

FNC0315 – Introdução à Física Atômica e Molecular

Notas de Aula

Sylvio Canuto

Índice

Unidade I: Fundamentos da Teoria Atômica

Capítulo 1: O Átomo de Hidrogênio

Capítulo 2: O Átomo de Hélio

Capítulo 3: Introdução à Espectroscopia

Unidade II: Espectroscopia Molecular

Capítulo 4: Espectros Rotacional, Vibracional e Rovibracional

Capítulo 5: Espectros Raman, NMR e Eletrônico

Unidade III: Métodos para o Tratamento de Sistemas Moleculares

Capítulo 6: O método de Hückel

Capítulo 7: Uma Introdução à Teoria de Grupo

Capítulo 8: O método de Hartree-Fock

Unidade IV: Métodos Avançados para o Tratamento de Sistemas Moleculares

Capítulo 9: O método PPP

Capítulo 10: Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

Capítulo 11: Full C.I. e Coupled-Cluster

Apêndices

A – Resolução dos Exercícios

B – Tabelas de Caracteres de Grupos Pontuais

Referências Bibliográficas

Unidade I:

Fundamentos da Teoria Atômica

- Átomo de Hidrogênio
- Átomo de Hélio
- Introdução à Espectroscopia

Capítulo 1: O Átomo de Hidrogênio

É natural começarmos nosso estudo com o átomo de hidrogênio. Ele é o sistema molecular mais simples que existe (é formado apenas por um elétron e um próton) e, como veremos, é o único que possui solução exata (o próprio Schrödinger aplicou sua equação para resolvê-lo).

1.1 A resolução

Para resolver o átomo de hidrogênio, devemos considerar alguns aspectos:

- O elétron está submetido a um campo central devido ao núcleo dado por

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.1)$$

sendo e a carga do elétron, r a posição e Z o *número atômico* (no caso do Hidrogênio $Z = 1$).

- O momento angular se conserva. Assim

$$[L^2, H] = [L_z, H] = 0 \quad (1.2)$$

Note que esse é um problema de dois corpos, que obviamente é redutível ao problema de um corpo, se passarmos para o referencial do centro de massa e considerarmos a massa reduzida μ .

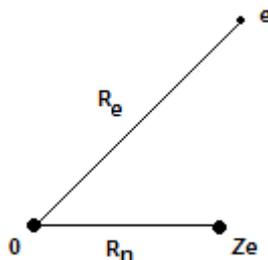


Figura 1.1: Representação esquemática de um átomo hidrogênico.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \Rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M} = m \left(\frac{1}{1+m/M} \right) \cong m \left(1 - \frac{m}{M} \right) \quad (1.3)$$

Porém $M \gg m$ ($M \cong 1836m$), assim $\mu \cong m$.

A equação de Schrödinger independente do tempo fica então:

$$H\Psi = E\Psi \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \right) \Psi = E\Psi \quad (1.5)$$

Como a parte radial independe da parte angular, a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

Substituindo (1.6) em (1.5) e resolvendo a equação, temos que:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.7)$$

sendo $L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ os *polinômios associados de Laguerre*, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ os *harmônicos esféricos* e $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \cong 0,5\text{\AA}$ o *raio de Bohr*.

Harmônicos Esféricos

l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Tabela 1.1: os primeiros harmônicos esféricos

Funções de Onda Radiais Hidrogênicas

n	l	Orbital	R_{nl}
1	0	1s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{\rho}{2}}$
2	0	2s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{8}} (2-\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$
	1	2p	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{24}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
3	0	3s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{243}} (6-6\rho+\rho^2) e^{-\frac{\rho}{2}}$
	1	3p	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{486}} (4-\rho) \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
	2	3d	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{2430}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$

Tabela 1.2: as primeiras funções de onda radiais para átomos hidrogênicos, sendo que $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$.

Os autovalores são: $E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ (1.8)

Note que para cada valor n (chamado de número quântico principal) temos uma ou mais funções de onda associada. Por exemplo, para $n = 2$, temos;

$$\begin{aligned} n = 2 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 & \quad \rightarrow \Psi_{200} = R_{20} Y_{00} \\ l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, 1 & \quad \rightarrow \Psi_{21-1} = R_{21} Y_{1-1}; \Psi_{210} = R_{21} Y_{10}; \Psi_{211} = R_{21} Y_{11} \end{aligned}$$

Este fato é chamado de *degenerescência*. Para o átomo de hidrogênio, o grau de degenerescência g é:

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2 \quad (1.9)$$

Compare com o exemplo!

1.2 Transições e Regra de seleção

Os elétrons podem mudar de estado quântico. Quando essas mudanças envolvem o número quântico principal n , chamamos o fenômeno de *transição*. Se $n_{inicial} > n_{final}$ temos uma *emissão*. Se $n_{inicial} < n_{final}$, temos uma *absorção*.

A probabilidade de que um desses eventos ocorra pode ser calculado por:

$$P = \left| \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle \right|^2 \quad (1.10)$$

onde $\langle \Psi_i |$ é o estado inicial, $|\Psi_f \rangle$ é o estado final e μ é o operador dipolo.

Considerando a polarização como linear, temos:

$$\mu = e\hat{z} = \text{const}Y_{10} \quad (1.11)$$

Aplicando esse resultado na parte angular da função de onda, encontramos:

$$\int Y_{l'm'} Y_{10} Y_{lm} d\Omega \neq 0 \quad \text{se} \quad m' = m \Rightarrow \Delta m = 0 \quad (1.12)$$

$$l' = l \pm 1 \Rightarrow \Delta l = \pm 1$$

que são as regras de seleção.

1.3 Relação entre a energia cinética e a energia potencial

Para operadores que não possuem dependência intrínseca do tempo podemos escrever

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Omega \rangle = \langle [\Omega, H] \rangle \quad (1.13)$$

Aplicando esse resultado para $\vec{r} \cdot \vec{p}$ temos:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \cdot \vec{p} \rangle = \langle [\vec{r} \cdot \vec{p}, H] \rangle \quad (1.14)$$

mas $[\vec{r} \cdot \vec{p}, H] = \vec{r} \cdot [\vec{p}, H] + [\vec{r}, H] \cdot \vec{p}$, então:

$$[\vec{p}, H] = [\vec{p}, V(r)] = -i\hbar \vec{\nabla} V$$

$$[\vec{r}, H] = \left[\vec{r}, \frac{p^2}{2m} \right] = \frac{i\hbar}{m} \vec{p} \quad (1.15)$$

$$\Rightarrow [\vec{r} \cdot \vec{p}, H] = -i\hbar \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V + \frac{i\hbar}{m} p^2 = -i\hbar \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V + i\hbar (2T) \quad (1.16)$$

$$\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \cdot \vec{p} \rangle = 0 = 2\langle T \rangle - \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle \Rightarrow 2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle \quad (1.17)$$

$$\text{Para o Campo Coulombiano: } V = -\frac{1}{r} \Rightarrow \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V = -V \Rightarrow 2\langle T \rangle = -V \quad (1.18)$$

$$\text{Se } V = r^n: \Rightarrow \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V = nr^n = nV \Rightarrow 2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad (1.19)$$

Para o oscilador harmônico unidimensional temos:

$$V = \alpha x^2 \Rightarrow x \frac{\partial V}{\partial x} = 2V \Rightarrow 2\langle T \rangle = 2\langle V \rangle \Rightarrow \langle T \rangle = \langle V \rangle \quad (1.20)$$

1.4 Momento Angular Total

O momento angular total consiste na soma de duas componentes:

- O momento angular orbital \vec{l} , que está relacionado ao momento de dipolo $\vec{\mu}$ por:

$$\vec{\mu} = \mu_0 \vec{l} \quad (1.21)$$

sendo $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ o *magnéton de Bohr*.

- O momento angular de spin \vec{s} , relacionado ao momento magnético intrínseco por

$$\vec{\mu}_{\text{int}} = g \vec{s} \quad (1.21)$$

onde g é uma constante.

Assim, o momento angular total é dado por $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ (1.22)

Como se trata de uma soma vetorial, temos que $|l-s| \leq j \leq l+s$ (1.23)

Exemplo: para $l=1, s=\frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

Notação: chamamos o módulo do momento angular l de *número quântico secundário* ou *azimutal* e denotamos:

$$\begin{array}{cccc} l=0 & 1 & 2 & 3 \\ \text{S} & \text{P} & \text{D} & \text{F} \end{array}$$

Definimos também a *notação espectroscópica* para os possíveis *multipletos* como:

$$^{2S+1}L_J$$

onde L é o valor associado ao número quântico secundário, J são os possíveis valores para o momento angular total e S é o momento de spin total. O nome do multiplete é dado pela grandeza $(2S+1)$ que é a *multiplicidade de spin*: se ela valer 1, temos um *singleto*, se o valor for 2, temos um *dublete*, para 3 é um *triplete* etc.

Exemplo: para uma partícula ($s = \frac{1}{2}$) no estado caracterizado pelos números quântico $n=2, l=1$ temos que os possíveis multipletos são:

$${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$$

que são *dubletos*.

1.5 Perturbação de 1ª ordem

Como vimos o átomo de hidrogênio possui degenerescência, ou seja, mais de uma função de onda com o mesmo nível de energia. Entretanto a equação (1.7) não considera o spin. De fato, o número quântico de spin é “posto a mão” na formulação da mecânica quântica proposta por Schrödinger. Entretanto, se no operador Hamiltoniano substituirmos o operador momento linear clássico pelo operador *momento linear relativístico*, o spin surge como uma consequência natural. Essa substituição foi feita originalmente por Dirac, e a equação resultante leva seu nome. Entretanto, a equação de Dirac está além do escopo deste curso.

O que nos interessa aqui é que uma vez que existe o spin, sua interação com o momento angular (interação *spin-órbita*) faz surgir um desdobramento nos níveis, que deixam de ser degenerados. A isso chamamos *estrutura fina*. A variação de energia ΔE entre os dois novos níveis separados é proporcional a $\langle \vec{l} \cdot \vec{s} \rangle$. Vamos calcular quanto vale esse termo.

$$j^2 = (\vec{l} + \vec{s}) \cdot (\vec{l} + \vec{s}) = l^2 + 2\vec{l} \cdot \vec{s} + s^2 \quad (1.25)$$

$$\Rightarrow \langle \vec{l} + \vec{s} \rangle = \frac{1}{2} [\langle j^2 \rangle - \langle l^2 \rangle - \langle s^2 \rangle] = \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (1.26)$$

Exemplo: Para um átomo de 1 elétron ($s = 1/2$) com $l = 1$, usando a equação (1.26), a separação entre os níveis será proporcional a:

$$j = \frac{3}{2} \Rightarrow \Delta E \propto (+1), \quad j = \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta E \propto (-2)$$

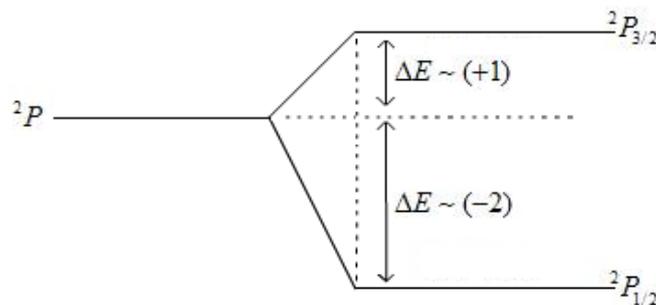


Figura 2.1: A separação de níveis degenerados devido a interação spin-órbita.

Note que apesar da assimetria do deslocamento dos níveis, há uma conservação: o número de projeções de j vezes a distância do novo estado ao estado degenerado.

$$j = \frac{3}{2} \Rightarrow m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \Rightarrow 4 \text{ projeções} \Rightarrow 4 \times 1 = 4$$

$$j = \frac{1}{2} \Rightarrow m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \Rightarrow 2 \text{ projeções} \Rightarrow 2 \times 2 = 4$$

Capítulo 2: O Átomo de Hélio

No capítulo anterior vimos que o átomo de hidrogênio pode ser resolvido analiticamente. Vimos também alguns fenômenos espectroscópicos que podem ser explicados pela Mecânica Quântica. Agora, estudaremos o segundo átomo mais simples, o Hélio. Apesar dessa simplicidade, por se tratar de um problema de 3 corpos (um núcleo e dois elétrons), veremos que o átomo de Hélio não possui solução analítica! Para estudar esse sistema, teremos então que usar métodos mais sofisticados como Teoria de Perturbação e o Método Variacional. Esses dois métodos são a base para o estudo de sistemas atômicos e moleculares mais complexos.

2.1 A resolução

Para resolver o átomo de Hélio, podemos aplicar a equação de Schrödinger da mesma maneira que fizemos para o átomo de Hidrogênio, levando apenas em conta que agora temos 2 elétrons orbitando o núcleo. O hamiltoniano poderá ser escrito como a soma dos hamiltonianos dos elétrons 1 e 2, mais um termo devido a interação entre os dois elétrons.

$$H = h(1) + h(2) + V \quad (2.1)$$

onde

$$h(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (2.2)$$

$$h(2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (2.3)$$

$$V = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.4)$$

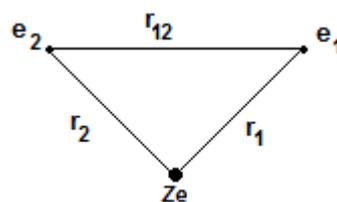


Figura 2.1: Representação esquemática para o átomo de hélio.

sendo $Z = 2$.

Note que devido à (2.4), a equação de Schrödinger não é separável, de forma que é impossível de se obter uma solução analítica.

O que fazer então?

Vamos analisar 3 tentativas distintas e ver que resultados podemos obter.

Tentativa 1: O Desespero

Suponha que você precisa resolver o átomo de Hélio, mas não conhece nada melhor do que utilizar a equação de Schrödinger da maneira que fizemos até agora. O nosso problema para obter uma solução é a existência do termo (2.4), relativo à interação elétron-elétron. Como um ato de desespero, vamos desprezar esse termo! Dessa maneira a solução é simples: a equação de Schrödinger se torna separável de forma que a solução é o produto de duas funções de onda, uma para cada elétron.

$$\Psi(1,2) = \Psi_{n_1 l_1 m_1} \cdot \Psi_{n_2 l_2 m_2} \quad (2.5)$$

onde $\Psi_{n_1 l_1 m_1}$ e $\Psi_{n_2 l_2 m_2}$ são dadas por (1.7). Como a solução é do tipo produto, os autovalores serão a soma dos autovalores das funções originais de forma que:

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.6)$$

Agora, precisamos checar a validade de nossa aproximação. Se o resultado que obtivermos for muito próximo do que é medido experimentalmente, então vale a pena desprezar (2.4) pela facilidade que isso proporciona em obter um resultado muito bom.

Vamos considerar o estado fundamental ($n_1 = n_2 = 1$). Sabendo que $\frac{e^4 m}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$, de (2.6) temos que $E_{11} = -108,8 \text{ eV}$.

O resultado experimental para o estado fundamental do Hélio é -79 eV!!! Ou seja, a interação elétron-elétron é muito importante e não pode ser desprezada.

Tentativa 2: Teoria de perturbação em 1ª ordem

Se a solução para o Hélio é simples se não considerarmos o (2.4), então podemos fazer o seguinte: reescrevemos (2.1) como

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.7)$$

onde $H_0 = h(1) + h(2)$ é o hamiltoniano não perturbado e $\lambda V = \frac{e^2}{r_{12}}$ é a perturbação, sendo que a equação

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2.8)$$

que é a equação não perturbada, tem solução analítica dada por (2.5). Para calcular a equação de Schrödinger independente do tempo com a perturbação, ou seja,

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

vamos assumir que a função de onda (e consequentemente seus autovalores) tem uma expansão do tipo:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_0 + \lambda\Psi^{(1)} + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E^{(1)} + \dots\end{aligned}\quad (2.10)$$

Os termos $\lambda\Psi^{(1)}$ e $\lambda E^{(1)}$ são ditos *correções de 1ª ordem*. Substituindo (2.10) em (2.9) temos

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi_0 + \lambda\Psi^{(1)}) = (E_0 + \lambda E^{(1)})(\Psi_0 + \lambda\Psi^{(1)}) \quad (2.11)$$

Desenvolvendo, aplicando a identidade polinomial em λ e desprezando os termos de segunda ordem (que são proporcionais a λ^2), vem que

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.12)$$

$$H_0\Psi^{(1)} + V\Psi_0 = E_0\Psi^{(1)} + E^{(1)}\Psi_0 \quad (2.13)$$

Como já vimos, (2.12) é a equação não perturbada cuja solução é (2.5). Agora, multiplicando (2.13) por Ψ_0 à esquerda e integrando

$$\langle\Psi_0|H_0|\Psi^{(1)}\rangle + \langle\Psi_0|V|\Psi_0\rangle = E_0\langle\Psi_0|\Psi^{(1)}\rangle + E^{(1)}\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle \quad (2.14)$$

devido a ortonormalidade das funções de onda $\langle\Psi_0|H_0|\Psi^{(1)}\rangle = 0$, $\langle\Psi_0|\Psi^{(1)}\rangle = 0$, e $\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle = 1$, o que resulta em

$$E^{(1)} = \langle\Psi_0|V|\Psi_0\rangle \quad (2.15)$$

De (2.5) vem que para o átomo de Hélio no estado fundamental

$$\Psi_0 = \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2) \quad (2.16)$$

sendo $\Psi_{1s}(1)$ e $\Psi_{1s}(2)$ dadas por (1.7). Como as expressões são muito grandes, convém utilizar aqui as *unidades atômicas* para simplificar a notação.

Definição: Unidades Atômicas

Definimos o sistema de unidades atômicas (a.u.) como sendo o sistema onde vale a seguinte relação:

$$e = \hbar = a_0 = 1$$

Neste sistema, a unidade de energia é o *hartree*, homenagem ao físico e matemático inglês *Douglas Rayner Hartree* (que, como veremos na Unidade 3, é criador de um dos métodos para resolver sistemas moleculares), sendo que

$$\mathbf{1\ hartree = 27,21\ eV.}$$

Usando este sistema de unidades, podemos escrever:

$$\Psi_{1s} = 2e^{-Zr} Y_{00} Z^{3/2} \Rightarrow \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr} Z^{3/2} \quad (2.17)$$

Substituindo em (2.16) e em (2.15) temos

$$\Psi_0 = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Zr_1} e^{-Zr_2} \Rightarrow E^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \int \frac{1}{r_{12}} e^{-2Zr_1} e^{-2Zr_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.18)$$

Mudança de variável:

$$\left. \begin{aligned} 2Zr_1 &\rightarrow r'_1, & d\vec{r}_1 &\rightarrow \frac{1}{8Z^3} d\vec{r}'_1 \\ 2Zr_2 &\rightarrow r'_2, & d\vec{r}_2 &\rightarrow \frac{1}{8Z^3} d\vec{r}'_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{1}{r_{12}} \rightarrow \frac{2Z}{r'_{12}} \quad (2.19)$$

$$\Rightarrow E^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \frac{1}{8Z^3} \frac{1}{8Z^3} 2Z \int \underbrace{e^{-r'_1} \frac{1}{r'_{12}} e^{-r'_2}}_{20\pi^2} d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \Rightarrow E^{(1)} = \frac{5}{8} Z \quad (2.20)$$

Usando $Z = 2$: $E^{(1)} = 1,25 \text{ hartree} = 34,01 \text{ eV}$. Logo, $E = E_0 + E^{(1)} = -74,8 \text{ eV}$, lembrando que $E_{\text{exp}} = -79 \text{ eV}$. Se usássemos mais ordens, obteríamos um resultado mais próximo, embora isso aumentar muito a quantidade de cálculos.

Tentativa 3: Método Variacional

Considere novamente a equação de Schrödinger independente do tempo, a qual não sabemos resolver para o átomo de Hélio. Suponha agora uma função arbitrária Φ de *quadrado integrável* que possa ser expandida num *conjunto completo ortonormal*, ou seja

$$\Phi = \sum_n C_n \Psi_n \quad (2.21)$$

Assim, nós podemos escrever

$$H\Phi = \xi\Phi \Rightarrow H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad \forall n \quad (2.22)$$

O que nos interessa saber é: quanto vale $\xi(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$?

Um resultado importante quanto a isso é o seguinte teorema.

Teorema: para uma função Φ nas condições descritas acima, vale que

$$\xi(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_0$$

onde E_0 é a energia exata do estado fundamental.

Demonstração: de (2.21) podemos escrever que

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m \underbrace{\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle}_{\delta_{nm}} = \sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (2.23)$$

Então

$$\xi(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{n,m} C_n^* C_m \underbrace{\langle \Psi_n | H | \Psi_m \rangle}_{E_m \delta_{nm}} = \sum_{n,m} C_n^* C_m E_m \delta_{nm} = \sum_n |C_n|^2 E_n \quad (2.24)$$

Mas $\{E_n\} = E_0, E_1, E_2, \dots$

$$\Rightarrow \xi(\Phi) \geq E_0 \sum_n |C_n|^2 = E_0 \quad \therefore \boxed{\xi(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_0} \quad (2.25)$$

Agora vamos tentar uma solução variacional para o Hélio. A idéia é bem simples. Note que a repulsão elétron-elétron faz com que cada elétron sinta a atração coulombiana gerada pelo próton menos intensamente, daí a energia para excitá-los ser menor (79 eV e não 108,8 eV). Dessa maneira, podemos dizer que cada elétron cria uma *blindagem* em torno do núcleo, fazendo com que o outro elétron sinta apenas um *campo efetivo* = eZ_{efetivo} , ou seja, um número atômico menor que o real. A questão passa ser então: quanto vale Z_{efetivo} ? Para responder a essa questão, considere a seguinte função Φ , adaptada de (2.18)

$$\Phi = \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \quad (2.26)$$

onde vamos fazer $\alpha \rightarrow Z_{\text{efetivo}}$ (α é dito *parâmetro variacional*), minimizando a função $\xi(\Phi)$, uma vez que o teorema acima garante que ela sempre será maior ou igual a energia exata E_0 .

$$\xi(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2.27)$$

$$H = h_1 + h_2 + V \quad \text{com} \quad h_n = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \frac{2}{r_n} \quad (2.28)$$

Como

$$\nabla_n^2 \Phi = \left[\frac{\partial^2}{\partial r_n^2} + \frac{2}{r_n} \frac{\partial}{\partial r_n} \right] \Phi \Rightarrow \nabla_n^2 \Phi = \left[\alpha^2 - \frac{2}{r_n} \alpha \right] \Phi \quad (2.29)$$

então

$$\xi(\Phi) = -\frac{1}{2} \alpha^2 + \frac{1}{2} 2\alpha \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle - \frac{1}{2} \alpha^2 + \frac{1}{2} 2\alpha \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle - 2 \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle - 2 \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle + \underbrace{\langle \Phi | V | \Phi \rangle}_{\text{já calculamos} = \frac{5\alpha}{8}}$$

mas os elétrons são *partículas indistinguíveis*, assim

$$\langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \frac{1}{r_2} | \Phi \rangle \quad (2.30)$$

o que reduz a expressão acima à

$$\xi(\Phi) = -\alpha^2 + 2\alpha \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle - 4 \langle \Phi | \frac{1}{r_1} | \Phi \rangle + \frac{5\alpha}{8} \quad (2.31)$$

Note que a função Φ , assim como a função original Ψ_0 , pode ser escrito como o produto de duas funções, uma para cada partícula

$$\Phi = \phi(1)\phi(2) \text{ com } \phi(n) = \Phi = 2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r_n} Y_{00} \quad (2.32)$$

já que $\frac{1}{r_1}$ é operador de apenas uma partícula, ele atua somente na partícula 1, de forma que podemos reescrever (2.31) como

$$\xi(\Phi) = -\alpha^2 + 2\alpha \langle \phi(1) | \frac{1}{r_1} | \phi(1) \rangle - 4 \langle \phi(1) | \frac{1}{r_1} | \phi(1) \rangle + \frac{5\alpha}{8} \quad (2.33)$$

Resta apenas calcular $\langle \phi(1) | \frac{1}{r_1} | \phi(1) \rangle$.

$$\langle \phi(1) | \frac{1}{r_1} | \phi(1) \rangle = 4\alpha^3 \int e^{-2\alpha r_1} \frac{1}{r_1} r_1^2 dr_1 \underbrace{\int Y_{00}^2 d\Omega}_{=1 \text{ (os h. esf. são normalizados)}} = 4\alpha^3 \underbrace{\int e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1}_{\frac{1}{(2\alpha)^2}} = \alpha \quad (2.34)$$

Substituindo esse resultado em (2.33), temos

$$\xi(\Phi) = -\alpha^2 + 2\alpha^2 - 4\alpha + \frac{5\alpha}{8} = \alpha^2 - \frac{27}{8}\alpha \quad (2.35)$$

Minimizando

$$\frac{d\xi}{d\alpha} = 0 \Rightarrow 2\alpha - \frac{27}{8} = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{27}{16} \quad (2.36)$$

Note que $\alpha = 2$ seria o Hélio hidrogenico. Assim, podemos concluir que

$$\alpha = Z - \frac{5}{16} = Z - \sigma \quad (2.37)$$

onde σ é a *blindagem* e para o Hélio vale 5/16.

Finalmente, substituindo o valor obtido em (2.36) na equação (2.35) chegamos à $\xi = -2,85 \text{ hartrees} = -77,5 \text{ eV}$ (apenas 1,5eV de diferença para o resultado experimen-

tal!!). De fato, se usássemos mais parâmetros variacionais nosso resultado se aproximaria cada vez mais do valor real.

2.2 A forma da função de onda

Até agora temos usado a seguinte forma para as funções de onda

$$\Psi(1,2) = \Psi(1).\Psi(2) \quad (2.38)$$

Como as partículas são indistinguíveis, deve valer

$$\Psi(1,2) = \pm\Psi(2,1) \quad (2.39)$$

onde o sinal *positivo* é para *bósons* (partículas com spin *inteiro*) e o sinal *negativo* é para *férmios* (partículas com spin *semi-inteiro*). Ou seja, para elétrons, a função de onda deve ser *antissimétrica* em relação à troca das partículas. Entretanto usamos funções que são *simétricas* em relação à troca!

Uma maneira de resolver isso é utilizar

$$\Psi(1,2) = \Psi(1).\Psi(2) - \Psi(2).\Psi(1) \quad (2.40)$$

ou ainda

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.41)$$

que é conhecido como *Determinante de Slater* (o fator $1/\sqrt{2}$ é apenas para normalizar).

Como conciliar isso com o que calculamos na seção anterior?

Note que até agora, nossas funções de onda não levam em conta o spin. Então, considere novamente o estado fundamental do Hélio. Podemos escrever

$$\uparrow\downarrow \begin{cases} \Psi_1 = \varphi_1\alpha \\ \Psi_2 = \varphi_1\beta \end{cases} \text{ tal que } \begin{cases} s_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \\ s_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \end{cases}, \text{ ou seja } \begin{cases} \alpha = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \beta = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad (2.42)$$

$$\Rightarrow \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\varphi_1(1)\varphi_1(2)}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} \quad (2.43)$$

$$\Rightarrow \Psi(1,2) = \underbrace{\frac{\varphi_1(1)\varphi_1(2)}{\sqrt{2}}}_{\text{parte espacial simétrica}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}_{\text{parte de spin antissimétrica}} \quad (2.44)$$

Obviamente $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | H | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle$.

Perceba que o Princípio de Pauli é satisfeito pois:

- Se $\Psi_1 = \Psi_2$, então duas linhas do determinante são iguais e, portanto, ele é nulo;
- Se trocamos 1 por 2 , então duas colunas trocam de lugar e, portanto, o determinante troca de sinal.

Para o caso geral de n partículas, o Determinante de Slater é escrito da seguinte forma

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.45)$$

Considere agora o *estado excitado*:

$$\begin{matrix} \uparrow \\ \uparrow \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} \Psi_2 = \varphi_2 \alpha \\ \Psi_1 = \varphi_1 \alpha \end{matrix} \Rightarrow \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (2.46)$$

$$\Rightarrow \Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}}_{\text{parte espacial antissimétrica}} \underbrace{[\alpha(1)\alpha(2)]}_{\text{parte de spin simétrica}} \quad (2.47)$$

A simetria de cada parte foi trocada!!!

O que está ocorrendo é o seguinte:

$$\begin{matrix} s_1 = 1/2 \\ s_2 = 1/2 \end{matrix} \Rightarrow S = 0, 1 \rightarrow \begin{cases} S = 0 \Rightarrow M = 0 & (\text{singleto}) \quad 2S + 1 = 1 \\ S = 1 \Rightarrow M = 1, 0, -1 & (\text{triplete}) \quad 2S + 1 = 3 \end{cases}$$

Assim:

$$\begin{aligned} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] & \quad \text{corresponde à } S = 0, M = 0 \\ [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\alpha(1)\alpha(2)] & \quad \text{corresponde à } S = 1, M = 1 \\ [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] & \quad \text{corresponde à } S = 1, M = 0 \\ [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)][\beta(1)\beta(2)] & \quad \text{corresponde à } S = 1, M = -1 \end{aligned}$$

A verificação para essa correspondência entre funções de onda e autoestados será feita posteriormente.

Chegamos por fim a seguinte conclusão:

Spin	Parte Espacial X Parte de Spin
S = 0	Simétrica X Antissimétrica
S = 1	Antissimétrica X Simétrica

2.3 Momento Angular

Já sabemos que:

$$L^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \text{ e } L_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle \quad (2.48)$$

Sendo que valem as seguintes comutações

$$[L^2, L_z] = [L^2, L_x] = [L^2, L_y] = 0 \quad (2.49)$$

e as seguintes relações

$$\vec{L} \times \vec{L} = i\hbar \vec{L} \Rightarrow [L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad (2.50)$$

É conveniente definir os seguintes operadores:

$$L_+ = L_x + iL_y \quad (2.51)$$

$$L_- = L_x - iL_y \quad (2.52)$$

Note que:

$$L_+^\dagger = L_- \text{ e } L_-^\dagger = L_+ \quad (2.53)$$

Agora

$$L_+ L_- = (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 + L_y^2 + i \underbrace{(L_y L_x - L_x L_y)}_{-i\hbar L_z} = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z \quad (2.54)$$

$$L_+ L_- = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z \quad (2.55)$$

Analogamente

$$L_- L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z \quad (2.56)$$

Decorre então que

$$[L_+, L_-] = 2\hbar L_z \text{ e } [L_+, L_z] = -\hbar L_+ \quad (2.57)$$

Vamos usar as relações (2.57) para mostrar os valores de L_+ e L_- quando aplicados às autofunções de L_z . Considere então Φ_m (ou $|lm\rangle$ ou $|m\rangle$) uma destas autofunções. Então

$$L_z L_+ \Phi_m = (L_+ L_z + \hbar L_+) \Phi_m = (\hbar L_+ m + \hbar L_+) \Phi_m = \hbar(m+1) L_+ \Phi_m \quad (2.58)$$

$$\Rightarrow \boxed{L_+ \Phi_m = C_+ \Phi_{m+1}} \quad (2.59)$$

e, analogamente,

$$\boxed{L_- \Phi_m = C_- \Phi_{m-1}} \quad (2.60)$$

sendo C_+ e C_- constantes que determinaremos posteriormente.

Como vemos, L_+ e L_- , quando aplicados a um auto-estado, têm as propriedades, respectivamente, de elevá-lo e rebaixá-lo, por isso às vezes eles são denominados operados de “*levantamento*” e “*abaixamento*” ou “*operadores degrau*”.

Note que, se isso for verdade então

$$\begin{aligned} L_+ |lm\rangle &= 0, \text{ para } m = l; \\ L_- |lm\rangle &= 0, \text{ para } m = -l \end{aligned}$$

pois, não podemos elevar o estado mais alto, nem rebaixar o estado mais baixo. Veremos que essa propriedade está embutida nos coeficientes C_+ e C_- .

Todas essas relações são análogas para o momento angular de spin. Mostraremos posteriormente que para o caso de spin $s = 1/2$:

$$\begin{aligned} s_+ \alpha &= 0 & s_+ \beta &= \alpha \\ s_- \alpha &= \beta & s_- \beta &= 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

2.4 Determinação dos coeficientes C_+ e C_- .

Vamos determinar agora o valor de C_+ e C_- . Considere

$$L_+ |lm\rangle = C_+ (l, m) |l, m+1\rangle \quad (2.62)$$

multiplicando por $\langle lm+1|$ temos

$$\langle l, m+1 | L_+ | lm \rangle = \langle lm | L_+^\dagger L_+ | lm \rangle = |C_+ (l, m)|^2 \underbrace{\langle l, m+1 | l, m+1 \rangle}_{=1 \text{ (normalização)}} \quad (2.63)$$

mas $L_+^\dagger = L_-$; usando (2.56) temos

$$\langle lm | L_- L_+ | lm \rangle = |C_+ (l, m)|^2 \Rightarrow \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m = |C_+ (l, m)|^2 \quad (2.64)$$

$$\Rightarrow \hbar^2 [l(l+1) - m(m+1)] = |C_+ (l, m)|^2 \quad (2.65)$$

$$\therefore C_+ (l, m) = \hbar [l(l+1) - m(m+1)]^{1/2} \quad (2.66)$$

Note que se $m = l \Rightarrow C_+ = 0$.

Analogamente

$$C_-(l, m) = \hbar [l(l+1) - m(m-1)]^{1/2} \quad (2.67)$$

se $m = -l \Rightarrow C_- = 0$.

Conclusão:

$$C_{\pm}(l, m) = \hbar [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} \quad (2.68)$$

Agora que conhecemos os operadores degrau e seus respectivos coeficientes, podemos verificar a correspondência entre as funções de onda e os autoestados mencionada na seção 2.3.

Verificação: se $\alpha(1)\alpha(2)$ corresponde realmente ao estado $S = 1, M=1$, deve valer

$$a) S^2(\alpha(1)\alpha(2)) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2);$$

$$b) S_z(\alpha(1)\alpha(2)) = \hbar\alpha(1)\alpha(2).$$

O (b) é trivial:

$$S_z(\alpha(1)\alpha(2)) = (s_z(1) + s_z(2))\alpha(1)\alpha(2) = \frac{1}{2}\hbar\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\hbar\alpha(1)\alpha(2) = \hbar\alpha(1)\alpha(2)$$

O (a) é mais elaborado. Usando a relação (2.56) podemos escrever:

$$S^2 = S_z^2 + \hbar S_z + S_- S_+ \quad (2.69)$$

Mas

$$S_z^2\alpha(1)\alpha(2) = \hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \text{ e } \hbar S_z\alpha(1)\alpha(2) = \hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \quad (2.70)$$

Resta fazer $S_- S_+$

$$S_+\alpha(1)\alpha(2) = [s_+(1) + s_+(2)]\alpha(1)\alpha(2) = 0 \Rightarrow S_- S_+\alpha(1)\alpha(2) = 0 \quad (2.71)$$

Então

$$S^2(\alpha(1)\alpha(2)) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \quad (2.72)$$

Os demais casos são análogos e ficam a cargo do leitor.

2.5 Autofunções de Spin

Vejamos agora meios para obter as autofunções de spin. Para iniciarmos, vejamos um sistema de duas partículas como o Hélio. Para esse caso, temos mais uma utilidade dos operadores de grau; vamos aplicar o operador S_- em $\alpha(1)\alpha(2)$.

$$S_-[\alpha(1)\alpha(2)] = (s_-(1) + s_-(2))[\alpha(1)\alpha(2)] = \hbar[\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\beta(2)] \quad (2.73)$$

ou seja, como esperado, o operador S_- abaixou $M = 1$ para $M = 0$. Se o aplicarmos no resultado, encontramos

$$\begin{aligned} S_-[\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\beta(2)] &= (s_-(1) + s_-(2))[\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\beta(2)] = \\ &= \hbar\beta(1)\beta(2) + \hbar\beta(1)\beta(2) = 2\hbar\beta(1)\beta(2) \end{aligned} \quad (2.74)$$

que é a expressão para $M = -1$.

Dessa maneira concluímos que se temos $|SM_{máx}\rangle$, todos os outros estados podem ser obtidos aplicando o operador S_- . Assim dizemos que $|SM_{máx}\rangle$ é o *caso principal*.

Isto permite definir a seguinte notação:

Notação:

$$|11\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$|1-1\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \beta(1)\beta(2)$$

O caso de duas partículas é simples pois é trivial obter o momento de spin total S . Vamos trabalhar agora o caso de 3 partículas e tentar um procedimento mais sistemático para obter S :

A) Soma sobre soma:

$$\underbrace{\underbrace{s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}, s_3 = \frac{1}{2}}_{S=1,0}}_{S=\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}} \quad (2.75)$$

mas

$$\begin{aligned} S = \frac{1}{2} &\Rightarrow 2S + 1 = 4 \text{ (quarteto)} \\ S = \frac{1}{2} &\Rightarrow 2S + 1 = 2 \text{ (dubleto)} \end{aligned} \quad (2.76)$$

então 3 spins $\frac{1}{2}$ implicam em 2 *dubletos* e 1 *quarteto*.

B) Soma Total:

$$M = \begin{array}{cccccccc} \uparrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow \end{array}$$

$$M = \underbrace{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}}_{s=\frac{3}{2}}; \underbrace{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}_{s=\frac{1}{2}}; \underbrace{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}_{s=\frac{1}{2}}$$

Agora precisamos saber como é a autofunção $\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle$.

$$\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.77)$$

Para obtermos $\left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ basta fazer

$$S_- \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle = C_- \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [s_-(1) + s_-(2) + s_-(3)] \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) = \\ = 2\hbar(\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)) \end{aligned} \quad (2.79)$$

$$\therefore \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \quad (2.80)$$

Note que (2.80) é de fato autofunção de S^2 e S_z :

$$S_z \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = [s_z(1) + s_z(2) + s_z(3)] \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) =$$

$$= \hbar \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \\ + \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \\ + \frac{1}{2}\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \frac{1}{2}\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \end{array} \right. \quad (2.81)$$

$$= \frac{\hbar}{2} [\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)] = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.82)$$

Para obtermos as autofunções associadas aos estados $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$ basta recorrermos à *ortogonalidade*.

Há, entretanto, uma maneira alternativa mais prática de obtermos as autofunções do caso principal, o *Diagrama de Bifurcação*.

2.6 Diagrama de Bifurcação

O diagrama de bifurcação consiste em um gráfico onde no eixo das abscissas colocamos a *quantidade de partículas* e no eixo das ordenadas os *possíveis valores de spin*, conforme mostrado na figura abaixo.

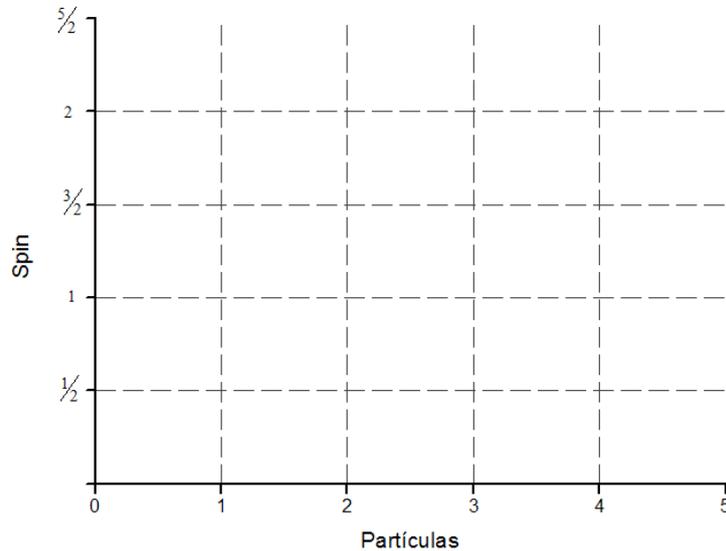


Figura 2.2: O Diagrama de Bifurcação.

Agora, para obtermos as autofunções do caso principal, devemos ligar os pontos no diagrama indo da origem até a linha definida pelo número de partículas que temos seguindo as seguintes regras:

- No diagrama só podemos ligar pontos na diagonal (principal e secundária);
- Cada diagonal secundária representa uma função *alfa* e cada diagonal principal representa uma função *beta* aplicadas na partícula onde está o ponto no diagrama;
- Quando tivermos uma diagonal secundária e uma principal juntas (e vice-versa) devemos antissimetrizar, ou seja, teremos $\alpha(x)\beta(y) - \alpha(y)\beta(x)$ ao invés de simplesmente $\alpha(x)\beta(y)$ ou $\alpha(y)\beta(x)$. Mas **ATENÇÃO:** se tivermos várias seqüências de diagonais principais e secundárias, não se deve antissimetrizar a mesma diagonal mais de uma vez. Por exemplo: se temos a seqüências de diagonais secundária-principal-secundária devemos escolher que par vamos antissimetrizar (se a primeira com a segunda ou a segunda com a terceira), ambos estão corretos. NUNCA antissimetrize a primeira com a segunda e em seguida a segunda com a terceira;
- Finalmente, a autofunção será o produto das funções geradas pelo caminho, desde a origem até a linha definida pela número de partículas que temos. Cada caminho gera uma autofunção diferente.

Vejamos alguns exemplos para entender melhor o diagrama:

Exemplo 1: uma partícula de spin $\frac{1}{2}$:

Esse caso é muito simples pois temos apenas uma diagonal secundária (figura 2.3). Assim a autofunção será simplesmente $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = \alpha(1)$.

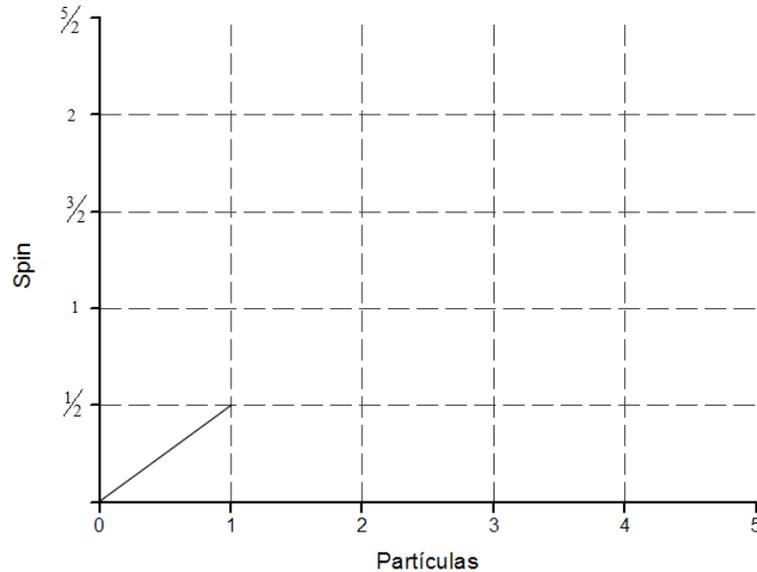


Figura 2.3: Diagrama de Bifurcação para o caso de uma partícula de spin $\frac{1}{2}$.

Exemplo 2: duas partículas de spin $\frac{1}{2}$:

Esse caso também é razoavelmente fácil. Temos dois caminhos possíveis, um formado por duas diagonais secundárias e outro formado pela seqüência secundária-principal (que, pelas regras que temos, deve ser antissimetrizada) como mostrado na figura 2.4.

Assim, temos as autofunções: $|11\rangle = \alpha(1)\alpha(2)$ e $|00\rangle = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$.

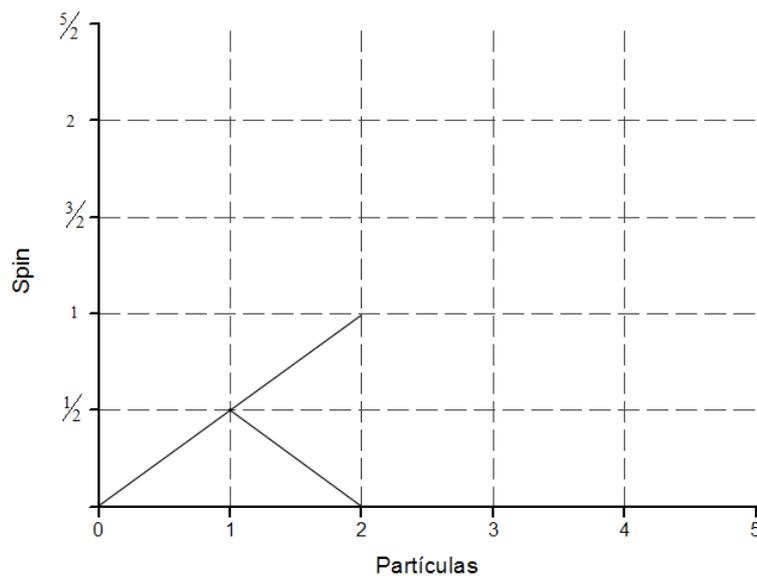


Figura 2.4: Diagrama de Bifurcação para o caso de duas partículas de spin $\frac{1}{2}$.

Exemplo 3: três partículas de spin $\frac{1}{2}$:

Agora temos 3 caminhos:

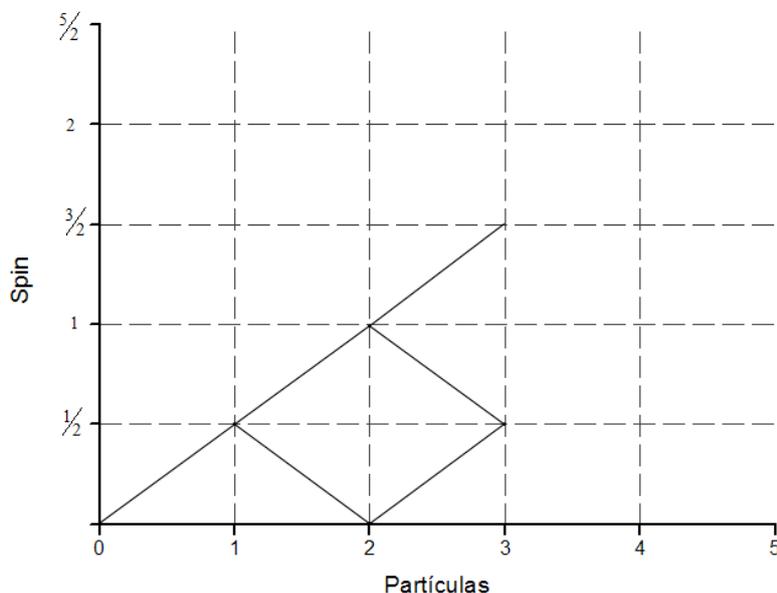


Figura 2.5: Diagrama de Bifurcação para o caso de três partículas de spin $\frac{1}{2}$.

- Secundária-secundária-secundária: $\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$;
- Secundária-secundária-principal:
 $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \alpha(1)[\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)]$;
- Secundária-principal-secundária:
 $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \alpha(1)[\alpha(3)\beta(2) - \alpha(2)\beta(3)]$ ou
 $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\alpha(3)$.

Note que essas são as mesmas funções obtidas pelos outros métodos.

Perceba também algo interessante: para $n = 1$ temos 1 *dublete* ($2s+1 = 2$); para $n = 2$ temos 1 *singlete* e 1 *triplete*; para $n = 3$ temos 1 *quarteto* e 2 *dubletos*. Assim temos a soma da *quantidade de repetições* vezes a *multiplicidade* igual à 2^n (1×2) para $n = 1$, 4 ($1 \times 1 + 1 \times 3$) para $n = 2$, 8 ($1 \times 4 + 2 \times 2$) para $n = 3$. Isso ocorre devido a um resultado geral que diz que o número total de estados é D^n , sendo D a dimensão do espaço, que corresponde ao número de funções da base (nesse caso são duas: α e β) e n o número de partículas.

2.7 Exercícios

1. O estado fundamental do átomo de Hélio pode ser representado aproximadamente pelo produto de funções hidrogênicas $\varphi_{1s}(1) \varphi_{1s}(2)$. Nesta aproximação, qual a energia necessária para ionizar um elétron? Considere agora que há uma blindagem $\sigma = 5/16$ e obtenha essa energia. Esse produto, como se pode ver não é antissimétrico com respeito à troca de coordenadas das partículas. Como você concilia com o princípio de Pauli?
2. O estado excitado do átomo de Hélio pode ser representado pela configuração eletrônica $(1s)^1(2s)^1$.
 - a) Quais são os possíveis estados de multiplete (L e S)?
 - b) Escreva o Determinante de Slater para o estado singleto.
 - c) Usando o item anterior, separe a parte espacial da parte de spin e obtenha explicitamente a parte espacial da função de onda.
3. Verifique que as funções de spin $[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ e $[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$ são autofunções de S^2 com autovalores 0 e 2, respectivamente (em unidades de $\hbar/2\pi$).
4. Considere três partículas de spin $1/2$.
 - a) Quais são os possíveis estados de spin total S?
 - b) Obtenha as autofunções para o caso principal ($M=M_{\max}$) de todos os possíveis estados de spin.
 - c) Há dois possíveis dubletos ($S=1/2$), escolha um deles e obtenha as autofunções $|S=1/2, M=1/2\rangle$ e $|S=1/2, M=-1/2\rangle$.
 - d) Verifique o autovalor de spin, para os estados obtidos no item "b" **aplicando explicitamente** o operador S^2 .
5. Utilize o diagrama de bifurcação e obtenha quais são os possíveis estados de spin (ou seja, S total) associados a 5 partículas de spin $1/2$.

Capítulo 3: Introdução à Espectroscopia

Até agora temos visto como resolver apenas dois átomos: o de Hidrogênio e o de Hélio (que são apenas os dois primeiros da tabela periódica!) e a essas alturas podemos imaginar quem, nesse ritmo, o curso não vai acabar nunca! Felizmente não é bem assim: de agora em diante os métodos que foram apresentados para o átomo de Hélio podem ser estendidos, generalizados e melhorados de forma a possibilitarem a resolução de um sistema com um número arbitrário de átomos. Esse será o foco das próximas unidades. O presente capítulo (o último dessa unidade) visa servir como uma transição, onde apresentamos alguns conceitos que serão úteis posteriormente.

3.1 Multipletos (Termos Atômicos)

Primeiramente vamos fazer algumas considerações sobre o momento angular de duas partículas. Nesse caso temos:

$$\begin{aligned} l_1, l_2 &\Rightarrow L: |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \\ s_1, s_2 &\Rightarrow S: |s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Exemplo: Para $l_1 = l_2 = 0$, temos $s_1 = s_2 = 1/2$, temos: $L = 0$, $S = 1, 0$. Os possíveis valores para o momento angular total serão:

$$\begin{aligned} L = 0, S = 0 &\Rightarrow J = 0 \rightarrow {}^1S_0 \text{ (singleto)} \\ L = 0, S = 1 &\Rightarrow J = 1 \rightarrow {}^3S_1 \text{ (tripletto)} \end{aligned}$$

Para somar L e S dessa maneira, estamos supondo que a *interação spin-órbita não é forte*, e essa maneira de somar juntamente com essa hipótese é conhecida como *regra LS* ou *regra de Russel-Saunders*.

Como vimos no capítulo 1, o primeiro multipletto é dito *singleto*, pois sua multiplicidade $(2S+1)$ é 1 e o segundo é dito *tripletto* pois sua multiplicidade é 3.

Vamos ver como podemos utilizar isto para compreender melhor os átomos. Considere um átomo na configuração $1s^2 2s^2 2p 3p$ (átomo de carbono num estado excitado, por exemplo). Observe que

$$\underbrace{1s^2 2s^2}_{S=L=0} 2p 3p \Rightarrow 2p 3p \Rightarrow \begin{cases} l_1 = 1, l_2 = 1 \Rightarrow L = 2, 1, 0 \\ s_1 = 1/2, s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 1, 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

Assim, usando a notação espectroscópica, temos que os possíveis multipletos são ${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$. Porém, eles estão incompletos, pois ainda precisamos

determinar os possíveis valores de J para cada multipletto. Então, por exemplo, se $L = 2$ e $S = 1$, temos

$$|2-1| \leq J \leq 2+1 \Rightarrow J = 3, 2, 1 \quad (3.3)$$

Desenvolvendo para todas as combinações possíveis e utilizando a notação espectroscópica temos todos os possíveis multipletos para esse átomo:

L	S	J	Multipletos
2	1	3,2,1	${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$
2	0	2	1D_2
1	1	2,1,0	${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$
1	0	1	1P_1
0	1	0	3S_1
0	0	1	1S_0

Tabela 3.1: Valores de L, S e J e correspondentes multipletos da configuração $2p3p$.

Vejamos outro caso. Vamos obter os possíveis multipletos para a configuração $3d4p$ (átomo de Titânio excitado):

$$3d4p \Rightarrow \begin{cases} l_1 = 2, l_2 = 1 \Rightarrow L = 3, 2, 1 \\ s_1 = 1/2, s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 1, 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

Combinando todos os L e S para obter os possíveis J e usando a notação espectroscópica temos:

L	S	J	Multipletos
3	1	4,3,2	${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$
3	0	3	1F_3
2	1	3,2,1	${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$
2	0	2	1D_2
1	1	2,1,0	${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$
1	0	1	1P_1

Tabela 3.2: Valores de L, S e J e correspondentes multipletos da configuração $3d4p$.

Até agora, calcular os multipletos foi uma tarefa simples. Mas isso porque nesses casos em que calculamos não tivemos restrições. Considere agora a determinação dos multipletos de uma configuração terminada em $2p^2$. O leitor poderia argumentar: *já fizemos esse cálculo, deve ser idêntico a $2p3p$* . Mas isso **não é verdade!** Devemos lembrar do *princípio de exclusão de Pauli* que diz “dois férmions não podem ocupar o

mesmo estado quântico ao mesmo tempo”, ou seja, não podem ter todos os números quânticos iguais. Assim:

$$\begin{aligned} \uparrow\downarrow \text{ — — } & \text{pode ocorrer} \\ \uparrow \uparrow \text{ — — } & \text{pode ocorrer} \\ \uparrow\uparrow \text{ — — } & \text{não pode ocorrer !!} \end{aligned}$$

Sabendo disso, vamos tentar encontrar todos os multipletos do átomo de carbono em seu estado fundamental ($1s^2 2s^2 2p^2$). Como já vimos antes, os termos $1s^2 2s^2$ correspondem a $L = S = 0$ e por isso só temos que nos preocupar com o último termo. Como temos 6 posições e 2 elétrons, teremos 15 arranjos possíveis

$$\left(C_{6,2} = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15 \right).$$

1	0	-1	M_L	M_S	
↑↓	—	—	2	0	}
↑	↓	—	1	0	
↑	—	↓	0	0	
—	↑	↓	-1	0	
—	—	↑↓	-2	0	
↑	↑	—	1	1	}
↑	—	↑	0	1	
—	↑	↑	-1	1	
↓	↑	—	1	0	
↓	—	↑	0	0	
—	↓	↑	-1	0	}
↓	↓	—	1	-1	
↓	—	↓	0	-1	
—	↓	↓	-1	-1	
—	↑↓	—	0	0	

Assim:

$$L = 2, S = 0 \Rightarrow J = 2 \rightarrow {}^1D_2$$

$$L = 1, S = 1 \Rightarrow J = 2, 1, 0 \rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$$

$$L = 0, S = 0 \Rightarrow J = 0 \rightarrow {}^1S_0$$

Porém, saber simplesmente todos os multipletos de uma dada configuração eletrônica não é útil se não soubermos a ordem energética. Para isso existem as regras de Hund.

3.2 Regras de Hund

As regras de Hund foram desenvolvidas pelo físico alemão *Friedrich Hund*, por volta de 1926, e servem para classificar os multipletos conforme sua energia.

Eis as regras:

As Regras de Hund:

- (a) Os termos são ordenados de acordo com seus valores de S ; o termo com *maior* S é o mais estável e a estabilidade diminui com o decréscimo de S . Então, o estado fundamental tem *máxima multiplicidade de spin*;
- (b) Para um dado valor de S , o estado com *maior* L é o mais estável;
- (c) Para dados S e L , o *menor valor de* J é o mais estável se *menos da metade* da camada estiver preenchida, caso contrário (*mais da metade* da camada está preenchida), o estado mais estável é aquele com *maior valor de* J .

Para exemplificar, vamos aplicar essas regras para as três configurações eletrônicas que já resolvemos.

Exemplos:

1) Primeiro vejamos $2p3p$. Pela regra (a) devemos escolher o termo com maior valor de S . Olhando para a tabela 3.1 vemos que o maior valor possível para S é 1, mas há 3 valores de L diferentes associados a ele ($L = 2, 1, 0$). Pela regra (b) temos que escolher o maior deles, ou seja $L = 2$. Agora como menos da metade da camada está preenchida, a regra (c) nos diz que devemos escolher o menor J . Portanto, o estado fundamental da configuração $2p3p$ é 3D_1 . Aplicando as regras de Hund recursivamente podemos ordenar os multipletos de acordo com sua energia:

$${}^3D_1 < {}^3D_2 < {}^3D_3 < {}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^3S_1 < {}^1D_2 < {}^1P_1 < {}^1S_0$$

Observe que os tripletos tem sempre energia menor que os singletos. Isto ocorre porque no estado tripleto todos os elétrons tem spin paralelo, o que, pelo princípio de exclusão de Pauli, faz eles se repelirem mutuamente, minimizando a energia. No singleto, os spins são antiparalelos, o que faz com que eles se aproximem, aumentando a energia.

2) Agora vamos analisar $3d4p$. Primeiro escolhemos o maior S ($=1$). Em seguida escolhemos o maior valor de L associados a ele ($L = 3$). Por fim, como menos da metade da camada está preenchida, escolhemos o menor J . Portanto, o estado fundamental da configuração $3d4p$ é 3F_2 . A ordem energética dos multipletos fica:

$${}^3F_2 < {}^3F_3 < {}^3F_4 < {}^3D_1 < {}^3D_2 < {}^3D_3 < {}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1F_3 < {}^1D_2 < {}^1P_1$$

3) Por fim, vejamos $2p^2$. Aplicando as regras de Hund vemos que o estado fundamental é 3P_0 e a ordem energética fica:

$${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$$

Abaixo temos uma determinação experimental dos multipletos (e suas respectivas energias) do átomo de carbono no estado fundamental.

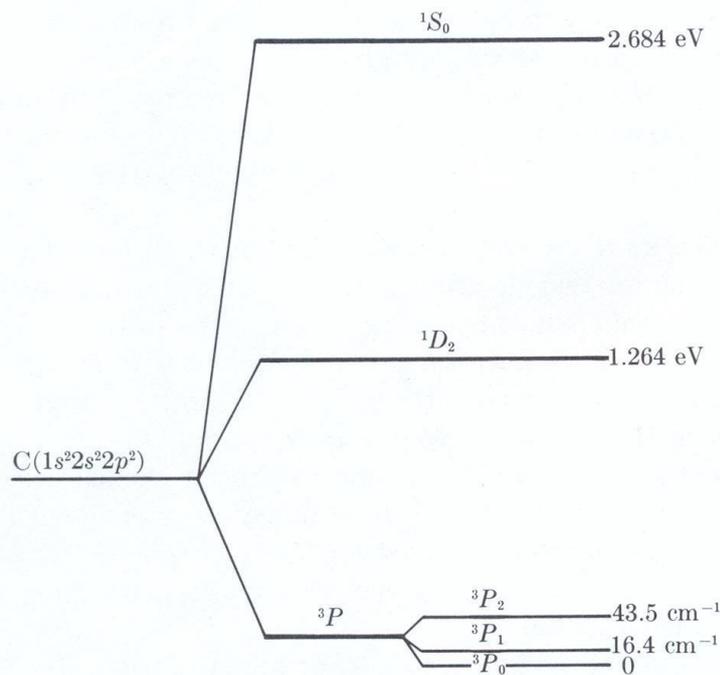


Figura 3.1: Multipletos do átomo de carbono no estado fundamental (adaptado de [1]).

3.3 Simetria buraco-partícula

Vamos começar com algo com o qual estamos ficando muito familiar: determinação de multipletos. Vamos determinar os multipletos do átomo de oxigênio no estado fundamental ($1s^2 2s^2 2p^4$). Novamente só precisamos nos preocupar com o último termo. Temos 4 elétrons em 6 posições possíveis, o que nos dá 15 possíveis multipletos $\left(C_{6,4} = \frac{6!}{4!(6-4)!} = 15 \right)$.

1	0	-1	M_L	M_S	
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	2	0	}
$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	1	0	
$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$	0	0	
\uparrow	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	-1	0	
—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	0	
$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	1	1	}
\uparrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	0	1	
\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	-1	1	
$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\uparrow	1	0	
\uparrow	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	0	0	
\downarrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	-1	0	
$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow	1	-1	
\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	0	-1	
\downarrow	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	-1	-1	
\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	0	0	}

$$L = 2, S = 0 \Rightarrow J = 2 \rightarrow {}^1D_2$$

$$L = 1, S = 1 \Rightarrow J = 2, 1, 0 \rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$$

$$L = 0, S = 0 \Rightarrow J = 0 \rightarrow {}^1S_0$$

Pelas regras de Hund, a ordem dos multipletos com relação à energia é

$${}^3P_2 < {}^3P_1 < {}^3P_0 < {}^1D_2 < {}^1S_0$$

Repare que temos os mesmos multipletos que no caso do carbono no estado fundamental ($1s^2 2s^2 2p^2$). Isso **NÃO** é uma coincidência: esse efeito é conhecido como *simetria buraco-partícula* e é muito útil pois nos poupa muito trabalho na determinação de multipletos. Ela ocorre quando a quantidade de elétrons e “buracos” (espaços vazios nos orbitais) é trocada de um átomo para outro. Quando isso ocorre, os multipletos são todos iguais e o estado fundamental só muda com respeito ao J , devido à regra de Hund (c).

3.4 Forma Direta

Muitas vezes estamos interessados apenas no multipletos que representa o estado fundamental de um determinado átomo. Será que mesmo assim, teremos que fazer todo o procedimento mostrado até agora, só para encontrar o de mais baixa energia? A resposta é não: a regra de Hund proporciona um método para determinação imediata do multipletos do estado fundamental de uma dada configuração, é a chamada *Forma Direta*.

Essa forma consiste no seguinte:

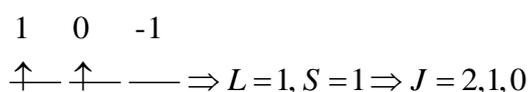
Forma Direta:

Observe qual a camada (ou quais as camadas) em que estão os elétrons que serão analisados para determinar os multipletos. Agora complete os orbitais com os elétrons existentes na camada(s) da esquerda para a direita, sempre com spin para cima (+1/2). Se sobrarem elétrons, comece a preencher novamente da esquerda para a direita, com spin para baixo (-1/2), lembrando que em cada orbital podem ser postos até 2 elétrons com spin antiparalelos. Dessa maneira, temos o maior S e o maior L , tudo o que nos resta fazer é calcular os possíveis valores de J e aplicar a regra de Hund (c).

Exemplos:

Vamos aplicar a forma direta para as configurações eletrônicas que já conhecemos a solução.

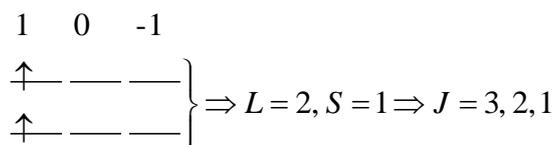
1) *Átomo de carbono no estado fundamental* ($1s^2 2s^2 2p^2$): como já vimos, para esse caso temos que analisar apenas o último termo. É um orbital p , logo há três orbitais, cada um podendo ser preenchido com até dois elétrons antiparalelos. Usando a forma direta, temos



Aplicando a regra de Hund (c), temos que o estado fundamental é 3P_0 .

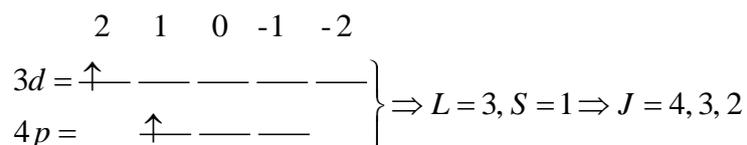
Usando a simetria buraco-partícula, vem imediatamente que o multipletos de mais baixa energia para o *oxigênio no estado fundamental* ($1s^2 2s^2 2p^4$) é 3P_2 .

2) *Átomo de carbono excitado* ($1s^2 2s^2 2p 3p$): Nesse caso, temos duas camadas a considerar, $2p$ e $3p$. Assim, devemos preenchê-las e somar os números quânticos.



E a regra de Hund (c) implica que o multipletos de mais baixa energia é 3D_1 .

Analogamente, para o *átomo de Titânio excitado* ($3d 4p$) temos:



De forma que 3F_2 é o multipletos de menor energia.

A tabela 3.3 (página seguinte) apresenta o estado fundamental para os átomos das 4 primeiras linhas da tabela periódica.

<i>Z</i>	<i>Elemento</i>	<i>Configuração</i>	<i>Est. Fundamental</i>
1	H	1s	$^2S_{1/2}$
2	He	1s ²	1S_0
3	Li	(He)2s	$^2S_{1/2}$
4	Be	(He)2s ²	1S_0
5	B	(He)2s ² 2p	$^2P_{1/2}$
6	C	(He)2s ² 2p ²	3P_0
7	N	(He)2s ² 2p ³	$^4S_{3/2}$
8	O	(He)2s ² 2p ⁴	3P_2
9	F	(He)2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$
10	Ne	(He)2s ² 2p ⁶	1S_0
11	Na	(Ne)3s	$^2S_{1/2}$
12	Mg	(Ne)3s ²	1S_0
13	Al	(Ne)3s ² 3p	$^2P_{1/2}$
14	Si	(Ne)3s ² 3p ²	3P_0
15	P	(Ne)3s ² 3p ³	$^4S_{3/2}$
16	S	(Ne)3s ² 3p ⁴	3P_2
17	Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	$^2P_{3/2}$
18	Ar	(Ne)3s ² 3p ⁶	1S_0
19	K	(Ar)4s	$^2S_{1/2}$
20	Ca	(Ar)4s ²	1S_0
21	Sc	(Ar)4s ² 3d	$^2D_{3/2}$
22	Ti	(Ar)4s ² 3d ²	3F_2
23	V	(Ar)4s ² 3d ³	$^4F_{3/2}$
24	Cr	(Ar)4s ² 3d ⁴	7S_3
25	Mn	(Ar)4s ² 3d ⁵	$^6S_{3/2}$
26	Fe	(Ar)4s ² 3d ⁶	5D_4
27	Co	(Ar)4s ² 3d ⁷	$^4F_{9/2}$
28	Ni	(Ar)4s ² 3d ⁸	3F_4
29	Cu	(Ar)4s ² 3d ⁹	$^2S_{1/2}$
30	Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	1S_0

Tabela 3.3: Multiplete do estado fundamental dos 30 primeiros átomos da tabela periódica (adaptado de [2]).

3.5 Origem do Exchange e Estabilidade do Estado Tripleto

Agora que estamos acostumados com multipletos, vamos voltar um pouco ao átomo de hélio para estudar seu estado excitado. O estado fundamental $1s^2$ dá apenas um *singlete* 1S_0 . Já o estado excitado $1s2s$ dá origem a um estado *singlete* e um estado *tripleto*.

$$\left. \begin{array}{l} 0 \\ 2s = \uparrow - = \varphi_2 \alpha \\ 1s = \uparrow - = \varphi_1 \alpha \end{array} \right\} \Rightarrow S = 1, 0; L = 0 \Rightarrow J = 1, 0$$

Como podemos ver, o estado excitado do Hélio resulta em um *singlete* 1S_0 e um *tripleto* 3S_1 . Vamos analisar a estabilidade relativa desses estados. Escrevendo o determinante de Slater para o tripleto, temos (vide seção 2.2):

$$\Psi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (3.5)$$

$$\Psi_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (3.6)$$

Já para o *singlete*:

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) \\ \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

desenvolvendo e reagrupando os termos, vem que

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (3.8)$$

Note que, em ambos os casos, a parte espacial fatora com a parte de spin, de modo que temos:

$$\Psi_S = \Phi_S [spin] \leftarrow \text{parte espacial simétrica e parte de spin antissimétrica}$$

$$\Psi_T = \Phi_T [spin] \leftarrow \text{parte espacial antissimétrica e parte de spin simétrica}$$

Também é óbvio que

$$S^2 \Psi_S = 0; S^2 \Psi_T = 2\hbar \Psi_T \quad (3.9)$$

ou seja, Ψ_S e Ψ_T são autofunções de spin de S^2 (e também de S_z , verifique!)

Agora, estamos interessados em obter

$$E_S = \langle \Psi_S | H | \Psi_S \rangle \text{ e } E_T = \langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle \quad (3.10)$$

e compará-las.

O Hamiltoniano H é dado por (2.1), ou seja:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (3.11)$$

Observe que: a) H é invariante pela troca $r_1 \leftrightarrow r_2$;

b) H não depende do spin (ou seja, é não-relativístico).

Assim vemos que, se inicialmente desprezarmos o termo de interação dos elétrons, temos

$$E = E_1 + E_2 = E_{1s} + E_{2s} \quad (3.12)$$

tanto para o singleto como para o tripleto:

$$E_{S(T)}^0 = E_{1s} + E_{2s} \quad (3.13)$$

Usando (b) vemos que

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (3.14)$$

de onde obtemos claramente (3.11), pois

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)]; \Phi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_S^0 &= \langle \Phi_S | h(1) + h(2) | \Phi_S \rangle = \frac{1}{2} \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1) | h(1) + h(2) | \varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle = \\ &= \frac{1}{2} [\langle \varphi_1(1) | h(1) | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_2(1) | h(1) | \varphi_2(1) \rangle + \langle \varphi_2(2) | h(2) | \varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_1(2) | h(2) | \varphi_1(2) \rangle] \end{aligned}$$

pois

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle &= \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1 \\ \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

e, tendo em vista a propriedade (a) do Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1(1) | h(1) | \varphi_1(1) \rangle &= \langle \varphi_1(2) | h(2) | \varphi_1(2) \rangle = E_{1s} \\ \langle \varphi_2(1) | h(1) | \varphi_2(1) \rangle &= \langle \varphi_2(2) | h(2) | \varphi_2(2) \rangle = E_{2s} \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\therefore E_S^0 = E_{1s} + E_{2s} \quad (3.18)$$

Analogamente, obtemos:

$$E_T^0 = E_{1S} + E_{2S} \quad (3.19)$$

Falta agora obter

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \underbrace{E_{1S} + E_{2S}}_{E^0} + \underbrace{\langle \Phi | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi \rangle}_{E^1} \quad (3.20)$$

Para o singlete

$$\begin{aligned} E_S^1 &= \langle \Phi_S | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_S \rangle = \frac{e^2}{2} \langle [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] | \frac{1}{r_{12}} | [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \rangle = \\ &= \frac{e^2}{2} \left[\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \langle \varphi_1(2)\varphi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_1(2)\varphi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Como o 1^o e o 4^o termos só diferem pela troca de coordenadas 1 e 2 e o operador $\frac{1}{r_{12}}$ é invariante, esses 2 termos são iguais. O mesmo vale para o 2^o e o 3^o termos. Daí

$$E_S^1 = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle \quad (3.22)$$

O primeiro termo nos dá:

$$J = \int \underbrace{\varphi_1^*(1)\varphi_1(1)}_{e^{|\varphi_1(1)|^2}} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{e\varphi_2^*(2)\varphi_2(2)}_{e^{|\varphi_2(2)|^2}} dV_1 dV_2 \quad (3.23)$$

que chamamos de J e está relacionado a interação coulombiana.

O segundo termo não permite essa interpretação, pois as coordenadas estão trocadas:

$$K = \int \varphi_1^*(1)\varphi_1(2) e \frac{1}{r_{12}} e\varphi_2^*(2)\varphi_2(1) dV_1 dV_2 \quad (3.24)$$

O termo K é então chamado de *termo de troca* ou *exchange*.

Então temos para o singlete:

$$E_S = E_{1S} + E_{2S} + J + K \quad (3.25)$$

Para o tripleto, é fácil ver que obtemos $E_T^1 = J - K$ e

$$E_T = E_{1S} + E_{2S} + J - K \quad (3.26)$$

Em um diagrama:

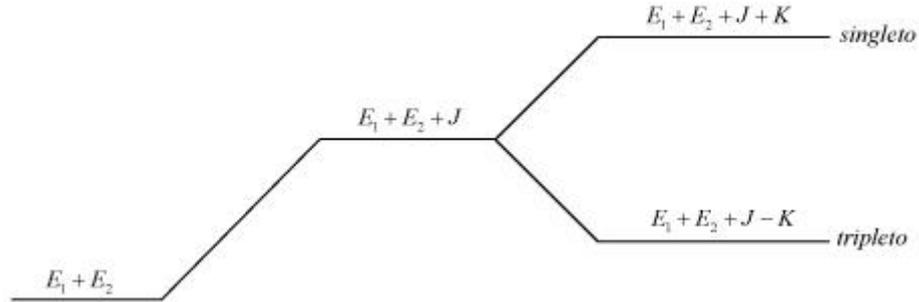


Figura 3.2: Diagrama ilustrando as alterações da energia, devida às correções do termo de *Coulomb* J e do termo de *troca* K .

Como ambos J e K são positivos, vemos que o termo de exchange torna o *triplete* mais estável que o *singlete*, o que concorda com a regra de Hund (a).

Finalmente, note que o termo de Exchange só aparece por causa da antissimetria da função de onda Ψ (devida ao princípio de exclusão de Pauli).

3.6 Potencial de Ionização

Dizemos que um átomo está *ionizado* quando ele possui *menos elétrons do que prótons*. Vamos considerar apenas ionizações *simples* (apenas um elétron a menos):



Definimos o *potencial de ionização* IP como a diferença entre a *energia do íon* $E(A^+)$ e a *energia do átomo neutro* $E(A)$.

$$IP = E(A^+) - E(A) \quad (3.27)$$

Considere o átomo de He desprezando a interação entre os elétrons. Nesse caso

$$E = E_{1S} + E_{2S} = 2E_{1S} = -108,8 \text{ eV}. \quad (3.28)$$

A energia do átomo de Hélio ionizado pode ser obtida da equação (1.8), já que ele é um átomo hidrogênico. Assim, fazendo $Z = 2$ e $n = 1$ e lembrando que $\frac{e^4 m}{2\hbar^2} = E(H) = 13,6 \text{ eV}$, obtemos:

$$E(He^+) = 4E(H) = -54,4 \text{ eV} \quad (3.29)$$

Usando a equação (3.24), temos que o potencial de ionização para o hélio é:

$$IP_{He} = -54,4 - (-108,8) = 54,4 \text{ eV} \quad (3.30)$$

Isso é irrealista, pois as duas partículas teriam a mesma energia de ionização. Considere agora a energia que obtivemos com o método variacional. Isso nos leva à

$$E(\text{He}) = -77,5 \text{ eV} \Rightarrow IP_{\text{He}} = 23,1 \text{ eV} \quad (3.31)$$

Resultado experimental: $IP_{\text{He}}^{\text{Exp}} = 24,6 \text{ eV}$.

A figura 3.3 mostra o potencial de ionização obtido experimentalmente para mais de mais de 80 átomos:

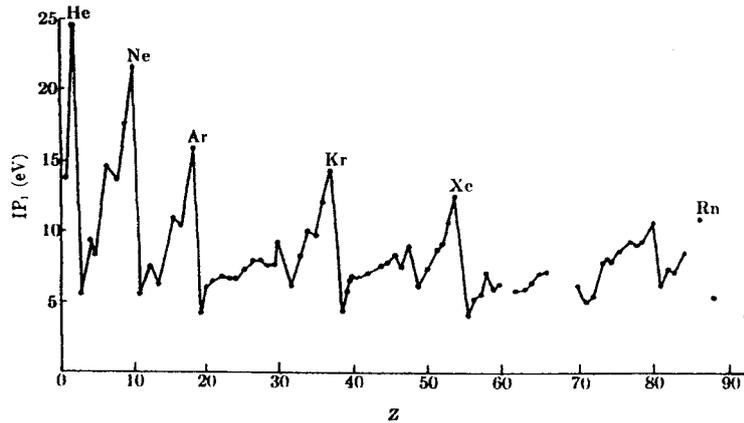


Figura 3.3: Resultados Experimentais para o Primeiro potencial de ionização IP_1 como função do número atômico Z .

É possível entender esse comportamento de serra com um raciocínio simples. Note que para o átomo de hidrogênio podemos escrever

$$IP = -E(H) = \frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2} \quad (3.32)$$

Lembrando que o raio de Bohr é definido por $a_0 = \frac{\hbar}{me^2}$ (vide capítulo 1), temos:

$$IP = \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \Rightarrow IP = \frac{Z^2}{2n^2} (em \text{ u.a.}) \quad (3.33)$$

Para um átomo diferente do hidrogênio fazemos a troca $Z \leftrightarrow Z_{ef}$, e assumimos mais drasticamente que a equação é válida para o elétron mais externo (1ª ionização) de qualquer átomo:

$$IP(A) = \frac{Z_{ef}^2}{2n^2} \quad (3.34)$$

A equação (3.34) é suficiente para explicar o comportamento mostrado na figura 3.3. Note, por exemplo, que do Lítio ao Neônio o número quântico n está fixo ($n = 2$):

$Li = 1s^2 2s$, $Ne = 1s^2 2s^2 2p^6$. Porém, Z cresce de 3 à 10, assim, o potencial de ionização cresce monotonicamente. A partir daí n cresce e há um novo regime semelhante.

O potencial de ionização é a principal informação experimental que temos acerca da energia exata dos átomos no estado fundamental. Além disso, ela também pode ser usada para estimar outras informações de interesse, como no exemplo abaixo, onde calculamos o raio atômico efetivo.

Exemplo: Sabendo que o potencial de ionização do Lítio é 5,4 eV ($\cong 0,2 \text{hartree}$), calcule seu raio atômico efetivo.

$$IP(Li) = \frac{Z_{ef}^2}{2n^2} \Rightarrow Z_{ef}^2 = 2n^2 IP(Li) = 1,6 \Rightarrow Z_{ef} = 1,26 \quad (3.35)$$

Agora, para o raio da órbita, usamos o modelo de Bohr:

$$r_{ef} = \frac{n^2}{Z_{ef}} a_0 \quad (3.36)$$

$$\text{Assim, obtemos que } r_{ef}(Li) = \frac{4}{1,26} a_0 \cong 3,2 a_0 \cong 1,6 \text{ \AA}.$$

Essa é uma estimativa muito boa, pois o raio experimental do cristal de Lítio vale 1,45 \AA.

3.7 Exercícios

- Quais são os possíveis multipletos (todos os possíveis estados com S, L e J, na aproximação de Russell-Saunders) associados com as configurações eletrônicas dadas abaixo? Obs: Notação espectroscópica: $^{2S+1}L_J$.
 - Átomo de Nitrogênio no estado fundamental $N = 1s^2 2s^2 2p^3$. Use as regras de Hund e determine qual deles corresponde ao multipletto de menor energia (estado fundamental);
 - Estado excitado do átomo de carbono $C_{exc} = 1s^2 2s^2 2p 3d$;
 - Estado ionizado do átomo de carbono $C_{ion} = 1s^2 2s^2 2p$. Use as regras de Hund e determine qual deles é o estado fundamental.
- Qual é o estado espectroscópico associado ao estado fundamental dos átomos de Al, Cl e Ca ?
- Use a forma direta para determinar multipletto que corresponde ao estado fundamental do
 - átomo de manganês ($Z_{Mn} = 25$);
 - átomo de Európio ($Eu = \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$).
- Determine o raio atômico efetivo do átomo de Boro ($IP(B) = 8,3 \text{ eV}$).

Unidade II:

Espectroscopia Molecular

- Espectros Rotacional, Vibracional e Rovibracional
- Espectros Raman, NMR e Eletrônico

Capítulo 4: Espectros Rotacional, Vibracional e Rovibracional*

Nesta unidade veremos os fundamentos teóricos das principais técnicas de espectroscopia molecular existentes. Começaremos nosso estudo com a Separação de Born-Oppenheimer e sua principal consequência: os espectros rotacional, vibracional e eletrônico.

4.1 Separação de Born-Oppenheimer

A separação de Born-Oppenheimer é a sistematização teórica do fato empírico que o espectro molecular se divide basicamente em três regiões:

1. Rádio frequência → espectroscopia rotacional;
2. Infravermelho → espectroscopia vibracional;
3. Ultravioleta e visível → espectroscopia eletrônica.

Assim, é possível separar o movimento nuclear do movimento eletrônico.

Vamos proceder ao desenvolvimento necessário para esta separação e discutir seus limites de aplicação.

Iniciemos considerando o Hamiltoniano molecular H , que pode ser escrito como

$$H = T_e + T_N + V \quad (4.1)$$

sendo

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2, \text{ a energia cinética dos elétrons;}$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \text{ a energia cinética dos núcleos;}$$

e $V = V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}$, as interações coulombianas:

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \text{ as interações elétron-elétron;}$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}, \text{ as interações núcleo-núcleo;}$$

$$V_{eN} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}}, \text{ as interações elétron-núcleo.}$$

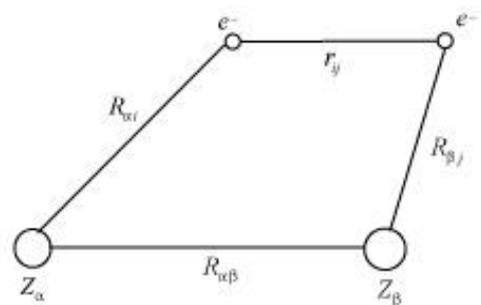


Figura 4.1:

Esquema ilustrativo das grandezas físicas envolvidas no Hamiltoniano molecular.

* Parte do material deste capítulo foi extraído do capítulo 4 do livro *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, Editora Livraria da Física (2004).

A equação de Schrödinger independente do tempo para elétrons e núcleos é

$$H(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (4.2)$$

com $r = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$ as posições nos n elétrons e $R = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_m\}$ as posições dos m núcleos.

A separação de Born-Oppenheimer foi obtida inicialmente por Born e seu estudante Oppenheimer em 1927 [3], assumindo que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons, de forma que eles (os núcleos) podem ser considerados fixos. Assim, eles desenvolveram a separação usando o parâmetro $(m/M)^{1/4}$.

Este procedimento é espantoso pois parece indicar que a separação é sempre válida já que (m/M) é sempre pequeno.

Um tratamento mais conveniente é apresentado abaixo e foi desenvolvido no apêndice VII do livro de Born & Huang [4]. Duas aproximações são consideradas.

1. A função de onda $\Psi(r, R)$ pode ser separada em um produto de duas funções de onda, uma para os elétrons (ψ) e outra para os núcleos (X):

$$\Psi(r, R) = \psi(r; R)X(R) \quad (4.3)$$

Note que a função de onda eletrônica depende parametricamente das posições dos núcleos.

Usando essa aproximação obtemos

$$(T_e + T_N + V)\psi(r; R)X(R) = E\psi(r; R)X(R) \quad (4.4)$$

$$X(R)T_e\psi(r; R) + T_N\psi(r; R)X(R) + V\psi(r; R)X(R) = E\psi(r; R)X(R) \quad (4.5)$$

Para prosseguir, vamos agora considerar a segunda aproximação:

2. $T_N\psi(r; R)X(R) \cong \psi(r; R)T_N X(R)$

Esta aproximação é muitas vezes chamada de *aproximação adiabática* pois ela assume que $\psi(r; R)$ varia muito lentamente com as coordenadas nucleares. Posteriormente vamos analisar com mais calma as implicações desta hipótese.

Usando a aproximação 2 podemos escrever

$$X(R)T_e\psi(r; R) + \psi(r; R)T_N X(R) + V\psi(r; R)X(R) = E\psi(r; R)X(R) \quad (4.6)$$

dividindo por $\psi(r; R)X(R)$ e arrumando os termos vem

$$\frac{1}{\psi(r;R)} T_e \psi(r;R) + V = E - \frac{1}{X(R)} T_N X(R) = \xi(R) \quad (4.7)$$

Como o lado direito só depende de R , escrevemos que é igual a uma função $\xi(R)$.

Assim, obtemos

$$\begin{cases} (T_e + V)\psi(r;R) = \xi(R)\psi(r;R) \\ (T_N + \xi(R))X(R) = EX(R) \end{cases} \quad (4.8)$$

A primeira equação de (4.8) é a equação de Schrödinger para os elétrons e pode ser resolvida pra valores *fixos* de R .

A segunda equação de (4.8) mostra que a energia do movimento eletrônico desempenha o papel de *potencial* para o movimento dos núcleos.

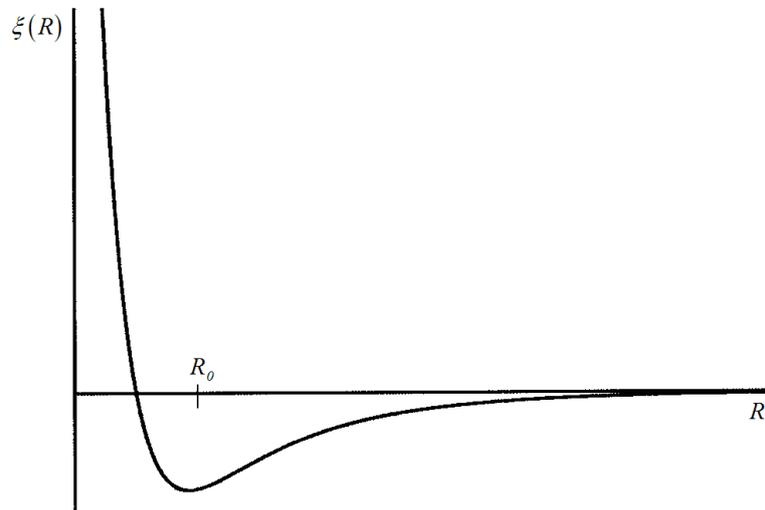


Figura 4.2: A energia eletrônica $\xi(R)$ é o potencial do movimento nuclear.

Fazendo na primeira equação $H = T_e + V$ temos

$$H\psi = \xi\psi \quad (4.9)$$

Esta equação admite várias soluções correspondendo ao espectro eletrônico.

$$H\psi_\mu = \xi_\mu\psi_\mu \quad (4.10)$$

Para cada estado eletrônico obtemos também um espectro nuclear, escrevendo

$$(T_N + \xi_\mu)X_{\mu\alpha} = E_{\mu\alpha}X_{\mu\alpha} \quad (4.11)$$

Deixaremos o estudo do espectro eletrônico para o capítulo 5.

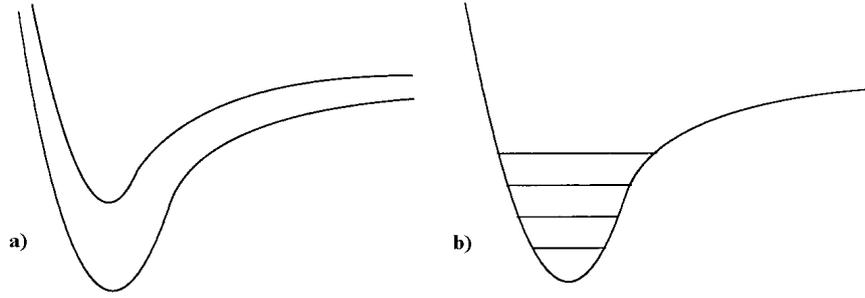


Figura 4.3: (a) espectro eletrônico; (b) espectro nuclear associada a um estado eletrônico.

4.2 O movimento nuclear: Espectroscopia Rotacional e Vibracional

Tendo obtido a separação de Born-Oppenheimer podemos agora analisar o movimento nuclear separadamente

$$(T_N + \xi(R))X(R) = EX(R) \quad (4.12)$$

Para o caso de uma molécula diatômica, temos

$$\left\{ \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{M_B} \nabla_B^2 + \frac{2}{\hbar^2} [E - \xi(R_A, R_B)] \right\} X(R_A, R_B) = 0 \quad (4.13)$$

Este problema de dois corpos pode ser reduzido a um problema de um único corpo se trabalharmos com as coordenadas do centro de massa e introduzirmos a massa reduzida (equação (1.3)). O resultado, após eliminar o movimento de translação é

$$\nabla^2 X + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - \xi(r)] X = 0 \quad (4.14)$$

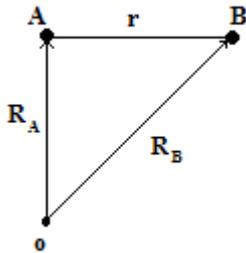


Figura 4.4: Redução do problema de dois corpos ao problema de um corpo. $\vec{r} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$.

A equação (4.14) é separável em coordenadas esféricas, onde $X = X(r, \theta, \phi)$ e

$$\nabla^2 X = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dX}{dr} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2} X \quad (4.15)$$

onde L é o momento angular.

A solução é do tipo

$$X(r, \theta, \phi) = P(r) Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (4.16)$$

onde Y_{JM} são os harmônicos esféricos (vide capítulo 1) que são autofunções de L^2 :

$$L^2 Y_{JM} = \hbar^2 J(J+1) Y_{JM} \quad (4.17)$$

Desta forma, a equação diferencial se escreve

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dP}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - \xi(r)] P - \frac{J(J+1)}{r^2} P = 0 \quad (4.18)$$

É conveniente escrever

$$S(r) = rP(r) \quad (4.19)$$

e assim obter

$$\frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \left(\xi(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \right) \right] S = 0 \quad (4.20)$$

Vemos que esta equação é equivalente a um caso unidimensional (em r) com um potencial efetivo

$$U_{ef}(r) = \xi(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad (4.21)$$

onde o segundo termo é a *energia rotacional* análoga ao caso clássico de órbitas planetárias.

4.3 O Espectro Rotacional

Vimos que a equação para o movimento nuclear de uma molécula diatômica com distância internuclear r se separa em duas partes. A primeira descreve variações em r (*vibrações*) e a outra descreve variações angulares com r fixo (*rotações*). Esta segunda é exatamente o caso do *rotor rígido*.

Na aproximação de rotor rígido, a energia é

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad (4.22)$$

e os autovalores são os harmônicos esféricos com J o número quântico rotacional. Se definimos a *constante rotacional* B como

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (4.23)$$

onde I é o *momento de inércia*, obtemos

$$E_J = BJ(J+1) \quad (4.24)$$

A transição entre níveis rotacionais é simplesmente

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega \quad (4.25)$$

O número de onda é

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar c} \quad (4.26)$$

e é dado em cm^{-1} , a unidade favorita dos espectroscopistas!

OBS: $1\text{cm}^{-1} \cong 30\text{GHz}$

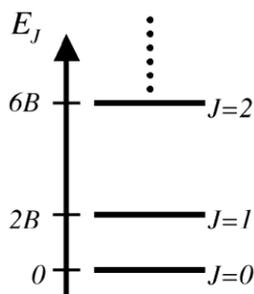


Figura 4.5: Níveis de energia rotacional.

Expressando as energias rotacionais em cm^{-1} obtemos

$$F(J) = \bar{B}J(J+1) \quad (4.27)$$

onde $\bar{B} = \frac{B}{2\pi\hbar c} = \frac{\hbar}{4\pi cI}$, sendo I o momento de inércia. $F(J)$ é conhecido como *termo rotacional*.

A energia rotacional não depende de M e, portanto, os níveis são $2J+1$ degenerados.

A *regra de seleção* entre *estados rotacionais* para transições induzidas por dipolo elétrico é a mesma satisfeita para os harmônicos esféricos, ou seja,

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\Delta M = 0) \quad (4.28)$$

Assim, na *absorção* temos

$$\text{estado inicial: } F(J) = \bar{B}J(J+1), J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{estado final: } F(J) = \bar{B}(J+1)(J+2)$$

e a transição é

$$\begin{aligned}\Delta F &= \bar{B}(J+1)(J+2) - \bar{B}J(J+1) = 2\bar{B}(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ &= 2\bar{B}J, \quad J = 1, 2, \dots\end{aligned}\quad (4.29)$$

Analogamente, na *emissão* temos

$$\text{estado inicial: } F(J) = \bar{B}J(J+1), \quad J = 1, 2, \dots$$

$$\text{estado final: } F(J) = \bar{B}(J-1)(J+1-1) = \bar{B}J(J-1)$$

e a transição é

$$\Delta F = \bar{B}J(J+1) - \bar{B}J(J-1) = 2\bar{B}J, \quad J = 1, 2, \dots \quad (4.30)$$

Note que nos dois casos

$$\Delta F = 2\bar{B}J \quad \text{com } J = 1, 2, \dots \quad (4.31)$$

e as energias de transição são *igualmente espaçadas*:

$$\Delta F = 2\bar{B}, 4\bar{B}, 6\bar{B}, 8\bar{B}, \dots \quad (4.32)$$

Claramente, isto apenas reflete o fato ilustrado na figura abaixo.

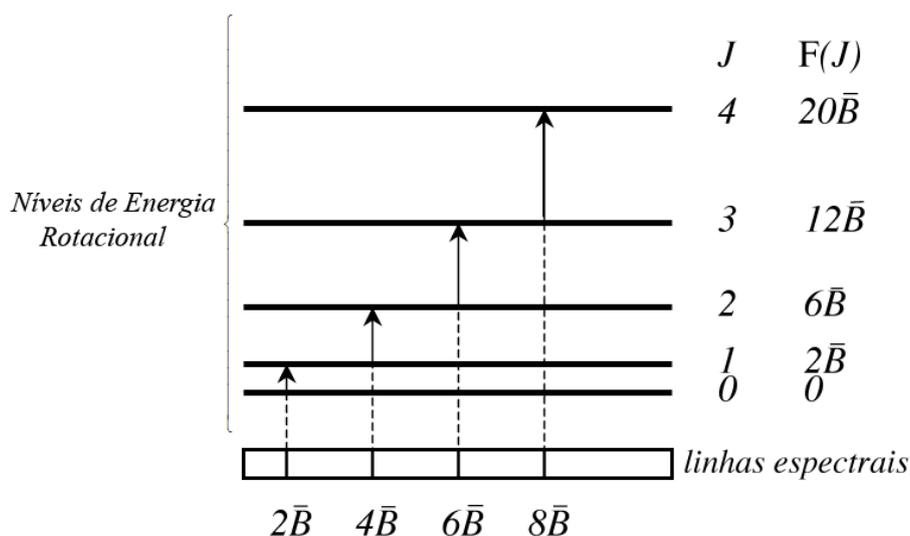


Figura 4.6: Transições entre os níveis rotacionais

Como o espectro consiste de linhas igualmente separadas por $2\bar{B}$, podemos usá-lo para calcular essa constante e daí, determinar a geometria da molécula.

4.4 O Espectro Vibracional

A cada valor de J temos um potencial efetivo dado por (4.21). Então, para estudar o *espectro vibracional puro* vamos considerar $J = 0$.

Para pontos perto do mínimo vamos considerar a *aproximação harmônica* e

$$\xi(r) = \frac{1}{2}kr^2 \quad (4.33)$$

Isto nos leva a um problema bem conhecido, o oscilador harmônico quântico, cujas energias são

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (4.34)$$

onde v é o número quântico vibracional e ω a frequência ($\omega^2 = k/\mu$).

O estado fundamental corresponde a $v = 0$:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (4.35)$$

e é chamada de *energia de ponto zero*.

A *energia de ligação* é

$$\Delta E_0 = \Delta E - \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (4.36)$$

em termos do ΔE definido anteriormente.

O *termo vibracional* é então

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{\nu}{c} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} \quad (4.37)$$

onde $\bar{\nu}$ é, como já vimos, o número de onda e o termo é novamente dado em cm^{-1} .

A *regra de seleção* para o oscilador harmônico também é conhecida e assim transições induzidas por dipolo elétrico satisfazem

$$\Delta v = \pm 1 \quad (4.38)$$

Note, portanto, que tanto na *absorção*

$$\Delta G = \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} = \bar{\nu} \quad (4.39)$$

como na *emissão*

$$\Delta G = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} - \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu} = \bar{\nu} \quad (4.40)$$

obtemos

$$\Delta G = \bar{\nu} \quad (4.41)$$

Portanto, todas as transições coincidem, como ilustrado na figura abaixo.

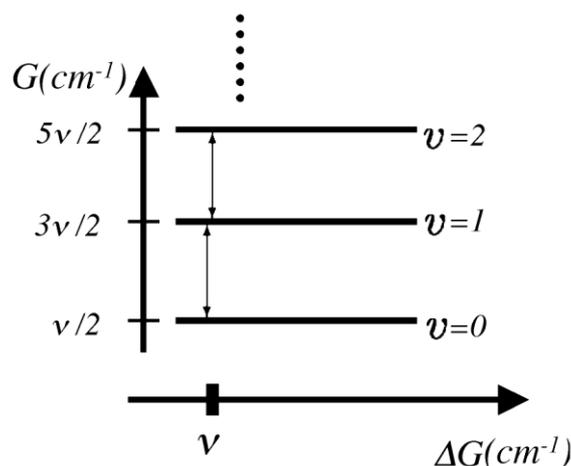


Figura 4.7: Níveis de energia vibracional.

Isto evidentemente só vale para moléculas diatômicas e desvios claramente acontecem no caso real.

4.5 População dos níveis de energia

A *lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann* estabelece que em equilíbrio as populações relativas de dois estados de energia ε_i e ε_j obedecem

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{e^{-\varepsilon_i/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} \quad (4.42)$$

onde k é a *constante de Boltzmann* e T é a temperatura.

No caso dos estados serem degenerados com graus g_i e g_j têm-se

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\Delta\varepsilon/kT} \quad (4.43)$$

Caso Vibracional: Para o caso vibracional, usando a aproximação harmônica, vimos que os níveis de energia são dados por (4.34). Assim, a população do 1º estado excitado relativo ao estado fundamental é

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\bar{\nu}/kT} \quad (4.44)$$

Considere como exemplo a molécula diatômica CO onde $\bar{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$; isto nos dá que para uma temperatura de 300K (usando o fato que para $T = 300\text{K}$, $kT = 0,5962 \text{ kcal/mol} \cong 210 \text{ cm}^{-1}$)

$$\frac{n_1}{n_0} = 3,7 \times 10^{-5} \quad (4.45)$$

Realmente, em geral, na temperatura ambiente, apenas o nível $v = 0$ está povoado. Outros exemplos em $T = 300\text{K}$ são mostrados na tabela 4.1.

Molécula	$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	n_1 / n_0
H ₂	4160	$2,2 \times 10^{-9}$
O ₂	1556	$5,7 \times 10^{-4}$
Cl ₂	557	$6,9 \times 10^{-2}$
I ₂	213	$7,4 \times 10^{-1}$

Tabela 4.1: população relativa do primeiro estado excitado em relação ao estado fundamental para o caso vibracional de algumas moléculas diatômicas.

É por esta razão que transições envolvendo $v \geq 1$ são chamadas de *bandas quentes*.

Caso Rotacional: Devido à *degenerescência* e as menores energias envolvidas, o caso rotacional é distinto. Neste caso a população relativa de um nível com número quântico J é

$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{(2J+1) e^{-\bar{B}J(J+1)/kT}}{1 e^0} = (2J+1) e^{-\bar{B}J(J+1)/kT} \quad (4.46)$$

Esta função tem um máximo antes de decair exponencialmente.

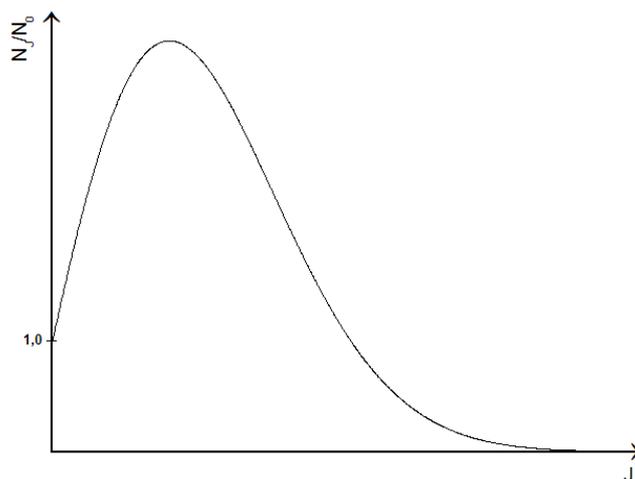


Figura 4.8: o gráfico da função $f(x) = (2x+1)e^{-\alpha x(x+1)}$, sendo α uma constante.

A figura a seguir ilustra o caso da molécula de CO em $T = 300\text{K}$, $\bar{B}(\text{CO}) = 1,93 \text{ cm}^{-1}$.

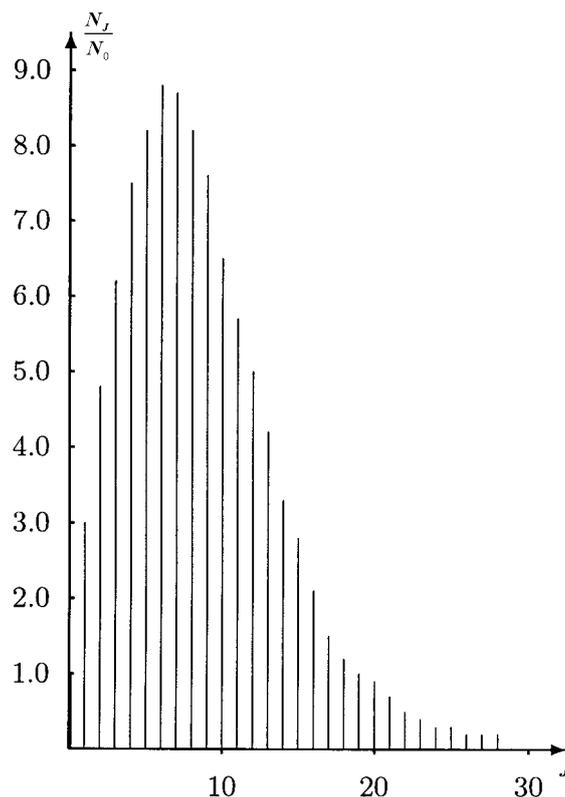


Figura 4.9: Distribuição da população relativa dos estados rotacionais CO.

4.6 O Espectro Rovibracional

O espectro *infravermelho* consiste de uma série de bandas associadas com transições vibracionais. Sob alta resolução verifica-se que cada banda é composta de uma série de transições próximas decorrentes das transições entre os níveis vibracionais.

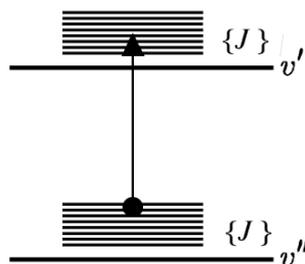


Figura 4.10: Transições rovibracionais.

Ignorando as correções centrífugas, vamos agora obter as transições rovibracionais.

Vamos denotar por ν_0 a transição *vibracional pura*. É claro que

$$\nu_0 = G(v') - G(v'') \quad (4.47)$$

A transição vibracional será

$$\nu = \Delta T \quad (4.48)$$

onde ΔT é o termo total

$$\nu = \Delta T = G(\nu') + F_{\nu'}(J') - G(\nu'') + F_{\nu''}(J'') \quad (4.49)$$

ou seja

$$\nu = \nu_0 + \bar{B}_{\nu'} J'(J'+1) - \bar{B}_{\nu''} J''(J''+1) \quad (4.50)$$

Aqui estamos usando a notação espectroscópica onde

" se refere ao estado inicial;

' se refere ao estado final.

Como a regra de seleção para J é dada por (4.28), obteremos dois ramos:

- transições com $\Delta J = 1$ formam o chamado *ramo R*;
- transições com $\Delta J = -1$ formam o *ramo P*.

Vamos tratá-los separadamente.

Ramo R: Neste caso, temos

$$\begin{aligned} J' &= J + 1 \text{ de } \nu' \\ J'' &= J \text{ de } \nu'' \end{aligned} \quad (4.51)$$

e decorre que

$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + \bar{B}_{\nu'}(J+1)(J+2) - \bar{B}_{\nu''}J(J+1) \\ &= \nu_0 + \bar{B}_{\nu'}(J^2 + 3J + 2) - \bar{B}_{\nu''}(J^2 + J) \end{aligned} \quad (4.52)$$

ou

$$\boxed{\nu_R = \nu_0 + 2\bar{B}_{\nu'} + (3\bar{B}_{\nu'} - \bar{B}_{\nu''})J - (\bar{B}_{\nu'} - \bar{B}_{\nu''})J^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.53)$$

Ramo P: Agora temos

$$\begin{aligned} J' &= J - 1 \text{ de } \nu' \\ J'' &= J \text{ de } \nu'' \end{aligned} \quad (4.54)$$

e decorre que

$$\begin{aligned} \nu_P &= \nu_0 + \bar{B}_{\nu'}(J-1)J - \bar{B}_{\nu''}J(J+1) \\ &= \nu_0 + \bar{B}_{\nu'}(J^2 - J) - \bar{B}_{\nu''}(J^2 + J) \end{aligned} \quad (4.55)$$

ou

$$\boxed{\nu_P = \nu_0 - (\bar{B}_{\nu'} + \bar{B}_{\nu''})J + (\bar{B}_{\nu'} - \bar{B}_{\nu''})J^2}, \quad J = 1, 2, \dots \quad (4.56)$$

como $\bar{B}_{v'} \cong \bar{B}_{v''}$ obtemos

$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + 2\bar{B} + 2\bar{B}J, J = 0, 1, 2, \dots \\ \text{e } \nu_P &= \nu_0 - 2\bar{B}J, J = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \tag{4.57}$$

A seqüência é então

$$\begin{aligned} \nu_{R_0} &= \nu_0 + 2\bar{B} \\ \nu_{R_1} &= \nu_0 + 4\bar{B} \\ \nu_{R_2} &= \nu_0 + 6\bar{B} \\ &\vdots \\ \nu_{P_1} &= \nu_0 - 2\bar{B} \\ \nu_{P_2} &= \nu_0 - 4\bar{B} \\ \nu_{P_3} &= \nu_0 - 6\bar{B} \\ &\vdots \end{aligned}$$

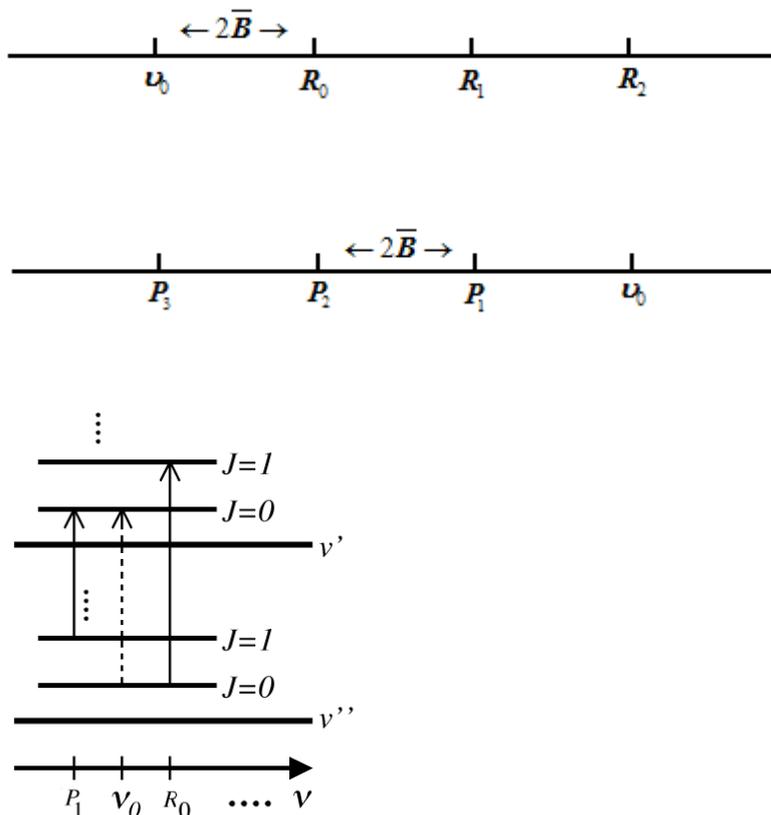


Figura 4.11: O diagrama de níveis de energia rovibracional.

Abaixo temos o espectro real da molécula de CO na região do infravermelho, sendo que $\nu_0(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$.

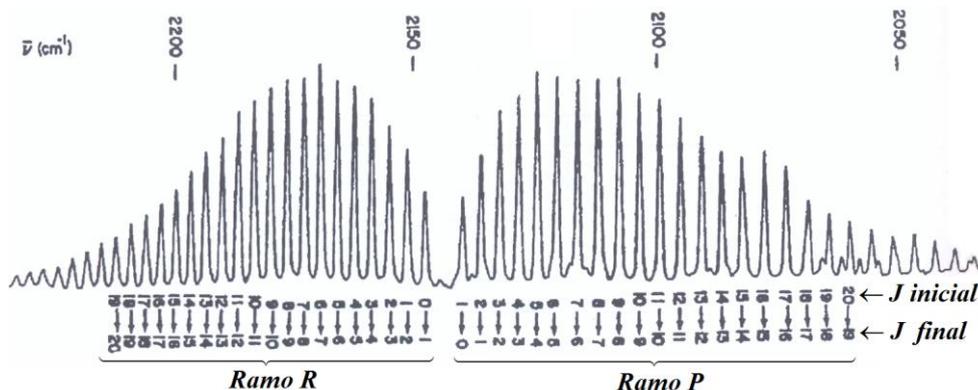


Figura 4.12: O espectro rovibracional da molécula de CO.

Note que as intensidades máximas ocorrem em torno de $J = 7$, correspondendo à distribuição de população dos níveis rotacionais, como vimos na figura 4.9.

4.7 Interação Rotacional – Vibracional

Vimos que o potencial efetivo, que inclui o movimento rotacional e vibracional, é dado por (4.21).

Analisamos cada termo acima independentemente e, assim, obtivemos o espectro vibracional puro e o espectro rotacional puro (rotor rígido). Entretanto, o período vibracional típico de uma molécula diatômica é $\sim 10^{-13}$ s enquanto que o período de rotação é $\sim 10^{-11}$ s. Isto significa que a molécula vibra da ordem de *100 vezes* durante uma única rotação! Uma consequência é que no movimento rotacional a distância interatômica não é fixa e, portanto, a constante rotacional \bar{B} reflete uma média desta distância.

$$\bar{B} = \frac{\hbar}{4\pi\mu c} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v \quad \text{ou} \quad B = \frac{\hbar}{2\mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v \quad (4.58)$$

A energia é $E = E_v + E_J$ e o termo total é

$$T = G(v) + F_v(J) \quad (4.59)$$

4.8 Realizando o espectro rotacional: A Correção Centrífuga

O problema rotacional – vibracional pode ser analisado por teoria de perturbação onde o potencial rotacional é tratado como perturbação.

Seja $S_v^{(0)}$ autofunção do problema vibracional puro com

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{v} \quad (4.60)$$

A correção de primeira ordem é

$$E_0^{(1)} = \left\langle S_v^{(0)} \left| v' \right| S_v^{(0)} \right\rangle \quad (4.61)$$

com

$$v' = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad (4.62)$$

ou seja

$$E_0^{(1)} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu} \left\langle S_v^{(0)} \left| \frac{1}{r^2} \right| S_v^{(0)} \right\rangle = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v \quad (4.63)$$

$$\therefore \boxed{E_0^{(1)} = \bar{B}J(J+1)} \quad \text{em } cm^{-1}$$

que é justamente o termo rotacional.

Em segunda ordem, obtemos a correção centrífuga

$$E_0^{(2)} = \langle S_v^{(0)} | v' | S_v^{(1)} \rangle \quad (4.64)$$

onde $S_v^{(1)}$ é a correção de primeira ordem na função de onda do problema vibracional.

De acordo com a teoria de perturbação

$$E_0^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle S_v^{(0)} | v' | S_v^{(0)} \rangle|^2}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} \equiv \bar{D}_v J^2 (J+1)^2 \quad (4.65)$$

onde definimos

$$\boxed{\bar{D}_v = \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle S_v^{(0)} | 1/r^2 | S_{v'}^{(0)} \rangle|^2}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}}} \quad \text{em } cm^{-1} \quad (4.66)$$

\bar{D}_v é conhecido como a constante de distorção centrífuga. Tipicamente, $\bar{D}_v \approx 10^{-6} cm^{-1}$ e é muito menor que a constante rotacional. A correção centrífuga

$$\bar{D}_v J^2 (J+1)^2 \quad (4.67)$$

torna-se relevante para altos valores de J .

Como a correção de segunda ordem é, em geral, negativa, é conveniente escrever

$$F_v(J) = \bar{B}J(J+1) - \bar{D}_v J^2 (J+1)^2 \quad (4.68)$$

e tomar \bar{D}_v como uma constante positiva.

A figura 4.13 é um exemplo do efeito da correção centrífuga.

Vamos agora introduzir essa correção no espectro rotacional. Usando a regra de seleção $\Delta J = 1$ temos

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_v(J+1) - F_v(J) \\ &= \bar{B}(J+1)(J+2) - \bar{D}_v (J+1)^2 (J+2)^2 - \bar{B}J(J+1) + \bar{D}_v J^2 (J+1)^2 \\ &= 2\bar{B}(J+1) - \bar{D}_v (4J+4)(J+1)^2 \end{aligned} \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} &= 2\bar{B}(J+1) - 4\bar{D}_v (J+1)(J+1)^2 \\ \therefore \Delta F = \bar{\nu} &= 2\bar{B}(J+1) - 4\bar{D}_v (J+1)^3 \end{aligned} \quad (4.70)$$

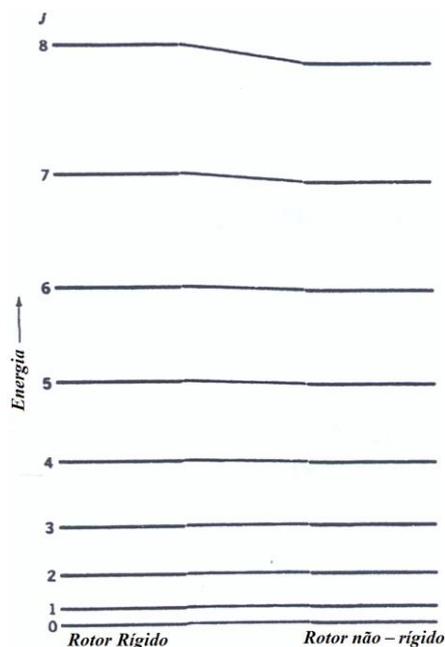


Figura 4.13: O efeito da correção centrífuga nos níveis rotacionais.

A equação (4.70) permite a determinação gráfica de \bar{B} e \bar{D}_v , basta escrevermos

$$\frac{\bar{\nu}}{J+1} = 2\bar{B} - 4\bar{D}_v (J+1)^2 \quad (4.71)$$

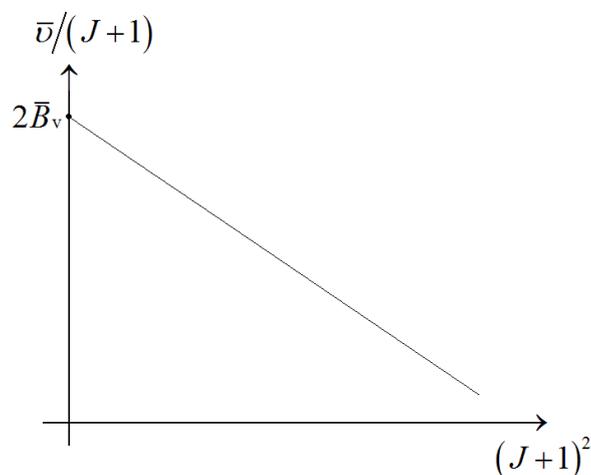


Figura 4.14: Gráfico de $\bar{\nu}/(J+1)$ em função de $(J+1)^2$. A reta possui uma inclinação de $-4\bar{D}_v$.

4.9 Atividade no Infravermelho

Até o momento consideramos apenas a interpretação do espectro rotacional e vibracional em termos da separação dos níveis de energia. Agora vamos considerar a questão da probabilidade de transição entre dois níveis vibracionais de uma molécula (diatômica, a princípio). Esta probabilidade de transição, é claro, está relacionada com a intensidade.

Como vimos, em geral, a transição vibracional ocorre entre $v = 0$ e $v = 1$. De qualquer forma a probabilidade de transição é

$$R = \langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle \quad (4.72)$$

onde ψ_i se refere ao estado inicial, ψ_f ao estado final e μ é o momento de dipolo.

Durante a vibração o dipolo varia e podemos escrever a expansão de $\mu(r)$ como

$$\mu(r) = \mu(r_e) + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r_e} (r - r_e) + \dots \quad (4.73)$$

onde r_e é a distância internuclear de equilíbrio.

Usando

$$q = r - r_e \quad (4.74)$$

obtemos

$$\mu(r) = \mu(0) + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 q + \dots \quad (4.75)$$

onde $\mu(0)$ é o momento de dipolo para $r = r_e$, normalmente, o dipolo permanente, que é *constante*.

Substituindo em R vem que

$$R = \langle \psi_i | \mu(0) | \psi_f \rangle + \langle \psi_i | q | \psi_f \rangle \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 \quad (4.76)$$

O primeiro termo é nulo devido à ortogonalidade das funções ψ_i e ψ_f . Assim,

$$R = \langle \psi_i | q | \psi_f \rangle \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_0 \quad (4.77)$$

Este resultado mostra que:

Vibrações que não alteram o momento de dipolo não têm intensidade, ou seja, um modo vibracional que não modifica o momento de dipolo *não é ativo no infravermelho*. Note que este resultado é também válido para moléculas poliatômicas.

Exemplos:

N_2 $N \leftrightarrow N$ não é ativo no infravermelho

CO $C \leftrightarrow O$ é ativo

$$\begin{array}{ccc}
 H & & H \\
 \swarrow & & \nearrow \\
 & C = C & \\
 \swarrow & & \searrow \\
 H & & H
 \end{array}$$
 não é ativo

$$\begin{array}{ccc}
 H & & H \\
 \searrow & & \nearrow \\
 & C = C & \\
 \nearrow & & \searrow \\
 H & & H
 \end{array}$$
 é ativo

$$\begin{array}{l}
 \leftarrow O-C-O \rightarrow \\
 \leftarrow O-C \rightarrow \leftarrow O
 \end{array}$$
 não é ativo } CO_2 possui 4 modos vibracionais:
 é ativo } 3 fundamentais, 2 ativos no IR

OBS: dizemos que um modo é *fundamental* se sua frequência de vibração é distinta de todos os demais modos. Dois modos de vibrações distintos mas com a *mesma frequência* pertencem ao mesmo modo fundamental.

4.10 Anarmonicidade

Até agora, temos utilizado a aproximação harmônica, de modo que o termo vibracional é dado por (4.60). Obviamente essa aproximação deixa de ser válida a medida que a energia aumenta.

Experimentalmente, o efeito anarmônico se manifesta como uma diminuição do espaçamento de níveis. Uma maneira de resolver isso é adotar o potencial de Morse

$$\varepsilon(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta q} \right]^2 \quad (4.78)$$

de modo que
$$\begin{cases} q = 0 \Rightarrow \varepsilon(r) = 0 \\ q = \infty \Rightarrow \varepsilon(r) = D_e \end{cases}$$

Dessa maneira, o termo vibracional pode ser reescrito como

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e \bar{\nu} \quad (4.79)$$

onde χ_e é a *constante de anarmonicidade* (ela é adimensional).

Apenas para se ter uma idéia do valor desta correção, vamos considerar a molécula de CO que, como já vimos tem $\bar{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Para o CO: $\chi_e \bar{\nu} = 13,8 \text{ cm}^{-1}$.

Considerando a anarmonicidade obtemos que, para $\Delta v = 1$:

$$G(v+1) = \left(v + \frac{3}{2}\right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{3}{2}\right)^2 \chi_e \bar{\nu} \quad (4.80)$$

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e \bar{\nu}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \bar{\nu} - (2v+2) \chi_e \bar{\nu} \quad (4.81)$$

$$\therefore \boxed{\Delta G_{v+1/2} = \bar{\nu} - 2(v+1) \chi_e \bar{\nu}} \quad (4.82)$$

que depende linearmente de $\bar{\nu}$. Entretanto, esse comportamento não se mantém à medida que v cresce.

4.11 A extrapolação de Birge-Sponer

Suponha que queremos calcular a energia de dissociação D_e de uma dada molécula. Para isso, observe a figura 4.15.

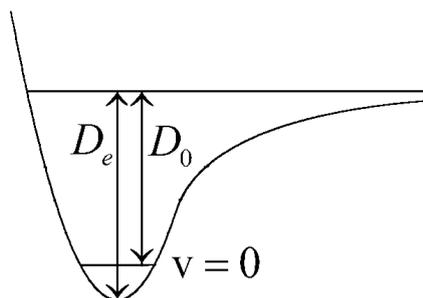


Figura 4.15: limite de dissociação para uma molécula.

Vamos denotar a energia entre o *limite de dissociação* e o estado fundamental $v = 0$ como D_0 . Devido à energia de ponto zero, temos

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} \bar{\nu} \quad (4.83)$$

Parece que não melhoramos muito as coisas, pois agora temos que determinar D_0 . Mas aqui, usamos a extrapolação de Birge-Sponer, um método espectroscópico para se obter D_0 . Note que podemos escrever:

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2} = \Delta G_{1/2} + \Delta G_{1+1/2} + \dots \quad (4.84)$$

Repare agora no gráfico de $\Delta G_{v+1/2}$ em função de $v+1$ (figura 4.17)

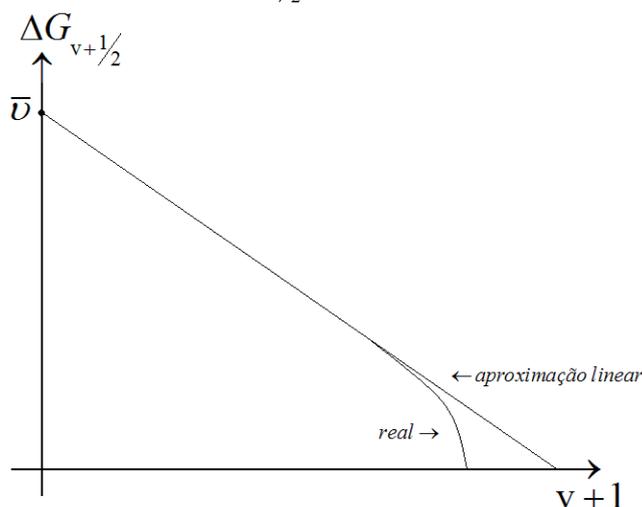


Figura 4.16: A extrapolação de Birge-Sponer.

Note que a curva tem no começo um comportamento linear, mas ela vai a zero mais rápido do que uma linha reta. A área sob o gráfico é justamente igual à energia de dissociação da molécula, porém, ela nem sempre é fácil de ser calculada. A extrapolação de Birge-Sponer nada mais é do que adotar o comportamento linear até que $\Delta G_{v+1/2} = 0$, como mostrado na figura 4.16. Assim, resta-nos apenas calcular a área de um triângulo.

Como é de se esperar, D_0 obtido dessa forma é normalmente *superestimado*.

Além disso, já que há limite de dissociação, o número de estados ligados é finito.

Usando essa aproximação é possível estimar a quantidade desses estados: como $v_{máx}$ ocorre para $\Delta G = 0$, da equação (4.82) vem que

$$\bar{v} = 2(v_{máx} + 1)\chi_e\bar{v} \quad (4.85)$$

$$\therefore \boxed{v_{máx} = \frac{\bar{v}}{2\chi_e\bar{v}} - 1} \quad (4.86)$$

o que nos dá uma estimativa do número de estados ligados.

4.12 Exercícios

1. Considere um problema de dois corpos (coordenadas r_1 e r_2) interagindo por um campo central $V(r)$, onde $r = r_1 - r_2$. Utilize as coordenadas internas r do centro de massa R_{CM} para mostrar que esse problema é redutível ao problema de um corpo. Obtenha a equação de Schrödinger para uma molécula diatômica como um problema de um corpo.
2. Sabendo que a constante rotacional para a molécula de H_2 é $60,8 \text{ cm}^{-1}$, obtenha a distância internuclear de equilíbrio.
3. Considere uma molécula diatômica AB cuja constante rotacional vale 21 cm^{-1} . Obtenha:
 - a) O comprimento de onda para ocasionar uma transição entre os níveis rotacionais $J = 0$ e $J = 1$;
 - b) O nível rotacional mais populoso a uma temperatura de 300 K.
4. Obtenha a distribuição de população dos níveis rotacionais da molécula diatômica CO sabendo que sua constante rotacional é $1,93 \text{ cm}^{-1}$.
5. Qual deve ser a temperatura aproximada para que o nível $J = 4$ seja o nível rotacional mais populoso para a molécula de HCl, cuja constante rotacional é $B = 10 \text{ cm}^{-1}$?
6. A frequência vibracional da molécula diatômica CO corresponde a $\bar{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Qual deve ser a temperatura T para que o primeiro estado vibracional excitado tenha uma população que seja 10 % da população do estado fundamental?
7. Na molécula de HCl, a transição vibracional $v = 0 \rightarrow v = 1$, ocorre em 2900 cm^{-1} . Sabendo que sua constante rotacional é $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, obtenha os valores das duas primeiras frequências correspondentes aos ramos P e R rovibracionais.
8. Rigorosamente a constante rotacional depende do número quântico vibracional v e, portanto, $B = B_v$.
 - a) Obtenha as duas primeiras transições dos ramos R e P fazendo essa distinção.
 - b) Sabendo que para certa molécula diatômica obtém-se (em cm^{-1}) na transição $v = 0$ e $v = 1$:

$$\nu_{R_0} = 2242,1; \nu_{R_1} = 2254,4; \nu_{P_1} = 2216,3; \nu_{P_2} = 2203,7$$
 Determine as constantes rotacionais \bar{B}_0 e \bar{B}_1 .
 - c) Sabendo que a massa reduzida dessa molécula é $1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$, determine a distância de equilíbrio para os dois níveis vibracionais.
9. O espectro vibracional de alta resolução de HCl mostra que

$$0-1 \text{ (fundamental)} = 2885,9 \text{ cm}^{-1};$$

$$0-2 \text{ (1}^\circ \text{ overtone)} = 5668,0 \text{ cm}^{-1};$$

$$0-3 \text{ (2}^\circ \text{ overtone)} = 8347,0 \text{ cm}^{-1};$$

$$0-4 \text{ (3}^\circ \text{ overtone)} = 10923,1 \text{ cm}^{-1}.$$

Determine a constante de anarmonicidade usando o 1º e o 2º overtones e compare os resultados.

10. O espectro rovibracional da molécula CS mostra que

v (quântico vibracional)	0	1	2	3
$B_v \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	0,817	0,811	0,805	0,799

Determine os valores de ν_{R_0} , ν_{R_1} , ν_{P_1} e ν_{P_2} , a partir da transição vibracional pura $\nu = \nu_0$.

11. O espectro rovibracional de uma molécula diatômica registrado na região do infravermelho exibe uma separação de 80 cm^{-1} entre as transições R_0 e P_1 (pertencentes respectivamente ao ramo R , onde $\Delta J = 1$ e ao ramo P , onde $\Delta J = -1$). Qual o valor da constante rotacional?

12. Considere os seguintes resultados obtidos experimentalmente para a separação de níveis vibracionais de uma molécula diatômica.

$v'-v''$	1-0	2-1	3-2	4-3	5-4
$G(v+1) - G(v) / \text{cm}^{-1}$	2143	2116	2089	2061	2034

- Determine a frequência vibracional e a constante anarmônica;
- Obtenha uma estimativa de quantos estados vibracionais ligados existem;
- Obtenha uma estimativa da energia de ligação D_0 e D_e dessa molécula.

13. Abaixo são mostrados os resultados obtidos experimentalmente para a separação dos níveis vibracionais de certa molécula diatômica AB.

$v'-v''$	1-0	2-1	3-2
$G(v+1) - G(v) / \text{cm}^{-1}$	840	810	780

- Determine a constante anarmônica;
- Obtenha uma estimativa das energias de ligação D_0 e D_e ;
- Obtenha, à temperatura $T = 300 \text{ K}$, qual a população relativa do primeiro estado excitado vibracional.

Capítulo 5: Espectros Raman, NMR e Eletrônico

Neste capítulo analisaremos mais alguns tipos de espectroscopias: Raman, que é uma extensão do espectro rovibracional para casos em que ocorre espalhamento de luz; NMR – Ressonância Magnética Nuclear, muito divulgada ultimamente e utilizada (observe que ironia!) para determinação da estrutura eletrônica das moléculas e, por fim, Espectroscopia Eletrônica, que nos ajuda na compreensão dos estados excitados.

5.1 O Espectro Raman

Na região do infravermelho, transições entre níveis vibracionais correspondem a absorção ou emissão de luz.

Se considerarmos o *espalhamento* de luz por uma amostra, verificamos que ele pode ser *elástico* ou *inelástico*. No caso elástico, temos o que se denomina *espalhamento Rayleigh*. Uma pequena fração da luz sofre espalhamento inelástico que corresponde ao *espalhamento Raman*.

A luz de frequência ν_0 é espalhada com frequência

$$|\nu_0 - \nu_i| \quad (5.1)$$

onde ν_0 pode assumir qualquer valor e $|\nu_0 - \nu_i|$ corresponde a frequência vibracional.

A radiação com frequência $\nu_i < \nu_0$ é chamada de *Stokes*, estando relacionadas à regra de seleção $\Delta v = 1$ e a radiação com frequência $\nu_i > \nu_0$ é chamada de *anti-Stokes*, estando relacionada à $\Delta v = -1$.

Para entender de uma forma simples o aparecimento dessas frequências, vamos considerar a *polarizabilidade* do sistema.

Na presença de um campo elétrico externo o momento de dipolo induzido é (para campos fracos) proporcional à polarizabilidade

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (5.2)$$

onde α é a polarizabilidade e E é o campo elétrico, que pode ser escrito como

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (5.3)$$

onde $\omega = 2\pi\nu$.

A polarizabilidade também depende da frequência (vibracional) natural e vamos escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_0 t) \quad (5.4)$$

onde α_0 é a polarizabilidade no equilíbrio e $\Delta\alpha$ sua variação máxima.

Portanto,

$$\begin{aligned}\mu_{ind} &= [\alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_0 t)] E_0 \cos(\omega t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \Delta\alpha \cos(\omega_0 t) E_0 \cos(\omega t)\end{aligned}\quad (5.5)$$

usando

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)] \quad (5.6)$$

obtemos

$$\mu_{ind} =_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 [\cos((\omega + \omega_0)t) + \cos((\omega - \omega_0)t)] \quad (5.7)$$

e assim vemos que o *dipolo induzido* oscila com frequências

$$\begin{aligned}\omega &: \text{Rayleigh} \\ \omega + \omega_0 &: \text{anti-Stokes} \\ \omega - \omega_0 &: \text{Stokes}\end{aligned}$$

de forma que os dipolos irradiam frequências eletromagnéticas correspondentes.

5.2 Atividade do Raman-Vibracional

Para o caso vibracional, a atividade Raman é bem simples. A probabilidade de que uma transição ocorra também é dada por (4.72), mas desta vez devemos considerar o dipolo induzido μ_{ind} no lugar do dipolo μ , de forma que podemos escrever:

$$R = \langle \psi_i | \mu_{ind} | \psi_f \rangle \quad (5.8)$$

Note que o dipolo induzido está relacionado à polarizabilidade por (5.2). Se a expandimos da mesma maneira que expandimos o dipolo no caso vibracional (veja seção 4.9) temos

$$\alpha = \alpha(R) = \alpha(R_0 + x) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 x + \dots \quad (5.9)$$

com R a coordenada nuclear, R_0 a coordenada de equilíbrio e α_0 a polarizabilidade no equilíbrio. Segue então que

$$R = \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_0 \langle \psi_i | x | \psi_f \rangle \quad (5.10)$$

ou seja, um dado modo vibracional será *ativo no Raman* se *ocasionar variação na polarizabilidade*.

Note que, como se trata do caso vibracional, temos $\Delta v = \pm 1$, correspondendo aos casos Stokes e Anti-Stokes.

5.3 Regra de Seleção e Atividade do Raman-Rotacional

Diferentemente do caso vibracional, a regra de seleção muda para o caso rotacional.

Vimos no capítulo anterior que para o caso rotacional a regra de seleção é $\Delta J = \pm 1$, derivada das propriedades das transições induzidas por dipolo elétrico relacionadas com os harmônicos esféricos (mais especificamente, com Y_{10} , vide equação 1.11). No caso Raman é importante analisar primeiro a polarizabilidade e mostrar que o dipolo induzido exibe Y_{20} .

Considere simplificada

$$\mu_{\parallel} = \alpha_{zz} E_z \cos \theta \quad (5.11)$$

a componente do dipolo ao longo do eixo molecular (na verdade a polarizabilidade deveria ser escrita como um tensor mas especificamente para esse caso, o resultado é o mesmo).

O campo elétrico na direção \hat{z} pode ser escrito como

$$E_z = \varepsilon \cos \theta \quad (5.12)$$

e assim

$$\mu_{\parallel} = \alpha_{zz} \varepsilon \cos^2 \theta \quad (5.13)$$

Observando a tabela 1.2, vemos que

$$Y_{20} = \text{const} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5.14)$$

ou seja, μ_{\parallel} está relacionada a Y_{20} .

Como

$$\langle Y_{JM} | Y_{20} | Y_{J'M'} \rangle \neq 0 \quad \text{se } J - J' = \pm 2 \quad (5.15)$$

temos que a regra de seleção para o espectro *Raman-Rotacional* é

$$\boxed{\Delta J = \pm 2} \quad (5.16)$$

Outra forma de ver esse resultado é notar que a polarizabilidade de CO é a mesma se temos C – O ou O – C. Já o dipolo troca de sinal. Então na rotação, a polarizabilidade funciona como se rodasse o dobro do dipolo.

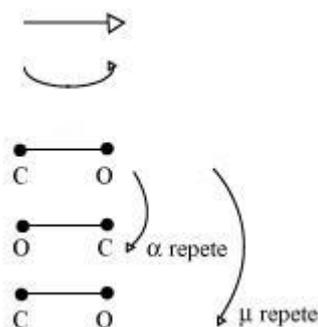


Figura 5.1: as relações entre polarização, dipolo e as regras de seleção.

Agora, usando a equação para o termo rotacional dada por (4.27) com essa nova regra de seleção, temos:

Caso Stokes (ou Ramo S):

$$J \rightarrow J + 2, J = 0, 1, \dots$$

$$\Rightarrow \Delta F = -\bar{B}(J + 2)(J + 3) + \bar{B}J(J + 1) \quad (5.17)$$

$$= -\bar{B}[J^2 + 5J + 6 - J^2 - J]$$

$$\therefore \boxed{\Delta F = -\bar{B}(4J + 6)} \quad (5.18)$$

Caso Anti-Stokes (ou Ramo O):

$$J \rightarrow J - 2, J = 2, 3, \dots$$

$$\Rightarrow \Delta F = -\bar{B}(J - 2)(J - 1) + \bar{B}J(J + 1) \quad (5.19)$$

$$= -\bar{B}[J^2 - 3J + 2 - J^2 - J]$$

$$\therefore \boxed{\Delta F = \bar{B}(4J - 2)} \quad (5.20)$$

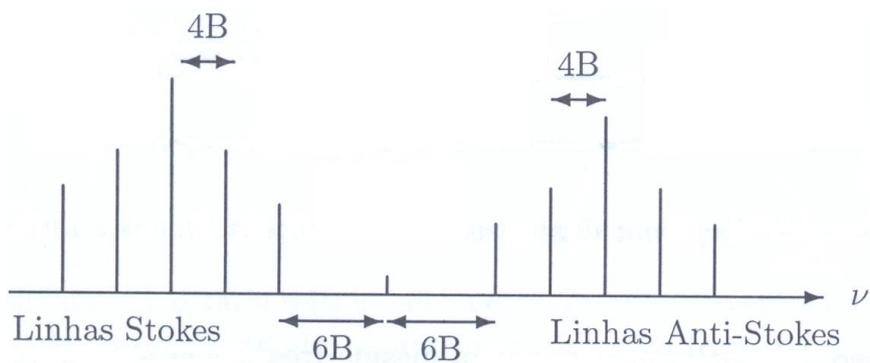


Figura 5.2: Esquema representativo do espectro Raman-Rotacional.

Usualmente escrevemos:

$$\text{Stokes} : \Delta J = +2 \Rightarrow \nu = \nu_0 - 4\bar{B} \left(J + \frac{3}{2} \right), \quad J = 0, 1, \dots \quad (5.21)$$

$$\text{Anti - Stokes} : \Delta J = -2 \Rightarrow \nu = \nu_0 + 4\bar{B} \left(J - \frac{1}{2} \right), \quad J = 2, 3, \dots \quad (5.22)$$

sendo ν_0 a frequência independente.

5.4 Espectro NMR

A ressonância nuclear magnética (NMR) se tornou uma técnica espectroscópica muito importante devido sua utilidade para identificar moléculas e examinar suas estruturas. Como o próprio nome já diz, ela trata do espectro obtido a partir dos níveis de energia do núcleo quando um campo magnético é aplicado. Para que esse espectro seja passível de observação, é necessário que o núcleo tenha spin não-nulo.

Recorde que já vimos (seção 1.4) que o *momento angular orbital* \vec{l} é responsável por um momento de dipolo magnético:

$$\vec{\mu} = \mu_0 \vec{l} \quad (5.23)$$

onde $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o *magnéton de Bohr*; vimos também que o *spin do elétron* está relacionado ao momento magnético intrínseco por

$$\vec{\mu}_{\text{int}} = g \vec{s} \quad (5.24)$$

Similarmente, o núcleo atômico tem spin e, associado a ele, um momento magnético nuclear

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad (5.25)$$

onde g_N : *fator g nuclear (adimensional)*;

$$\beta_N : \text{magneton nuclear} = \frac{e}{2cM}, \quad (M : \text{massa nuclear});$$

\vec{I} : *spin nuclear*.

Abaixo damos como exemplos o spin e o fator g para dois átomos importantes para sistemas orgânicos

$${}^1\text{H} \rightarrow I = \frac{1}{2}, \quad g = 5.585$$

$${}^{13}\text{C} \rightarrow I = \frac{1}{2}, \quad g = 1.404$$

sendo ${}^1\text{H}$ o isótopo natural mais abundante do hidrogênio (corresponde a 99,99% do hidrogênio existente). Já o ${}^{13}\text{C}$, apesar de responder apenas por 1,11% do carbono existente, é um isótopo importante em NMR, uma vez o carbono natural ${}^{12}\text{C}$ tem spin nuclear nulo e, portanto, não apresenta espectro NMR.

É comum se trabalhar com a constante

$$\gamma = g_N \beta_N \quad (5.26)$$

que é chamada de *raio giromagnético*. Assim

$$\vec{\mu}_N = \gamma \vec{I} \quad (5.27)$$

O raio giromagnético é que determina a extensão dos desdobramentos dos subníveis.

$$\begin{aligned} {}^1\text{H} &\rightarrow \gamma = 26,752 \quad (\times 10^7 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1} \text{rad}) \\ {}^{13}\text{C} &\rightarrow \gamma = 6,728 \end{aligned}$$

Considere agora um núcleo magnético na presença de um campo magnético homogêneo externo \vec{B} . Valores típicos para campos magnéticos em NMR estão na região de 1 – 20 Tesla (Os primeiros aparelhos de NMR tinham um campo em torno de 1,4T; os mais modernos têm hoje 17,6T).

Na presença do campo, temos um termo de perturbação

$$V = -\vec{\mu}_N \vec{B} \quad (5.28)$$

Assumindo $\vec{B} = B_z \hat{z}$

$$V = -\gamma B_z I_z \quad (5.29)$$

e a correção de 1ª ordem é

$$E^{(1)} = \langle V \rangle = -\hbar \gamma B_z m_z \equiv E \quad (5.30)$$

e, portanto, há um desdobramento dependente dos valores de $m_z : -m_z, m_z + 1, \dots, +m_z$, com $2I + 1$, sendo m_z a projeção de I ao longo do eixo \hat{z} .

Considere novamente ${}^1\text{H}$. Para ele

$$I = \frac{1}{2} \quad e \quad m_z = \frac{1}{2} \hbar, -\frac{1}{2} \hbar \quad (5.31)$$

com

$$E = \pm \frac{1}{2} \gamma B_z \hbar \quad (5.32)$$

e o desdobramento ocorre como ilustrado na figura 5.3.

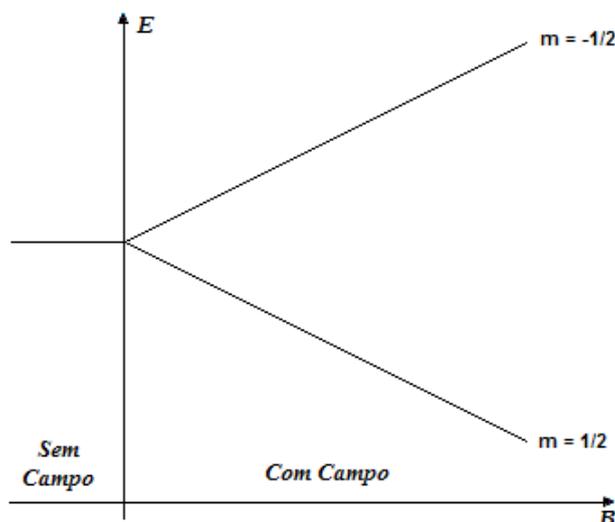


Figura 5.3: a separação de níveis degenerados, devido à aplicação de um campo magnético \mathbf{B} .

Para qualquer valor do campo B_z temos que a separação entre os dois níveis é

$$\Delta E = \hbar \gamma B_z \quad (5.33)$$

ou seja, ela é linear em B .

Transições entre esses níveis ocorrem para frequências na região de poucos MHz (10 – 100 MHz).

Para um campo B fixo:

$$\Delta E = h\nu = \hbar \gamma B_z \Rightarrow \nu = \frac{\gamma B_z}{2\pi} \text{ (em Hz)} \quad (5.34)$$

$$\text{ou como } \omega = 2\pi\nu \Rightarrow \omega = \gamma B_z \text{ (em rad / s)}$$

Deste modo, temos duas maneiras para estudar o espectro NMR de uma molécula: fixamos o campo e variamos a frequência ou fixamos a frequência e variamos o campo. Normalmente, a segunda opção é a mais usada.

Exemplo: Qual o campo necessário para induzir no ^1H transições em 60 MHz? E no ^{13}C ?

$$\nu = 60 \text{ MHz} = 60 \times 10^6 \text{ Hz} = 60 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (5.35)$$

Como $\gamma = 26,752 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ rad}$ e usando (5.34)

$$B_z = \frac{\omega}{\gamma} = \frac{2\pi \text{ rad } 60 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}{26,752 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ rad}} = 1,41 \text{ T} \quad (5.36)$$

Isso determina a escala comercial de aparelhos NMR. Um aparelho de 500 MHz correspondendo a um campo de 11,75T.

Para o ^{13}C , as transições ocorrerão em outra região

$$\begin{aligned} {}^1\text{H}: \nu_{\text{H}} &= \frac{\gamma_{\text{H}} B_z}{2\pi} \\ {}^{13}\text{C}: \nu_{\text{C}} &= \frac{\gamma_{\text{C}} B_z}{2\pi} \end{aligned} \quad \therefore \nu_{\text{C}} = \nu_{\text{H}} \frac{\gamma_{\text{C}}}{\gamma_{\text{H}}} = \frac{1}{4} \nu_{\text{H}} = 15 \text{ MHz} \quad (5.37)$$

Reciprocamente, para observar ^{13}C em 60 MHz é necessário um campo 4 vezes maior: $B_z = 5,64\text{T}$.

Até agora consideramos núcleos isolados e todos absorvem na mesma frequência. Vamos então considerar a presença dos elétrons, cujo papel é muito importante em NMR.

O principal efeito da nuvem eletrônica é que, quando aplicamos um campo B_0 ela gera um campo oposto B_{ele} dado por

$$B_{ele} = -\sigma B_0 \quad (5.38)$$

Assim, o campo sentido pelo núcleo passa a ser

$$B_z = (1 - \sigma) B_0 \quad (5.39)$$

e as equações que determinamos anteriormente passam a ter $B_z \rightarrow (1 - \sigma) B_0$, onde σ é a blindagem magnética (*magnetic shielding*), que é obviamente adimensional. Para o ^1H os valores típicos de σ são da ordem de 10^{-5} .

Temos agora então

$$\nu = \frac{\gamma(1 - \sigma) B_0}{2\pi} \quad (5.40)$$

É justamente a sensibilidade da blindagem σ que faz a espectroscopia NMR tão útil.

5.5 Chemical Shift

Vimos no exemplo da seção anterior, a frequência de absorção depende do aparelho NMR. Se o aparelho operar em 60 MHz (portanto $B = 1,41\text{T}$) o ^{13}C absorve em 15 MHz. Em um aparelho mais moderno que opera na faixa de 500 MHz (ou seja, $B = 11,75\text{T}$), o mesmo ^{13}C absorverá em 125 MHz.

Concluimos que o espectro depende do aparelho!!

Para evitar isso é comum utilizar apenas o deslocamento da frequência em relação a um padrão. Mas como ν é proporcional ao campo B , faz-se necessário normalizar em relação ao aparelho. Assim

$$\delta = \frac{\text{Ressonância em relação a um padrão}}{\text{frequência do aparelho}} \quad (5.41)$$

ou seja,

$$\delta = \frac{U_{\text{elemento}} - U_{\text{padrão}}}{U_{\text{aparelho}}} \times 10^6 \quad (5.42)$$

O 10^6 é apenas uma conveniência, já que $\sigma \sim 10^5$, ou seja, $\Delta\nu = \delta \sim \text{Hz}$.

δ é chamado de *chemical shift* (ou *deslocamento químico* se preferir, embora esse termo definitivamente não seja usado) e é independente do espectrômetro.

Porém, note que temos um novo problema: precisamos de um *valor de referência* para calcular o chemical shift (um para cada átomo!).

Há muita discussão atualmente sobre como definir bons valores de referência. De um modo geral, para que a blindagem de um átomo de uma molécula possa ser considerada um bom valor de referência, as seguintes condições devem ocorrer:

- A molécula deve existir em abundância;
- Tem que ser pouco reativa;
- A blindagem deve ter valor extremo, ou seja, a maioria dos átomos do mesmo tipo em outros sistemas devem possuir blindagens maiores (ou menores).

Não é trivial obter uma molécula com essas características para todos os átomos, de forma que os estudos se concentram em alguns poucos como Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Oxigênio.

Como exemplo, podemos citar a referência para o hidrogênio, que é a molécula de tetra metil-silano (TMS): $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, cujas características são:

1. Em TMS todos os hidrogênios possuem o mesmo sinal;
2. TMS é muito pouco reativo;
3. TMS tem valor extremo: a maioria dos hidrogênios em outros sistemas absorvem em frequências mais altas (ou seja, o chemical shift é positivo).

Isso nos permite escrever:

$$\delta_{\text{H}} = \frac{U_{\text{H}} - U_{\text{TMS}}}{U_{\text{aparelho}}} \times 10^6 \quad (\text{em ppm}) \quad (5.43)$$

De um modo mais geral, considere que um átomo absorve em ν_1 em um sistema e em ν_2 em um outro sistema, então

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_1) \quad e \quad \nu_2 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_2) \quad (5.44)$$

o que nos leva à

$$\delta_1 - \delta_2 = \frac{\nu_1 - \nu_2}{U_{\text{aparelho}}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi U_{\text{aparelho}}} (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \quad (5.45)$$

Como $\nu_{\text{aparelho}} = \frac{\gamma B_z}{2\pi}$ e $B_z \approx B_0$ pois $\sigma \approx 10^{-5}$, obtemos

$$\delta_1 - \delta_2 = (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \quad (\text{em ppm}) \quad (5.46)$$

Normalmente σ é dado em *ppm* (partes por milhão).

Exemplos:

- 1) O chemical shift do ^1H da molécula de acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) é 2,0 ppm. Calcule a que diferença de frequência esse valor corresponde em um espectrômetro de
 - a) 400 MHz;
 - b) 100 MHz.

Usando (5.43) temos

$$\nu_{\text{acet}} - \nu_{\text{TMS}} = \frac{\delta_{\text{H}} \nu_{\text{aparelho}}}{10^6} \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}} = 2,0 \text{ ppm} \Rightarrow \text{a) Se } \nu_{\text{aparelho}} = 400 \text{ MHz} \Rightarrow \nu_{\text{acet}} - \nu_{\text{TMS}} &= 800 \text{ Hz} \\ \Rightarrow \text{b) Se } \nu_{\text{aparelho}} = 100 \text{ MHz} \Rightarrow \nu_{\text{acet}} - \nu_{\text{TMS}} &= 200 \text{ Hz} \end{aligned} \quad (5.48)$$

- 2) Calcule o chemical shift da linha ressonante do ^1H em água em relação à acetonitrila (H_3CN), sabendo que a blindagem magnética desse átomo nessas duas moléculas vale $\sigma_{\text{água}} = 34,474 \text{ ppm}$ e $\sigma_{\text{acetonitrila}} = 29,783 \text{ ppm}$.

De (5.46) vem

$$\delta_{\text{água}} - \delta_{\text{acetonitrila}} = (\sigma_{\text{água}} - \sigma_{\text{acetonitrila}}) = 34,474 - 29,783 = 4,691 \text{ ppm} \quad (5.49)$$

Vale ressaltar que a blindagem magnética também pode ser negativa: nesse caso temos um *magnetic deshielding* e ele ocorre devido às *contribuições paramagnéticas*.

Note também que a blindagem depende exclusivamente do ambiente químico em que cada átomo se encontra. Dessa maneira é possível obter informações sobre a geometria da molécula medindo seu espectro NMR.

Exemplo: Considere a molécula de água. Quantos picos esperam-se serem observáveis no seu espectro NMR de Hidrogênio?

Como na molécula de água a distância de cada Hidrogênio até o Oxigênio é a mesma, ambos estão no mesmo ambiente químico, logo o espectro NMR deverá apresentar um único pico.

5.6 Espectro Fotoeletrônico

Este tipo de espectroscopia é muito utilizado para desvendar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

Ao contrário da espectroscopia eletrônica, não há uma condição de ressonância entre dois níveis pois a energia cinética do elétron é contínua e a conservação da energia é satisfeita com a energia cinética do elétron ($M \rightarrow M^+ + e^-$). A equação mestre é

$$h\nu = I_i + T_{ion} + T_e \quad (5.50)$$

onde I_i é a energia de ionização e T é a energia cinética. Como a massa do elétron é muito pequena comparada ao núcleo, a energia de recuo do íon é muito pequena e, portanto,

$$I_i = h\nu - T_e \quad (5.51)$$

Experimentalmente conhece-se $h\nu$ (fonte monocromática) e mede-se T_e . Em geral, a espectroscopia fotoeletrônica é subdividida em dois tipos:

- UPS – espectroscopia fotoeletrônica na região do ultravioleta. Para esse tipo, as principais fontes de radiação são lâmpadas de Hélio I (transição $1s\ 2p \rightarrow 1s^2$ com $\lambda = 584\text{\AA}$ e que permite o estudo da região de valência) e Hélio II (ou seja, He^+ , transição $2p \rightarrow 1s$ com $\lambda = 304\text{\AA}$ e que permite o estudo da região de valência e também de camadas mais internas);
- XPS – espectroscopia fotoeletrônica na região de raio X. Obviamente, nesse caso a fonte de radiação emite raio X, o que permite o estudo de camadas profundas. Este tipo de estudo deu o prêmio Nobel de Física a **Siegbahn** em 1981.

5.7 Exercícios

1. No caso Raman, a regra de seleção vibracional continua sendo $\Delta v = \pm 1$, mas a regra de seleção rotacional muda para $\Delta J = \pm 2$. Isso dá origem aos ramos O (Stokes) e S (Anti-Stokes). Considere que a constante rotacional \bar{B} é a mesma para ambos os casos e despreze correções centrífugas e anarmônicas. Deduza então as posições das transições rovibracionais associadas a esses dois ramos.
2. A primeira linha Stokes e a primeira linha anti-Stokes do espectro Raman-rotacional de uma molécula diatômica homonuclear estão separadas por 24 cm^{-1} . Qual o valor de sua constante rotacional?
3. *Metil-acetato* e *Etil-metanoato* (ou *etil-formiato*) são *isômeros*, ou seja, tem a mesma fórmula química ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) embora suas estruturas moleculares sejam distintas (veja a figura abaixo).

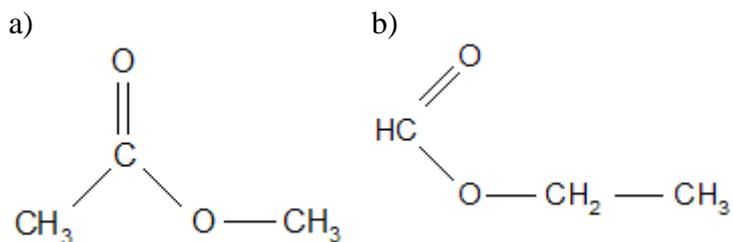


Figura 5.4: as moléculas a) metil-acetato e b) etil-metanoato.

A qual dessas duas moléculas se refere o espectro de NMR abaixo? Justifique.

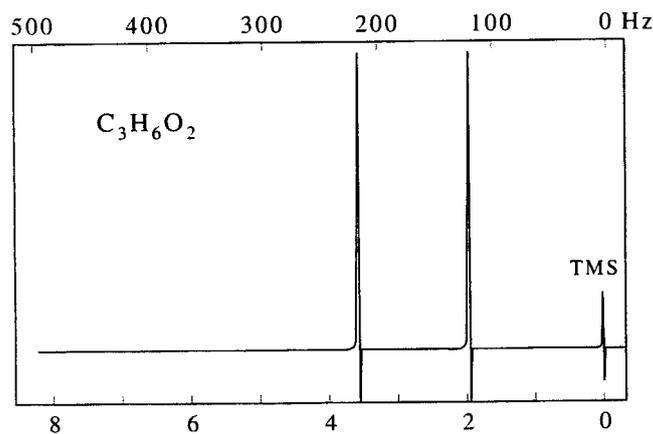


Figura 5.5: Espectro NMR do ^1H da molécula ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$).

4. Considere o espectro de ^{13}C da molécula de fulereno (C_{60}). Quantas linhas NMR você espera nesse espectro?
5. O espectro NMR do Oxigênio da molécula de CO_3 possui dois picos distintos, de tamanhos muito parecidos. Supondo que essa molécula é planar, como é sua geometria?

Unidade III:

Métodos para o tratamento de

Sistemas Moleculares

- Método de Hückel
- Introdução à Teoria de Grupos
- Método de Hartree-Fock

Capítulo 6: O Método de Hückel

Neste capítulo veremos o método quântico mais simples para o tratamento de moléculas: o Método de Hückel. Desenvolvido na década de 30 do século passado, foi o primeiro método a obter uma explicação correta para o espectro da molécula de benzeno. Ele ainda se mostra muito útil, principalmente para os casos em que o tamanho do sistema esbarra com os limites computacionais atuais.

6.1 Idéias principais

O método de Hückel é possível graças à separabilidade σ - π , proposta por Pariser e Parr na década de 50. Para entendê-la, precisamos saber o que são orbitais moleculares e, em particular, os orbitais π e σ .

Quando ocorrem ligações químicas os orbitais atômicos não são preservados: eles se sobrepõem e formam novos orbitais, os orbitais moleculares. Se a sobreposição for construtiva, temos um orbital molecular ligante, se for destrutiva, o orbital formado é antiligante. Os orbitais ligantes são subdivididos em tipo σ e tipo π .

- Orbital σ : ocorre quando o orbital molecular formado está no eixo de ligação;
- Orbital π : ocorre quando o orbital molecular formado não está no eixo de ligação.

Se a molécula for planar, podemos dizer que orbitais moleculares σ são aqueles que estão no plano da molécula e que os orbitais π são aqueles que estão perpendiculares a esse plano. A separabilidade σ - π propõe que os dois tipos de orbitais não interagem de maneira significativa, de modo que podemos estudá-los separadamente.

De um modo geral, observa-se que em moléculas orgânicas, os orbitais menos energéticos, ou seja, mais externos, são do tipo π , logo as informações químicas envolverão elétrons deste tipo.

O que o método de Hückel faz é propor uma maneira sistemática de montar um Hamiltoniano para um sistema onde vale a separabilidade σ - π .

Seja então um Hamiltoniano representado por uma matriz quadrada de ordem n :

$$H = \begin{pmatrix} h_{11} & \cdots & h_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{n1} & \cdots & h_{nn} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

onde n é o número de átomos que possuem orbitais π . As regras de Hückel para determinação desse Hamiltoniano são:

- Para todos os termos na diagonal principal, $h_{\mu\mu}$, referentes às integrais de sobreposição (overlap), é atribuído o valor α ;
- Para os outros termos, $h_{\mu\nu}$, com $\mu \neq \nu$, consideramos:

$$h_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{se } \mu \text{ e } \nu \text{ forem vizinhos adjacentes;} \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

sendo que α e β são *sempre* menores que zero.

Uma vez construído o Hamiltoniano, utiliza-se a equação secular

$$\det(H - \varepsilon I) = 0 \quad (6.2)$$

para determinar os autovalores e autovetores: os autovalores correspondem à energia dos orbitais e os autovetores correspondem a função de onda desses orbitais. Somando a energia dos orbitais ocupados, obtemos a energia total.

Os exemplos a seguir ilustram o método.

6.2 Alguns exemplos

Exemplo 1: Etileno – Vamos começar com o etileno, C_2H_4 (figura 6.1).

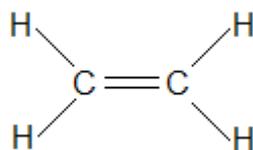


Figura 6.1: A molécula de etileno.

Como as ligações entre os carbonos e os hidrogênios são do tipo σ , resta-nos apenas os carbonos como detentores de orbitais π e, nosso problema se reduz a determinação dos autovalores e autovetores de uma matriz 2×2 . Temos então:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \varepsilon_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (6.3)$$

Para os autovetores fazemos:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \varepsilon_{\pm} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \alpha a + \beta b = a(\alpha \pm \beta) \\ \beta a + \alpha b = b(\alpha \pm \beta) \end{cases} \Rightarrow b = \pm a \quad (6.4)$$

logo

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 \pm \chi_2) \quad (6.5)$$

com χ_1 e χ_2 os vetores da base, que nesse caso, representam orbitais p_z , com o mesmo tamanho pois estão todos sendo multiplicados pelo mesmo fator. Assim:

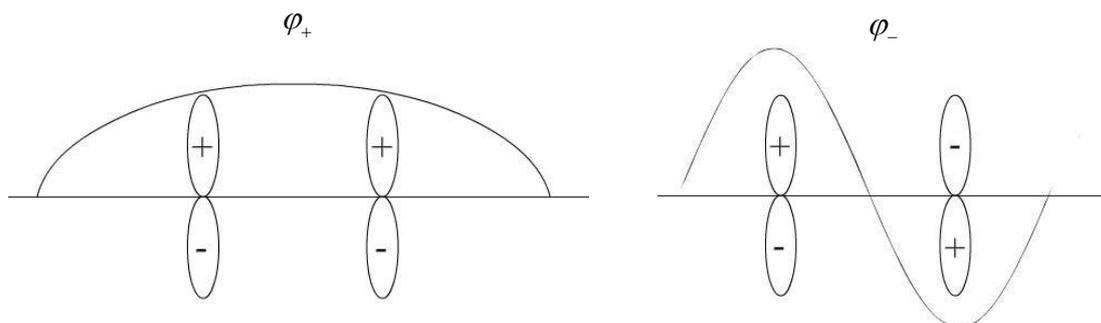


Figura 6.2: Funções de onda para os orbitais moleculares do etileno, obtidas com o método de Hückel.

Os orbitais são:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 & \text{---} = \alpha - \beta \rightarrow \varphi_- \\ \varepsilon_1 & \text{---} \uparrow \downarrow \text{---} = \alpha + \beta \rightarrow \varphi_+ \end{aligned}$$

e a energia total é $2(\alpha + \beta)$.

Podemos nos perguntar agora: mas como determinamos os valores de α e β ? Para isso são necessárias informações adicionais como a energia de excitação e a energia de ionização, como mostrado no exemplo abaixo.

Exemplo 2: Butadieno – Análogo ao etileno, no butadieno, C_4H_6 (figura 6.3) também só precisamos nos preocupar com os carbonos, pois só as ligações entre eles darão origem a orbitais π .

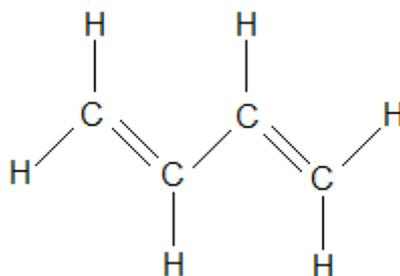


Figura 6.3: A molécula de butadieno.

Montando o Hamiltoniano e resolvendo a equação secular temos:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6.6)$$

dividindo ambos os lados por β e fazendo $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x[x^3 - 2x] - [x^2 - 1] = 0 \Rightarrow x^4 - 3x^2 - 1 = 0 \quad (6.7)$$

$$\text{seja } y = x^2 \Rightarrow y^2 - 3y + 1 = 0 \Rightarrow y = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \Rightarrow \varepsilon = \alpha \pm \beta \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} \quad (6.8)$$

logo os orbitais são:

$$\begin{aligned} \varepsilon_4 & \text{————} = \alpha - 1,618\beta \\ \varepsilon_3 & \text{————} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_2 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_1 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 1,618\beta \end{aligned}$$

e a energia total é $4\alpha + 4,472\beta$.

Agora, sabendo que a primeira excitação dessa molécula é obtida em 6,0 eV e a primeira ionização é obtida em 8,7 eV, podemos determinar os parâmetros α e β , basta fazer:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_4 & \text{————} = \alpha - 1,618\beta \\ \varepsilon_3 & \text{—}\uparrow\text{—} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_2 & \text{—}\uparrow\text{—} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_1 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 1,618\beta \end{aligned} \right\} E_{\text{excitada}} = 4\alpha + 3,236\beta = 6\text{eV}$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_4 & \text{————} = \alpha - 1,618\beta \\ \varepsilon_3 & \text{————} = \alpha - 0,618\beta \\ \varepsilon_2 & \text{—}\uparrow\text{—} = \alpha + 0,618\beta \\ \varepsilon_1 & \text{—}\uparrow\downarrow\text{—} = \alpha + 1,618\beta \end{aligned} \right\} E_{\text{ionizada}} = 3\alpha + 3,854\beta = 8\text{eV}$$

$$\text{primeira excitação: } \Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{excitada}} = -6,0\text{eV} \Rightarrow \Delta E = 1,236\beta = -6\text{eV} \Rightarrow \beta = -4,85\text{eV}$$

$$\text{primeira ionização: } \Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{ionizada}} = -8,7\text{eV} \Rightarrow \alpha + 0,618\beta = -8,7\text{eV} \Rightarrow \alpha = -5,7\text{eV}$$

Se calcularmos as funções de onda, encontramos:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,372\chi_1 + 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 + 0,372\chi_4 \\ \varphi_2 &= 0,602\chi_1 + 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 - 0,602\chi_4 \\ \varphi_3 &= 0,602\chi_1 - 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 + 0,602\chi_4 \\ \varphi_4 &= 0,372\chi_1 - 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 - 0,372\chi_4 \end{aligned} \quad (6.9)$$

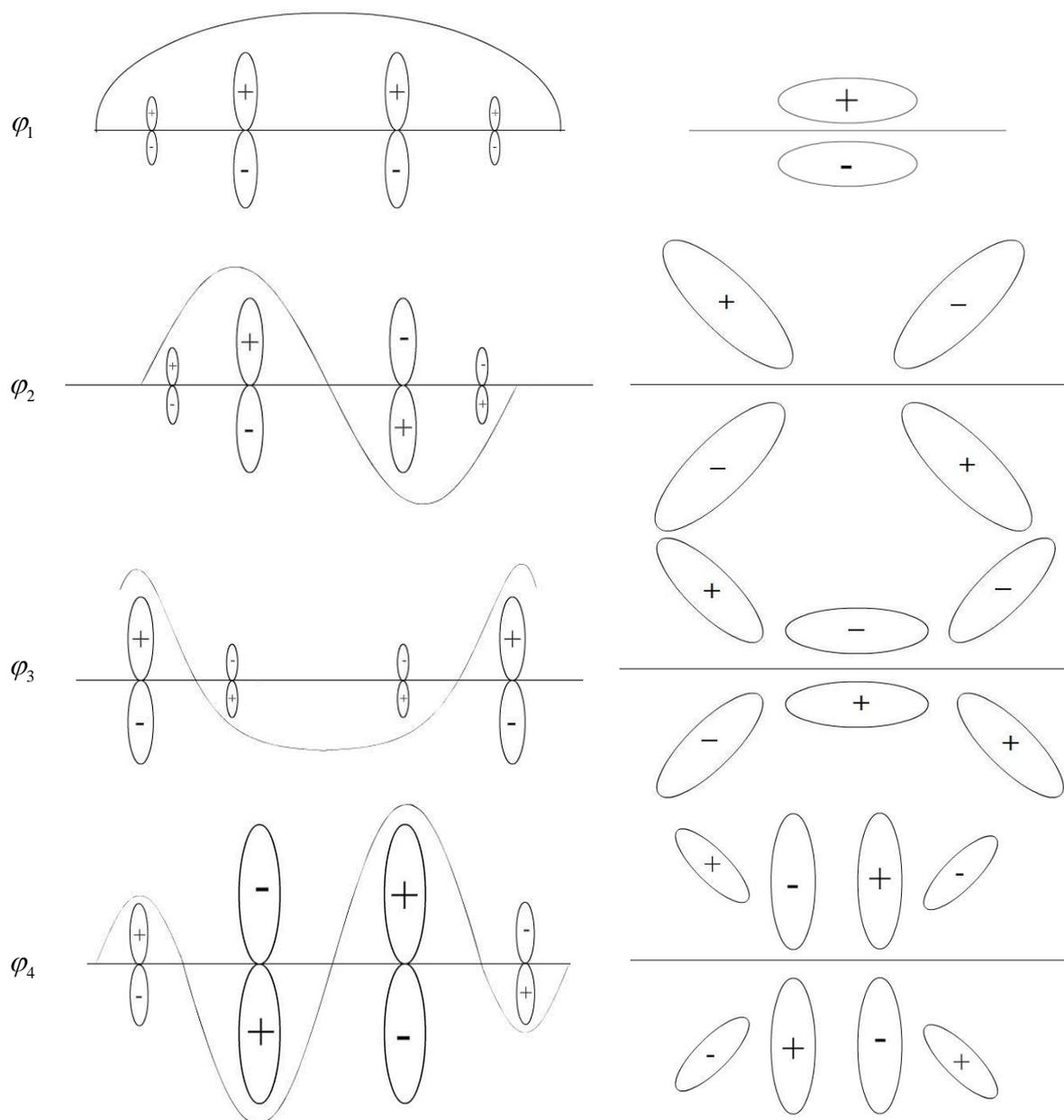


Figura 6.4: Funções de onda e respectivos orbitais moleculares do benzeno, obtidos com o método de Hückel.

Exemplo 3: Benzeno – Hückel foi o primeiro método bem sucedido a explicar o espectro da molécula de benzeno (C_6H_6).

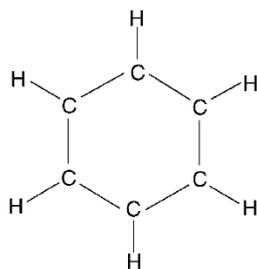


Figura 6.5: A molécula de benzeno.

Agora temos um Hamiltoniano 6 x 6:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6.10)$$

fazendo $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x = \pm 1 (\text{raízes duplas}), \pm 2 \quad (6.11)$$

Assim:

$$\begin{array}{c} \text{---} \quad \alpha - 2\beta \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \alpha - \beta \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \alpha + \beta \\ \quad \uparrow\downarrow \quad \alpha + 2\beta \end{array}$$

e a energia total é $6\alpha + 8\beta$.

As funções de onda são:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_5 &= \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6) \end{aligned} \quad (6.12)$$

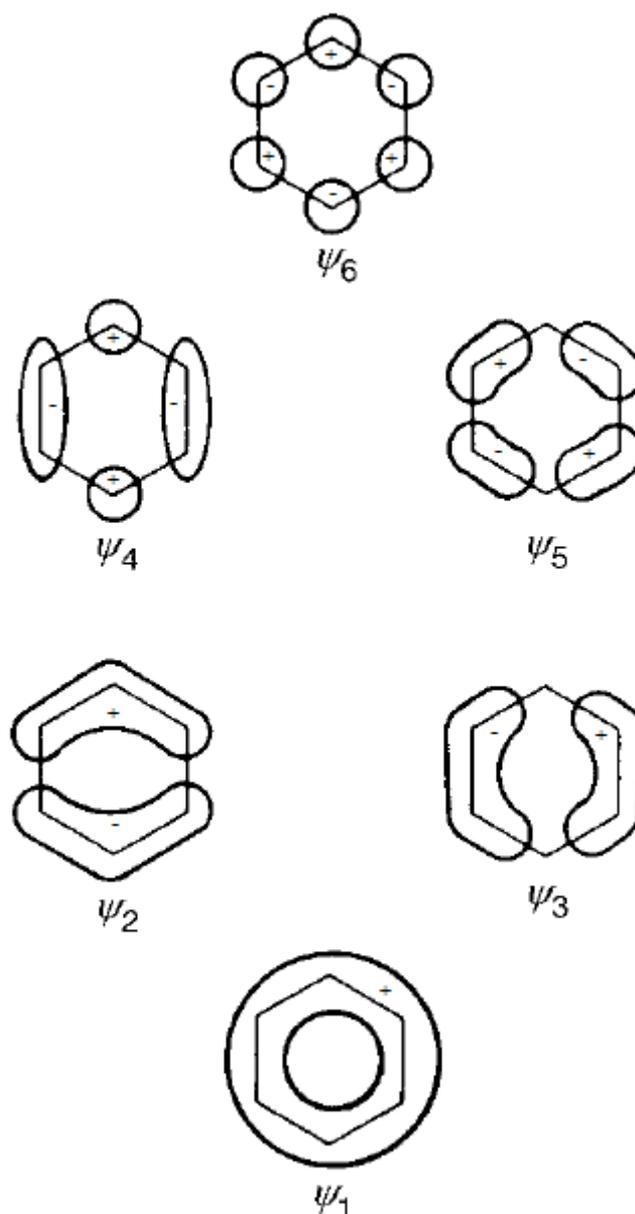


Figura 6.6: Orbitais moleculares do benzeno, obtidos com o método de Hückel, que foi o primeiro método a explicar corretamente o espectro dessa molécula (adaptado de [5]).

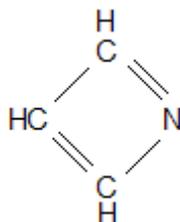
6.3 Extensões para Hückel

Apesar dos exemplos que vimos até agora mostrarem que o método de Hückel funciona bem, ele muitas vezes deixa a desejar na precisão. Algumas tentativas foram feitas para melhorá-lo. A principal delas diz respeito às interações entre vizinhos: nós trabalhamos aqui com a chamada *aproximação de primeiros vizinhos*: além das integrais de sobreposição, estamos considerando apenas os vizinhos adjacentes de cada átomo, o que nem sempre pode ser uma boa aproximação. Pode-se então definir outros termos de interação γ , δ etc para segundos vizinhos, terceiros vizinhos e assim por diante. Note também que as integrais de sobreposição são assumidas como tendo o mesmo valor, independente do átomo que seja, o mesmo vale para os vizinhos: independente dos átomos envolvidos, a interação tem o mesmo valor. Para um melhor

resultado, poderíamos diferenciá-los, usando diferentes parâmetros. Estas modificações que tentam tornar o método de Hückel mais preciso nos levam ao método de *Hückel extendido*. Note, entretanto, que se temos mais parâmetros, mais dados experimentais são necessários, o que pode inviabilizar o processo. O grande número de parâmetros também pode tornar os cálculos excessivamente custosos.

6.4 Exercícios

1. Considere a molécula ciclobutadieno (C_4H_4).
 - a) Utilize o método de Hückel para obter as energias dos orbitais moleculares;
 - b) Utilize um diagrama para mostrar as ocupações referentes ao estado fundamental. Qual é a energia total?
 - c) Respeitando as regras de Hund, qual o valor do spin total (valor de S) do estado fundamental?
2. Repita o exercício anterior para o ânion do ciclobutano ($C_4H_8^-$). Qual a energia necessária para remover o elétron extra?
3. No exemplo 2 vimos o método de Hückel aplicado ao butadieno (figura 6.3). Suponha agora que o carbono mais a esquerda seja substituído por um nitrogênio e obtenha os novos orbitais moleculares assumindo que $\beta_{CC} = \beta$, $\beta_{CN} = 2\beta$ e $\alpha_N = \alpha_C$.
4. Utilize o método de Hückel para obter as energias dos orbitais moleculares da molécula C_3H_3N , assumindo $\beta_{CC} = \beta$, $\beta_{CN} = 2\beta$ e $\alpha_N = \alpha_C = \alpha$. Qual o spin total do estado fundamental? Justifique.



A molécula C_3H_3N .

Uma Introdução Prática à Teoria de Grupo

Sylvio Canuto

A teoria de grupo (particularmente a *teoria de grupo pontual*) é muito útil para resolução de problemas moleculares. Nesse capítulo apresentamos de maneira breve e sucinta os principais resultados, teoremas e ferramentas que serão utilizadas posteriormente para o estudo de métodos teóricos em física molecular, abrindo mão do formalismo matemático e das demonstrações rigorosas. Desta maneira, não temos a pretensão de substituir textos muito mais completos já existentes sobre essa teoria; queremos apenas facilitar a compreensão do conteúdo que está por vir.

7.1 Elementos de um grupo: o grupo C_{2v}

Já que vamos dispensar o formalismo, vamos trabalhar diretamente com exemplos e tirar deles os resultados mais gerais.

Considere assim a molécula de água (figura 7.1).

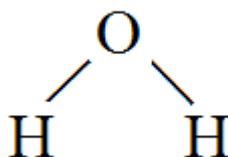


Figura 7.1: a molécula de água. Note que ambos os átomos de hidrogênio distam igualmente do átomo de oxigênio.

Observe o seguinte:

- A molécula de água permanece a mesma se fizermos uma rotação de 180° em torno do eixo Z mostrado na figura 7.2: esse eixo é dito *eixo de simetria*;
- Existe um plano que contém o eixo de simetria e toda a molécula de água. Devido a isso, um espelho plano paralelo a esse plano nos dá uma molécula de água idêntica a original;
- Se colocarmos um espelho perpendicular ao eixo de simetria, a reflexão no espelho faz com que tenhamos uma molécula de água idêntica à original;
- Por fim, se não fizermos nada (!) a molécula permanece a mesma (se essa idéia for incomoda, pode-se pensar que todas as coordenadas da molécula foram multiplicadas por um).

Essas 4 propriedades definem o grupo:

1. A primeira propriedade é dita propriedade C_n : se girarmos a molécula de um ângulo θ

$$\theta = \frac{360^\circ}{n} \quad (7.1)$$

obtemos a mesma molécula. No caso da água, $n = 2$, de forma que dizemos que a molécula de água possui a propriedade C_2 ;

2. A segunda propriedade é chamada de σ_v ;
3. A terceira propriedade é conhecida como σ_v ;
4. A última propriedade nada mais é que a identidade E .

Essas quatro propriedades juntas definem o grupo ao qual a água pertence: o grupo C_{2v} .

Outro exemplo de molécula pertencente ao grupo C_{2v} : formaldeído

Obviamente o grupo C_{2v} não é o único grupo que existe, mas veremos tudo o que é necessário para trabalhar com um grupo utilizando o C_{2v} e depois veremos as diferenças em outros grupos.

7.2 Representação do grupo

Vamos buscar uma *representação matricial* para o grupo C_{2v} . Considere o referencial de coordenadas como dado na figura abaixo.

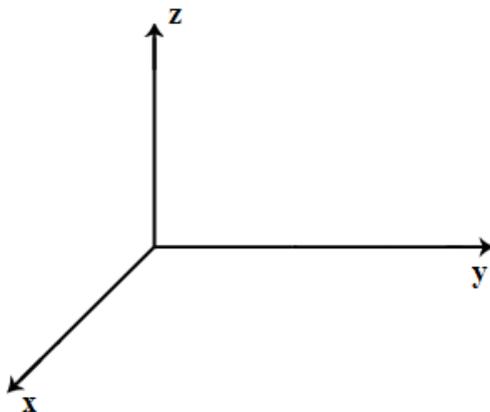


Figura 7.2: O referencial de coordenadas adotado.

Baseados no que vimos na seção anterior, podemos escrever:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

$$C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

$$\sigma_{v'} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \sigma_{v'} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

Note que cada matriz é sua própria inversa, uma vez que para todas vale a relação

$$A^2 = E \quad (7.6)$$

e além disso, elas comutam, ou seja

$$AB = BA \quad (7.7)$$

Esse tipo de grupo é dito *grupo abeliano comutativo*.

Podemos, desta maneira, construir uma tabela de multiplicação para o grupo C_{2v} :

	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
E	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
C_2	C_2	E	$\sigma_{v'}$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_{v'}$	E	C_2
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	σ_v	C_2	E

Tabela 7.1: Tabela de multiplicação do grupo C_{2v} .

Claramente a tabela 7.1 representa o grupo C_{2v} , pois, por exemplo, considere

$$\sigma_v \cdot C_2 = \sigma_{v'} \quad (7.8)$$

é possível verificar a igualdade graficamente

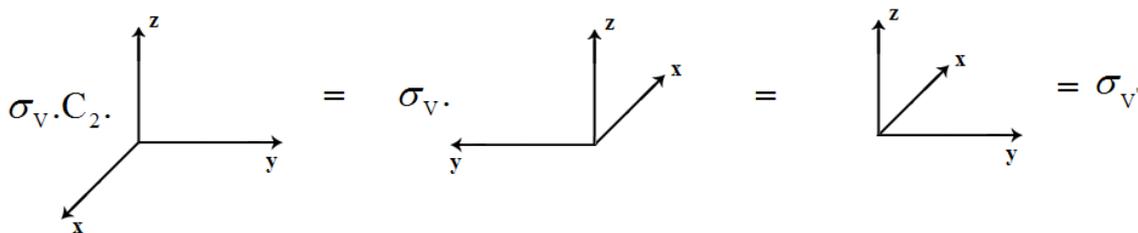


Figura 7.3: verificação gráfica da equação 7.8.

ou matricialmente

$$\begin{matrix} & \sigma_v & C_2 & & \sigma_{v'} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \end{matrix} \quad (7.9)$$

Observe que nossa representação tem dimensão 3 porque escolhemos um único conjunto de coordenadas (x,y,z) para representar toda a molécula. Poderíamos optar, por exemplo, em definir um sistema de coordenadas no centro de cada átomo da molécula de água e, dessa maneira, definiríamos uma representação de dimensão 9 (!!). Isso nos leva a concluir que a representação de um grupo não é única. De fato, temos um resultado importante quanto a isso:

Teorema: Suponha que o conjunto de matrizes E, A, B, C, \dots seja uma representação para um grupo. Então o conjunto de matrizes E, A', B', C', \dots * obtidas por uma *transformação de similaridade*, ou seja, através de

$$X' = U^{-1} X U$$

também são uma representação do grupo.

Isso nos dá uma infinidade de possíveis representações para um grupo. Veremos agora como obter a menor delas.

7.3 Representações Redutíveis e Representações Irredutíveis

Do teorema anterior temos que

$$AB = D \Rightarrow A'B' = D' \quad (7.10)$$

Pois

$$A'B' = U^{-1} A U U^{-1} B U = U^{-1} A B U = D' \quad (7.11)$$

* Observe que uma transformação de similaridade na matriz identidade E resulta na própria matriz E .

Suponha agora que U fatora as matrizes A, B, C, \dots em blocos, então se para *todas* elas pudermos escrever uma relação do tipo

$$A' = U^{-1}AU = \begin{bmatrix} A'_1 & & & \\ & A'_2 & & \\ & & A'_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \quad (7.12)$$

onde A'_i são matrizes de ordem inferior, temos que

$$\begin{aligned} D'_1 = A'_1 B'_1 \\ D'_2 = A'_2 B'_2 \end{aligned} \quad \text{e, portanto} \quad E, A'_1, B'_1, \dots \quad \text{são também representações do grupo.} \\ E, A'_2, B'_2, \dots$$

Sempre que for possível achar uma transformação de similaridade que reduza a representação, dizemos que a representação é *reduzível*. Caso contrário, temos uma transformação *irreduzível*.

As representações irreduzíveis são o que realmente caracterizam o grupo.

Para o grupo C_{2V} , a tabela de caracteres da representação irreduzível é dada abaixo.

	E	C_2	σ_V	σ'_V
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

Tabela 7.2: representação irreduzível do grupo C_{2V} .

Note o seguinte:

$$\sum \Gamma_i \Gamma_j = h \delta_{ij} \quad (7.13)$$

onde h é a ordem do grupo.

Exemplo:

$$\begin{aligned} \sum \Gamma_1 \Gamma_2 &= 1.1 + 1.1 + 1.(-1) + 1.(-1) = 0 \\ \sum \Gamma_2 \Gamma_4 &= 1.1 + 1.(-1) - 1.(-1) - 1.1 = 0 \\ \sum \Gamma_2^2 &= 1.1 + 1.1 + 1.(-1) + 1.(-1) = 4 \rightarrow \text{ordem do grupo } C_2 \end{aligned} \quad (7.14)$$

A relação (7.13) é conhecida como *Teorema da Grande Ortogonalidade*.

A tabela 7.2 à primeira vista parece misteriosa, mas sua interpretação é muito simples. Considere o eixo x . Se aplicamos as quatro operações do grupo C_{2V} obtemos:

$$\begin{aligned}
 E(x) &= x \Rightarrow 1 \\
 C_2(x) &= x \Rightarrow -1 \\
 \sigma_v(x) &= x \Rightarrow 1 \\
 \sigma_v(x) &= x \Rightarrow -1
 \end{aligned}
 \tag{7.15}$$

de onde segue a linha 4 da tabela 7.2. Chamaremos essa linha de agora em diante de B_1 .

Note que o eixo y se transforma segundo B_2 . Dessa maneira, o produto xy se transforma como

$$B_1 \otimes B_2 = 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \tag{7.16}$$

que é a terceira linha da tabela 7.2, que chamaremos de A_2 . Observe que

$$R_z = (xy' - y'x) \tag{7.17}$$

também se transforma segundo A_2 pois

$$\begin{aligned}
 E(xy' - y'x) &= xy' - y'x \Rightarrow 1 \\
 C_2(xy' - y'x) &= xy' - y'x \Rightarrow 1 \\
 \sigma_v(xy' - y'x) &= -xy' + y'x \Rightarrow -1 \\
 \sigma_v(xy' - y'x) &= -xy' + y'x \Rightarrow -1
 \end{aligned}
 \tag{7.18}$$

Seguindo esse raciocínio, podemos encontrar que as transformações do grupo C_{2v} são sempre descritas por uma das linhas da tabela 7.2. Assim a tabela completa, com as respectivas transformações é:

	E	C_2	σ_v	σ_v	<i>Transformações Relacionadas</i>
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Tabela 7.3: A representação irredutível do grupo C_{2v} e suas respectivas transformações.

7.4 Obtenção de modos vibracionais usando grupos

No capítulo 4 estudamos o espectro vibracional. Lá, calculamos apenas as frequências de vibração de uma molécula. Nessa seção, utilizaremos a Teoria de Grupo para obter os *modos vibracionais*, ou seja, as possíveis maneiras que uma molécula pode vibrar.

Vamos utilizar como exemplo a molécula de água. Começemos com a representação redutível proveniente de se adotar um sistema de coordenadas centralizado em cada átomo conforme mostrado na figura 7.4.

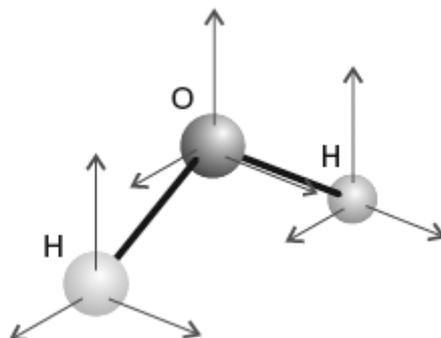


Figura 7.4: Sistemas de coordenadas centrados nos átomos que constituem a molécula de água (adaptado de [6]).

As transformações podem ser escritas como

$$\begin{pmatrix} x_{H_1} \\ y_{H_1} \\ z_{H_1} \\ x_{H_2} \\ y_{H_2} \\ z_{H_2} \\ x_O \\ y_{H_2} \\ z_O \end{pmatrix} = M_{9 \times 9} \begin{pmatrix} x_{H_1} \\ y_{H_1} \\ z_{H_1} \\ x_{H_2} \\ y_{H_2} \\ z_{H_2} \\ x_O \\ y_{H_2} \\ z_O \end{pmatrix} \quad (7.19)$$

onde $M_{9 \times 9}$ é uma matriz quadrada de ordem 9, uma para cada operação de simetria do grupo C_{2v} . Obviamente, para a operação de identidade E , a matriz $M_{9 \times 9}$ é uma matriz identidade de ordem 9.

Não é difícil calcular as outras matrizes (embora seja muito tedioso). Para C_2 , por exemplo, temos

$$C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.20)$$

Neste ponto convém definir algo muito útil, o *caráter da representação*.

Definição: Definimos χ , o *caráter da representação*, como sendo o traço Tr da matriz associado a essa representação, sendo que

$$Tr(M) = \sum_n m_{nn} \quad (7.21)$$

ou seja, a soma dos elementos da diagonal principal. Dessa maneira, o caráter de E é 9 e o de C_2 é -1.

Assim, efetuando os cálculos, encontramos que

	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ	9	-1	1	3

Como estamos trabalhando com 3N coordenadas (ou seja, para esse caso 9), temos graus de translação e rotação que, posteriormente, teremos que retirar.

Já dissemos que a representação obtida desta forma é redutível. Para obter como essa representação se relaciona com a representação irredutível, basta projetar as linhas da matriz da representação irredutível em χ . Assim

$$\begin{aligned} O_{A_1} \chi &= \frac{1}{4} [E + C_2 + \sigma_v + \sigma_v'] \chi = \frac{1}{4} [9 - 1 + 1 + 3] = 3 \\ O_{A_2} \chi &= \frac{1}{4} [E + C_2 - \sigma_v - \sigma_v'] \chi = \frac{1}{4} [9 - 1 - 1 - 3] = 1 \\ O_{B_1} \chi &= \frac{1}{4} [E - C_2 + \sigma_v - \sigma_v'] \chi = \frac{1}{4} [9 + 1 + 1 - 3] = 2 \\ O_{B_2} \chi &= \frac{1}{4} [E - C_2 - \sigma_v + \sigma_v'] \chi = \frac{1}{4} [9 + 1 - 1 + 3] = 3 \end{aligned} \quad (7.22)$$

logo

$$\left. \begin{array}{l} A_1 \text{ ocorre 3 vezes} \\ A_2 \text{ ocorre 1 vez} \\ B_1 \text{ ocorre 2 vezes} \\ B_2 \text{ ocorre 3 vezes} \end{array} \right\} \chi = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (7.23)$$

Observando a tabela 7.3 verificamos que os graus de translação são dados por A_1, B_1 e B_2 e os de rotação são dados por A_2, B_1 e B_2 . Descontando-os de χ temos

$$\chi_{\text{vibr}} = 2A_1 + B_2 \quad (7.24)$$

ou seja, as vibrações da molécula de água tem simetria A_1, A_1 e B_2 , como mostrado na figura 7.5.

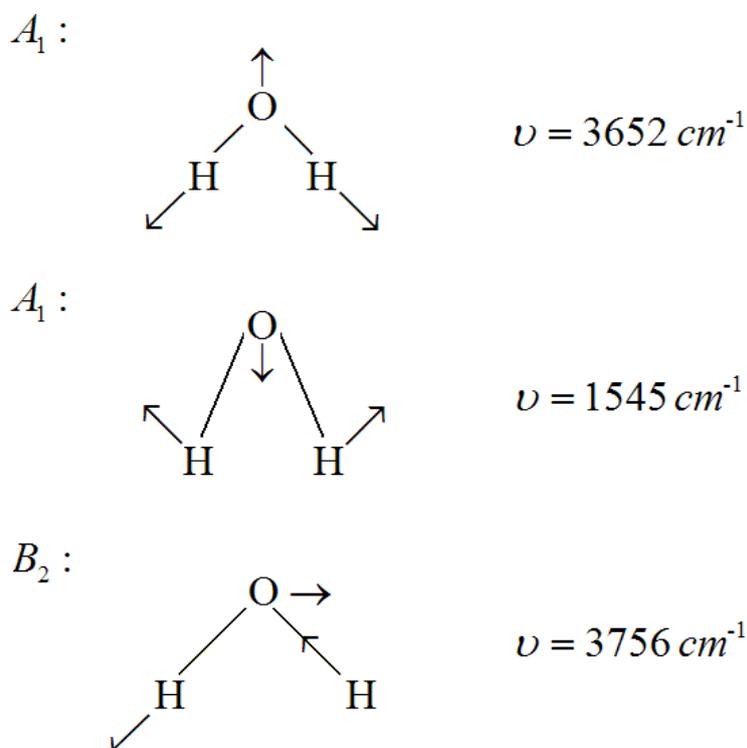


Figura 7.5: os possíveis modos vibracionais da molécula de água.

7.5 Átomos imóveis

Vimos na seção anterior o procedimento para se obter os modos vibracionais de uma molécula. Entretanto, esse método é inconveniente para sistemas moleculares maiores, por demandar uma quantidade de cálculos grandes (além de ser extremamente tedioso). Essa grande quantidade de cálculos também pode atrapalhar o desempenho computacional em simulações. Além disso, em alguns grupos de simetria, o uso de projetores não é possível (é o caso dos grupos $C_{\infty v}$ e $D_{\infty h}$).

Um processo alternativo é o *método dos átomos imóveis*. Vamos ilustrá-lo usando novamente a molécula de água como exemplo. Observe o seguinte: quando aplicamos

- E , os 3 átomos permanecem imóveis;
- C_2 , 1 átomo permanece imóvel (o oxigênio);
- σ_v , 1 átomo permanece imóvel (o oxigênio);
- σ_v' , os 3 átomos permanecem imóveis.

Agora, utilizamos o seguinte algoritmo:

1. Somamos as linhas da representação irredutível correspondentes às translações;
2. Multiplicamos os valores assim obtidos com o número correspondente de átomos imóveis para aquela operação de simetria
3. O resultado assim obtido corresponde ao caráter da representação.

O diagrama abaixo esquematiza essas operações para o caso da água:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$x + y + z$	3	-1	1	1
# átomos imóveis	3	1	1	3
χ	9	-1	1	3

que de fato corresponde ao obtido na seção anterior.

7.6 Outros Grupos

Agora que já vimos o necessário para operar grupos de modo a obter os resultados que desejados para moléculas. Vejamos agora, de maneira breve e resumida, os outros grupos pontuais existentes.

1. **Grupos C_n** : possuem a propriedade de simetria C_n definida na seção 7.1. Aqui, particularmente, temos três casos especiais: os grupos C_1 , C_s e C_i . Esses grupos são os mais simples possíveis. C_1 possui apenas a identidade, C_s possui a identidade e uma reflexão e C_i possui a identidade e uma inversão. Entendemos por *inversão* a operação de simetria dada por *uma rotação em torno de um eixo de simetria de ordem par seguida de uma reflexão em relação a um plano perpendicular ao eixo em questão*;
2. **Grupos C_{nv}** : como é de se imaginar, é a generalização do grupo C_{2v} : possuem a propriedade de simetria C_n e n planos de reflexão vertical ($\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \dots$). Em física molecular se destacam os grupos C_{3v} (molécula de amônia), C_{6v} (molécula de benzeno) e, é claro, C_{2v} . Algo interessante de se notar é que podemos ter $n = \infty$, ou seja, existe o grupo $C_{\infty v}$, que é o grupo de simetria ao qual uma molécula diatômica heteronuclear pertence;
3. **Grupos C_{nh}** : além da propriedade C_n , esses grupos possuem uma reflexão num plano horizontal (plano através da origem e perpendicular ao eixo de simetria de maior ordem) e todas as operações que essas propriedades juntas implicam;

4. **Grupos D_n** : possuem n eixos duplos perpendiculares ao eixo principal C_n e todas as operações que essas propriedades juntas implicam;
5. **Grupos D_{nh}** : esses grupos possuem as propriedades de D_n mais uma reflexão num plano horizontal. Aqui também podemos ter $n = \infty$: $D_{\infty h}$ é grupo de simetria de uma molécula homonuclear;
6. **Grupos D_{nd}** : além das propriedades de D_n , esses grupos possuem n reflexões diedrais e todas as operações que juntas ambas implicam;
7. **Grupos S_n** : possuem um eixo de *rotação imprópria* de n -ésima ordem. Entendemos por *rotação imprópria* a operação de simetria dada por *uma rotação própria (em torno de um eixo de simetria) seguida de uma reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação*. Note que a inversão é um caso particular de rotação imprópria ($n = 2$).
8. **Grupos de Alta Simetria ou Grupos Cúbicos e Icosaedrais**: Esses grupos contêm mais do que uma rotação de ordem n com $n \geq 3$. Os grupos cúbicos podem ser:
 - *Tetraédricos*, que se subdividem em: T , se o grupo possui apenas as 12 rotações próprias de um tetraedro regular, T_d se além delas possuir as reflexões de um tetraedro e T_h se possuir as rotações próprias e a inversão.
 - *Octaédricos*, subdividido em: O , que é o grupo no qual as operações de simetria são rotações próprias de um cubo ou de um octaedro e O_h , que possui essas operações mais a reflexão.

O grupo dos *icosaedros regulares* é dito I_h se possuir a inversão. Caso contrário, temos o grupo I .

9. **Grupo R_3 ou Grupo de Rotação Total**: esse grupo é composto de todas as rotações possíveis em qualquer ângulo e orientação. Seu representante é a esfera.

As principais tabelas de caracteres relacionadas às esses grupos podem ser encontradas no *apêndice B*.

Abaixo temos um diagrama para classificar as moléculas de maneira sistemática segundo os grupos pontuais.

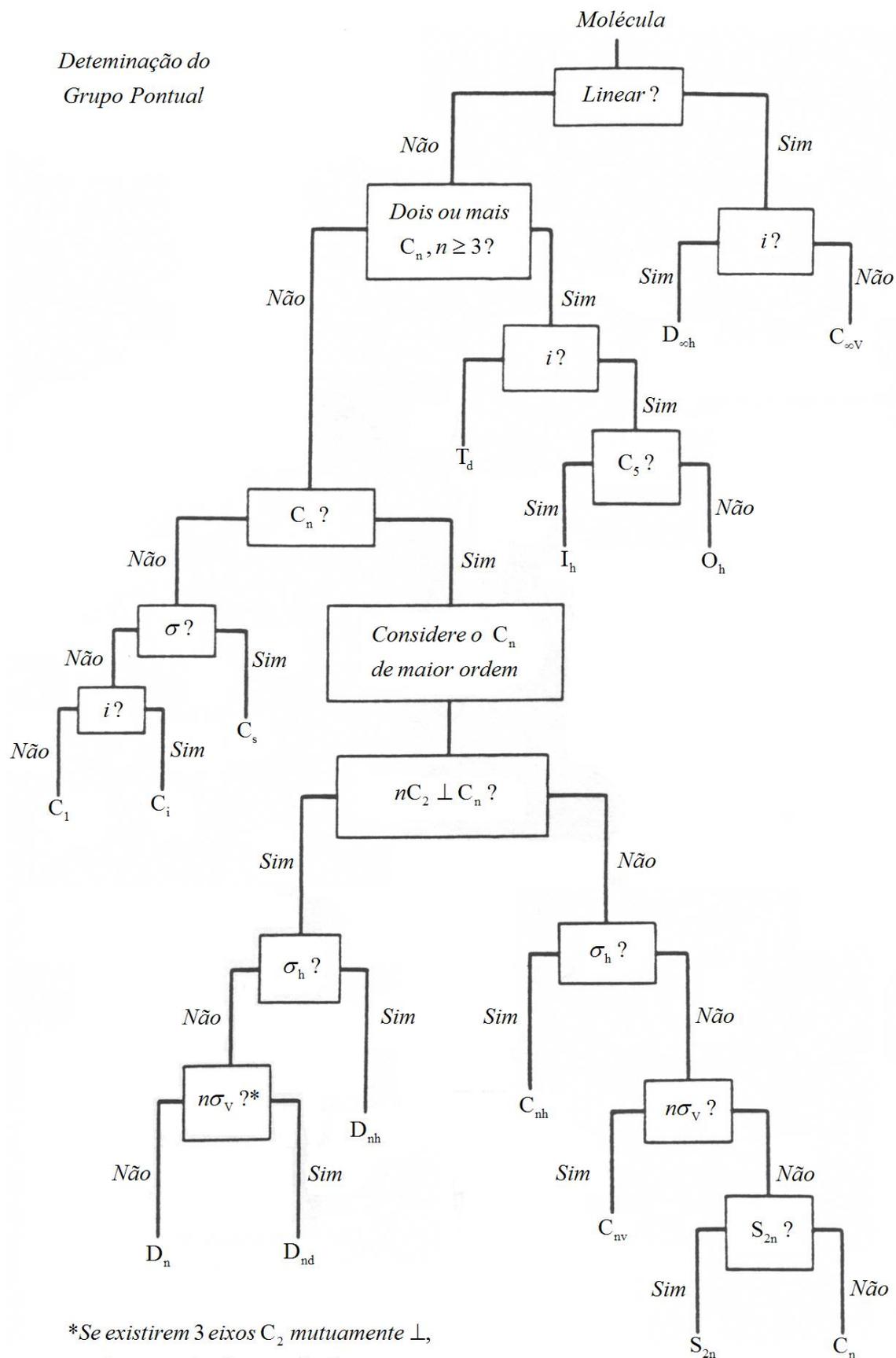


Figura 7.6: diagrama para determinar o grupo pontual de uma molécula.

7.7 Outro exemplo de teoria de grupos aplicada a sistemas moleculares

Antes de encerrarmos esse capítulo, vejamos mais um exemplo, relacionado agora com a determinação da geometria de uma molécula. Faremos depois uma correspondência com um caso real.

Considere uma molécula hipotética AB_3 , da qual desconhecemos a geometria. A teoria de grupos pode determinar de modo unívoco essa geometria. Para isso, vamos fazer hipóteses sobre a geometria e analisar suas conseqüências. A confrontação com os resultados experimentais nos dirá qual hipótese é a correta.

Hipótese 1: A molécula AB_3 é plana, e todos os átomos do tipo B possuem a mesma distância de A e o mesmo ângulo entre si (figura 7.7).

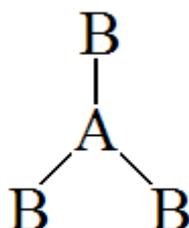


Figura 7.7: A molécula AB_3 segundo a hipótese 1.

Nesse caso, podemos classificar AB_3 como pertencente ao grupo D_{3h} , cuja tabela de caracteres reproduzimos abaixo.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Transformações Relacionadas	
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(xy, x^2 - y^2)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Tabela 7.4: representação irreduzível do grupo D_{3h} .

Pelo método dos átomos imóveis obtemos:

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$x + y + z$	3	0	-1	1	-2	1
# átomos imóveis	4	1	2	4	1	2
χ	12	0	-2	4	-2	2

Projetando χ nos elementos da representação irreduzível, temos:

$$O_{A_1'} \chi = \frac{1}{12} [E + 2C_3 + 3C_2 + \sigma_h + 2S_3 + 3\sigma_v] \chi = \frac{1}{12} [12 - 6 + 4 - 4 + 6] = 1$$

$$O_{A_2'} \chi = \frac{1}{12} [E + 2C_3 - 3C_2 + \sigma_h + 2S_3 - 3\sigma_v] \chi = \frac{1}{12} [12 + 6 + 4 - 4 - 6] = 1$$

$$O_{E'} \chi = \frac{1}{12} [2E - 2C_3 + 0 + 2\sigma_h - 2S_3 + 0] \chi = \frac{1}{12} [24 + 8 + 4] = 3$$

$$O_{A_1''} \chi = \frac{1}{12} [E + 2C_3 + 3C_2 - \sigma_h - 2S_3 - 3\sigma_v] \chi = \frac{1}{12} [12 - 6 - 4 + 4 - 6] = 0$$

$$O_{A_2''} \chi = \frac{1}{12} [E + 2C_3 - 3C_2 - \sigma_h - 2S_3 + 3\sigma_v] \chi = \frac{1}{12} [12 + 6 - 4 + 4 + 6] = 2$$

$$O_{E''} \chi = \frac{1}{12} [2E - 2C_3 + 0 - 2\sigma_h + 2S_3 + 0] \chi = \frac{1}{12} [24 - 8 - 4] = 1$$

Então

$$\chi = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E'' \quad (7.25)$$

Da tabela 7.4, temos que os graus de translação são dados por E' e A_2'' e os graus de rotação por A_2' e E'' . Subtraindo-os de χ , chegamos finalmente à:

$$\chi_{vibr} = A_1' + 2E' + A_2'' \quad (7.26)$$

Conclusão: 6 estados vibracionais

4 modos vibracionais

3 modos ativos no infravermelho.

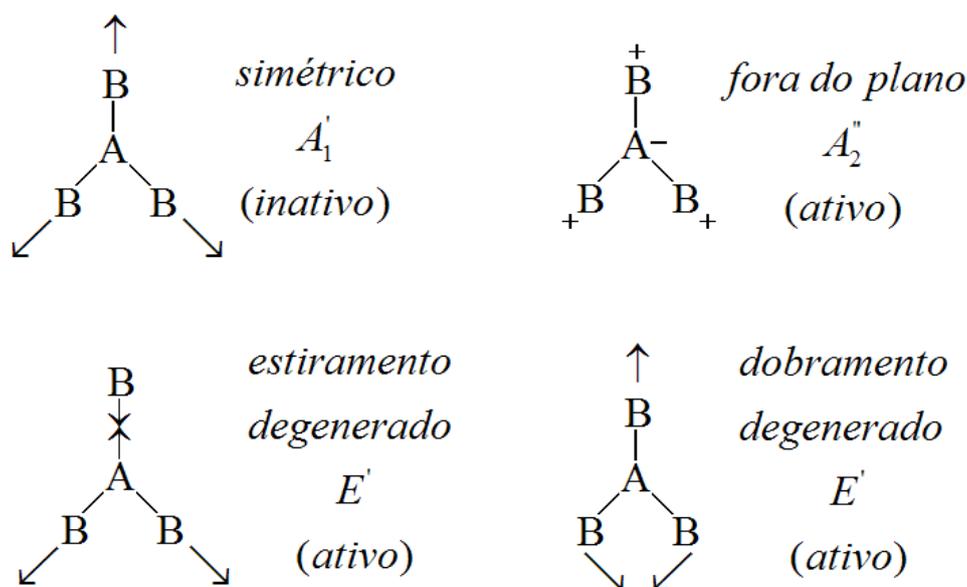


Figura 7.8: Modos vibracionais de uma molécula hipotética AB₃ com simetria D_{3h}.

Hipótese 2: A molécula AB_3 é piramidal, com todos os átomos do tipo B possuindo a mesma distância até A e a mesma distância entre si (figura 7.9).

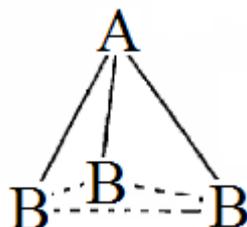


Figura 7.9: A molécula AB_3 segundo a hipótese 2.

Desse modo, AB_3 pode ser classificada como pertencente ao grupo C_{3V} .

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_V$	Transformações Relacionadas	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

Tabela 7.5: representação irreduzível do grupo C_{3V} .

Seguindo o mesmo procedimento que usamos na hipótese anterior, temos:

	E	$2C_3$	$3\sigma_V$
$x + y + z$	3	0	1
# átomos imóveis	4	1	2
χ	12	0	2

Projetando χ na representação irreduzível:

$$O_{A_1} \chi = \frac{1}{6} [E + 2C_3 + 3\sigma_V] \chi = \frac{1}{6} [12 + 0 + 6] = 3$$

$$O_{A_2} \chi = \frac{1}{6} [E + 2C_3 - 3\sigma_V] \chi = \frac{1}{6} [12 + 0 - 6] = 1$$

$$O_E \chi = \frac{1}{6} [2E - 2C_3 + 0] \chi = \frac{1}{6} [24 + 0 + 0] = 4$$

Logo

$$\chi = 3A_1 + A_2 + 4E \quad (7.27)$$

Subtraindo os graus de translação (A_1 e E) e rotação (A_2 e E), chegamos finalmente a:

$$\chi_{vibr} = 2A_1 + 2E \quad (7.28)$$

Conclusão: 6 modos vibracionais
 4 modos vibracionais
 4 modos ativos no infravermelho.

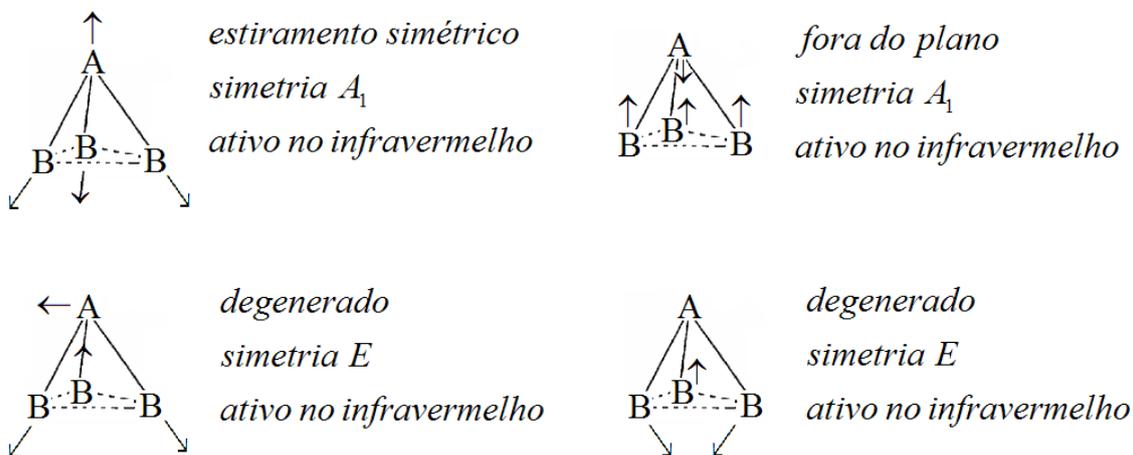


Figura 7.10: Modos vibracionais de uma molécula hipotética AB_3 com simetria C_{3v} .

Hipótese 3: A molécula AB_3 é plana, dois átomos do tipo B possuem a mesma distância até A, mas o terceiro tem uma distância diferente (figura 7.11).

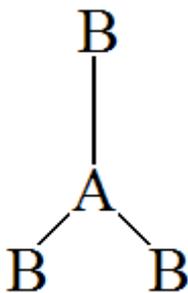


Figura 7.11: A molécula AB_3 segundo a hipótese 3.

Usando essa hipótese, a molécula AB_3 passa a ter uma simetria que já uma velha conhecida nossa, C_{2v} .

Partindo da tabela 7.3 e usando o método dos átomos imóveis, chegamos à:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$x + y + z$	3	-1	1	1
# átomos imóveis	4	2	2	4
χ	12	-2	2	4

Assim, as projeções nos dão:

$$O_{A_1}\chi = \frac{1}{4}[E + C_2 + \sigma_v + \sigma_v']\chi = \frac{1}{4}[12 - 2 + 2 + 4] = 4$$

$$O_{A_2}\chi = \frac{1}{4}[E + C_2 - \sigma_v - \sigma_v']\chi = \frac{1}{4}[12 - 2 - 2 - 4] = 1$$

$$O_{B_1}\chi = \frac{1}{4}[E - C_2 + \sigma_v - \sigma_v']\chi = \frac{1}{4}[12 + 2 + 2 - 4] = 3$$

$$O_{B_2}\chi = \frac{1}{4}[E - C_2 - \sigma_v + \sigma_v']\chi = \frac{1}{4}[12 + 2 - 2 + 4] = 4$$

$$\Rightarrow \chi = 4A_1 + A_2 + 3B_1 + 4B_2 \quad (7.29)$$

Descontando translação e rotação:

$$\chi_{vibr} = 3A_1 + B_1 + 2B_2 \quad (7.30)$$

Conclusão: 6 modos vibracionais

6 modos vibracionais

6 modos ativos no infravermelho.

Finalmente, chegamos ao seguinte sumário para AB₃:

Simetria	# modos ativos
D _{3h}	3
C _{3v}	4
C _{2v}	6

Portanto, o espectro infravermelho desta molécula *determina sua simetria*.

Exemplos:

- O espectro IR de NH₃ tem 4 frequências vibracionais, então sua geometria tem simetria pertencente ao grupo C_{3v} ;
- O espectro IR do CO₃²⁻ tem 3 frequências vibracionais, logo sua geometria tem simetria D_{3h} ;
- O espectro IR de CO₃ neutro medido em matriz de CO tem 5 frequências vibracionais, assim... mas, 5?!

Essa molécula é um problema a parte. A molécula de CO₃ não é estável, por isso só pode ser medida em matrizes de CO. Assim, para analisarmos o espectro de CO₃, devemos subtrair do espectro medido, o espectro do CO. Coincidentemente, uma das frequências de vibração do CO é ressonante com uma frequência de vibração do CO₃. Por isso, quando se subtraía o espectro de CO, uma das frequências do CO₃ era subtraída junto e concluía-se que ele tinha apenas 5 frequências de vibração, quando na verdade ele tem 6 e, portanto, sua geometria tem simetria C_{2v} (Compare com a geometria obtida no exercício 5 do capítulo 5). Para mais detalhes veja a referência [7].

7.8 Exercícios

- Utilize a teoria de grupos para obter as simetrias dos modos vibracionais da molécula etileno (figura 6.1). *Dica:* o etileno pertence ao grupo D_{2h} .
- a) Se na molécula do exercício anterior, substituirmos dois átomos de hidrogênio por dois átomos de flúor ($C_2H_4 \rightarrow C_2H_2F_2$), como mostrado abaixo, quebramos algumas simetrias. Identifique a qual grupo essa nova molécula pertence e determine as simetrias dos modos vibracionais.

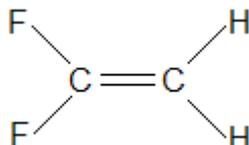


Figura 7.12: A molécula $C_2H_2F_2$.

- Quantos modos inativos existem no infravermelho?
- O modo vibracional abaixo se transforma de acordo com qual simetria (representação irredutível)?

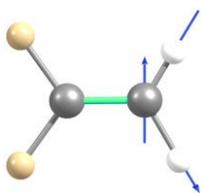


Figura 7.13: Um dos modos vibracionais da molécula $C_2H_2F_2$.

- a) Utilize a teoria de grupos para obter todas as simetrias dos modos vibracionais da molécula P_2H_2 .

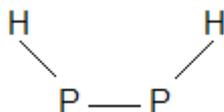


Figura 7.14: A molécula P_2H_2 .

- O modo vibracional abaixo se transforma de acordo com qual simetria (representação irredutível) do grupo? Ele é ativo no infravermelho?

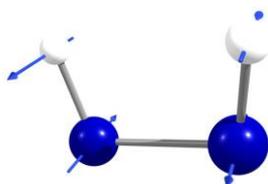


Figura 7.15: Um dos modos vibracionais da molécula P_2H_2 .

Capítulo 8: O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock é um dos mais importantes em física molecular e serve como base para métodos mais sofisticados. Ele busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, molécula ou sólido considerando apenas um determinante de Slater.

O método original foi desenvolvido por Douglas Rayner Hartree, físico e matemático inglês, que com a ajuda de seu pai, realizou os cálculos para todos os átomos do Hidrogênio até o Argônio ($Z = 18$), por volta de 1927 (lembrando que nessa época não existia nem mesmo calculadora eletrônica!).

Em 1930, o método foi aperfeiçoado por Vladimir Aleksandrovich Fock, um físico soviético, dando origem ao método que conhecemos hoje e que agora passamos a descrever.

8.1 O método de Hartree-Fock para camadas fechadas

Vamos inicialmente considerar duas partículas em uma camada fechada. O determinante de Slater nesse caso é expresso por (2.41), ou seja

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \quad (8.1)$$

O hamiltoniano é dado por (2.1)

$$H = h(1) + h(2) + V \quad (8.2)$$

com $h(i)$ o operador de uma partícula associado com o elétron i e, em unidades atômicas, é dado por

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (8.3)$$

onde \sum_A corre sobre as coordenadas nucleares. Já o operador V é um operador de duas partículas dado por

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (8.4)$$

ou simplesmente $V = \frac{e^2}{r_{12}}$ para o caso de duas partículas.

Assumindo que o conjunto de funções de onda $\{\varphi_i\}$ é ortonormal obtemos que

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (8.5)$$

donde

$$\begin{aligned} \Rightarrow E = & \langle \varphi_1(1) | h(1) | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_1(2) | h(2) | \varphi_1(2) \rangle + \\ & + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle - \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle \end{aligned} \quad (8.6)$$

Para o caso geral de n elétrons, temos

$$E = \sum_i \langle \varphi_i | h(i) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (8.7)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \\ &= \int \underbrace{\varphi_i^*(1) \varphi_i(1)}_{|\varphi_i(1)|^2} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\varphi_j^*(2) \varphi_j(2)}_{|\varphi_j(2)|^2} dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (8.8)$$

que corresponde a interação coulombiana e

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dV_1 dV_2 \quad (8.9)$$

que como vimos no capítulo 3, não tem um correspondente clássico e é chamado de *termo de troca* ou *termo de exchange*.

Obtemos assim a expressão para a energia dada por (8.7) mas ela não é prática pois não conhecemos $\{\varphi_i\}$. Aqui entra o *método de Hartree-Fock* propriamente dito: vamos obter $\{\varphi_i\}$ *variacionalmente*.

O determinante Ψ é dado por $\{\varphi_i\}$ que por sua vez determina a energia. Vamos obter $\{\varphi_i\}$ de forma a otimizar Ψ , ou seja, vamos fazer E ser a menor possível.

A seguir, faremos variações infinitesimais

$$\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i \quad (8.10)$$

o que provocará mudanças na energia

$$E \rightarrow \delta E \quad (8.11)$$

e impomos que $\delta E = 0$ no processo.

Mas note que a expressão para a energia foi obtida assumindo *ortonormalidade*. Durante as variações em φ_i essa ortonormalidade não pode ser perdida; portanto necessitamos que

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} = 0 \quad (8.12)$$

Vamos minimizar usando o método dos *multiplicadores de Lagrange* com esse vínculo

$$\begin{aligned} \xi &= E - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \underbrace{\left[\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right]}_{\text{condição de vínculo}} \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | h(i) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left[\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right] \end{aligned} \quad (8.13)$$

Então

$$\begin{aligned} \xi + \delta\xi &= \sum_i \langle \varphi_i + \delta\varphi_i | h | \varphi_i + \delta\varphi_i \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\left\langle (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. - \left\langle (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (\varphi_j + \delta\varphi_j)(\varphi_i + \delta\varphi_i) \right\rangle \right] \\ &- \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left[\left\langle (\varphi_i + \delta\varphi_i) \left| (\varphi_j + \delta\varphi_j) \right\rangle - \delta_{ij} \right] \end{aligned} \quad (8.14)$$

Note agora que cada termo

$$\langle \varphi_i + \delta\varphi_i | h | \varphi_i + \delta\varphi_i \rangle \quad (8.15)$$

nos dá 4 parcelas, que são

- $\langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$, que cancela com o mesmo termo em ξ ;
- $\langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle$, que mantemos;
- $\langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle$, que é o complexo conjugado do termo acima;
- $\langle \delta\varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle$, que é variação de 2ª ordem e, portanto, iremos desprezar.

Portanto, para $\delta\xi$ temos que esse termo nos dará

$$\langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle \quad (8.16)$$

Uma análise semelhante para os outros termos nos leva à:

$$\begin{aligned} \delta\xi = & \sum_i \langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \left[\langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left[\langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right] \\ & + \sum_i \langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \delta\varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \delta\varphi_i \varphi_j \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ji}^* \left[\langle \varphi_j | \delta\varphi_i \rangle - \delta_{ij} \right] \end{aligned}$$

Considere o termo de Coulomb

$$\langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle = \int \delta\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \quad (8.17)$$

podemos definir o *operador de Coulomb J* tal que

$$J_j(1) \varphi_i(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) dV_1 \right] \varphi_i(1) \quad (8.18)$$

e com isso o termo de Coulomb será

$$\langle \delta\varphi_i | J_j | \varphi_i \rangle \quad (8.19)$$

Considere, igualmente, o termo de troca

$$\langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle = \int \delta\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dV_1 dV_2 \quad (8.20)$$

podemos definir o *operador de troca K*

$$K_j(1) \varphi_i(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) dV_2 \right] \varphi_j(1) \quad (8.21)$$

tal que o termo de troca será

$$\langle \delta\varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle \quad (8.22)$$

Portanto

$$\begin{aligned} \delta\xi = & \sum_i \langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \delta\varphi_i | J_j - K_j | \varphi_i \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle \\ & + \sum_i \langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \varphi_i | J_j - K_j | \delta\varphi_i \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ji}^* \langle \varphi_j | \delta\varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (8.23)$$

ou

$$\begin{aligned} \delta\xi = \sum_i \left\{ \langle \delta\varphi_i | \left[\left(h + \sum_j J_j - K_j \right) | \varphi_i \rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle \right] \right\} \\ + \sum_i \left\{ | \delta\varphi_i \rangle \left[\langle \varphi_i | \left(h + \sum_j J_j - K_j \right) - \sum_i \sum_j \lambda_{ji}^* \langle \varphi_j | \right] \right\} \end{aligned} \quad (8.24)$$

Note que as duas linhas da equação (8.24) são equivalentes se $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$ (uma é o complexo conjugado da outra).

Como as $\delta\varphi_i$ podem ser tomadas como independentes, temos que $\delta\xi = 0$ se

$$F\varphi_i = \sum_j \lambda_{ij}\varphi_j \quad (8.25)$$

onde

$$F = h + \sum_j J_j - K_j \quad (8.26)$$

é o operador de Fock.

A equação (8.25) é conhecida como *equação de Hartree-Fock*, mas ela não é conveniente nessa forma.

Veja que, como $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, então λ pode ser arrumado em uma *matriz hermitiana*. Essa matriz pode ser *diagonalizada* por uma *transformação unitária* (que não altera o determinante de Slater). Com isso obtemos

$$\boxed{F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i} \quad (8.27)$$

que é a *equação canônica de Hartree-Fock*.

O operador F é dado por J e K que dependem de φ_i , então F depende de φ_i . Dessa maneira, a solução para a equação (8.27) pode ser obtida de maneira *iterativa*: começamos com uma função φ_i , obtemos um F , resolvemos a equação que nos dá um novo φ_i e assim sucessivamente de modo que na *convergência* tem-se um *campo auto-consistente* (ou seja, a função φ_i de entrada é a mesma função φ_i de saída).

8.2 Interpretação de ε_i e o Teorema de Koopmans

A equação de Hartree-Fock nos permite interpretar a energia ε_i da partícula como a *energia de ionização*.

De (8.27), onde o conjunto $\{\varphi_i\}$ é ortonormal, é possível obter

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle \quad (8.28)$$

e como o operador F é definido por (8.26) vem que

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h + \sum_j J_j - K_j | \varphi_i \rangle \quad (8.29)$$

o que nos dá

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_j \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (8.30)$$

Comparando essa expressão com a equação para energia dada em (8.7), notamos que

$$E \neq \sum_i \varepsilon_i \quad (8.31)$$

e que, na realidade,

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (8.32)$$

A interpretação é clara pois ε_i inclui a interação com os outros $n-1$ elétrons, porém ela conta, por exemplo, a interação 1-2 (elétron 1 com elétron 2) e a interação 2-1 (elétron 2 com elétron 1), que na verdade são a mesma interação! Logo, a energia total deve subtrair interações contadas duas vezes, que é o papel do segundo termo em (8.32).

O *teorema de Koopmans* nos dá uma interpretação para o significado físico de ε_i . Considere um sistema com *camada fechada* e que possua n elétrons. Nesse caso a energia E_n pode ser expressa por (8.7).

Considere agora o mesmo sistema, mas com o elétron φ_k removido, ou seja, um sistema com $n-1$ elétrons. Dessa vez

$$\begin{aligned} E_{n-1} &= \sum_{i \neq k} \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq k)} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] = \quad (8.33) \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] - \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \\ &- \frac{1}{2} \sum_i \left[\langle \varphi_i \varphi_k | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_k \rangle - \langle \varphi_i \varphi_k | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_i \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_j \left[\langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_j \rangle - \langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_k \rangle \right] \end{aligned}$$

As duas primeiras parcelas correspondem a E_n . Definindo a *energia de ionização* para remover o elétron φ_k como

$$I_k = E_{n-1}(k) - E_n \quad (8.34)$$

vemos que

$$I_k = - \left\{ \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \left(\sum_i \left[\langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_i \rangle - \langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_k \rangle \right] + \sum_j \left[\langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_j \rangle - \langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_k \rangle \right] \right) \right\} \quad (8.35)$$

onde reorganizamos os índices na primeira soma.

Agora, como j é um índice que corre da mesma maneira que i , a segunda soma é igual à primeira soma e

$$I_k = - \left\{ \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \left[\langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_i \rangle - \langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_k \rangle \right] \right\} \quad (8.36)$$

sendo que o termo entre colchetes pode ser facilmente identificado como ε_k . Assim

$$I_k = -\varepsilon_k \quad (8.37)$$

Note que isso é uma aproximação pois

1. O método de Hartree-Fock não é exato: falta a *energia de correlação*

$$E_{corr} = E_{exp} - E_{HF} \quad (8.38)$$

2. A relação (8.37) pressupõe que os orbitais $\{\varphi_i\}_n$ do sistema de n elétrons são os mesmos orbitais $\{\varphi_i\}_{n-1}$ do sistema de $n-1$ elétrons. Note porém que isso não é verdade: quando um elétron é removido, o campo alto consistente é alterado, uma vez que os elétrons se reorganizam. Em outras palavras, estamos dizendo que o Teorema de Koopmans não considera a *energia de relaxação*. Um exemplo dessa diferença é mostrado abaixo, usando-se o átomo de Neônio.

	TK(eV)	Exp(eV)
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	-23,1	-21,6
$\uparrow\downarrow$	-52,5	-48,4
$\uparrow\downarrow$	-891,7	-870,2

Tabela 8.1: A energia de cada orbital ocupado do átomo de neônio segundo o Teorema de Koopmans e medida experimentalmente.

Incluir a energia de relaxação é simples: fazemos dois cálculos, um com o sistema e outro com o sistema ionizado. A diferença é a energia de relaxação. Como Hartree-Fock é um método variacional, a inclusão dessa energia faz a energia total diminuir.

A inclusão da correlação faz o oposto: para um menor número de elétrons, a correlação é menor, então acrescentá-la tende a aumentar a diferença entre os dois sistemas.

8.3 Exercícios

1. Mostre que o determinante de Slater Ψ é invariante por uma transformação unitária dos orbitais que φ_i que o compõe.
2. Mostre que a soma dos operadores de Coulomb e de Troca também são invariantes por uma transformação unitária, embora cada operador isoladamente não o seja. Isto é: $\sum J_j$ e $\sum K_j$ são invariantes, mas J_j e K_j não são. Isso significa que o operador de Fock é um invariante.
3. Mostre que a soma das energias dos orbitais de Hartree-Fock não é igual à energia total do sistema $\left(E \neq \sum_i \varepsilon_i \right)$. Qual a possível explicação para esse fato?
4. As energias dos orbitais moleculares da molécula de água obtidas pelo método de Hartree-Fock são, em ordem crescente de energia (do caroço à valência): -20,56; 1,36; -0,73; -0,58 e -0,51 (em *hartrees*).
 - a) Estime o valor da energia total e justifique seu procedimento.
 - b) Qual o valor do primeiro potencial de ionização? Como você espera que seja a comparação com o resultado experimental (ou seja, discuta brevemente os possíveis erros de sua aproximação)?