

Potenciais Moleculares

- Potencial Lennard-Jones

$$V(r) = E_d \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

- Potencial de Morse

$$V(r) = E_d \left[\left(1 - e^{-a(r-r_0)} \right)^2 - 1 \right]$$

onde E_d (energia de dissociação) é o potencial de referência, r_0 é a posição de menor energia e a está associado à força de atração.



Ref.: en.wikipedia.org

John Lennard-Jones
(1894-1954)
físico



Ref.: www.nap.edu

Philip McCord Morse
(1903-1985)
matemático



Ref.: 231110

2 de 16



Expansão

- Potencial Lennard-Jones

$$V(r) \approx E_d \left[-1 + \frac{36}{r_0^2} (r - r_0)^2 \right]$$

- Potencial de Morse

$$V(r) \approx E_d [-1 + a^2 (r - r_0)^2]$$

comparando com L-J, $a = \frac{6}{r_0}$

- Equivalente mecânico: constante elástica

$$k = \frac{72E_d}{r_0^2}$$

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V$$



Modelagem Matemática

- Mudança de variáveis na equação Schrödinger sobre o Potencial de Morse

$$x = ar, \quad x_0 = ar_0, \quad \lambda^2 = \frac{2mE_d}{a^2\hbar^2}, \quad \varepsilon_n = \frac{2mE_n}{a^2\hbar^2}$$

- Equação de Schrödinger (indendente do tempo)

$$-\frac{d^2\varphi_n}{dx^2} + V\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n$$

cujo potencial

$$V = \lambda^2(e^{-2(x-x_0)} - 2e^{-(x-x_0)})$$



Ref.: 231110

4 de 16



Modelagem Matemática

- Autoestado e funções de Laguerre

$$\varphi_n(x) = \left[\frac{n! (2\lambda - 2n - 1)}{\Gamma(2\lambda - n)} \right]^{\frac{1}{2}} z^{\lambda-n-\frac{1}{2}} e^{-\frac{z}{2}} L_n^{(2\lambda-2n-1)}(z)$$

com

$$L_n^{(\alpha)}(z) = \frac{z^{-\alpha} e^z}{n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^{n+\alpha} e^{-z}), \quad z = 2\lambda e^{-(x-x_0)}$$

- Autovalor

$$\varepsilon_n = \lambda^2 - \left(\lambda - n - \frac{1}{2} \right)^2$$

Ref.: pt.wikipedia.org



Edmond Laguerre
(1834 -1886)
matemático



Ref.: 231110

5 de 16



Energia Morse

- Autoenergia (limitada)

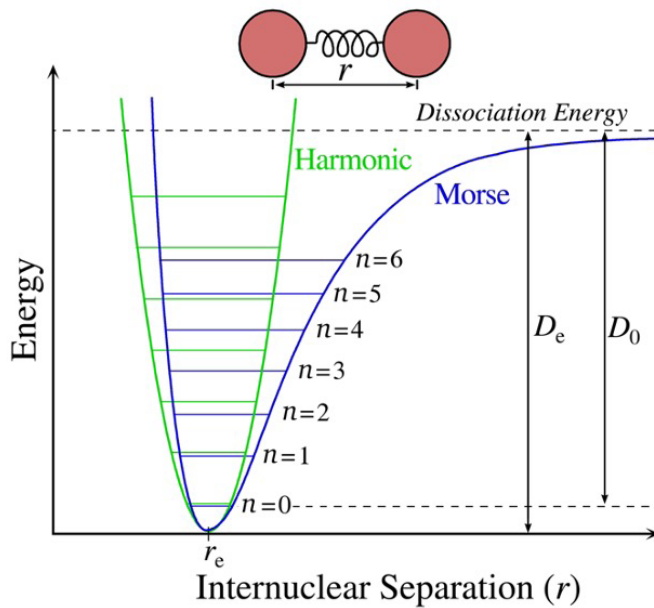
$$E_n = E_{0,n} - \frac{E_{0,n}^2}{4E_d}$$

com

$$E_{0,n} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega_0 = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{2E_d}{\mu}}$$

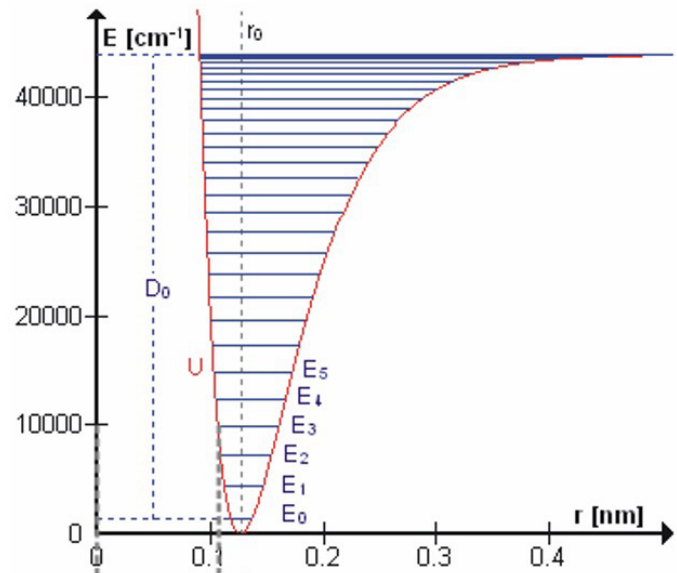
$$n = 0, 1, 2, \dots, \left(\frac{2E_d}{\hbar\omega_0} - 1 \right)$$



Ref.: en.wikipedia.org

Número quântico vibratório





Ref.: upload.wikimedia.org

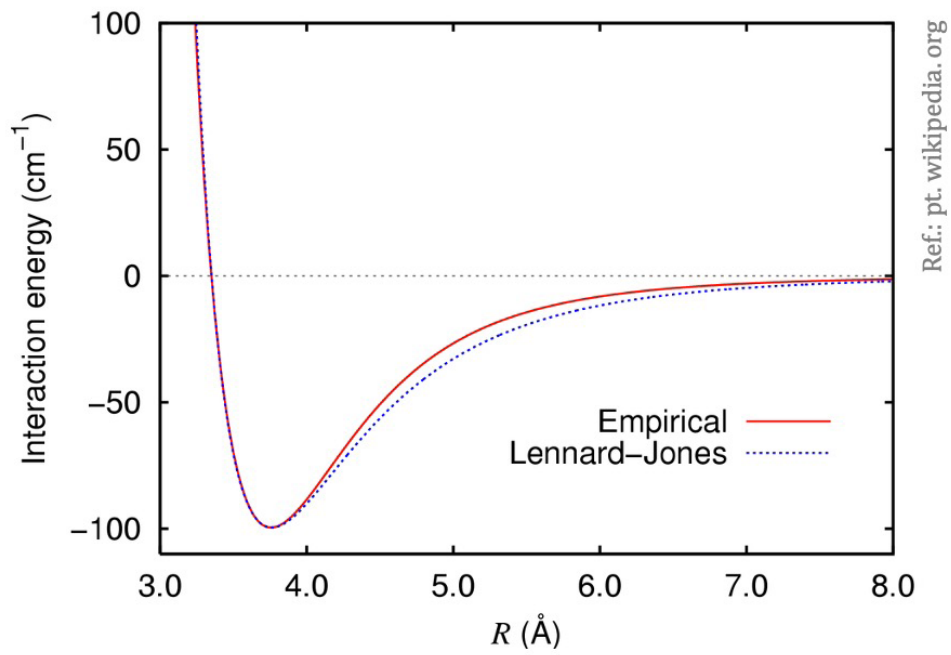


Ref.: 231110

7 de 16



Dímero de Argônio



Ref.: 231110

8 de 16



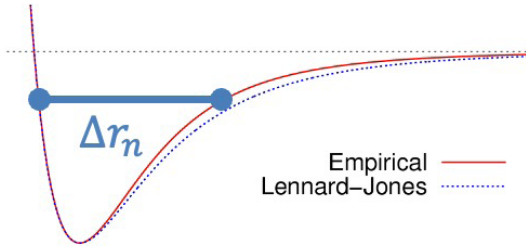
Amplitude e Força

- Energia nos deslocamentos extremos, $r_{n,extr}$,

$$V(r_{n,extr}) = -E_d + E_n(r_{n,extr})$$

leva à amplitude esquerda e direita (assimétricas)

$$\frac{r_{n,min}}{r_0} = 1 - \frac{1}{6} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{E_n}{E_d}} \right), \quad \frac{r_{n,max}}{r_0} = 1 - \frac{1}{6} \ln \left(1 - \sqrt{\frac{E_n}{E_d}} \right)$$



e deslocamento total

$$\Delta r_n = r_{n,max} - r_{n,min}$$

- Força nos extremos

$$F(r_{n,extr}) = -k \cdot (r_{n,extr} - r_0)$$



Unidades de Medida

Grandeza	Símbolo	Unidade de Medida	Relações
Energia	V, E_d, E_n	J, joule	$1 \text{ eV} = 1,607 \times 10^{-19} \text{ J}$
Massa reduzida	μ	kg, quilograma	$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$
Frequência	f, f_0	Hz, hertz	$1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ $\omega_0 = 2\pi f_0$
Posição	r, r_0	m, metro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Força	F	N, newton	$1 \text{ nN} = 10^{-9} \text{ N}$
Constante Elástica	k	N/m, newton por metro	



Ref.: 231110

10 de 16



Moléculas Diatômicas

Molécula	E_d/eV^*	r_0/pm^*	$\mu/(10^{-26}\text{ kg})^{**}$	f_0/THz	n_{max}
NaCl	4,27	236	2,316	31	65
NaF	5,34	193	1,727	49	51
NaH	1,92	189	0,1603	99	8
NaBr	3,81	250	2,965	25	74
LiCl	4,86	202	0,9639	60	38
LiH	2,47	159	0,1462	140	7
LiI	3,58	239	1,093	41	41
KCl	4,49	267	3,087	24	87
KBr	3,94	282	4,359	18	103
RbF	5,12	227	2,581	34	72
RbCl	4,43	279	4,161	20	106
CsI	3,5	332	10,78	9	176

Fonte: *Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed. New York: Chemical Rubber Co., 2004

**Paul A. Tipler, Ralph A. Llewellyn. *Física Moderna*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.



Ref.: 231110

11 de 16



Absorção-Emissão de Radiação (Morse)

- Mudança de nível: $n_i \rightarrow n_f$ tal que $E_{fi} = E_f - E_i$

$$\frac{E_{fi}}{E_d} = - \left[1 - \frac{\hbar\omega_0}{4E_d} \left(n_f + \frac{1}{2} \right) \right]^2 + \left[1 - \frac{\hbar\omega_0}{4E_d} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right]^2$$

$n_f > n_i \rightarrow E_{fi} > 0 \rightarrow$ absorção,

$n_f < n_i \rightarrow E_{fi} < 0 \rightarrow$ emissão : infravermelho

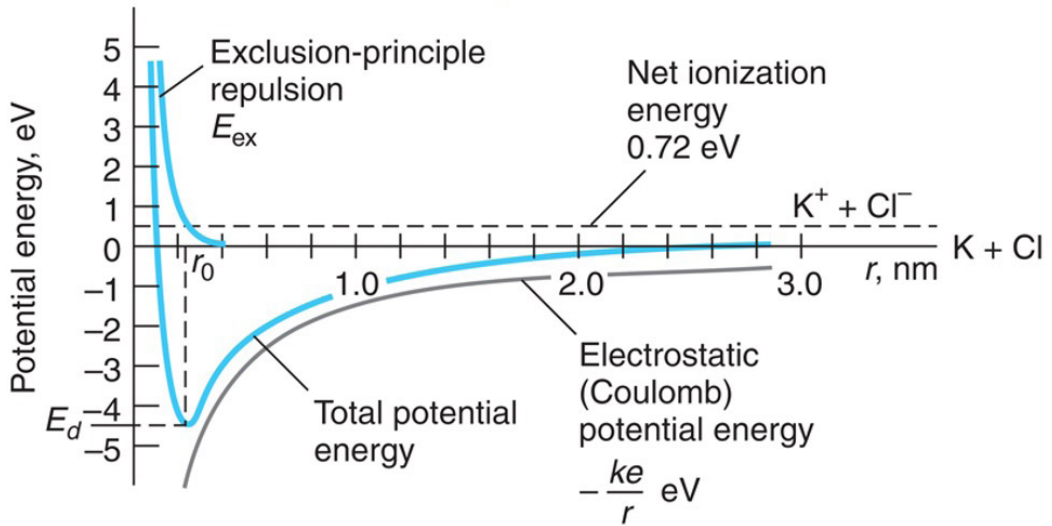
- Radiação (Planck)

$$|E_{fi}| = hf$$

$$E_{0,n} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$



Exemplo: KCl



Molécula	E_d/eV	r_0/pm	$\mu/(10^{-26} \text{ kg})$	f_0/THz	$k/(N/m)$	E_{10}/eV
KCl	4,49	267	3,09	24,4	727	0,0998



Ref.: 231110

13 de 16



Resumo

Região	Microondas	Infravermelho distante	Infravermelho	Visível e Ultravioleta
Frequência/Hz	$10^9 - 10^{11}$	$10^{11} - 10^{13}$	$10^{13} - 10^{14}$	$10^{14} - 10^{16}$
Comprimento de Onda/m	$10^{-1} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Energia/ (J/molécula)	$10^{-24} - 10^{-22}$	$10^{-22} - 10^{-20}$	$10^{-20} - 10^{-19}$	$10^{-19} - 10^{-18}$
Processo molecular	Rotação de moléculas poliatômicas	Rotação de pequenas moléculas	Vibração de ligações flexíveis	Transições eletrônicas

Ref.: chemkeys.com, iqm.unicamp.br



Ref.: 231110

15 de 16



Referências

- Paul A. TIPLER e Ralph A. LLEWELLYN. *Física Moderna*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- Robert EISBERG e Robert RESNICK. *Física Quântica*. 4ª ed., Rio de Janeiro: Campus, 1988.
- HALLIDAY D., RESNICK, Jearl WALKER. *Fundamentos de Física*. Vol. 4, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- Charles KITTEL. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- João Carlos Alves BARATA. *Notas para um Curso de Física-Matemática*. São Paulo: denebola.if.usp.br/~jbarata, versão 04/10/2017.
- Algumas imagens, ©2008 by W.H. Freeman and Company.



Ref.: 231110

16 de 16

