

Moléculas diatômicas: Correção anarmônica e efeito isotópico em frequências vibracionais e na constante de força

Yoshiyuki Hase (PQ) - hase@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

Palavras Chave: Molécula diatômica, Anarmonicidade, Efeito isotópico, Frequência vibracional, Constantes de força..

Introdução

No estudo vibracional, o problema principal está na determinação dos modos normais para o campo de força molecular descrito numa forma adequada. No entanto, as frequências fundamentais observadas nos espectros não são exatamente iguais às frequências harmônicas dos modos normais. Entretanto, neste trabalho, as relações empíricas entre as frequências harmônicas e os termos anarmônicos são estudadas para as moléculas diatômicas como a fase inicial, com a finalidade de possibilitar os cálculos das constantes vibracionais de bandas fundamentais e estimar a anarmonicidade.

Resultados e Discussão

A figura abaixo mostra a relação linear

$$\omega_e x_e = a\omega_e + b$$

entre termos anarmônicos ($\omega_e x_e$) e frequências harmônicas (ω_e), obtida para cada um dos grupos HH, HÁ, DA e AA classificados devido a presença dos átomos de H ou D, para os dados de moléculas diatômicas compiladas na literatura.¹

HH:	$\omega_e x_e = 0,04306\omega_e - 70,98$	(0,99727)
HA:	$\omega_e x_e = 0,02520\omega_e - 12,46$	(0,96977)
DA:	$\omega_e x_e = 0,01914\omega_e - 7,812$	(0,97997)
AA:	$\omega_e x_e = 0,007165\omega_e - 1,244$	(0,95180)

Portanto, a frequência fundamental pode ser expressa por

$$\nu_0 = \omega_e - 2\omega_e x_e = \omega_e(1-2a) - 2b,$$

da qual uma observação simples de ν_0 possibilita estimar os valores de ω_e e $\omega_e x_e$. Esta equação é aproximadamente equivalente à fórmula de Dennison para a correção da anarmonicidade.

A constante de força de ligação k' calculada da frequência fundamental se relaciona com a constante de força k para a vibração normal através da equação

$$k' = (1-2a)^2 k.$$

Para as moléculas isotópicas correspondentes, em particular para monohidrido e monodeuterido, a razão das constantes de força

$$k'(\text{DA})/k'(\text{HA}) = 1,026$$

está em boa concordância com as razões empíricas experimentalmente estudadas para algumas moléculas pequenas e monocristais simples.

Conclusões

Para as moléculas diatômicas, as constantes espectroscópicas na literatura apresentam relacionamento linear das frequências harmônicas com as anarmonicidades. Desta relação é possível deduzir diretamente a fórmula de Dennison desenvolvida para a correção de anarmonicidade e, ao mesmo tempo, a razão isotópica empírica proposta por Shimanouchi e Suzuki na análise de modos normais no refinamento de constante de força com os procedimentos de mínimos quadrados.

¹ Huber, K. P.; Herzberg, G. "Constants of Diatomic Molecules" **2005** NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology; Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 5th Ed., **1997**, Wiley, New York; Bernath, P. F.; McLeod, S. J. *Mol. Spectrosc.* **2001**, 207, 287.

