

Introdução à Espectroscopia e à Termodinâmica Estatística

Lista de Exercícios - Espectroscopia

Teoria de perturbação dependente do tempo

1. Mostre que, se o potencial $V(x)$ não é explicitamente dependente do tempo, a equação de Schroedinger pode ser separada em uma equação para a parte espacial e outra para a parte temporal. Mostre qual é a solução da parte temporal.
2. Em aula, mostramos que se a Hamiltoniana do sistema pode ser escrita como

$$H = H^0 + H^1,$$

e considerarmos que a função de onda tem a forma

$$\Psi(x, t) = a_1(t)\psi_1(x, t) + a_2\psi_2(x, t)$$

onde $\psi_1(x, t)$ e $\psi_2(x, t)$ são autofunções de H^0 , temos

$$a_1(t)H^1\psi_1(x, t) + a_2(t)H^1\psi_2(x, t) = i\hbar\psi_1(x, t)\frac{da_1}{dt} + i\hbar\psi_2(x, t)\frac{da_2}{dt}.$$

Mostre o resultado equivalente para o caso mais geral em que a função de onda é

$$\Psi(x, t) = \sum_i a_i(t)\psi_i(x, t)$$

onde ψ_i são autofunções de H^0 .

3. Multiplique o resultado do exercício anterior por $\psi_k^*(x, t)$ e integre sobre todo o espaço. Mostre que

$$\frac{da_k(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_i a_i(t) \int \psi_k^*(x, t) H^1 \psi_i(x, t) dx.$$

4. Imagine, agora, que o sistema, antes de ser perturbado, estava em um estado puro m , de forma que $a_m(t) = 1$. Como varia a_k no início da perturbação? Substitua cada $\psi_i(x, t)$ por $\phi_i(x)e^{-iE_i t/\hbar}$ e explicita a dependência de $a_k(t)$ com $E_k - E_m$.
5. Substitua na equação acima a perturbação $H^1 = -\mu_z E_{0,z} \cos(2\pi\nu t)$, que representa uma ação de um campo elétrico orientado na direção z . Expanda a exponencial complexa ($e^{iE t/\hbar}$) nas suas partes real e imaginária em termos de senos e cossenos. Tome somente a parte real. Usando a regra apropriada do produto de cossenos, mostre que a intensidade de $da_k(t)/dt$, depende das relações entre $E_m - E_k$ e ν e de $E_k - E_m$ e ν .
6. Integre o resultado do exercício anterior para obter $a_k(t)$. Mostre quais são os valores de ν para os quais ele $a_k(t)$ é máximo. O que significa este resultado do ponto de vista da realização experimental de um espectro de absorção?

Regras de seleção

- Além da condição de frequência determinada no exercício anterior, observe (explicitamente na equação, se necessário), a dependência de $a_k(t)$ com $\int \phi_k^* \mu_z \phi_m d\tau$. Este é o momento de dipolo de transição. É a partir desta componente que podemos determinar se transições entre estados específicos são permitidas, proibidas, e quais suas intensidades relativas.
- O momento de dipolo de uma molécula diatômica depende da distância, x , entre os átomos. Se conhecermos o momento de dipolo na distância de mínima energia, x_{eq} , podemos calcular o momento de dipolo em qualquer distância usando uma série de Taylor,

$$\mu(x) = \mu(x_{eq}) + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{x_{eq}} (x - x_{eq}) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_{x_{eq}} (x - x_{eq})^2 + \dots$$

Substitua a aproximação de Taylor de primeira ordem do momento de dipolo na equação do momento de dipolo de transição. Mostre a condição para que uma transição seja permitida é que o momento de dipolo varie com a variação da distância entre os átomos. O estiramento simétrico da molécula de CO_2 é espectroscopicamente ativo? E o assimétrico?

- Substitua as equações dos estados do oscilador harmônico correspondentes a $v = 0$ e $v = 1$ na equação do momento de dipolo de transição. Discuta se por este critério transições entre estes estados podem ser observadas.
- Repita o exercício anterior para os estados correspondentes a $v = 0$ e $v = 2$.
- Repita o exercício anterior para os estados correspondentes a $v = 1$ e $v = 2$.
- A energia de interação de um campo elétrico com um dipolo elétrico é $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$. Mostre que, se o campo está orientado na direção z , a energia é $U = -\mu_z E$, onde $\mu_z = \mu \cos \theta$, sendo θ o ângulo entre o vetor momento de dipolo e o eixo z . Mostre que a interação das outras duas componentes do momento de dipolo com o campo é nula.
- O momento de dipolo de transição de dois estados de um rotor rígido é dado por

$$\langle \mu_{J,M \rightarrow J',M'} \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta Y_{J'}^{M'}(\theta, \phi) \mu Y_J^M \sin \theta$$

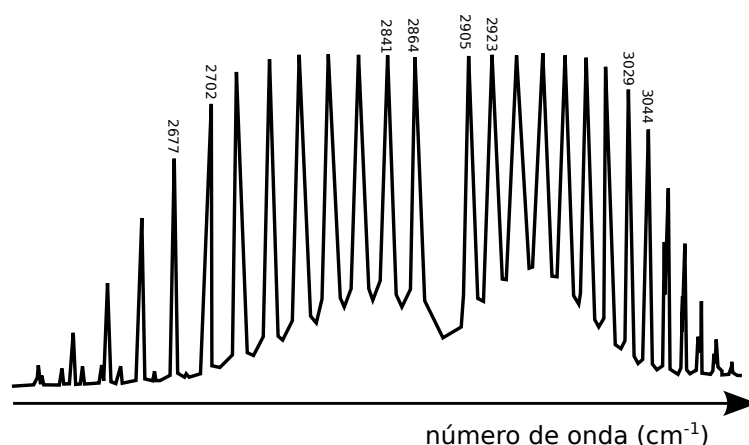
Suponha que o campo elétrico está orientado na direção z , e mostre que o momento de dipolo só é diferente de zero se houver um dipolo permanente na molécula. Lembre-se que, na aproximação do rotor rígido, a distância entre as partículas é fixa, de forma que o módulo do momento de dipolo não muda.

- Substitua as equações dos estados do rotor rígido correspondentes a $J = 0, M = 0$ e $J = 1, M = 1$ no momento de dipolo de transição, e mostre que a transição é proibida.
- Substitua as equações dos estados do rotor rígido correspondentes a $J = 0, M = 0$ e $J = 1, M = 0$ no momento de dipolo de transição, e mostre que, por este critério, a transição pode acontecer.
- Substitua as equações dos estados do rotor rígido correspondentes a $J = 0, M = 0$ e $J = 2, M = 0$ no momento de dipolo de transição, e mostre que a transição é proibida.
- Mostre que as energias dos estados de um rotor rígido podem ser escritas como $F(J) = \tilde{B}J(J+1)$, se definirmos $F(J) = E_J/(hc)$. Qual deve ser o valor de \tilde{B} ? Estas são unidades convenientes em espectroscopia. $F(J)$ é chamado "termo rotacional". Quais as unidades de $F(J)$?

18. Mostre que definindo o "termo vibracional" $G(v) = E_v/(hc)$, podemos simplificar a fórmula da energia dos níveis do oscilador harmônico, colocando-a em função de ν/c e do número quântico v . Usa-se o símbolo $\tilde{\nu}$ para a constante ν/c . Que unidades tem $\tilde{\nu}$?
19. Mostre qual a diferença de dois níveis de energia roto-vibacionais que satisfazem as regras de seleção do rotor rígido e do oscilador harmônico, e que envolvem uma transição com $\Delta J = +1$.
20. Mostre qual a diferença de dois níveis de energia roto-vibacionais que satisfazem as regras de seleção do rotor rígido e do oscilador harmônico, e que envolvem uma transição com $\Delta J = -1$.
21. Sabendo que a constante rotacional, \tilde{B} é da ordem de mil vezes menor que a constante vibracional $\tilde{\nu}$, desenhe a posição das linhas de absorção esperadas para um espectro roto-vibracional, de acordo com as energias calculadas nos dois exercícios anteriores.

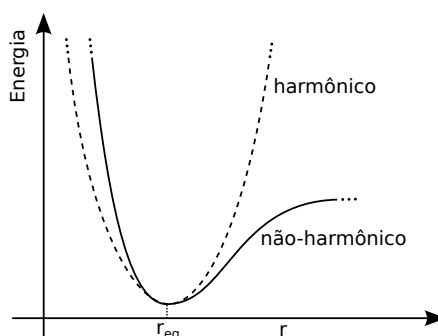
Anarmonicidade

22. O espectro de absorção do HCl(g), na temperatura ambiente, em uma faixa de energias da ordem de 3000 cm^{-1} , está representado na figura abaixo.



Discuta as semelhanças e diferenças entre o espectro experimental e o espectro previsto pelas suas contas dos exercícios anteriores. Faça a atribuição dos picos de acordo com os níveis rotacionais envolvidos.

23. A figura abaixo mostra a sobreposição qualitativa entre as energias potenciais de um oscilador harmônico (linha pontilhada) e de um oscilador não-harmônico (linha cheia) como função da distância entre as partículas.



Geralmente, os potenciais de interação em moléculas diatômicas se parecem ao potencial não-harmônico representado na figura. Note que este potencial cresce mais rápido que o potencial harmônico para distâncias curtas (r pequeno). Portanto, distâncias pequenas são menos prováveis em uma molécula real que no modelo harmônico. Ao mesmo tempo, o potencial não-harmônico cresce mais lentamente para distâncias grandes, de forma que distâncias maiores são mais prováveis na molécula real que no modelo harmônico. Estas diferenças são mais acentuadas quanto maior for a energia total do oscilador. Em energias baixas (próximas da do mínimo de energia), o modelo harmônico é uma boa aproximação do potencial real. Um efeito destas diferenças é que quanto maior a energia do oscilador, a distância média entre as partículas aumenta. Assim, para melhorar a previsão de um espectro experimental, precisamos introduzir correções que levam em conta este aumento da distância entre as partículas associado às excitações vibracionais.

A probabilidade de Boltzmann de encontrar oscilador com uma energia potencial x é proporcional a $e^{-V(x)}$. Calcule a distância média em que o oscilador será encontrado se o potencial é harmônico, isto é, se $V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$. (Para isso, procure entender a forma da função probabilidade, é uma função muito comum).

Agora, vamos fazer uma correção bastante aproximada no potencial. Ele será $V_1(x) = \frac{1}{2}k_1(x - x_0)^2$ para x menor que x_0 , e $V_2(x) = \frac{1}{2}k_2(x - x_0)^2$ para x maior que x_0 , com $k_1 > k_2$ (ou seja, o potencial harmônico para distâncias maiores que a distância de mínima energia é mais suave, e o potencial agora é assimétrico). Sabendo que $\int_{-\infty}^0 xe^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2a}$, refaça o cálculo da distância média. Como deve variar a distância média no caso do oscilador anarmônico?

24. No modelo do rotor rígido, a constante \tilde{B} depende da distância entre os átomos. Atribua duas constantes distintas para os níveis vibracionais envolvidos nas transições calculadas nos exercícios 20 e 21, atribuindo a maior distância ao estado vibracional excitado. Mostre que isto explica a principal discrepância entre a previsão teórica feita e o espectro experimental do exercício 22.
25. Um espectro puramente rotacional também pode ser corrigido pelas mesmas razões. Com o aumento da energia rotacional, escala-se a superfície de potencial, assimétrica, do potencial real, e a distância média entre as partículas deve aumentar. Reveja a definição da constante \tilde{B} e discuta qual é o efeito desta distorção sobre a energia de rotores de energia cada vez maior.
26. A energia dos níveis vibracionais pode ser corrigida, em relação à aproximação harmônica, segundo

$$G(v) \cong \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, v = 0, 1, 2, \dots$$

Onde \tilde{x}_e é conhecida como constante de anarmonicidade, é menor que 1, e é pequena (próxima de zero) quando esta aproximação é razoável. Desenhe um diagrama de níveis de energia que seja consistente com esta equação.

Princípio de Franck-Condon

27. Mostre que, se um operador $H(x_1, x_2)$ pode ser escrito como a soma de dois operadores $H_1(x_1)$ e $H_2(x_2)$, as funções na forma $\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$ são autofunções de H se ψ_1 e ψ_2 forem respectivamente autofunções de H_1 e H_2 . Mostre que se os autovalores de H_1 e H_2 são E_1 e E_2 , os autovalores de H são $E_1 + E_2$. Ou seja, mostre que se a energia do sistema pode ser escrita como a soma das energias de duas componentes, as funções de onda do sistema podem ser escritas como o produto das funções de onda dependentes de cada variável.

28. Se os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, a equação de Schroedinger pode ser resolvida para a parte eletrônica independentemente do movimento nuclear, e resolvida para a parte nuclear sem uma dependência explícita da densidade eletrônica. Neste caso, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como a soma da parte eletrônica e da parte nuclear, ou $H = H_e + H_N$. Ainda, a parte espacial da função de onda pode ser escrita como $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r})\psi_N(\vec{R})$, onde \vec{r} é o vetor de coordenadas eletrônicas e \vec{R} o de coordenadas nucleares. Mostre que, nesta situação, o momento de dipolo de transição de uma transição vibrônica entre níveis Ψ e Ψ' pode ser escrito como

$$\langle \mu \rangle = \int_0^\infty \psi_N'^* \vec{R} \langle \mu_e(\vec{R}) \rangle \psi_N d\vec{R}$$

onde $\langle \mu_e(\vec{R}) \rangle$ é o momento de dipolo de transição calculado para as funções de onda eletrônicas somente.

29. Se assumirmos que a variação do momento de dipolo de transição é pequena com a variação das coordenadas nucleares (aproximação de Condon), o resultado do exercício anterior pode ser escrito como

$$\langle \mu \rangle = \langle \mu_e \rangle \int_0^\infty \psi_N'^* \psi_N d\vec{R}.$$

Qual é a importância deste resultado para a interpretação das intensidades de transições vibrônicas?

30. Desenhe um diagrama de níveis qualitativo para uma molécula diatômica, contendo: Dois níveis de energia eletrônicos, mas para os quais a distância interatômica de menor energia é a mesma. Indique as energias de alguns estados vibracionais de baixa energia para cada nível eletrônico. Revise a função de onda vibracional de cada estado, e desenhe sua amplitude no diagrama. Por fim, discuta quais serão as transições vibrônicas de maior intensidade, de acordo com o resultado do exercício anterior. Suponha que a aproximação do oscilador harmônico é válida.

Modos normais de vibração

31. Mostre que um oscilador harmônico simples tem uma frequência característica de vibração $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.
32. Um oscilador harmônico pode ter sua oscilação forçada, por uma força externa oscilante, na forma $F(t) = F_0 \cos(\omega' t)$. Assuma que a oscilação terá frequência ω' e, portanto, que a amplitude da oscilação terá a forma $x(t) = A \cos(\omega' t)$. Mostre que neste regime, a amplitude da oscilação será

$$A = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega'^2}$$

33. Faça um gráfico da amplitude de oscilação em função da frequência da força externa ao oscilador. Discuta o que estas amplitudes implicam do ponto de vista da observação experimental do movimento de um oscilador harmônico forçado.
34. Interpretamos que as frequências que induzem oscilações de maior amplitude correspondem, em sistemas quânticos, às frequências em que a probabilidade de absorção é máxima. Portanto, um oscilador quântico absorve radiação preferencialmente nas frequências que correspondem aos seus modos de vibração característicos. Procure na literatura quais são os modos de vibração característicos da molécula de água e da molécula de CO_2 , e preveja qualitativamente o espectro de absorção esperado. Lembre-se que a absorção só ocorre se houver variação no momento de dipolo molecular (Exercício 8).

Espectroscopia Raman

35. Definimos a polarizabilidade molecular, α como a constante que associa o momento de dipolo induzido (μ_I) por um campo elétrico e a intensidade do campo E , ou seja, $\alpha = \mu_I/E$. Para uma molécula diatômica, a geometria molecular pode ser aproximada por um movimento harmônico simples, como $d(t) = d_{eq} + d_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t)$, onde d_{eq} é a distância de mínima energia, d_0 é o deslocamento máximo, e ν_{vib} é a frequência característica da vibração. Geralmente, a polarizabilidade, α , depende da geometria molecular. Escreva a expressão da aproximação de primeira ordem de α como função da geometria neste caso.
36. Usando a definição de polarizabilidade e a expressão para sua dependência com a geometria obtida no exercício anterior, escreva a expressão da variação do momento de dipolo no caso em que o campo elétrico incidente tem a forma $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_E t)$.
37. Mostre que o momento de dipolo do exercício anterior terá três frequências de oscilação características. Indique quais são essas frequências e discuta qualitativamente quais devem ser as intensidades relativas dessas oscilações. A oscilação de um dipolo gera um campo elétrico de mesma frequência. Ou seja, o dipolo oscilante emitirá radiação nas frequências determinadas. Desenhe o espectro de emissão.
38. O análogo quântico das emissões em energias diferentes da energia da radiação incidente, discutidas no exercício anterior é chamado de espalhamento Raman. Uma molécula pode espalhar luz com energias maiores ou menores que a energia do campo elétrico incidente. Este processo envolve a excitação da molécula para um nível de energia vibracional essencialmente indeterminado, seguida da emissão quase imediata de um fóton. Dependendo do nível de energia vibracional de origem e do nível de energia vibracional final, a energia da radiação emitida terá uma energia maior, igual, ou menor que a da radiação incidente. Preveja como deve ser um espectro Raman de um oscilador harmônico simples em uma temperatura na qual há população significativa nos três primeiros níveis de energia vibracional.
39. Nomeie as transições do seu espectro Raman previsto com os nomes característicos (Rayleigh, Stokes e anti-Stokes).
40. Experimentalmente, é mais comum obter um espectro Raman roto-vibracional, no qual apenas as transições entre os dois primeiros níveis de energia vibracionais são observadas. Preveja como deve ser este espectro Raman roto-vibracional, assumindo as aproximações do rotor rígido e do oscilador harmônico.
41. Discuta com argumentos qualitativos a variação do momento de dipolo e da polarizabilidade como função da geometria molecular para as seguintes vibrações:
- (a) Estiramento simétrico do CO_2 .
 - (b) Estiramento assimétrico do CO_2 .
 - (c) Torção angular do CO_2 .
 - (d) Estiramento da molécula de HCl .
 - (e) Estiramento da molécula de O_2 .
 - (f) Contração simétrica do anel do Benzeno.

Classifique cada uma delas como ativa ou inativa para a absorção de radiação no infravermelho e para o espalhamento Raman.