

Rotor rígido

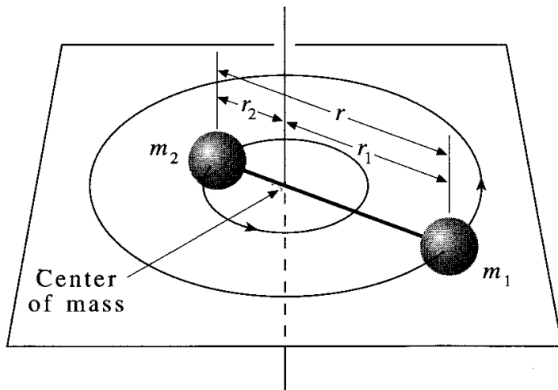


24 de outubro de 2025

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- O rotor rígido pode ser usado como modelo para a rotação de uma molécula diatômica.

- O rotor rígido pode ser usado como modelo para a rotação de uma molécula diatômica.
- Embora uma molécula diatômica vibre enquanto sofre rotação, a amplitude vibracional é pequena quando comparada ao comprimento da ligação.

- O rotor rígido pode ser usado como modelo para a rotação de uma molécula diatômica.
- Embora uma molécula diatômica vibre enquanto sofre rotação, a amplitude vibracional é pequena quando comparada ao comprimento da ligação.
- Considerando que molécula sofre rotação ao redor de seu centro de massa a uma frequência de ν_{rot} ciclos por segundo as velocidades das duas massas são

$$v_1 = 2\pi r_1 \nu_{rot} = r_1 \omega$$

e

$$v_2 = 2\pi r_2 \nu_{rot} = r_2 \omega$$

em que $\omega = 2\pi \nu_{rot}$ é a **velocidade angular**.

- A energia cinética do rotor rígido é então dada por

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 = \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\omega^2 \\ &= \frac{1}{2}I\omega^2 \end{aligned}$$

em que I , o momento de inércia, é dado por

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

- Sabendo que o centro de massa pode ser encontrado por $m_1 r_1 = m_2 r_2$, o momento de inércia pode ser reescrito como

$$I = \mu r^2$$

- Sabendo que o centro de massa pode ser encontrado por $m_1 r_1 = m_2 r_2$, o momento de inércia pode ser reescrito como

$$I = \mu r^2$$

em que $r = r_1 + r_2$ e μ é a massa reduzida.

- Sabendo que o centro de massa pode ser encontrado por $m_1 r_1 = m_2 r_2$, o momento de inércia pode ser reescrito como

$$I = \mu r^2$$

em que $r = r_1 + r_2$ e μ é a massa reduzida.

- Lembrando que o momento angular é

$$L = I\omega$$

a energia cinética é dada por

$$K = \frac{L^2}{2I}$$

- A energia potencial do movimento rotacional é zero na ausência de forças externas e o operador hamiltoniano tem apenas o componente da energia cinética

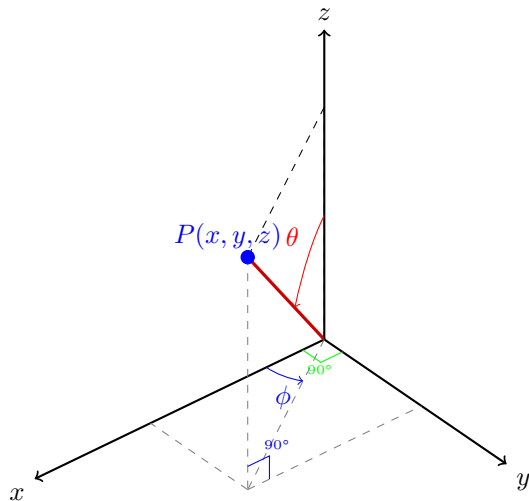
$$\hat{H} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

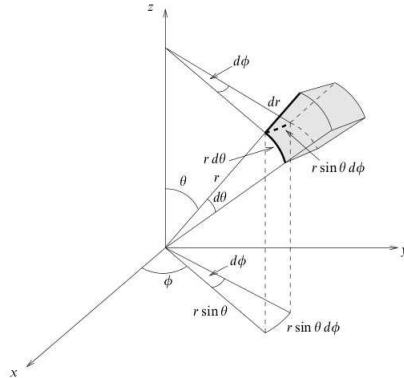
- Em que ∇^2 é o operador Laplaciano.

- A energia potencial do movimento rotacional é zero na ausência de forças externas e o operador hamiltoniano tem apenas o componente da energia cinética

$$\hat{H} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

- Em que ∇^2 é o operador Laplaciano.
- O sistema de coordenadas esféricas se mostra mais adequado que o sistema de coordenadas cartesianas nesse caso.





Fonte: <https://www.researchgate.net/figure/>

Figura-A1-Elemento-de-volume-tridimensional-em-coordenadas-polares-esfericas
fig3_260678897

- Em coordenadas esféricas, o operador Laplaciano é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)_{\theta, \phi} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)_{r, \phi} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)_{r, \theta}$$

- No caso do rotor rígido r é uma constante, e assim o operador Laplaciano fica

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

- No caso do rotor rígido r é uma constante, e assim o operador Laplaciano fica

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

- Substituindo essa última expressão na expressão do Hamiltoniano temos

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

- No caso do rotor rígido r é uma constante, e assim o operador Laplaciano fica

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

- Substituindo essa última expressão na expressão do Hamiltoniano temos

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

- Como $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$, temos

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

- A orientação do rotor rígido linear depende apenas dos dois ângulos θ e ϕ , ou seja, as funções de onda rotor rígido são funções de duas variáveis, normalmente expressas como $Y(\theta, \phi)$.

- A orientação do rotor rígido linear depende apenas dos dois ângulos θ e ϕ , ou seja, as funções de onda rotor rígido são funções de duas variáveis, normalmente expressas como $Y(\theta, \phi)$.
- Assim, a equação de Schrödinger para o rotor rígido é dada por

$$\hat{H}Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi)$$

- Multiplicando a equação anterior por $\sin^2 \theta$ e fazendo

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

- Multiplicando a equação anterior por $\text{sen}^2 \theta$ e fazendo

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

temos

$$\text{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen} \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \text{sen}^2 \theta) Y = 0$$

- Para resolver a equação anterior podemos novamente recorrer ao método de separação de variáveis.

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

- Para resolver a equação anterior podemos novamente recorrer ao método de separação de variáveis.

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

- Substituindo essa última equação na equação anterior temos

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta + \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0$$

- Como θ e ϕ são variáveis independentes, temos

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2$$

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

em que m^2 é a constante de separação.

- Como θ e ϕ são variáveis independentes, temos

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2$$

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

em que m^2 é a constante de separação.

- As soluções para a última equação são

$$\Phi(\phi) = A_m e^{im\phi} \quad e \quad \Phi(\phi) = A_{-m} e^{-im\phi}$$

- Para que $\Phi(\phi)$ seja unívoca, a seguinte condição precisa ser satisfeita

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

- Para que $\Phi(\phi)$ seja unívoca, a seguinte condição precisa ser satisfeita

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

- O que implica em

$$A_m e^{im(\phi+2\pi)} = A_m e^{im\phi} \quad e \quad A_{-m} e^{-im(\phi+2\pi)} = A_{-m} e^{-im\phi}$$

$$e^{\pm i2\pi m} = 1$$

- Em termos de senos e cossenos

$$\cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = 1$$

- Em termos de senos e cossenos

$$\cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = 1$$

- Como $\cos(2\pi m) = 1$ e $\sin(2\pi m) = 0$ para $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, m deve satisfazer a condição

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- Em termos de senos e cossenos

$$\cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = 1$$

- Como $\cos(2\pi m) = 1$ e $\sin(2\pi m) = 0$ para $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, m deve satisfazer a condição

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e assim a equação para $\Phi(\phi)$ pode ser escrita como

$$\Phi(\phi) = A_m e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- Como $\Phi(\phi)$ é normalizada, o valor de A_m é dado por (fazer como exercício)

$$A_m = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}$$

- Como $\Phi(\phi)$ é normalizada, o valor de A_m é dado por (fazer como exercício)

$$A_m = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}}$$

e assim

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- A equação para $\Theta(\theta)$ não é simples de resolver porque não tem coeficientes constantes.

- A equação para $\Theta(\theta)$ não é simples de resolver porque não tem coeficientes constantes.
- Fazendo $x = \cos, \theta$ e $\Theta(\theta) = P(x)$ a equação para $\Theta(\theta)$ fica

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] = 0$$

com $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

- A equação para $\Theta(\theta)$ não é simples de resolver porque não tem coeficientes constantes.
- Fazendo $x = \cos \theta$ e $\Theta(\theta) = P(x)$ a equação para $\Theta(\theta)$ fica

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] = 0$$

com $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

- A última equação para $P(x)$ é chamada de **equação de Legendre** e é uma equação bem conhecida em física clássica.

- A equação para $\Theta(\theta)$ não é simples de resolver porque não tem coeficientes constantes.
- Fazendo $x = \cos \theta$ e $\Theta(\theta) = P(x)$ a equação para $\Theta(\theta)$ fica

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] = 0$$

com $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

- A última equação para $P(x)$ é chamada de **equação de Legendre** e é uma equação bem conhecida em física clássica.
- Ao se resolver a última equação encontra-se

$$\beta = \ell(\ell + 1) \quad e \quad |m| \leq \ell$$

- Assim, a última equação pode ser reescrita como

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] = 0$$

com $\ell = 0, 1, 2, \dots$ e $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

- Assim, a última equação pode ser reescrita como

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] = 0$$

com $\ell = 0, 1, 2, \dots$ e $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

- Quando $m = 0$, as soluções para a equação anterior são os chamados **polinômios de Legendre**.

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n]$$

- Os primeiros polinômios de Legendre são

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

- Quando ℓ é par $P_\ell(x)$ é uma função par e quando ℓ é ímpar $P_\ell(x)$ é uma função ímpar.
- Como consequência disso temos

$$\int_{-1}^1 P_\ell(x) P_n(x) dx = 0 \quad \ell \neq n$$

- Os limites de integração $-1 \leq x \leq 1$ se devem ao fato de que $x = \cos \theta$ e $0 \leq \theta \leq \pi$

- Os polinômios de Legendre são normalizados pela seguinte relação geral

$$\int_{-1}^1 [P_\ell(x)]^2 dx = \frac{2}{2\ell + 1}$$

- Os polinômios de Legendre são normalizados pela seguinte relação geral

$$\int_{-1}^1 [P_\ell(x)]^2 dx = \frac{2}{2\ell + 1}$$

- Assim, a constante de normalização de $P_\ell(x)$ é

$$\sqrt{\frac{2\ell + 1}{2}}$$

- Quando $m \neq 0$ temos as **funções associadas de Legendre**, que são definidas em termos dos polinômios de Legendre da seguinte maneira

$$P_\ell^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_\ell(x)$$

- Por meio dessa equação pode-se observar porque $|m| \leq l$, pois se $|m| > l$, $P_\ell^{|m|}(x) = 0$.

- As primeiras funções associadas de Legendre são

$$P_0^0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) = x = \cos \theta$$

$$P_1^1(x) = (1 - x^2)^{1/2} = \sin \theta$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$$

$$P_2^1(x) = 3x(1 - x^2)^{1/2} = 3\cos \theta \sin \theta$$

$$P_2^2(x) = 3(1 - x^2) = 3\sin^2 \theta$$

$$P_3^0(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) = \frac{1}{2}(5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)$$

$$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2 - 1)(1 - x^2)^{1/2} = \frac{3}{2}(5\cos^2 \theta - 1) \sin \theta$$

$$P_3^2(x) = 15x(1 - x^2) = 15\cos \theta \sin^2 \theta$$

$$P_3^3(x) = 15(1 - x^2)^{3/2} = 15\sin^3 \theta$$

- As funções associadas de Legendre satisfazem a relação

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 P_{\ell}^{|m|}(x) P_n^{|m|}(x) dx &= \int_0^{\pi} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) P_n^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + |m|)!}{(\ell - |m|)!} \delta_{ln}\end{aligned}$$

em que $\sin \theta d\theta$ é a parte contendo θ do elemento diferencial de volume
 $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

- As funções associadas de Legendre satisfazem a relação

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 P_\ell^{|m|}(x) P_n^{|m|}(x) dx &= \int_0^\pi P_\ell^{|m|}(\cos \theta) P_n^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + |m|)!}{(\ell - |m|)!} \delta_{ln}\end{aligned}$$

em que $\sin \theta d\theta$ é a parte contendo θ do elemento diferencial de volume
 $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

- A constante de normalização das funções associadas de Legendre é dada por

$$N_{lm} = \left[\frac{(2\ell + 1)}{2} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} \right]^{1/2}$$

- Combinando as soluções de $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ para o problema do rotor rígido temos

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \left[\frac{(2\ell + 1)}{4\pi} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

com

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

e

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

- As funções $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ formam um conjunto ortonormal quando integradas em relação à parte angular do elemento de volume em coordenadas esféricas, $\text{sen } \theta d\theta d\phi$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_\ell^m(\theta, \phi)^* Y_n^k(\theta, \phi) \text{sen } \theta d\theta d\phi = \delta_{ln} \delta_{mk}$$

- De acordo com a equação anterior, as funções $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ são ortonormais sobre a superfície de uma esfera, e por isso são chamadas de **harmônicas esféricas**.

- As primeiras harmônicas esféricas são dadas por

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} & Y_1^0 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \\ Y_1^1 &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{i\phi} & Y_1^{-1} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{-i\phi} \\ Y_2^0 &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos\theta - 1) & Y_2^1 &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} \\ Y_2^{-1} &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} & Y_2^2 &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{2i\phi} \\ Y_2^{-2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{-2i\phi} \end{aligned}$$

- Voltando à equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi)$$

- Voltando à equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = E Y(\theta, \phi)$$

- Podemos rearranjá-la como

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = (2IE) Y(\theta, \phi)$$

- Voltando à equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = E Y(\theta, \phi)$$

- Podemos rearranjá-la como

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = (2IE) Y(\theta, \phi)$$

- Lembrando que

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

- Voltando à equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = E Y(\theta, \phi)$$

- Podemos rearranjá-la como

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = (2IE) Y(\theta, \phi)$$

- Lembrando que

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

então

$$2IE = \beta \hbar^2 = \ell(\ell + 1) \hbar^2$$

- Assim

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y(\theta, \phi)$$

- Assim

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y(\theta, \phi)$$

- Lembrando que

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

- Assim

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y(\theta, \phi)$$

- Lembrando que

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

- Temos

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

- Assim

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y(\theta, \phi)$$

- Lembrando que

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

- Temos

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

- Isso significa que as harmônicas esféricas são autofunções de $\hat{L}^2$ e o quadrado do momento angular pode ter apenas os valores

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

- Como $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$, temos

$$\hat{H}Y_\ell^m(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

- Como $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$, temos

$$\hat{H}Y_\ell^m(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

- E a energia do rotor rígido é dada por

$$E_\ell = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

- No caso no rotor rígido e da espectroscopia rotacional o número quântico costuma ser simbolizado por J , ao invés de ℓ . Logo

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

- No caso no rotor rígido e da espectroscopia rotacional o número quântico costuma ser simbolizado por J , ao invés de ℓ . Logo

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

ou

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

- Assim como para o caso do oscilador harmônico, a regra de seleção para o rotor rígido também só permite transições entre estados adjacentes, ou seja,

$$\Delta J = J \pm 1$$

- Assim como para o caso do oscilador harmônico, a regra de seleção para o rotor rígido também só permite transições entre estados adjacentes, ou seja,

$$\Delta J = J \pm 1$$

- Além disso, a molécula precisa ter um momento de dipolo permanente para absorver radiação eletromagnética.

- Assim como para o caso do oscilador harmônico, a regra de seleção para o rotor rígido também só permite transições entre estados adjacentes, ou seja,

$$\Delta J = J \pm 1$$

- Além disso, a molécula precisa ter um momento de dipolo permanente para absorver radiação eletromagnética.
- No caso da absorção de radiação eletromagnética, a molécula muda de um estado J para um estado $J + 1$.

- A diferença de energia é dada por

$$\begin{aligned}\Delta E = E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2I}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{I}(J+1) = \frac{h^2}{4\pi^2 I}(J+1)\end{aligned}$$

- Como $\Delta E = h\nu$

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

- Como $\Delta E = h\nu$

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

- Os valores típicos de momento de inércia de moléculas diatômicas levam a frequências de absorção na faixa de 2×10^{10} a 10^{11} s^{-1} , que fica na faixa das microondas.

- Como $\Delta E = h\nu$

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

- Os valores típicos de momento de inércia de moléculas diatômicas levam a frequências de absorção na faixa de 2×10^{10} a 10^{11} s^{-1} , que fica na faixa das microondas.
- Assim, o estudo das transições rotacionais em moléculas é chamada de **espectroscopia de microondas**.

- A equação anterior costuma ser escrita como

$$\nu = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

- A equação anterior costuma ser escrita como

$$\nu = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

em que

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

é chamada de constante rotacional da molécula.

- A equação anterior costuma ser escrita como

$$\nu = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

em que

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

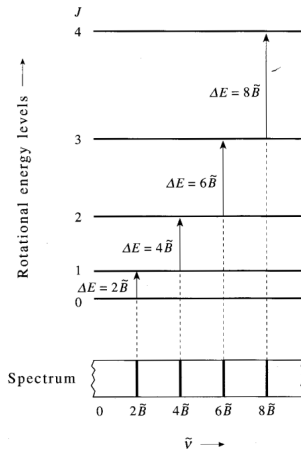
é chamada de constante rotacional da molécula.

- Ou ainda

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

em que

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



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

The fundamental vibrational frequencies, the force constants, and bond lengths of some diatomic molecules

Molecule	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$k/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Bond length/pm
H ₂	4401	510	74.1
D ₂	2990	527	74.1
H ³⁵ Cl	2886	478	127.5
H ⁷⁹ Br	2630	408	141.4
H ¹²⁷ I	2230	291	160.9
³⁵ Cl ³⁵ Cl	554	319	198.8
⁷⁹ Br ⁷⁹ Br	323	240	228.4
¹²⁷ I ¹²⁷ I	213	170	266.7
¹⁶ O ¹⁶ O	1556	1142	120.7
¹⁴ N ¹⁴ N	2330	2243	109.4
¹² C ¹⁶ O	2143	1857	112.8
¹⁴ N ¹⁶ O	1876	1550	115.1
²³ Na ²³ Na	158	17	307.8
²³ Na ³⁵ Cl	378	117	236.1
³⁹ K ³⁵ Cl	278	84	266.7

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

1. Mostre que $P_1^1(x)$ e $P_2^1(x)$ são ortogonais.
2. Mostre que $Y_1^{-1}(\theta, \phi)$ é normalizada e ortogonal a $Y_2^1(\theta, \phi)$
3. Mostre que $Y_1^1(\theta, \phi)$ é uma autofunção de $\hat{L}^2$
4. O espectro de microondas da molécula de H^{35}Cl consiste, aproximadamente, de uma série de linhas igualmente espaçadas separadas por $6,26 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Calcule o comprimento da ligação do H^{35}Cl .