

NOTAS DE AULAS DE ESTRUTURA DA MATÉRIA

Prof. Carlos R. A. Lima

CAPÍTULO 11

MOLÉCULAS

Primeira Edição – junho de 2005

CAPÍTULO 11 – MOLÉCULAS

ÍNDICE

11-1- Introdução

11.2- Ligação por Tunelamento e a Molécula de H_2^+

11.3- Ligação Covalente e a Molécula de H_2

11.4- Ligação Iônica e a Molécula de LiF

11.5- Interação de van der Waals e Potencial de Lennard - Jones

11.6- Moléculas Poliatômicas H_2O , CH_4

11.7- Energias Rotacional e Vibracional das Moléculas

11.7.1- Energia Rotacional das Moléculas

11.7.2- Energia Vibracional das Moléculas

11.8- Espectros Moleculares

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **5 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 11

MOLECULAS

11.1 - Introdução.

Nos capítulos anteriores estudou-se as propriedades dos átomos, que são, estruturas compostas por um único núcleo rodeado por uma nuvem eletrônica. Entretanto, como bem se sabe, quando se trata da matéria, raramente se depara com átomos isolados. As moléculas, que são, agregados de dois ou mais átomos, são mais frequentemente observadas.

A química é uma ciência que, basicamente, se dedica ao estudo de moléculas. As diversas forças que juntam as moléculas incluem interações, iônicas, covalentes e de van der Waals, como manifestações de ligações químicas. Todas essas forças tem tipicamente natureza eletromagnética mas também envolve, como se verá, alguns refinados efeitos quânticos.

A forma mais simples de manifestação molecular é do íon hidrogênio diatômico H_2^+ , que consiste de dois prótons e um único elétron. Na sequência de complexidade teria-se a molécula de hidrogênio H_2 , contendo um elétron a mais do que o H_2^+ .

Os átomos da molécula de H_2 são unidos por uma ligação covalente na qual os dois núcleos compartilham os dois elétrons igualmente.

No caso de uma molécula de cloreto de sódio $NaCl$, por exemplo, a estrutura é mantida por uma ligação iônica na qual um dos átomos retira para si um elétron do outro.

Átomos com camadas fechadas, como os da última coluna da tabela periódica, atraem-se por uma força fraca conhecida como van der Waals, para formar as moléculas de gases nobres.

Assim como no caso dos átomos, a espectroscopia é o processo experimental apropriado para compreender a estrutura das moléculas. O espectro molecular apresenta uma complexidade adicional, em relação ao espectro atômico, por envolver trocas de energia associados a movimentos relativos entre os átomos da molécula. Esses movimentos relativos são classificados como rotacional e vibracional.

11.2 - Ligação por Tunelamento e a molécula de H_2^+

Uma molécula é uma estrutura formada por dois ou mais núcleos cujos elétrons associados são submetidos a energias discretas e contribuem para o processo de ligação molecular. Resolver o problema do ponto de vista do átomo complexo já é difícil, aqui tem-se uma dificuldade maior,

uma vez que, os elétrons podem estar associados com qualquer um das várias núcleos. Por motivos de simplicidade inicia-se o tratamento com o íon hidrogênio diatômico H_2^+ .

Como os elétrons são muito menos massivos do que os prótons, essas partículas rearranjam-se muito mais rapidamente do que as núcleos. Esse fato, justifica um dos métodos mais utilizados para o tratamento de moléculas, introduzido por Born e J.R. Oppenheimer e conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação, as energias e funções de onda dos elétrons são encontradas como funções das posições fixas dos núcleos. A energia eletrônica total é então usada, juntamente com as forças internucleares, para formar uma energia potencial efetiva para o movimento nuclear.

A Fig. 11.1 mostra os dois prótons na molécula de H_2^+ , ambos no eixo z , um em $-R/2$ e o outro em $R/2$, tal que a distância entre eles é R . Nessa representação, o elétron tem uma posição \vec{r} .

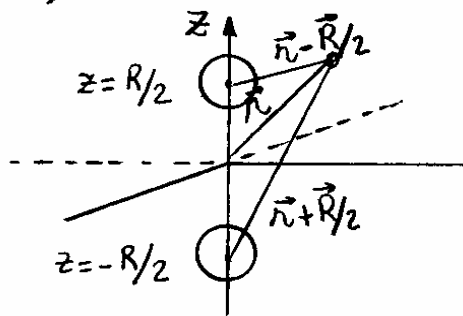


Fig. 11.1 - Representação esquemática da molécula H_2^+ .

A equação de Schrödinger para autofunções $\psi_e(\vec{r})$, associadas a um único elétron, e^-

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{ke^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} - \frac{ke^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} + \frac{ke^2}{R} \right\} \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}) \quad (11.1)$$

onde m_e é a massa do elétron, $k = 1/4\pi\epsilon_0$, e E_e é o autovalor de energia do elétron. Entre colchetes, o segundo e terceiro termos representam potenciais Coulombianos atrativos entre o elétron e os prótons, enquanto que, o quarto termo representa o potencial repulsivo entre os prótons. A Fig. 11.2 mostra o perfil do potencial total ao longo da coordenada $z \equiv r$.

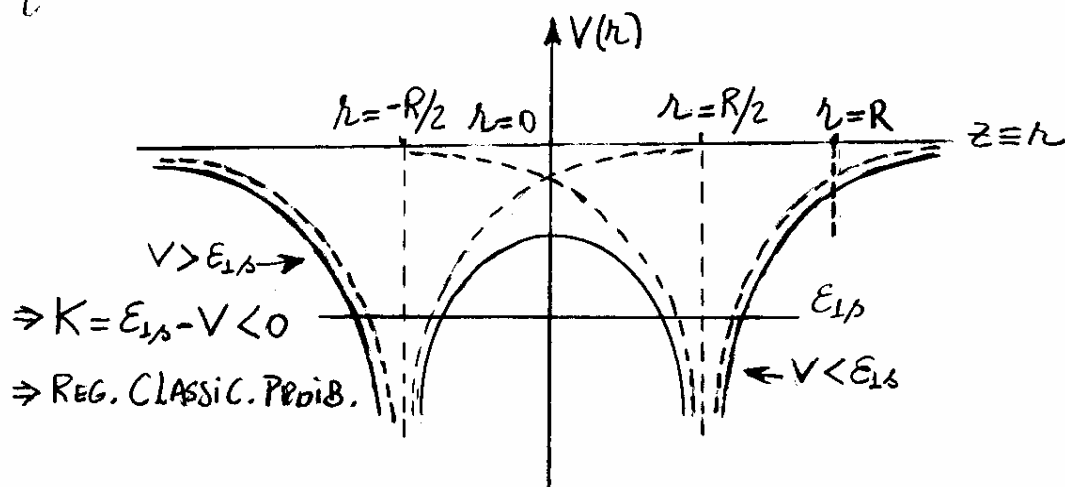


Fig. 11.2 - Perfil do potencial total ao longo do eixo $z \equiv r$ para a molécula de H_2^+ .

O potencial diverge em $r = \pm R/2$ como se deve esperar quando o elétron estiver muito próximo de um dos núcleos. Próximo de $r = 0$, a função é rebaixada em relação ao que seria caso se tivesse somente a curva do potencial de um único átomo.

Olhando para as curvas tracejadas, nota-se que a função energia potencial é composta por dois poços de potenciais.

Considere-se que somente um dos poços de potenciais está presente, de modo que, as soluções sejam procuradas nos pontos das vizinhanças de $r = \pm R/2$. Nesse caso, o problema torna-se familiar e as funções de onda para o estado fundamental $\psi_{1s}(r - R/2)$ e $\psi_{1s}(r + R/2)$, são as mesmas do átomo de hidrogênio. Como ambos os poços de potenciais são idênticos, os níveis de energia são os mesmos e dados por E_{1s} .

Considere-se agora o problema combinado com o potencial representado pelas linhas contínuas da Fig. 11.2. Quando o elêtron estiver nas vizinhanças de $r = \pm R/2$, espera-se que as funções de onda do estado fundamental sejam, aproximadamente, $\psi_{1s}(r \pm R/2)$. Espera-se também que a probabilidade $P(r)$ do elêtron estar em torno de $r = -R/2$ seja igual a de estar em torno de $r = R/2$. Mais precisamente, espera-se uma invariância de paridade $P(-r) = P(r)$, ou, em termos de autofunções, tem-se

$$\psi(-\vec{r}) = \pm \psi(\vec{r}) \quad (11.2)$$

Funções de onda de moléculas que tem paridade positiva, são denominadas de "gerade",

e as que tem paridade negativa, são denomi-
nadas de "ungerade". Essas palavras vem
do alemão, e significam par e ímpar,
respectivamente.

Analisando-se a Fig. 11.2, observa-se que as vizin-
hanças em torno de $\vec{r} = \pm \vec{R}/2$ são clássicamente permiti-
das para o elétron. Isso significa que é nessas
regiões que o elétron tem maior probabilidade
de ser encontrado.

As autofunções que satisfazem as condições acima,
são

$$\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a + \phi_b) \quad (11.3)$$

$$\psi_-(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) - \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a - \phi_b) \quad (11.4)$$

onde adotou-se:

$$\phi_a = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) \quad \text{e} \quad \phi_b = \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \quad (11.5)$$

Nota-se que, para $\vec{r} \approx \vec{R}/2$ ou, $\phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \approx \phi_{1s}(\vec{R})$
 ≈ 0 , uma vez que, o ponto $\vec{r} = \vec{R}$ ocupa uma
região classicamente proibida onde o elétron tem
poucas chances de ser encontrado. Então,

$$\psi_{\pm}(\vec{r} \approx \vec{R}/2) \approx (1/\sqrt{2}) \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2)$$

como se deseja.

Mais uma vez, o fator $1/\sqrt{2}$ aparece por questões de normalização.

Para se verificar a propriedade de paridade da eq. (11.2), procede-se como segue:

$$\psi_+(-\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(-\vec{r}-\vec{R}/2) + \phi_{1s}(-\vec{r}+\vec{R}/2) \right]$$

Como, para o átomo de hidrogênio no estado fundamental, $\phi_{1s}(-\vec{r}) = \phi_{1s}(\vec{r})$, uma vez que

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = (1/\sqrt{\pi a^3}) e^{-r/a}$$

independe do sentido do vetor \vec{r} , então

$$\psi_+(-\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}-\vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r}+\vec{R}/2) \right] = \psi_+(\vec{r})$$

similarmente mostra-se, que

$$\psi_-(-\vec{r}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}-\vec{R}/2) - \phi_{1s}(\vec{r}+\vec{R}/2) \right] = -\psi_-(\vec{r})$$

A Fig. 11.3 mostra o comportamento de $\psi_{\pm}(\vec{r})$, de acordo com as eqs. (11.3) e (11.4)

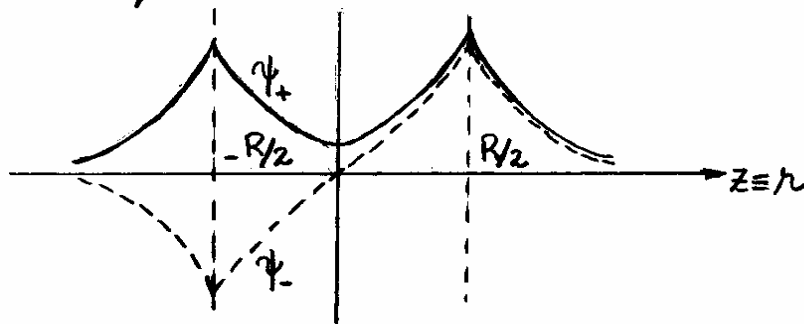


Fig. 11.3 - Comportamento da função $\psi_{\pm}(\vec{r})$ para o H_2^+ com potencial variando ao longo do eixo-z.

De acordo com as eqs. (11.3) e (11.4), as funções densidade de probabilidade, associadas às autofunções ψ_{\pm} são dadas, por

$$|\psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} [|\phi_a|^2 + |\phi_b|^2 \pm 2\phi_a\phi_b] \quad (11.6)$$

O último termo refere-se a uma região de interferência quântica. Este termo faz com que

$$|\psi_+|^2 > |\psi_-|^2$$

isto é, o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado em regiões definidas por ψ_+ do que em regiões definidas por ψ_- .

Assim, $|\psi_+|^2$ define uma região de carga negativa em torno de $r=0$, onde $\phi_a\phi_b$ é máximo, atraindo os núcleos para esse ponto.

Classicamente, o elétron fica confinado nos poços de potenciais centrados em $r = \pm R/2$ da Fig. 11.2. Mas graças ao efeito quântico de penetração de barreira, ou tunelamento, o elétron atinge as regiões classicamente proibida em torno de $r=0$.

Este é o efeito responsável pela ligação molecular do H_2^+ . Como $|\psi_+|^2$ define uma região com alta densidade de elétrons, a função de onda ψ_+ é denominada de orbital ligante.

Por outro lado, $|\psi|^{-2}$ exibe uma região de baixa densidade de elétrons, podendo ser até mesmo nula a meia distância entre os prótons como mostra a Fig. 11.3. Por causa disso, ψ_- é denominada de orbital anti-ligante.

É importante mencionar que as funções de onda ψ_{\pm} nas eqs. (11.3) e (11.4), tende a tornar-se inexata para pequenos valores de R . Nas condições, as funções de onda resultam na própria função de onda do hidrogênio no estado 1s, deixando de ser apropriada para o H_2^+ nesse mesmo estado. De fato, no limite em que $R=0$, ψ_+ deve se transformar no estado fundamental do ião He^+ e não no estado fundamental de dois átomos de hidrogênio como proposto inicialmente.

As energias associadas aos estados mais baixos $\psi_{\pm}(\vec{r})$ da molécula de H_2^+ , são calculados por meio dos valores esperados:

$$\langle E \rangle \equiv E_{\pm} = \int \psi_{\pm}^* E \psi_{\pm} d\vec{r} = \int \psi_{\pm}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\pm} d\vec{r} \quad (11.7)$$

onde, o termo entre colchetes tem sua origem na eq. (11.1). Pode-se adotar as seguintes nomenclaturas:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 \quad ; \quad V(\vec{r}) = V_a + V_b + V_R \quad (11.8)$$

onde,

$$V_a = -\frac{ke^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \quad ; \quad V_b = -\frac{ke^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \quad ; \quad V_R = \frac{kR^2}{R} \quad (11.9)$$

Nota-se também que as autofunções ψ_{\pm} são reais, uma vez que, ϕ_a e ϕ_b para o átomo de hidrogênio no estado fundamental, são reais. Com essas considerações a eq. (11.7), torna-se

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) [(T + V_a) + (V_b + V_R)] (\phi_a \pm \phi_b) d\vec{r} \quad \leftarrow$$

$$= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) [(T + V_a)\phi_a + (V_b + V_R)\phi_a \pm (T + V_a)\phi_b \pm (V_b + V_R)\phi_b] d\vec{r}$$

ou,

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a + (V_b+V_R) \phi_a \right. \\
&\quad \left. \pm T \phi_b \pm V_a \phi_b \pm V_b \phi_b \pm V_R \phi_b \right] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a + (V_b+V_R) \phi_a \right. \\
&\quad \left. \pm (T+V_b) \phi_b \pm (V_a+V_R) \phi_b \right] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a \pm (T+V_b) \phi_b \right] d\vec{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(V_b+V_R) \phi_a \pm (V_a+V_R) \phi_b \right] d\vec{r}
\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) \left[(T+V_a) \phi_a \pm (T+V_b) \phi_b \right] d\vec{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \phi_a^2 (V_b+V_R) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \phi_b^2 (V_a+V_R) d\vec{r} \\
&\quad \pm \frac{1}{2} \int \phi_a (V_a+V_R) \phi_b d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_b (V_b+V_R) \phi_a d\vec{r} \quad (11.10) \quad \leftarrow
\end{aligned}$$

Do fato de que ϕ_a e ϕ_b são autofunções do hidrogênio, tem-se

$$(T+V_a)\phi_a = E_{1s}\phi_a \quad \text{e} \quad (T+V_b)\phi_b = E_{2s}\phi_b \quad (11.11)$$

Além disso,

$$G \equiv \int \phi_a^2 (V_b+V_R) d\vec{r} = \int \phi_b^2 (V_a+V_R) d\vec{r} \quad (11.12)$$

são valores médios das interações Coulombianas núcleo-núcleo e elétron-núcleo b no Ramo a, e núcleo-núcleo e elétron-núcleo a no Ramo b. Por outro lado,

$$S = \int \phi_a (V_a + V_R) \phi_b d\vec{r} = \int \phi_b (V_b + V_R) \phi_a d\vec{r} \quad (11.13)$$

representa um termo de interferência quântica de energia, responsável também pela ligação molecular.

Deve-se notar que o termo envolve o produto $\phi_a \phi_b$. Como a função ϕ_a , localizada nas vizinhanças de $R/2$, cai rapidamente com o aumento de \vec{r} e, similarmemente para ϕ_b , então o produto $\phi_a \phi_b$ é apreciável somente nas vizinhanças de $R=0$, exatamente onde ocorre a interferência.

Substituindo-se as eqs. (11.10), (11.11) e (11.12) na eq. (11.9), obtém-se

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2} \int (\phi_a \pm \phi_b) [\epsilon_{1s} \phi_a \pm \epsilon_{2s} \phi_b] d\vec{r} + \frac{1}{2}G + \frac{1}{2}G \pm \frac{1}{2}S \pm \frac{1}{2}S \leftarrow \\ &= \frac{1}{2} \int \phi_a \epsilon_{1s} \phi_a d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \phi_b \epsilon_{2s} \phi_b d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_b \epsilon_{2s} \phi_a d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \phi_a \epsilon_{1s} \phi_b d\vec{r} \\ &\quad + G \pm S \end{aligned}$$

ou, usando a condição de normalização $\int \phi_a^2 d\vec{r} = 1$ e ortogonalidade de $\int \phi_a \phi_b d\vec{r} = 0$, obtém-se

$$E_{\pm} = E_{1s} + G \pm S \quad (11.14) \leftarrow$$

Como o produto $\phi_a \phi_b$ é pequeno se comparado a ϕ_a^2 ou ϕ_b^2 , então

$$S \ll G \text{ e } E_{1s}$$

A Fig. 11.4(a) mostra o comportamento de E_{\pm} , dado na eq. (11.14), como função da distância internuclear R , de acordo com as eqs. (11.11) e (11.12). A Fig. 11.4(b) mostra o comportamento do potencial internuclear efetivo, dado da eq. (11.14), por

$$V_{\pm} = E_{\pm} - E_{1s} = G \pm S \quad (11.15)$$

Como função também da mesma variável R .

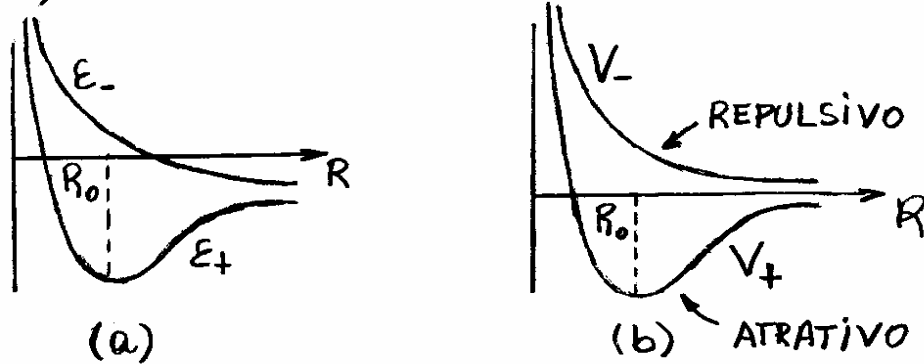


Fig. 11.4 - Comportamento das energias na molécula H_2^+ .

Para valores grandes de R , a Fig. 11.4 mostra que $V_{\pm}(R)$ tem comportamento de funções exponenciais decrescentes. Pode-se verificar este fato, resolvendo-se cuidadosamente as eqs. (11.11) e (11.12) para $\phi_a = \phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\alpha R}$, e analisando-se o que ocorre nas condições em que R é grande.

No limite $R \rightarrow \infty$, a superposição de ϕ_a e ϕ_b , e consequentemente S , torna-se exponencialmente pequena. Pode-se notar que G torna-se, também, exponencialmente pequeno nessa mesma condição. Conclui-se então que

$$E_{\pm} \rightarrow E_{1s} \text{ para } R \rightarrow \infty$$

Assim, quando a molécula absorver uma energia $E_{\pm} = E_{1s}$, ela torna-se dissociada.

Nota-se na Fig. 11.4 que V_- é sempre repulsivo, uma vez que nunca é negativo. Entretanto, V_+ é atractivo, isto é, negativo, até que R fique pequeno o suficiente para que a repulsão entre os prótons seja dominante.

Nota-se também a existência de um ponto de mínimo para V_+ em $R = R_0$, definindo aí uma separação de equilíbrio para os dois prótons na molécula.

De acordo com as eqs. (11.3), (11.4) e definição (11.6), as funções densidade de probabilidade, associadas as autofunções Ψ_{\pm} , são

$$|\Psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} [|\phi_a|^2 + |\phi_b|^2 \pm 2\phi_a\phi_b] \quad (11.16)$$

onde o último termo refere-se a região de interferência. Este termo faz com que $|\Psi_+|^2 > |\Psi_-|^2$, isto é, é mais provável encontrar o elétron em regiões definidas por Ψ_+ do que em regiões definidas por Ψ_- . Assim, $|\Psi_+|^2$ define uma região de carga negativa, em torno de $r=0$, para onde os prótons são atraídos.

Este é o efeito responsável pela ligação molecular do H_2^+ e, por causa disso, ψ_+ é denominado de orbital molecular ligante. Por outro lado, $|\psi_-|^2$ define uma região de baixa concentração de elétrons sendo, de acordo com a Fig. 11.3, até mesmo menor a meia distância entre os dois prótons. Por causa disso, ψ_- é denominado de orbital molecular antiligante.

É importante mencionar que a função ψ_+ na eq. (11.3) tende a tornar-se inexata para pequenos valores de R . Nessas condições, as funções de onda para um poço atômico individual tornam-se distorcidas no estado $1s$. De fato, no limite em que $R=0$, ψ_+ deve se transformar no estado fundamental do ião H_2^+ e não no estado fundamental de dois átomos de hidrogênio como proposto inicialmente.

Propõe-se examinar agora os momentos angulares associados aos orbitais moleculares do H_2^+ . Para isso, é conveniente deslocar o sistema de coordenadas da molécula para que a origem coincida com a posição de um dos prótons como mostra a Fig. 11.5.

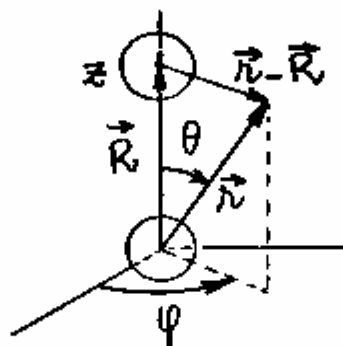


Fig. 11.5 - Sistema de coordenadas para a molécula H_2^+ com a origem colocada na posição de um dos prótons.

Se o sistema fosse esfericamente simétrico, como é o caso de um sistema unimucleado, o vetor \vec{r} seria sempre perpendicular ao vetor momento \vec{p} , e portanto, para cada valor fixo de \vec{r} , o módulo do momento angular é sempre conservado, uma vez que $|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| \equiv \text{constante no tempo}$. Nesse caso seria apropriado definir uma equação de autovalor $L\psi(\vec{r}) = \sqrt{l(l+1)}\hbar\psi(\vec{r})$.

A Fig. 11.5 mostra, no entanto, que o sistema molecular H_2^+ não é esfericamente simétrico e não convém definir a referida equação de autovalor. Entretanto, este possui uma simetria cilíndrica e, nesse caso, pode-se definir um valor fixo da componente L_z do momento angular para cada valor fixo do módulo de \vec{r} . Assim, é possível definir ainda, como se faz frequentemente em física molecular, uma equação de autovalor para L_z para um único elétron, como

$$L_z\psi(\vec{r}) = \lambda\hbar\psi(\vec{r}) \quad (11.17)$$

onde, $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Assim como os orbitais atômicos de átomos monoelétrônicos são simbolizados por s, p, d, f, \dots , representando $l = 0, 1, 2, \dots$, orbitais moleculares, correspondentes a $|\lambda| = 0, 1, 2, \dots$, são simbolizados pelas letras gregas $\sigma, \pi, \delta, \dots$, respectivamente.

Para o caso específico da molécula H_2^+ , a Fig. 11.5 mostra, que

$$|\vec{r} - \vec{R}| = (r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta)^{1/2}$$

isto é, $\psi_{\pm}(\vec{r} - \vec{R})$ depende somente das variáveis r e θ e, como

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

então,

$$L_z \psi_{\pm} = 0 \quad (11.18)$$

o mesmo se conclui para ψ_{-} . Assim, ψ_{\pm} são ambos estados σ , uma vez que correspondem a $\lambda = 0$.

11.3 - Ligação covalente e a molécula de H_2 .

Assim como o ión H_2^+ , a molécula neutra de H_2 é um dos sistemas moleculares mais simples que se conhece. A Fig. 11.1 pode ainda ser utilizada para descrever a configuração dos dois prótons da molécula de H_2 . Entretanto, existem agora dois elétrons em posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . A função de onda aproximada que será construída aqui para a molécula de H_2 , foi introduzida em 1927 por W. Heitler e F. London.

Se os dois prótons na molécula de H_2 ocupassem a mesma posição $\vec{r}=0$, teria-se uma distribuição de cargas equivalente ao átomo de He. Nesse caso, o estado fundamental eletrônico para esse sistema estaria numa configuração $1s^2$ cuja autofunção, e⁻

$$\psi(1,2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) \chi^A(1,2) \quad (11.19)$$

onde $\chi^A(1,2)$ é a função antisimétrica de spin, ou estado de singletto, dado por:

$$\chi^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2) \quad (11.20)$$

Como ambos os elétrons estão nos mesmos orbitais atômicos $1s^2$, a função de spin pode ter um elétron com "spin up" e o outro com "spin-down". Dessa forma, a autofunção $\psi(1,2)$ satisfaz ao princípio de Pauli, isto é, comporta-se como uma função antisimétrica na qual $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$.

Assumindo-se agora que os dois prótons fiquem alinhados ao longo do eixo z , um em $\vec{R}/2$ e o outro em $-\vec{R}/2$, então a eq. (11.19) deve ser reescrita, como

$$\psi(1,2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \chi^A(1,2) \quad (11.21)$$

Embora a eq. (11.21) seja uma boa suposição inicial para a autofunção molecular, não se pode garantir ainda, que ela seja propriamente uma função antisimétrica pois, $\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2)$ e $\phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2)$, se referem agora a núcleos diferentes. O problema é resolvido quando se acrescenta, à eq. (11.21), um estado de troca com o elétron 1 em $-\vec{R}/2$ e o elétron 2 em $+\vec{R}/2$, isto é

$$\psi_S^{HL}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right] \chi^S(1,2) \quad (11.22)$$

onde o subscrito HL se refere a Heitler-London, primeiros a propor esta autofunção para o estado fundamental molecular, e o subscrito S se refere ao estado de singlete de spin. O fator $1/\sqrt{2}$ faz com que ψ_S^{HL} seja normalizado. Note que agora, a troca $1 \leftrightarrow 2$ resulta numa autofunção antisimétrica, uma vez que $\psi_S^{HL}(1,2) = -\psi_S^{HL}(2,1)$.

Outra alternativa de construção de autofunções antisimétricas, é

$$\psi_T^{HL}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right] \chi^S(1,2) \quad (11.23)$$

onde,

$$\chi^S = \begin{cases} \uparrow_1 \uparrow_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2) \\ \downarrow_1 \downarrow_2 \end{cases} \quad (11.24)$$

são os estados de triplete simétricos de spin, e o subscrito T se refere a triplete. Note mais uma vez que, a troca $1 \leftrightarrow 2$ resulta numa antisimetria $\psi_T^{HL}(1,2) = -\psi_T^{HL}(2,1)$.

Das porções orbitais das autofunções (11.22) e (11.23), obtêm-se as seguintes densidades de probabilidade espacial:

$$P_{S,T}(1,2) = \frac{1}{2} \left[\phi_{1s}^2(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}^2(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{1s}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}^2(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right. \\ \left. \pm 2 \phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \times \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \right] \quad (11.25)$$

Como na eq. (11.16) para a molécula de H_2^+ , o termo de interferência na eq. (11.25), cuja diferentes concentrações eletrônicas na região intermediária entre os dois núcleos, para os estados de singlete e triplete. Existe uma densidade de carga eletrônica maior no caso singlete (sinal +) e menor no caso triplete (sinal -). Enquanto o excesso de carga negativa da autofunção singlete acentua a repulsão entre os elétrons, o efeito ainda é suficiente para atrair os dois prótons para o centro da molécula, promovendo o que se chama de, ligação covalente. Por outro lado, a autofunção triplete é um orbital antiligante.

Em moléculas mais complicadas do que o H_2 , existe um caroço eletrônico envolvendo os núcleos compactamente, que podem participar, ou não, do fenômeno de troca para promover a ligação covalente.

Os elétrons externos a esses caroços (elétrons de valência), assumem esse papel efetivamente. Como esses elétrons ficam emparelhados (próximos um do outro), ocorre uma troca cooperativa de um átomo para o outro e, por isso, a ligação é denominada de covalente.

A autofunção de singlete ψ_S^{HL} pode ser mais completa quando se inclui um estado de dupla ocupação:

$$\psi_S(1,2) = \psi_S^{HL}(1,2) + \delta \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r}_1 - \vec{R}_2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) + \phi_{1s}(\vec{r}_1 + \vec{R}_2) \phi_{1s}(\vec{r}_2 + \vec{R}_2) \right] \chi^A(1,2) \quad (11.26)$$

onde δ é um coeficiente de ajuste. O primeiro termo entre colchetes mantém ambas os elétrons no mesmo núcleo em \vec{R}_2 , enquanto que o segundo, mantém ambos em $-\vec{R}_2$. Esse tipo de correção não é possível para a autofunção de tripleto ψ_T^{HL} , uma vez que, o termo de correção não seria antisimétrico.

Apesar do termo de correção na eq. (11.26), aumentar a repulsão entre elétrons, ele também constitui uma estrutura iônica, resultando numa probabilidade de uma combinação iônica (H^+, H^-) ou (H^-, H^+). Esses íons atraem-se mutuamente auxiliando a ligação molecular.

Na separação de equilíbrio molecular (condição de menor energia eletrônica), estima-se $\gamma \approx 0,2$, isto é, somente uma pequena proporção do mecanismo de ligação molecular resulta do processo iônico. Assim, ψ_S^{HL} e ψ_T^{HL} refere-se a uma aproximação razoável para as funções de onda da molécula de H_2 .

As energias associadas as duas autofunções ψ_S^{HL} e ψ_T^{HL} , podem ser calculadas de forma similar como se fez na eq. (11.13) para a molécula de H_2^+ , e o resultado é:

$$E_{S,T} = 2E_{1s} + G' \pm S' \quad (11.27)$$

O sinal (+) se refere ao estado de singlete e o sinal (-), ao estado de triplete. S' depende da região de interferência entre as duas partículas e G' é análogo a G dado na eq. (11.14).

É possível construir estados moleculares excitados ligante e antiligante de orbitais moleculares como se fez para o estado fundamental $1s$. Por exemplo, os estados moleculares $2s$ podem ser construídos trocando-se orbitais $1s$ nas eqs. (11.22) e (11.24) por funções $2s$. A Fig. 11.6 mostra energias $E_{S,T}$ para o estado fundamental $1s$, de acordo com a eq. (11.27), e para o primeiro estado excitado $2s$, como funções da distância intermolecular R , para moléculas diatômicas, tais como para a molécula de H_2 .

Os estados ligantes tem energias E_1 e E_4 e, os estados antiligantes tem energias E_2 e E_3 .

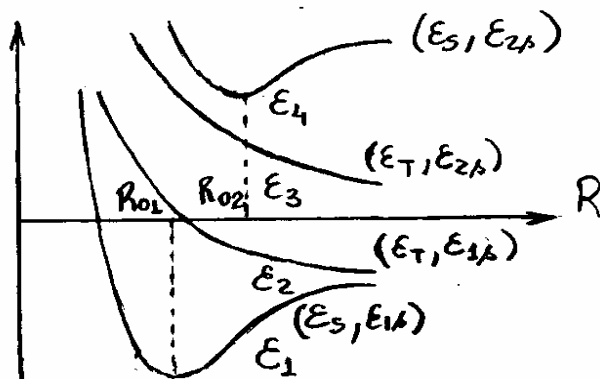


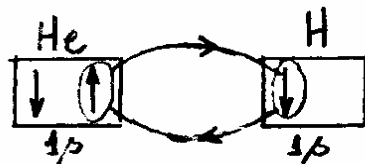
Fig. 11.6 - Estados eletrônicos para uma molécula diatômica como função da distância internuclear R .

Nota-se que, assim como no caso da ligação por tunelamento, a energia de ligação cai exponencialmente com R a partir dos pontos de equilíbrio $R = R_{01}, R_{02}$.

No limite $R \rightarrow \infty$, a molécula dissocia-se, mas as energias não se anulam necessariamente. Nesse limite, $G' \rightarrow 0$ e $S' \rightarrow 0$ na eq. (11.26) e $E_{S,T} \rightarrow 2E_{1A}$, que é a energia associada a dois átomos de hidrogênio isolados. A excitação da molécula do estado fundamental E_1 para um estado excitado E_2 ou E_3 resultaria sempre numa dissociação molecular.

Por fim, seja considerar a questão da impossibilidade de interação covalente de átomos nobres com outros átomos tais como o Hidrogênio. A função de onda molecular ligante $\psi_S^{HL}(1,2)$ tem uma configuração singlete que envolve uma combinação de "spin-up" (\uparrow) e "spin-down" (\downarrow), isto é, sempre entre spins invertidos.

Seja por exemplo uma eventual ligação covalente envolvendo o elétron $1s$ do hidrogênio com "spin-down", com o elétron $1s$ do Hélio com "spin-up", ambos os átomos no estado fundamental, como simbolizado na representação abaixo.



A função de onda $\psi_s^{HL}(1,2)$ envolve um termo de troca que traz o elétron (↓) do hidrogênio para o Hélio, ficando este com dois elétrons (↓↓), violando o princípio de Pauli. Assim, moléculas de H-He não podem se formar por ligações covalentes. Argumentos similares podem ser utilizados para justificar a impossibilidade de interação covalente de outras moléculas.

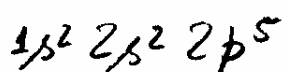
11.4 - Ligação Iônica e a molécula de LiF.

O hidrogênio tem um único elétron $1s$, e os elementos alcalinos (Li, Na, Rb, Cs) tem um único elétron $1s$ na camada externa a um caroço compacto. Os halogênios (F, Cl, Br, I), por outro lado, são elementos que tem a última camada com a falta de um elétron p . Quando um elemento alcalino (ou hidrogênio) fica nas proximidades de um elemento halógeno, o elétron $1s$ do primeiro ou seja

o orbital p vago do segundo, resultando em dois íons de sinais opostos. Esses íons atraem-se mutuamente e mantêm-se unidos, numa estrutura molecular, por um mecanismo denominado de ligação iônica.

Para compreender o mecanismo da ligação iônica, considere-se o caso particular da molécula de fluoreto de lítio, LiF.

A estrutura eletrônica do Fluor, é



A primeira camada ($n=1$) está totalmente preenchida e a segunda camada ($n=2$) tem, aproximadamente, o mesmo raio médio sendo, obviamente, maior que o correspondente para elétrons da primeira camada. Cada um dos 7 elétrons da 2ª camada fica blindado do núcleo por somente 2 elétrons 1s da 1ª camada. Sendo assim, somente 7 dos 9 prótons interagem efetivamente com cada um dos 7 elétrons da 2ª camada. Em outras palavras, cada um dos elétrons da 2ª camada percebe um valor efetivo de Z dado por:

$$Z_{ef} \approx 7$$

Um 10º elétron tomado emprestado de um átomo vizinho percebe, aproximadamente, o mesmo valor efetivo de Z . A energia liberada na ligação e posterior formação do íon negativo é denominado de afinidade eletrônica A . A energia é liberada porque a função de onda do elétron adicional penetra parcialmente no caroço atômico, "enxergando-o" com uma carga positiva. Particularmente, a afinidade eletrônica do flúor é 3,4 eV. Por outro lado, a estrutura eletrônica do lítio, é

$$1s^2 2s$$

Nesse caso, o elétron 2s, deve ser removido do átomo e, para tanto, é necessário uma energia de ionização I , de 5,4 eV, para a formação do íon positivo. A afinidade eletrônica e^- , tipicamente, menor do que a energia de ionização ($A < I$).

A energia necessária para a formação dos íons a partir de átomos neutros, é conhecida como calor de formação Q e, é dada por

$$Q = I - A \quad (11.28)$$

No caso do LiF, tem-se $Q = 5,4 - 3,4 = 2,0$ eV.

Por outro lado, se R é a distância entre os dois íons, a energia potencial eletrostática $V_e(R)$, será

$$V_e(R) = -k \frac{e^2}{R} \quad (11.29)$$

onde $k = 8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$. Para que a molécula possa se formar, é necessário que a energia atrativa $V_e(R)$ seja maior que o calor de formação Q para determinados valores de R . Quando a distância R for muito pequena, porém, a função de onda dos elétrons do caroco iônico positivo, sobrepõem-se a função de onda dos elétrons do caroco iônico negativo. Como as camadas dos carocos iônicos estão completas, o princípio de Pauli faz com que haja entre eles uma força de repulsão. A energia de repulsão devido ao princípio de Pauli $E_p(R)$ é representada genericamente, como:

$$E_p(R) = a/R^n \quad (11.30)$$

onde a e n são constantes características de cada molécula.

A partir das considerações acima, conclui-se que a energia potencial total $V(R)$ da molécula, é

$$V(R) = V_e(R) + E_p(R) + Q = -k \frac{e^2}{R} + \frac{a}{R^n} + Q \quad (11.31)$$

A Fig. 11.7 mostra o comportamento de $V(R)$ em função da distância intermolecular R para uma molécula típica. A separação de equilíbrio R_0 ocorre no ponto de mínimo da função $V(R)$.

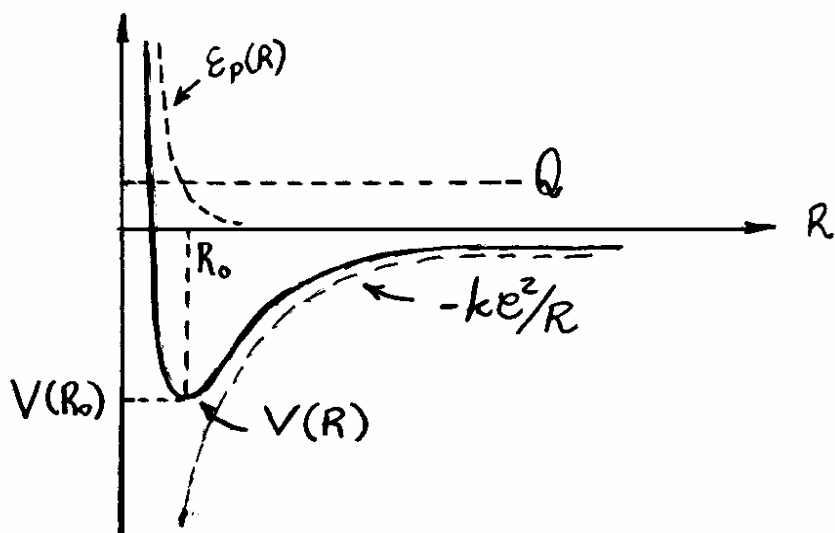


Fig.11.7 - Energias envolvidas numa molécula típica formada por uma ligação iónica em função da distância intermolecular R .

Para que a molécula seja dissociada e retorne seus íons a átomos neutros, é necessário uma energia de dissociação D , dada por

$$D = -V(R_0) - Q \quad (11.32)$$

ou seja, injeta-se uma energia $-V(R_0)$, com $V(R_0) < 0$, para afastar os íons infinitamente um do outro e, em seguida, retira-se o calor de formação $-Q$, com $Q > 0$, para que os mesmos sejam neutralizados.

De acordo com a eq.(11.31), a eq.(11.32) torna-se:

$$D = -V_e(R_0) - E_p(R_0) \quad (11.33)$$

Quando $R=R_0$, a força total sobre os íons deve ser nula, já que neste ponto a energia potencial é mínima. Assim, em $R=R_0$, a força eletrostática

$$F_e = - \left. \frac{d}{dR} V_e(R) \right|_{R=R_0} = k \frac{e^2}{R_0^2} = \frac{1}{R_0} \left(k \frac{e^2}{R_0} \right) = \frac{1}{R_0} V_e(R_0)$$

é igual, em módulo, a força

$$F_p = - \left. \frac{d}{dR} E_p(R) \right|_{R=R_0} = n \frac{a}{R_0^{n+1}} = \frac{n}{R_0} \left(\frac{a}{R_0^n} \right) = \frac{n}{R_0} E_p(R_0)$$

devido a repulsão associada ao princípio de Pauli, isto é:

$$\frac{n}{R_0} E_p(R_0) = \frac{1}{R_0} |V_e(R_0)|$$

ou

$$n = \frac{|V_e(R_0)|}{E_p(R_0)} \quad (11.34)$$

Espectros moleculares do LiF mostram que a distância intermolecular de equilíbrio dessa molécula é $R_0 = 0,156 \text{ nm}$, e experimentos de eletrólise mostram que a energia de dissociação é $D = 6,0 \text{ eV}$.

Com esses dados e a partir das eqs. (11.29), (11.33), (11.34) e (11.30), pode-se calcular, respectivamente, os valores de $V_e(R_0)$, $E_p(R_0)$, n e a para a molécula de LiF:

$$V_e(R_0) = -k \frac{e^2}{R_0} = -8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2 \frac{(1,60 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{1,56 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

$$= -14,7 \times 10^{-19} \text{ J} = -9,19 \text{ eV}$$

$$E_p(R_0) = -V_e(R_0) - D = 9,19 \text{ eV} - 6,0 \text{ eV} = 3,19 \text{ eV}$$

$$n = \frac{|V_e(R_0)|}{E_p(R_0)} = \frac{9,19 \text{ eV}}{3,19 \text{ eV}} = 2,89 \approx 3$$

$$a = E_p(R_0) R_0^n = 3,19 \text{ eV} \times (0,156 \text{ nm})^3 = 0,0121 \text{ eV.nm}^3$$

Assim, de acordo com a eq. (11.31), a energia potencial da molécula de LiF, para qualquer distância internuclear R , é

$$V(R) = \left(-k \frac{e^2}{R} + \frac{0,0121 \text{ eV.nm}^3}{R^3} + 2,0 \right) \text{ eV} \quad (11.35)$$

Deve-se mencionar que toda a discussão acima sobre a ligação iônica se aplica apenas ao estado fundamental da molécula no estado gasoso.

Como no caso atômico, os elétrons da última camada (elétrons de valência) das moléculas podem ocupar estados excitados. Como as funções de onda dos elétrons tendem a se afastar mais dos íons que as do estado fundamental, a curva de energia potencial deve ser mais larga e mais rasa que a do estado fundamental.

Isso resulta em ligações mais fracas e distâncias maiores entre íons.

No estado sólido a distância de equilíbrio das moléculas iônicas é um pouco maior. Devido à presença de íons vizinhos, a energia eletrostática por par de íons é menor nos sólidos cristalinos. Em geral, essa energia é expressa na forma $\alpha ke^2/r_0$, onde α é denominado de constante de Madelung que depende da estrutura do sólido cristalino.

Ligações moleculares tais como aquelas formadas por átomos alcalinos e halógenos, não são exclusivamente iônicas. Existe também uma parcela covalente que está associada aos aspectos quânticos das ligações iônicas.

Para se compreender os aspectos quânticos das ligações iônicas, é suficiente adotar o esquema de uma molécula diatômica, como mostra a Fig. 11.8.

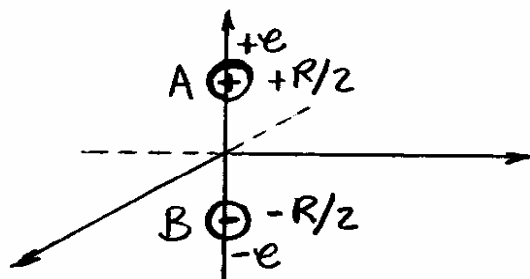


Fig. 11.8 - Esquema de uma ligação iônica para uma molécula diatômica.

O átomo B tem uma grande afinidade eletrônica e toma um elétron do átomo A. Os dois átomos formam um dipolo elétrico com cargas $+e$ e $-e$ separadas pela distância R .

Nesse modelo, o momento de dipolo elétrico p da molécula, é

$$p = -e(-R/2) + e(R/2) = eR \quad (11.36)$$

A separação interatômica do LiF é $R = 0,156 \text{ nm}$ e, portanto, nesse caso, tem-se

$$p = 2,5 \times 10^{-29} \text{ C.m} \quad (11.37)$$

O valor experimental desse momento de dipolo elétrico, é $p_{\text{exp}} = 2,11 \times 10^{-29} \text{ C.m}$, constituindo-se de uma diferença da ordem de 15% do valor usado no modelo. Na verdade, existe uma pequena probabilidade de um elétron $2p$ do flúor trocando posição com um elétron $2s$ do lítio. Esse efeito mostra que a ligação molecular responsável pela formação da molécula LiF, é parcialmente covalente, o que influencia no valor final do momento de dipolo p .

Para compreender este efeito, considere-se as possíveis partes angulares da função de onda $2p$ ($l=1$) associados a átomos monoelétricos:

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad (11.38)$$

e,

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} \quad (11.39)$$

A Fig. 11.9 mostra a função densidade de probabilidade associada a ψ_{00} , ψ_{10} e $\psi_{1\pm 1}$ como função de coordenadas polares.

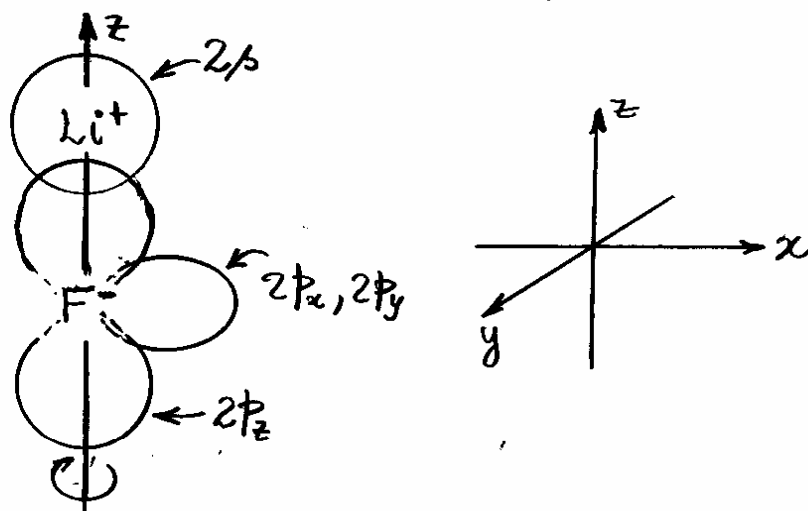


Fig. 11.9 - Funções Densidade de Probabilidade ψ_{00} , ψ_{10} e $\psi_{1\pm 1}$.

A função angular ψ_{10} para o Fluor, denominada de função $2p_z$, dentre àquelas citadas nos eqs. (11.38) e (11.39), é a que tem maior interferência com a função $2p_z$ do lítio, ao longo do eixo molecular z . Essa interferência é a força covalente da função de onda associada a molécula LiF.

A auto-função que descreve a molécula LiF é então, essencialmente, um estado singeto dado por uma generalização da eq. (11.27), isto é

$$\psi_S(1,2) = \left\{ A \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\overbrace{\phi_{2p_x}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2p_x}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{2p_y}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2p_y}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2)}^{\text{PARCELA COVALENTE}} \right] \right. \\ \left. + B \underbrace{\phi_{2p_x}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2)}_{\text{Li}^+} + C \underbrace{\phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2)}_{\text{F}^-} \right\} \chi^A(1,2) \quad (11.40)$$

onde, considerou-se o Fluor em $z = -R/2$ e o Lítio em $z = +R/2$. É possível mostrar que $\psi_s(1,2)$ na eq. (11.40) é normalizada, se

$$\sqrt{A^2 + B^2 + C^2} = 1 \quad (11.41)$$

O termo de coeficiente A é a parte covalente da função de onda e, os termos em B e C envolve a estrutura iônica, uma vez que, representam os dois elétrons ativos nas vizinhanças do Lítio e do Fluor, respectivamente.

A polarização da molécula, definida de uma forma permanente na eq. (11.36), depende agora da probabilidade dos dois elétrons ativos estar nas vizinhanças de um ou outro átomo, isto é

$$p = eR(C^2 - B^2) \quad (11.42)$$

No caso específico do LiF, o elétron ativo tem uma probabilidade muito maior de estar nas vizinhanças do Fluor ($z = -R/2$) do que nas vizinhanças do Lítio ($z = +R/2$). Assim, é razoável assumir $B = 0$ para o LiF, isto é

$$p = eRC^2 \text{ para o LiF} \quad (11.43)$$

Por outro lado, para o H_2 , cuja autofunção é dada na eq. (11.27), tem-se $B = C$ e, portanto

$$p=0 \text{ para o } H_2 \quad (11.44)$$

Como se espera para uma molécula apolar cuja ligação é, essencialmente, covalente.

Para o caso do LiF, obtém-se experimentalmente, que

$$C^2 = p/eR = 0,85 \quad (11.45)$$

ou, como $\sqrt{A^2 + C^2} = 1$ para esse caso, $A = 0,4$.

Assim, a contribuição iônica para a ligação da molécula de LiF é muito maior que a contribuição covalente.

11.5 - Interação de van der Waals e Potencial de Lennard-Jones.

Os átomos de gases nobres, que tem a última camada fechada, não podem interagir entre eles por forças iônicas ou covalentes. Entretanto, existe uma atração entre esses átomos, chamadas de força de van der Waals. Essa força também está presente em moléculas que interagem ionicamente ou covalentemente, mas é tão fraca que podem ser desprezadas. Apesar de ser muito fraca, átomos de gases nobres, tais como neônio, argônio, etc... são capazes de formar moléculas por forças de van der Waals. O Hélio He se liquefaz à baixa temperatura por causa de forças de van der Waals.

Em 1873, o Físico Holandês J.D. van der Waals sugere que todas as moléculas neutras ou não próximas uma da outra estariam sujeitas a uma força atrativa de natureza eletrostática.

Apesar dessa interação eletrostática ter sido primeiramente sugerida por van der Waals, foi London que deu, em 1930, a primeira explicação da sua origem física e, por causa disso, ela também é ocasionalmente denominada de força de London.

A natureza física da força de van der Waals tem sua origem no efeito de um momento de dipolo induzido por átomos.

Será considerado aqui somente um modelo clássico para interação de van der Waals que, apesar de não ser totalmente adequado, este será capaz de revelar vários aspectos importantes que tem origens na mecânica quântica.

Considere-se, por exemplo, dois átomos neutros de hidrogênio H próximos um do outro, onde, forças covalentes sejam desprezadas. Em qualquer instante de tempo, o elétron e o núcleo de um átomo formam um dipolo elétrico.

Esse dipolo elétrico cria um campo elétrico \vec{E}_d , que é sentido pelo segundo átomo que, por sua vez, se alinha a esse campo elétrico, induzindo nele um momento de dipolo magnético \vec{p}_2 , como mostra a Fig. 11.10(a).

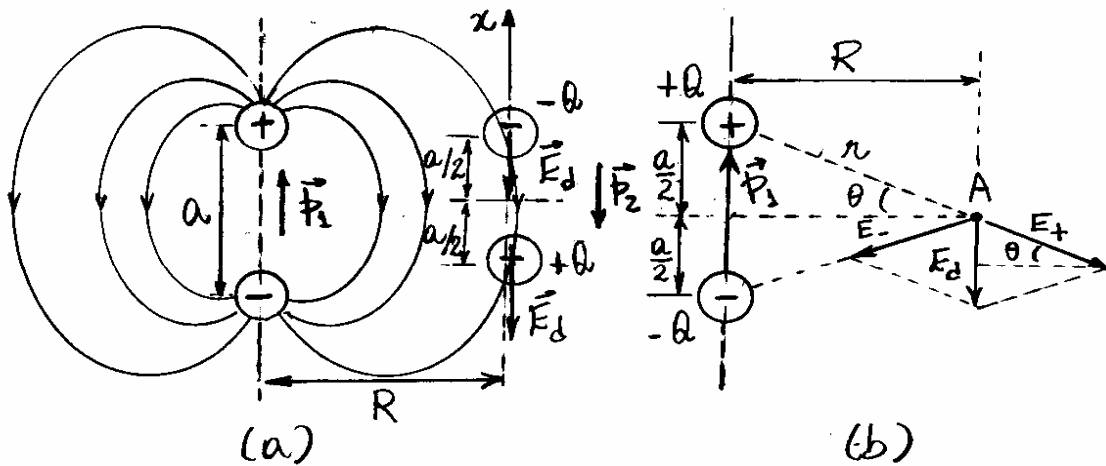


Fig. 11.10 - Efeito de dipolo elétrico em moléculas.

Por motivos de simplicidade, considere-se um ponto A sobre uma reta perpendicular ao dipolo do primeiro átomo como mostra a Fig. 11.10(b). Nessa figura nota-se, que

$$\sin\theta = \frac{1/2 a E_d}{E_+}$$

ou

$$E_d = 2E_+ \sin\theta = 2 \left(\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \sin\theta = \frac{2Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin\theta}{R^2 + (a/2)^2}$$

ou ainda

$$E_d = \frac{2Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{1}{2} a / \sqrt{R^2 + (a/2)^2}}{R^2 + (a/2)^2} \quad (11.47) \quad \leftarrow$$

uma vez que, $\sin\theta = \frac{1}{2} a / \sqrt{R^2 + (a/2)^2}$.

Quando o ponto A é levado para longe do dipolo ou, $R \gg a$, a eq. (11.47), torna-se

$$E_d \approx \frac{2Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{1}{2}a/R}{R^2} = \frac{Qa}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (11.48)$$

uma vez que $p_1 = Qa$ é o momento de dipolo do primeiro átomo. Nota-se, dessa equação, que E_d cai com $1/R^3$, resultado este independente da escolha do ponto A.

Na presença do campo E_d , induz-se no segundo átomo um momento de dipolo \vec{p}_2 proporcional a E_d , isto é

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{E}_d \quad (11.49)$$

onde α é denominado de polarizabilidade da molécula. Essa equação, escrita na forma $\vec{E}_d = \frac{1}{\alpha} \vec{p}_2$, é uma espécie de Lei de Hooke, onde a separação entre as cargas é proporcional à força aplicada.

De acordo com o eletromagnetismo clássico, a energia potencial V armazenada no dipolo, é dada por

$$V = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_d$$

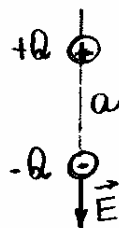
Como os vetores \vec{p}_2 e \vec{E}_d são paralelos, então

$$V = -p_2 E_d \quad (11.50)$$

Combinando-se as eqs. (11.49), (11.50) e, em seguida, adotando-se a eq. (11.48), obtêm-se

$$V = -\alpha E_d^2 = -\alpha \frac{p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} = -\frac{\alpha Q^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \quad (11.51)$$

Por outro lado, o parâmetro α de um dipolo pode ser determinado a partir da equação $\vec{p} = \alpha \vec{E}$, com \vec{E} sendo o próprio campo elétrico gerado pela carga positiva sobre a carga negativa, isto é



$$\alpha = \frac{p}{E} = \frac{Qa}{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{a^2}} = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (11.52)$$

Substituindo-se esta equação na eq. (11.51), obtêm-se

$$V = -4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{Q^2 a^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} = -\left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a}\right) \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (11.53)$$

ou,

$$V_{\text{odw}}(R) \approx -I_0 \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (11.54)$$

onde, identificou-se $8^2/4\pi\epsilon_0 a$ como sendo, da mesma ordem da energia de ionização I_0 do átomo e, V_{vdw} como sendo, a função energia potencial de van der Waals, responsável pela ligação molecular.

Um cálculo mais rigoroso para dois átomos de hidrogênio resultaria, em

$$V_{vdw}(R) = -13,0 I_0 \left(\frac{a}{R}\right)^6 \quad (11.55)$$

em vez da eq. (11.54).

Assim, a interação de van der Waals cai mais lentamente com a distância R entre os átomos, do que a queda exponencial que se verifica na interação covalente. Átomos na molécula de H_2 , os quais interagem covalentemente, também tem atração de van der Waals agindo eficientemente a distâncias além do intervalo de ação da força covalente.

Átomos de gases nobres só se atraem por forças de van der Waals. Quando esses átomos ficam próximos um do outro, seus elétrons sobre-põem-se, e o princípio de Pauli causa uma força repulsiva que aumenta rapidamente com a diminuição da separação intermolecular.

Em 1925 J.E. Lennard-Jones sugere uma função energia potencial que inclui ambas, força atrativa e força repulsiva, em uma única fórmula matemática conveniente dada, por

$$V_{LJ}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (11.56)$$

onde, as constantes ϵ , σ e n são parâmetros determinados por um ajuste experimental com dados da amostra (gás, líquido ou sólido). Tipicamente usa-se $n=12$ e, nesse caso, o potencial é identificado como potencial de Lennard-Jones 12-6.

É fácil mostrar que o potencial de Lennard-Jones 12-6 tem um valor mínimo igual a $-E$ e que, $V_{LJ}(R) = 0$ quando $R = \sigma$.

A Tab. 11.1 mostra valores de ϵ e σ , referentes ao potencial 12-6 para átomos de gases nobres.

	σ (nm)	E (eV)
He	0,256	$8,79 \times 10^{-4}$
Ne	0,275	$3,08 \times 10^{-3}$
Ar	0,340	$1,05 \times 10^{-2}$
Kr	0,368	$1,44 \times 10^{-2}$
Xe	0,407	$1,94 \times 10^{-2}$

Tab. 11.1 - Parâmetros do potencial de Lennard-Jones 12-6 para átomos de gases nobres.

Nota-se que σ e E crescem com o aumento da carga eletrônica. Isso ocorre porque σ é proporcional a polarizabilidade α da molécula e E é proporcional a energia de ionização I_0 total da molécula.

A energia necessária para dissociar moléculas de gases nobres é, aproximadamente igual, a energia mínima E do potencial de Lennard-Jones.

Exemplo 11.1 - Mullin.

Sabendo-se que a energia necessária para dissociar uma molécula é igual a sua energia mínima de ligação E_{\min} e, que relaciona-se à temperatura termodinâmica T , por

$$E_{\min} = k_B T \quad (11.57)$$

onde, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ é a constante de Boltzmann, calcule as temperaturas necessárias para dissociar as moléculas de LiF e Xe₂. Discutir a possibilidade da formação de uma molécula de He₂.

Para o LiF, $E_{\min} = 6,0 \text{ eV}$, então

$$T_{\text{LiF}} = \frac{E_{\min}}{k_B} = \frac{6,0 \text{ eV}}{8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 7 \times 10^4 \text{ K}$$

Para o Xe, de acordo com a Tab. 11.1, $E_{\min} = 0,0194 \text{ eV}$, então

$$T_{\text{Xe}} = \frac{0,0194 \text{ eV}}{8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 225 \text{ K}$$

Nessa temperatura, que é um pouco abaixo da temperatura ambiente, a maioria das moléculas Xe2 ficam dissociadas por agitação térmica.

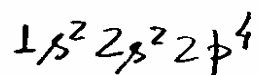
Para o He, de acordo com a Tab. 11.1, $E_{\min} = 0,000879 \text{ eV}$, então

$$T_{\text{He}} = \frac{0,000879 \text{ eV}}{8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 10,2 \text{ K}$$

O estado fundamental do He é maior do que essa energia térmica. Assim, não se pode esperar a formação de moléculas de He2.

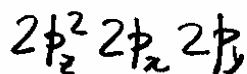
11.6 - Moléculas Poliatômicas H₂O e CH₄.

A configuração eletrônica do oxigênio, é



Referindo-se mais uma vez à Fig. 11.8, nota-se uma tríplice degenerescência associadas às componentes $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Se os quatro elétrons $2p$ ocupam semente dois desses três estados, com dois elétrons cada, então ambos ficam completos, pois no orbital p cabem somente 6 elétrons.

Nesse caso, nenhum desses elétrons seriam capazes de formar ligações covalentes. Entretanto, se as ocupações dos estados for do tipo,



então, dois desses estados teriam somente 01 elétron cada um e, refere-se a eles como elétrons desemparelhados. Nesse caso, existe a possibilidade da formação de duas ligações covalentes com cada um dos elétrons desemparelhados. Na molécula de água, isso resulta na ligação com dois átomos de hidrogênio. A Fig. 11.11 mostra, em primeira aproximação, um modelo da molécula de H_2O , onde a função p de um hidrogênio sobrepõe-se a função $2p_x$ do oxigênio e uma função p de um outro hidrogênio sobrepõe-se a função $2p_y$ do mesmo oxigênio.

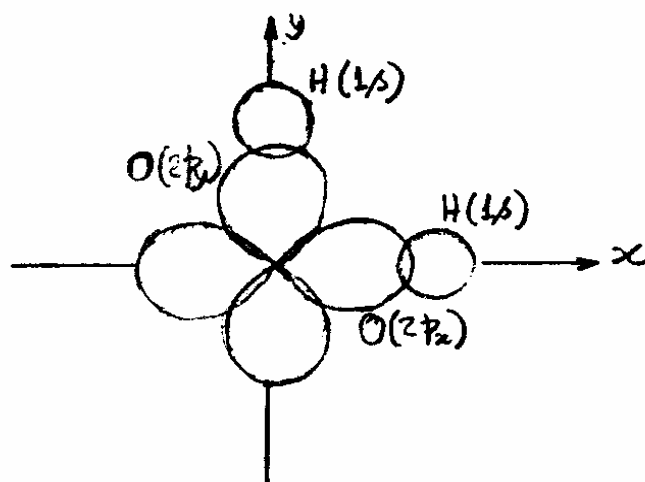
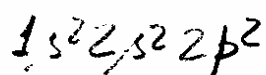


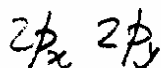
Fig. 11.11 - Modelo simplificado da molécula de H_2O .

Nesse modelo simplificado, tem-se um ângulo de 90° entre as ligações. Resultados recentes de simulações teóricas revelam um ângulo de $104,5^\circ$ entre essas ligações. Atribue-se esse ângulo maior a repulsão entre os dois íons de hidrogênio.

Outros exemplos dessas ligações ocorrem também com diversos componentes de carbono. Um desses exemplos é a molécula de metano CH_4 . A configuração eletrônica do carbono, é



Para uma configuração do estado $2p^2$ do tipo,



poderia-se formar duas ligações diretas com os estados $2p_x 2p_y$ do oxigênio. Entretanto, existe a possibilidade concreta do carbono se ligar a 4 átomos de hidrogênio. Um dos elétrons $2p$ do carbono pode ser excitado para o estado $2p_z$, gerando uma configuração do tipo,



isto é, com 04 elétrons desemparelhados que podem formar ligações covalentes com o hidrogênio.

Cada uma das quatro ligações do carbono com os hidrogênicos, podem ser descritas por uma das quatro autofunções que se seguem:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

(11.58)

É possível mostrar que esses estados resultam em densidades de probabilidade cujo os máximos são dirigidos aos vértices de um tetraedro com o carbono no seu centro, como mostra a Fig. 11.12.

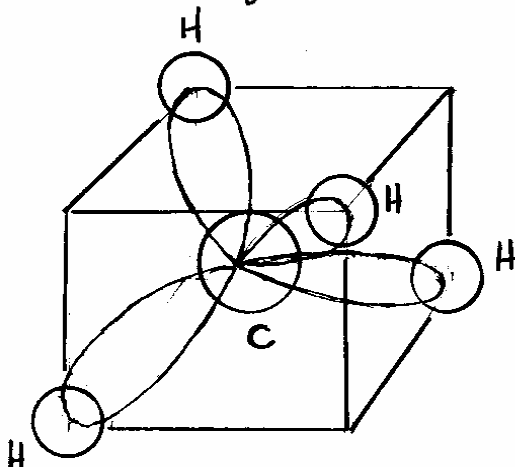


Fig. 11.12 - Configuração espacial de uma molécula de metano CH_4 .

Essas quatro autofunções são completamente equivalentes, diferindo-se apenas nas direções das distribuições. Por causa desse atributo, essas autofunções são denominadas de orbitais híbridos.

O gasto de energia para excitar um elétron $2s$ para o estado $2p$ é da ordem de $8,3 \text{ eV}$. Entretanto, a ligação dos quatro hidrogênicos ao carbono, fornece um ganho de energia de $25,3 \text{ eV}$.

11.7 - Energias Rotacional e Vibracional das Moléculas.

Até aqui adotou-se fixos os núcleos na solução dos estados eletrônicos das moléculas. Agora propõe-se analisar os aspectos quânticos do movimento relativo entre núcleos, supondo que estes ficam submetidos a uma função energia potencial $V(R)$ identificada com a própria energia dos estados eletrônicos.

Numa molécula diatômica, por exemplo, os núcleos podem vibrar em torno de sua distância de separação de equilíbrio e, além disso, todo o sistema pode girar em torno do seu centro de massa CM, como ilustra a Fig. 11.13.

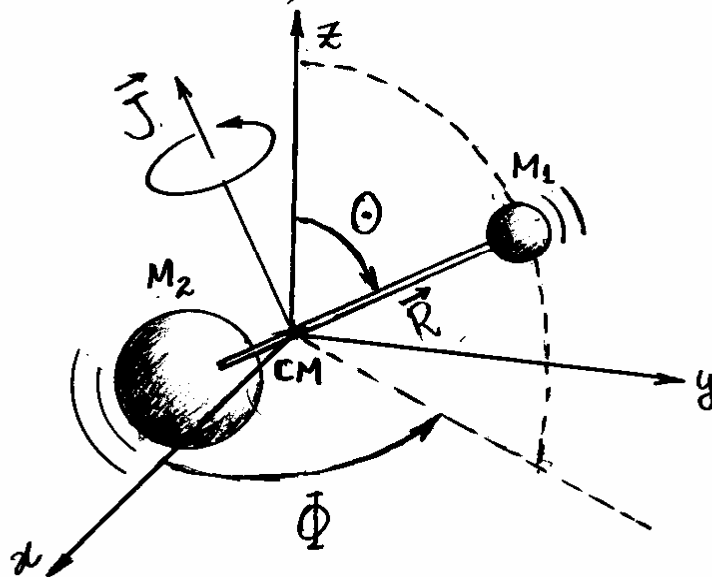


Fig. 11.13 - Molécula diatômica vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa CM.

A equação de Schrödinger independente do tempo para os dois núcleos em coordenadas esféricas (R, Θ, Φ) , é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\Lambda_N^2}{R^2} \right) + V(R) \right] \psi_{rel}(R, \Theta, \Phi) = E_{rel} \psi_{rel}(R, \Theta, \Phi) \quad (11.59)$$

onde

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (11.60)$$

é a massa reduzida associada aos núcleos de massas M_1 e M_2 ,

$$\Lambda_N^2 = \frac{1}{\mu \sin^2 \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \mu \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{\mu r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \quad (11.61)$$

é o operador angular nuclear,

$$R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2| \quad (11.62)$$

é o módulo da posição relativa \vec{R} entre os núcleos cujas posições individuais são \vec{R}_1 e \vec{R}_2 , e E_{rel} é o autovalor de energia associado ao movimento relativo.

A solução da eq. (11.59) pode ser escrita na forma

$$\psi_{rel}(R, \Theta, \Phi) = F(R) Y_{lm_l}(\Theta, \Phi) \quad (11.63)$$

onde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ é o harmônico esférico e $F(R)$ uma função radial. O operador Λ_N^2 age sobre Y_{lm} ,
 como

$$\Lambda_N^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (11.64)$$

onde, $l = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico associado ao momento angular orbital nuclear \vec{L}_N .

Como no caso do átomo monoelétrico, o operador L_N^2 é identificado por:

$$L_N^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N^2$$

Mais genericamente, o momento angular \vec{J} da molécula é a soma dos momentos angulares nuclear \vec{L}_N e eletrônico \vec{L} , tal que

$$J^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N^2 - \hbar^2 \Lambda^2$$

onde Λ é o operador angular eletrônico. Note que aqui \vec{J} não tem nada haver com o momento angular total no átomo que inclui o spin \vec{S} .

Convenientemente, escreve-se

$$J^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N$$

Com a diferença $-\hbar^2 \Lambda^2$ absorvida na energia eletrônica $V(\vec{R})$ na eq. (11.59), trocando-se l por j na eq. (11.64) para representar o

número quântico associado ao momento angular molecular \vec{J} . Com esse procedimento, a eq. (11.59) torna-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} R^2 \frac{d}{dR} - \frac{j(j+1)}{R^2} \right) + V(R) \right] F(R) = E_{rel} F(R) \quad (11.65)$$

Essa equação pode ser resolvida para o movimento rotacional e vibracional da molécula individualmente, utilizando-se condições apropriadas para cada caso. Tais condições são discutidas nas seções que se seguem.

11.7.1. Energia Rotacional das Moléculas.

O problema do movimento relativo de dois núcleos numa molécula diatômica, como descrito na eq. (11.65), está relacionado diretamente a um poco de potencial $V(R)$, com um mínimo em $V(R_0)$. Desde que o poco seja profundo e estreito, é razoável assumir que somente a rotação nuclear é excitada, e a autofunção $\psi_{rel}(R, \theta, \Phi)$ associada ao movimento nuclear relativo se reduz a autofunção $\psi_{rot}(R, \theta, \Phi)$ associada exclusivamente ao movimento rotacional. Nesse caso, é razoável assumir que

$$E_{rel} = E_{rot} + E_{vib} \approx E_{rot}.$$

onde $E_{rot.}$ e $E_{vib.}$ são os autovalores de energia associados aos movimentos rotacional e vibracional respectivamente.

O movimento rotacional da molécula diatômica, pode então ser visualizado como a rotação de um rotor rígido em torno de seu centro de massa CM, como ilustrado na Fig. 11.13 com $R = R_0$ fixo. O momento angular \vec{J} associado a rotação é um vetor que passa pelo centro de massa e se situa sobre o eixo de rotação, perpendicularmente ao eixo internuclear. A rotação em torno do próprio eixo internuclear é desprezível.

Classicamente, a energia de rotação do rotor rígido é

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

onde $I = \mu R_0^2$ é o momento de inércia, ω é o módulo do vetor velocidade angular de rotação e $\vec{L} = I\vec{\omega}$ é o vetor momento angular clássico. No caso em questão, $\vec{L} = \vec{J}$ é o vetor momento angular total da molécula diatômica, isto é

$$\frac{J^2}{2I} = E_{rot.}$$

Do ponto de vista quântico,

$$J^2 \rightarrow -\hbar^2 \Lambda_N^2 \quad \text{e} \quad E_{\text{rot.}} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

tal que

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda_N^2 \Psi_{\text{rot.}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\text{rot.}}$$

Se a função de onda $\Psi_{\text{rot.}}$ tem solução

$$\Psi_{\text{rot.}} = Y_{jm_j}(\theta, \phi) e^{-iE_{\text{rot.}}t/\hbar}$$

então

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda_N^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = E_{\text{rot.}} Y_{jm_j}(\theta, \phi)$$

ou, como $-\Lambda_N^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = j(j+1) Y_{jm_j}(\theta, \phi)$

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad ; \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (11.66)$$

Deve-se ressaltar que essa energia de rotação é somente uma boa aproximação válida para casos em que o movimento vibracional não é muito importante. O caso geral deve incluir termos de ordens superiores na eq. (11.66) que podem ser encontrados usando uma teoria de perturbação cujos detalhes vão além dos objetivos desse curso. Felizmente tais termos são tão pequenos que podem ser desprezados para a maioria das aplicações com moléculas diatômicas.

Como se verá na última seção, os níveis de energia, obtidos da eq. (11.66), formam linhas espectrais tão próximas e tão difíceis de serem resolvidas, que podem aparecer como uma espécie de "banda contínua de energia".

Exemplo 11.2 - Mullin

Para a molécula de hidrogênio H_2 , $\mu = \frac{1}{2}M_p$ é a massa reduzida do próton e $R_0 = 0,07 \text{ nm}$.
 (a) Estimar a energia dos níveis rotacionais para essa molécula. (b) Estimar também a energia eletrônica e compará-la com a energia rotacional.

$$(a) E_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} = \frac{\hbar^2}{M_p R_0^2} = \frac{(1,0 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{(1,7 \times 10^{-27} \text{ kg})(0,7 \times 10^{-10} \text{ m})^2}$$

$$= 1,2 \times 10^{-23} \text{ J} = 0,007 \text{ eV}, \text{ ou } \lambda_{rot.} = 2,6 \text{ mm}$$

região correspondente às microondas (0,3 mm a 300 mm)

(b) A energia de um elétron confinado numa caixa unidimensional de largura a , é $E_n = (\hbar^2 \pi^2 / 2m_e a^2) n^2$, tal que

$$E_{el} = E_{n+1} - E_n \sim \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} \sim \frac{\hbar^2}{m_e R_0^2} = \frac{M_p}{m_e} \frac{\hbar^2}{M_p R_0^2}$$

$$= \frac{M_p}{m_e} E_{rot} = 1800 \times 0,007 \text{ eV} = 13 \text{ eV}$$

região correspondente ao ultravioleta e visível.

11.7.2 - Energia Vibracional das Moléculas.

O problema do movimento exclusivamente vibracional dos dois núcleos numa molécula diatômica, pode ser resolvido assumindo-se um poco de potencial $V(R)$ largo e raso com um mínimo $V(R_0)$, onde qualquer movimento rotacional da molécula pode ser desprezado. A escolha do potencial $V(R)$ está associada a escala de energia utilizada na excitação da molécula. Como se verá ainda nesta seção, a energia responsável por transições vibracionais está na região do infravermelho do espectro eletromagnético, muito diferente da região das microondas responsáveis por transições rotacionais. A solução do problema do movimento vibracional das moléculas, terá como base o oscilador harmônico, tratado detalhadamente no capítulo 7 deste curso.

Se somente o movimento vibracional ocorre na molécula diatômica, as transições rotacionais podem ser desprezadas, e

$$j=0 \quad \text{e} \quad E_{\text{tot}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}.$$

Cuja substituição na eq. (11.65), resulta:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dF}{dR} \right) + V(R)F(R) = E_{\text{vib}}F(R) \quad (11.67)$$

Substituindo-se a função,

$$U(R) = RF(R) \quad (11.68)$$

na eq. (11.67), é fácil mostrar que esta se reduz, a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2U(R)}{dR^2} + V(R)U(R) = E_{\text{vib}}U(R) \quad (11.69)$$

Para a maioria das ligações moleculares diatômicas no estado eletrônico fundamental, existe um potencial $V(R)$ apropriado proposto por P.M. Morse:

$$V(R) = A \left[e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right] \quad (11.70)$$

onde A , a e R_0 são parâmetros que variam de molécula para molécula. Por causa de seu idealizador, essa função ficou conhecida como energia potencial de Morse. A Fig. 11.14 mostra o comportamento da energia potencial de Morse em função da posição relativa R entre os núcleos. Nota-se que o valor mínimo do potencial $-A$, ocorre para $R=R_0$. O parâmetro a indica o quão rápido a energia potencial cai com a posição R .

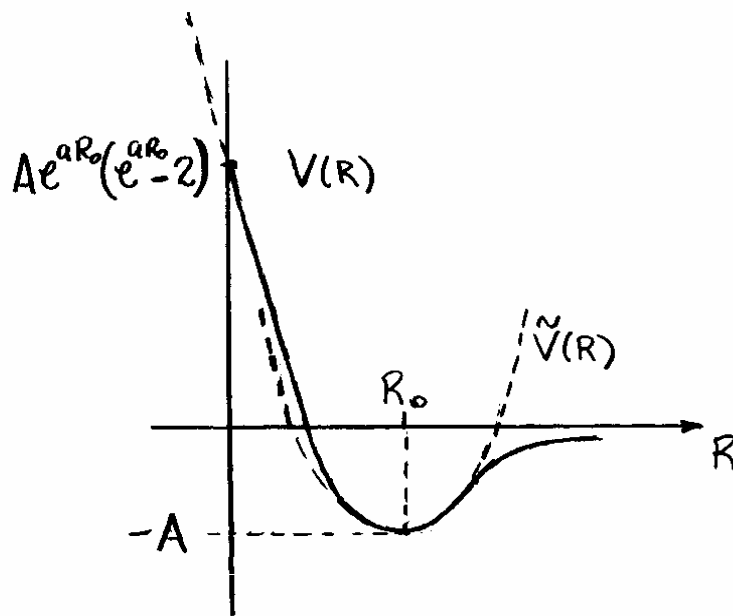


Fig. 11.14 - Função energia potencial de Morse $V(R)$ e potencial parabólico $\tilde{V}(R)$ que melhor se ajusta a $V(R)$.

Para pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio R_0 , é razoável aproximar $V(R)$ por uma parábola centrada em R_0 . Essa parábola, indicada na Fig. 11.14 com linha tracejada, é dada por

$$\tilde{V}(R) = V(R_0) + \frac{1}{2} K(R - R_0)^2 \quad (11.71)$$

onde a constante elástica K é determinada da condição de que $V(R)$ e $\tilde{V}(R)$ tem a mesma curvatura em $R = R_0$, isto é

$$\frac{d^2 \tilde{V}(R_0)}{dR^2} = K = \frac{d^2 V(R_0)}{dR^2} = 2a^2 A \quad (11.72)$$

Substituindo-se $\tilde{V}(R)$ da eq. (11.71) no lugar de $V(R)$ na eq. (11.67), obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U(R)}{dR^2} + \frac{1}{2} K(R-R_0)^2 U(R) = [E_{\text{vib}} - V(R_0)] U(R)$$

ou, adotando-se a mudança de variável

$$u(y) = U(y+R_0), \quad y = R - R_0 \quad \text{e} \quad \mathcal{E} = E_{\text{vib}} - V(R_0) \quad (11.73)$$

obtem-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(y)}{dy^2} + \frac{1}{2} K y^2 u(y) = \mathcal{E} u(y) \quad (11.74)$$

A eq. (11.74) é similar a equação de Schrödinger para o movimento de um oscilador harmônico simples, como tratado no capítulo 07. De acordo com os resultados daquele capítulo, os autovalores de energia, são:

$$E_{\nu} = (\nu + 1/2) \hbar \omega_0, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (11.75)$$

onde,

$$\omega_0 = \sqrt{K/\mu} \quad (11.76)$$

Assim, da terceira eq. (11.73)

$$E_{\text{vib}} = (\nu + 1/2) \hbar \omega_0 + V(R_0)$$

ou,

$$E_{\text{vib}} = (\nu + 1/2) \hbar \omega_0 - A, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (11.77)$$

pois, como se pode ver no gráfico da Fig. 11.14, $V(R_0) = -A$.

A eq. (11.77) fornece os níveis de energia para oscilações ao longo do eixo da molécula diatômica, numa aproximação em que os dois núcleos estão conectados a uma mola rígida imaginária. Para estados eletrônicos excitados essa aproximação falha e, nesses casos, a alternativa é a utilização de uma energia potencial de Morse apropriada para a determinação de E_{vib} .

As conexões entre átomos em moléculas poli-atômicas podem ser idealizadas como sendo feitas por molhas rígidas. Em tais sistemas existe um número de padrões oscilatórios denominados de modos normais. Técnicas de mecânica clássica podem ser usadas para encontrar as frequências desses modos que compõem o espectro vibracional da molécula.

Exemplo 11.3 - Mullin.

Sabendo-se que, para a molécula de O_2 os parâmetros associados à energia potencial de Morse, são

$$A = 5,2 \text{ eV} ; R_0 = 0,12 \text{ nm} ; a = 27 \text{ nm}^{-1}$$

Encontre a energia vibracional do estado fundamental e a energia de dissociação dessa molécula.

Da eq. (11.72), obtém-se a constante elástica K ,
como

$$K = 2\alpha^2 A = 2(27 \text{ nm}^{-2})^2 (5,2 \text{ eV}) = 7600 \text{ eV/nm}^2 = 1,2 \times 10^3 \text{ J/m}^2$$

Desse resultado e, do fato que $Z=16$ para o oxigênio, tem-se

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{1}{2} 6,56 \times 10^{-14} \text{ eV} \cdot \sqrt{\frac{1,2 \times 10^3 \text{ J/m}^2}{\frac{1}{2}(16 \times 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg})}}$$

ou, $E_0 = 0,1 \text{ eV}$; ou $\lambda_0 = 18 \mu\text{m}$.

Região correspondente ao infravermelho ($0,7 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m}$).
Se o estado fundamental fosse nulo, a energia de dissociação D da molécula seria dada pela profundidade A do poço de potencial de Morse.
Entretanto, como a energia do estado fundamental é $\frac{1}{2} \hbar \omega_0$, então

$$D = A - \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \quad (11.78)$$

Para o O_2 , tem-se

$$D = 5,2 - 0,1 = 5,1 \text{ eV}$$

o que concorda com resultados experimentais.

11.8 - Espectros Moleculares

As moléculas podem permanecer ligadas tanto em estados excitados quanto no estado fundamental. Os espectros de emissão e absorção das moléculas são devido as transições entre estados de energias permitidas. Por exemplo, não se pode mais classificar os estados seguindo o momento angular orbital eletrônico. Como a força exercida sobre um elétron não é uma força central (numa molécula diatômica, por exemplo, existem dois centros de atração nuclear), o momento angular orbital L não se conserva. Numa molécula diatômica contudo, a distribuição total de cargas é simétrica em relação ao eixo que conecta os núcleos de modo que a componente do momento angular na direção desse eixo se conserva. Assim, é possível definir autofunções moleculares para essa componente do momento angular da molécula.

Um outro aspecto importante é que tanto numa molécula como num átomo, não é necessário considerar o movimento de translação pois este, sendo livre, não é quantizado. Entretanto, os núcleos numa molécula podem se mover um em relação ao outro. A vibração e a rotação numa molécula diatômica são exemplos desses tipos de movimento relativo.

Por conter transições vibracionais e rotacionais, além de transições eletrônicas, o espectro molecular é relativamente mais complicado que o espectro atômico. Como se sabe agora, esses três tipos de transições possuem escalas de energia bastante diferentes, com valores típicos de ordens de grandeza

$$10, 10^{-1} \text{ e } 10^{-3} \text{ eV}$$

respectivamente. A primeira corresponde ao visível, a segunda ao infravermelho e a terceira as microondas.

De acordo com os resultados obtidos nas seções anteriores, os níveis de energia molecular devem ser obtidos por:

$$E = E_{el} + (v + \frac{1}{2}) h\nu_0 + B j(j+1) \quad (11.79)$$

onde

$$B = \frac{h^2}{2\mu R_0^2} \quad (11.80)$$

A Fig. 11.15 mostra transições que envolvem os três termos da eq. (11.79). A transição I é puramente rotacional. A transição II envolve uma mudança vibracional e uma rotacional. A transição III envolve uma mudança eletrônica com possíveis mudanças vibracional e rotacional.

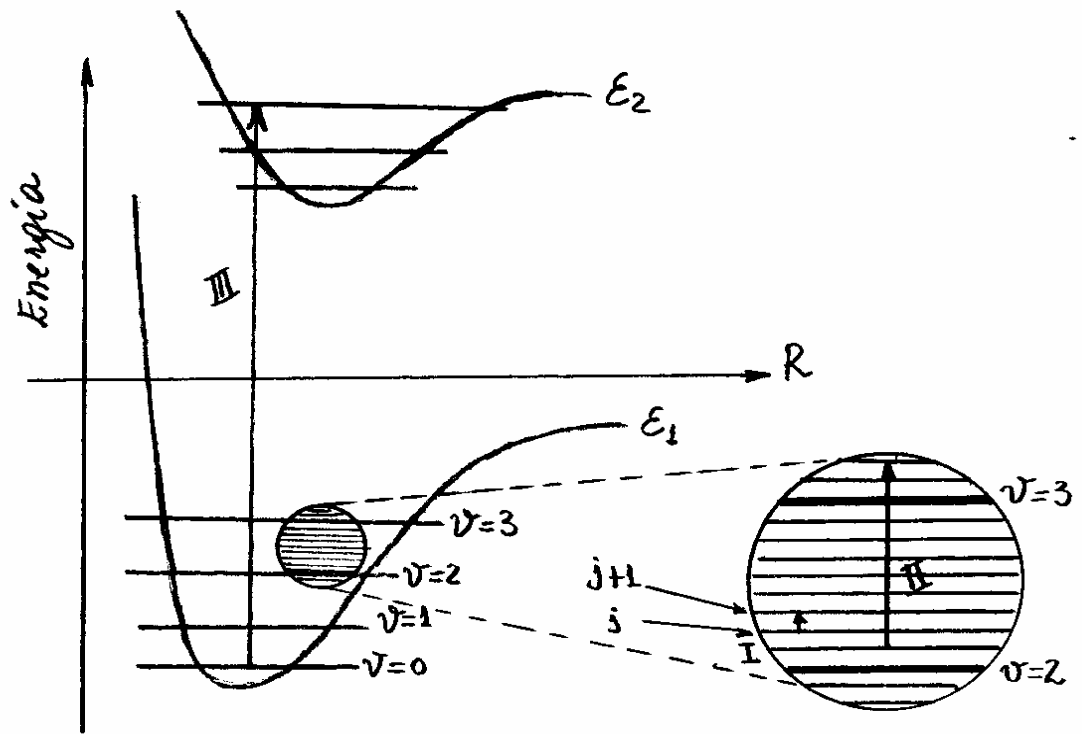


Fig. 11.15 - Transições moleculares.

Se a molécula tiver um momento de dipolo elétrico permanente, como ocorre com todas as moléculas diatômicas de núcleos diferentes, pode-se observar espectros de emissão e absorção.

A emissão de radiação é devido à rotação do dipolo elétrico e a absorção da radiação é produzida pela interação desse dipolo com o campo elétrico da radiação incidente.

Para a radiação de dipolo elétrico, as transições permitidas entre os estados são dadas por uma regra de seleção análoga a do

momento angular orbital em transições atômicas, explicitamente:

$$\Delta j = \pm 1 \quad (11.81)$$

Para um espectro de absorção $j \rightarrow j+1$ e do terceiro termo da eq. (11.82), as frequências correspondentes, são

$$h\nu = B(j+1)(j+1+1) - B j(j+1) = B [(j+1)(j+2) - j(j+1)]$$

ou,

$$h\nu = 2B(j+1) \quad ; j=0,1,2,\dots \quad (11.82)$$

Similarmente, para o espectro de emissão $j \rightarrow j-1$, tem-se

$$h\nu = B[(j-1)j - j(j+1)] = -2Bj \quad ; j=1,2,\dots \quad (11.83)$$

Em ambos os casos $h\nu$ varia linearmente com j , e as linhas espectrais são igualmente espaçadas. Por exemplo, da eq. (11.82):

$$\Delta(h\nu) = 2B(j+1+1) - 2B(j+1) = 2B(j+1) + 2B - 2B(j+1) = 2B \quad (11.83)$$

Como mostra a Fig. 11.16, juntamente com um exemplo para o HCl.

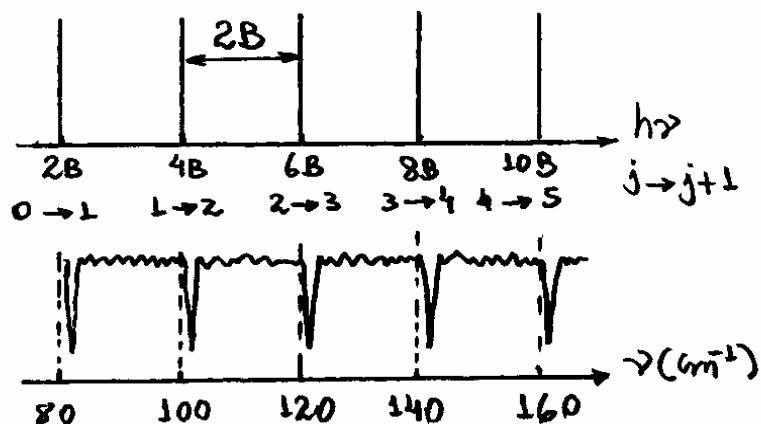


Fig. 14.16 - Forma espectral de uma transição puramente rotacional e um exemplo para o HCl.

Essas transições ocorrem nas regiões do infravermelho e microondas do espectro eletromagnético.

Do espectro rotacional de uma molécula específica pode-se determinar o valor de B , a partir da eq. (11.83), calcular o espaçamento intermolecular de equilíbrio R_0 .

Se a molécula tem um momento de dipolo elétrico permanente para a distância intermolecular de equilíbrio, haverá espectro vibracional de emissão e absorção devido às oscilações do momento de dipolo elétrico provenientes das oscilações da distância intermolecular. Para transições vibracionais, a regra de seleção de dipolo elétrico, é

$$\Delta v = \pm 1 \quad (11.88)$$

Moléculas diatômicas com núcleos idênticos não tem espectros vibracionais por não possuírem momentos de dipolo elétrico para nenhuma distância intermolecular.

A transição vibracional é frequentemente acompanhada de uma transição rotacional. No espectro de absorção vibracional, o estado inicial vibracional é usualmente $v=0$. Assim, uma excitação vibracional para $v=1$, com $j \rightarrow j+1$, de acordo com a eq. (11.82), resulta em frequências ν_R dadas por:

$$\begin{aligned} h\nu_R &= (1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + B(j+1)(j+1+1) - (0 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 - Bj(j+1) \\ &= \hbar\omega_0 + \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} + B(j+1)(j+2) - \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} - B(j+1)j \\ &= \hbar\omega_0 + B(j+1)(j+2-j) \end{aligned}$$

ou

$$h\nu_R = \hbar\omega_0 + 2B(j+1) \quad ; \quad j \rightarrow j+1 \quad ; \quad j=0,1,2,\dots \quad (11.89)$$

Excitação para $v=1$ com $j \rightarrow j-1$, resulta em frequências ν_R dadas por:

$$\begin{aligned}
 h\nu_p &= (1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + B(j-1)(j-1+1) - (0 + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 - Bj(j+1) \\
 &= \hbar\omega_0 + \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} + B(j-1)j - \cancel{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} - Bj(j+1) \\
 &= \hbar\omega_0 + Bj[j-1 - (j+1)]
 \end{aligned}$$

ou,

$$h\nu_p = \hbar\omega_0 - 2Bj; \quad j \rightarrow j-1; \quad j=1, 2, \dots \quad (11.90)$$

Aqui j deve iniciar-se em $j=1$ uma vez que a transição é de j para $j-1$. As transições (11.89) e (11.90) são identificadas por ramos R e P. Cada um desses ramos fornece um grupo de linhas resultante de transições puramente rotacionais, porém suas frequências ocorrem em intervalos centrados em $\hbar\omega_0$ na região do infravermelho.

A Fig. 11.17 mostra como o espectro vibracional-rotacional desdobra em dois ramos de acordo com as eqs. (11.89) e (11.90), além de um exemplo para moléculas diatômicas.

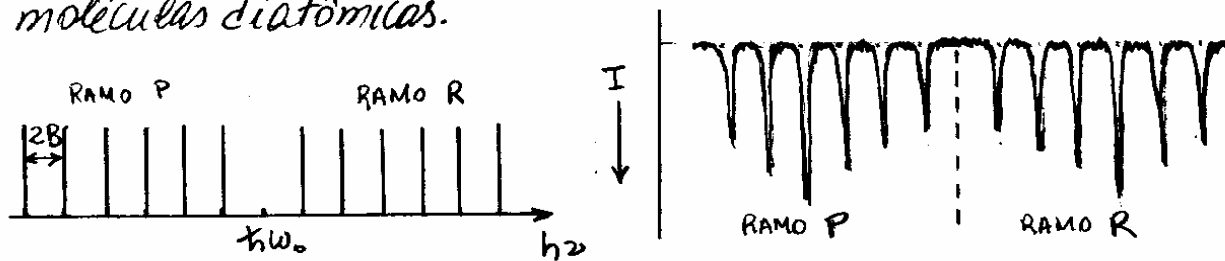


Fig. 11.17 - Forma espectral de transições vibracional-rotacional e exemplo para moléculas diatômicas.

Note-se que existe uma lacuna ("gap") entre os dois ramos na frequência vibracional $\nu_0 = \omega_0/2\pi$.

Isso existe porque $j=-1$ não ocorre na eq. (11.89) e $j=0$ não ocorre na eq. (11.90), onde ambos resultaria em $\nu_R = \nu_P = \omega_0/2\pi$.

No caso de mudanças de energias eletrônicas, tal como aquela identificada por III na Fig. 11.15, as transições também podem ser determinadas da eq. (11.82). Entretanto, deve-se notar que agora ω_0 e B não são mantidos constantes durante a transição eletrônica. O valor da frequência ω_0 é dado por $\omega_0 = \sqrt{k/\mu} = \sqrt{2a^2A/\mu}$, e A é o ponto de mínimo do potencial de Morse o qual depende do estado eletrônico. O valor de B depende da separação internuclear R_0 , de acordo com a eq. (11.83), e o valor de R_0 varia também com o estado eletrônico. Na Fig. 11.15, nota-se que os mínimos em E_1 e E_2 ocorrem para valores diferentes de R .

O espectro de absorção associado às mudanças nas energias eletrônica e vibracional, é

$$h\nu_{ev} = E_{s'v'} + (v'+1/2)h\omega_0' - (v+1/2)h\omega_0 \quad (11.91)$$

onde ω_0 e ω_0' são as frequências vibracionais associadas aos estados inicial e final, s e v são os números quânticos associados aos estados iniciais eletrônico e vibracional, e s' e v' são aqueles associados aos estados finais. No processo de absorção, os estados iniciais eletrônico e vibracional são usualmente os estados fundamentais $s=0$ e $v=0$.

A eq. (11.91) fornece um conjunto de transições cujas frequências ocorrem desde o infravermelho próximo até o ultravioleta.

As transições rotacionais ocorrem simultaneamente com as transições eletrônica-vibracional e, é tratada como uma estrutura fina do espectro. A estrutura rotacional desdobra as linhas eletrônica-vibracional em bandas de energia formadas por linhas de espacamentos muito estreitas. Mais uma vez, a regra de seleção, é $\Delta j = \pm 1$, tal que existe um ramo R correspondente a $j \rightarrow j+1$, com trocas de energias dadas, por

$$h\nu_R = h\nu_{ev} + B'(j+1)(j+2) - Bj(j+1) \quad ; \quad j=0,1,2,\dots$$

$$= h\nu_{ev} + B'(j^2 + 2j + j + 2) - Bj^2 - Bj$$

$$= h\nu_{ev} + B'j^2 + 3B'j + 2B' - Bj^2 - Bj$$

ou,

$$h\nu_R = h\nu_{ev} + (B' - B)j^2 + (3B' - B)j + 2B' \quad ; \quad j=0,1,2,\dots \quad (11.92)$$

e um ramo P para $j \rightarrow j-1$ dadas, por

$$h\nu_P = h\nu_{ev} + B'j(j-1) - Bj(j+1) \quad ; \quad j=1,2,\dots$$

$$= h\nu_{ev} + B'j^2 - B'j - Bj^2 - Bj$$

ou,

$$h\nu_P = h\nu_{ev} + (B' - B)j^2 - (B' + B)j \quad ; \quad j=1,2,\dots \quad (11.93)$$

Como $B \neq B'$, agora as linhas espectrais não são mais igualmente espaçadas.

Além disso, as frequências ν_R e ν_P aumentam quadraticamente com j . A função $\nu_P(j)$ é uma equação do 2º grau do tipo $\nu_P = aj^2 + bj + c$, cujo ponto de mínimo ocorre, para

$$j = -\frac{b}{2a} = \frac{1}{2} \frac{(B'+B)}{(B'-B)}$$

que, substituído na eq. (11.93) resulta, em

$$\nu_{P \min} = \nu_{ev} - \frac{1}{4h} \frac{(B'+B)^2}{(B'-B)} \quad (11.94)$$

Assim se $B' > B$, a função $\nu_P(j)$ tem um mínimo que é menor do que ν_{ev} . Nessa região, de baixa derivada, as linhas são mais juntas do que para outros valores de j , como mostra o espectro da Fig. 11.18.

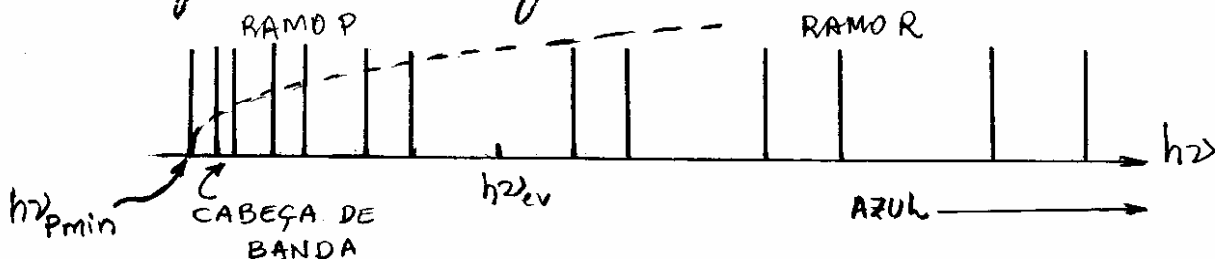
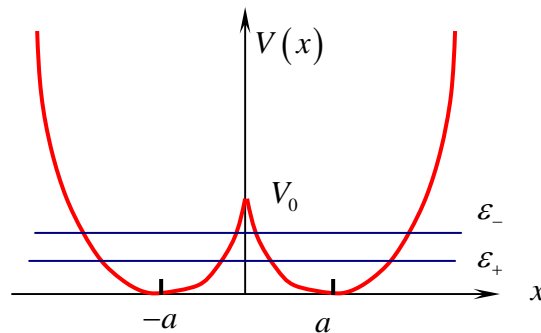


Fig. 11.18 - Espectro de transições eletrônicas para $B' > B$.

Diz-se que a banda se degrada para o azul (alta frequência) e tem uma cabeça de banda no vermelho (baixa frequência). Se $B' < B$ as posições dessas bandas são invertidas.

Lista de Exercícios

- 1- Dos denominados elementos de gases nobres qual, em sua opinião, formaria mais facilmente moléculas com outros elementos? Justifique.
- 2- Explique a diferença entre ligação molecular por tunelamento e a ligação covalente.
- 3- Quais, ou qual, os tipos de ligações que podem ocorrer nas moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 e CO_2 ? Justifique.
- 4- A energia de vibração do estado fundamental do HCl é cerca de dez vezes maior do que a do $NaCl$. Mostre que é aceitável considerando os fatores que determinam esta grandeza.
- 5- A assimetria na curva de energia potencial de ligação molecular explica a expansão térmica dos materiais. Como se pode usar informações dos espectros moleculares para determinar a forma dessa curva?
- 6- Uma partícula de massa m move-se num potencial de dupla oscilação dado por $V(x) = \frac{1}{2}k(|x| - a)^2$, cujo comportamento é mostrado na figura abaixo.



Quando a separação $2a$ entre os poços do potencial é suficientemente grande, as autofunções para os dois estados mais baixos, com boa aproximação, são

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a \pm \phi_{-a})$$

onde $\phi_{\pm a}(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha(x \mp a)^2}$ são as autofunções dos estados fundamentais de cada oscilador entrados em

$$x = \pm a, \quad \alpha = \frac{1}{2\hbar} m\omega_0 \quad \text{e} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

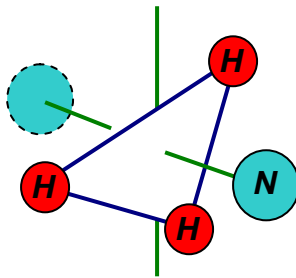
(a) Mostre que as energias para os dois estados mais baixos podem ser escritas na forma

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_0 + G \pm S$$

onde $G = \int \phi_{-a}^2 \bar{V}(x) dx$ e $S = \int \phi_a \bar{V}(x) \phi_{-a} dx$ com $\bar{V} = -k(x + |x|)a$, e $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ é o estado fundamental de cada oscilador individualmente.

(b) Calcule S e mostre que a separação entre os dois estados mais baixos $\Delta\varepsilon = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$ é proporcional a $e^{-2\alpha a^2}$.

7- A molécula de amônia NH_3 tem uma estrutura tetraédrica como mostra a figura abaixo.



O átomo de nitrogênio tem duas posições equivalentes, de um lado ou de outro, de um plano formado pelos três átomos de hidrogênio. O nitrogênio pode tunelar entre as duas posições e assim tem uma função de onda análogo ao do elétron no H_2^+ ou a da partícula da questão 01. A diferença entre os níveis de energia mais baixo, é

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_- - \varepsilon_+ = 9,8 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

(a) Encontre a frequência $\nu = \Delta\varepsilon/h$ de ocorrência de inversão de posição do átomo de nitrogênio.

(b) Use o modelo do potencial apresentado na questão 01, assumindo $a = 0,038 \text{ nm}$, para calcular a altura V_0 da barreira de separação entre os poços.

8- Qual é a autofunção eletrônica do estado fundamental do He^+ ? Mostre que

$$\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \right]$$

para o H_2^+ , não se reduz a ela quando $R \rightarrow \infty$.

9- Uma alternativa para a construção da função de onda eletrônica Heitler–London para o H_2 pode ser efetuada por meio do método do **orbital molecular**. Dois elétrons, de spins opostos, são considerados estar no mesmo estado orbital

$$\psi_+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2) + \phi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2) \right]$$

do H_2^+ , do mesmo modo que dois elétrons são colocados no orbital $1s$ para descrever o átomo de Hélio. A autofunção para o H_2 seria, então

$$\psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2)\chi^A(1,2)$$

Mostre que esta autofunção é anti-simétrica.

9- O potencial de ionização para o hidrogênio é $I_0 = 13,6 \text{ eV}$. A afinidade eletrônica do Fluor é $A_0 = 0,8 \text{ eV}$. Calcule a energia Q necessária para remover o elétron do iôn negativo e retorna-lo ao iôn positivo de origem para a molécula de HF . Comparando-se essa energia para o HF com o caso do LiF , qual dessas moléculas tem maior taxa de ligação iônica em relação a ligação covalente? Justifique.

10- A separação de equilíbrio para os dois núcleos no HF é $R_0 = 0,092 \text{ nm}$. O valor experimental do momento de dipolo elétrico dessa é $p_{\text{exp}} = 0,6 \times 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}$. Calcule $\frac{p_{\text{exp}}}{eR_0}$, compare com o caso do LiF e verifique se o resultado confirma sua resposta da questão 09.

11- Verifique que a autofunção

$$\psi(1,2) = \left\{ \begin{aligned} & A \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{2s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) + \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \right] \\ & + B \phi_{2s}(\vec{r}_1 - \vec{R}/2) \phi_{2s}(\vec{r}_2 - \vec{R}/2) + C \phi_{2p_z}(\vec{r}_1 + \vec{R}/2) \phi_{2p_z}(\vec{r}_2 + \vec{R}/2) \end{aligned} \right\} \chi^A(1,2)$$

é normalizada, se

$$A^2 + B^2 + C^2 = 1$$

12- Use o valor de $\frac{P_{\text{exp}}}{eR_0}$ para o HF calculada na questão 10, para encontrar os coeficientes A e C da função de onda dessa molécula assumindo $B = 0$.

13- Uma forma empírica de expressar a função energia potencial de uma molécula cuja ligação mais importante é iônica é:

$$V(R) = \alpha e^{-aR} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

onde o termo repulsivo αe^{-aR} , inclui a energia de repulsão devido ao princípio de Pauli $\epsilon_p(R)$ e o calor de formação Q . Os parâmetros α e a variam de molécula para molécula e são obtidos em experimentos espectroscópicos. O comportamento geral desse potencial em função da distância internuclear R , é mostrado na Figura ao lado. Esse potencial é válido para distâncias internucleares pequenas ($R \ll R_0$) mas não para $R \rightarrow 0$. Nos experimentos espectroscópicos é possível medir a posição de equilíbrio R_0 e a curvatura K da função $V(R)$ no

ponto $R = R_0$. (a) Da condição de que $\left[\frac{dV(R)}{dR} \right]_{R=R_0} = 0$, mostre

que:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{aR_0}}{aR_0^2}$$

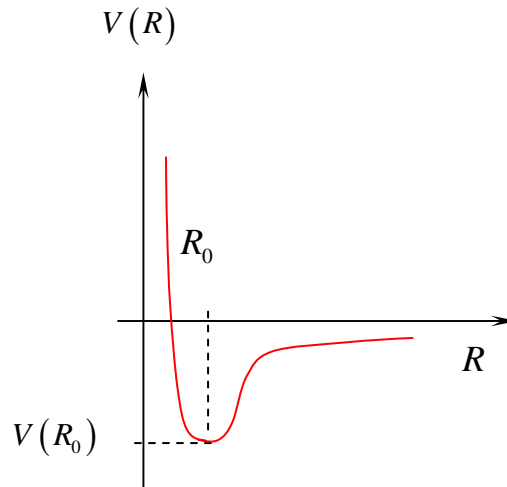
(b) Calcule a curvatura $K = \left[\frac{d^2V(R)}{dR^2} \right]_{R=R_0}$ no ponto $R = R_0$ e, usando o valor de α calculado no item (a),

mostre que:

$$a = \frac{1}{R_0} \left(2 + 4\pi\epsilon_0 \frac{KR_0^3}{e^2} \right)$$

(c) Sabendo-se que o espectro molecular do LiF mostra uma separação de equilíbrio $R_0 = 0,156 \text{ nm}$ e uma curvatura da energia potencial $K = 248 \text{ J/m}^2$. Escreva a energia potencial $V(R)$ para essa molécula e calcule a energia de dissociação $D = -V(R_0) - Q$ para esse caso. Para o LiF , $I = 5,4 \text{ eV}$ e $A = 3,4 \text{ eV}$.

Resp.: $V(R) = \left(688e^{-39,2R} - \frac{1,44}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \text{ eV}$, com R em nm , $D = -5,7 \text{ eV}$



14- A separação internuclear do $NaCl$ é $R_0 = 0,236nm$. Dados espectroscópicos mostram que a curvatura do potencial dessa molécula, é $K = 109J/m^2$. A energia de ionização do sódio é $I_0 = 5,1eV$ e a afinidade eletrônica do cloro é $A_0 = 3,65eV$. (a) Desses valores, calcule os parâmetros α e a na equação

$$V(R) = \alpha e^{-aR} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

(b) Encontre a energia de dissociação $D = -V(R_0) - Q$ e compare o resultado com o valor experimental $D_{exp} = 4,22eV$.

15- Mostre que o potencial de Lenard-Jones 12-6, $V_{LJ}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$, tem um mínimo $-\epsilon$ para uma separação internuclear $R_0 = 2^{1/6} \sigma$.

16- Sabendo-se que $\epsilon = 1,05 \times 10^{-2} eV$ para o potencial de Lenard-Jones 12-6 da molécula de argônio, calcule a temperatura necessária para dissociá-la.

17- Substitua a equação $U(R) = RF(R)$ na equação

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dF}{dR} \right) + V(R)F(R) = E_{vib}F(R)$$

para mostrar que esta se reduz, a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2U(R)}{dR^2} + V(R)U(R) = E_{vib}U(R)$$

18- Por meio da determinação da curvatura K do mínimo do potencial de Lenard-Jones 12-6, calcule a energia do ponto zero do oscilador harmônico $\frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ associada a molécula de argônio Ar_2 . Repita os cálculos para a molécula de He_2 sabendo-se que, para esse caso, $\sigma = 0,256nm$ e $\epsilon = 8,79 \times 10^{-4} eV$. A partir desses resultados, o que se pode dizer sobre a formação da molécula de He_2 ?

19- Os parâmetros do potencial de Morse

$$V(R) = A \left[e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right]$$

para a interação $H-H$, são $A = 4,75eV$, $R_0 = 0,074nm$ e $a = 19,5nm^{-1}$. Calcule a frequência vibracional

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \sqrt{\frac{2a^2 A}{\mu}}$$
 e a energia de dissociação $D = A - \frac{1}{2} \hbar \omega_0$, para a molécula de H_2 .

20- A separação internuclear para a molécula de CO é $R_0 = 0,113nm$, a energia de dissociação é $D = 9,60eV$ e a frequência vibracional é $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 6,51 \times 10^{13} Hz$. Use esses dados para encontrar os parâmetros do potencial de Morse para a interação entre o carbono e o oxigênio.

21- A separação entre linhas espectrais num espectro puramente rotacional do HCl é $6,35 \times 10^{11} Hz$. Use essa informação para encontrar o espaçamento internuclear R_0 dessa molécula.