



4300315

# Introdução à Física Atômica e Molecular

## **Espectro IR\* Ro-Vibracional de Moléculas Diatômicas**

\*IR = infra-vermelho (*infrared*)

Aula 21

# Espectro Ro-vibracional

Na última aula, foi discutido o acoplamento roto-vibracional ou simplesmente ro-vibracional baseado no modelo do oscilador harmônico. Um tratamento mais rigoroso pode ser realizado utilizando o potencial de Morse e tratando as rotações como perturbação. Esse assunto é discutido com maior profundidade em um artigo relativamente recente, publicado no *Journal of Physics B*: J. Zúñiga, A. Bastida, A. Requena, *J. Phys. B* **41**, 105102 (2008).

Embora a leitura do artigo acima seja recomendada, o tratamento oferecido por Burkhardt e Leventhal é mais simples (porém menos rigoroso): C. E. Burkhardt, J. J. Leventhal, *American Journal of Physics* **75**, 686 (2007). Por conveniência, os autores definem o potencial de Morse ( $U$ ) subtraindo uma constante da definição usual ( $V$ ),

$$V(R) = D_e \left[ 1 - e^{-\alpha(R-R_{eq})} \right]^2$$
$$U(R) = D_e \left[ e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)} \right]$$

Os autovalores da Hamiltoniana vibracional  $H = T + U$ , serão deslocados pela constante  $-D_e$ :

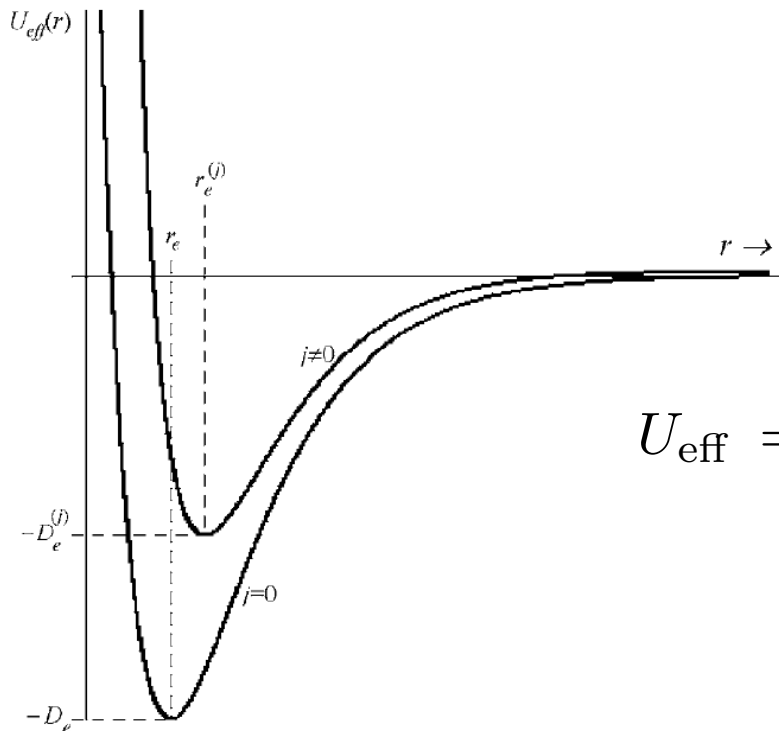
$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{4D_e} \left[ \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right]^2 - D_e$$

# Espectro Ro-vibracional

A proposta de Burkhardt e Leventhal (BL) parte do potencial efetivo

$$U_{\text{eff}} = D_e \left[ e^{-2\alpha(R-R_{\text{eq}})} - 2e^{-\alpha(R-R_{\text{eq}})} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \right]$$

Vale lembrar que é usual definir a constante de anarmonicidade,  $x_e = \hbar\omega_0/4D_e$ , e que a frequência harmônica associada ao potencial de Morse é  $2D_e\alpha^2 = \mu\omega_0^2$ . Admitindo que as energias rotacionais sejam muito menores que as vibracionais, e que estas sejam muito menores que a energia de dissociação,  $B \ll \hbar\omega_0 \ll D_e$ , serão obtidos autovalores de um potencial modificado, de acordo com  $D_e \rightarrow D_e^{(j)}$  e  $R_e \rightarrow R_e^{(j)}$ . Para tanto, será introduzida a variável:



$$x = \frac{R - R_{\text{eq}}}{R_{\text{eq}}}$$

$$U_{\text{eff}} = D_e \left[ e^{-2\alpha R_{\text{eq}} x} - 2e^{-\alpha R_{\text{eq}} x} + \frac{BJ(J+1)}{(1+x)^2} \right]$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_{\text{eq}}^2}$$

# Espectro Ro-vibracional

A nova posição de equilíbrio é obtida da condição:

$$\frac{dU_{\text{eff}}}{dx} = \frac{dU}{dx} + \frac{d}{dx} \left[ \frac{BJ(J+1)}{(1+x)^2} \right] = 0$$

Utilizando as simplificações discutidas no artigo BL, o resultado é:

$$x_{\text{eq}}^{(j)} \approx \left( \frac{1}{\alpha R_{\text{eq}}} \right)^2 \left( \frac{B}{D_e} \right) J(J+1) \quad R_{\text{eq}}^{(j)} = R_{\text{eq}} \left[ 1 + \frac{BJ(J+1)}{\alpha^2 R_{\text{eq}}^2 D_e} \right]$$

Como definido por BL, o potencial de Morse tem a propriedade  $U(r_{\text{eq}}) = -D_{\text{eq}}$ . Assim, a energia de dissociação do potencial efetivo será definida por  $-D_e^{(j)} \equiv U_{\text{eff}}(x_{\text{eq}}^{(j)})$ . Após algumas simplificações obtemos o resultado:

$$-D_e^{(j)} \approx -D_e + BJ(J+1) \left[ 1 - \frac{1}{\alpha^2 R_{\text{eq}}^2} \left( \frac{BJ(J+1)}{D_e} \right) \right]$$

Substituindo  $D_e$  por  $D_e^{(j)}$  na expressão dos auto-estados e explorando a relação entre  $x_{\text{eq}}^{(j)}$  e  $R_{\text{eq}}$ :

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

$$+ BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 - \frac{BJ(J+1)}{2D_e} \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

## Espectro Ro-vibracional

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

Na expressão acima,  $D = \hbar^4 / \omega_0^2 \mu^3 R_e^6$  é a constante de distorção centrífuga, discutida na aula sobre o espectro rotacional. O último termo acopla rotações e vibrações, sendo usual introduzir a constante de anarmonicidade ( $x_e = \hbar\omega_0 / 4D_e$ ), e definir a constante rotacional  $B_\nu$ , dependente do número quântico vibracional,

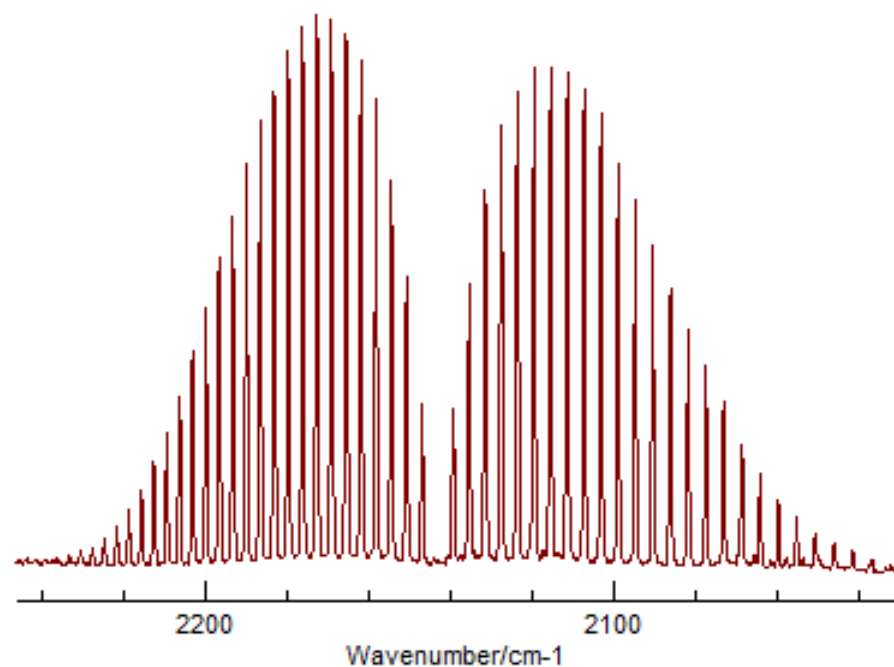
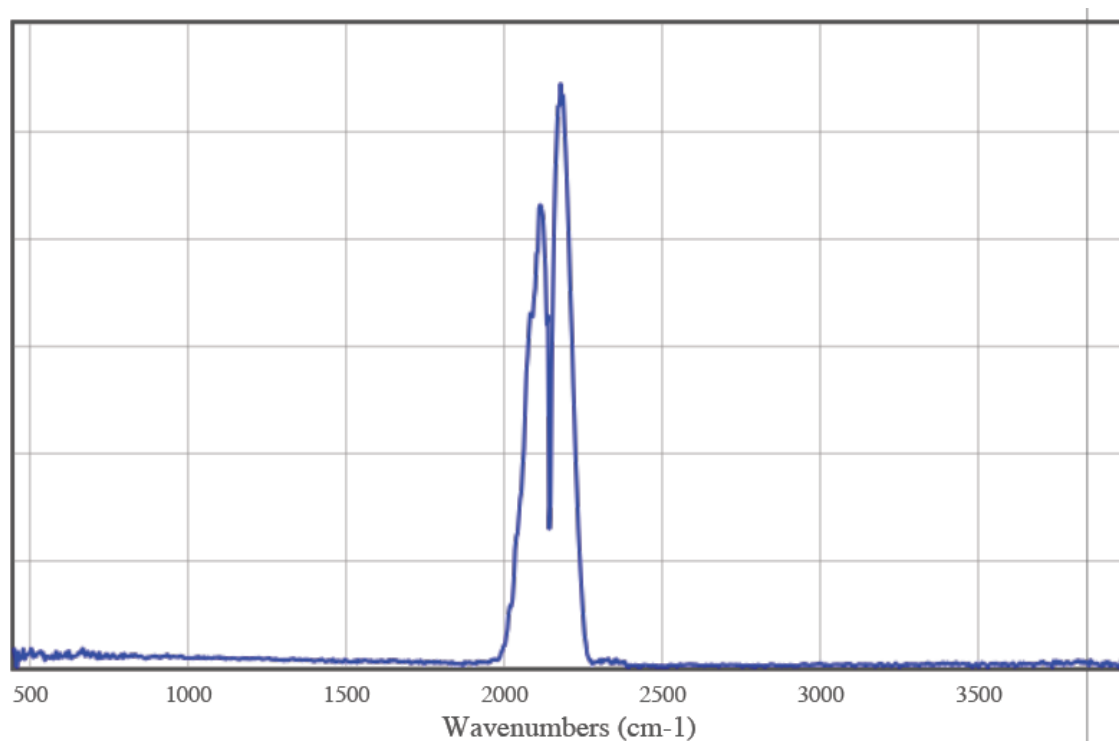
$$B_\nu = B \left[ 1 - 2x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Finalmente, a distorção centrífuga, que depende de  $B^2$ , será desprezada, de forma que utilizaremos, na discussão que segue, a seguinte expressão para os níveis de energia ro-vibracionais

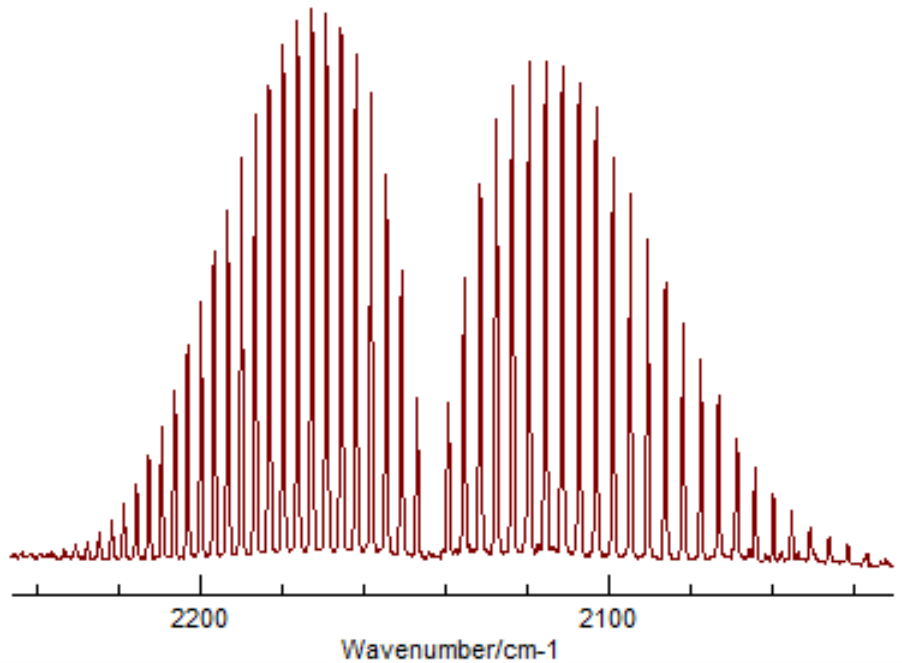
$$E_{\nu J} = -D_e + \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + B_\nu J(J+1)$$

# Espectro Ro-vibracional

A figura abaixo mostra, à esquerda, o espectro de absorção IR do monóxido de carbono (CO), obtido de um experimento com baixa resolução (figura reproduzida do *NIST webbook* (<http://webbook.nist.gov>)). A figura à direita, mostra o mesmo espectro, porém obtido com maior resolução (figura reproduzida da wikipedia, [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon\\_monoxide\\_rotational-vibrational\\_spectrum.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_monoxide_rotational-vibrational_spectrum.png))



# Espectro Ro-vibracional



Para entender os resultados, os principais fatos a recordar são: (i) As transições observadas para moléculas diatômicas com momentos de dipolo permanentes são rovibracionais,  $(\nu J) \rightarrow (\nu' J')$ . (ii) A molécula de CO está vibracionalmente fria à temperatura ambiente (em excelente aproximação, toda a população está no estado fundamental,  $\nu = 0$ ).

(iii) A regra de seleção vibracional, obtida para o oscilador harmônico, é  $\nu' = \nu \pm 1$ . No caso do oscilador de Morse (ou de sistemas reais), essa regra é relaxada, pois a porção não harmônica do potencial pode acoplar outras transições, como  $0 \rightarrow 2$ . No entanto, a *transição fundamental*  $0 \rightarrow 1$  é a mais intensa. No caso do CO,  $\hbar\omega_0 = 2150 \text{ cm}^{-1}$ , de forma que todas as linhas presentes no espectro acima resultam da transição fundamental. (iv) O gás está rotacionalmente quente, com vários níveis  $J$  ocupados à temperatura ambiente. (v) A regra de seleção rotacional é  $J' = J \pm 1$ . Assim, o espectro IR resulta, principalmente, de diversas transições  $(0, J) \rightarrow (1, J \pm 1)$ .

# Espectro Ro-vibracional

As energias dos estados relevantes serão (aqui desprezamos a constante de energia potencial  $D_e$ , pois as linhas do espectro correspondem às diferenças  $E_{1J'} - E_{0J}$ ):

$$E_{0J} = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + \frac{1}{4}\hbar\omega_0x_e + B_0J(J+1)$$

$$E_{1J'} = \frac{3}{2}\hbar\omega_0 + \frac{9}{4}\hbar\omega_0x_e + B_1J'(J'+1)$$

Para entender aspectos básicos do espectro, particularmente os associados à temperatura rotacional, por hora iremos desprezar efeitos anarmônicos ( $x_e \approx 0$ ) e os acoplamento entre rotações e vibrações ( $B_1 \approx B_0$ ). Assim, para cada estado rotacional inicial ( $J$ ), teremos duas transições permitidas, que denotaremos por  $P$  ( $J' = J - 1$ ) e  $R$  ( $J' = J + 1$ ):

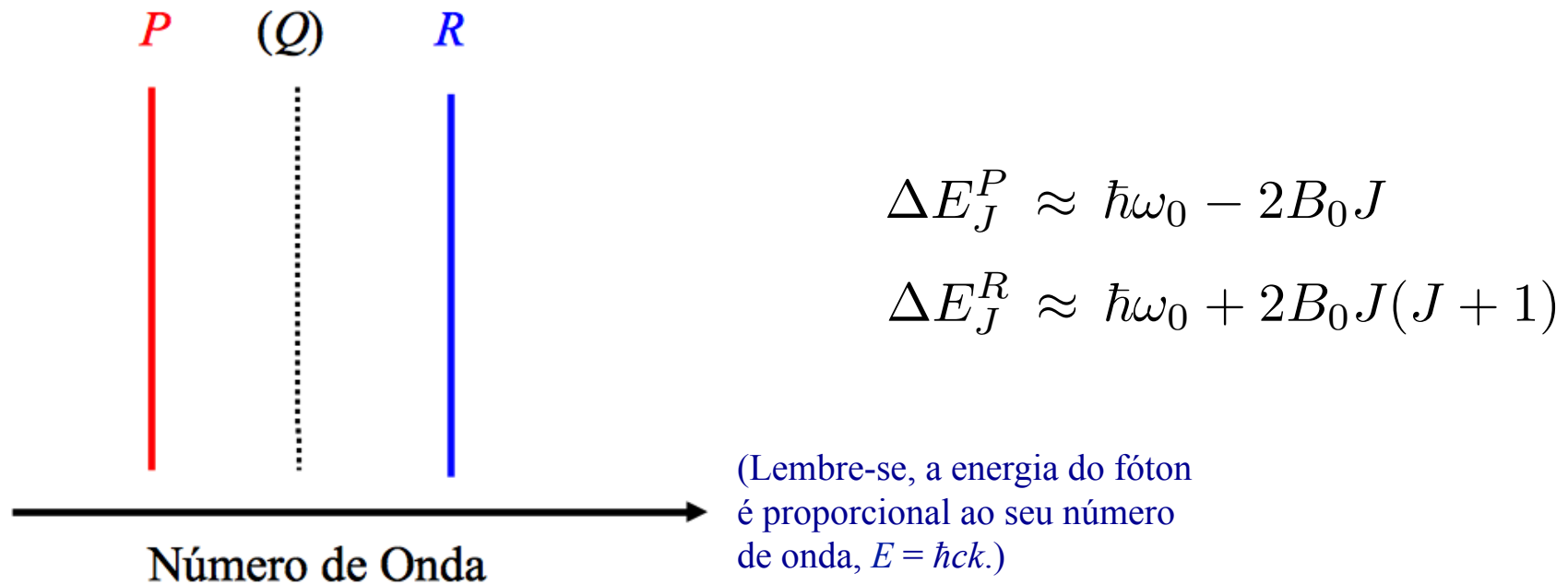
$$\Delta E_J^P \approx \hbar\omega_0 - 2B_0J$$

$$\Delta E_J^R \approx \hbar\omega_0 + 2B_0J(J+1)$$

Caso a transição rotacionalmente elástica ( $0, J \rightarrow 1, J$ ) fosse permitida, seria denotada por  $Q$ . (OBS: perceba que a convenção de notação associa a ordem alfabética à ordem crescente de energia dos estados finais,  $P \rightarrow Q \rightarrow R$ ).



# Espectro Ro-vibracional



Caso houvesse apenas um estado rotacional ocupado na temperatura do experimento, o espectro IR teria o aspecto acima, com apenas duas linhas correspondentes às transições  $P$  e  $R$  (efeitos anarmônicos originariam uma banda semelhante para a transição vibracional  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$ , porém com menor intensidade).

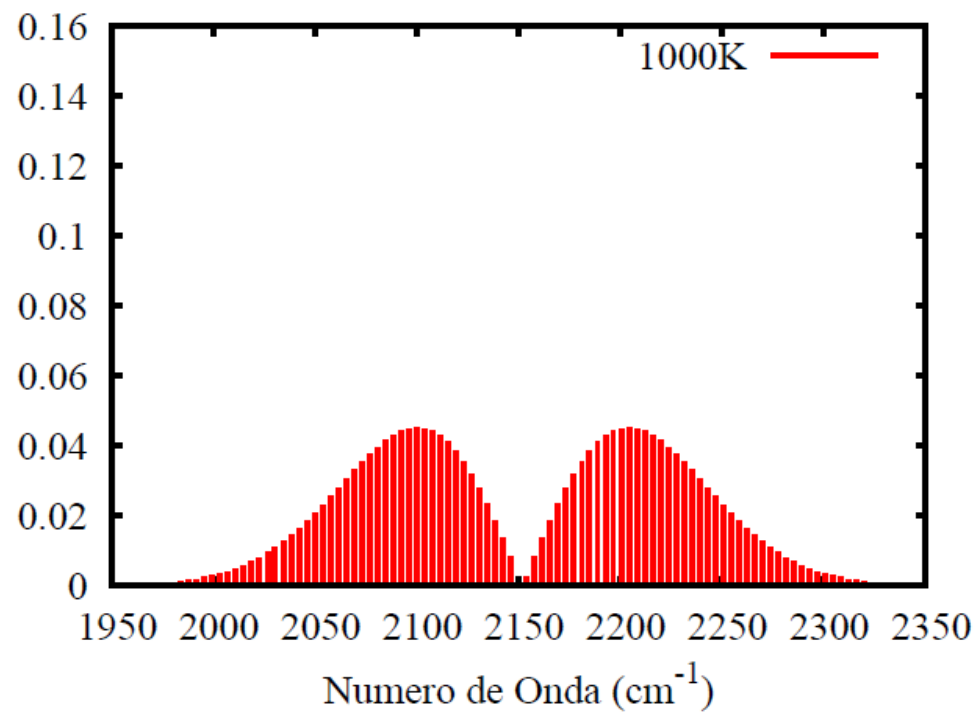
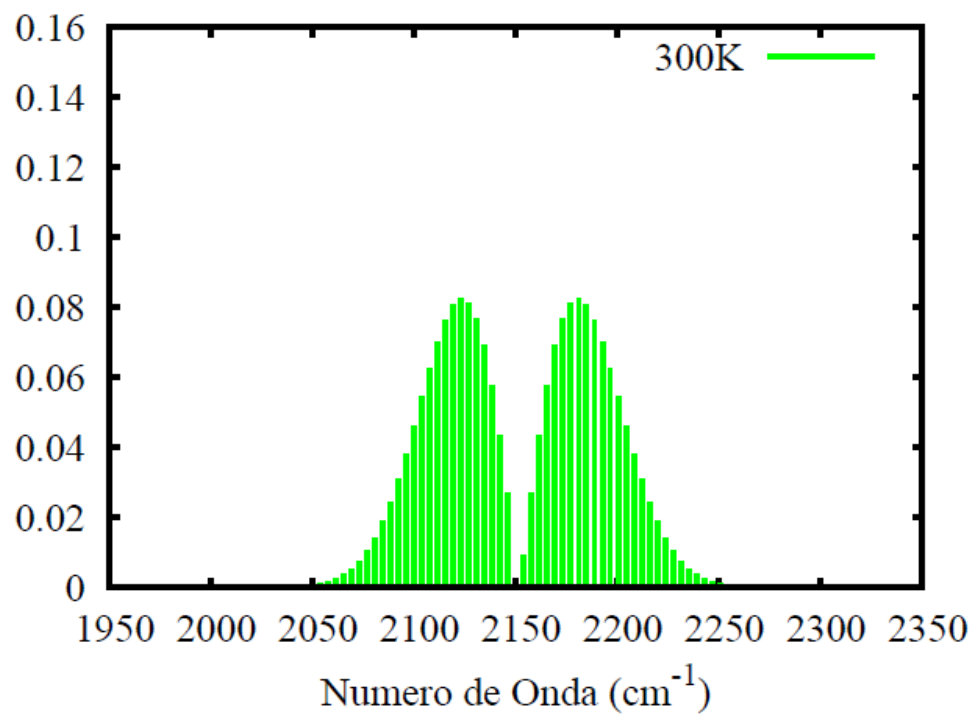
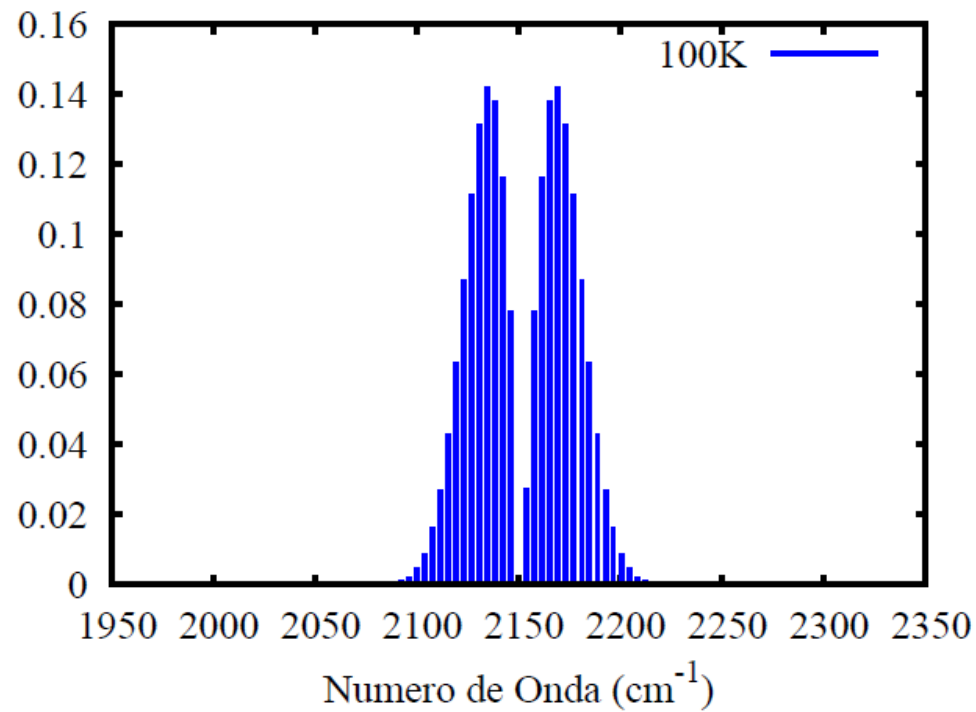
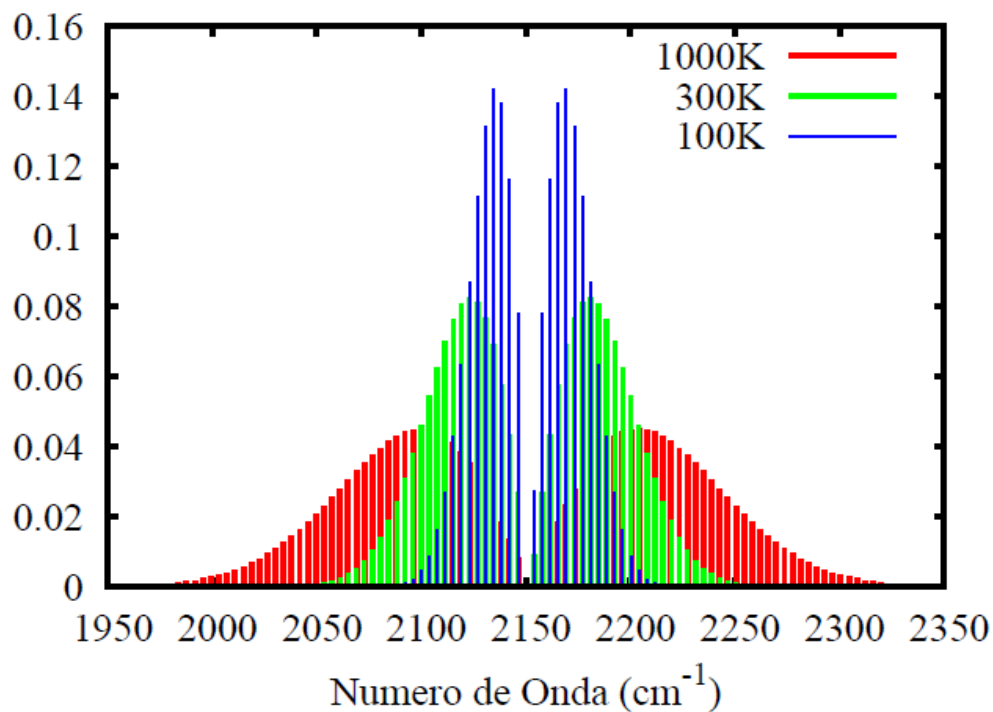
Na prática, haverá diversos estados rotacionais populados, de acordo com a probabilidade  $p_J = (2J+1) \exp[-BJ(J+1) / k_B T] / Z$ , onde  $Z$  é a função de partição. Isso resultará em diversas transições  $(0, J) \rightarrow (1, J \pm 1)$  com pesos estatísticos diferentes, resultando no *ramo P* (conjunto das transições  $J \rightarrow J - 1$ ) e no *ramo R* (transições  $J \rightarrow J + 1$ ).

## Espectro Ro-vibracional

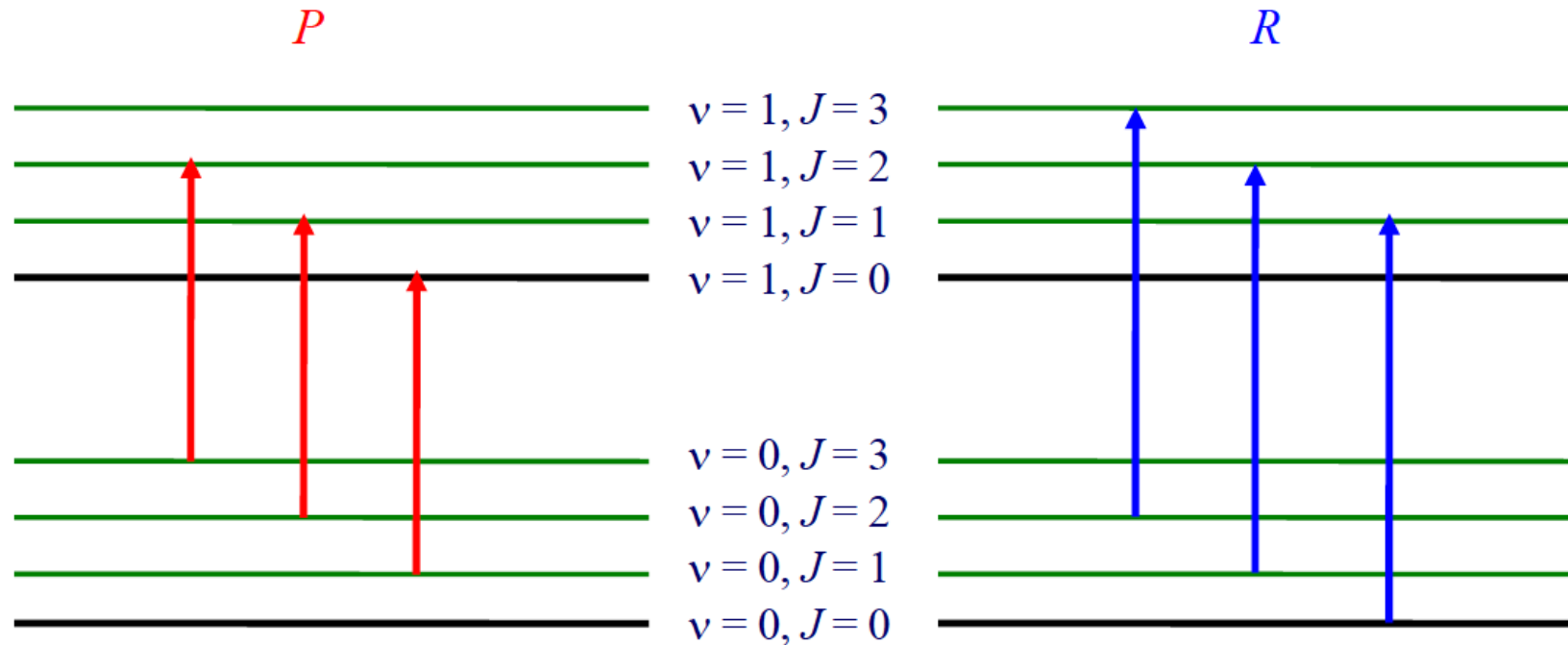
$$I_P(E) \propto \sum_{J=0}^{\infty} N_J \delta(E - \Delta E_J^P) \quad \Delta E_J^P \approx \hbar\omega_0 - 2B_0J$$
$$I_R(E) \propto \sum_{J=0}^{\infty} N_J \delta(E - \Delta E_J^R) \quad \Delta E_J^R \approx \hbar\omega_0 + 2B_0J(J+1)$$
$$p_J = (2J+1) \frac{e^{-BJ(J+1)/k_B T}}{Z}$$

Em primeira aproximação, podemos entender que as intensidades das linhas espectrais (absorbância) dos ramos  $P$  ( $I_P$ ) e  $R$  ( $I_R$ ) obedecem à expressão acima, onde  $E$  é a energia do fóton. A intensidade de cada linha é ponderada pela probabilidade  $p_J$  do estado inicial. Na realidade, as linhas observadas terão alturas e larguras finitas relacionadas ao tempo de vida dos estados excitados e à resolução experimental.

Dessa discussão, é imediato notar que existe um *efeito de temperatura* no espectro IR. Os gráficos do próximo slide mostram barras verticais nas posições das transições ro-vibracionais permitidas (ramos  $P$  e  $R$ ), e com alturas dadas pelas probabilidades  $N_J$ . Perceba que existe grande semelhança qualitativa entre os gráficos e o espectro IR. Além disso, o aumento da temperatura resulta no alargamento dos ramos  $P$  e  $R$ .



# Espectro Ro-vibracional



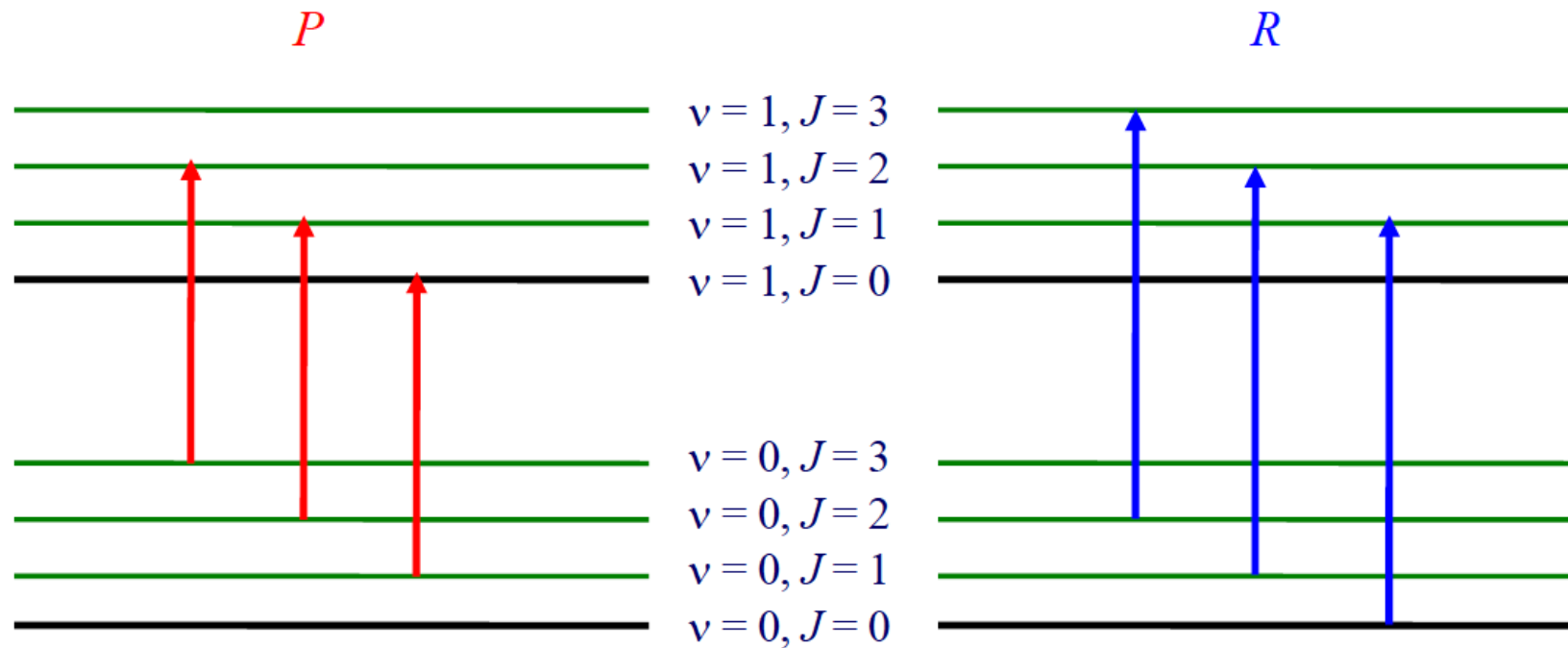
Vamos, agora, reintroduzir a correção anarmônica ( $x_e$ ) e o acoplamento entre rotação e vibração ( $B_v$ ). Considerando as transições dos ramos  $P$  e  $R$  *partindo do mesmo estado inicial*  $J$ , teremos:

$$\Delta E_J^P = \hbar\omega_0 (1 + 2x_e) + B_1 J(J - 1) - B_0 J(J + 1)$$

$$\Delta E_J^R = \hbar\omega_0 (1 + 2x_e) + B_1 (J + 1)(J + 2) - B_0 J(J + 1)$$

$$\Delta E_J^R - \Delta E_J^P = 2B_1 (2J + 1)$$

# Espectro Ro-vibracional



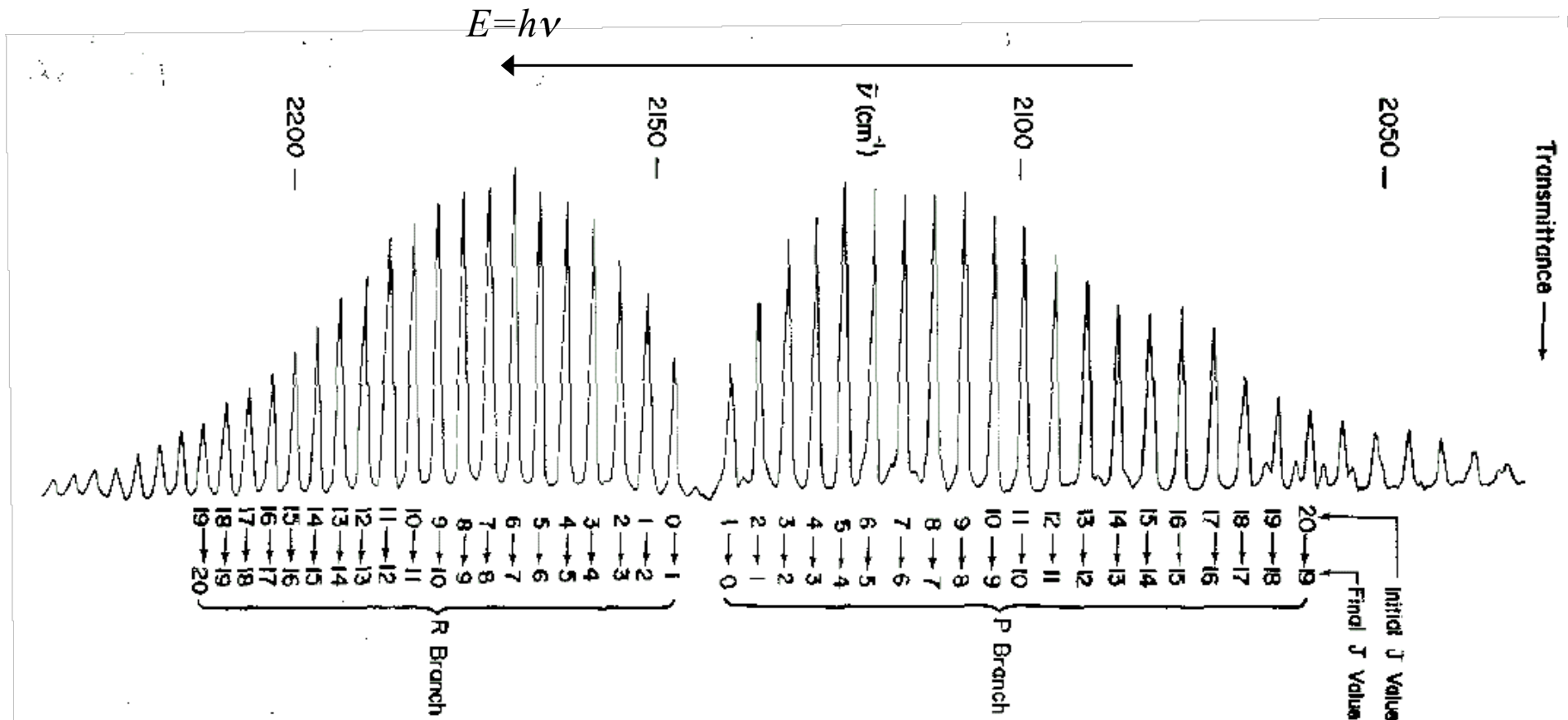
Para transições dos ramos  $P$  e  $R$  chegando ao *mesmo estado final*  $J = (J+1)$ :

$$\Delta E_{(J+2)}^P = \hbar\omega_0 (1 + 2x_e) + B_1 (J + 1)(J + 2) - B_0 (J + 2)(J + 3)$$

$$\Delta E_J^R = \hbar\omega_0 (1 + 2x_e) + B_1 (J + 1)(J + 2) - B_0 J(J + 1)$$

$$\Delta E_J^R - \Delta E_{(J+2)}^P = 2B_0 (2J + 3)$$

# Espectro IR: Monóxido de Carbono



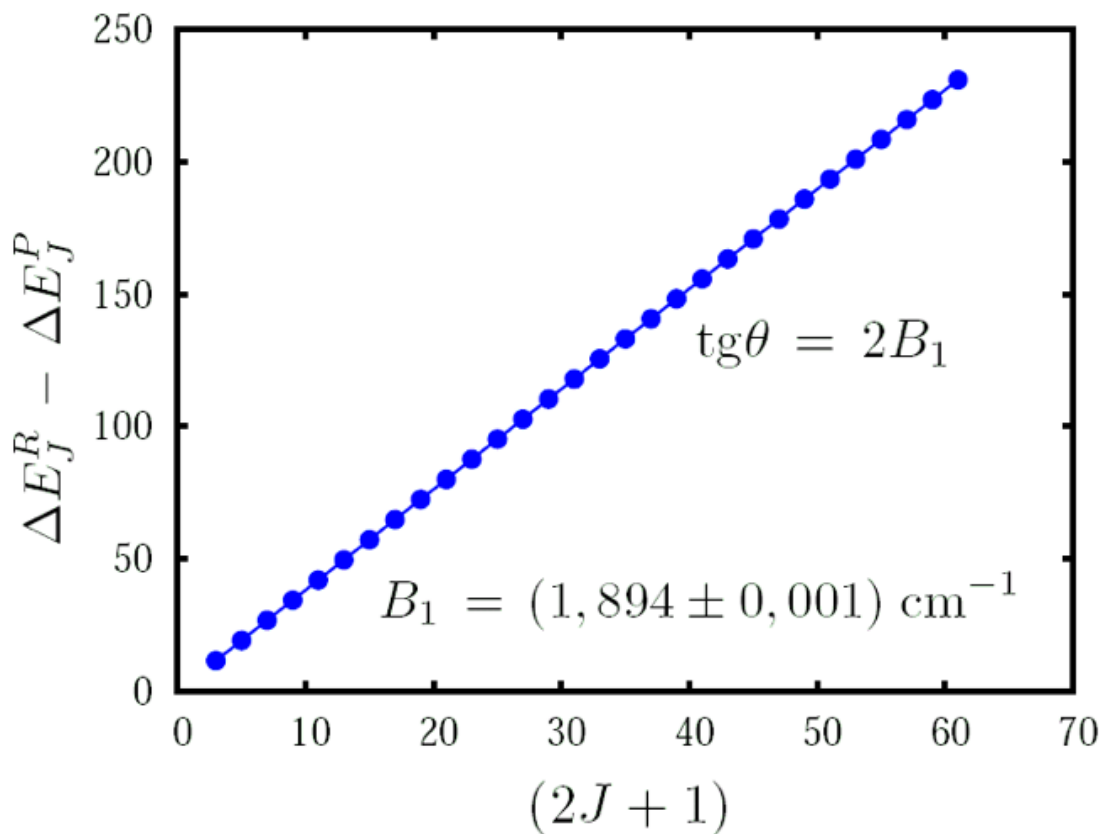
Fonte: Harris & Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy, cap. 3 (Note que a energia aumenta da direita para a esquerda na escala do gráfico.)

$$\Delta E_J^R - \Delta E_J^P = 2B_1 (2J + 1) \quad (\text{mesmo estado inicial})$$

$$\Delta E_J^R - \Delta E_{(J+2)}^P = 2B_0 (2J + 3) \quad (\text{mesmo estado final})$$

Identificando, na tabela, as linhas dos ramos  $P$  e  $R$  resultantes dos mesmos níveis  $J$  iniciais, poderemos construir o gráfico abaixo:

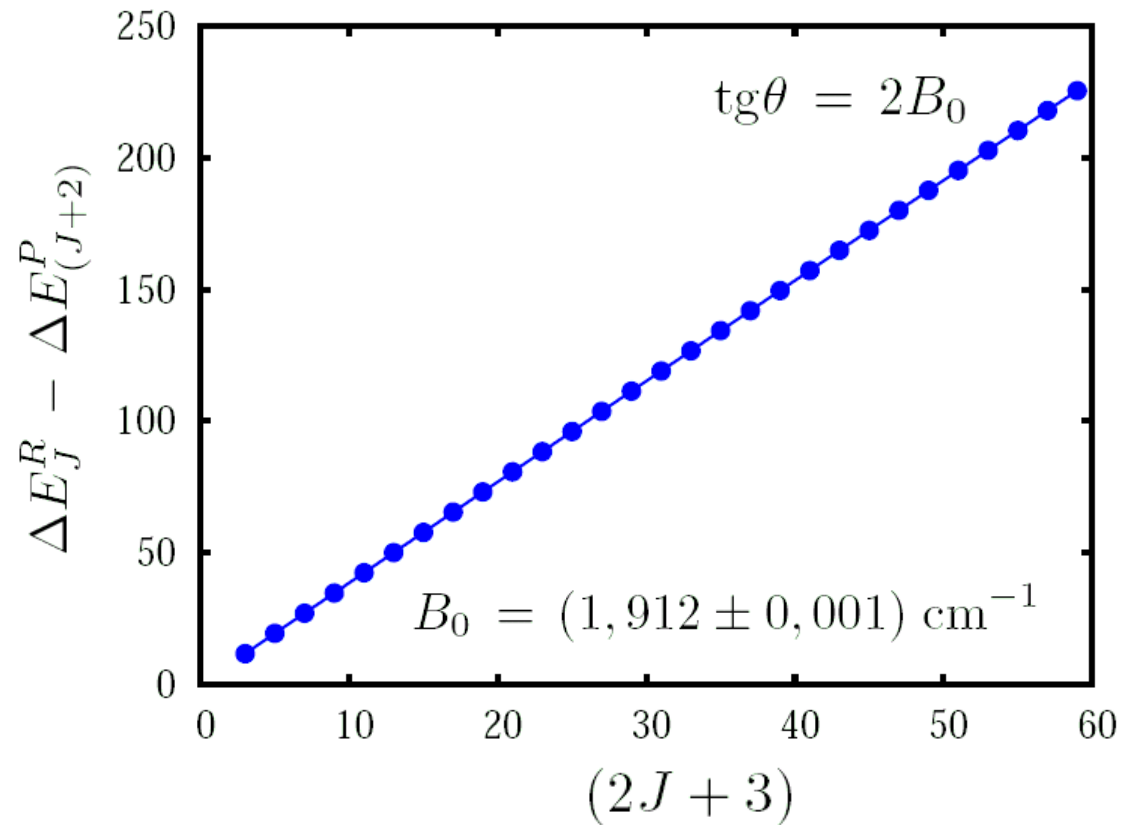
$J$	$v = 0 \rightarrow v = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	2147.0831	—
1	2150.8579	2139.4281
2	2154.5975	2135.5482
3	2158.3016	2131.6336
4	2161.9700	2127.6844
5	2165.6028	2123.7008
6	2169.1996	2119.6829
7	2172.7604	2115.6309
8	2176.2850	2111.5449
9	2179.7733	2107.4251
10	2183.2251	2103.2715
11	2186.6403	2099.0845
12	2190.0187	2094.8640
13	2193.3601	2090.6103
14	2196.6645	2086.3234
15	2199.9317	2082.0037
16	2203.1616	2077.6511
17	2206.3540	2073.2658
18	2209.5087	2068.8480
19	2212.6256	2064.3979



Fonte: Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, cap. 3  
(Lembre-se:  $1\text{eV} = 8065,54 \text{ cm}^{-1}$ )

$J$	$v = 0 \rightarrow v = 1$	
	$R(J)$	$P(J)$
0	2147.0831	—
1	2150.8579	2139.4281
2	2154.5975	2135.5482
3	2158.3016	2131.6336
4	2161.9700	2127.6844
5	2165.6028	2123.7008
6	2169.1996	2119.6829
7	2172.7604	2115.6309
8	2176.2850	2111.5449
9	2179.7733	2107.4251
10	2183.2251	2103.2715
11	2186.6403	2099.0845
12	2190.0187	2094.8640
13	2193.3601	2090.6103
14	2196.6645	2086.3234
15	2199.9317	2082.0037
16	2203.1616	2077.6511
17	2206.3540	2073.2658
18	2209.5087	2068.8480
19	2212.6256	2064.3979

Identificando, na tabela, as linhas dos ramos  $P$  e  $R$  resultantes dos mesmos níveis  $J$  finais, poderemos construir o gráfico abaixo:



Fonte: Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, cap. 3



## Espectro IR: Monóxido de Carbono

A partir dos resultados obtidos, poderemos determinar diversas constantes ro-vibracionais da molécula, tais como a anarmonicidade ( $x_e$ ), a constante rotacional (rotações rígidas,  $B$ ), e o comprimento de ligação (distância de equilíbrio,  $R_e$ .)

$$B_1 = (1,894 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1} \quad B_0 = (1,912 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$$

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

$$\frac{B_0}{B_1} = \frac{1 - x_e}{1 - 3x_e} \implies x_e = (0,00469 \pm 0,00001) \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{B_0}{1 - x_e} = (1,921 \pm 0,007) \text{ cm}^{-1}$$

$$R_e = \hbar \frac{1}{\sqrt{2\mu B}} = (1,131 \pm 0,005) \text{ \AA}$$