



Estrutura Molecular

Carlos Alexandre Wuensche

Processos Radiativos II

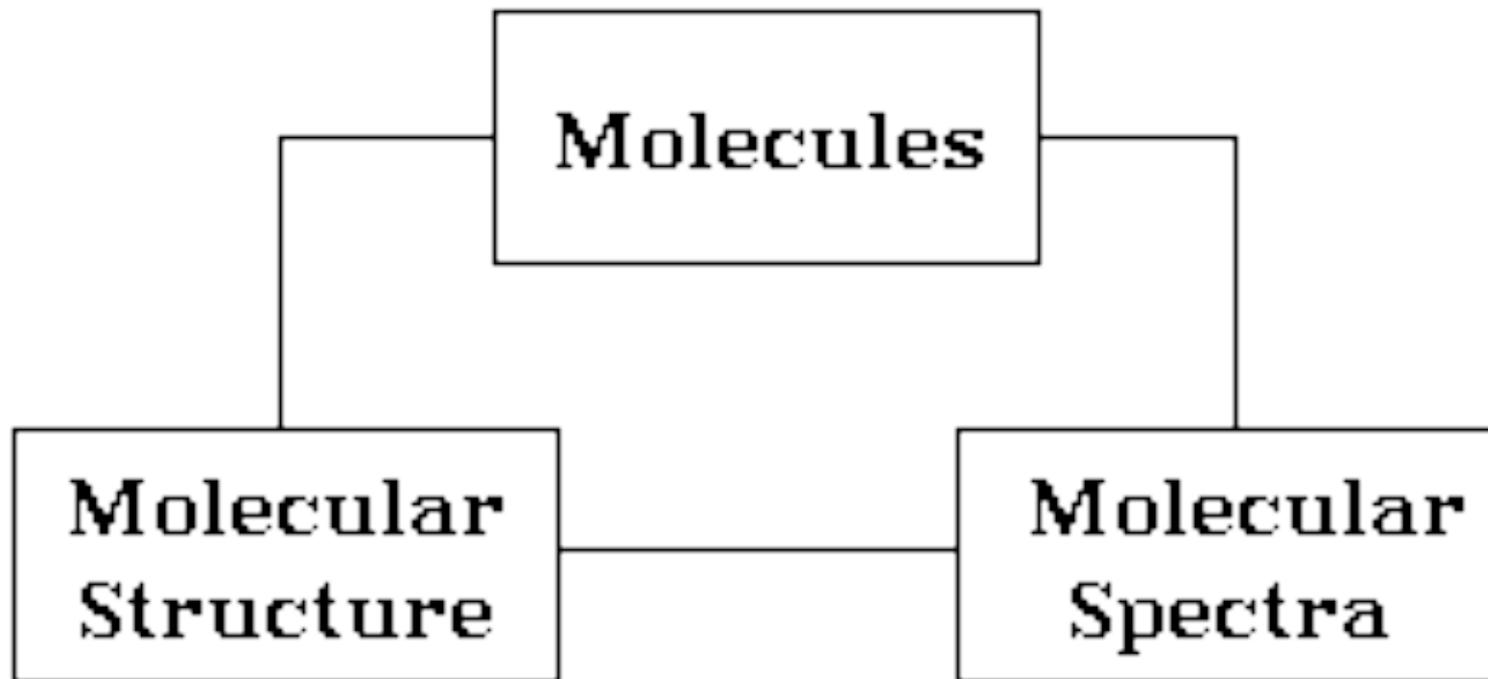


Sugestões para leitura

- Radiative processes in Astrophysics (G. Ribicki e A. Lightman), cap. 11
- Quantum mechanics (C. Cohen-Tannoudji), cap. VII e complemento F_{VII}



Introdução





Principais conceitos

- Aproximação de Bohr-Oppenheimer
- Energia potencial da molécula
- Energia de ligação da molécula
- Espectros rotacionais e vibracionais
- Espectros mistos

Aproximação de Bohr-Oppenheimer

- Suposição de que é possível separar o movimento eletrônico e nuclear nas moléculas.

$$\Psi_{\text{molecule}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \Psi_{\text{electrons}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \Psi_{\text{nuclei}}(\vec{R}_j)$$

- Função de onda molecular em termos da posição dos e- e da posição dos núcleos, baseada nas seguintes suposições:
 - A função de onda dos e- depende da posição nuclear mas não de suas velocidades ($V_{\text{nuc}} \ll v_e$, logo $v_{\text{nuc}} \rightarrow 0$). Reajuste quase adiabático a variações de potencial nuclear.
 - O movimento nuclear (rotação, vibração), muito mais lento, vê o movimento dos e- como uma nuvem distorcida (potencial "smeared")



Estimativa das energias na aproximação B-O

Considerando vibrações em torno do potencial molecular mínimo, e tratando a molécula (nesse caso diatômica) como um oscilador harmônico:

– energia de vibração:

$$E_{vib} = h\omega \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{h^2}{ma^2} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_{elet} \quad \sim 0,01 - 0,1 \text{ eV} \quad \text{(IV)}$$

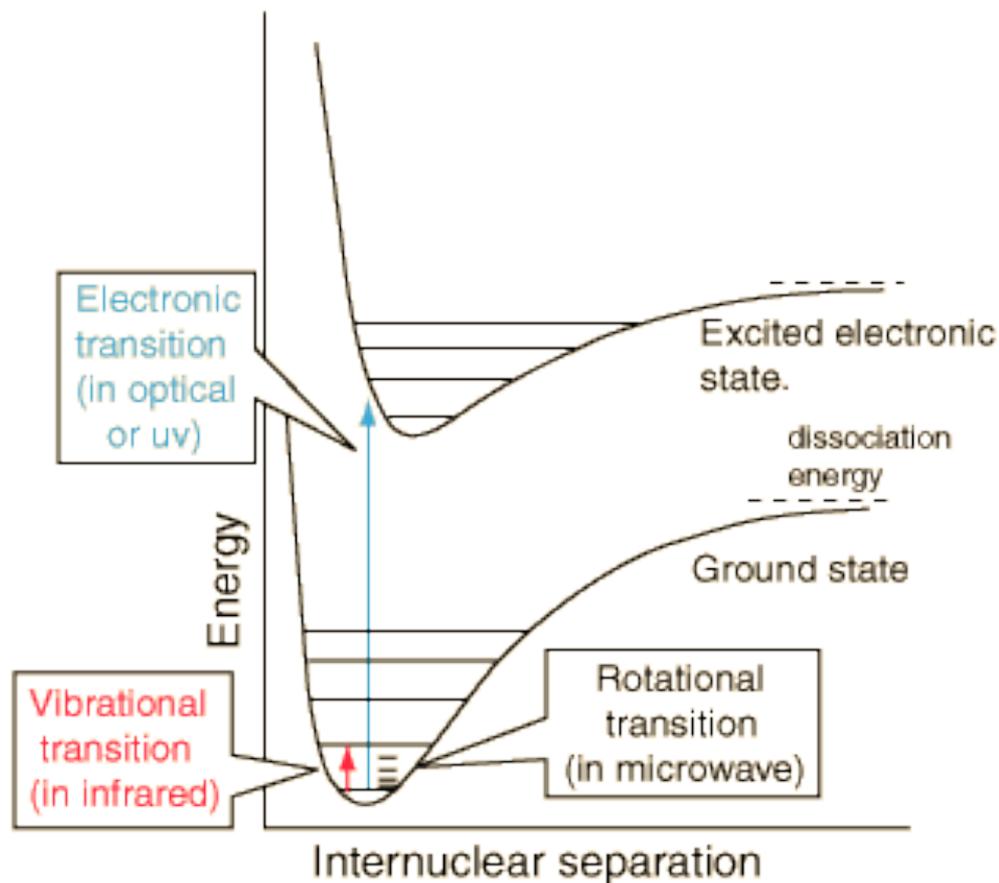
– energia de rotação (baseada no momento de inércia):

$$E_{rot} = h \frac{l(l+1)}{2I} \sim \left(\frac{m}{M}\right) E_{elet} \quad \sim < 10^{-3} \text{ (rádio)}$$

– $E = E_{elet} + E_{rot} + E_{vib} = 1 : (m/M)^{1/2} : m/M$

Energia potencial da molécula

- Soluções simples podem ser estudadas como casos padrão (H_2^+ e H_2). Eles são soluções aproximadas do potencial molecular em função da distância entre os núcleos.
- No caso do H_2^+ , o e^- encontra-se numa superposição de dois estados atômicos do H, cada um centrado num núcleo.
- A função de onda é dada por:



$$\Psi_{\pm} = C_{\pm} [\Psi_a(\mathbf{r}) \pm \Psi_b(\mathbf{r})] \quad \text{em que } C_{\pm} = [2 \pm 2S(r)]^{1/2}$$



Energia potencial da molécula

- Para a molécula de H_2 , a presença de dois e- requer a aplicação do princípio da exclusão de Pauli. A função de onda é dada por:

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{2[1+S(r)]} [\Psi_a(\mathbf{r}_1) + \Psi_b(\mathbf{r}_1)] [\Psi_a(\mathbf{r}_2) + \Psi_b(\mathbf{r}_2)] \chi_s$$

- $S(r)$ é a integral de overlap

Espectros rotacionais

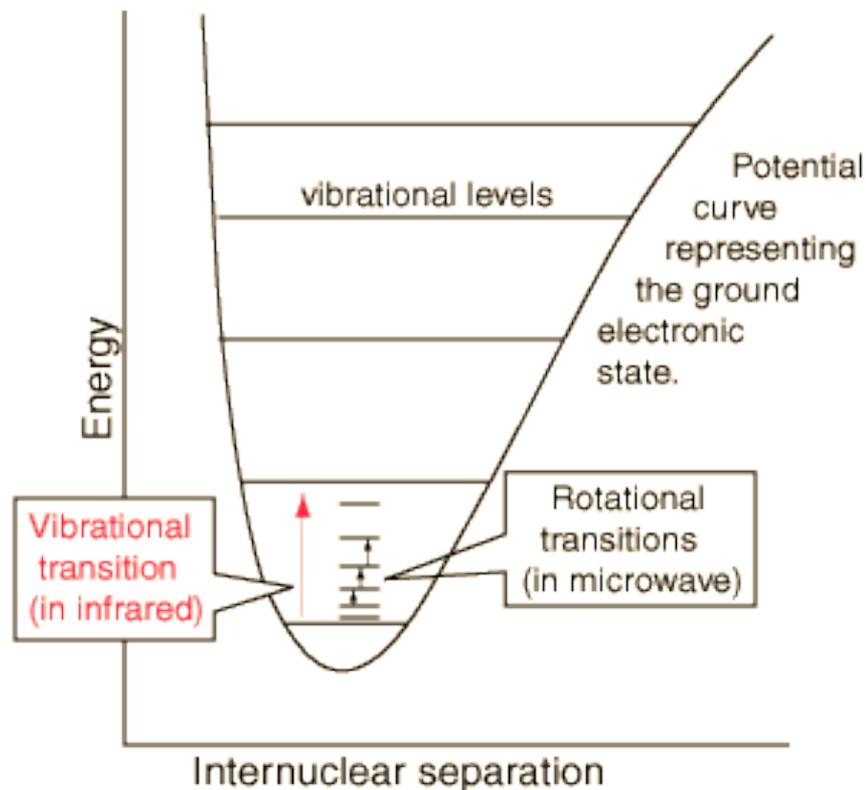
- Devido às diferenças entre as energias envolvidas nos fenômenos moleculares, é muito mais fácil colocá-la para girar do que vibrar o movimentar os e-. Assim, é comum ter espectros rotacionais mesmo quando a molécula encontra-se no estado fundamental rotacional e eletrônico.

- A energia rotacional é calculada em função dos momentos de inércia:

$$E = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

- Ou, em função dos momentos angulares:

$$E = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$





Espectros rotacionais

- A solução da Hamiltoniana, em analogia ao momento angular, pode ser dada por

$$H\Psi = \frac{L^2}{2I}\Psi = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}\Psi$$

- Em que os J podem ser substituídos por K, descrevendo a energia cinética de rotação.
- As soluções $E_{n,k}$ da eq. de Schroedinger, referentes aos níveis de energia rotacional n,k, são dadas por:

$$E_{n,k} = V_{n,0} + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu r_0^2} \left[1 - \frac{2\hbar^2 K(K+1)}{2k_n \mu r_0^4} \right] \leftarrow \text{corresponde a um esticamento da molécula devido a forças centrífugas...}$$

- Em que n é o nível de energia da molécula, k_n é a "constante da mola", μ é a massa reduzida da molécula ($=M_1M_2/M_1+M_2$) e K é o número quântico de momento angular da molécula.



Espectros rotacionais

- Regras de seleção e frequências de emissão:
 1. $D \neq 0$
 2. $\Delta K=1$ (absorção)
 3. $\Delta K=-1$ (emissão)

Nesse caso, $D=Z_1er_1+Z_2er_2+d_e$ é o chamado momento de dipolo permanente!



Espectros rotacionais e vibracionais

- Devido às energias envolvidas, é pouco provável encontrar espectros puramente rotacionais, sendo mais comum um espectro com ambas.

$$E_{n,v} = h\omega_{n,0} \left(\frac{1}{2} + v \right) - \frac{h^2 \omega_0^2}{4B_n} (v + 1/2)^2$$

- Em que

$$\omega_{n,0} = \beta_n \left(\frac{2B_n}{\mu} \right)^{1/2}$$

- As regras de seleção dão origem aos modos R, P e Q



Espectros rotacionais e vibracionais

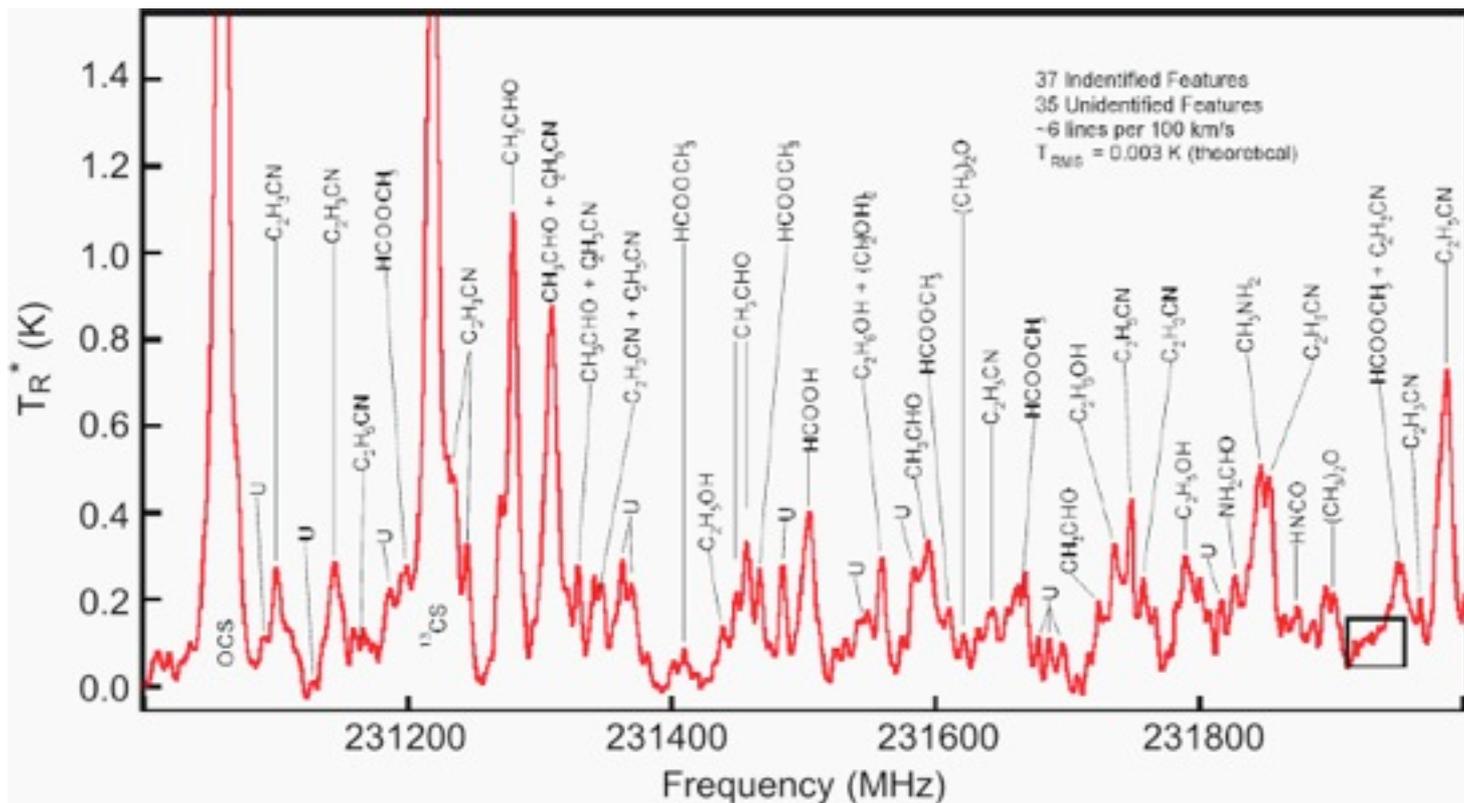
- Regras de seleção e frequências emitidas:
 1. $D \neq 0$
 2. $D(d)/dr (r \neq r_0) \neq 0$
 3. $v=-1$ (emissão)
 4. $v=+1$ (absorção)
 5. $K=\pm 1$, para $\Lambda=0$
 6. $K= \pm 1, 0, \Lambda \neq 0$

Temos, para os seguintes casos:

- $\Delta K=-1$: modo R
- $\Delta K=+1$: modo P
- $\Delta K=0$: modo Q (abrange tudo).

Espectro completo

- Rotação, vibração+transições eletrônicas





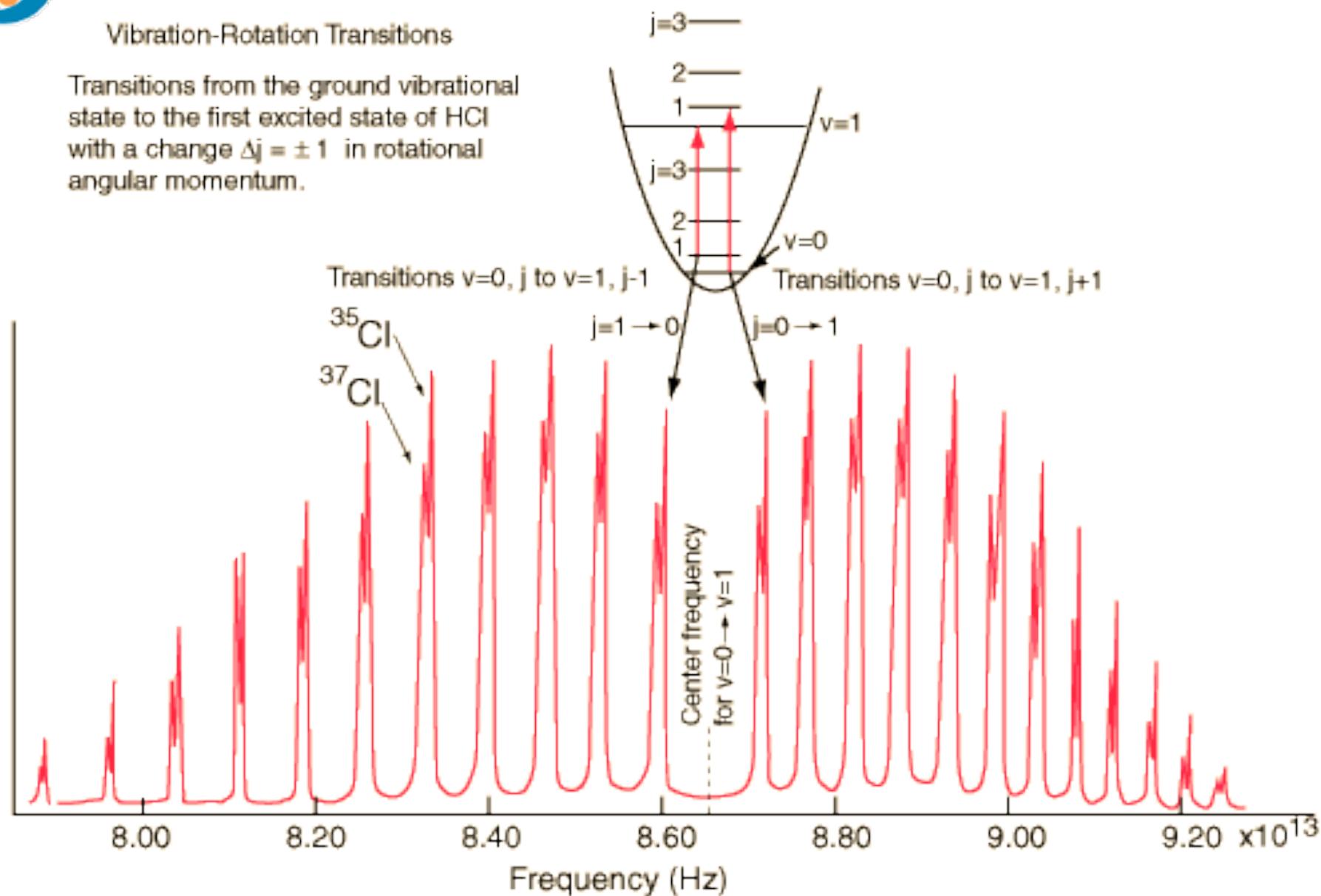
A molécula de HCL

- As linhas de absorção envolvem transições do estado fundamental para o primeiro estado excitado, bem como mudanças no estado rotacional. J varia de 1 unidade nessas transições.
- Se uma transição ocorre de $j=0$ (estado fundamental) para $j=1$ (1o. estado excitado), uma linha é produzida na distribuição de energia de transição vibracional.
- Como pode ser visto, uma série de linhas pouco espaçadas é produzida, indo para cima e para baixo a partir daquela diferença no nível vibracional.
- A divisão das linhas mostra a diferença na inércia rotacional dos 2 isótopos de cloro $Cl-35(75.5\%)$ e $Cl-37(24.5\%)$.

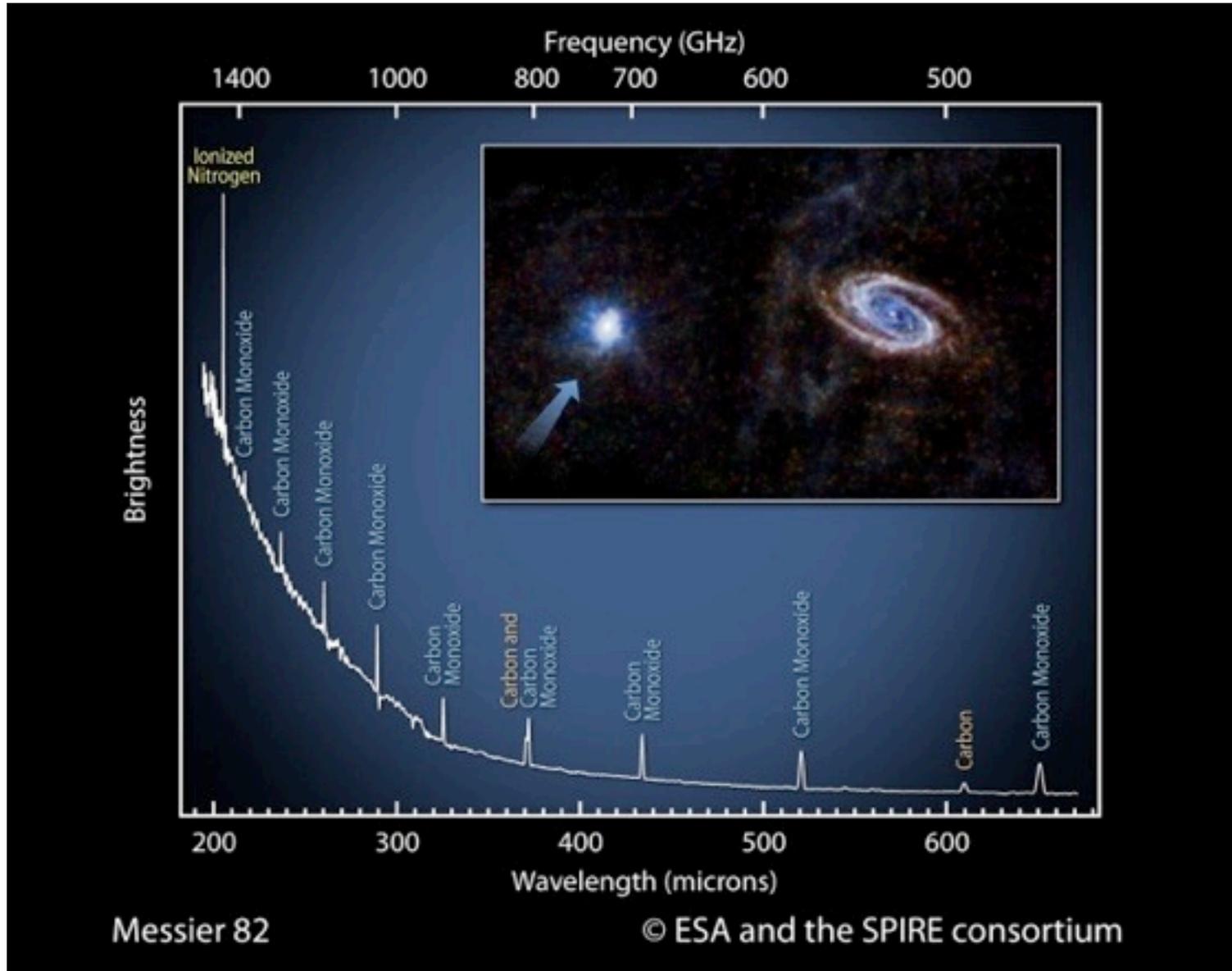


Vibration-Rotation Transitions

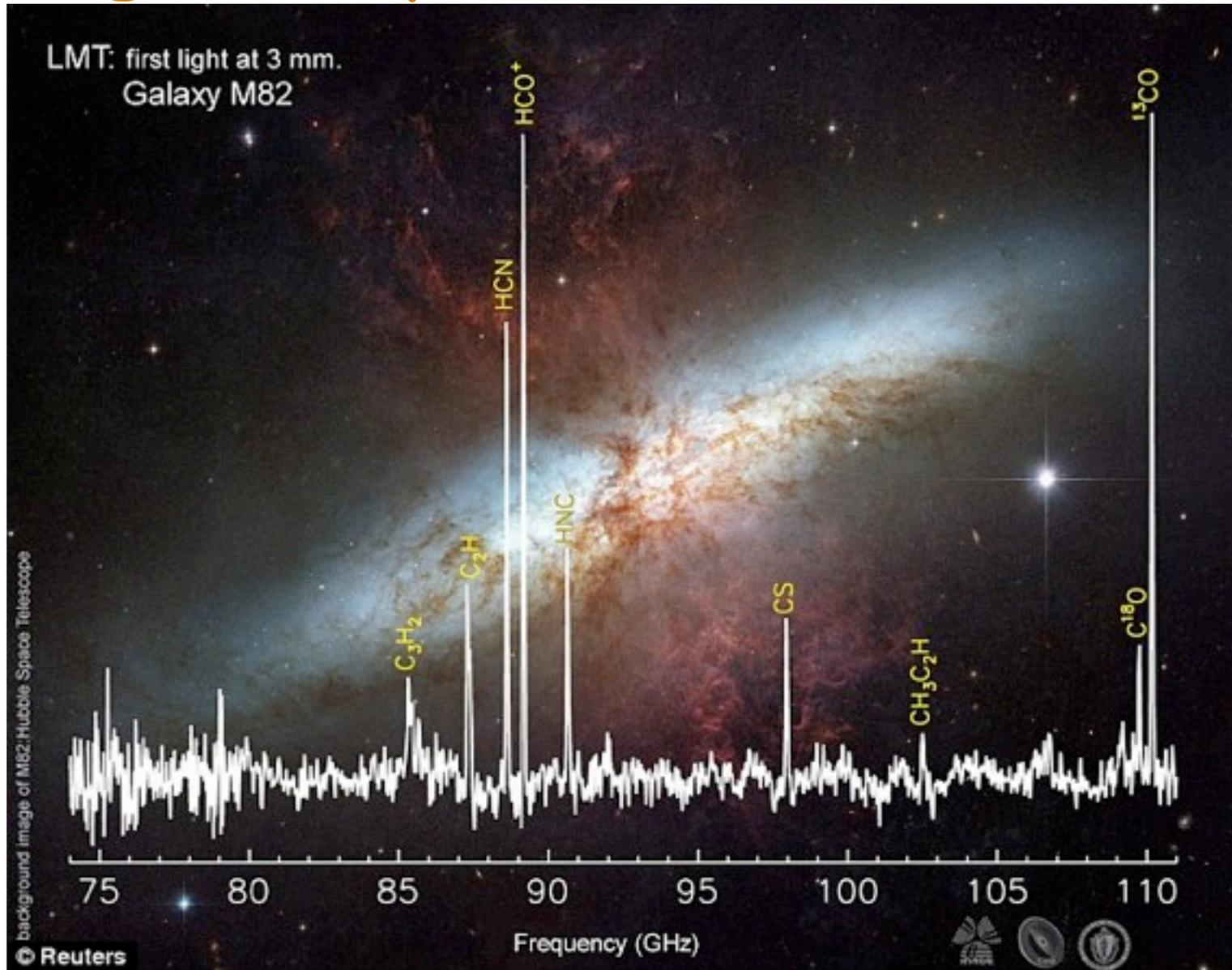
Transitions from the ground vibrational state to the first excited state of HCl with a change $\Delta j = \pm 1$ in rotational angular momentum.



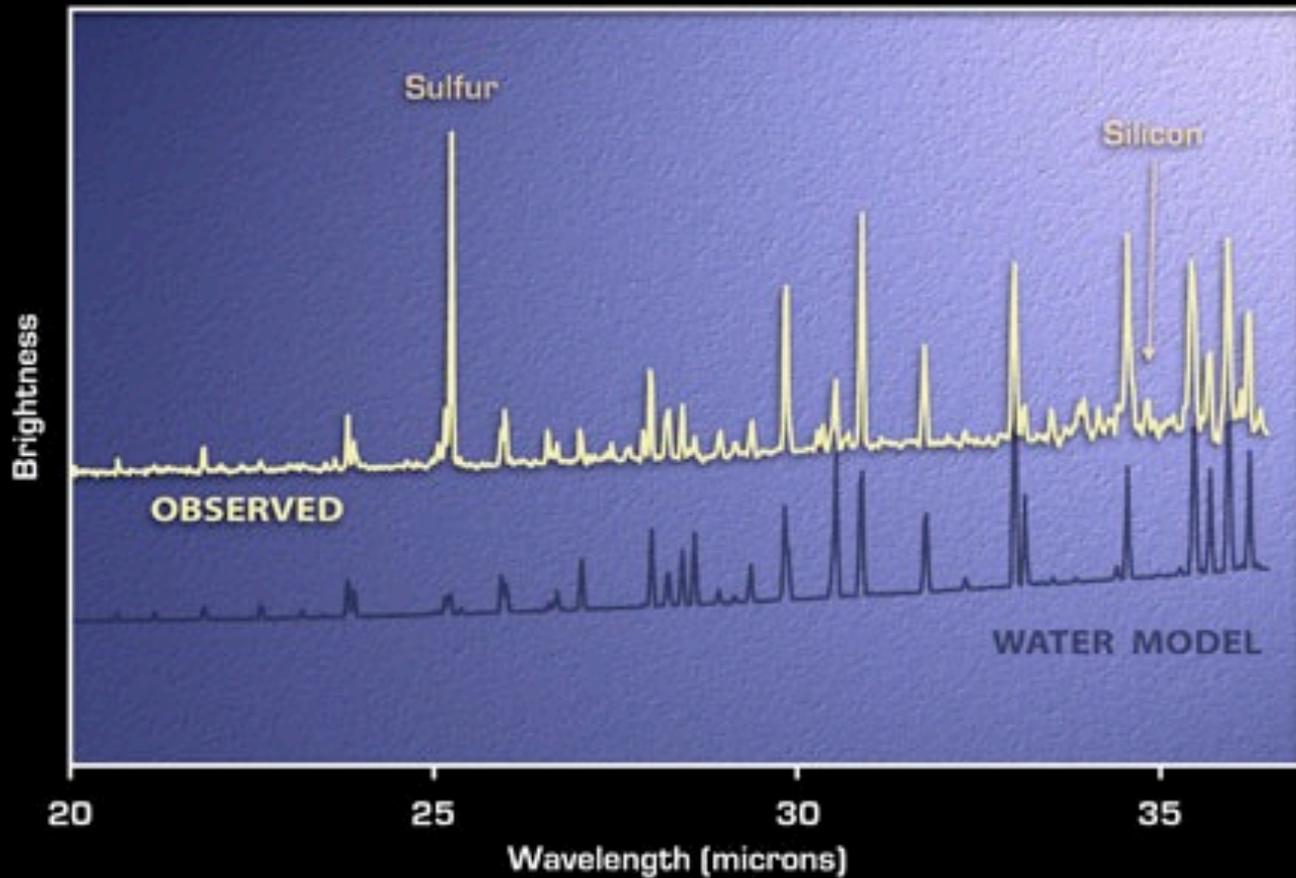
Alguns espectros astrofísicos



Alguns espectros astrofísicos



Alguns espectros astrofísicos



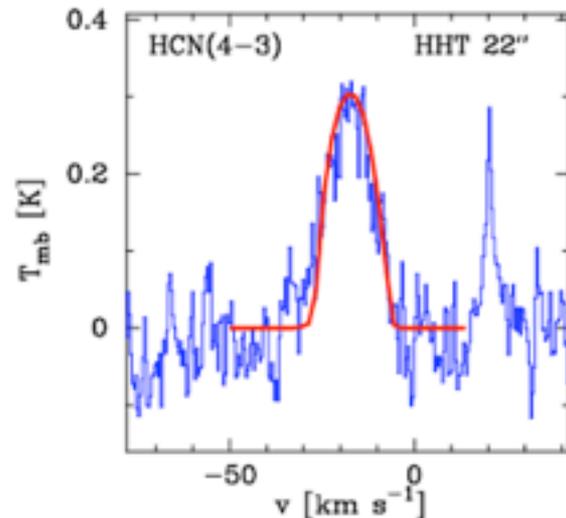
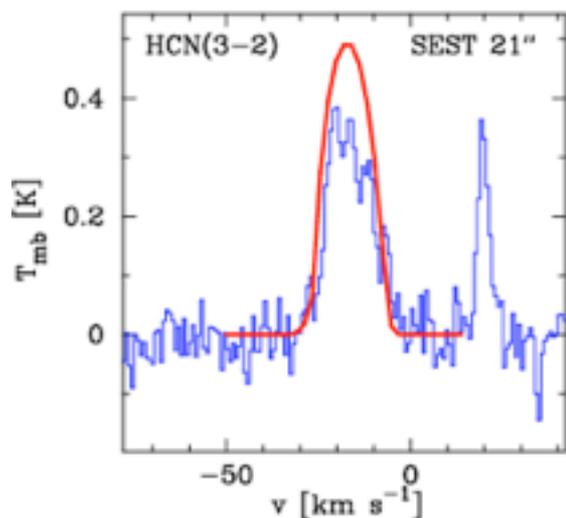
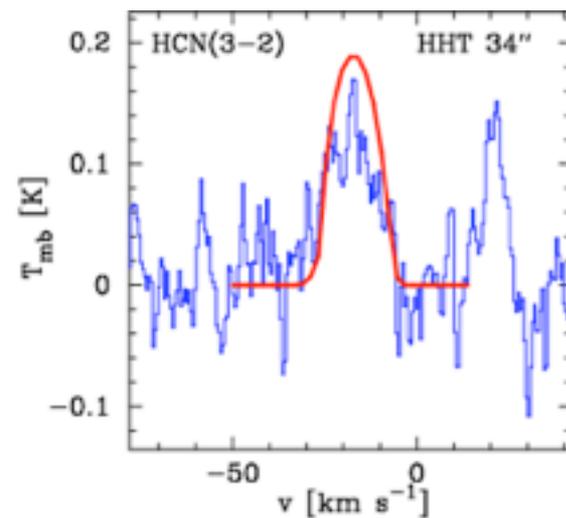
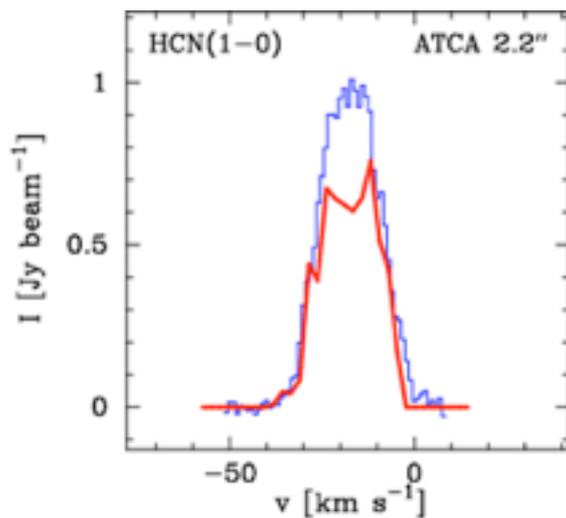
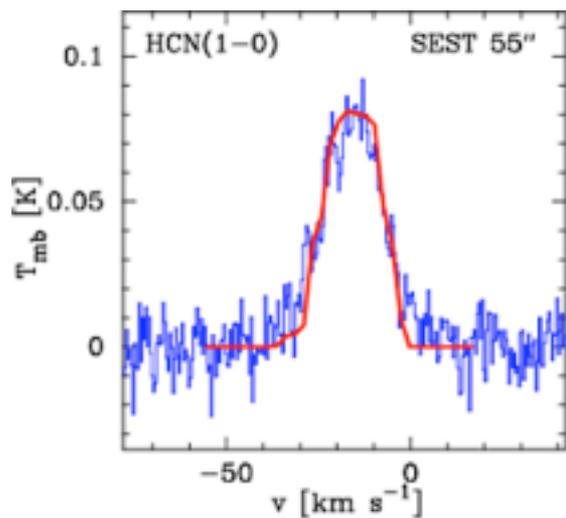
NGC 1333 IRAS4B Spectrum

NASA / JPL-Caltech / D. Watson (Univ. of Rochester)

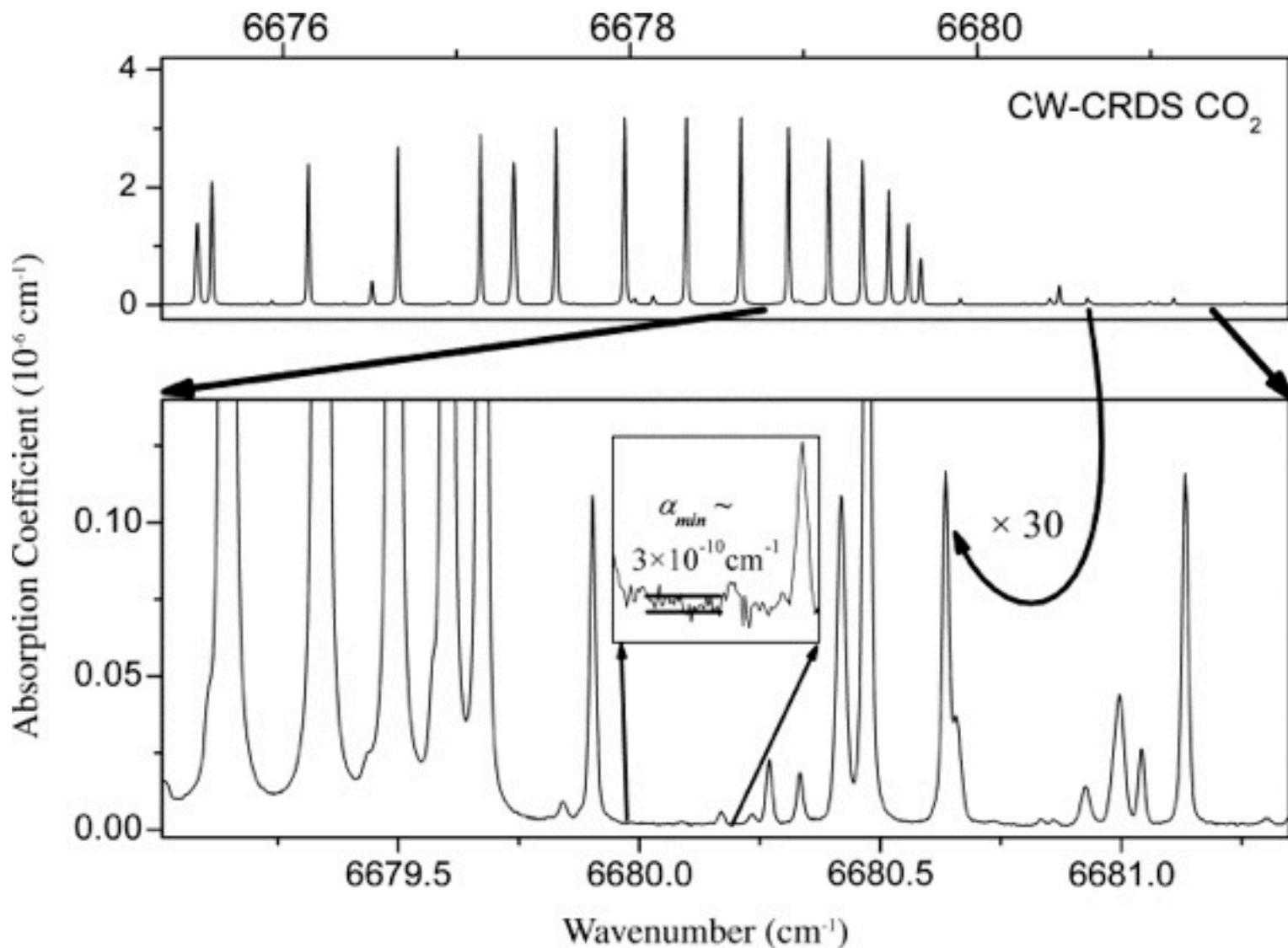
Spitzer Space Telescope • IRS

ssc2007-14a

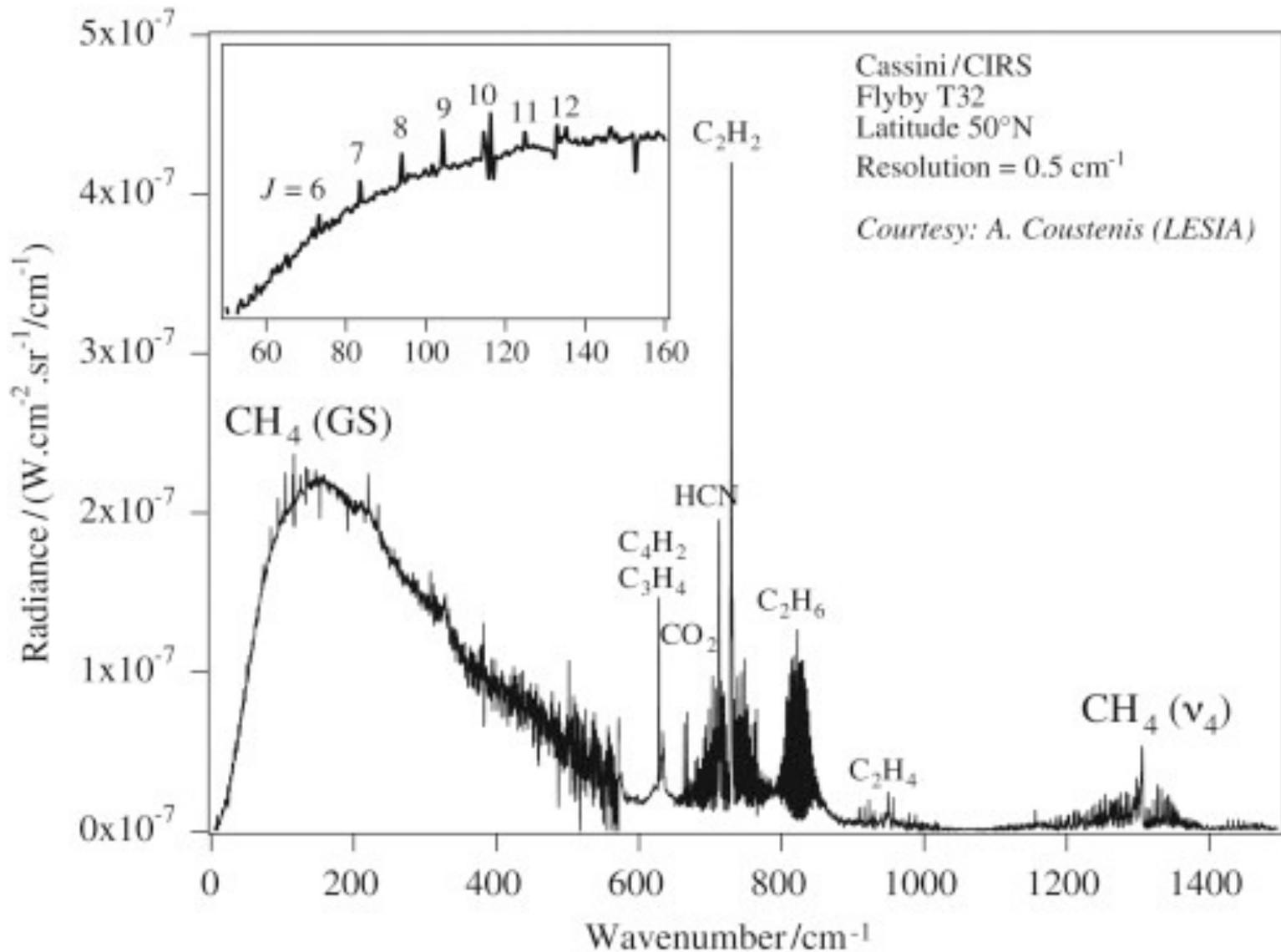
Alguns espectros astrofísicos



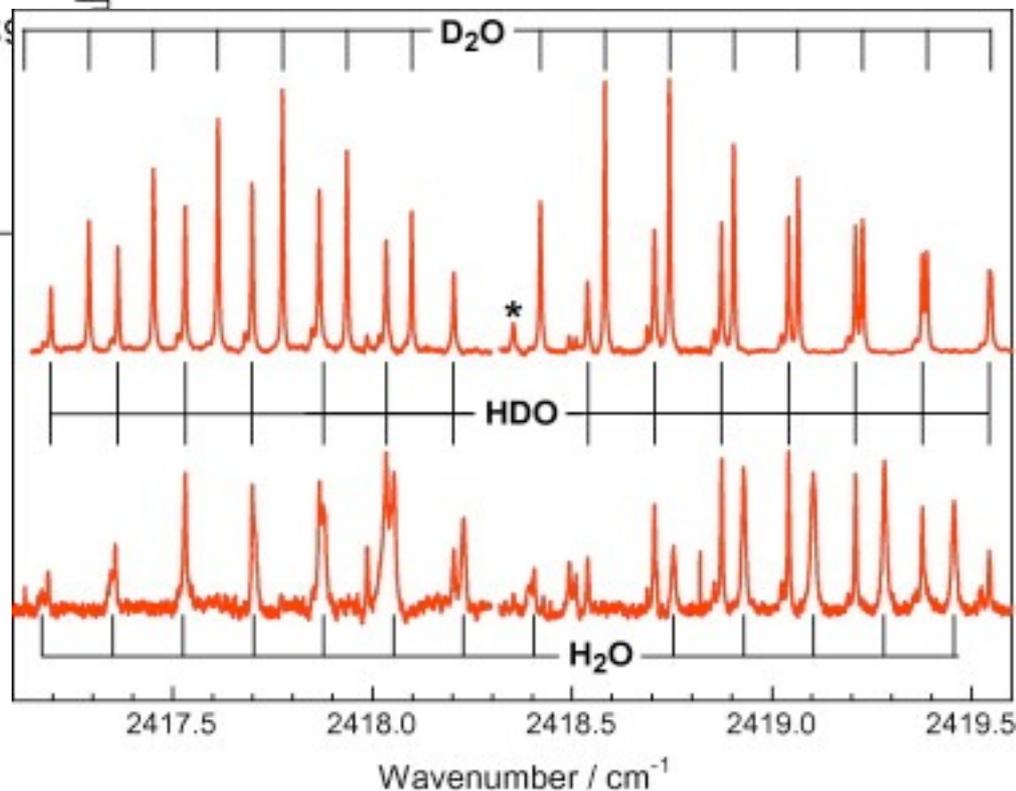
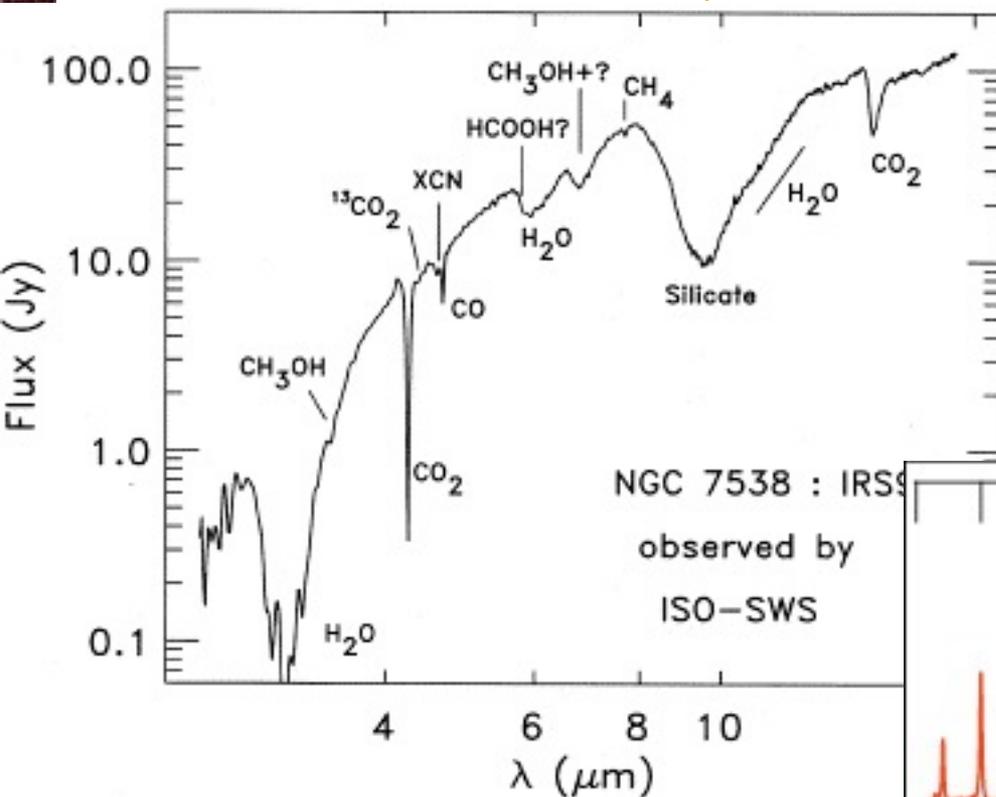
Alguns espectros astrofísicos



Alguns espectros astrofísicos



Alguns espectros astrofísicos



Alguns espectros astrofísicos

Amonia

