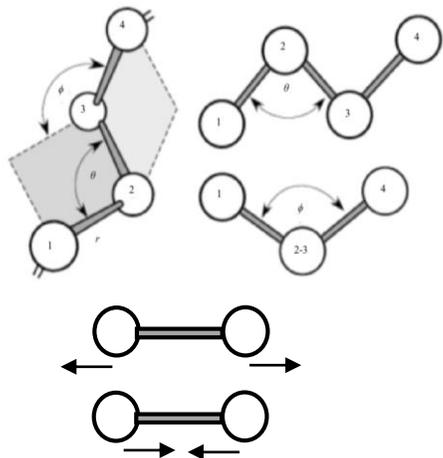


Aula 15

**Movimento Vibracional
(Oscilador Harmónico Linear)**



Movimento Vibracional (Oscilador Harmônico Linear)

Aplicação:

As moléculas executam movimentos de vibração interna. Estes compreendem a extensão e contração de ligações, a variação de ângulos entre duas ligações adjacentes e a torção de ângulos diedro

O seu estudo é importante, por exemplo, para:

- Identificar compostos usando espectroscopia vibracional
- Calcular propriedades termodinâmicas com base nas frequências de vibração características de uma dada molécula

Modelo do Oscilador Harmónico Linear

Lei de Hooke

Condições:

- Massa: m
- Partícula oscila para a frente e para trás sujeita a uma força de restituição (F) que obedece à **lei de Hooke**:

$$F = -k_f x$$

$$k_f = \text{constante de força (N}\cdot\text{m}^{-1}\text{)}$$

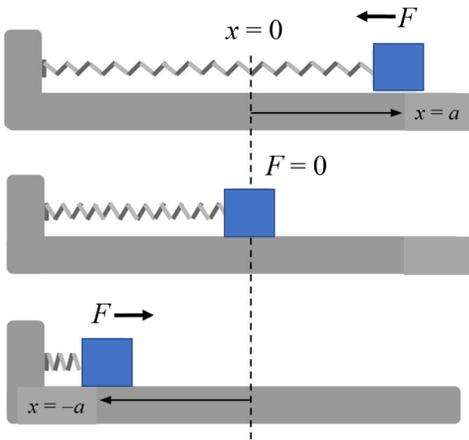
(15.1)

Mede a resistência à deformação:

- k_f elevada \Rightarrow ligação **rígida** ou ângulo **rígido**
- k_f baixa \Rightarrow ligação **flexível** ou ângulo **flexível**

O **sinal negativo** na equação (15.1) dá conta do facto de a força de restituição ser contrária ao deslocamento:

- Ligação estica \Rightarrow deslocamento no sentido positivo do eixo dos $x \Rightarrow F$ dirigida para a esquerda
- Ligação encolhe \Rightarrow deslocamento no sentido negativo do eixo dos $x \Rightarrow F$ dirigida para a direita



Energia Potencial

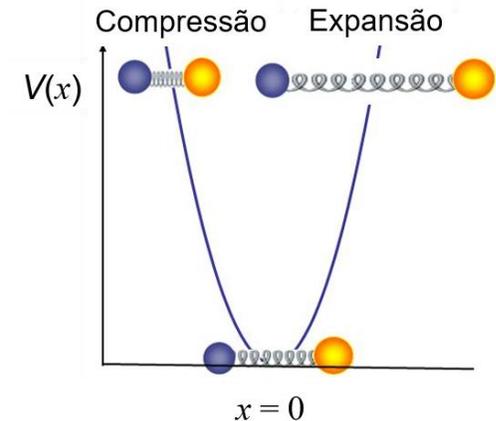
Para formular a equação de Schrödinger é necessário conhecer o modo como a energia potencial do oscilador depende do deslocamento x .

$$\begin{aligned} V(x) - V(0) &= -\int_0^x F(x) dx \\ &= -\int_0^x (-k_f x) dx = k_f \int_0^x x dx = \frac{1}{2} k_f x^2 \end{aligned} \tag{15.2}$$

↑
lei de Hooke

Uma vez que a energia potencial do oscilador é mínima quando $x = 0$, é costume admitir que $V(0) = 0$. Desse modo:

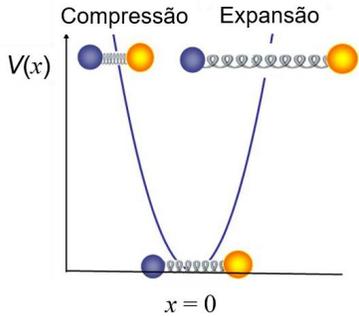
$$V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2 \tag{15.3}$$



Esta função corresponde a uma parábola pelo que:

$$V(x) \rightarrow \infty \begin{cases} \text{Extensão muito elevada } x \rightarrow +\infty \\ \text{Compressão muito elevada } x \rightarrow -\infty \end{cases}$$

Equação de Schrödinger



Energia

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \underbrace{\frac{1}{2} k_f x^2}_{V(x)} \psi = E \psi \quad (15.4)$$

Energia total (cinética+potencial)

O facto de $V(x) \rightarrow \infty$ quando a estensão ou a compressão aumentam impõe restrições às soluções aceitáveis de ψ , pois **a partícula não pode ser encontrada onde $V(x) = \infty$**

$$\psi(\pm\infty) = 0 \quad (15.5)$$

Embora neste caso a resolução da equação de Schrödinger esteja fora do âmbito do curso, as soluções são bastante simples:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.6)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{m}} \quad (15.7)$$

onde:

- ν (letra vê) = número quântico vibracional
- ν (letra grega nu) = frequência de vibração
- m = massa da partícula.

Uma vez que valor $\nu = 0$ é permitido para o número quântico vibracional, a partícula possui **energia do ponto zero**:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (15.8)$$

A diferença de energia entre níveis consecutivos é:

$$\Delta E = E_{\nu+1} - E_{\nu} \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.9)$$

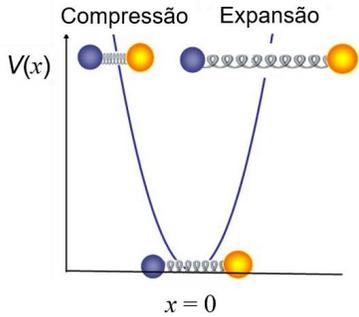
$$= \left(\nu + 1 + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

$$= \left(\cancel{\nu} + 1 + \cancel{\frac{1}{2}} - \cancel{\nu} - \cancel{\frac{1}{2}} \right) h\nu$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{m}} \quad (15.10)$$

Conclusão:

- Os níveis de energia estão todos igualmente espaçados
- Os **espaçamentos** e as correspondentes frequências serão tanto **maiores** quanto mais rígidas as ligações ou ângulos (maior k_f)
- Os **espaçamentos** e as correspondentes frequências serão tanto **menores** quanto maior a massa (m) da partícula.



Funções de Onda

A Tabela 15.1 contém as expressões das quatro primeiras funções de onda para o oscilador harmónico linear. A Figura 15.1 mostra as respetivas formas e densidades de probabilidade.

Tabela 15.1

ν	ψ_ν
0	$\left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} e^{-\frac{y^2}{2}}$
1	$\left(\frac{2}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} ye^{-\frac{y^2}{2}}$
2	$\left(\frac{1}{2\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} (2y^2 - 1)e^{-\frac{y^2}{2}}$
3	$\left(\frac{1}{3\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} (2y^2 - 3)ye^{-\frac{y^2}{2}}$

$y = \frac{x}{\alpha}$
 $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk_f}\right)^{1/4}$

Conclusões:

- A ψ de menor energia ($\nu = 0$) não tem nodos. A partícula tem uma maior probabilidade de se encontrar a $x = 0$ (deslocamento nulo) mas pode ser encontrada a deslocamentos maiores com probabilidade decrescente.
- Para $\nu = 1$ existe 1 nodo a $x = 0$, ladeado por um pico positivo e outro negativo. Neste estado a partícula encontra-se com maior probabilidade em posições x correspondentes a um deslocamento idêntico de extensão ou compressão.
- Todas as funções de onda se estendem para lá dos limites de um oscilador clássico. Isto significa que a partícula pode atingir regiões proibidas pela mecânica clássica, por meio de efeito de túnel.
- À medida que a energia aumenta, aumenta a probabilidade de encontrar a partícula nas extremidades do deslocamento. O comportamento aproxima-se de um oscilador clássico (e.g. um pêndulo que se move com maior lentidão na zona de amplitude limite da sua oscilação. Esta conclusão constitui mais um exemplo do princípio da correspondência, isto é, o comportamento clássico emerge para números quânticos elevados.

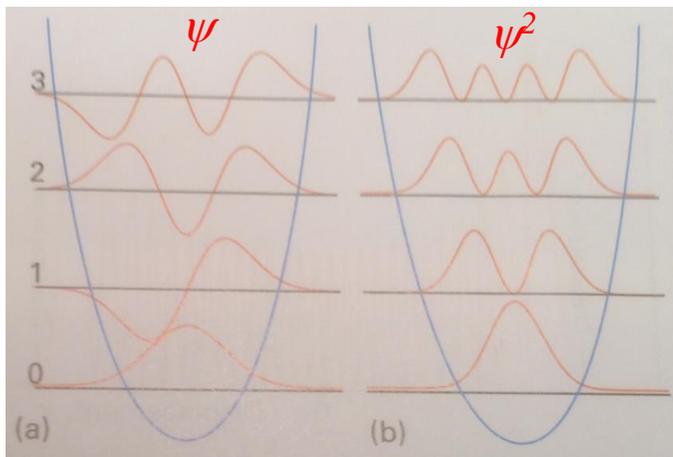


Figura 15.1 (a) funções de onda ψ e (b) densidade de probabilidade, ψ^2

Ideias e Equações Chave

1. A energia de vibração da partícula está quantificada

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{m}}$$

2. Uma vez que valor $v = 0$ é permitido, a partícula possui **energia do ponto zero**

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

3. A diferença de energia entre níveis consecutivos é tal que:

- Os níveis estão todos igualmente espaçados
- Espaçamentos e frequências maiores quanto mais rígidas as ligações ou ângulos (maior k_f)
- Espaçamentos e a frequências menores quanto maior a massa (m) da partícula.

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{m}}$$

Problema 7.E.1 (p. 348)

A constante de força para a vibração de extensão-compressão da ligação H-Cl é $k_f(\text{H-Cl}) = 516 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

- Qual a frequência de vibração correspondente?
- Qual a diferença de energia entre os níveis vibracionais envolvidos?
- A frequência de vibração seria maior ou menor no caso do HI, sendo que $k_f(\text{H-I}) = 314 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$?

a) Uma vez que a massa do átomo de H é muito menor do que a do átomo de Cl, pode admitir-se que apenas o primeiro se move. Assim:

$$m_{\text{H}} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg} \quad m_{\text{Cl}} = 5.89 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$
$$k_f(\text{H-Cl}) = 516 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{516}{1.67 \times 10^{-27}}} = 8.85 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad (1 \text{ Hz} = \text{s}^{-1})$$

b) $\Delta E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 8.85 \times 10^{13} = 5.86 \times 10^{-20} \text{ J}$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta E = 0.001 \times 6.022 \times 10^{23} \times 5.86 \times 10^{-20} = 35.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c) A aproximação de que apenas o átomo de H se move é ainda mais válida no caso de HI, uma vez que $m_{\text{I}} = 2.11 \times 10^{-25} \text{ Kg}$. Assim, como a constante de força é mais baixa no HI do que no HCl, é de esperar que ν diminua no primeiro caso, tal como se verifica experimentalmente.