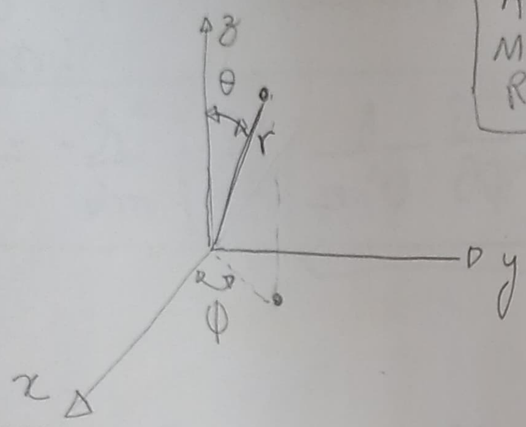
MOVIMENTO ROTACIONAL

ROTOR RÍGIDO

- COORDENADAS ESFÉRICAS POLARES:



NESTE MODELO r É FIXO E A PARTÍCULA APRESENTA MOVIMENTO DE ROTAÇÃO AO REDOR DA ORIGEM.

$\boxed{r = \text{CONSTANTE}}$

LIMITES:

$r \ (0 \to \infty)$

$\theta \ (0 \to \pi)$ $\quad \pi = 180^\circ$

$\phi \ (0 \to 2\pi)$

$$\begin{cases} x = r \,\text{sen}\,\theta \cos\phi \\ y = r\,\text{sen}\,\theta\,\text{sen}\,\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{cases} r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \phi = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \\ \theta = \cos^{-1}\frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}} \end{cases}$$

ELEMENTO DE VOLUME INFINITESIMAL:

$$\boxed{d\tau = dx\,dy\,dz = r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi}$$

EX: $\boxed{\int f d\tau}$ $\boxed{\text{PARA } f = f(x,y,z) \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z)\,dx\,dy\,dz = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f(r,\theta,\phi)\,r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi}$

- NO MODELO DO ROTOR RÍGIDO, A PARTÍCULA SOMENTE APRESENTA ENERGIA CINÉTICA:

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

(OPERADOR LAPLACIANO)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

- EM COORDENADAS ESFÉRICAS POLARES:

$$\boxed{\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right)}$$

- COMO r É CONSTANTE NO MODELO DO ROTOR RÍGIDO:

$$\boxed{\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\underbrace{\left(\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right)}_{\Lambda^2 \text{ (LEGENDRIANO)}}\right)}$$ (1)

- A FUNÇÃO DE ONDA DO ROTOR RÍGIDO DEPENDE SOMENTE DOS ÂNGULOS θ E ϕ:

$$\Psi = \Psi(\theta, \phi)$$

- EQUAÇÃO BÁSICA:

$$\boxed{\hat{H}\Psi_i(\theta,\phi) = E_i\Psi_i(\theta,\phi)}$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\Lambda^2\Psi(\theta,\phi) = E\Psi(\theta,\phi)}$$ EQUAÇÃO DIFERENCIAL PARCIAL

- SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS:

$$\boxed{\Psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi)}$$ (2)

$$\boxed{\Lambda^2\Psi(\theta,\phi) = -\frac{E\,2mr^2}{\hbar^2}\Psi(\theta,\phi)}$$

- SUBSTITUINDO AS EQUAÇÕES (1) E (2):

$$\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\Theta(\theta)\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\Phi(\phi)\frac{d}{d\theta}\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} = -\frac{E\,2mr^2}{\hbar^2}\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

• DIVIDINDO CADA TERMO POR $\Theta\Phi$ E MULTIPLICANDO POR $\text{sen}^2\theta$:

$$\underbrace{\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}}_{} + \underbrace{\frac{\text{sen}\,\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\text{sen}\,\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} + \frac{E\,2mr^2}{\hbar^2}\text{sen}^2\theta}_{} = 0$$

ESTE TERMO SOMENTE DEPENDE DE ϕ E OS OUTROS TERMOS NÃO DEPENDEM DE ϕ

$= -m_\ell^2$ (REAL E NEGATIVA PARA m_ℓ REAL)

ESTES TERMOS DEPENDEM SOMENTE DE θ (r É CONSTANTE PARA O ROTOR RÍGIDO) E OS OUTROS TERMOS NÃO DEPENDEM DE θ

$= m_\ell^2$

$\boxed{m_\ell^2 \Rightarrow \text{CONSTANTE}}$

• TEMOS ENTÃO DUAS EDOS LINEARES:

$$\underbrace{\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m_\ell^2\,\Phi}_{}$$

2ª ORDEM, HOMOGÊNEA E COM COEFICIENTES CONSTANTES $\Rightarrow$ $\boxed{\Phi = e^{im_\ell\phi}}$

$$\underbrace{\frac{\text{sen}\,\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\text{sen}\,\theta\frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{2mr^2E}{\hbar^2}\text{sen}^2\theta = m_\ell^2}_{}$$

2ª ORDEM, HOMOGÊNEA E COM COEFICIENTES NÃO-CONSTANTES (EXPANSÃO EM POLINÔMIOS APÓS TRANSF. DE VARIÁVEIS)

• SOLUÇÕES:

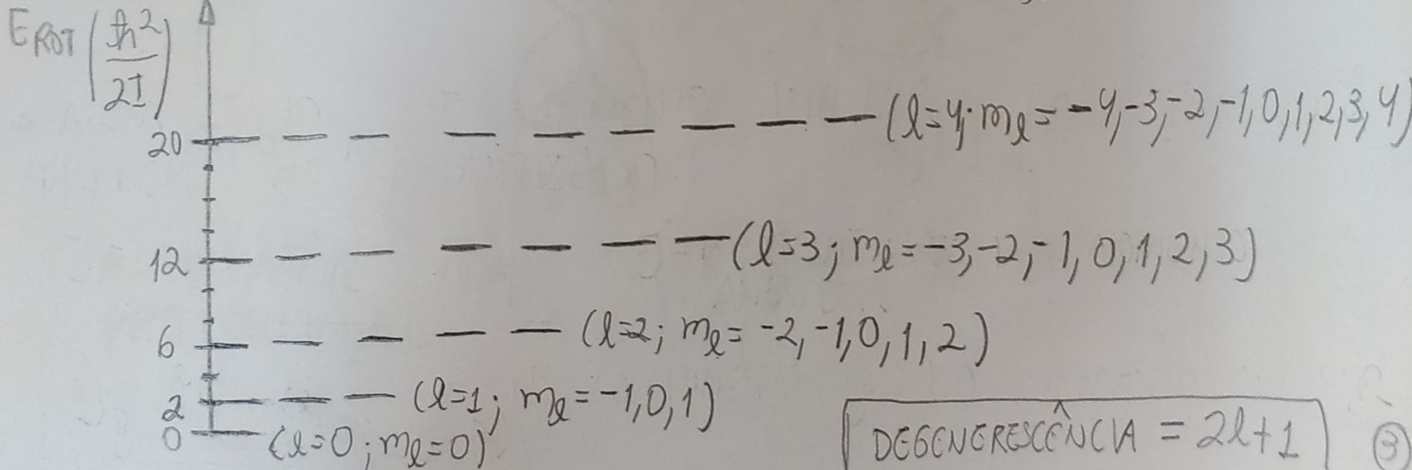
$\boxed{E = \ell(\ell+1)\frac{\hbar^2}{2I}}$ ONDE $\boxed{I = mr^2}$ E $\boxed{\ell = 0, 1, 2, \ldots}$

I = MOMENTO DE INÉRCIA

$\boxed{2\ell+1 \text{ VALORES}}$

$\boxed{m_\ell = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \ldots, 0, \ldots, \ell-2, \ell-1, \ell}$

$\boxed{Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi)}$ $\Rightarrow$ HARMÔNICOS ESFÉRICOS (DEPENDEM DE ℓ E m_ℓ)



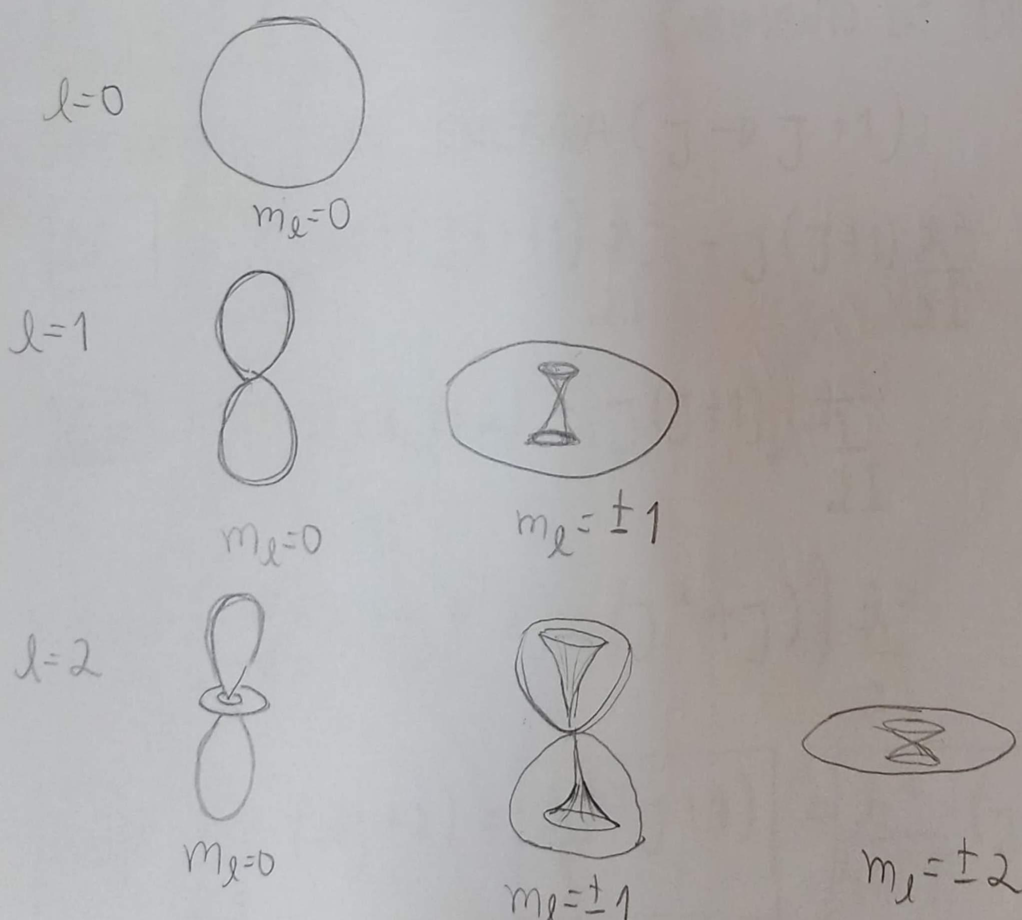
$\boxed{\text{DEGENERESCÊNCIA} = 2\ell+1}$

③

- HARMÔNICOS ESFÉRICOS:

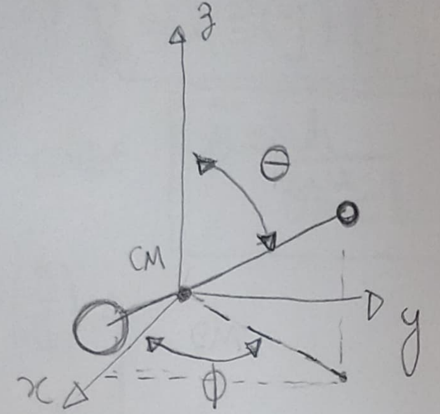
l	m_l	$Y(\theta,\phi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
1	± 1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\phi}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

SÃO ORTOGONAIS E FORAM NORMALIZADOS.



A DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE À ORIGEM É PROPORCIONAL A $|Y|^2$.

ROTAÇÃO MOLECULAR: MOLÉCULAS DIATÔMICAS



MOMENTO DE INÉRCIA:

$$\boxed{I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2}$$

$r \Rightarrow$ DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO

- OS NÍVEIS DE ENERGIA SÃO DADOS PELA EXPRESSÃO DO ROTOR RÍGIDO (VAMOS USAR J NO LUGAR DE l).

$$\boxed{E = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}} \qquad J = 0, 1, 2, \cdots \qquad \boxed{DEG = 2J+1} \qquad \boxed{m_J = -J, \cdots, 0, \cdots, J}$$

- REGRA DE SELEÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE MICROONDAS:

$$\boxed{\Delta J = \pm 1}$$

(MOLÉCULA DEVE POSSUIR MOMENTO DE DIPOLO NÃO-NULO)

- DIFERENÇAS DE ENERGIA ($J \rightarrow J+1$):

$$\boxed{\Delta E} = (J+1)(J+1+1)\frac{\hbar^2}{2I} - J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\boxed{\Delta E} = \Big((J+1)(J+2) - J(J+1)\Big)\frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\Delta E = \Big((J^2+3J+2) - (J^2+J)\Big)\frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\boxed{\Delta E} = \frac{\hbar^2}{2I}(2J+2) = \boxed{\frac{\hbar^2}{I}(J+1)} = \boxed{\frac{h^2}{4\pi^2 I}(J+1)}$$

DIVIDINDO POR h

- EM ESPECTROSCOPIA, É COMUM REESCREVER ESTA EQUAÇÃO EM TERMOS DA FREQUÊNCIA DE TRANSIÇÃO (ν):

$$\boxed{\nu_{\Delta J} = 2B(J+1)} \quad \text{ONDE} \quad \boxed{B = \frac{h}{8\pi^2 I}} \qquad \boxed{\begin{aligned}\Delta E &= h\nu \\ \nu &= \frac{\Delta E}{h}\end{aligned}}$$

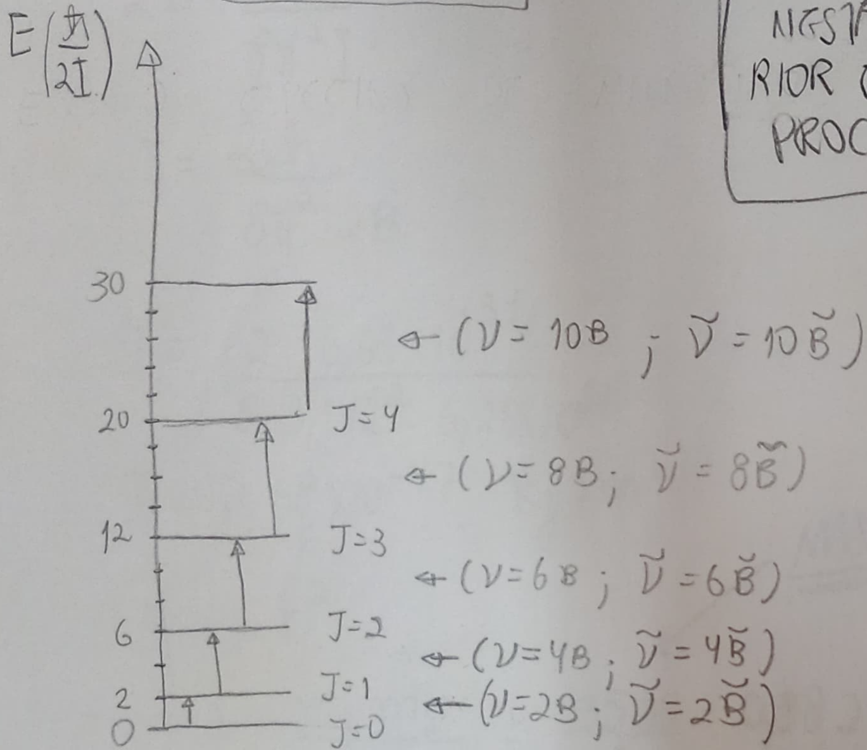
$B \Rightarrow$ CONSTANTE ROTACIONAL

- EM TERMOS DE NÚMERO DE ONDAS (DIVIDINDO POR c)

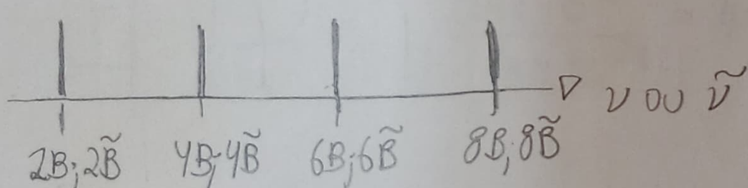
$$\boxed{\tilde{\nu}_{\Delta J} = 2\tilde{B}(J+1)}$$

LEMBRE QUE O J NESTA EXPRESSÃO E NA ANTERIOR É O $J_{inicial}$ NO PROCESSO DE ABSORÇÃO

ONDE $$\boxed{\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}}$$



ESPECTRO ROTACIONAL:



- A SEPARAÇÃO ENTRE AS BANDAS ROTACIONAIS DO ROTOR RÍGIDO É SEMPRE IGUAL A $2B$ OU $2\tilde{B}$.

EX: O ESPECTRO ROTACIONAL DO $H^{35}Cl$ CONSISTE DE LINHAS APROXIMADAMENTE IGUALMENTE SEPARADAS POR $6{,}26 \times 10^{11}$ Hz. CALCULE O COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO DESTA MOLÉCULA.

$$\begin{cases} 2B = 6{,}26 \times 10^{11}\ Hz \\ r = ? \end{cases}$$

$$2B = \frac{2h}{8\pi^2 I}$$

$$I = \frac{2h}{8\pi^2 \cdot 2B}$$

$$I = \frac{2 \cdot 6{,}63 \times 10^{-34}}{8 \cdot 3{,}142^2 \cdot 6{,}26 \times 10^{11}}$$

$$I = 2{,}68 \times 10^{-47}\ kg \cdot m^2$$

MASSAS (?)

$$I = \mu r^2$$

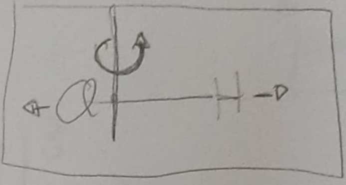
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{35{,}35}{36{,}01} = 0{,}982\ u.m.a = 1{,}63 \times 10^{-27}\ kg$$

$$\boxed{r} = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2{,}68 \times 10^{-47}}{1{,}63 \times 10^{-27}}} = 1{,}28 \times 10^{-10}\ m = \boxed{1{,}28\ \text{Å}}$$

DISTORÇÃO CENTRÍFUGA

- ESPECTRO ROTACIONAL DE ABSORÇÃO DO $H^{35}Cl$

TRANSIÇÃO	$\tilde{\nu}_{OBS}$ (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}_{OBS}$ (cm^{-1})
$J = 5 \to 6$	124,30	
		20,73
$J = 6 \to 7$	145,03	
		20,48
$J = 7 \to 8$	165,51	
		20,35
$J = 8 \to 9$	185,86	



- VEMOS QUE AS LINHAS NÃO SÃO IGUALMENTE SEPARADAS (TRANSIÇÃO $J \to J+1$):

$$\boxed{\tilde{\nu}_{\Delta J} = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3} \leftarrow \boxed{\text{OBTIDA VIA TEORIA DE PERTURBAÇÃO}}$$

$\tilde{D} \Rightarrow$ CONSTANTE DE DISTORÇÃO CENTRÍFUGA.

- PARA $H^{35}Cl$ $\tilde{B} = 10,403\ cm^{-1}$ E $\tilde{D} = 0,00044\ cm^{-1}$

EX: TRANSIÇÃO $7 \to 8$.

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(7+1) - 4\tilde{D}(7+1)^3$$

$$\tilde{\nu} = 2 \cdot 10,403 \cdot (8) - 4 \cdot 0,00044\,(512)$$

$$\boxed{\tilde{\nu}} = 166,45 - 0,90 = \boxed{165,55\ cm^{-1}}$$

IGNORAR

EX: UTILIZE OS DADOS DAS TRANSIÇÕES ROTACIONAIS $J = 7 \to 8$ E $J = 8 \to 9$ DO $H^{35}Cl$ PARA CALCULAR (a) $\tilde{B}$ E $\tilde{D}$ E $\boxed{\text{(b) A DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO}}$

IGNORAR

(a) $\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$

$$\begin{cases} 7 \to 8 & 165,51 = 2\tilde{B}(8) - 4\tilde{D}(8)^3 \\ 8 \to 9 & 185,86 = 2B(9) - 4\tilde{D}(9)^3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 165,51 = 16\tilde{B} - 2048\tilde{D} \quad \times(-1,4238) \\ 185,86 = 18\tilde{B} - 2916\tilde{D} \end{cases}$$

$$\begin{cases} -235,65 = -22,781\tilde{B} + 2916\tilde{D} \\ 185,86 = 18\tilde{B} - 2916\tilde{D} \end{cases}$$

$$-4,781\tilde{B} = -49,79$$

$$\boxed{\tilde{B} = 10,41 \text{ cm}^{-1}}$$

$$165,51 = 16 \cdot 10,41 - 2048\tilde{D}$$

$$\tilde{D} = \frac{-(165,51 - 166,56)}{2048} = \boxed{0,0005 \text{ cm}^{-1}}$$

(b) $\tilde{B} = \dfrac{h}{8\pi^2 c I}$ $\qquad I = \dfrac{h}{8\pi^2 c\tilde{B}} = \dfrac{6,6261 \times 10^{-34}}{8(3,1416)^2 \cdot (2,9979 \times 10^{10})\, 10,41}$

$$I = 2,6890 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\mu = \frac{1,0079 \cdot 35,0000}{36,0079}$$

$$\mu = 0,97969 \cdot 1,6605 \times 10^{-27} = 1,6268 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r = \sqrt{I/\mu}$$

$$\boxed{r = 1,2857 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,2857 \text{ Å}}$$

VIBRAÇÃO E ROTAÇÃO DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

VIBRAÇÃO

- NESTE CASO, HÁ VÁRIOS MODOS VIBRACIONAIS E CADA MODO NORMALMENTE ENVOLVE O DESLOCAMENTO SIMULTÂNEO DE VÁRIOS ÁTOMOS

- NÚMERO DE MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO:

① MOLÉCULA NÃO-LINEAR: $3N-6$ (3 TRANSLAÇÕES + 3 ROTAÇÕES)

② MOLÉCULA LINEAR: $3N-5$ (3 TRANSLAÇÕES + 2 ROTAÇÕES)

A ROTAÇÃO AO REDOR DO EIXO DE LIGAÇÃO NÃO ALTERA A POSIÇÃO DOS ÁTOMOS

$N \Rightarrow$ NÚMERO DE ÁTOMOS

EX: $H_2O \rightarrow 3$ MODOS NORMAIS

$CO_2 \rightarrow 4$ MODOS NORMAIS

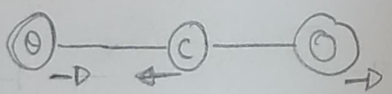
- CADA MODO NORMAL PODE SER TRATADO COMO UM OSCILADOR HARMÔNICO INDEPENDENTE

$$\boxed{G_q = \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_q} \qquad \boxed{\tilde{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k_q}{\mu_q}\right)^{1/2}}$$

$\mu_q \Rightarrow$ MASSA EFETIVA DESLOCADA PELA VIBRAÇÃO

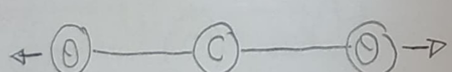
$\boxed{CO_2}$

$2349\ cm^{-1}$



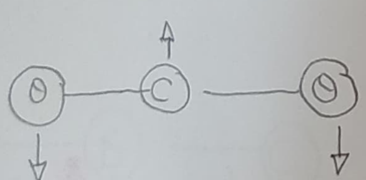
ESTIRAMENTO ANTI-SIMÉTRICO (ATIVO NO IV)

$1388\ cm^{-1}$



ESTIRAMENTO SIMÉTRICO (INATIVO NO IV)

$667\ cm^{-1}$ (DUPLAMENTE DEGENERADO)

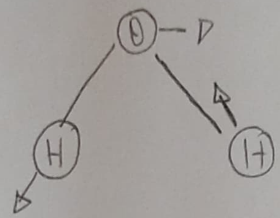


DEFORMAÇÃO ANGULAR (ATIVO NO IV)

- SOMENTE EM CASOS ESPECIAIS OS MODOS NORMAIS SERÃO DEFORMAÇÕES ANGULARES PURAS OU ESTIRAMENTOS PUROS

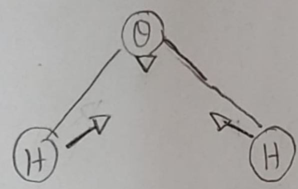
H_2O

3756 cm^{-1}



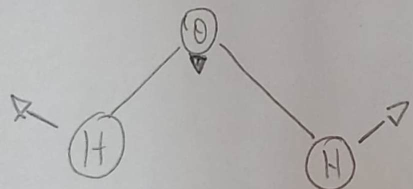
ESTIRAMENTO ANTI-SIMÉTRICO
(ATIVO NO IV)

3652 cm^{-1}



ESTIRAMENTO SIMÉTRICO
(ATIVO NO IV)

1595 cm^{-1}

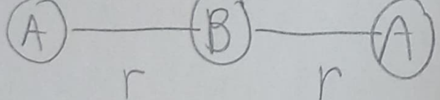


DEFORMAÇÃO ANGULAR
(ATIVO NO IV)

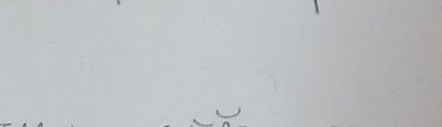
ROTAÇÃO

- PARA MOLÉCULAS POLIATÔMICAS, TEMOS DIFERENTES EXPRESSÕES PARA O MOMENTO DE INÉRCIA.

EX: MOLÉCULAS LINEARES



$$\boxed{I = 2 m_A r^2}$$



$$I = m_A r^2 + m_C r'^2 - \frac{(m_A r - m_C r')^2}{m_A + m_B + m_C}$$

- PODEMOS ENTÃO TRATAR ESTES SISTEMAS POLIATÔMICOS COMO ROTORES RÍGIDOS COM AS EXPRESSÕES USUAIS:

$$\boxed{E(J) = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad J = 0, 1, 2, \ldots}$$