

Oscilador harmônico

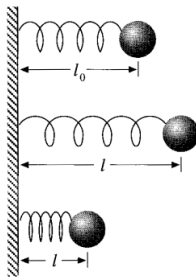


9 de fevereiro de 2023

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

$$f = -k(\ell - \ell_0) = -kx$$

$$f = -k(\ell - \ell_0) = -kx$$

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

$$f = -k(\ell - \ell_0) = -kx$$

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

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

$$f = -k(\ell - \ell_0) = -kx$$

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

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

Solução geral

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

$$f = -k(\ell - \ell_0) = -kx$$

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

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

Solução geral

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

em que

$$f = -k(\ell - \ell_0) = -kx$$

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

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

Solução geral

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

em que

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

- A equação pode ser reescrita como

- A equação pode ser reescrita como

$$x(t) = A \operatorname{sen}(\omega t + \phi)$$

- A equação pode ser reescrita como

$$x(t) = A \operatorname{sen}(\omega t + \phi)$$

Em que

- A equação pode ser reescrita como

$$x(t) = A \operatorname{sen}(\omega t + \phi)$$

Em que

$$c_1 = A \cos \phi \quad e \quad c_2 = A \operatorname{sen} \phi$$

- O problema está sujeito às condições de contorno

- O problema está sujeito às condições de contorno

$$x(0) = c_2 = A$$

- O problema está sujeito às condições de contorno

$$x(0) = c_2 = A$$

e

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 0 = c_1\omega$$

- O problema está sujeito às condições de contorno

$$x(0) = c_2 = A$$

e

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 0 = c_1\omega$$

$$c_1 = 0$$

- O problema está sujeito às condições de contorno

$$x(0) = c_2 = A$$

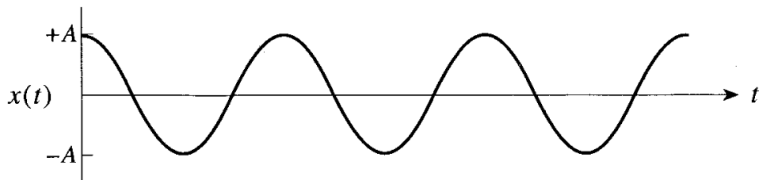
e

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 0 = c_1\omega$$

$$c_1 = 0$$

- Então

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



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

- Como

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

- Como

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$kx = -\frac{dV(x)}{dx}$$

- Como

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$kx = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$dV(x) = -kx dx$$

- Como

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$kx = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$dV(x) = -kx dx$$

$$V(x) = -\frac{kx^2}{2} + C$$

- Como

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

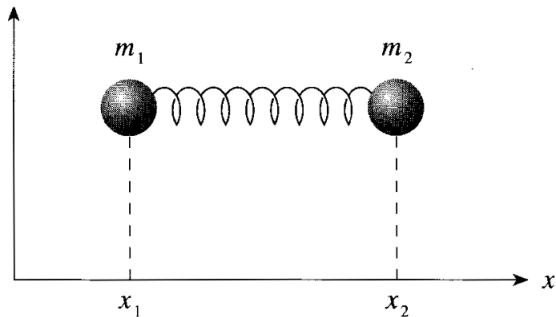
$$kx = -\frac{dV(x)}{dx}$$

$$dV(x) = -kx dx$$

$$V(x) = -\frac{kx^2}{2} + C$$

- Fazendo $C = 0$

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



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

- Com

- Com

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

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

- Com

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

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

- Esse problema de 2 corpos pode ser reduzido a um problema de um corpo apenas considerando a separação relativa entre as duas massas

- Com

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

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

- Esse problema de 2 corpos pode ser reduzido a um problema de um corpo apenas considerando a separação relativa entre as duas massas

$$x = x_2 - x_1 - l_0$$

- Assim temos

- Assim temos

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

- Assim temos

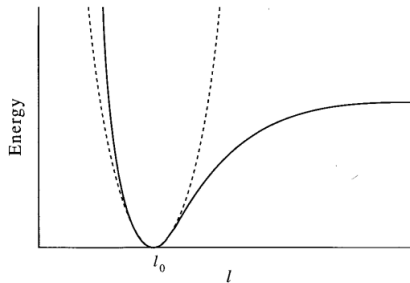
$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

em que

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

é a **massa reduzida** do sistema

- O oscilador harmônico pode ser usado como modelo para o movimento vibracional de uma molécula diatômica



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

- O potencial do oscilador harmônico é uma aproximação satisfatória para pequenos deslocamentos, que é a região mais importante para muitas moléculas em temperatura ambiente.

- O potencial do oscilador harmônico é uma aproximação satisfatória para pequenos deslocamentos, que é a região mais importante para muitas moléculas em temperatura ambiente.
- Se expandirmos o potencial em uma série de Taylor

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

- Acontece que $dV/dl = 0$ quando $l = l_0$, pois essa derivada é o mínimo na curva de energia potencial.
- Fazendo $x = l - l_0$ temos

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \dots$$

- Acontece que $dV/dl = 0$ quando $l = l_0$, pois essa derivada é o mínimo na curva de energia potencial.
- Fazendo $x = l - l_0$ temos

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \dots$$

- Para pequenos deslocamentos, x é pequeno e os termos além do quadrático são desprezíveis.
- As correções ou extensões do modelo do oscilador harmônico por termos de maior ordem são chamados de termos anarmônicos.

- A equação de Schrödinger para esse problema é dada por

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

- A equação de Schrödinger para esse problema é dada por

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

- Como $V(x) = kx^2/2$ temos

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi(x) = 0$$

- A resolução dessa equação leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- A resolução dessa equação leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- com

- A resolução dessa equação leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- com

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

- A resolução dessa equação leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- com

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

- Observem que a energia do estado fundamental ($n = 0$) é diferente de zero ($h\nu/2$), e é chamada de **energia do ponto zero**.

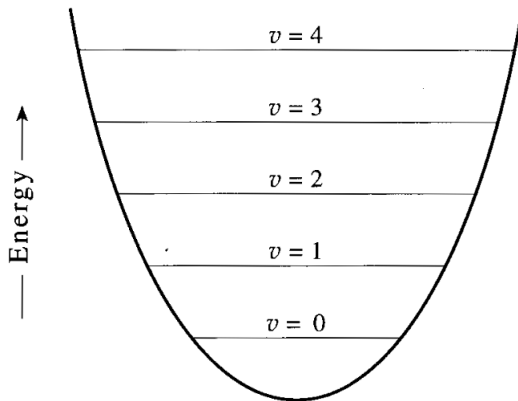
- A resolução dessa equação leva à seguinte expressão para a energia

$$E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- com

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

- Observem que a energia do estado fundamental ($n = 0$) é diferente de zero ($h\nu/2$), e é chamada de **energia do ponto zero**.
- Esse resultado é puramente quântico e está de acordo com o princípio da incerteza.



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

- Se modelarmos a energia potencial de uma molécula diatômica pela energia de um oscilador harmônico, então os níveis de energia vibracional de uma molécula diatômica são dados por

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

- O modelo do oscilador harmônico permite transições apenas entre níveis adjacentes ($\Delta n = \pm 1$). Essa condição é chamada de **regra de seleção**.

- Para ocorrer uma absorção, $\Delta n = +1$, e assim

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

- Para ocorrer uma absorção, $\Delta n = +1$, e assim

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

- Como $\Delta E = h\nu_{obs}$ frequência observada é dada por

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

- Para ocorrer uma absorção, $\Delta n = +1$, e assim

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

- Como $\Delta E = h\nu_{obs}$ frequência observada é dada por

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

ou

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

Exemplo: O espectro infravermelho do $^{75}\text{Br}^{19}\text{F}$ consiste de uma linha intensa em 380 cm^{-1} . Calcule a constante de força do $^{75}\text{Br}^{19}\text{F}$.

TABLE 5.1

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
$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	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

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

- Por essa tabela podemos ver que as transições entre níveis de energia vibracionais ocorrem em frequências na faixa do infravermelho.
- Além disso, a molécula só absorve a radiação infravermelho se houver mudança em seu momento de dipolo.
- Por exemplo, a molécula de HCl absorve radiação no infravermelho, mas a molécula de N₂ não.

- Vamos ver agora a solução da equação diferencial

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi(x) = 0$$

- Esse é um problema conhecido em matemática cuja solução é

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2}$$

em que

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

- A constante de normalização é

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

e $H_n(\alpha^{1/2}x)$ são os chamados **polinômios de Hermite**, cuja fórmula de recorrência é

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2H_0\xi(\xi)$$

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi) \quad n = 1, 2, \dots$$

- Os primeiros polinômios de Hermite são

$$H_0(\xi) = 1$$

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

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

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

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

$$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$$

- As primeiras funções de onda do oscilador harmônico são

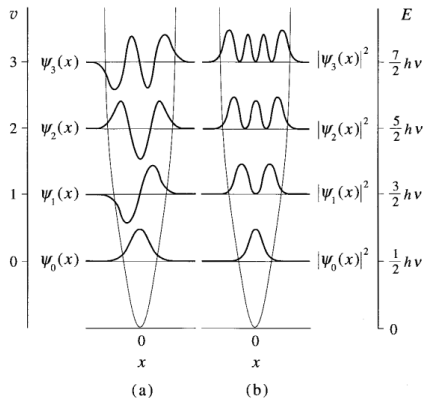
$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

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

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

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

- Os gráficos dessas primeiras funções são mostrados a seguir



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

- Os polinômios de Hermite obedecem à seguinte condição:

$$H_n \begin{cases} \text{é par se } n \text{ é par} \\ \text{é ímpar se } n \text{ é ímpar} \end{cases}$$

- Esse fato tem as seguintes consequências:

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

e

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

1. Mostre que

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

é solução da equação de Schrödinger para oscilador harmônico.

2. Mostre que

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

e

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

são ortonormais