

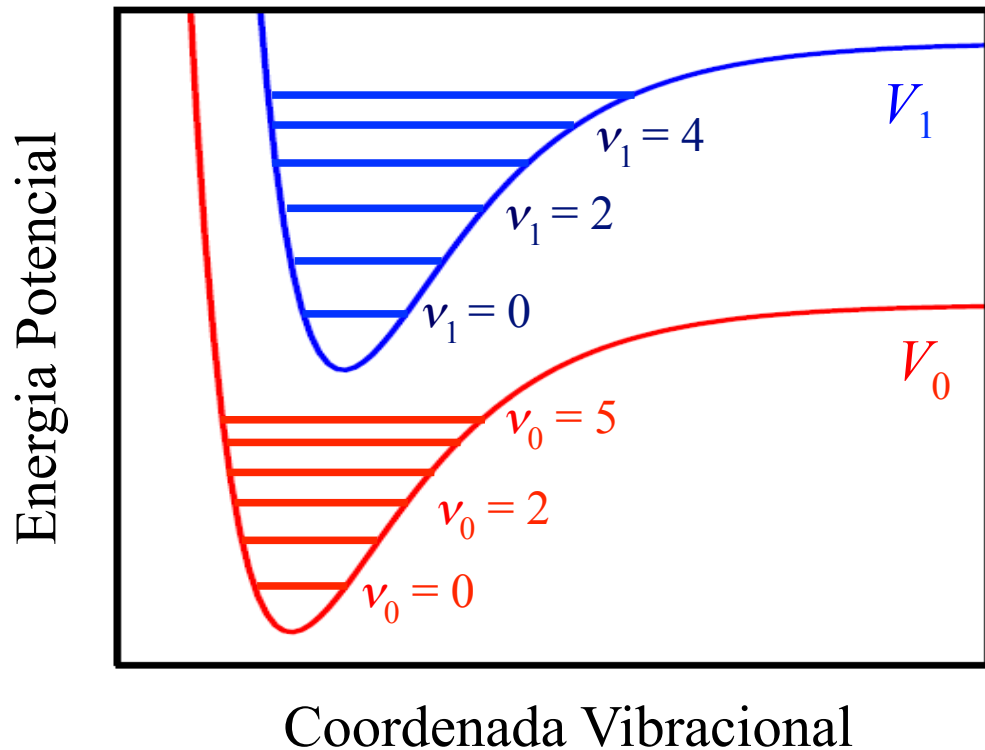


4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Espectroscopia Eletrônica UV-vis

O Estado Eletrônico-Vibracional



Em geral, o estado de uma molécula é caracterizado pelos estados eletrônico (incluindo o spin), vibracional e rotacional. Iremos aqui assumir que a molécula tem orientação fixa, e considerar apenas os graus de liberdade eletrônicos e vibracionais.

Admitindo a validade da aproximação Born-Oppenheimer, poderemos definir problemas vibracionais nas diferentes curvas de energia potencial.

Considerando dois estados eletrônicos ψ_0 e ψ_1 , parametricamente dependentes em relação à coordenada vibracional Q , obteremos as respectivas curvas de energia potencial BO calculando o valor esperado da energia eletrônica:

$$V_0(Q) = \langle \psi_0 | H_{\text{ele}} | \psi_0 \rangle_{\mathbf{r}_e} \quad [T_Q + V_0(Q)] |\chi_{\nu_0}\rangle = \epsilon_{\nu_0} |\chi_{\nu_0}\rangle$$

$$V_1(Q) = \langle \psi_1 | H_{\text{ele}} | \psi_1 \rangle_{\mathbf{r}_e} \quad [T_Q + V_1(Q)] |\chi_{\nu_1}\rangle = \epsilon_{\nu_1} |\chi_{\nu_1}\rangle$$

O Estado Eletrônico-Vibracional

Dessa forma, cada estado da molécula será caracterizado pelo produto de um estado eletrônico por um estado vibracional na correspondente curva de energia potencial. Denotando os estados eletrônicos por ψ_k , com $k = 0, 1, \dots$, e os vibracionais por χ_{ν_k} , teremos:

$$|\Psi_{k, \nu_k}\rangle = |\psi_k\rangle |\chi_{\nu_k}\rangle \equiv |\psi_k \chi_{\nu_k}\rangle$$

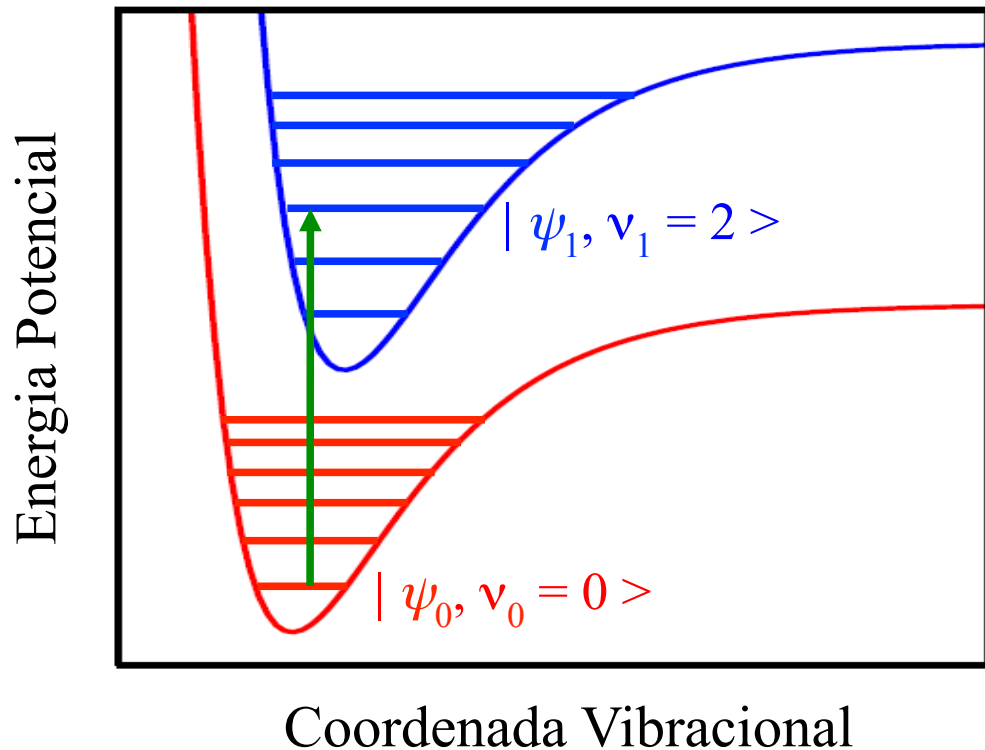
$$\langle \mathbf{r}_e, Q | \Psi_{k, \nu_k} \rangle = \psi_k(\mathbf{r}_e | Q) \chi_{\nu_k}(Q)$$

No que segue, iremos sempre admitir que o estado eletrônico é bem definido (isto é, corresponde a um particular auto-estado da Hamiltoniana eletrônica). Porém, o estado vibracional tanto poderá ser um auto-estado estacionário (em uma dada curva de energia potencial), como nas expressões acima, quanto uma superposição:

$$|\phi_k\rangle = \sum_{\nu_k=0}^{\infty} c_{\nu_k} |\chi_{\nu_k}\rangle$$

$$|\Psi_k\rangle = |\psi_k\rangle |\phi_k\rangle \equiv |\psi_k \phi_k\rangle$$

Espectroscopia UV



A separação em energia entre estados eletrônicos é da ordem de 10^0 eV, de forma que o espectro eletrônico pode ser estudado por espectroscopia de absorção na região visível (vis) e ultra-violeta (UV), isto é, UV-vis.

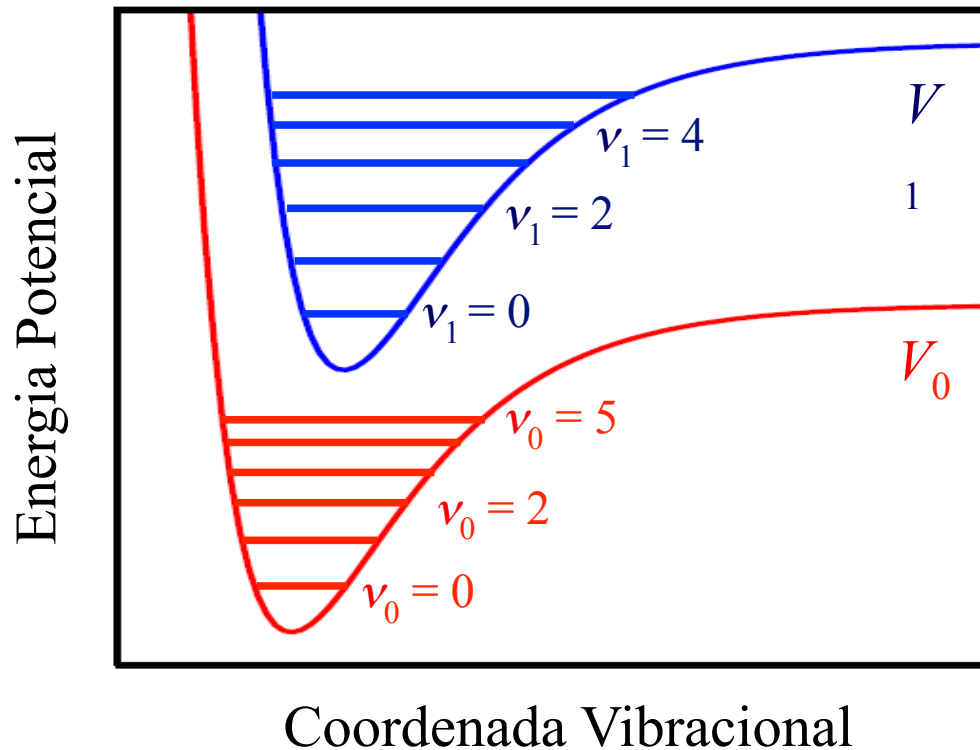
Como discutido em aulas anteriores, é possível observar a estrutura rotacional em um dada transição vibracional. Da mesma forma, poderemos observar estruturas vibracional e rotacional para uma dada transição eletrônica.

Iremos nos concentrar na estrutura vibracional (orientação fixa), considerando apenas a transição entre estados *eletrônico-vibracionais*, ou simplesmente *vibrônicos*:

$$|\psi_k \chi_{\nu_k}\rangle \longrightarrow |\psi_{k'} \chi_{\nu'_k}\rangle$$

A figura acima ilustra a transição do nível vibracional $\nu_0 = 0$ do estado eletrônico fundamental ψ_0 para o nível vibracional $\nu_1 = 2$ do estado eletrônico excitado ψ_1 .

Fatores de Franck-Condon



Antes de discutir a espectroscopia UV, será interessante observar um aspecto relacionado aos produto escalar (*overlap*) entre auto-estados vibracionais.

Uma vez que definimos níveis vibracionais a partir de curvas de energia potencial BO, é imediato concluir que diferentes estados eletrônicos definem diferentes Hamiltonianas vibracionais:

$$H_0 = T_Q + V_0(Q)$$

$$H_1 = T_Q + V_1(Q)$$

$$V_0 \neq V_1 \implies H_0 \neq H_1$$

Em geral, os auto-estados de uma dada Hamiltoniana são mutuamente ortogonais, mas *nada garante que auto-estados de Hamiltonianas diferentes sejam ortogonais.*

Fatores de Franck-Condon

Exercício: A título de ilustração, podemos considerar os potenciais harmônicos $V_0 = \frac{1}{2}m\omega_0^2$ e $V_1 = \frac{1}{2}m\omega_1^2$, com $\omega_0 \neq \omega_1$. Lembrando que as autofunções $\nu = 0, 1, 2$ de um oscilador harmônico de frequência ω são dadas por

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right)$$

$$\varphi_1(x) = \left[\frac{4}{\pi}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^3\right]^{\frac{1}{4}} x \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right)$$

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right)$$

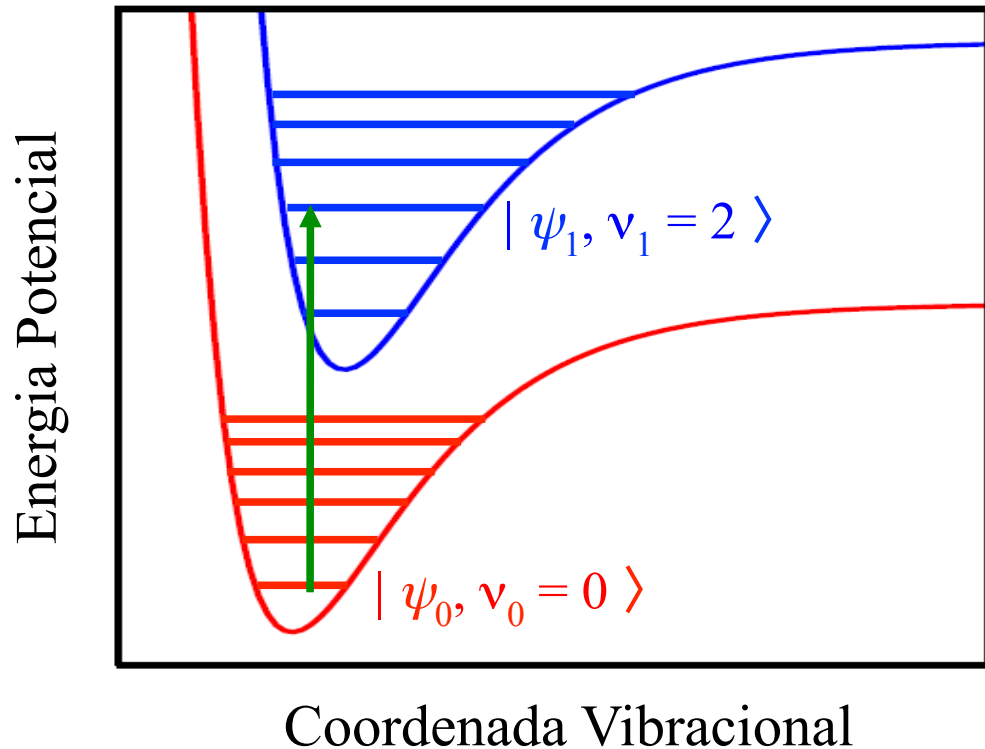
$$\langle \nu_0 = 0 | \nu_1 = 0 \rangle \neq 1$$

Verifique que:

$$\langle \nu_0 = 0 | \nu_1 = 1 \rangle = 0$$

$$\langle \nu_0 = 0 | \nu_1 = 2 \rangle \neq 0$$

Fatores de Franck-Condon



Dessa forma, a transição vibrônica

$$|\psi_k \chi_{\nu_k}\rangle \longrightarrow |\psi_{k'} \chi_{\nu_{k'}}\rangle$$

se dá entre *estados eletrônicos ortogonais* (ψ_k e $\psi_{k'}$ são auto-estados da mesma Hamiltoniana eletrônica), mas entre *níveis vibracionais não ortogonais* (χ_{ν_k} e $\chi_{\nu_{k'}}$ são auto-estados de diferentes Hamiltonianas vibracionais, dadas pelas curvas de energia potencial V_k e $V_{k'}$.)

Os produtos escalares entre auto-estados vibracionais de diferentes curvas de potencial, $\langle \nu_k | \nu_{k'} \rangle$, são denominados *integrais de Franck-Condon*, *overlaps de Franck-Condon*, ou *amplitudes de Franck-Condon*. Os respectivos módulos ao quadrado, $|\langle \nu_k | \nu_{k'} \rangle|^2$, são denominados *fatores de Franck-Condon*.

Regras de Seleção

Como de costume, as regras de seleção serão derivadas do momento de dipolo de transição. Será interessante, porém, considerar explicitamente o spin (S) dos estados eletrônicos, $|\psi_k\rangle = |\phi_k\rangle |S_k\rangle \equiv |\phi_k S_k\rangle$. Assim:

$$\mu_{k\nu_k, k'\nu'_k} = \langle \psi_k \chi_{\nu_k} | \boldsymbol{\mu} | \psi_{k'} \chi_{\nu'_k} \rangle = \langle S_k | S_{k'} \rangle \langle \phi_k \chi_{\nu_k} | \boldsymbol{\mu} | \phi_{k'} \chi_{\nu'_k} \rangle$$

$$\mu_{k\nu_k, k'\nu'_k} = \delta_{S_k, S_{k'}} \langle \phi_k \chi_{\nu_k} | \boldsymbol{\mu} | \phi_{k'} \chi_{\nu'_k} \rangle \equiv \delta_{S_k, S_{k'}} \langle \phi_k \nu_k | \boldsymbol{\mu} | \phi_{k'} \nu'_k \rangle$$

Obtemos assim a primeira regra de seleção (válida para a aproximação semiclássica dipolar para a interação radiação-matéria): *No espectro UV-vis, apenas serão observadas transições entre estados eletrônicos de mesmo spin.*

Como $\Delta E \gg k_B T$ para transições eletrônicas, essencialmente toda a população estará no estado (eletrônico) fundamental, de modo que só serão permitidas excitações para estados com o mesmo spin total do estado fundamental. A maioria das moléculas diatômicas de interesse terá estados fundamentais singlete ($S = 0$), dubleto ($S = 1/2$) ou tripleto ($S = 1$).

Regras de Seleção

Lembrando que os estados eletrônicos são funções paramétricas da coordenada vibracional Q , o momento de dipolo da transição puramente eletrônica, $\mu_{kk'}$, também dependerá parametricamente de Q :

$$\langle \phi_k \nu_k | \boldsymbol{\mu} | \phi_{k'} \nu_{k'} \rangle = \langle \nu_k | \underbrace{\langle \phi_k | \boldsymbol{\mu} | \phi_{k'} \rangle}_{\boldsymbol{\mu}_{kk'}(Q)} | \nu_{k'} \rangle \equiv \langle \nu_k | \boldsymbol{\mu}_{kk'} | \nu_{k'} \rangle$$

integral sobre coordenadas eletrônicas:
 $\int d\mathbf{r}_e \psi_k^*(\mathbf{r}_e|Q) \boldsymbol{\mu} \psi_{k'}(\mathbf{r}_e|Q)$

integral sobre a coordenada vibracional:
 $\int dQ \chi_{\nu_k}^*(Q) \boldsymbol{\mu}_{kk'}(Q) \chi_{\nu_{k'}}(Q)$

Embora não venhamos a entrar em detalhes, há regras de seleção para $\mu_{kk'}$, relacionadas à simetria e ao momento angular dos estados eletrônicos. Por exemplo, é fácil observar que o operador de momento de dipolo troca de sinal frente à operação de inversão, $\boldsymbol{\mu} \rightarrow -\boldsymbol{\mu}$, transformando-se como um orbital u . Assim, para moléculas diatômicas homonucleares, apenas transições ($g \rightarrow u$) ou ($u \rightarrow g$) serão permitidas.

Princípio de Franck-Condon

Ao invés de discutir as regras de seleção que derivam das propriedades de simetria dos estados eletrônicos, iremos nos concentrar no *Princípio de Franck-Condon*, relacionado à dependência do momento de dipolo das transições eletrônicas em relação à coordenada vibracional Q . Assumindo $\mu_{kk'} \neq 0$, teremos:

$$\mu_{kk'}(Q) = \mu_{kk'}(0) + \left. \frac{d\mu_{kk'}}{dQ} \right|_0 Q + \mathcal{O}(Q^2)$$

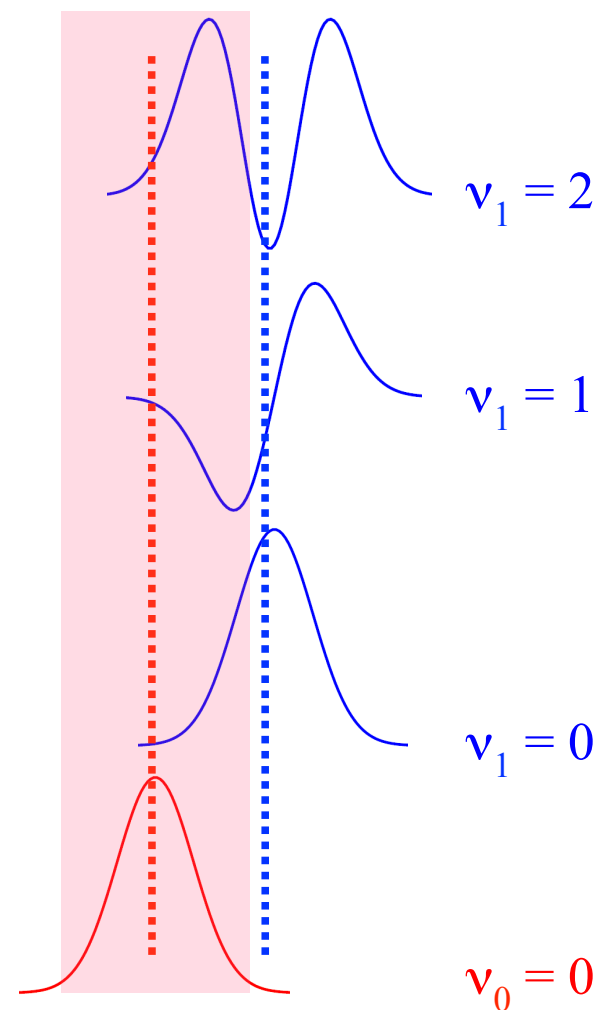
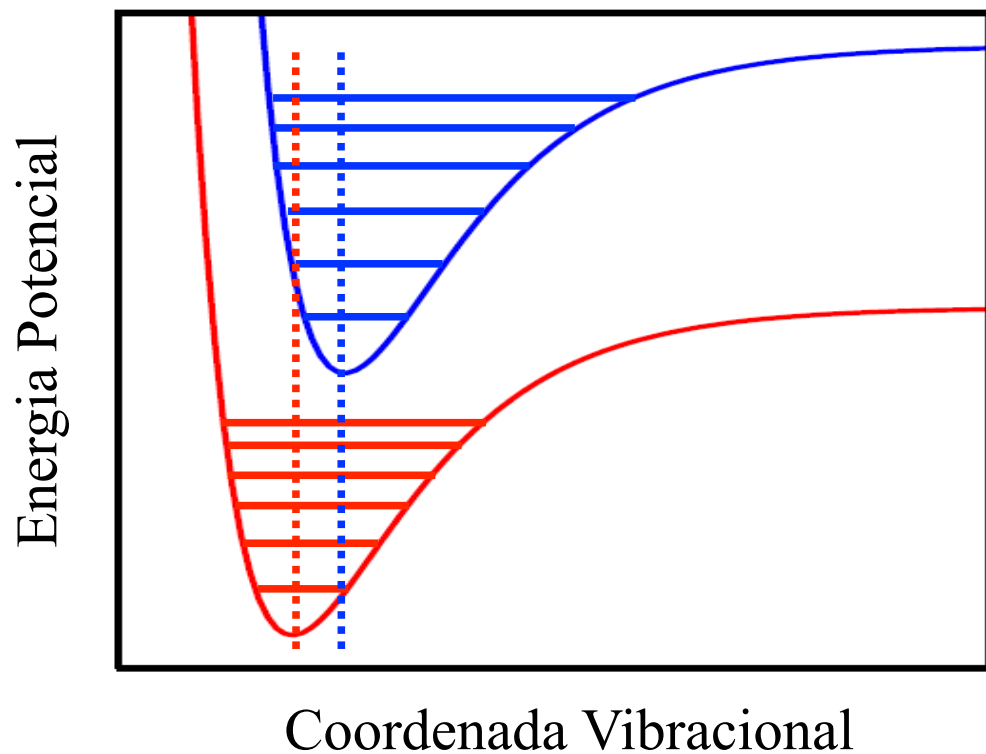
Tomando a aproximação mais simples, iremos considerar que o momento de dipolo de transição é uma função suave de Q , retendo apenas o termo de ordem zero:

$$\langle \phi_k \nu_k | \boldsymbol{\mu} | \phi_{k'} \nu_{k'}' \rangle = \langle \nu_k | \boldsymbol{\mu}_{kk'} | \nu_{k'}' \rangle \approx \boldsymbol{\mu}_{kk'}(0) \langle \nu_k | \nu_{k'}' \rangle$$

Embora esse resultado não constitua propriamente uma regra de seleção, pois os estados vibracionais não são ortonormais, podemos concluir que *uma banda vibrônica será tão mais intensa quanto maior for o fator de Franck-Condon entre os níveis vibracionais envolvidos* (lembre-se: as integrais de Franck-Condon das expressões acima determinam amplitudes de probabilidade de transição, enquanto os fatores de Franck-Condon determinam probabilidades de transição).

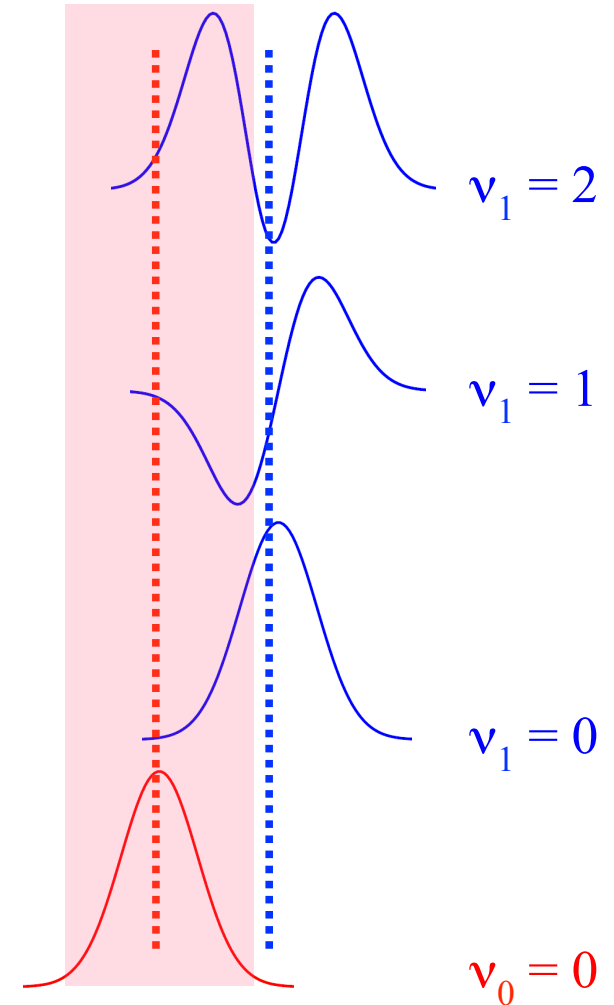
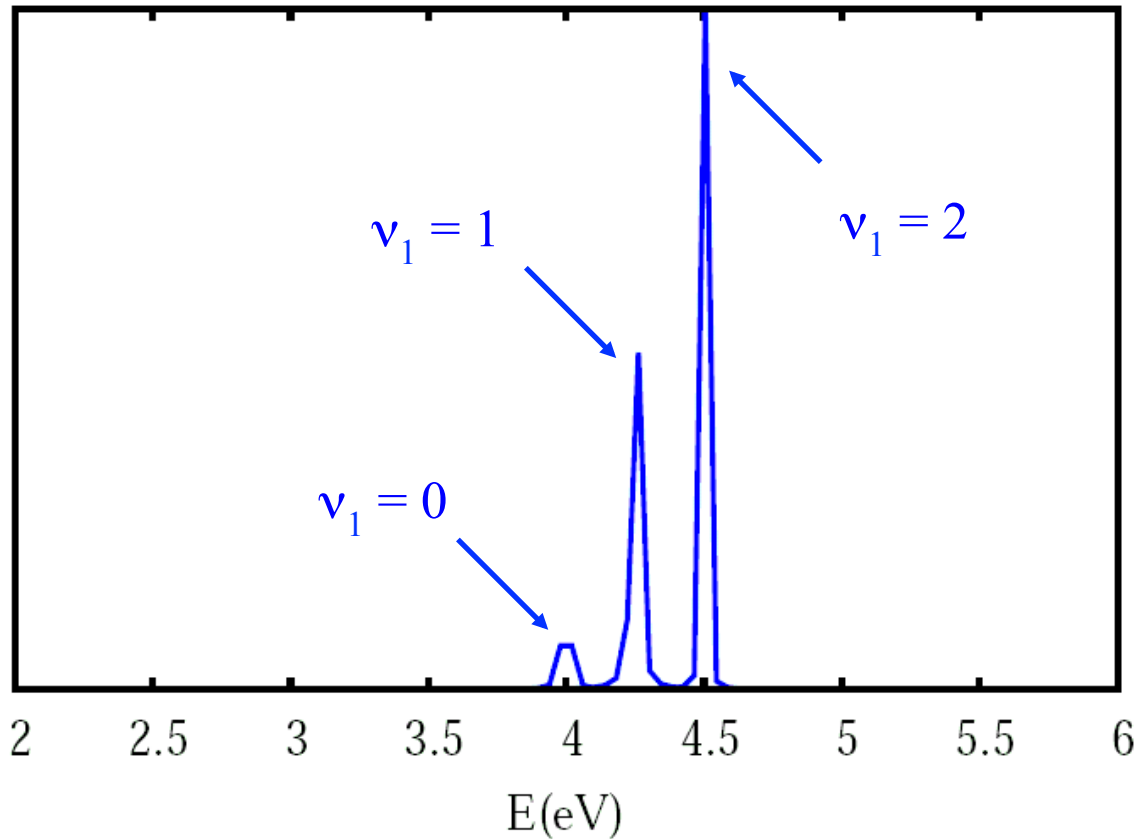
Princípio de Franck-Condon

O *Princípio de Franck-Condon* afirma que as transições entre estados eletrônicos são *verticais*, isto é, não envolvem movimento apreciável dos núcleos, pois o tempo da transição, $\Delta t \sim \hbar / \Delta E_{\text{ele}}$, é tipicamente muito menor do que os períodos de vibrações moleculares. O argumento (semiclássico) afirma que os estados vibracionais com maior probabilidade nos pontos de retorno terão maiores probabilidades de transição, pois $\langle p \rangle \approx 0$ nos pontos de retorno, implicando conservação clássica do momento linear (note que $\langle p \rangle \approx 0$ para o estado $v_0=0$).



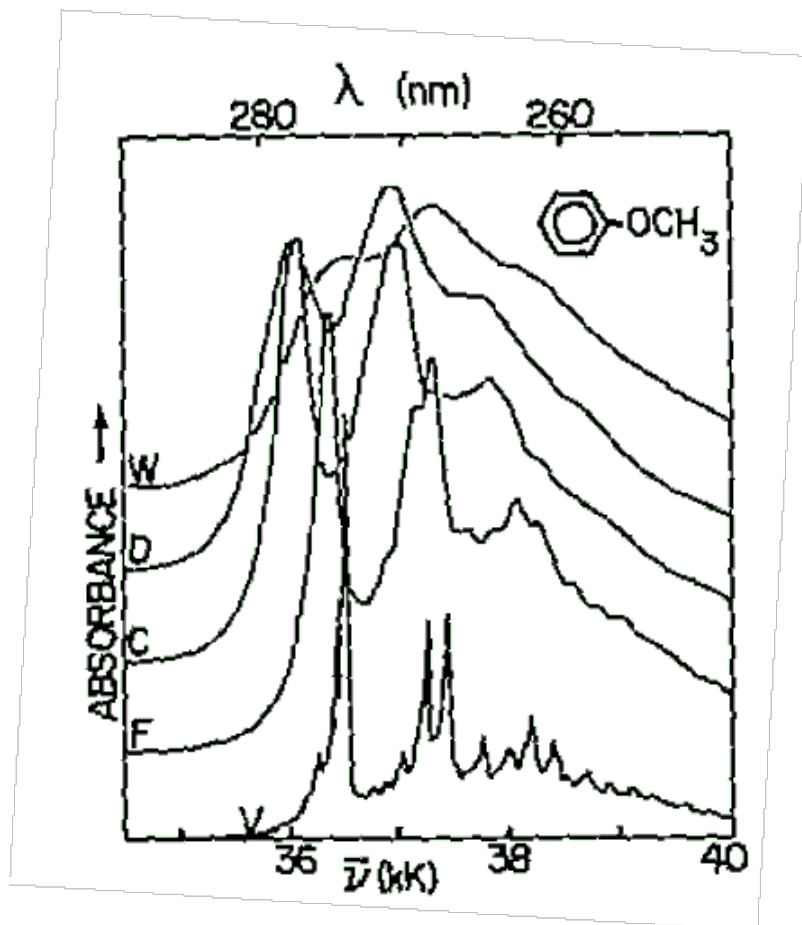
Espectroscopia UV

Mais importante será entender o efeito (quântico) dos fatores de FC sobre os espectros de absorção UV. A figura indica, qualitativamente, a relação entre fatores de FC e a intensidade das bandas vibrônicas:

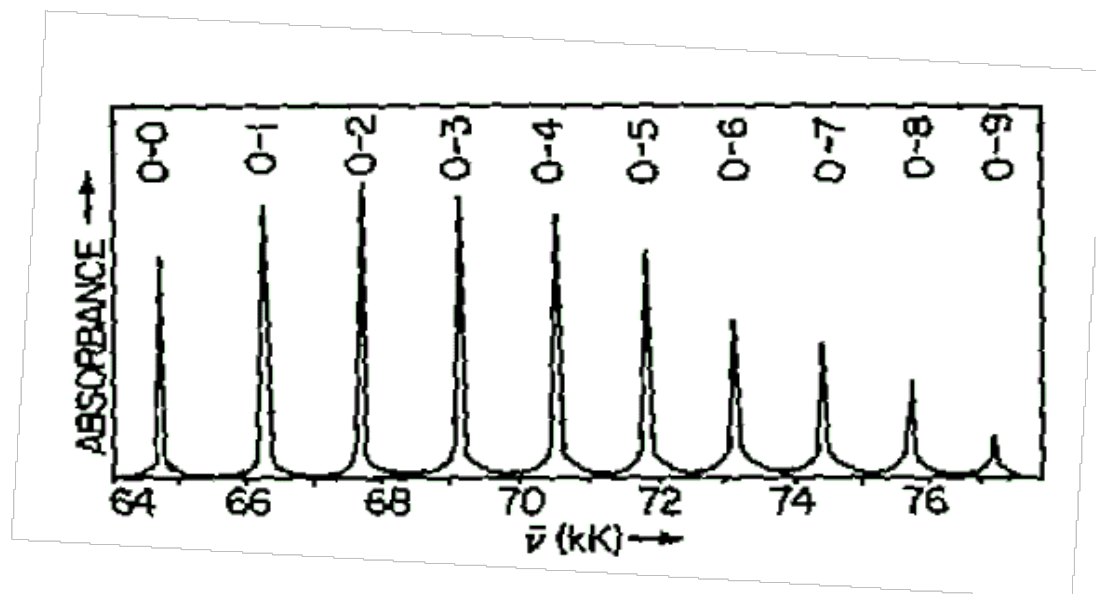


O primeiro pico (4.0 eV) indica a energia da transição $(\psi_0, \nu_0 = 0) \rightarrow (\psi_1, \nu_1 = 0)$, denominada *origem da banda*. Os outros picos correspondem às transições $(\psi_0, \nu_0 = 0) \rightarrow (\psi_1, \nu_1 = 1, 2)$ e indicam a separação ($\approx \hbar\omega_1$) entre níveis vibracionais do estado eletronicamente excitado.

Espectroscopia UV



Espectro UV de uma molécula poliatômica (anisol) em diferentes solventes. V corresponde à medida em fase gasosa.



Espectro UV de alta alta resolução para a molécula de CO. O pico 0-0 (64703 cm^{-1}) corresponde à origem da banda de transição eletrônica $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$. A separação entre os picos permite determinar a frequência harmônica $\hbar\omega_1 = 1516 \text{ cm}^{-1}$ e a constante de anarmonicidade $\omega_1x_1 = 17,25 \text{ cm}^{-1}$.

OBS: $1\text{kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$.