



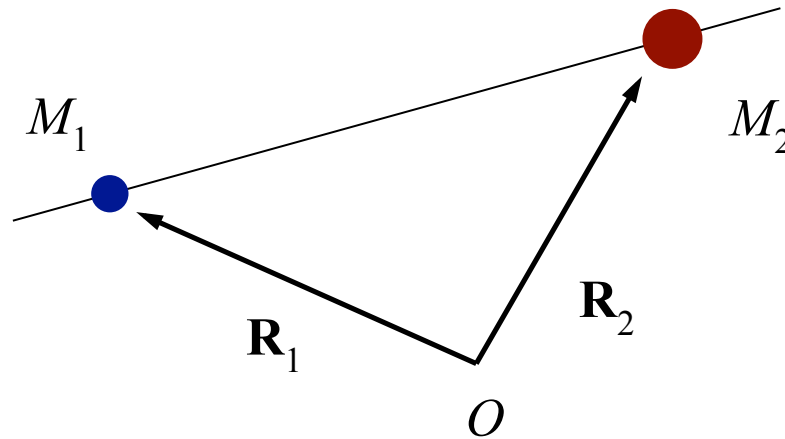
4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Rotações Rígidas: Moléculas Diatômicas

Hamiltoniana Nuclear

Admitindo que os movimentos eletrônico e nuclear tenham sido separados por meio da aproximação Born-Oppenheimer, iremos considerar a Hamiltoniana abaixo para uma molécula diatômica (o potencial V corresponde à curva de energia potencial BO de um particular estado eletrônico):



$$H_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_{\mathbf{R}_2}^2 + V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$$

Vale mencionar que a curva de potencial BO *depende apenas da distância entre os núcleos*, sendo invariante frente a translações e rotações rígidas.

Hamiltoniana Nuclear

$$H_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_{\mathbf{R}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_{\mathbf{R}_2}^2 + V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$$

Definindo as coordenadas relativa (\mathbf{R}) e do centro de massa (\mathbf{R}_{CM}) da maneira usual, poderemos reescrever a Hamiltoniana em forma separável:

$$\mathbf{R}_{\text{CM}} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{(M_1 + M_2)} \equiv \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M}$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$$

$$H_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_{\text{CM}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(R)$$

Na expressão acima, a massa reduzida é definida da maneira usual,
 $1/\mu = (1/M_1 + 1/M_2)$

Hamiltoniana Nuclear

$$H_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_{\text{CM}}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(R)$$

A solução da Hamiltoniana acima pode ser escrita exatamente na forma

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \Phi(\mathbf{R}_{\text{CM}}) \psi(\mathbf{R})$$

De modo que:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_{\text{CM}}}^2 \Phi(\mathbf{R}_{\text{CM}}) = E_{\text{CM}} \Phi(\mathbf{R}_{\text{CM}})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(R) \right] \psi(\mathbf{R}) = \epsilon \psi(\mathbf{R})$$

A dinâmica do centro de massa é trivial (partícula livre, pois não há qualquer campo externo agindo sobre a molécula), de forma que iremos nos concentrar no problema da coordenada relativa no referencial do CM.

Hamiltoniana Nuclear

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(R) \right] \psi(\mathbf{R}) = \epsilon \psi(\mathbf{R})$$

A expressão acima contém informação vibracional (módulo de \mathbf{R}) e orientacional (direção e sentido de \mathbf{R}) sobre a molécula. Assim, será interessante utilizar coordenadas esféricas:

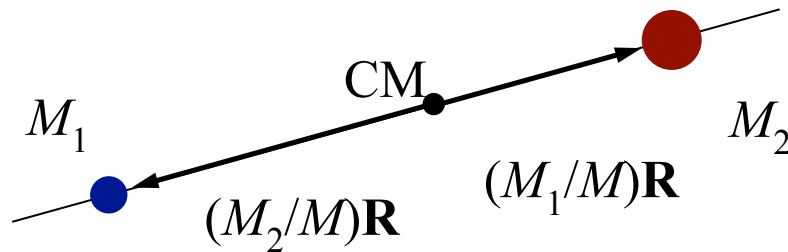
$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 = \nabla_R^2 + \frac{1}{\sin\theta_R} \frac{\partial}{\partial\theta_R} \sin\theta_R + \frac{1}{\sin^2\theta_R} \frac{\partial^2}{\partial\phi_R^2} = \nabla_R^2 - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 R^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2}$$

\mathbf{L} é o operador de momento angular da molécula (admitindo que a massa dos elétrons é desprezível frente à massa dos núcleos).

Exercício: A partir da definição $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ e do operador de momento linear, obtenha a expressão acima para o operador de momento angular.

Interpretação Física



$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{\text{CM}} + \frac{M_2}{M} \mathbf{R}$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{\text{CM}} - \frac{M_1}{M} \mathbf{R}$$

(transformação inversa)

O momento de inércia em relação ao CM será:

$$I(R) = \left(\frac{M_2 R}{M}\right)^2 M_1 + \left(\frac{M_1 R}{M}\right)^2 M_2 = \mu R^2$$

donde:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

Separação dos Movimentos Rotacional e Vibracional

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} + V(R)$$

A solução da Hamiltoniana acima pode ser obtida em analogia ao procedimento adotado para o átomo de hidrogênio (no início do curso) uma vez que as auto-funções simultâneas de \mathbf{L}^2 e L_z são conhecidas:

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R)$$

Dessa forma: $\psi(\mathbf{R}) = \chi_{\nu J}(R) Y_{JM}(\theta_R, \phi_R)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \underbrace{\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R)}_{V_{\text{eff}}(R)} \right] \chi_{\nu J}(R) = \epsilon \chi_{\nu J}(R)$$

Separação dos Movimentos Rotacional e Vibracional

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \underbrace{\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R)}_{V_{\text{eff}}(R)} \right] \chi_{\nu J}(R) = \epsilon \chi_{\nu J}(R)$$

O resultado obtido tem semelhança formal com a solução do átomo de hidrogênio: para cada momento angular (J) da molécula diatômica, iremos obter um conjunto de estados vibracionais (ν), caracterizando estados *roto-vibracionais*. Cada um desses estados terá degenerescência ($2J+1$), pois a energia independe de M .

Será conveniente simplificar a equação acima: $\chi_{J\nu}(R) = \frac{1}{R} \varphi_{J\nu}(R)$

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \varphi_{\nu J}(R) = \epsilon \varphi_{\nu J}(R)$$

rotações Rígidas

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} Y_{JM}(\theta_R, \phi_R)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \varphi_{\nu J}(R) = \epsilon \varphi_{\nu J}(R)$$

A dependência do momento de inércia em relação à separação R entre os núcleos acopla rotações e vibrações. Adotando o modelo de *rotor rígido*, $R = R_e$ (constante), iremos definir o espectro puramente rotacional da molécula:

$$I = \mu R_e^2 \quad H_{\text{rot}} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

$$H_{\text{rot}} Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}}) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}}) \equiv B J(J+1) Y_{JM}(\hat{\mathbf{R}})$$

$$E_J = B J(J+1) \quad B = \hbar^2/2I \text{ é denominado constante rotacional.}$$

rotações Rígidas

Como discutido anteriormente no curso, tempos típicos de rotação (\hbar/B) são tipicamente 100 vezes maiores que os de vibração ($1/\omega$). Para justificar a aproximação de rotor rígido, poderemos utilizar dois argumentos:

1) Estado Vibracional Puro: Adotando uma expansão harmônica para o movimento vibracional, $x = (R - R_{\text{eq}})$, onde R_{eq} é o mínimo do potencial efetivo, teremos, para qualquer estado ν do oscilador harmônico, $\langle \nu | x | \nu \rangle = 0 \Rightarrow \langle \nu | R | \nu \rangle = R_{\text{eq}}$.

2) Mistura de Estados Vibracionais: Nesse caso, o valor esperado de R oscila em torno de R_{eq} , de acordo com as frequências de Bohr características da mistura de estados vibracionais. Como o período vibracional é muito curto na escala de tempo das rotações, é legítimo assumir um valor efetivo (médio) de R ,

$$R_e = R_{\text{eq}} + \frac{1}{T} \int_0^T \langle x \rangle(t) dt$$

rotações Rígidas

Exercício: Obtenha o espectro rotacional do monóxido de carbono (CO), determinando sua constante rotacional e a separação entre níveis vizinhos.

Dados: $m_C = 12.0107$ g/mol, $m_O = 15.9994$ g/mol, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$, $R_{eq} = 1.128 \text{ \AA}$, e $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ J.s

Resposta: $\Delta E = 2B(J+1)$ $B = 3.836 \times 10^{-23}$ J = 2.394×10^{-4} eV = 1.931 cm^{-1} .

J	$J(J + 1)$	$\bar{E}_J(\text{cm}^{-1})$	$\Delta \bar{E}(J \rightarrow J + 1)$
0	0	0	$2\bar{B}$
1	2	3,9	$4\bar{B}$
2	6	11,6	$6\bar{B}$
3	12	23,2	$8\bar{B}$
4	20	38,6	$10\bar{B}$

Para observar os níveis rotacionais utilizando espectroscopia de absorção, serão necessários fótons com $E \sim 10^{-4}$ eV ($\nu \sim 30 \text{ GHz}$), na região das microondas. Vale notar, entretanto, que a observação dessas transições estará sujeita às *Regras de Seleção* (aqui tratadas no nível da aproximação semiclássica da interação radiação matéria, e também das aproximações de campos pouco intensos e de grandes comprimentos de onda, como discutido anteriormente).

Interação Radiação-Matéria (Aula 10)

$$P_{i \rightarrow k}(t) = \left(\frac{A_0 \omega_{ki}}{\hbar c} \right)^2 |\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ki}|^2 \left| \int_0^t dt' \cos(\omega t') e^{i \omega_{ki} t'} \right|^2$$

A probabilidade de transição entre os estados moleculares, $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_k\rangle$, depende do elemento de matriz do *Operador de Momento de Dipolo Elétrico* (denominado *Momento de Dipolo de Transição*)

$$\boldsymbol{\mu}_{ki} = \langle \psi_k | \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j | \psi_i \rangle$$

Regras de Seleção: Em alguns casos, frequentemente por propriedades de simetria, o elemento de matriz torna-se nulo, indicando que a transição não acontece (no nível de descrição utilizado). Na prática, a transição pode até ocorrer, mas com probabilidade baixa.

rotações Rígidas

Regras de Seleção: A amplitude de probabilidade de transição entre dois estados quânticos $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_k\rangle$, induzida pela interação com uma onda eletromagnética monocromática e linearmente polarizada, é determinada pelo momento de dipolo de transição:

$$\boldsymbol{\mu}_{ki} = \langle \psi_k | \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j | \psi_i \rangle$$

Na expressão acima, o índice j corre sobre todos os elétrons e núcleos da molécula. Estando interessados em uma transição puramente rotacional (distância internuclear fixa), e denotando por $|\chi_i\rangle$ o estado eletrônico:

$$\boldsymbol{\mu}_{J'M', JM} = \langle J'M' | \underbrace{\langle \chi_i | \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j | \chi_i \rangle}_{\boldsymbol{\mu}} | JM \rangle = \langle J'M' | \boldsymbol{\mu} | JM \rangle$$

Na expressão acima, $\langle \chi_i | \boldsymbol{\mu} | \chi_i \rangle$ é valor esperado do operador momento de dipolo no i -ésimo estado eletrônico (na maioria das situações de interesse o estado fundamental), ou, simplesmente, o momento de dipolo da molécula.

Rotações Rígidas

$$\mu_{J'M', JM} = \langle J'M' | \boldsymbol{\mu} | JM \rangle$$

Da expressão acima, surge a primeira regra de seleção: *Apenas moléculas diatômicas polares (heteronucleares) apresentam espectro puramente rotacional.*

É importante notar que uma transição puramente rotacional (rotação rígida) não altera o momento de dipolo. Portanto, se $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}$ no estado inicial $| J, M \rangle$, também teremos $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}$ em qualquer estado final $| J', M' \rangle$.

Na próxima aula, iremos tratar em maior detalhe as regras de seleção para transições (puramente) rotacionais de moléculas polares $\boldsymbol{\mu} \neq \mathbf{0}$, Por hora, apenas será indicado o resultado:

$$J' - J = \pm 1$$

$$M' - M = 0, \pm 1$$