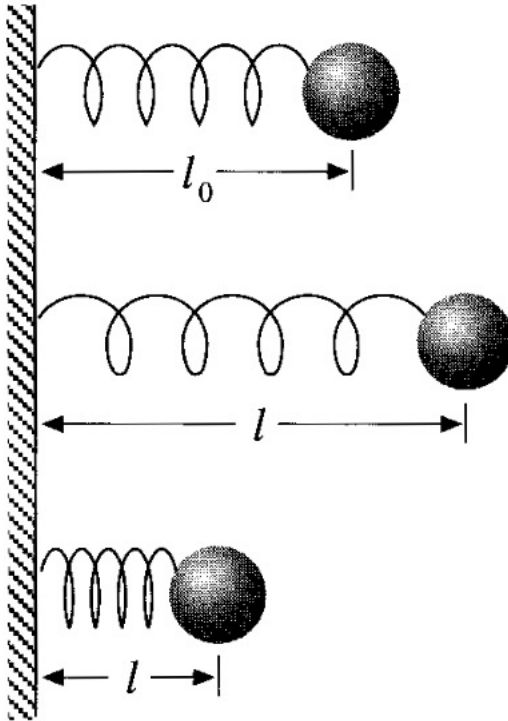


5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Oscilador harmônico

Vibrações moleculares



- l_0 : posição de equilíbrio
- m : massa
- l : comprimento/posição

Lei de Hooke (deslocamentos pequenos):

Força proporcional ao deslocamento em relação ao equilíbrio

$$F \propto (l - l_0) = \Delta l = x$$

- Se $x > 0$, $F < 0$: mola estendida, Força \leftarrow
- Se $x < 0$, $F > 0$: mola comprimida, Força \rightarrow

$$F = -k(l - l_0)$$

Oscilador harmônico

Solução clássica

$$F = ma$$

$$F = -k(l - l_0)$$

$$a = \frac{d^2l}{dt^2}$$

$$-k(l - l_0) = m \frac{d^2l}{dt^2}$$

Troca de variáveis: de l para x .

$$x = l - l_0$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dl}{dt}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2l}{dt^2}$$

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

Oscilador harmônico

Solução clássica

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x$$

- x é função do tempo
- $x = x(t)$

Trocando k/m por ω^2

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2x$$

Qual função $x(t)$ que derivada duas vezes resulta nela mesma vezes uma constante ao quadrado com o sinal trocado?

Oscilador harmônico

Solução clássica

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

Solução geral

$$x(t) = c_1 \operatorname{sen} \omega t + c_2 \operatorname{cos} \omega t$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

Condições de contorno

- Posição inicial ($t = 0$) arbitrária (A)

$$x(t = 0) = A = c_1 \operatorname{sen} 0 + c_2 \operatorname{cos} 0$$

$$c_2 = A$$

Oscilador harmônico

Solução clássica

Solução geral

$$x(t) = c_1 \operatorname{sen} \omega t + c_2 \operatorname{cos} \omega t \qquad c_2 = A$$

Condições de contorno

- Velocidade inicial ($t = 0$) zero

$$v(t = 0) = 0 = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0} = c_1 \overset{1}{\operatorname{cos} 0} - A \overset{0}{\operatorname{sen} 0}$$

$$c_1 = 0$$

Oscilador harmônico

Solução clássica

$$x(t) = A \cos \omega t$$

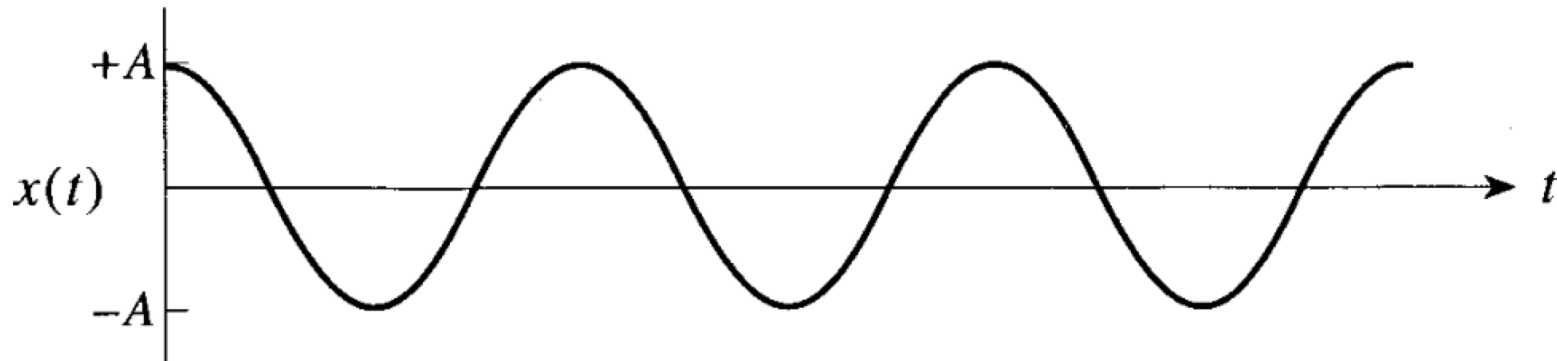
- ω : frequência angular (rad s^{-1})
- $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$: frequência em ciclos por segundo ($\text{ciclo s}^{-1} = \text{Hz}$)

O radiano é uma unidade derivada (tem dimensões derivadas algebricamente a partir das sete grandezas de base). Como tem dimensão unitária, pode ser incluído ou omitido em expressões de unidades SI derivadas. Na prática, rad pode ser usado quando apropriado e pode ser omitido se não ocorrer perda de clareza.

Oscilador harmônico

Solução clássica

$$x(t) = A \cos \omega t$$



Oscilador harmônico

Solução clássica – Energia potencial

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

$$dV = -F dx$$

$$\int dV = -\int F dx$$

$$F = -kx$$

$$V(x) = -\int -kx dx + C = k \int x dx + C$$

Definindo o zero (arbitrário)
 $V(x = 0) = 0 \rightarrow C = 0$

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

$$x(t) = A \cos \omega t$$

$$= \frac{k}{2}(A \cos \omega t)^2 = \frac{kA^2}{2} \cos^2 \omega t$$

Oscilador harmônico

Solução clássica – Energia cinética

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = -A\omega \operatorname{sen} \omega t$$

$$= \frac{1}{2}mA^2\omega^2 \operatorname{sen}^2 \omega t$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

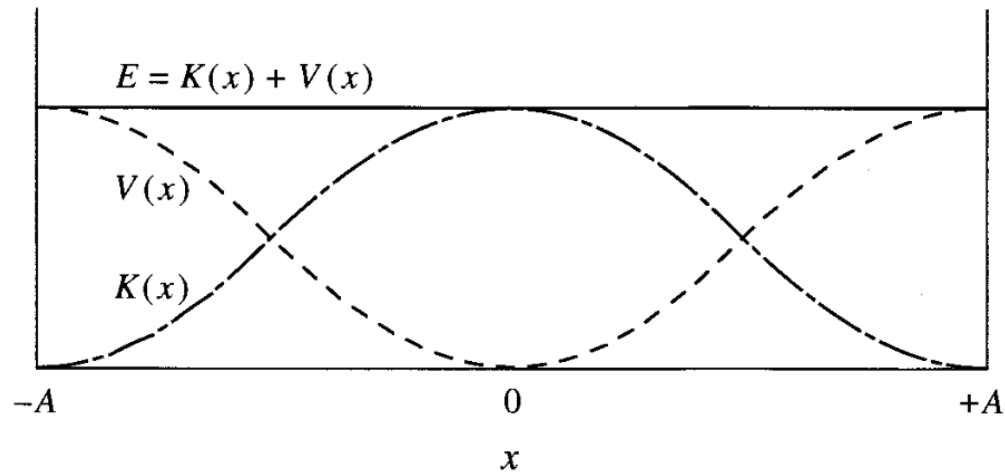
$$= \frac{1}{2}kA^2 \operatorname{sen}^2 \omega t$$

Oscilador harmônico

Solução clássica – Energia total

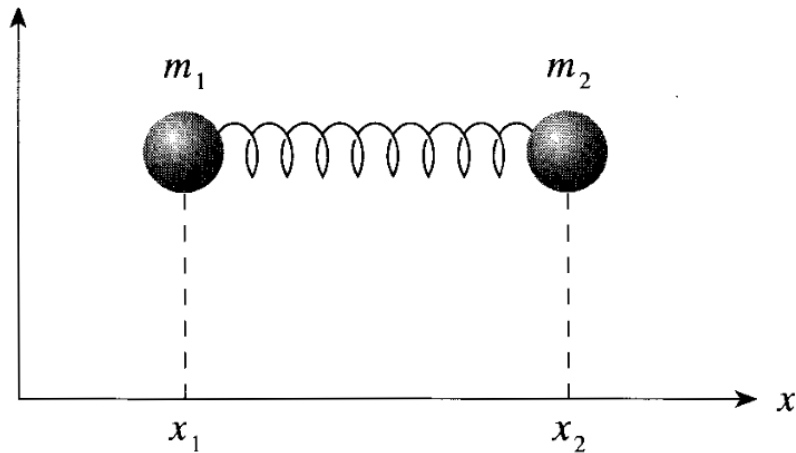
$$\begin{aligned} E = K + V &= \frac{k}{2} A^2 \text{sen}^2 \omega t + \frac{k}{2} A^2 \text{cos}^2 \omega t \\ &= \frac{kA^2}{2} (\text{sen}^2 \omega t + \text{cos}^2 \omega t) \\ &= \frac{kA^2}{2} \end{aligned}$$

- Independente do tempo.
- Dependente da amplitude arbitrária A .
- Pode ter qualquer valor.



Problemas de dois corpos

Molécula diatômica



- l_0 : comprimento de equilíbrio.
- $k(x_2 - x_1 - l_0)$: força sobre a partícula 1.
- $-k(x_2 - x_1 - l_0)$: força sobre partícula 2.

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - l_0) \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0) \end{cases}$$

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - l_0) & (1) \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0) & (2) \end{cases}$$

Somando (1) e (2):

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = 0$$

$$\frac{d^2(m_1 x_1)}{dt^2} + \frac{d^2(m_2 x_2)}{dt^2} = 0$$

$$\frac{d^2(m_1 x_1 + m_2 x_2)}{dt^2} = 0$$

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

$$\frac{d^2(m_1x_1 + m_2x_2)}{dt^2} = 0$$

- Parece segunda lei de Newton para um corpo que não está sob a ação de forças (resultante zero).

- Qual é a massa desse “corpo”? $M = m_1 + m_2$ (massa total)

- Qual é a sua posição? $X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}$ (centro de massas)

$$\frac{M}{M} \times \frac{d^2(m_1x_1 + m_2x_2)}{dt^2} = 0$$

$$M \frac{d^2(m_1x_1 + m_2x_2)/M}{dt^2} = 0$$

$$M \frac{d^2X}{dt^2} = 0$$

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

$$M \frac{d^2 X}{dt^2} = 0$$

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$M = m_1 + m_2$$

- Sem força resultante, o centro de massa apresenta movimento uniforme.
- Força não depende das coordenadas do centro de massa, somente da coordenada relativa.

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - l_0) & (1) \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0) & (2) \end{cases}$$

Passando as massas dividindo e subtraindo (1) de (2):

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_2}(x_2 - x_1 - l_0) - \frac{k}{m_1}(x_2 - x_1 - l_0)$$

$$\frac{d^2(x_2 - x_1)}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (x_2 - x_1 - l_0)$$

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

$$\frac{d^2(x_2 - x_1)}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (x_2 - x_1 - l_0)$$

$x = x_2 - x_1 - l_0$ (deslocamento em relação à posição de equilíbrio)

$$\frac{d^2(x_2 - x_1)}{dt^2} = \frac{d^2x}{dt^2}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k \underbrace{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}_{\text{massa}^{-1} \rightarrow \mu^{-1}} x$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

ou

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

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) x$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{\mu} x$$

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

- μ : massa reduzida.

Problemas de dois corpos

Molécula diatômica

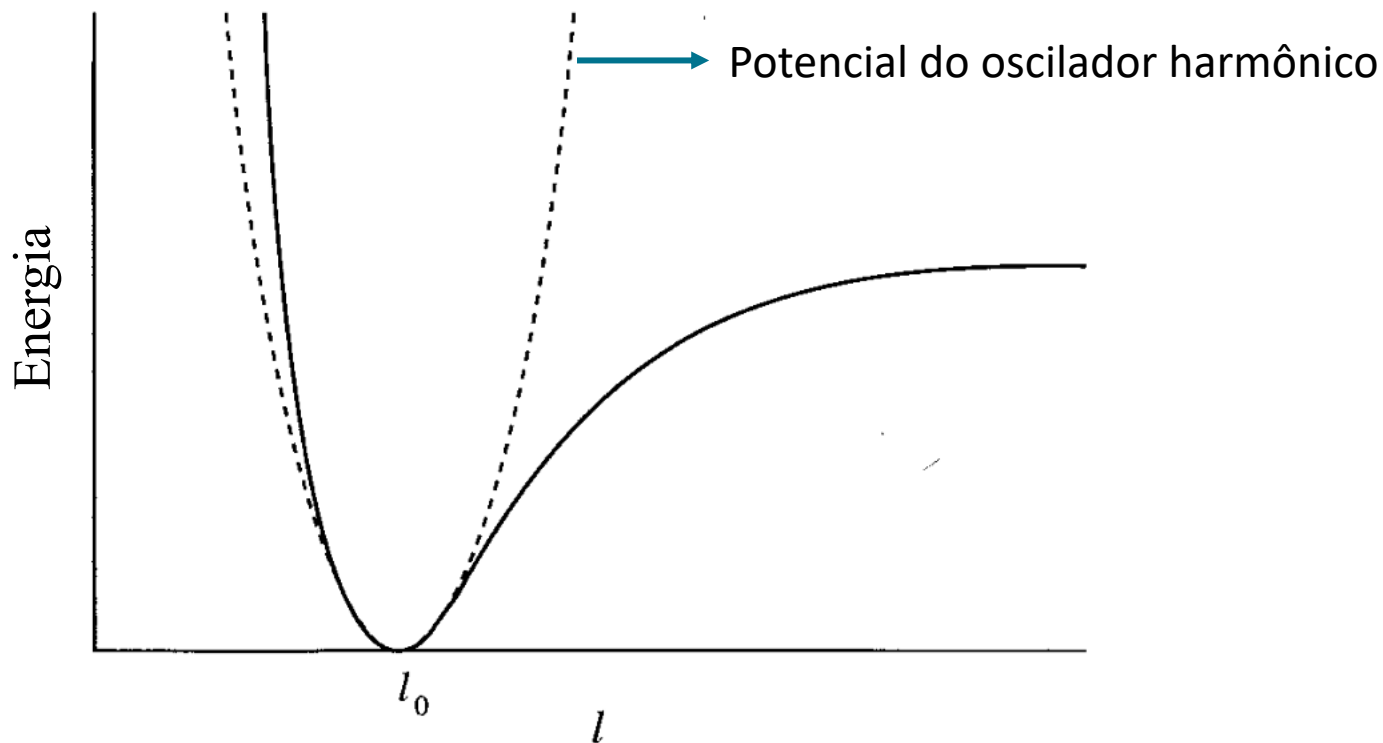
$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - l_0) \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0) \end{cases}$$

$$\begin{cases} M \frac{d^2 X}{dt^2} = 0 & X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} & M = m_1 + m_2 \\ \mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx & x = x_2 - x_1 - l_0 & \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{cases}$$

- Se o potencial só depender das coordenadas relativas, um problema de dois corpos pode ser descrito como dois problemas de um corpo.
 - Uma eq. para o centro de massas.
 - Uma equação para um corpo com massa igual a massa reduzida e num potencial igual, em termos das coordenadas relativas.

Molécula diatômica

Curva de energia potencial



Potencial harmônico é uma boa aproximação para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio.

Molécula diatômica

Curva de energia potencial

Arbitrário Zero, no mínimo

$$V(l) = V(l_0) + \left(\frac{dV}{dl}\right)_{l=l_0} (l - l_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dl^2}\right)_{l=l_0} (l - l_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dl^3}\right)_{l=l_0} (l - l_0)^3 + \dots$$

$$V(l) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dl^2}\right)_{l=l_0} (l - l_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dl^3}\right)_{l=l_0} (l - l_0)^3 + \dots$$

$$x = l - l_0$$

Termos anarmônicos: desprezíveis se $l \approx l_0$.

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{Oscilador harmônico})$$

Oscilador harmônico

Solução quântica

Equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Oscilador harmônico

Solução quântica

Energia quantizada

Número quântico vibracional

$$E_v = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

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

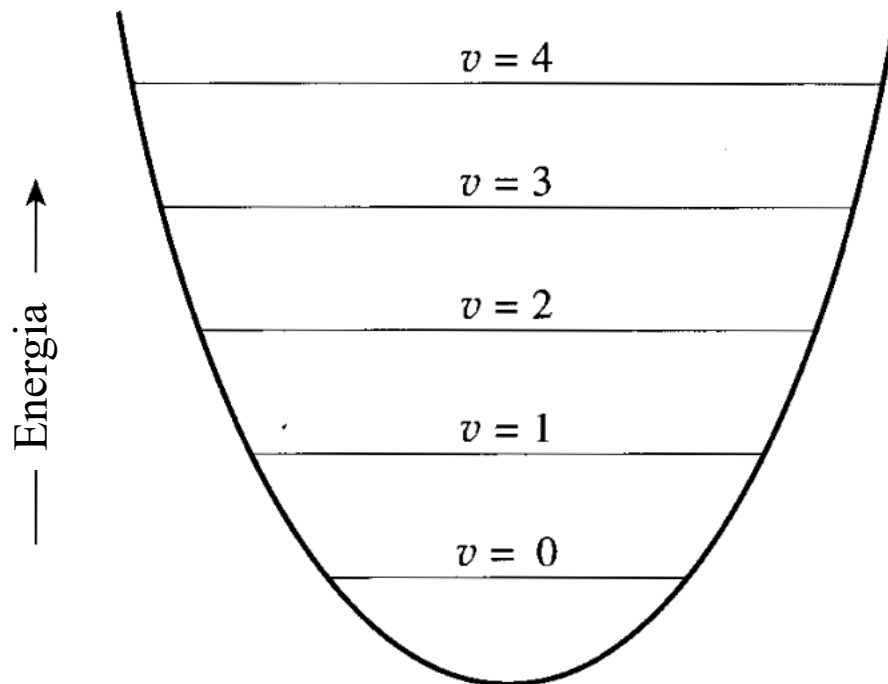
$$= \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Oscilador harmônico

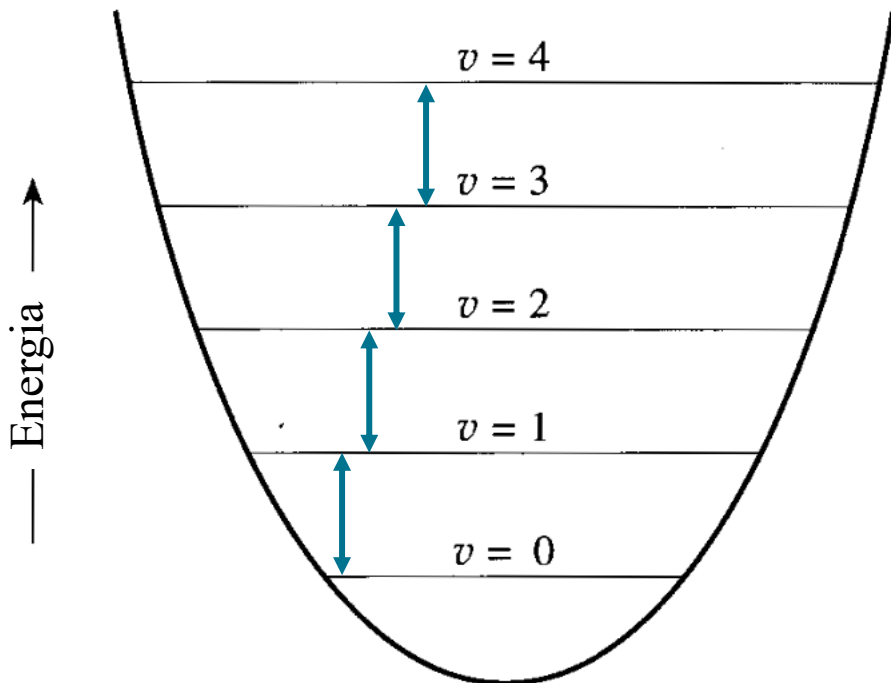
Solução quântica



$$E_v = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho



Transições entre os níveis vibracionais de uma molécula diatômica podem ocorrer pela absorção ou emissão de radiação eletromagnética (ν_{obs}) que satisfaça a condição de ressonância de Bohr:

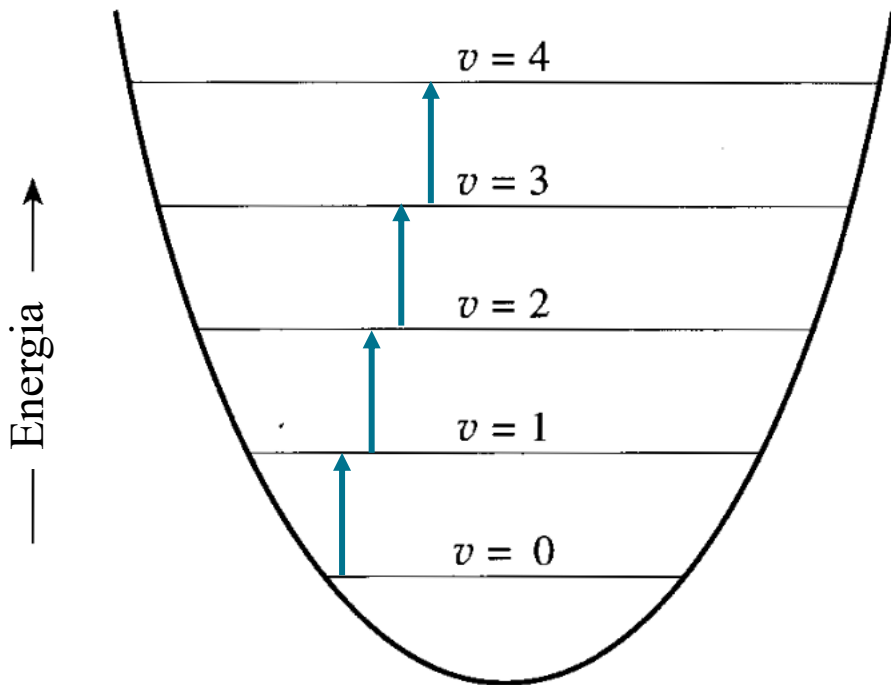
$$\Delta E = h\nu_{\text{obs}}$$

As únicas transições permitidas pela regra de seleção envolvem níveis adjacentes:

$$\Delta v = \pm 1$$

Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho



Absorção: $\Delta v = +1$

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v$$

Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho

Absorção: $\Delta v = +1$

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{v+1} - E_v \\ &= \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

$$= \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\nu_{\text{obs}} = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\nu_{\text{obs}} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Frequência observada da radiação que é absorvida é igual a frequência de vibração de oscilador clássico com mesmo k e μ .

Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho

Número de onda ($\tilde{\nu}$)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{inverso do comprimento de onda})$$

$$\lambda\nu = c \quad \nu = c\frac{1}{\lambda} \quad \nu = c\tilde{\nu} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

$$\nu_{\text{obs}} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{Unidade SI: m}^{-1})$$

Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho

Número de onda ($\tilde{\nu}$)

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{Unidade SI: m}^{-1})$$

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \frac{1}{2\pi \tilde{c}} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (\text{Para obter em cm}^{-1}, \\ \text{usar } \tilde{c} = 2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})$$

- Número de onda é a grandeza correspondente ao inverso do comprimento de onda.
- cm^{-1} é a unidade usada em espectroscopia para a grandeza número de onda.

$$1 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{1 \text{ cm}} = \frac{1}{10^{-2} \text{ m}} = 100 \text{ m}^{-1}$$

Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho

- $\Delta E = \hbar(k/\mu)^{1/2}$ é o mesmo entre dois níveis sucessivos.
- Espectro deve ser uma única linha em $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$.
- Esta transição/linha é chamada de frequência vibracional fundamental.

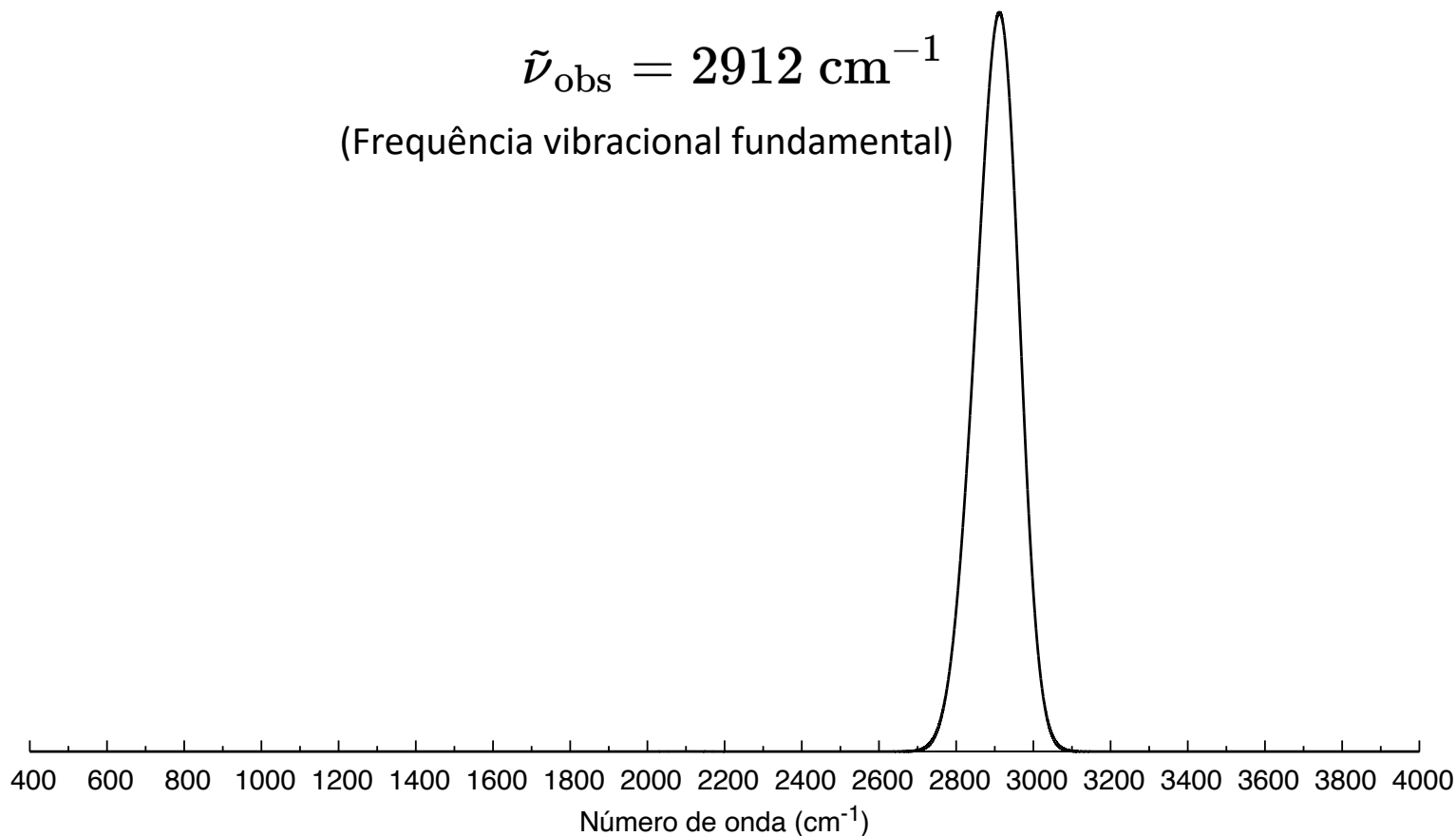
Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho

Espectro (simulado) HCl em baixa resolução

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 2912 \text{ cm}^{-1}$$

(Frequência vibracional fundamental)



Oscilador harmônico

Espectro no infravermelho

A observação do espectro vibracional permite determinar a força da ligação química (constante de força).

$$\text{HCl:} \quad \tilde{\nu}_{\text{obs}} = 2912 \text{ cm}^{-1} \quad \tilde{\nu}_{\text{obs}} = \frac{1}{2\pi\tilde{c}} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$k = (2\pi\tilde{c}\tilde{\nu}_{\text{obs}})^2 \mu$$

$$\begin{aligned} \mu(^1\text{H}^{35}\text{Cl}) &= \frac{1,0078 \text{ u} \times 34,969 \text{ u}}{1,0078 \text{ u} + 34,969 \text{ u}} \times \frac{1,6605391 \times 10^{-27} \text{ kg}}{1 \text{ u}} \\ &= 1,6266 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k &= (2\pi \times 2,9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 2912 \text{ cm}^{-1})^2 \times 1,6266 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ &= 489,4 \text{ N m}^{-1} \end{aligned}$$

Frequências vibracionais fundamentais, constantes de força e comprimentos de ligação de algumas moléculas diatômicas

Molécula	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	k (N m ⁻¹)	R (pm)
H ₂	4401	510	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

Oscilador harmônico

Funções de onda

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

- v : número quântico vibracional.
- N_v : constante de normalização.
- H_v : polinômio de Hermite.

$$N_v = \frac{1}{(2^v v!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4}$$

Exemplos dos primeiros polinômios de Hermite

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \quad H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$$

Oscilador harmônico

Funções de onda

Exemplos das primeiros funções de onda

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

$$\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

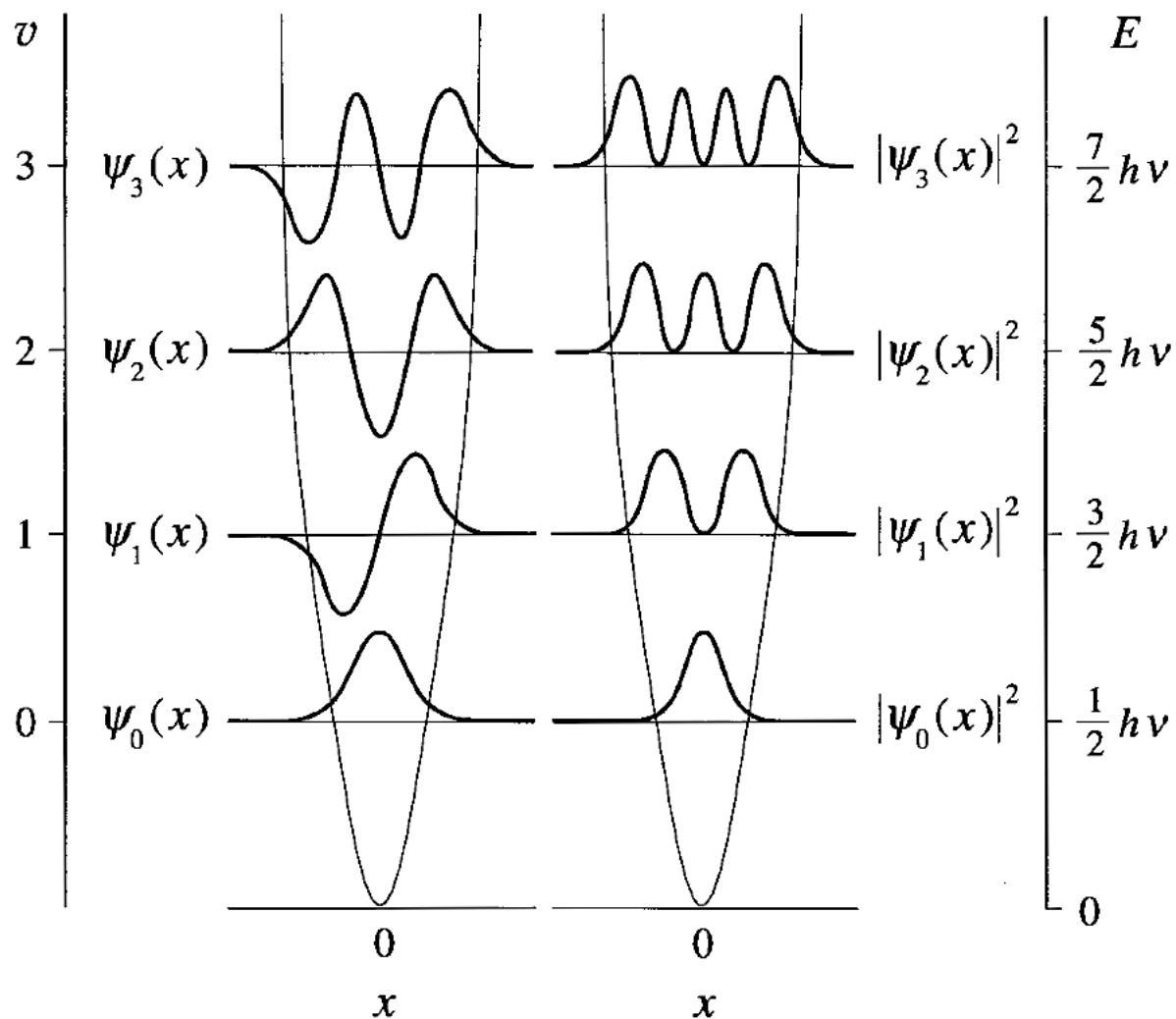
$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

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

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

Oscilador harmônico

Funções de onda



Oscilador harmônico

Paridade das funções

Função par

$$f(x) = f(-x)$$

Exemplo:

$$f(x) = x^2$$

$$f(a) = a^2$$

$$f(-a) = (-a)^2 = a^2 = f(a)$$

$$f(a) = f(-a)$$

Função ímpar

$$f(x) = -f(-x)$$

Exemplo:

$$f(x) = x$$

$$f(b) = b$$

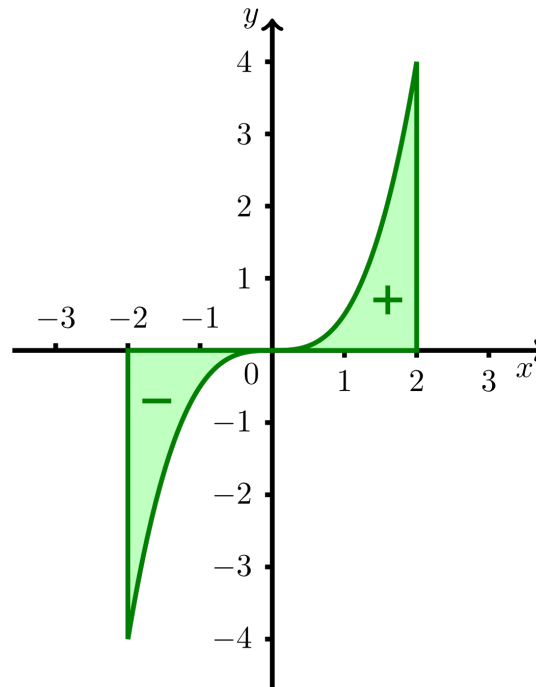
$$f(-b) = -b = -f(b)$$

$$f(b) = -f(-b)$$

Oscilador harmônico

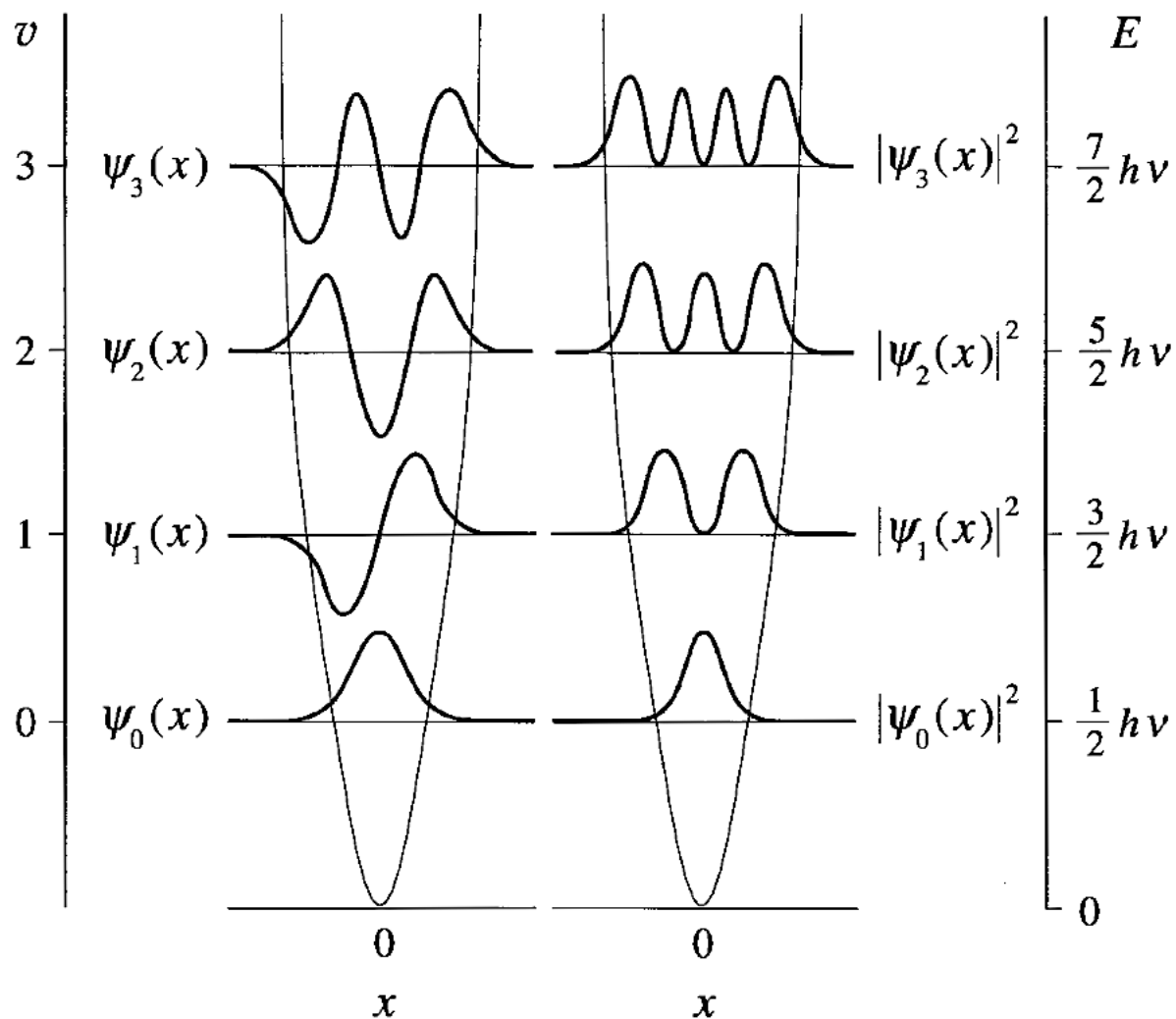
Paridade das funções

Se $f(x)$ é ímpar: $\int_{-A}^A f(x)dx = 0$



Oscilador harmônico

Funções de onda



Oscilador harmônico

Posição média

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x) x \psi_v(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi_v(x)|^2 dx$$

- x é ímpar.
- $|\psi_v(x)|^2$ é par para qualquer valor de v .
- O integrando é ímpar para qualquer valor de v .

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x) x \psi_v(x) dx = 0$$

Oscilador harmônico

Momento médio

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_v(x) dx$$

- v pode ser par ou ímpar.
- A derivada de uma função par é ímpar.
- A derivada de uma função ímpar é par.
- O integrando é ímpar para qualquer valor de v .

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_v(x) dx = 0$$