

Prof. Dr. Sergio Pilling

Alunos: Víctor de Souza Bonfim

Aula 2 - Astronomia atômica e molecular.

1. Introdução

Nossas discussões desta aula procuram manter harmonia com as seguintes declarações / sugestões:

- i. O tratamento oferecido pela Mecânica Quântica é o único capaz de descrever adequadamente o comportamento apresentado pela matéria em escala molecular ou menor (Conferir PEIXOTO, 1988);
- ii. Princípios da Teoria citada acima devem de preferência, ser respeitados ao longo das discussões abordadas, quando pertinente (Cf. material de [Custódio *et al.* no chemkeys](#));
- iii. Será dado enfoque na exposição dos modelos mais aceitos na atualidade, o que não exclui a existência de modelos alternativos para cada situação e a sua validade em alguns contextos específicos.
- iv. Definições usadas conformes atribuídas pela [IUPAC](#) (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a não ser que conflitem com definições já consagradas na Astronomia.

2. Leis empíricas (ou conhecimento prévio à Teoria Quântica)

Para entender a respeito de espectros de átomos e/ou moléculas é necessário discutir conceitos básicos de alguns fenômenos resultantes da interação da radiação com sua vizinhança. Os principais fenômenos ou leis para esta aula seriam:

- Efeito Doppler

Observa-se este fenômeno sempre que a fonte movimenta-se na direção do observador, e com as moléculas num recipiente ou num gás interestelar não é diferente. Quando se fala de uma transição óptica na faixa do visível no espectro de uma estrela, por exemplo, a frequência de transição de um átomo pode ser deslocada para maiores comprimentos de onda quando a estrela está se afastando ou comprimentos de onda mais curtos quando a estrela está se aproximando. Matematicamente podemos tratar descrever isso como:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{V_{source}}{c} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da transição, V_{source} é a velocidade relativa da fonte e c é a velocidade da luz. Esta fórmula simples funciona bem para as velocidades que são significativamente menores que a própria velocidade da luz. No entanto, se as velocidades chegam a 70% de c uma correção relativística deve ser feita. Em algumas circunstâncias em astronomia isso pode ser importante. Leva a alargamentos de pico de absorção de grandeza dada pela relação:

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura local e m é a massa da molécula. Para uma transição rotacional da molécula de N_2 à temperatura ambiente, a contribuição do efeito Doppler para a largura de linha da transição é de 70 kHz, sendo facilmente observada.

- Lei da distribuição de Boltzmann

Descreve o particionamento da energia disponível do ambiente local entre os níveis (ou valores) disponíveis de uma molécula, átomo ou, em geral, um sistema. É referida por vezes como distribuição gaussiana, devido à função matemática que a costuma representar.

- Lei de Beer-Lambert

Esta lei trata de descrever como se dá o fenômeno de absorção, por uma amostra de certa composição, da radiação eletromagnética que a atravessa. Foi verificado que essa absorção gera um decréscimo exponencial na intensidade do feixe de radiação, o qual depende basicamente da extensão b da amostra e da concentração c dos componentes absorvedores nessa amostra. Isso leva à seguinte relação matemática:

$$P = P_0 10^{(-\epsilon bc)} \quad (3.3)$$

Nessa relação foi introduzido ϵ , chamado de absorvividade molar, que é diferente para cada espécie química.

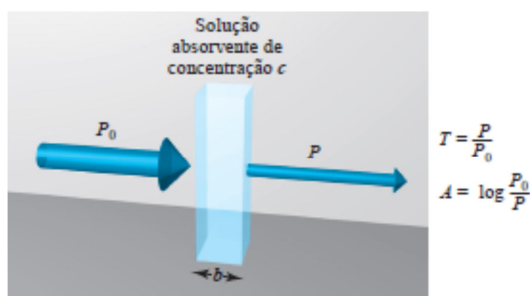


Figura 1: Representação esquemática do efeito do fenômeno de absorção da luz por uma solução líquida ou gasosa. À direita são definidas as variáveis transmitância T e Absorvância A . Fonte: Skoog *et al*, 2006.

Se a definição de A apresentada na figura acima é combinada com a Equação 3.3 chega-se a uma nova relação, como descrita abaixo.

$$A = \epsilon b c \quad (3.4)$$

A Equação 3.4 é uma forma alternativa de apresentação da Eq. 3.3; essa alternativa permite que se trabalhe com uma relação de dependência linear entre a Absorvância e a concentração. Ainda que a faixa de concentrações da espécie absorvente que mantenha válida a dita linearidade seja relativamente curta, a relação acima é ainda muito utilizada em experimentos de Química em laboratórios, e assim é de interesse mais específico da Astroquímica Experimental.

3. Breve discussão de Teoria Quântica

Para entender a respeito de espectros de átomos e / ou moléculas é necessária uma breve apresentação aos conceitos de quantização da luz e dualidade onda / partícula, desenvolvidos nos primórdios da Mecânica Quântica. A quantização da luz, e por extensão da radiação eletromagnética, foi introduzida por Planck do seguinte modo:

$$E_n = n(h\nu), \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (3.4)$$

Nessa equação, E_n é a energia de um dado oscilador que transmite a radiação, hoje chamado de fóton, h é a constante de Planck e ν é a frequência de oscilação. Essa primeira quantização, na época concebida apenas como um artifício matemático para solucionar a questão da radiação de um corpo negro, permitiu novos entendimentos tanto acerca do efeito fotoelétrico, por Albert Einstein, quanto em relação às linhas já conhecidas de emissão do átomo de hidrogênio, por Niels Bohr.

Com o sucesso alcançado na descrição do efeito fotoelétrico e na explicação parcial do espectro de linhas de emissão do átomo de hidrogênio, o caminho estava aberto para que Louis De Broglie propusesse que ondas e suas propriedades pudessem ser usadas para explicar do elétron e outras partículas.

Em seguida à contribuição de De Broglie, veio a Equação de Schrödinger e suas contribuições para a Espectroscopia Atômica e Molecular (conferir material acerca dos postulados), dado que a partir de então se pôde fazer uma predição quantitativa, ou ao menos semi-quantitativa, do espectro de emissão e / ou de absorção de átomos multieletrônicos (com mais de 1 elétron), ou mesmo de sistemas poliatômicos, tais como íons ou moléculas, as espécies químicas de interesse central para a Astroquímica.

4. Espectroscopia de vibrações / rotações

A partir da descrição quântica, as diferentes formas de espectroscopia podem ser definidas pelo efeito causado pela interação da radiação com a matéria:

Tipo de alteração quântica:	Alteração de <i>spin</i>		Alteração da orientação	Alteração da configuração	Alteração da distribuição eletrônica		Alteração da configuração nuclear
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	Número de onda, cm^{-1} 10^8	
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1.000 nm	10 nm	Comprimento de onda 100 pm
	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	Frequência, Hz 3×10^{18}
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	Energia, J mol^{-1} 10^9
Tipo de espectroscopia:	RMN	RSE	Microonda	Infravermelho	Visível e ultravioleta	Raios X	Raios γ

Figura 2: Formas de interação da radiação com a matéria e técnicas espectroscópicas definidas por essas interações. Fonte: Skoog *et al*, 2006.

4.1 Coeficientes de Einstein

Uma quantidade importante que precisa ser conhecida de uma observação astroquímica é a quantidade de luz que está sendo removida por uma determinada espécie química ao longo da linha de visada. Se nós

sabemos quantos fótons estão sendo emitidos por uma estrela no comprimento de onda fixo ressonante com uma transição na molécula, então podemos calcular o número de moléculas que deve estar presente ao longo da linha de visada. Esta quantidade é chamada de densidade colunar e para conhecê-la com precisão devemos saber o número de fótons removido por molécula – a força intrínseca da transição, a força de oscilador e o caminho óptico. Nesse contexto, Einstein desempenhou um importante papel na descrição da taxa de transição entre diferentes níveis de energia num átomo, cunhando uma expressão para lidar com processos simultâneos:

$$w = A + B\rho \quad (3.5)$$

onde A é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea, B o coeficiente de Einstein de absorção, e ρ a densidade de radiação na frequência ν . A relação entre esses coeficientes é dada por:

$$A = (8\pi h\nu^3 / c^3) B \quad (3.6)$$

Assim, para transições em frequências mais elevadas, o processo de emissão espontânea é muito mais rápido que o de emissão estimulada.

4.2 Detecção de hidrogênio atômico

O método de se detectar H mais empregado é a chamada “linha de 21 cm”. O próton tem um spin nuclear e o elétron também tem seu spin, e há duas configurações para os átomos: ou spins alinhados ou a forma de energia mais baixa de spins emparelhados. Colisões com outras espécies no ambiente local produzem uma população no estado excitado (\uparrow, \uparrow ou \downarrow, \downarrow), mas a transição de retorno ao estado fundamental (\uparrow, \downarrow) é proibida de modo que o estado excitado tem um longo tempo de vida da ordem 10^6 anos. Transição para o estado fundamental resulta na emissão de radiação na faixa de ondas de rádio em 1420,4 MHz, com um comprimento de onda equivalente de 21 cm (Figura 3.18).

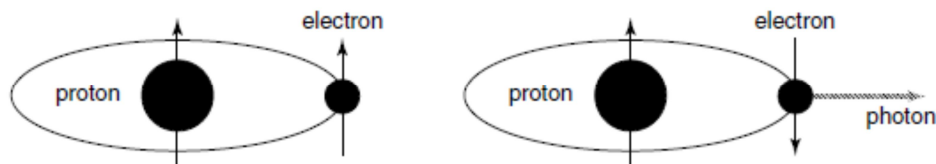


Figura 3: A linha de 21 cm no átomo de H. Fonte: Shaw, 2006.

A emissão desta linha é quer espontânea, apenas uma vez em cada 10^6 anos, ou induzida por colisão com outras espécies químicas, que conduzem a um tempo de vida real no espaço de ordem 500 anos. Este espectro aparentemente fraco é compensado pela enorme densidade de átomos de H no espaço.

Níveis vibracionais

Geralmente, os níveis vibracionais não são descritos diretamente a partir da Mecânica Quântica, mas sim a partir de uma oscilação harmônica, em que a cte. k da mola seria dada pela energia advinda de um cálculo de primeiros princípios.

Ilustrando níveis vibracionais:

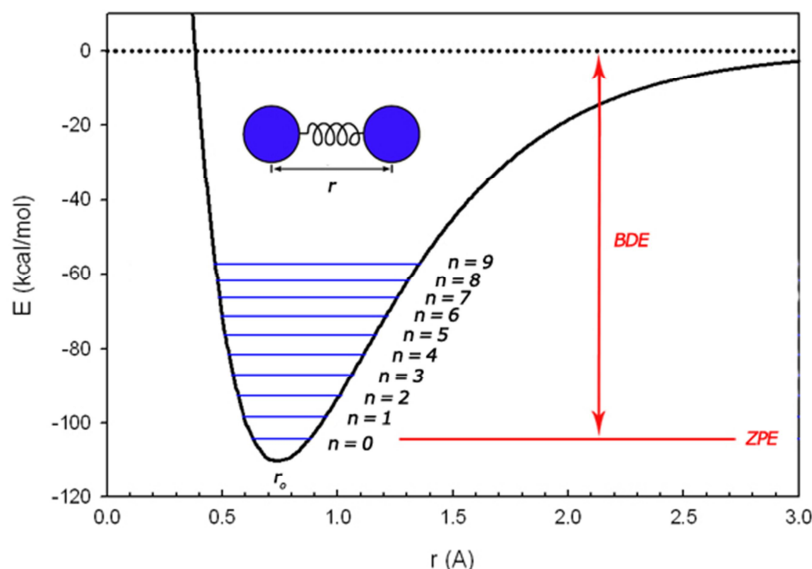


Figura 4: Representação esquemática dos níveis vibracionais de uma molécula diatômica, assinalados sobre a sua curva de Energia em função da distância internuclear (r). O termo BDE corresponde à energia necessária para romper a ligação. Já ZPE corresponde à sigla em inglês para Energia Vibracional do Ponto Zero. Fonte: <http://courses.chem.psu.edu/chem210/mol-gallery/methane-vib/methane-vibrations.html>.

A energia ZPE varia quando se altera o(s) centro(s) atômico(s) que participa da ligação química, sendo assim característica de cada ligação. Para moléculas diatômicas, só há um modo vibracional, chamado de estiramento, exatamente em analogia ao movimento oscilatório descrito pela mola como apontado na figura acima. Por outro lado, sistemas poliatômicos possuem vários modos vibracionais, cujas oscilações dependem ao mesmo tempo de mais de uma distância e / ou ângulo de ligação. A fonte da Figura 4 apresenta, adicionalmente, uma simulação on-line da oscilação provocada por alguns desses modos numa molécula de 5 átomos. Inclusive, é recomendável uma visita a esta página para uma melhor visualização desses modos vibracionais, já que para casos mais complexos que o diatômico essa visualização pode vir a ser uma tarefa complicada para quem não estiver acostumado a lidar com operações de simetria na Matemática.

43 Níveis rotacionais

Sem aprofundar em transições realmente exóticas em moléculas, a menor separação entre níveis de energia quânticos em quaisquer moléculas isoladas é associada com movimento rotacional. Esse movimento só altera sua velocidade se a molécula passa de um nível rotacional para outro, tipicamente absorvendo ou emitindo fótons de frequência da ordem de GHz, ou de comprimento de onda da ordem de milímetros.

Analogamente à modelagem das vibrações, a rotação das moléculas pode ser tratada dentro da aproximação de rotor rígido, que pressupõe que a constante distorção centrífuga é zero. A aproximação funciona bem quando os valores do número quântico rotacional J envolvidos na transição são baixos, que é o mais provável para moléculas no meio interestelar. Segundo essa mesma abordagem, a frequência equivalente à energia de separação entre dois níveis rotacionais consecutivos de uma molécula diatômica pode ser expressa como:

$$\nu = 2B(J + 1) \quad (3.7)$$

em que B é a constante rotacional do caso diatômico. Por questões de conservação de momento angular, a regra $\Delta J = \pm 1$ deve ser respeitada, isto é, a molécula não pode saltar mais de um nível rotacional por fóton absorvido.

Ilustrando visualização de espectros rotacionais:

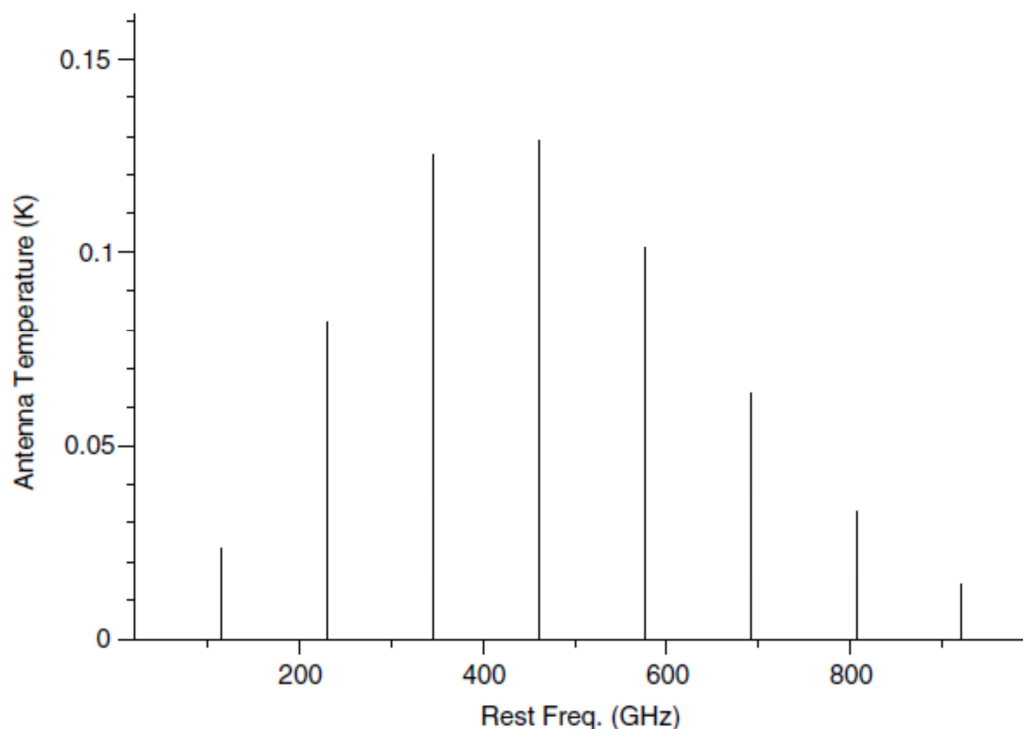


Figura 5: Espectro rotacional da molécula de CO simulado, assumindo-se temperatura de 40 K. Fonte: Shaw, 2006.

Conforme a Equação 3.7 apresentou, as separações entre as linhas na figura acima são dadas pelo valor de duas vezes a constante B da espécie CO, neste caso resultando em algo próximo de 115 GHz. As intensidades relativas das transições podem então ser utilizadas como um termômetro em observações, relatando a temperatura nas proximidades da molécula, admitindo que a mesma esteja em equilíbrio térmico local.

A capacidade que os telescópios terrestres têm de separar duas linhas aparentemente próximas é mais que suficiente para o CO e outras espécies cujo valor de B seja tão baixo quanto 30 MHz. Assim os espectros de todas as moléculas diatômicas e moléculas poliatômicas lineares podem ser observados na Terra. No entanto, moléculas com geometrias não lineares e, portanto, com mais de uma constante rotacional, têm linhas muito mais próximas, e também muito mais transições e com isso mais linhas, e assim representam um desafio bem maior para a Astroquímica Observacional.

5 Referências

- <http://chemkeys.com/br/2000/03/24/postulados-da-mecanica-quantica/>; acessado em fevereiro de 2015.
- <http://goldbook.iupac.org/M04002.html>; acessado em agosto de 2014.
- PEIXOTO, Eduardo M. A. Teoria Quântica. São Paulo: 1988.
- SHAW, A.M. 2006 em *Astrochemistry, Cap.3 – The atomic and molecular Astronomy*.
- SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- <http://courses.chem.psu.edu/chem210/mol-gallery/methane-vib/methane-vibrations.html>; acessado em fevereiro de 2015.