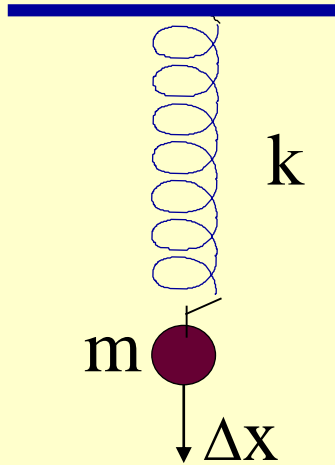


Modelo de Vibração - Tratamento clássico



Hooke Newton

$$f = -k\Delta x = m \Delta \ddot{x}$$

$$\Delta \ddot{x} + \frac{k}{m} \Delta x = 0 \quad \text{Eq. de movimento}$$

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi)$$

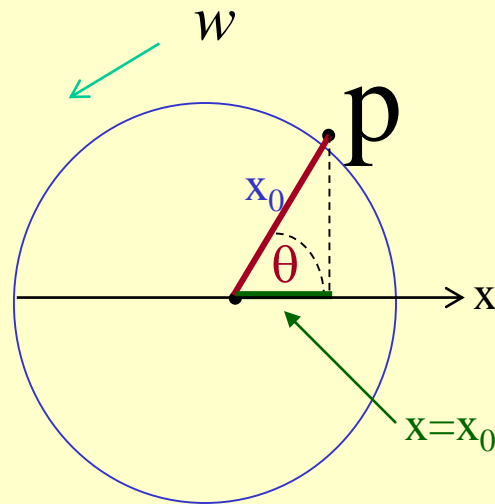
$$\nu = (1/2\pi) \sqrt{k/m}$$

Como determinar o deslocamento, x , da massa m

A solução da equação diferencial do movimento da massa m presa a uma mola de constante de força k , $d^2(\Delta x)/dt^2 + k \Delta x/m = 0$, é do tipo

$$x = x_0 \cos(2\pi \nu t + \phi)$$

Este resultado pode ser obtido considerando a projeção de um ponto P que descreve um movimento circular uniforme (de raio x_0), em um eixo x passando pelo centro do círculo.



Quando o ponto descreve uma volta, o ângulo $\theta = 2\pi$. Se o ponto gira com uma frequência angular $\omega = 2\pi \nu$, durante, um tempo t o ângulo descrito será $\theta = \omega t = 2\pi \nu t$, resultando:

$$x = x_0 \cos \omega t$$

$$x = x_0 \cos 2\pi \nu t = x_0 \cos \omega t$$

Se para $t = 0$ já existe um ângulo ϕ (fase), teremos a expressão acima:

$$x = x_0 \cos(2\pi \nu t + \phi)$$

Como determinar a frequência de oscilação, ν

O tipo de solução da equação de movimento $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m} \Delta x = 0$ (I)

leva a $x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi)$, mas o valor da frequência não fica determinado. Para determiná-la deve-se substituir esta expressão na equação de movimento para relacionar a frequência com os valores de massa e constante de força do sistema. Efetuando as derivadas $dx/dt = -x_0 2\pi\nu \sin(2\pi\nu t + \phi)$ e $d^2x/dt^2 = -x_0 4\pi^2\nu^2 \cos(2\pi\nu t + \phi)$ e substituindo essa última na equação (I):

$$-x_0 4\pi^2\nu^2 \cos(2\pi\nu t + \phi) + (k/m)x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) = 0 \quad \text{ou}$$

$$x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) [k/m - 4\pi^2\nu^2] = 0 \quad \text{resultando em} \quad 4\pi^2\nu^2 = k/m$$

que leva ao valor da frequência de oscilação do sistema:

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

Tratamento Clássico

Lei de Hooke

$$f = -kx$$

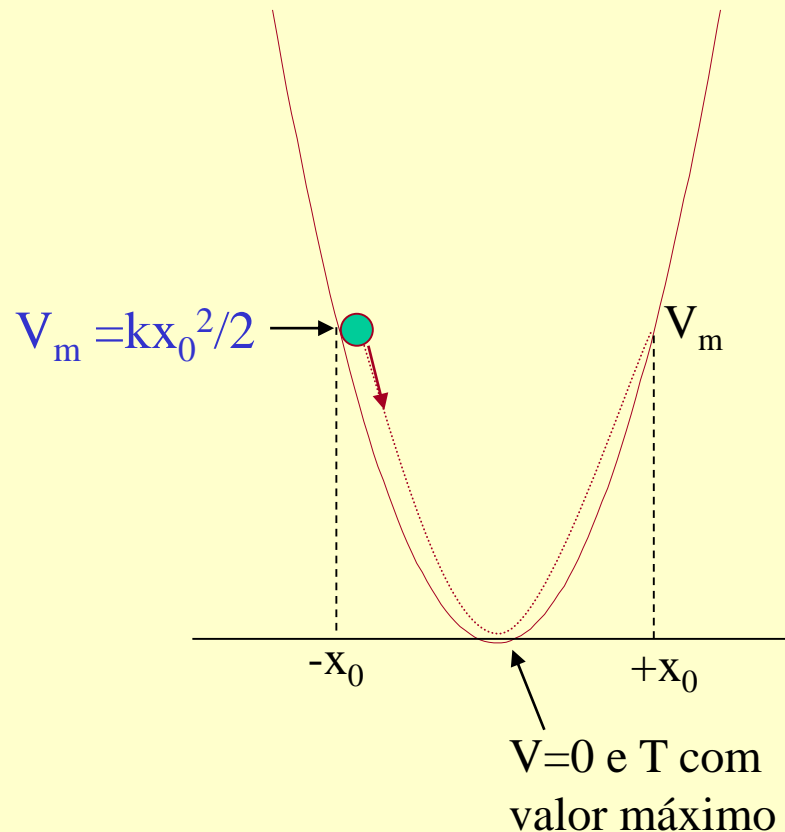
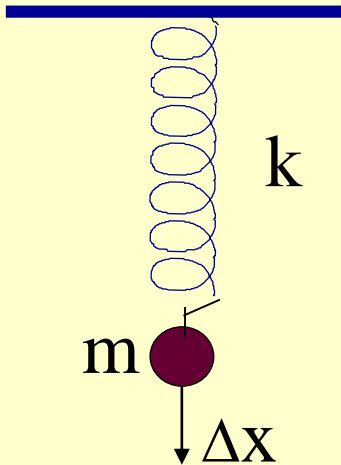
$$f = -\frac{dV}{dx}$$

$$V = \int kx dx$$

Energia Potencial

$$V = \frac{1}{2} kx^2$$

Oscilador Harmônico



Energia Potencial de um oscilador harmônico

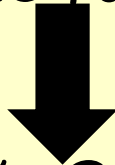
$$V = \frac{1}{2} kx^2$$

$$f = -k\Delta x = -\left(\frac{dV}{dx}\right)$$

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0$$

k

Constante de força da mola



Ligação Química

Energia total de um oscilador harmônico-Tratamento clássico

$$E = T + V$$

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

$$p = mv \text{ (momento linear)}$$

$$T = \frac{1}{2m}p^2$$

$$\Delta x = A \cos \omega t$$

$$v = \left(\frac{dx}{dt} \right) = -A\omega \sin \omega t$$

$$T = \frac{m^2 A^2 \omega^2 \sin^2 \omega t}{2m}$$

$$\omega^2 = \frac{k}{m}$$

$$T = \frac{kA^2 \sin^2 \omega t}{2}$$

Energia total de um oscilador harmônico

Tratamento clássico

$$E = T + V$$

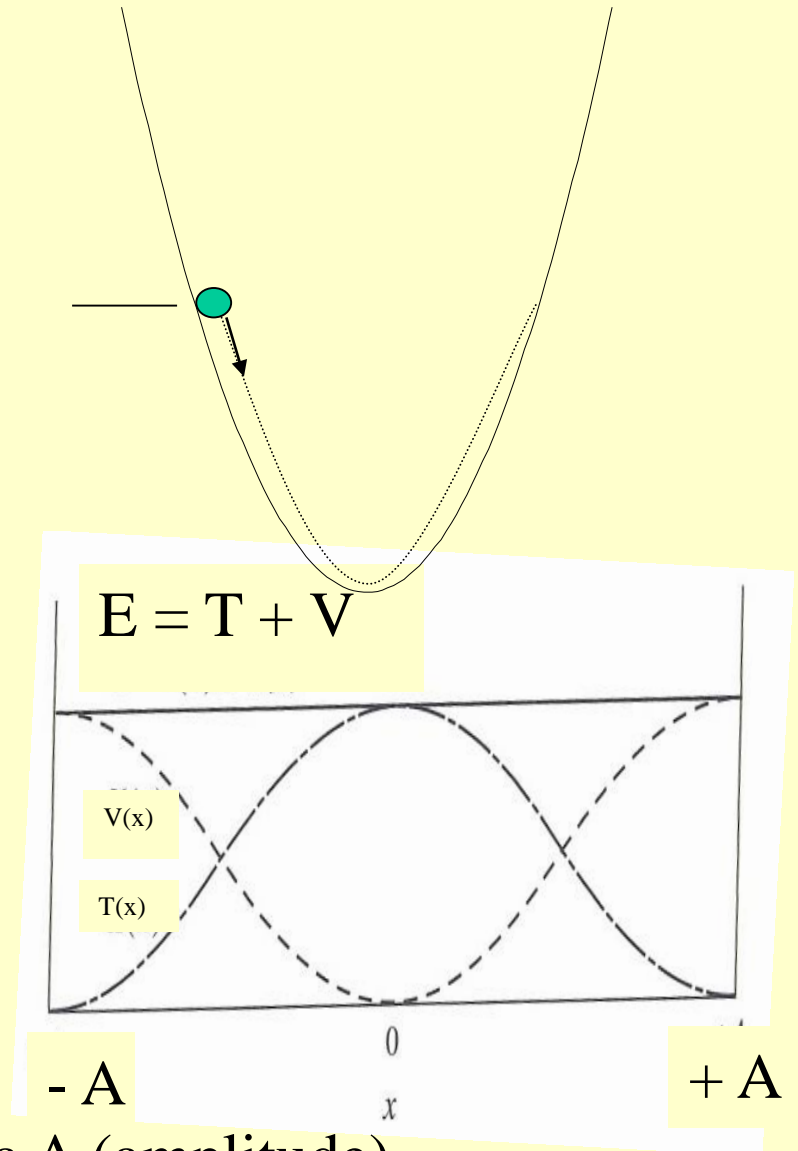
$$V = \frac{1}{2} kA^2 \cos^2 wt$$

$$T = \frac{kA^2 \text{sen}^2 wt}{2}$$

$$E = \frac{1}{2} kA^2 (\cos^2 wt + \text{sen}^2 wt)$$

$$E = \frac{1}{2} kA^2$$

A energia do oscilador só depende da A (amplitude) e não de v e **A tem qualquer valor.**



Vibração de Moléculas Diatômicas

Modelo Clássico

Equação de movimento

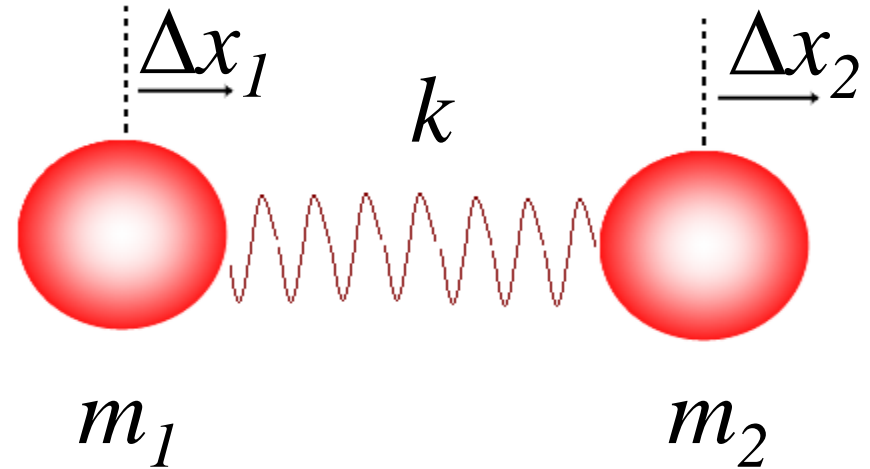
$$f = -k \cdot \Delta x = \mu \cdot \Delta \ddot{x}$$

$$\Delta \ddot{x} + \frac{k}{\mu} \Delta x = 0$$

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi \nu t + \varphi)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = -\frac{m_2}{m_1}$$

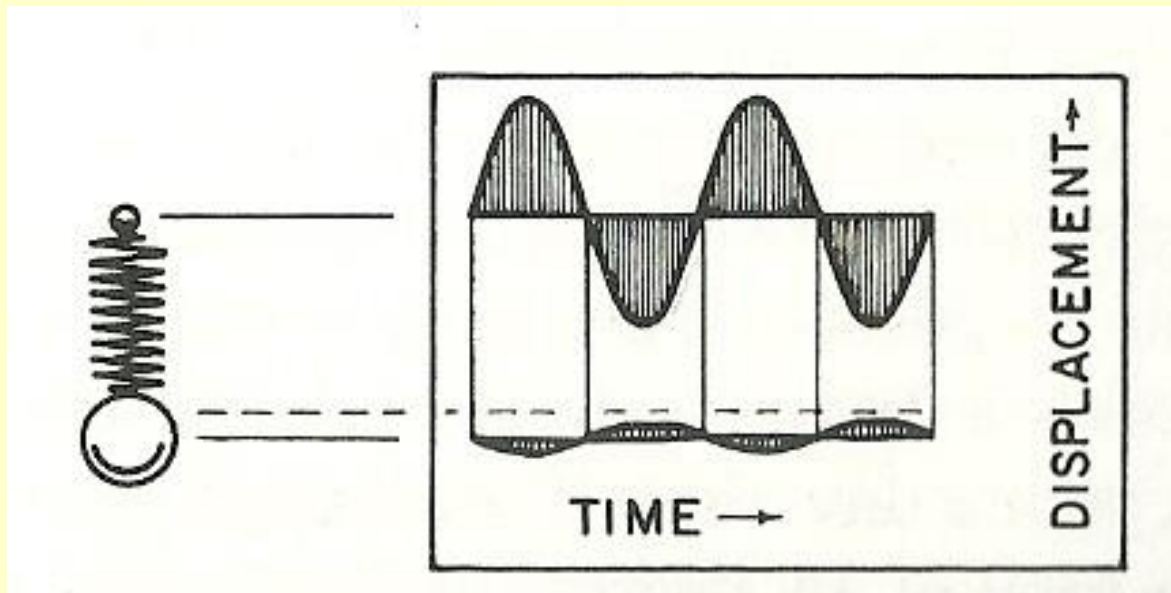


Massa reduzida μ

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_2}{m_1}$$

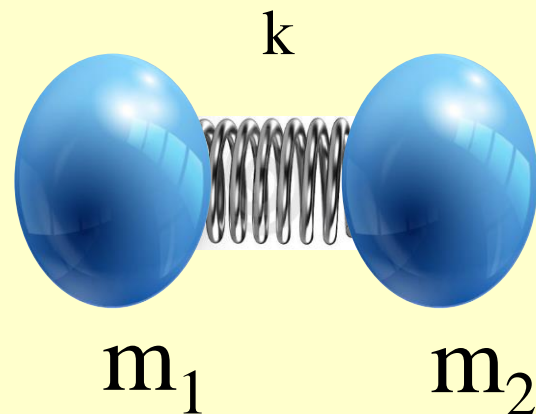
HCl



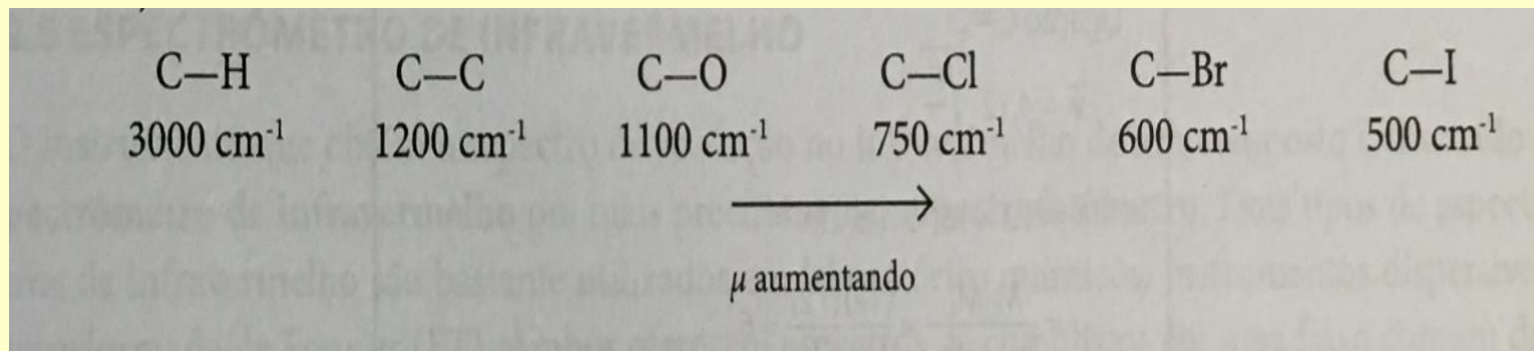
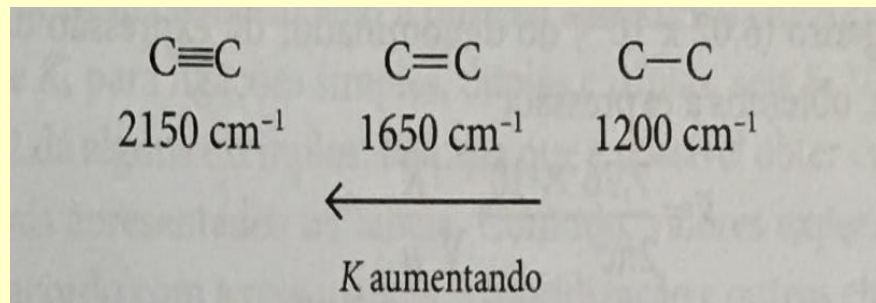
O Modelo do Oscilador Harmônico Clássico

Explicação de tendências dos valores de número de onda

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



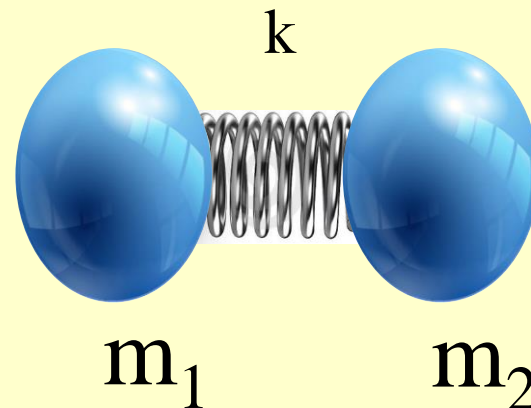
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Explicação de Deslocamento das Frequências

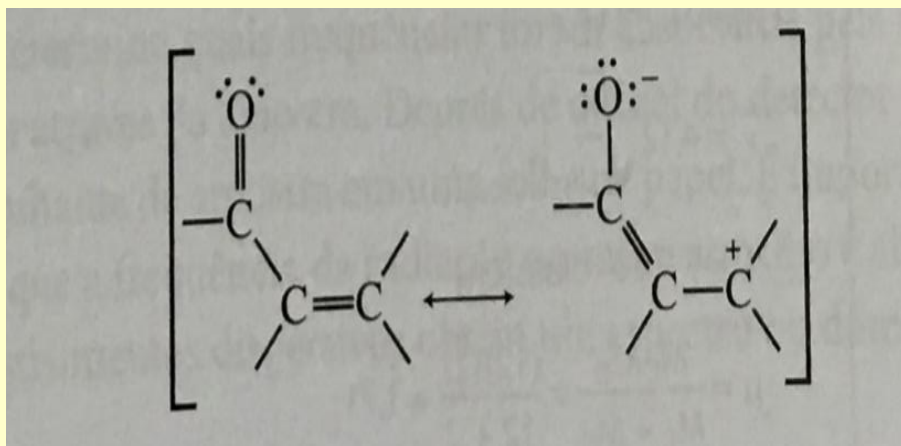
Frequência em Número de onda

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



Valor usual de cetonas $\bar{\nu} \text{ C} = \text{O}$ (1715 cm^{-1})

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Efeito de ressonância

$$\bar{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$$

Molécula

Fundamental
Frequency
(cm^{-1})

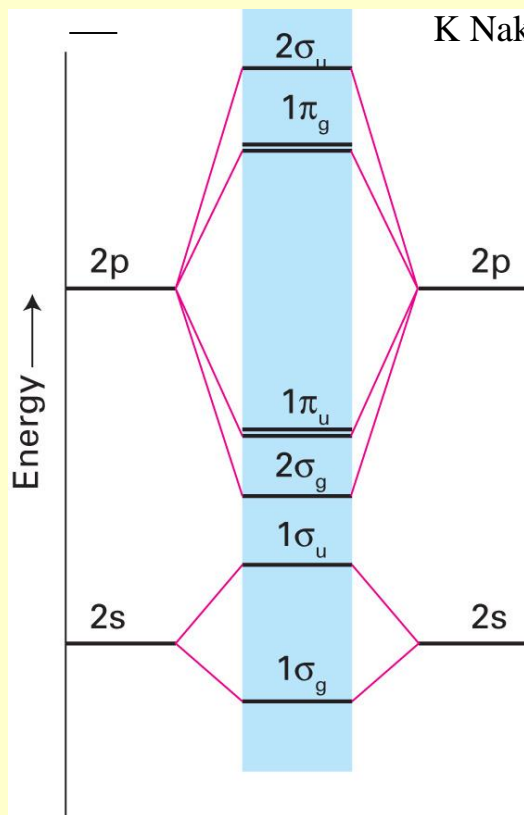
Frequência em Número de onda
Moléculas Diatômicas

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ = Número de onda

H ₂	4159.5
D ₂	2990.3
HF	3958.4
HCl	2885.7
HBr	2559.2
HI	2230.0
CO	2143.3
NO	1876.1
F ₂	892
Cl ₂	556.9
Br ₂	321
I ₂	213.4
O ₂	1556.2
N ₂	2330.7
Li ₂	346.3
Na ₂	157.8
KCl	278

Espécies	ν/cm^{-1}	k/Nm^{-1}
O_2^+	1876	1659
O_2	1580	1176
O_2^- superóxido	1094	567
O_2^{2-} peróxido	791/736	276



K Nakamoto IR na Raman of Inorganic and Coordination Compounds 5ed. pag158

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad E = h\nu$$

$$E = hc\bar{\nu}$$

$$c = 2,99 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{cal} = 4,18 \text{J}$$

$$N_o = 6.022 \times 10^{23} \text{moleculas}$$

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{Js}$$

$$1 \text{erg} = 10^{-7} \text{J}$$

$$\text{uma} = 1,66 \times 10^{-27} \text{kg}$$

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

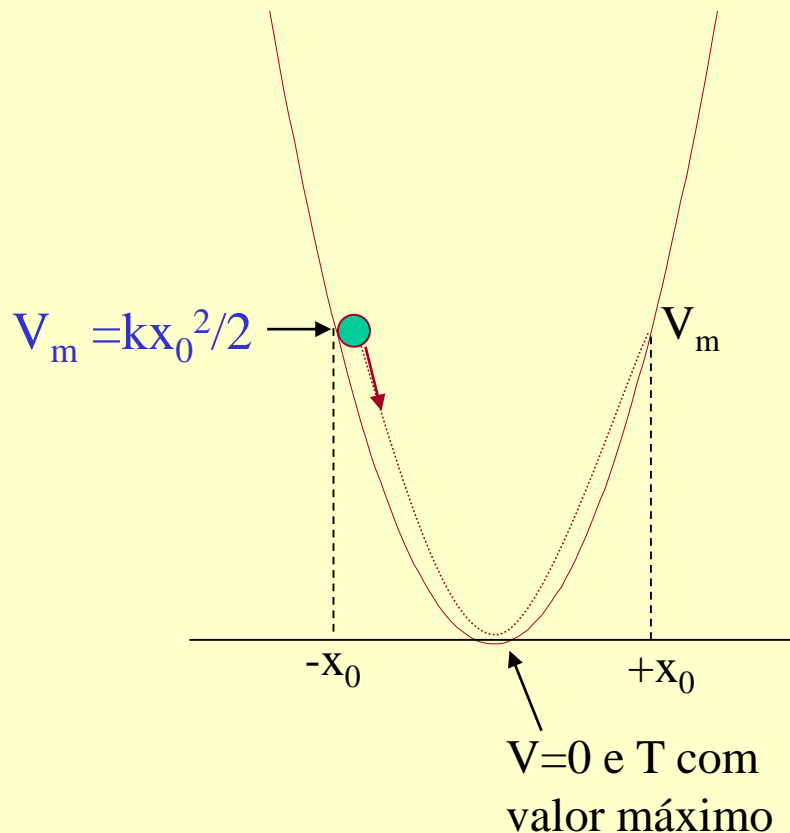
Molecule	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$k/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Bond length/pm
H_2	4401	510	74.1
D_2	2990	527	74.1
H^{35}Cl	2886	478	127.5
H^{79}Br	2630	408	141.4
H^{127}I	2230	291	160.9
$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	554	319	198.8
$^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$	323	240	228.4
$^{127}\text{I}^{127}\text{I}$	213	170	266.7
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1556	1142	120.7
$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	2330	2243	109.4
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2143	1857	112.8
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1876	1550	115.1
$^{23}\text{Na}^{23}\text{Na}$	158	17	307.8
$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$	378	117	236.1
$^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$	278	84	266.7

Resumo

Modelo Clássico

A função potencial para molécula diatômica tem a forma parabólica $V=kx^2/2$. Classicamente, considerando um valor máximo de potencial $V_m = kx_0^2/2$ podemos pensar em uma partícula oscilando dentro do poço e haverá uma troca entre a energia potencial (V) e a cinética (T).

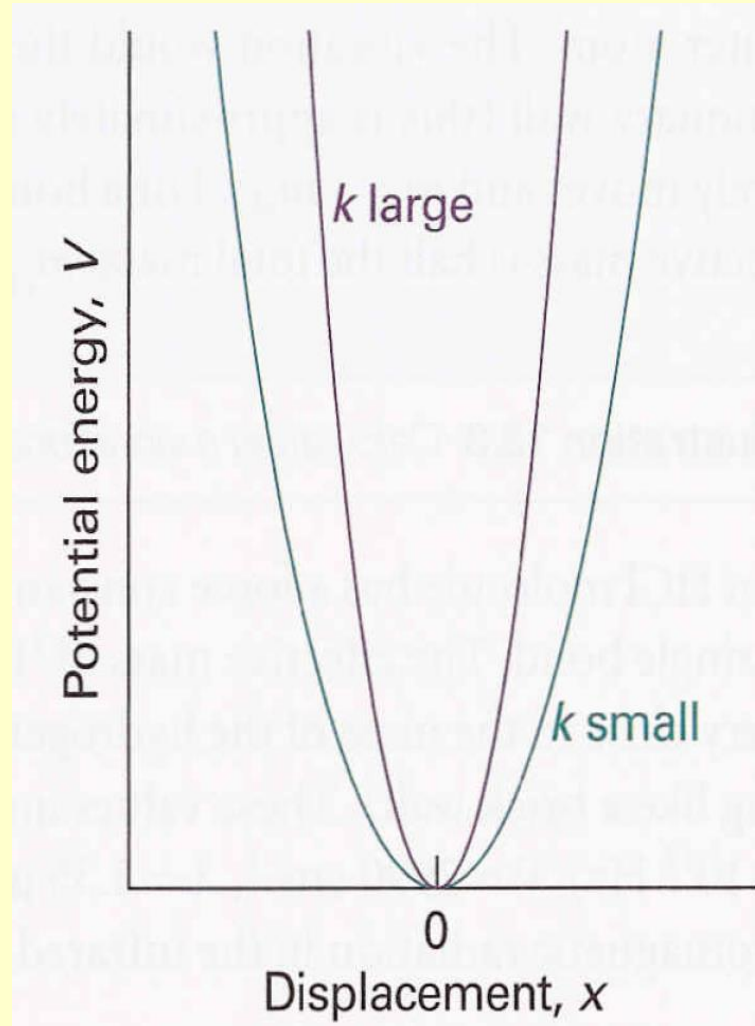
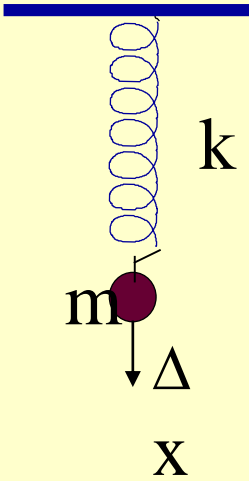
A energia do oscilador só depende da A (amplitude) e A tem qualquer valor.



$$\omega_e = (1/2\pi c)(k/\mu)^{1/2}$$

frequência própria do sistema

Modelo Clásico



$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_0$$

OBSERVED VIBRATIONAL FREQUENCIES AND CALCULATED FORCE CONSTANTS FOR
SELECTED DIATOMIC MOLECULES

Molecule	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (10 ¹⁰ Hz)	u (u)	u (10 ⁻²⁶ kg)	F (10 ² N m ⁻¹)
N ₂	2331	6987	7.002	1.1625	22.4
CO	2143	6425	6.856	1.1384	18.6
NO	1876	5624	7.466	1.2397	15.5
O ₂	1556	4666	7.997	1.3279	11.4
HF	3958	11,866	0.9430	0.15658	8.7
H ₂	4159	12,469	0.5039	0.08367	5.1
HCl	2886	8652	0.9800	0.16272	4.8
F ₂	892	2674	9.499	1.5773	4.5
I ₂	213	640	63.45	10.536	1.7
NaCl	378	1133	13.950	2.3162	1.2

Modelo Quântico

$\mathbf{H} \Psi = E \Psi$ equação de Schrödinger (\mathbf{H} =operador hamiltoniano)

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \begin{cases} \mathbf{T} = -(\hbar/2\mu) \cdot d^2/dq^2 & \text{(operador da energia cinética)} \\ \mathbf{V} = kq^2/2 & \text{(operador da energia potencial)} \end{cases}$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - kq^2/2] \Psi = 0$$

Função de onda:

$$\Psi(q) = H_v \exp(-\alpha q^2/2) \longrightarrow E_v = (v + 1/2)h\nu \quad \text{(autovalores)}$$

ou

$$G_v(\text{cm}^{-1}) = \omega_e(v + 1/2)$$

$$\omega_e(\text{cm}^{-1}) = (1/2\pi c) \sqrt{k/\mu}$$

$$\Psi_v = H_v(x) \exp(-x^2) \quad (x = \alpha^{1/2}q)$$

$$v=0, \quad H_v=1 \quad v=1, \quad H_v=2x$$

$$v=2, \quad H_v=4x^2-2 \quad v=3, \quad H_v=8x^3-12x$$

The first few harmonic-oscillator wave functions, Equation 5.35. The parameter $\alpha = (k\mu)^{1/2}/\hbar$.

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^3 - 3x)e^{-\alpha x^2/2}$$

Ψ_v são funções de onda normalizadas e perpendiculares

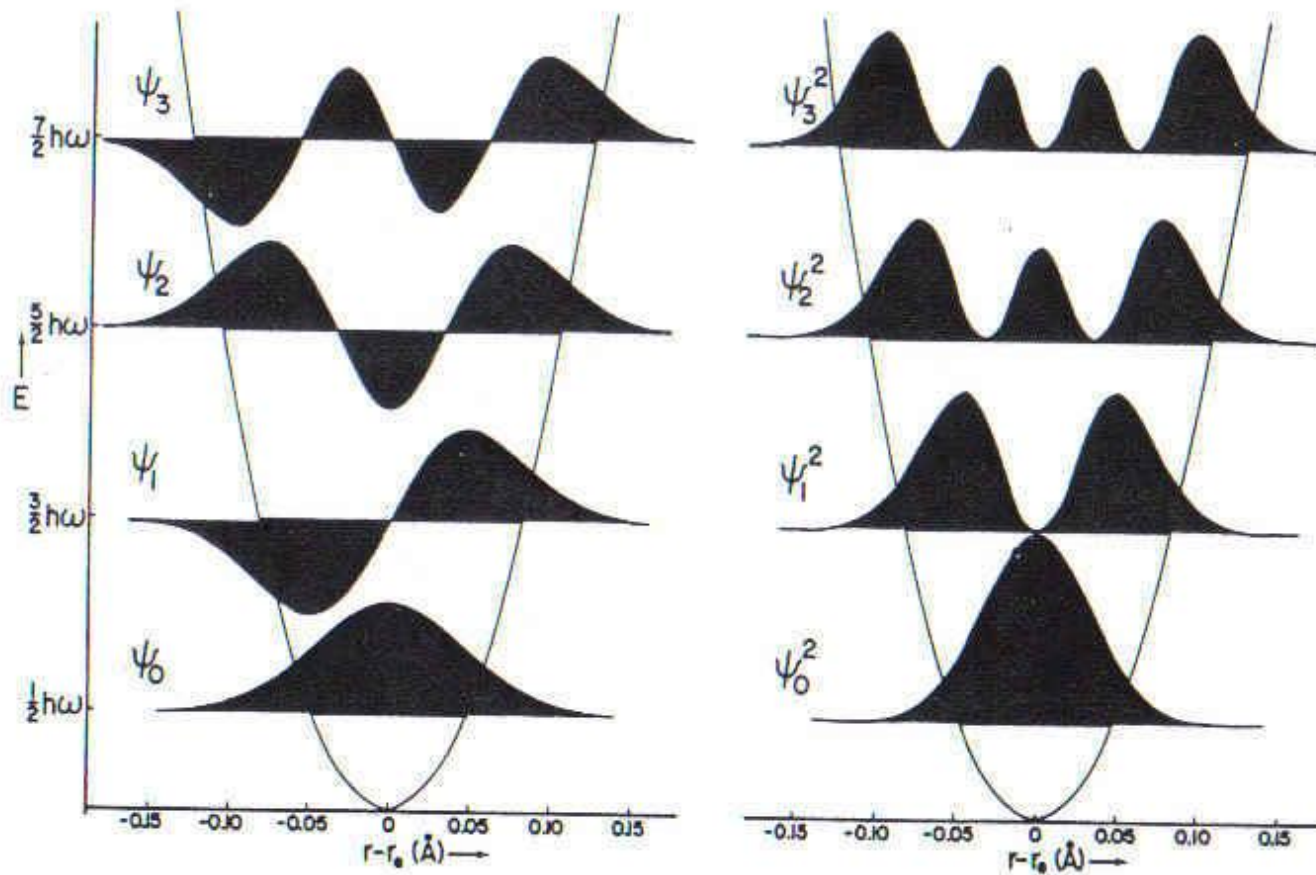
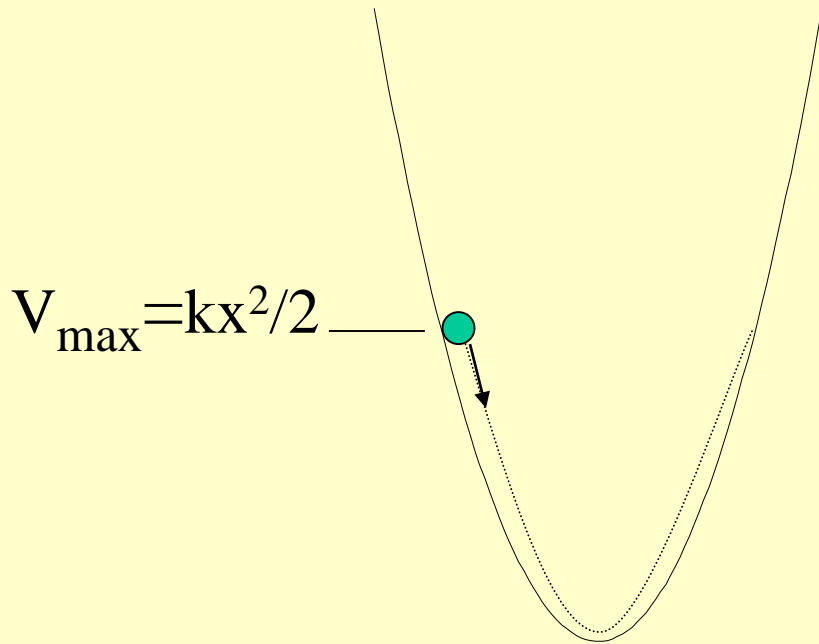


Fig. 3-14. Wave functions (left) and probability distributions (right) for the harmonic oscillator.

Modelo clássico

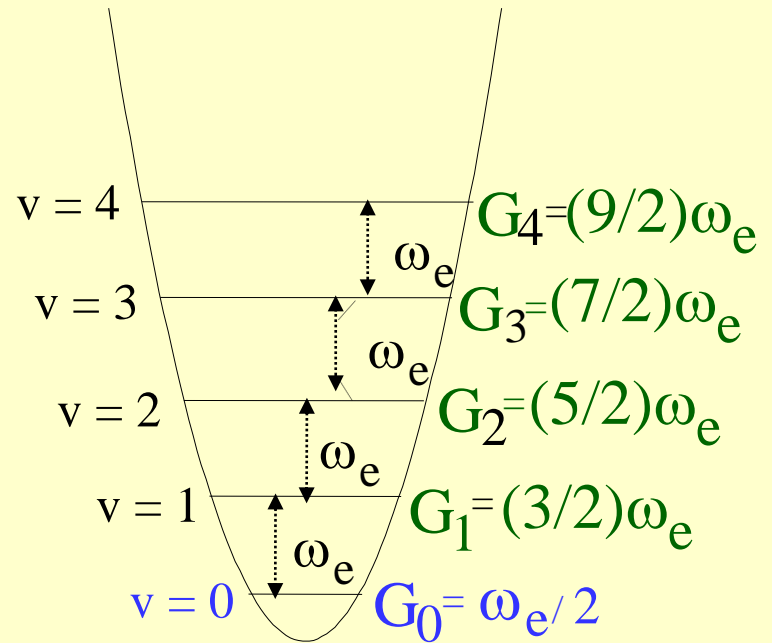


$$\omega_e = (1/2\pi c)(k/\mu)^{1/2}$$

Qualquer energia entre 0 e $kx^2/2$

Frequência própria ω_e

Modelo quântico



$$G_v(\text{cm}^{-1}) = \omega_e(v + 1/2)$$

- Níveis discretos de energia
- Energia do ponto zero

Função de onda e Probabilidade Oscilador Harmônico

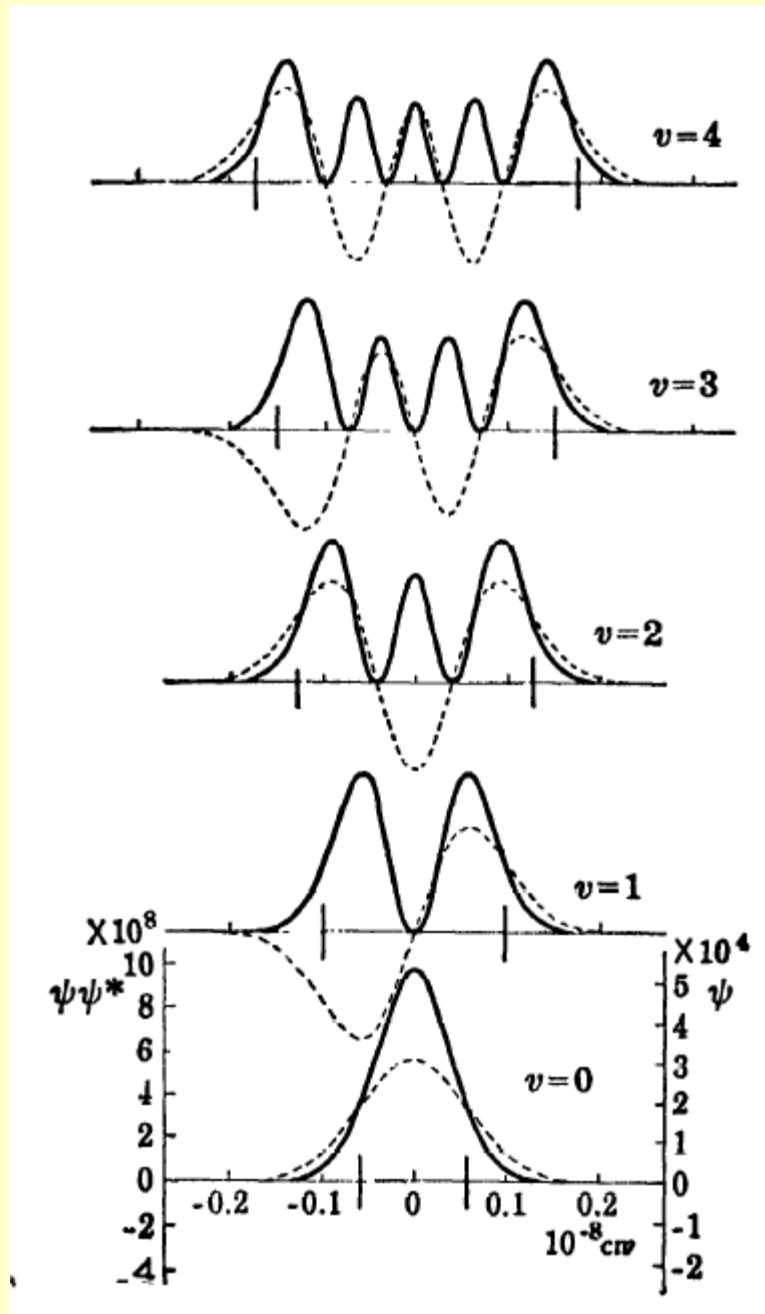


FIG. 42. Eigenfunctions (Broken Curves) and Probability Density Distributions (Solid Curves) of the Harmonic Oscillator for $v = 0, 1, 2, 3, 4$, and 10. The abscissae give the displacement from the equilibrium position in 10^{-8} cm. The scales for abscissae and ordinates are the same for all the figures. However, they are given explicitly only for the lowest figure ($v = 0$). The functions are plotted for $\mu_A = 10$ and $\omega = 1000$. For other values they are obtained simply by altering the scale (see text).

Distribuição das moléculas nos níveis de energia vibracionais

A população dos níveis de energia

Distribuição de Boltzman



$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{e^{-E_j/kT}}{e^{-E_i/kT}} = e^{-\Delta E/kT}$$

k = cte de Boltzman

E=kT =Banho Térmico

	k
JK ⁻¹	1,38x10 ⁻²³
ergK ⁻¹	1,38x10 ⁻¹⁶
eVK ⁻¹	8,62x10 ⁻⁵
cm ⁻¹ K ⁻¹	0,695

Distribuição das moléculas nos níveis vibracionais

Molecule	$\bar{\omega}$ (cm ⁻¹)	n_1/n_0	
		300 K	1000 K
H ₂	4159.5	2.17×10^{-9}	2.52×10^{-3}
D ₂	2990.3	5.91×10^{-7}	1.35×10^{-2}
CO	2143.3	3.43×10^{-5}	4.58×10^{-2}
O ₂	1556.2	5.73×10^{-4}	1.07×10^{-1}
S ₂	721.6	3.14×10^{-2}	3.54×10^{-1}
Cl ₂	556.9	6.92×10^{-2}	4.49×10^{-1}
I ₂	213.4	3.59×10^{-1}	7.36×10^{-1}

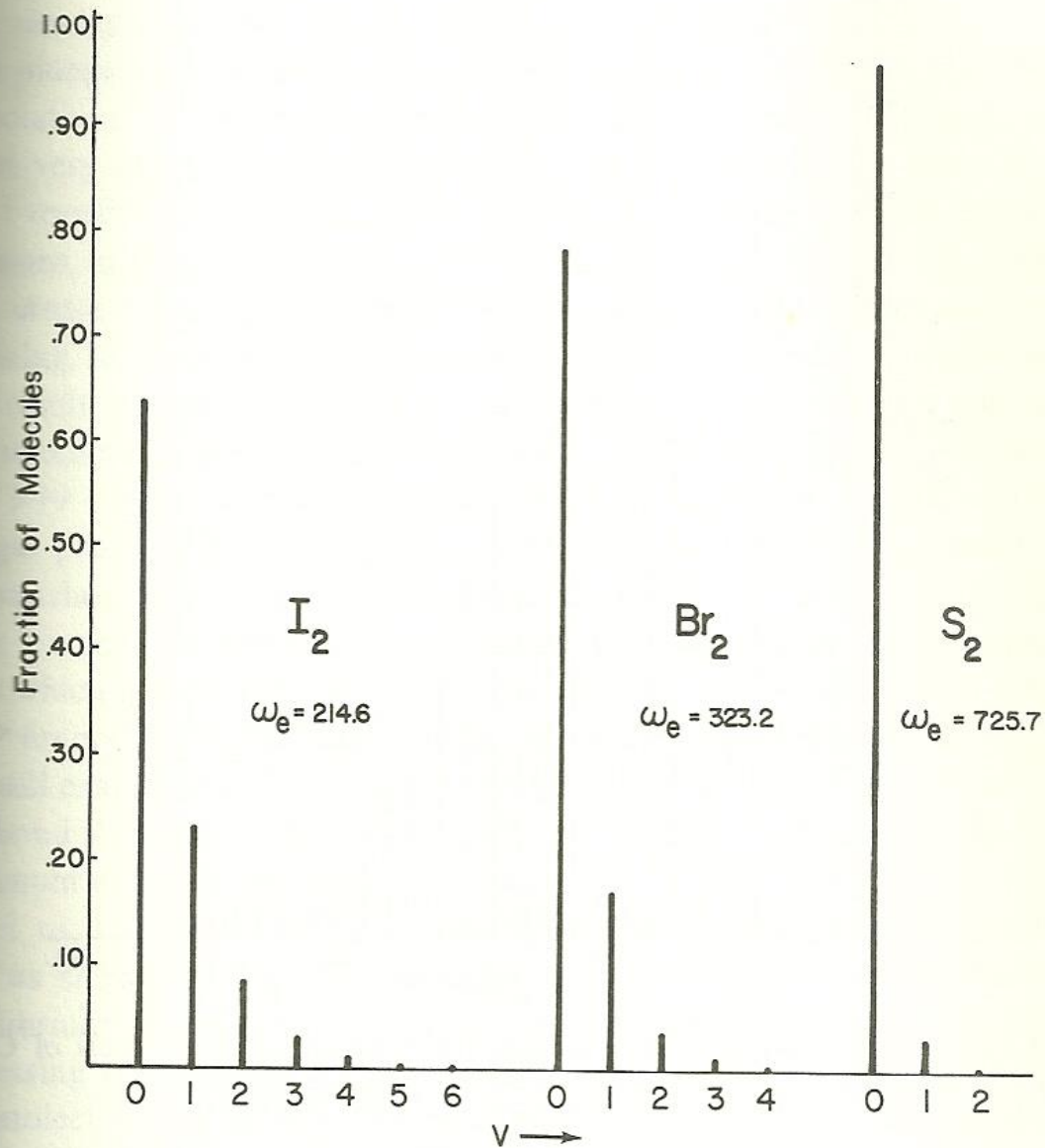


Fig 3-17. Thermal populations of the vibrational levels of I₂, Br₂, and S₂ at 300 K.