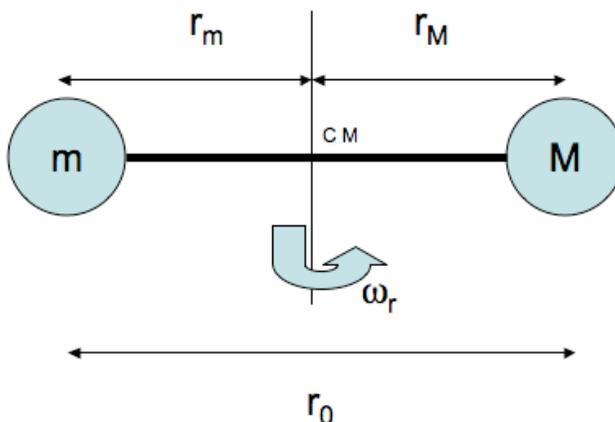


Rotações Moleculares. Em moléculas complexas ocorrem, além das excitações eletrônicas, efeitos de rotação e vibração molecular. Restringimos nossa descrição a moléculas com dois átomos apenas. O movimento rotacional de uma molécula diatômica pode ser simulada pela rotação de um halteres em torno de seu centro de massa.



A energia cinética de rotação molecular E_r pode ser expressa na forma

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega_r^2 = \frac{1}{2} (I \omega_r)^2 / I = \frac{1}{2} L^2 / I$$

onde $\omega_r = \omega_{\text{rotacional}}$ é a velocidade angular rotacional, I representa o momento de inércia do sistema e $L = I \omega_r$ é o momentum angular do sistema. Similarmente a átomos de muitos elétrons, o momentum angular das moléculas é quantizado e portanto pode somente assumir valor discretos de acordo com a expressão

$$|L| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Portanto, a energia cinética rotacional é também quantizada com valores dados por

$$E_r = (\ell(\ell+1) \hbar^2) / 2I$$

Exercício1. Construa um diagrama de níveis usando a expressão para E_r .

Vibrações Moleculares. As ligações químicas que mantêm moléculas ligadas possibilitam movimentos vibracionais similares às vibrações de duas massas ligadas por uma mola. Para energias de vibração suficientemente pequenas, os movimentos vibracionais podem ser considerados como similares ao movimento de oscilação harmônico simples. Um tratamento quantum mecânico mostra que o oscilador harmônico somente pode assumir energias cinéticas discretas.

Oscilador harmônico simples: problemas como o da vibração de moléculas e sólidos, por exemplo, podem ser simulados, na mecânica quântica, pela presença de um potencial do tipo oscilador harmônico simples, definido na forma (ver figura 1):

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2.$$

E a equação de Schrödinger para este problema fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = E \psi(x),$$

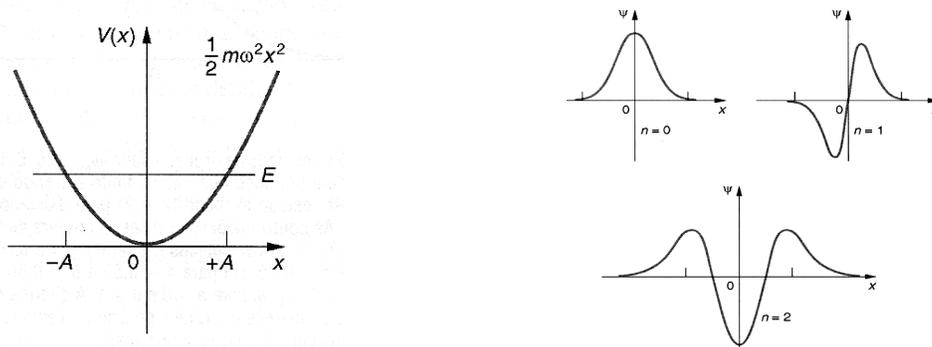


Figura 1. À esquerda, representação gráfica da função de energia potencial do oscilador harmônico simples. Classicamente, uma partícula submetida a este potencial estaria confinada entre os *pontos de retorno* $-A$ e $+A$. À direita, funções de onda do estado fundamental e dos dois primeiros estados excitados do oscilador harmônico simples. Para os valores pares de n , as soluções são simétricas em relação à origem; para valores ímpares de n as soluções são anti-simétricas.

onde ω representa a frequência angular de vibração $\omega=2\pi f$ do potencial oscilador harmônico.

Soluções: (são soluções funções que tendem a zero quando $x \rightarrow \pm\infty$; as condições assintóticas associadas às condições de normalização possibilitam a obtenção de soluções quantizadas para as energias do oscilador harmônico)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega ; n = 0, 1, 2, \dots ; \quad \psi_n(x) = C_n e^{-m\omega x^2 / 2\hbar} H_n(x)$$

$$\psi_0(x) = C_0 e^{-m\omega x^2 / 2\hbar} ; \quad \psi_1(x) = C_1 \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x e^{-m\omega x^2 / 2\hbar} ; \quad \psi_2(x) = C_2 \left(1 - \frac{2m\omega x^2}{\hbar}\right) e^{-m\omega x^2 / 2\hbar}$$

$H_n(x)$: **polinômios de Hermite de ordem n** . A energia do estado fundamental é $\hbar\omega/2$ enquanto o espaçamento de níveis de energia é dado por $\hbar\omega$. Para este potencial, as funções de onda acima obedecem às relações

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_m(x) dx = 0$$

exceto se $n = m \pm 1$, levando à regra de seleção $\Delta n = \pm 1$. Como a diferença de energia entre níveis adjacentes é $\hbar\omega$, então este valor corresponde por exemplo à energia de um fóton que é emitido ou absorvido em uma transição do tipo dipolo elétrico.

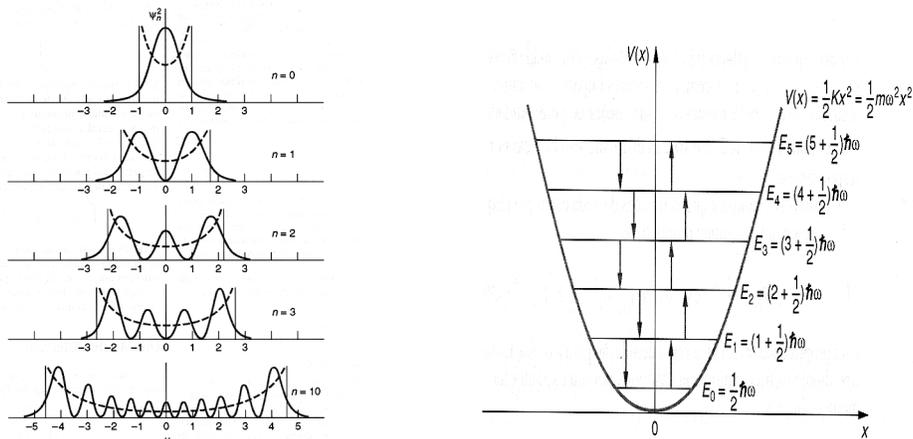


Figura 2. À esquerda, densidades de probabilidade do oscilador harmônico simples, em função da variável adimensional $u = (m\omega / \hbar)^{1/2} x$, respectivamente, correspondentes aos valores $n = 0, 1, 2, 3$ e 10 . As curvas tracejadas referem-se às densidades de probabilidade clássicas para idênticas energias; as linhas verticais indicam os pontos clássicos de retorno $x = \pm A$. À direita, níveis de energia do oscilador harmônico simples. As transições indicadas obedecem à regra de seleção $\Delta n = \pm 1$. Note-se que sendo o espaçamento de níveis uniforme, a mesma é emitida ou absorvida em todas as transições permitidas.

Para este potencial em particular, a frequência de um fóton emitido ou absorvido é igual à frequência de oscilação no oscilador harmônico, como imaginado por Planck ao buscar explicar a radiação de corpo negro.

Energia Vibracional. Portanto, de acordo com estas expressões, as energias cinéticas de vibração moleculares obedecem a expressão

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\omega ; n = 0,1,2,\dots$$

onde $\omega = \omega_v = \omega_{\text{vibracional}}$ é a frequência angular vibracional, que depende somente da constante de restauração e da massa reduzida do sistema.

Exercício 2. Construa um diagrama de níveis usando a expressão para $E_{\text{vibracional}} = E_n$.

Excitações Moleculares Combinadas.

Iniciamos a discussão das excitações moleculares combinada com dois exercícios.

Exercício 3. Determinar os níveis de energia rotacional da molécula H_2 , cujo espaçamento de equilíbrio é $r_0 = 0,74$ angstrom. Solução:

ℓ	0	1	2	3	4
$E_r, eV \times 10^{-2}$	0	1,51	4,54	9,08	15,2

Exercício 4. Estimar o espaçamento dos níveis de energia vibracionais para a molécula H_2 ($r_0 = 0,74$ angstrom). Solução: 0,543eV

Os resultados mostram que os espaçamentos dos níveis rotacionais são expressivamente menores (entre 10 e 100 vezes) do que os espaçamentos dos níveis vibracionais. Isto significa dizer que os dois movimentos podem ser tratados separadamente embora possam ocorrer simultaneamente e combinadamente.

Exercício 5. Como ficaria um diagrama de níveis típico com os dois movimentos combinados? Você sabia responder a esta pergunta?