



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Moléculas Diatômicas: Espectro Vibracional

Espectro Rotacional: Regras de Seleção

Na aula anterior, obtivemos as soluções roto-vibracionais que caracterizam o movimento nuclear de moléculas diatômicas:

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R)$$
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \varphi_{\nu J}(R) = \epsilon \varphi_{\nu J}(R)$$

Adotando o modelo de *rotor rígido*, $R = R_e$ (constante), também definimos o espectro puramente rotacional da molécula:

$$I = \mu R_e^2 \quad H_{\text{rot}} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

$$H_{\text{rot}} Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}}) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}}) \equiv B J(J+1) Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}})$$

Hamiltoniana Vibracional

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \varphi_{\nu J}(R) = \epsilon \varphi_{\nu J}(R)$$

Para discutir o espectro puramente vibracional, iremos admitir uma molécula diatômica irrotacional (orientação fixa), $J = 0$. Essa aproximação pode ser justificada pelo fato de que os períodos característicos das rotações são ~ 100 vezes maiores que os vibracionais. Dessa forma, não levaremos em consideração a barreira centrífuga, fazendo com que o potencial nuclear efetivo se reduza ao termo vibracional $V(r)$.

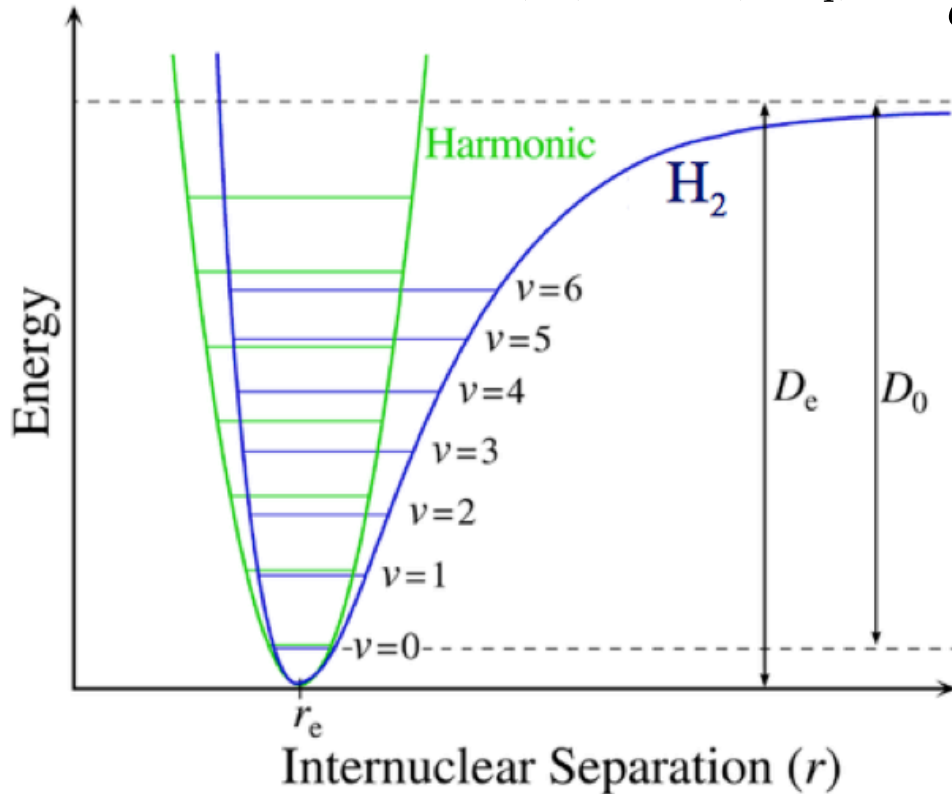
Por outro argumento, desde que $R = R_e$ seja admitido constante no termo centrífugo, a energia rotacional será um termo meramente aditivo e de pequena magnitude na escala das energias vibracionais, podendo ser desprezado.

$$V_{\text{eff}}(R) = V(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \longrightarrow V(R)$$

Hamiltoniana Vibracional

Em princípio, iremos utilizar a aproximação harmônica para descrever o espectro vibracional. Para tanto, a curva de potencial BO será expandida em torno da posição de equilíbrio (R_{eq}):

$$V(R) = V(R_{\text{eq}}) + \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_{\text{eq}}} (R - R_{\text{eq}}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_{\text{eq}}} (R - R_{\text{eq}})^2$$



(i) Definindo $q = (R - R_{\text{eq}})$, (ii) desprezando a constante de energia potencial $V(R_{\text{eq}})$, e (iii) lembrando que $dV/dR_{\text{eq}} = 0$ (ponto de mínimo), teremos:

$$V(q) = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_{\text{eq}}} q^2 \equiv \frac{1}{2} \mu \omega^2 q^2$$

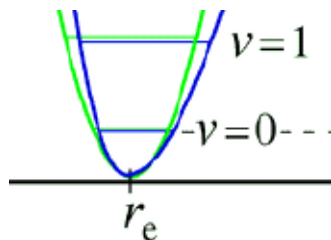
Hamiltoniana Vibracional

Observando ainda que $d/dR = d/dq$:

$$H_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2$$

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Energia de Ponto Zero: A energia do estado fundamental do oscilador harmônico, $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$, está acima do mínimo da curva de potencial, sendo denominada *energia de ponto zero*. O energia do estado fundamental da molécula corresponde à energia de ponto zero da curva de potencial do estado fundamental eletrônico.



Distribuição Térmica dos Níveis Vibracionais

A função de partição (Maxwell-Boltzmann) e a população relativa entre níveis vibracionais à temperatura T são dados por:

$$Z^{\text{vib}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(\nu+\frac{1}{2})\beta} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{N_{\nu_j}}{N_{\nu_i}} = e^{-(E_{\nu_j} - E_{\nu_i})/k_B T} = e^{-\Delta E_{ji}/k_B T}$$

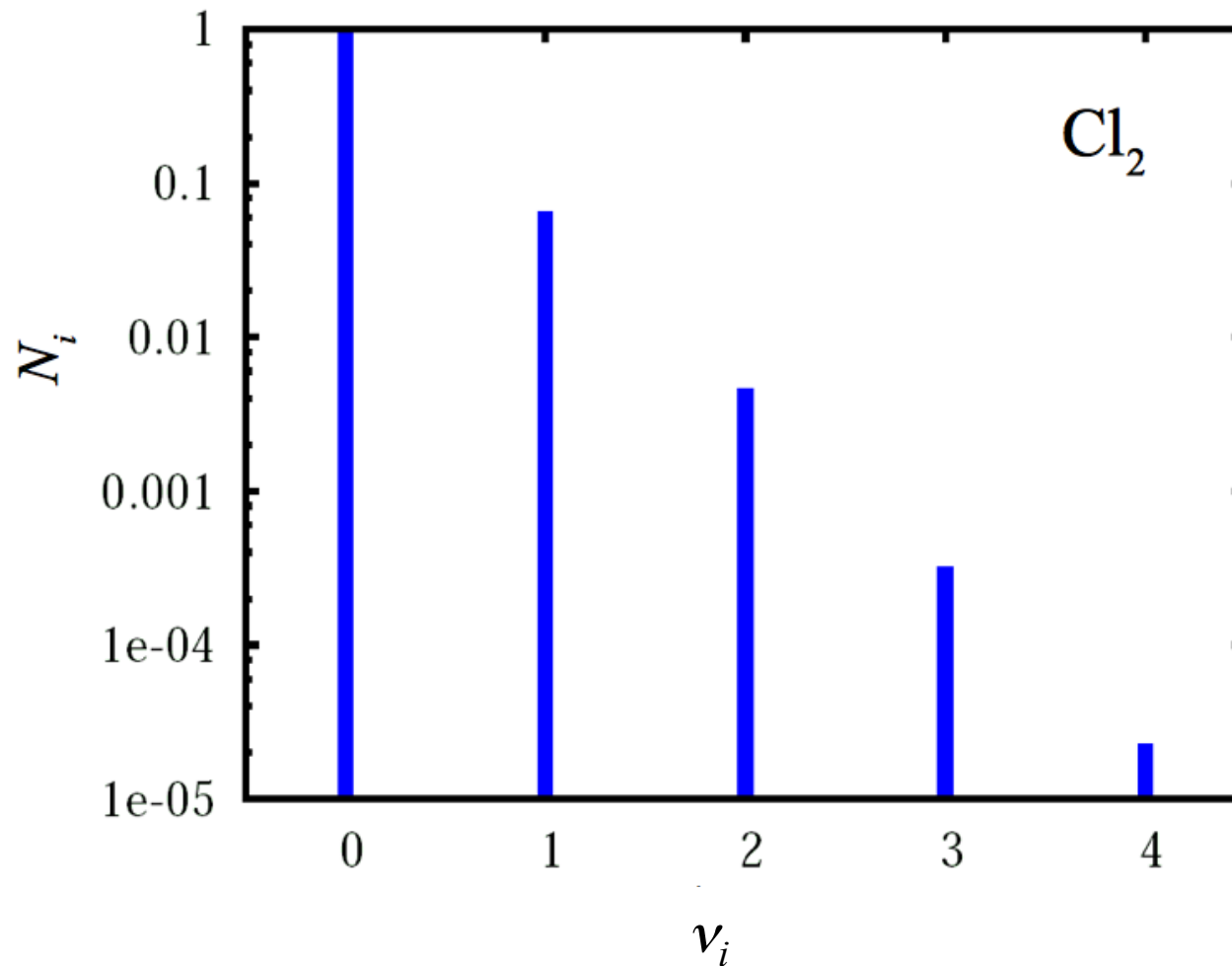
A tabela abaixo mostra populações relativas (N_1/N_0), para alguns sistemas diatômicos à temperatura ambiente ($T = 300\text{K} \Rightarrow k_B T = 25.9 \text{ meV}$).

Sistema	$\Delta E_{10}(\text{eV})$	N_1/N_0
H ₂	0,516	$2,23 \times 10^{-9}$
CO	0,266	$3,46 \times 10^{-5}$
O ₂	0,193	$5,80 \times 10^{-4}$
Cl ₂	0,069	$6,95 \times 10^{-2}$
I ₂	0,0264	$3,61 \times 10^{-1}$

Uma vez que a separação em energia dos níveis vibracionais é tipicamente maior que a dos níveis rotacionais, a excitação térmica vibracional é pouco significativa frente à rotacional.

Distribuição Térmica dos Níveis Vibracionais

Por causa do maior espaçamento entre os níveis de energia (em comparação ao espectro rotacional), o estado fundamental tem a maior probabilidade de ocupação à temperatura ambiente.



Para estudar os níveis vibracionais por espectroscopia de absorção, é necessário utilizar radiação na região do infra-vermelho (IR), $\sim 40\text{meV}$ a $\sim 1.5\text{eV}$.

Espectroscopia IR

Deixando de lado o movimento rotacional, podemos definir o momento de dipolo de transições eletrônico-vibracionais (ou vibrônicas), $|\psi_i \nu\rangle \rightarrow |\psi_f \nu'\rangle$. Será de particular interesse, considerar transições vibracionais $|\psi_i \nu\rangle \rightarrow |\psi_i \nu'\rangle$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_j q_j \hat{\mathbf{r}}_j$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\nu',\nu} = \langle \nu' \psi_i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_i \nu \rangle = \langle \nu' | \underbrace{\langle \psi_i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_i \rangle}_{\boldsymbol{\mu}} | \nu \rangle$$

Acima, o elemento de matriz eletrônico define o momento de dipolo da molécula no i -ésimo estado eletrônico, $\boldsymbol{\mu}$. Este elemento de matriz ainda é um operador no espaço das vibrações, sendo interessante realizar expansão de Taylor de primeira ordem (compatível com pequenas amplitudes):

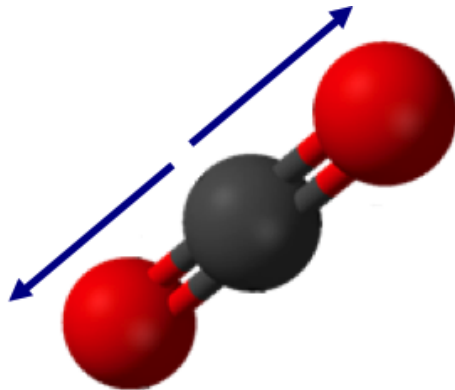
$$\boldsymbol{\mu}(q) \approx \boldsymbol{\mu}(0) + \left. \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dq} \right|_0 q$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\nu',\nu} \approx \boldsymbol{\mu}(0) \langle \nu' | \nu \rangle + \left. \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dq} \right|_0 \langle \nu | q | \nu' \rangle = \left. \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dq} \right|_0 \langle \nu | q | \nu' \rangle$$

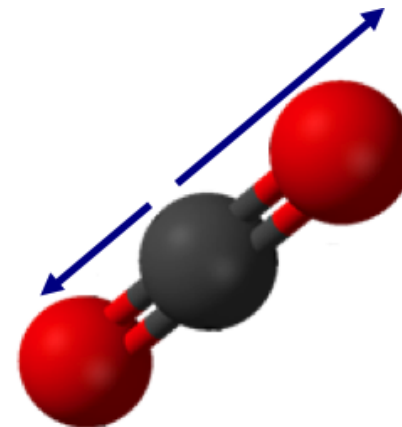
Espectroscopia IR

$$\mu_{\nu',\nu} = \left. \frac{d\mu}{dq} \right|_0 \langle \nu' | q | \nu \rangle$$

Atividade IR: Um modo de vibração será *ativo no infravermelho* (isto é, poderá ser observado por espectroscopia de absorção na região IR) se *alterar* o momento de dipolo da molécula, $d\mu/dq \neq 0$. No caso de *moléculas diatômicas*, apenas as *polares* (isto é, as heteronucleares), com momento de dipolo não nulo na geometria de equilíbrio, terão vibrações ativas no IR. Moléculas poliatômicas apolares podem ter vibrações ativas no IR (ver exemplo do CO₂ abaixo).



Estiramento (C=O) Simétrico:
Modo Inativo IR



Estiramento (C=O) Assimétrico:
Modo Ativo IR

Espectroscopia IR

$$\mu_{\nu'\nu} = \left. \frac{d\mu}{dq} \right|_0 \langle \nu' | q | \nu \rangle$$

Regras de Seleção: As propriedades dos auto-estados do oscilador harmônico permitem obter:

$$\langle \nu | q | \nu' \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[\sqrt{\nu+1} \delta_{\nu',\nu+1} + \sqrt{\nu} \delta_{\nu',\nu-1} \right]$$

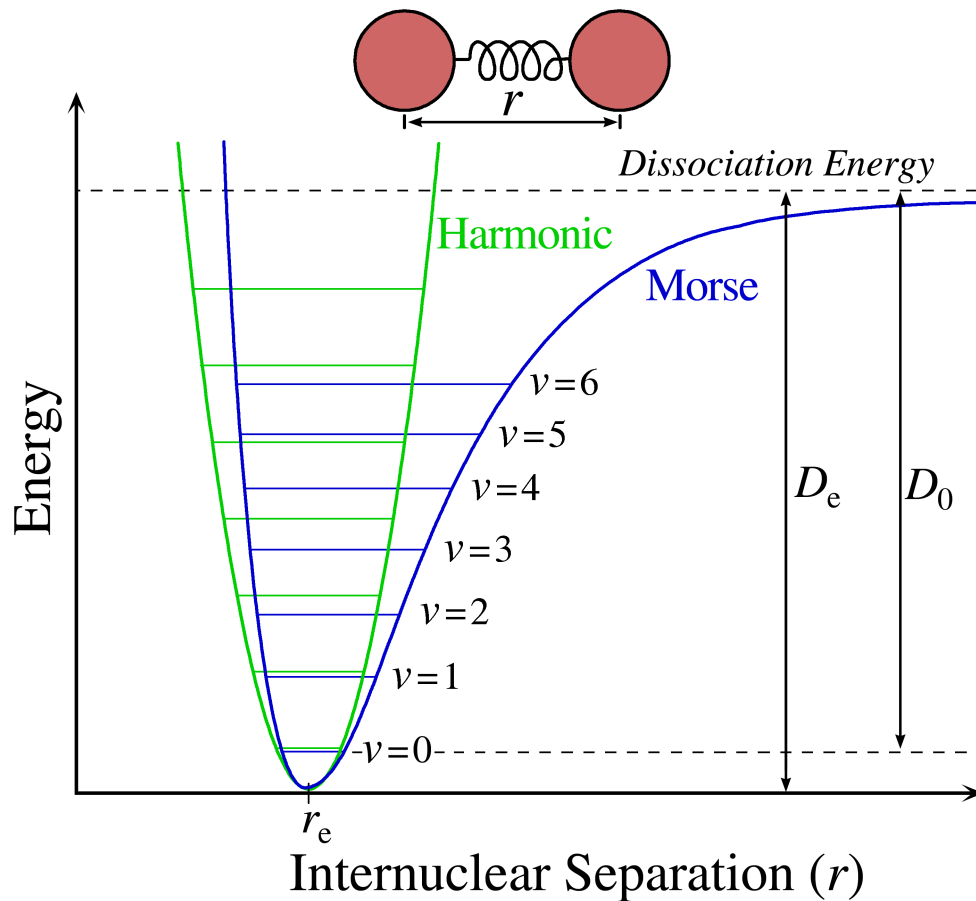
$$\boxed{\nu' = \nu \pm 1}$$

É importante recordar que essa regra de seleção para atividade IR foi obtida: (i) na aproximação harmônica e (ii) levando em consideração apenas variações lineares do momento de dipolo em relação ao modo de vibração (expansão de Taylor de primeira ordem), à parte as aproximações utilizadas para a interação radiação-matéria.

Em geral, correções não harmônicas e derivadas de ordem superior ($d^2\mu/dq^2$, etc) podem acoplar outras transições vibracionais, tais como $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$.

Correções Anarmônicas

O modelo do *Potencial de Morse* é frequentemente utilizado para aprimorar a descrição harmônica, pois incorpora correções anarmônicas e a possibilidade de dissociação.



$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_{\text{eq}})} \right]^2$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} V(R) = D_e$$

$$V(R_{\text{eq}}) = 0$$

$$\lim_{R \rightarrow 0} V(R) \approx D_e e^{2aR_{\text{eq}}}$$

$$\left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_{\text{eq}}} = 2a^2 D_e \equiv k \equiv \mu\omega_0^2$$

Correções Anarmônicas

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_{\text{eq}})} \right]^2$$

Por meio de uma expansão de Taylor de segunda ordem, é possível associar a constante a à frequência harmônica (ω_0) ou à constante elástica (k):

$$\left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_{\text{eq}}} = 2a^2 D_e \equiv k \equiv \mu\omega_0^2$$

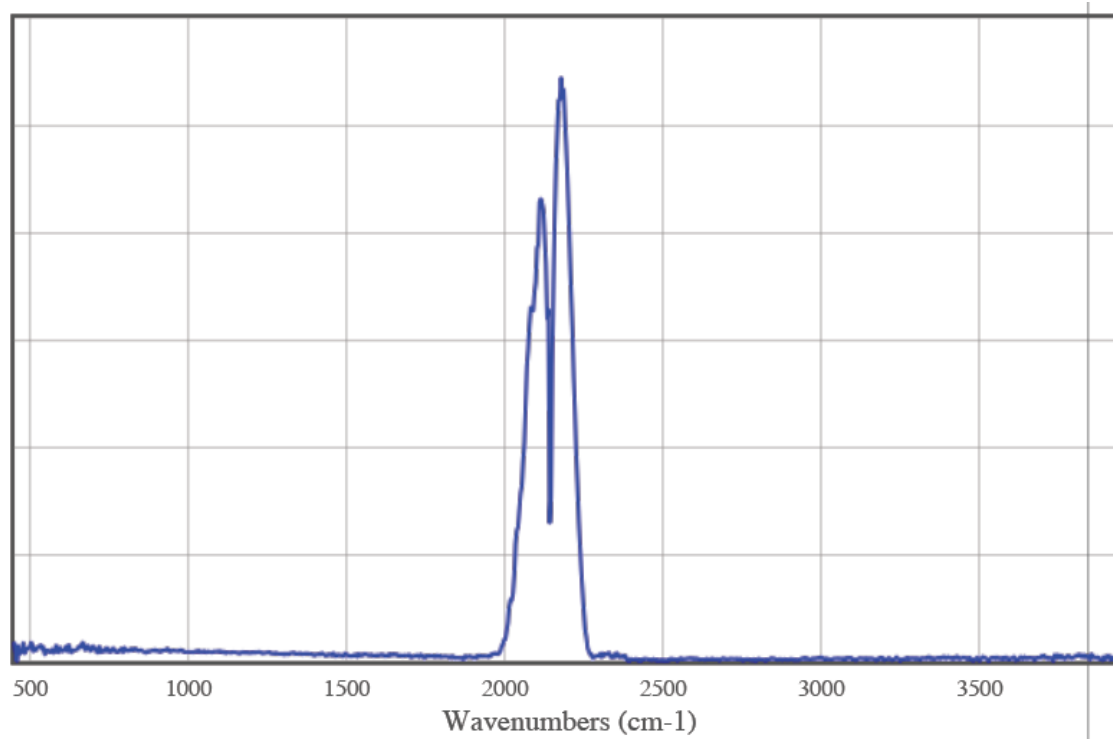
O oscilador de Morse tem solução quântica analítica (há uma boa página na wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential). Os níveis de energia são:

$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{4D_e} \left[\hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \equiv \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_0 x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$x_e \equiv \frac{\hbar\omega_0}{4D_e} \quad \text{Constante de Anarmonicidade} \\ \text{(adimensional)}$$

CO: Espectro IR

A molécula de monóxido de carbono, formada pelos isótopos mais abundantes ^{12}C e ^{16}O , tem energia da excitação $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ em torno de 2150 cm^{-1} (0,267 eV). A figura abaixo mostra o espectro de absorção de radiação IR em função da energia do fóton incidente. Note que a absorção é baixa em 2150 cm^{-1} ! Nas próximas aulas discutiremos esse comportamento, mas vale observar que a medida tem baixa resolução.



(http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_monoxide_rotational-vibrational_spectrum.png)