

# O Rotor Rígido

## Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 Redução de um problema de duas partículas para dois problemas de uma partícula

O rotor rígido contém duas partículas separadas por uma distância fixa e rígida e seu movimento pode ser separado em uma componente interna referente à rotação das partículas com relação aos eixos de rotação do sistema e outra componente referente ao movimento do rotor rígido como um todo. Esse problema é mais facilmente descrito como uma função de coordenadas relativas  $x = x_2 - x_1$ ,  $y = y_2 - y_1$ ,  $z = z_2 - z_1$ , onde as  $(x_i, y_i, z_i)$  define uma posição  $\mathbf{r}_i$  (Figura 1) e:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (1)$$

Considere, agora, o centro de massa do sistema:

$$\mathbf{R}_{cm} = (X, Y, Z), \quad (2)$$

onde

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \\ Y &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \\ Z &= \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Essa definição do centro de massa é equivalente a:

$$\mathbf{R}_{cm} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (4)$$

Podemos usar as equações 1 e 4 para determinar  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{R}_{cm} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{R}_{cm} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \end{aligned} \quad (5)$$

e reescrever a energia cinética do sistema:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_1 |\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \frac{1}{2} m_2 |\dot{\mathbf{r}}_2|^2 \\ T &= \frac{1}{2} m_1 \left[ \dot{\mathbf{R}}_{cm} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right] \cdot \left[ \dot{\mathbf{R}}_{cm} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right] + \frac{1}{2} m_2 \left[ \dot{\mathbf{R}}_{cm} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right] \cdot \left[ \dot{\mathbf{R}}_{cm} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right] \end{aligned}$$

onde  $\dot{\mathbf{u}} = d\mathbf{u}/dt$  e  $|\mathbf{u}|^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$ . Usando a propriedade distributiva temos:

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) |\dot{\mathbf{R}}_{cm}|^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) |\dot{\mathbf{r}}|^2.$$

Definindo  $M = m_1 + m_2$  como a massa total do e  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  como a massa reduzida do sistema, conseguimos dividir o problema no movimento do sistema como um todo – o movimento do centro de massa – e o movimento interno:

$$T = \frac{1}{2} M |\dot{\mathbf{R}}_{cm}|^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\mathbf{r}}|^2. \quad (6)$$

## 2 A física do rotor rígido

Rotações em moléculas diatômicas podem ser descritas pelo rotor rígido (figura 1). Classicamente,

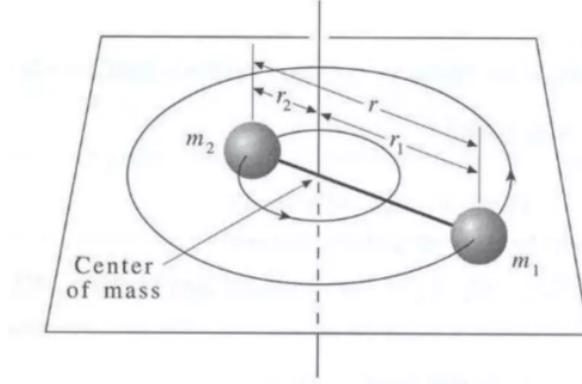


Figura 1: Rotor rígido

a energia do rotor rígido é dada pela soma as energias cinéticas dos objetos de massa  $m_1$  e  $m_2$ . Como o movimento é circular ao redor do centro de massa, a velocidade pode ser descrita como  $v_i = \omega r_i$ , onde  $\omega$  é a frequência angular da rotação. Assim, a energia cinética do rotor rígido é igual a:

$$T = \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\omega^2. \quad (7)$$

Chamamos a quantidade  $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$  de momento de inércia que, após a transformação do problema do rotor rígido no do movimento de uma partícula na superfície de uma esfera, temos que é igual a:

$$I = \mu r^2, \quad (8)$$

onde  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  é a massa reduzida do sistema. A energia cinética do rotor rígido é, então:

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2. \quad (9)$$

Como se trata de um movimento de rotação, podemos descrever a energia cinética em termos do momentum angular,  $L = I\omega$ . Assim:

$$T = \frac{L^2}{2I}. \quad (10)$$

Note a semelhança com a energia cinética de um movimento linear,  $T = p^2/2m$ . No caso quântico, na ausência de potencial  $V$ , o Hamiltoniano do rotor rígido é igual a:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2. \quad (11)$$

O melhor sistema de coordenadas para lidar com o rotor rígido é o sistema de coordenadas polares esféricas, pois o rotor rígido, como mencionado anteriormente, pode ser imaginado como uma partícula de massa  $\mu$  presa na superfície de uma esfera de raio  $r$ . Assim:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (12)$$

Como  $r$  é constante, os termos relacionados à  $r$  não causam mudanças na energia, logo podem ser desprezados e:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = \frac{-\hbar^2}{2I} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (13)$$

Observe que o operador hamiltoniano pode ser escrito em termos de um operador de momentum angular  $\hat{L}^2$ :

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (14)$$

onde definimos o operador  $\hat{L}^2$  como:

$$\hat{L}^2 = \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (15)$$

A equação de Schrödinger resultante,

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} Y(\theta, \phi) = E Y(\theta, \phi), \quad (16)$$

é uma equação diferencial parcial com variáveis separáveis,  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ , mas assim como a solução da equação de Schrödinger do oscilador harmônico, é um problema melhor deixado para outro curso.

### 3 Autovalores e autofunções dos operadores de momentum angular

As autofunções da equação de Schrödinger (equação 16) também são autofunções do operador de momentum angular. A solução geral é:

$$Y_J^M(\theta, \phi) = N_J^M P_L^M(\cos \theta) e^{iM\phi}, \quad (17)$$

onde  $M$  e  $J$  são números quânticos que especificam o estado, tal que  $J = 0, 1, 2, \dots$  e  $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ .  $N_J^M$  é a constante de normalização e  $P_L^M(\cos \theta)$  são as funções associadas de Legendre. Os níveis de energia do rotor rígido são:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (18)$$

e, como  $E = L^2/2I$ , o momentum angular também é quantizado:

$$|L| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (19)$$

O número quântico  $M$  está relacionado à componente  $z$  do momentum angular:

$$\hat{L}_z Y_J^M(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} N_J^M P_L^M(\cos \theta) e^{iM\phi} = M\hbar Y_J^M(\theta, \phi), \quad (20)$$

assim:

$$L_z = M\hbar. \quad (21)$$

Como cada  $J$  é associado a um conjunto de valores de  $M = -J, \dots, J$ , cada nível de energia  $E_J$  tem degenerescência:

$$g_J = 2J + 1. \quad (22)$$

## 4 Operadores de momentum angular

Vimos pela primeira vez na seção anterior o operador de momentum angular ao quadrado (equação 15). Na aula sobre partícula no aro, também vimos que o momentum angular na direção  $z$  é dado por:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Para determinar as demais componentes do momentum angular, temos que partir da definição de momentum angular:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (23)$$

Usando os operadores quânticos correspondentes:

$$\hat{\mathbf{r}} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{bmatrix}$$

temos que:

$$\hat{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (25)$$

onde  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{k}$  são os vetores unitários nas direções  $Ox$ ,  $Oy$  e  $Oz$ , respectivamente. Resolvendo o produto vetorial, encontramos as três componentes do momentum angular:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (26)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (27)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (28)$$

Curiosamente, as componentes de momentum angular não comutam entre si:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (29)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad (30)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (31)$$

mas comutam com os operadores  $\hat{L}$  e  $\hat{L}^2$ :

$$[\hat{L}, \hat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z \quad (32)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z \quad (33)$$

Essas relações de comutação tem um significado importante: apesar de não podermos medir simultaneamente as três componentes do momentum angular, podemos escolher uma e medir junto ao momentum angular total. Isso é bastante útil na discussão do modelo vetorial do átomo em aulas futuras. Em geral tomamos o eixo  $z$  como referência e representamos o momentum angular como um vetor de comprimento  $L = \hbar\sqrt{J(J+1)}$  em precessão ao redor do eixo  $z$ , cuja componente pode ser precisamente medida como  $M\hbar$  (Figura 2).

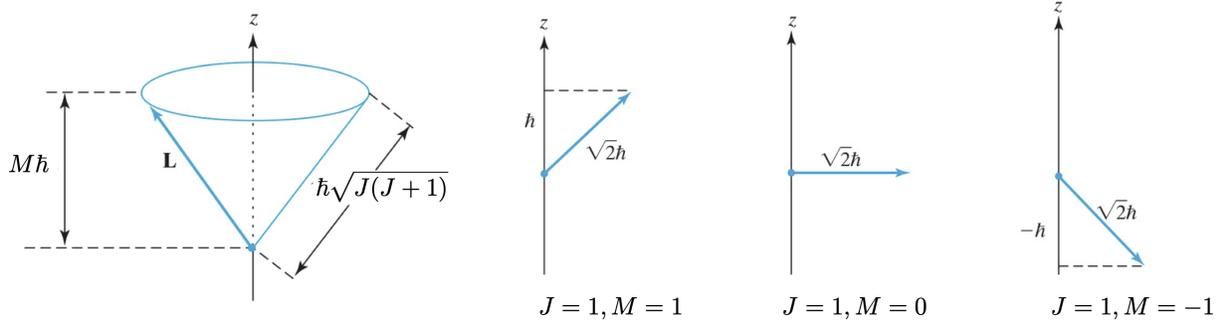


Figura 2: À esquerda, o momentum angular e sua projeção no eixo  $z$  e, à direita, as diferentes orientações de  $L$  para  $J = 1$

## 5 O rotor rígido é um bom modelo para rotações de moléculas diatômicas

Já vimos para o caso do oscilador harmônico que a transição é permitida se o momento de dipolo de transição for não-nulo. Assumindo que a radiação está sendo aplicada ao longo de  $z$ , o momento de dipolo de transição é:

$$\mu_z^{J,M,J',M'} = |\mu| N_{J,M} N_{J',M'} \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(M-M')\phi} \int_{-1}^1 dx x P_{J'}^{|M'|}(x) P_J^{|M|}(x) \quad (34)$$

lembrando que  $z$  em coordenadas polares esféricas é  $\cos\theta$  e onde a transformação de variáveis  $x = \cos\theta$  foi feita.

A primeira integral é zero a menos que  $M - M' = 0$ . A segunda integral pode ser avaliada usando a seguinte identidade das funções associadas de Legendre:

$$(2J+1)xP_J^{|M|}(x) = (J-|M|+1)P_{J+1}^{|M|}(x) + (J-|M|)P_{J-1}^{|M|}(x)$$

Usando as relações de ortogonalidade dos polinômios de Legendre, encontramos que a integral é zero a menos que  $J' = J \pm 1$ . O momento de dipolo de transição é diferente de zero e as transições permitidas se  $\Delta M = 0$  e  $\Delta J = \pm 1$ .

Assim:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{-\hbar^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (35)$$

Como  $\Delta E = h\nu$ , a frequência de vibração é:

$$\nu = \frac{h}{4\pi I} (J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (36)$$

Em espectroscopia rotacional, normalmente a frequência é expressa em termos de números de onda, isto é  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ , portanto:

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad (37)$$

onde  $\tilde{B}$  é a constante rotacional em determinado número de onda:

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (38)$$

## 6 Referências

- [1] Donald A. McQuarrie e John D. Simon, *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books, 1997. Capítulos D e 5.8-5.9.
- [2] Ira Levine (2014), *Quantum Chemistry*, 7th edition, Pearson. Capítulo 5.