



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Moléculas Diatômicas: Espectro Ro-Vibracional

Espectro Vibracional

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

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

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

A tabela abaixo mostra populações relativas (N_1/N_0), para alguns sistemas diatômicos à temperatura ambiente ($T = 300\text{K} \Rightarrow k_B T = 25.9 \text{ meV}$). Para moléculas leves, a excitação térmica é pouco significativa.

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	$3,61 \times 10^{-1}$

Espectroscopia IR

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

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

Atividade IR: momento de dipolo varia em função do modo de vibração, $d\mu/dq \neq 0$. No caso de *moléculas diatômicas*, apenas as *polares* (isto é, as heteronucleares), apresentarão atividade IR.

Regra de Seleção (Potencial Harmônico):

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

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

Estados Rotacionais: Excitação Térmica

Recordando o espectro rotacional das moléculas diatômicas (rotações rígidas), poderemos obter a distribuição de Boltzmann:

$$H_{\text{rot}}|J, M\rangle = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R_{\text{eq}}^2} |J, M\rangle = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{\text{eq}}^2} |J, M\rangle$$

$$\epsilon_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{\text{eq}}^2} = BJ(J+1)$$

$$Z^{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^{+J} e^{-\beta\epsilon_J} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\beta BJ(J+1)}$$

Distribuição Térmica de Estados Rotacionais

Exercício: (a) Obtenha o momento angular J mais provável para o gás de monóxido de carbono ($B = 2.394 \times 10^{-4}$ eV) a 300K. (b) Calcule a população relativa do estado mais provável (J_{\max}) e de seus vizinhos, $J = (J_{\max} \pm 1)$, $(J_{\max} \pm 2)$. Dado: $k_B = 8.6173 \times 10^{-5}$ eV/K.

$$J_{\max} \approx \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{2k_B T}{B}} - 1 \right] \qquad \frac{N_6}{N_7} = 0,986 \rightarrow J_{\max} = 7$$

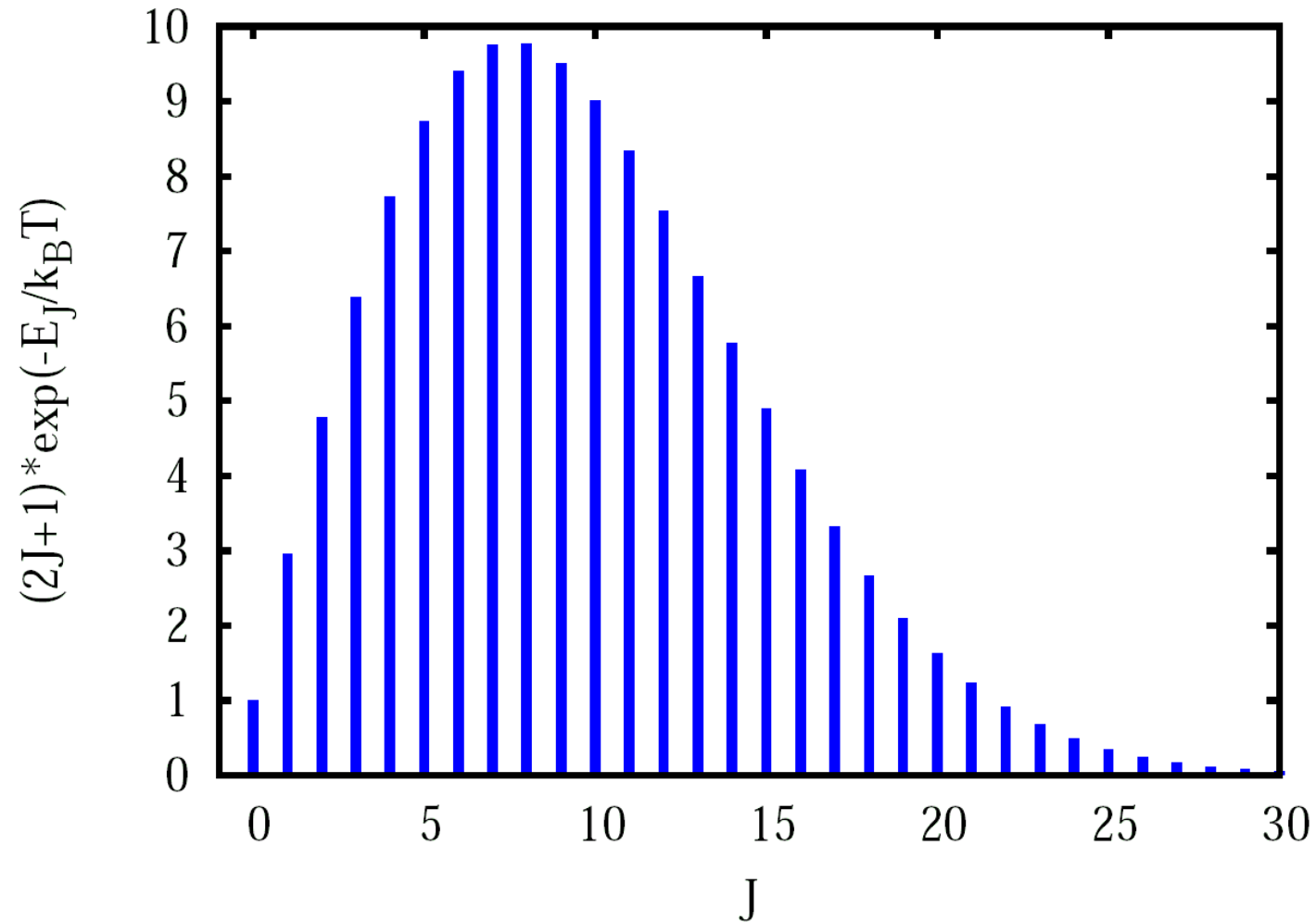
$$J_{\max} \approx 6,85 \rightarrow 6 - 7$$

$$\frac{N_7}{N_6} = 1,013 \qquad \frac{N_7}{N_5} = 1,072$$

$$\frac{N_7}{N_8} = 1,023 \qquad \frac{N_7}{N_9} = 1,081$$

A figura abaixo ilustra a contribuição de diferentes termos da função de partição do CO ($B = 2.394 \times 10^{-4}$ eV) à temperatura $T = 300\text{K}$ ($k_B T = 2.585 \times 10^{-2}$ eV).

$$Z^{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^{+J} e^{-\beta \epsilon_J} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta B J(J+1)}$$



rotações Rígidas

Regras de Seleção: Como discutido anteriormente, apenas moléculas diatômicas heteronucleares (polares) podem ter o espectro rotacional determinado por espectroscopia de absorção (microondas).

$$\mu_{J'M',JM} = \langle J'M' | \underbrace{\langle \chi_i | \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j | \chi_i \rangle}_{\boldsymbol{\mu}} | JM \rangle = \langle J'M' | \boldsymbol{\mu} | JM \rangle$$

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_X \hat{\mathbf{x}} + \mu_Y \hat{\mathbf{y}} + \mu_Z \hat{\mathbf{z}}$$

$$\mu_X = -\frac{1}{2} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/2} \mu [Y_{11}(\cos R, \phi_R) - Y_{1-1}(\cos R, \phi_R)]$$

$$\mu_Y = \frac{i}{2} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/2} \mu [Y_{11}(\cos R, \phi_R) + Y_{1-1}(\cos R, \phi_R)]$$

$$\mu_Z = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \mu Y_{10}(\cos R, \phi_R)$$

Dessa forma, as amplitudes de probabilidade de transição serão proporcionais a integrais do tipo:

$$I = \int d\hat{\mathbf{R}} Y_{J'M'}^*(\hat{\mathbf{R}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{R}}) Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}})$$

Vale mencionar que existe uma expressão geral para integrar três harmônicos esféricos [ver, por exemplo, M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Dover, 1957],

$$\begin{aligned} \int d\hat{\mathbf{r}} Y_{l_3, m_3}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2, m_2}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}) &= \\ &= \left[\frac{(2l_2 + 1)(2l_1 + 1)}{4\pi (2l_3 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) C(l_1 l_2 l_3; 000) \end{aligned}$$

onde $C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3)$ é um coeficiente de Clebsch-Gordan relacionado à soma de momentos angulares $\mathbf{L}_3 = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$. Esses coeficientes têm propriedades de simetria bem conhecidas, sendo não nulos se

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad |l_1 - l_2| \leq l_3 \leq (l_1 + l_2)$$

$$\int d\hat{\mathbf{r}} Y_{l_3 m_3}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_1 m_1}(\hat{\mathbf{r}}) = \left[\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)} \right]^{1/2} C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) C(l_1 l_2 l_3; 000)$$

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad |l_1 - l_2| \leq l_3 \leq (l_1 + l_2)$$

Sendo

$$I = \int d\hat{\mathbf{R}} Y_{J' M'}^*(\hat{\mathbf{R}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{R}}) Y_{J M}(\hat{\mathbf{R}})$$

é imediato obter: $M' = M + m \implies M' - M = m = -1, 0, +1$

$$|J - 1| \leq J' \leq (J + 1) \implies J' = (J - 1), J, (J + 1)$$

No resultado acima, não se esqueça que $J' \geq 0$, isto é, $J = 0 \implies J' = 1$.

Finalmente, os harmônicos esféricos têm paridade definida, $Y_{lm}(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$, de forma que a integral será nula se $(J' + J + 1)$ for par, ou seja, $(J' + J)$ deve ser ímpar. Obtemos assim as regras de seleção para transições rotacionais (aproximação dipolar):

$$J' - J = \pm 1 \quad M' - M = 0, \pm 1$$

Espectro Ro-Vibracional

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

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

Iremos considerar a Hamiltoniana vibracional na aproximação harmônica, porém levando em consideração o acoplamento ro-vibracional. Lembrando que $q = (R - R_{\text{eq}})$, onde R_{eq} é o mínimo da curva de energia potencial:

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

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

Admitindo pequenas amplitudes de oscilação:

$$\frac{1}{(R_{\text{eq}} + q)^2} \approx \frac{1}{R_{\text{eq}}^2} \left[1 - 2 \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right) + 3 \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right)^2 \right]$$

$$H_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 q^2 + BJ(J+1) \left[1 - 2 \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right) + 3 \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right)^2 \right]$$

O termo constante, $BJ(J+1)$, não traz qualquer dificuldade. O termo linear (q) entre colchetes pode ser obtido analiticamente, enquanto o termo quadrático (q^2) pode ser tratado por teoria de perturbação.

Termo de primeira ordem:

$$H'_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 + BJ(J+1) \left[1 - 2 \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right) \right]$$

Vamos destacar a parte não trivial da energia potencial:

$$\begin{aligned} V(q) &= \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 - 2BJ(J+1) \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right) \equiv \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 - fq \\ &= \frac{1}{2}\mu\omega^2 \left[q^2 - \left(\frac{2f}{\mu\omega^2} \right) q \right] = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \left[q - \left(\frac{f}{\mu\omega^2} \right) \right]^2 - \frac{f^2}{2\mu\omega^2} \end{aligned}$$

A constante $f^2/(2\mu\omega^2)$ apenas desloca os níveis de energia, à semelhança de $BJ(J+1)$. Já o termo entre colchetes caracteriza o deslocamento da posição de equilíbrio, de $q_{\text{eq}} = 0$ para $q_{\text{eq}} = f/(\mu\omega^2)$. Introduzindo $x = [q - f/(\mu\omega^2)]$, e observando que $d^2/dq^2 = d^2/dx^2$:

$$\begin{aligned} H'_{\text{vib}} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + BJ(J+1) - \underbrace{\frac{f^2}{2\mu\omega^2}} \\ &\downarrow \\ \epsilon'_{\nu,J} &= \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + BJ(J+1) - \frac{\hbar^4}{2\mu^3\omega^2 R_{\text{eq}}^6} [J(J+1)]^2 \end{aligned}$$

$$\epsilon'_{\nu,J} = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + BJ(J+1) - \underbrace{\frac{\hbar^4}{2\mu^3\omega^2 R_{\text{eq}}^6} [J(J+1)]^2}_{\equiv D[J(J+1)]^2}$$

O termo $D[J(J+1)]^2$ é denominado *distorção centrífuga*, sendo particularmente importante para ligações fracas (pequenas forças restauradoras). A dedução dessa expressão, por um argumento semiclássico (Atkins, *Physical Chemistry*, cap. 13), será deixada para a lista de exercícios. A tabela abaixo mostra a influência da distorção centrífuga para o ácido clorídrico, HCl. ν_{exp} denota a frequência do fóton que induz a transição rotacional $J \rightarrow (J+1)$. ν_{B} é o valor calculado com a constante rotacional $B = 10,34 \text{ cm}^{-1}$. ν_{BD} é calculado com $B = 10,395 \text{ cm}^{-1}$ e a correção centrífuga $D = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$.

$J \rightarrow J + 1$	$\nu_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{B}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{BD}}(\text{cm}^{-1})$
3 \rightarrow 4	83,03	82,72	83,06
5 \rightarrow 6	124,30	124,08	124,39
7 \rightarrow 8	165,51	165,44	165,50
9 \rightarrow 10	206,38	206,80	206,30
10 \rightarrow 11	226,50	227,48	226,55

Termo de segunda ordem:
$$H_{\text{vib}} = H'_{\text{vib}} + 3BJ(J+1) \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right)^2$$

Utilizando Teoria de Perturbação de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\nu,J} &= \epsilon'_{\nu,J} + \langle \nu | 3BJ(J+1) \left(\frac{q}{R_{\text{eq}}} \right)^2 | \nu \rangle \\ &\approx \epsilon'_{\nu,J} + \frac{3BJ(J+1)}{R_{\text{eq}}^2} \langle \nu | x^2 | \nu \rangle \\ &= \epsilon'_{\nu,J} + \frac{3BJ(J+1)}{R_{\text{eq}}^2} \frac{\hbar}{\mu\omega} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \\ &= \epsilon'_{\nu,J} + \frac{3BJ(J+1)}{R_{\text{eq}}^2} \frac{\hbar}{\mu\omega} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \equiv \epsilon'_{\nu,J} + BJ(J+1) \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \alpha_e \end{aligned}$$

Portanto:
$$\epsilon'_{\nu,J} = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_\nu J(J+1) - D[J(J+1)]^2$$

$$B_\nu = B \left[1 + \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]$$