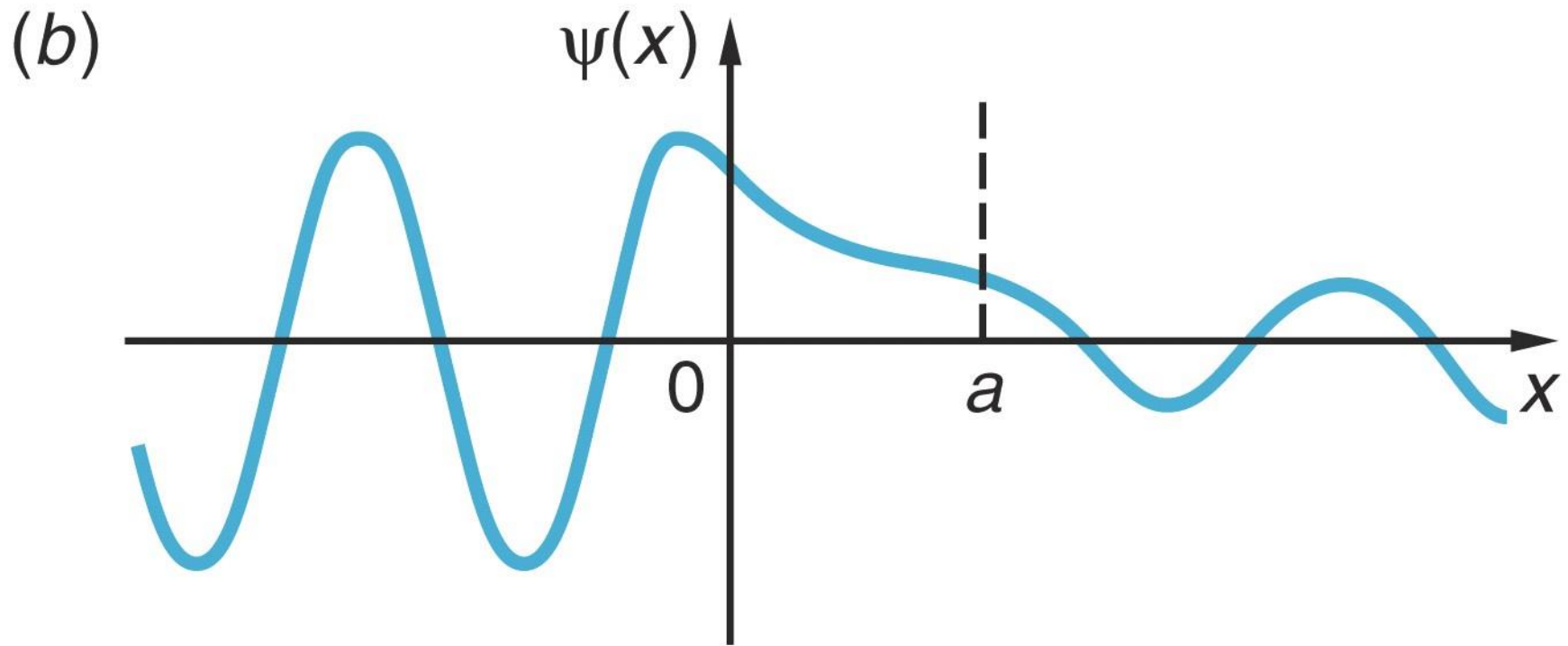


Degrau de potencial. As partículas viajam da esquerda para a direita com energia total $E < V_0$. A onda que penetra na região II é uma exponencial decrescente. A solução quântica é que nem todas as partículas são refletidas em $x = 0$. A onda penetra ligeiramente na região classicamente proibida ($x > 0$)

Barreira de potencial. Um feixe de partículas, todas com a mesma energia $E < V_0$, incide em uma barreira de potencial

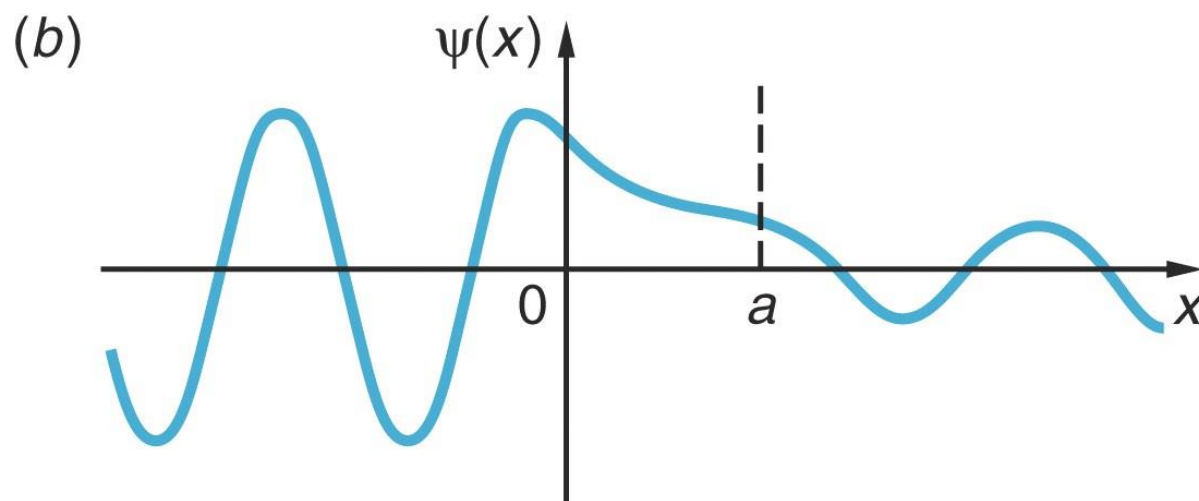
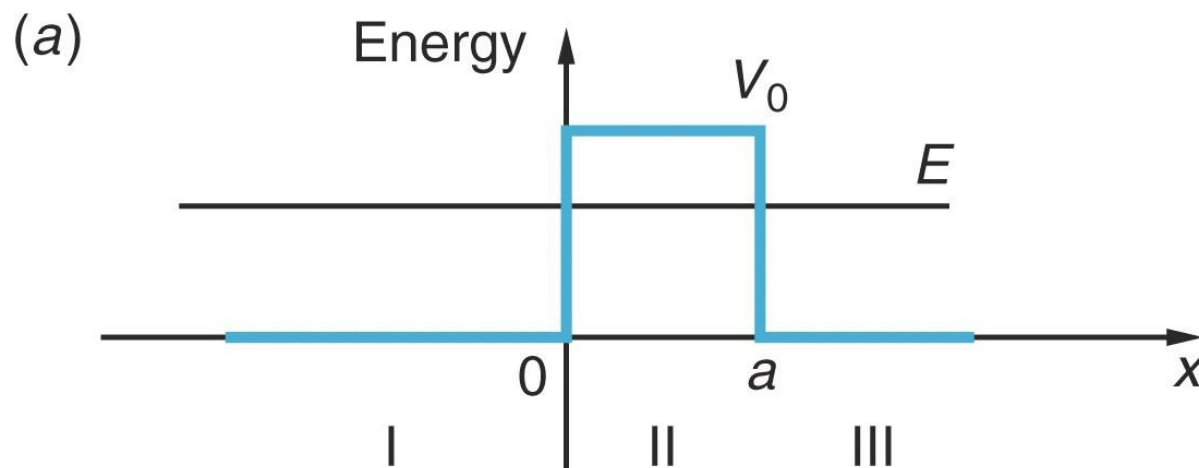


Caso clássico: uma partícula que está se movendo da esquerda para a direita na região I, com $E > V_0$, continua a se mover para a direita na região II, mas com menor velocidade. Ao chegar a região III, recupera a velocidade inicial. Se $E < V_0$, a partícula não consegue penetrar na região II. Ela é refletida.



Caso quântico: A função de onda das regiões I e III apresenta um comportamento senoidal. Na região II, a amplitude da função de onda sofre um decaimento exponencial. Isto significa que existe uma **probabilidade** de que a partícula representada pela função de onda seja encontrada do outro lado da barreira, embora classicamente não tenha energia suficiente para ultrapassá-la.

Penetração da barreira por uma onda com energia menor que a da barreira. Parte da onda consegue atravessar a barreira.



Este fenômeno é conhecido como **efeito túnel**. A probabilidade de tunelamento ocorrer é expressa a través do coeficiente de transmissão T , para $\alpha \gg 1$

$$T \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) e^{-2\alpha a}$$

onde

$$\alpha = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$$

O efeito túnel desempenha um papel importante no fenômeno da inversão periódica das moléculas de amônia. Classicamente, a barreira é intransponível. Graças ao efeito túnel, existe uma probabilidade finita de que a barreira seja atravessada pelos átomos de N. O resultado é que os átomos de N oscilam de um lado para o outro do plano formado pelos átomos de H. A frequência de oscilação é

$$f = 2.3786 \times 10^{10} \text{ Hz} = 23.786 \text{ GHz}$$

A frequência de tunelamento do átomo de N na molécula NH_3 permitiu que fosse usada como padrão nos primeiros **relógios atômicos**, dispositivos para medir o tempo com extrema precisão.

Espectros de inversão

A presença de uma barreira de energia provoca um desdobramento dos níveis vibracionais

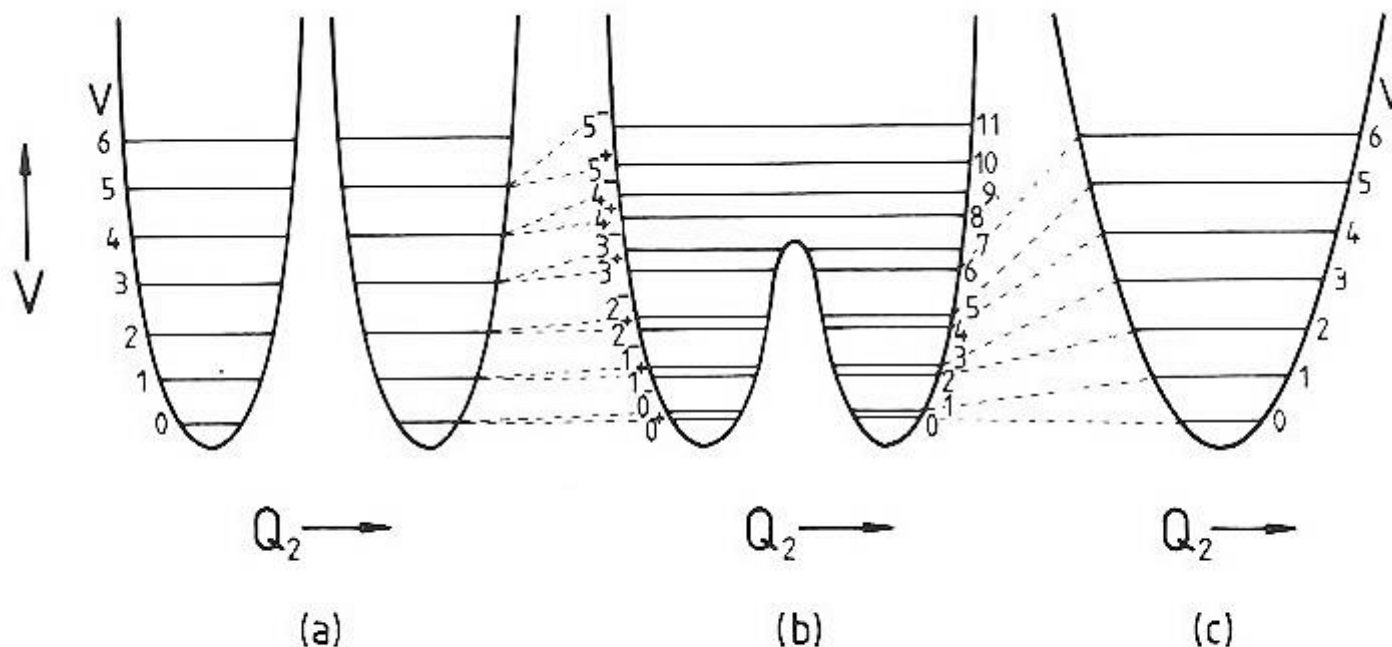
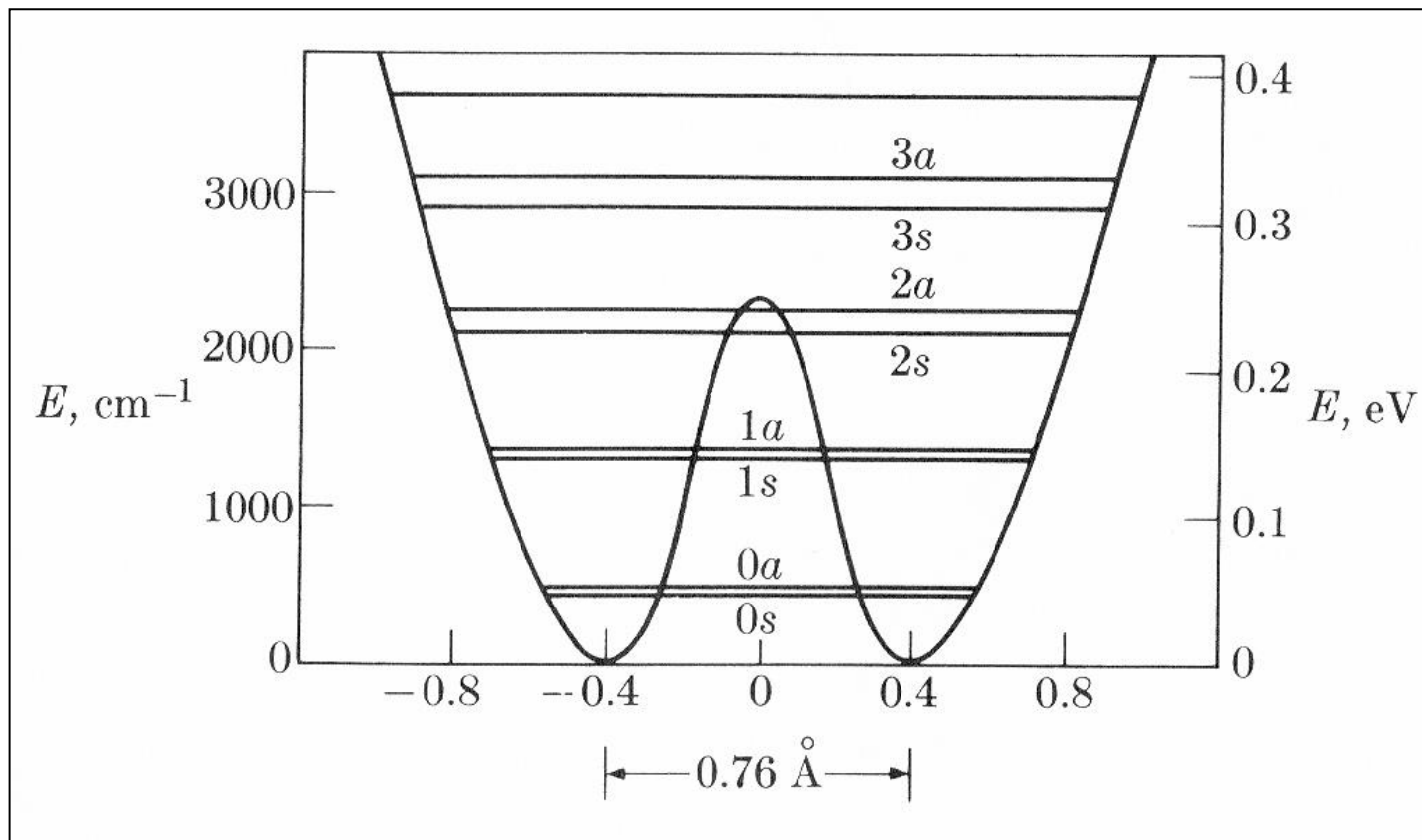
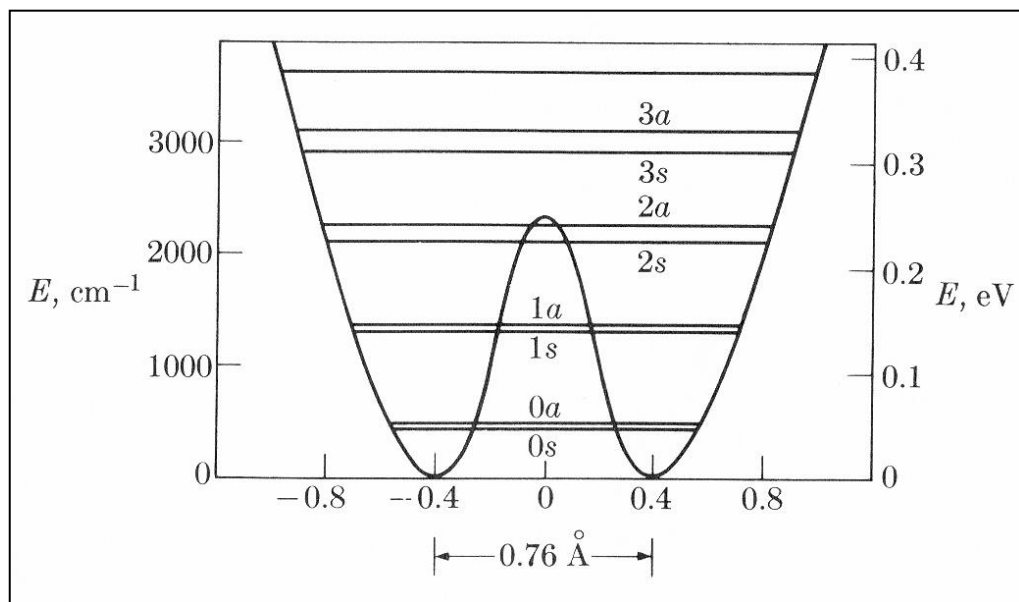


Figure 6.39 Potential energy curves and vibrational energy levels for an inversion vibration when the barrier to planarity is (a) infinite, (b) moderately low, and (c) zero.



Quando há dois poços de potencial separados por uma barreira, os níveis mais baixos se desdobram em dupletos. Na molécula de Amônia, o nível fundamental se desdobra em dois níveis ($0a$ e $0s$) separados por $\delta E = 0.79 \text{ cm}^{-1}$ (ou seja, $9.84 \times 10^{-5} \text{ eV}$, **frequência 23.7 GHz**).



Nivel	cm^{-1*}	eV
3a	2861	0,3547
3s	2380	0,2950
2a	1910	0,2367
2s	1597,4	0,1980
1a	986,00	0,1222
1s	950,16	0,1178
0a	0,79	$9,84 \times 10^{-5}$
0s	0,00	0,

O desdobramento dos níveis de energia provocado pela presença de uma barreira de potencial permite calcular o **tempo da evolução** da configuração, τ

- Para o **NH₃**: $\delta E = 9.8 \times 10^{-5} \text{ eV}$, $\nu = 23.7 \text{ GHz}$

$$\tau = \frac{1}{\delta E} = 4.2 \times 10^{-11} \text{ s} \quad (42 \text{ ps})$$

- Para a molécula **AsF₃**: $\delta E = 0.8 \times 10^{-22} \text{ eV}$, $\nu = 2 \times 10^{-8} \text{ Hz}$

$$\tau = \frac{1}{\delta E} = 5.2 \times 10^7 \text{ s} \quad (20 \text{ meses})$$

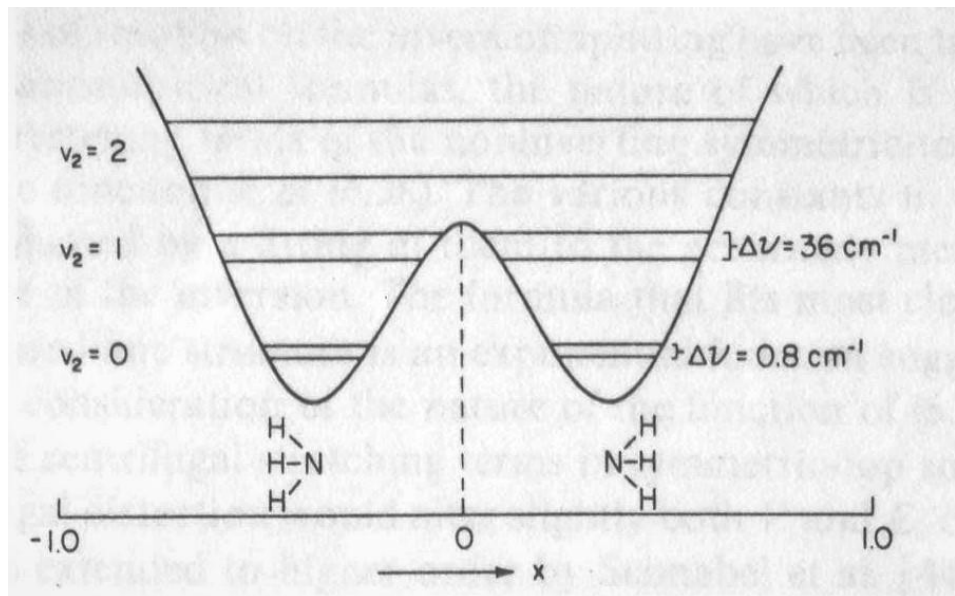
Este resultado ilustra a extrema sensibilidade do fenômeno de **efeito tunel** com variações mínimas dos parâmetros físicos.

J.M. Levy & Leblond, F. Balibar, *Quantique* (Inter Editions, Paris, 1985)

A frequência de inversão é sensível a altura da barreira de potencial (V_0) e a massa reduzida da molécula (μ). Para os dois estados inferiores, a separação entre os dois níveis depende aproximadamente de

$$\delta E = \exp \left(-V_0^{1/2} \mu^{1/2} \right)$$

Assim, para as espécies isotópicas da amônia, DH_3 e TH_3 , onde D é deutério (^2H) e T é trítio (^3H), a frequência de inversão será menor que no NH_3 porque as massas reduzidas de DH_3 e TH_3 são maiores que no NH_3 .



	μ	$\mu^{1/2}$	ν (GHz)	$\log(\nu/\nu_0)$
NH₃	2.56	1.6	23.7	1.9
ND₃	4.41	2.1	1.7	0.75
NT₃	5.95	2.44	0.306	0

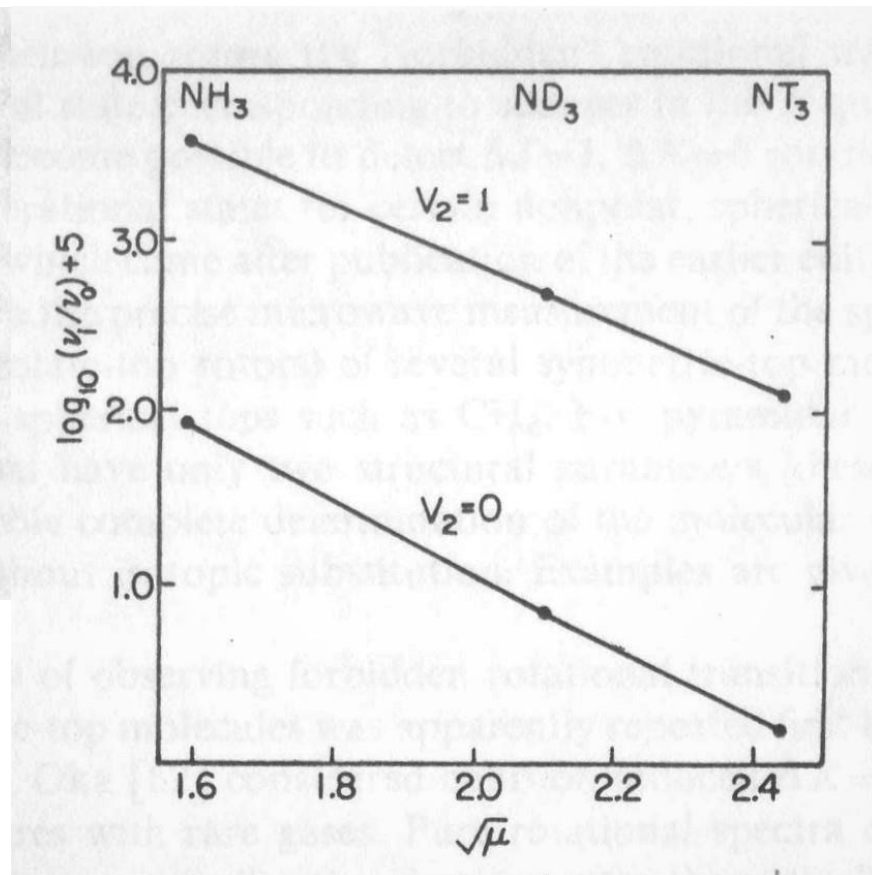
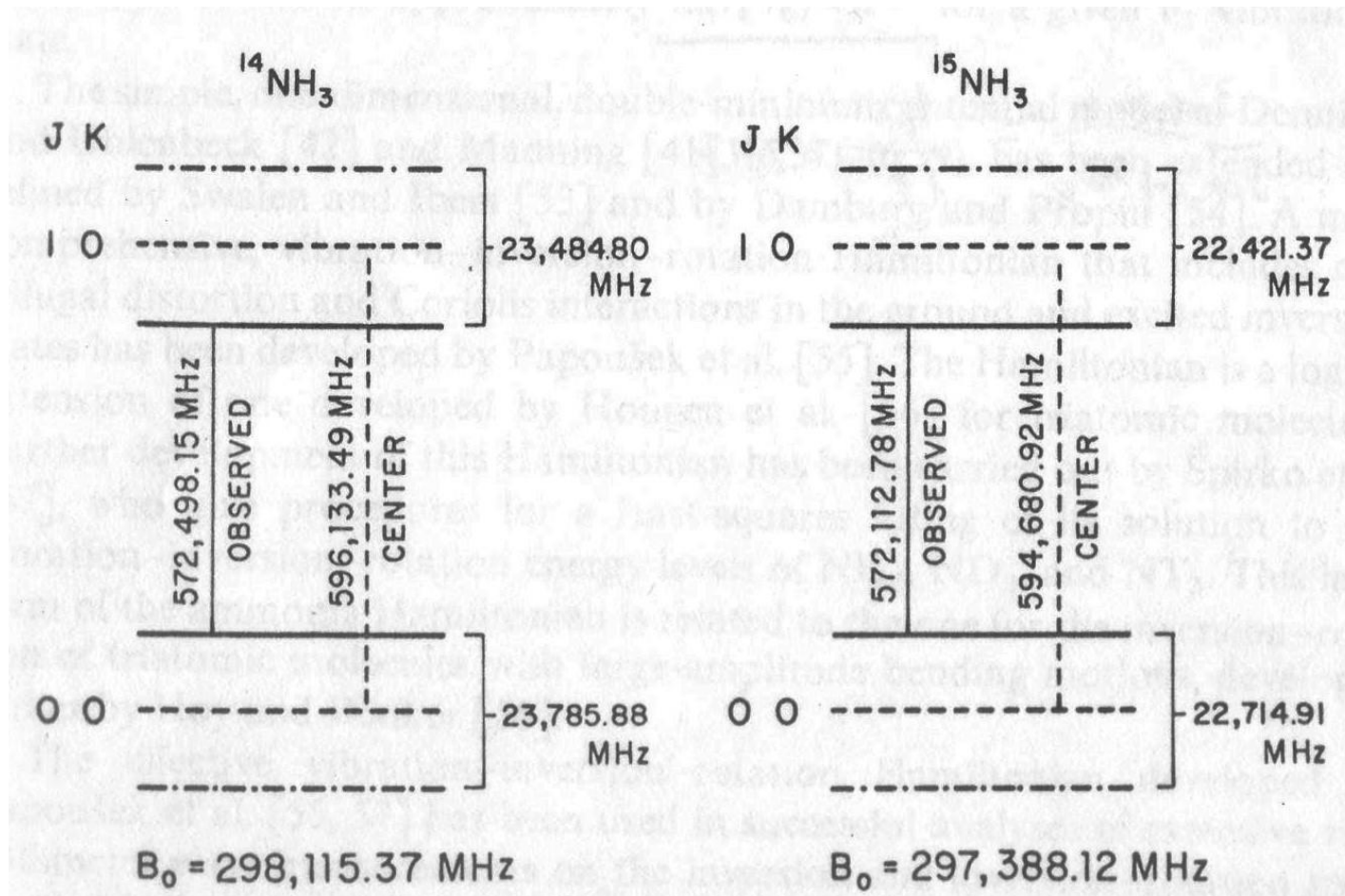


Gráfico do logaritmo da frequência de inversão (normalizada para $\nu_0 = 305.9 \text{ MHz}$) com a raiz quadrada da massa reduzida da molécula

Diagrama de energias vibracional – rotacional da Amônia

A figura mostra as frequências de inversão medidas para os níveis inferior e superior combinados com a frequência rotacional $J = 0 \rightarrow 1$.



A molécula NH_3 é considerada um rotor simétrico. Os níveis de energia rotacionais são rotulados pelos números quânticos J e K , associados, respectivamente, ao momento angular total e a projeção desse no eixo de simetria da molécula.

$$E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - B)K^2$$

Com $J = 0, 1, 2, \dots$ e $K = 0, \pm 1, \dots$ As regras de seleção para as transições entre níveis rotacionais são $\Delta J = \pm 1$ e $\Delta K = 0$. Os valores das constantes rotacionais para a Amônia são $B = 10 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 6.95 \text{ cm}^{-1}$.

A diferença de energia na transição $E(1,0)$ para $E(0,0)$ é $\Delta E \approx 20 \text{ cm}^{-1}$.

C.W. David. *IR vibration – rotation spectra of the Ammonia molecule*. Journal of Chemical Education 73 (1) 46 – 50 (1996). Atkins & de Paula. *Físico Química* (LTC, 7ª edição, 2002)

A linha da transição rotacional da amônia na estrela IRC +102.16 foi relatada por T.I. Hasegawa em 2006 na frequência de **572 GHz**.

Energia envolvida na transição:

$$\Delta E = h\nu = (4.136 \times 10^{-15} eV \cdot s)(572 \times 10^9 Hz) = 2.37 \times 10^{-3} eV$$

Comprimento de onda da emissão:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(4.136 \times 10^{-15} eV \cdot s)(2.998 \times 10^8 m/s)}{2.37 \times 10^{-3} eV} = 0.52 \text{ mm}$$

Wave number:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 19.1 \text{ cm}^{-1}$$

T.I. Hasegawa et al., *Observations of the circumstellar water and ammonia lines in IRC+10216 by the Odin satellite*. The Astrophysical Journal, 637:791–797, 2006

Resumindo

- 1 - A molécula de Amônia tem configuração piramidal. As duas configurações correspondem com dois mínimos na energia potencial.
- 2 - A curva de energia potencial resultante tem a forma de W, com uma barreira de energia entre os dois mínimos.
- 3 - Classicamente não é possível para a molécula executar a inversão porque a energia dos estados vibracionais são inferiores a barreira.
- 4 - Na mecânica quântica, o **fenômeno de tunelamento** permite a penetração da barreira.
- 5 - Na molécula NH_3 , o átomo N *tunela* através do plano formado pelos três hidrogênios H_3 numa frequência de 23 GHz, dando lugar ao espectro de inversão na região de 1.3 cm