

# O Oscilador Harmônico

## Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 O oscilador harmônico é um bom modelo para vibrações moleculares.

Sabemos que a energia potencial de uma ligação química pode ser descrita por uma curva que tende a zero quando a separação entre os dois átomos é infinita e que tende a infinito quando essa mesma distância tende a zero. A estabilidade de uma ligação química é descrita por um pequeno poço de potencial ao redor de uma posição de equilíbrio  $x_0$ . Expandindo o potencial em uma série de Taylor em  $x_0$ , temos que:

$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^3 + \dots \quad (1)$$

Sabemos que no ponto de mínimo, a primeira derivada se anula, logo  $(dV/dx)_{x=x_0}$ , e determinando que  $V(x_0) = 0$  por conveniência matemática, observamos que o potencial internuclear se torna:

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^3 + \dots \quad (2)$$

Podemos simplificar a expressão substituindo as derivadas por parâmetros:

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 + \frac{1}{6}\gamma(x - x_0)^3 + \dots \quad (3)$$

O primeiro termo do lado direito é bastante conhecido da mecânica de massas e molas: se chama **potencial harmônico** e descreve muito bem o poço de energia potencial ao redor da posição de equilíbrio (Eq. 4).

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2. \quad (4)$$

Os termos de ordem  $> 2$  são chamados **anarmônicos** e são importantes quando estamos trabalhando com moléculas vibrando em posições longe do mínimo.

#### 1.1 O oscilador harmônico clássico.

Podemos encontrar a trajetória de um oscilador harmônico clássico por meio do uso das leis de Newton. Sabemos que  $\mathbf{F} = -\nabla V$ , logo:

$$F = -\nabla V = -\frac{d}{dx} \frac{k}{2} (x - x_0)^2 = -k(x - x_0). \quad (5)$$

Aplicando Eq. 5 na segunda lei de Newton, temos que, no caso de um oscilador de massa  $m$ :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -k(x - x_0) \quad (6)$$

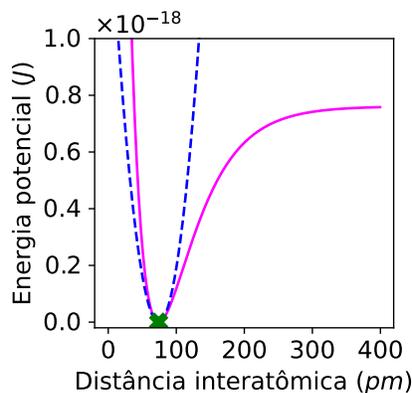


Figura 1: Potencial interatômico da molécula de  $H_2$ . Em **magenta**, temos uma curva descrevendo a dissociação da molécula quando a distância tende a infinito e, em **azul**, o potencial harmônico.

Essa é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem cuja solução é simples e tem a forma geral:

$$x(t) = c_1 \sin \omega t + c_2 \cos \omega t, \quad (7)$$

onde  $\omega$  é chamado de **frequência angular** e está relacionada a constante  $k$ , também chamada de constante de força, pela seguinte expressão:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (8)$$

Podemos simplificar a Eq. 7 supondo que a velocidade inicial é zero e a massa está deslocada uma distância  $A$  da posição de equilíbrio. Nessas condições:

$$x(0) = c_2 = A, \quad (9)$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 0 = c_1 \omega. \quad (10)$$

Assim, simplificamos a solução para:

$$x(t) = A \cos \omega t, \quad (11)$$

onde  $A$  é a amplitude da vibração. A energia potencial do oscilador harmônico é máxima nas extremidades da oscilação, i. e., quando  $x = \pm A$ . A energia cinética, por sua vez, é máxima quando a energia potencial é mínima. Note também que não há níveis quantizados; o valor máximo que a energia de um oscilador harmônico clássico pode atingir é sempre:

$$E = \frac{1}{2} k A^2, \quad (12)$$

ou seja, ao se dar energia a um oscilador, ele ganha uma amplitude de movimento maior e não há outras consequências.

Os nossos sistemas de interesse, as ligações químicas, têm uma particularidade que necessita ser levada em conta: elas contêm pelo menos dois átomos, e isso implica uma ligeira modificação nas Eqs. 6 e 8:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (13)$$

onde  $\mu$ , a massa reduzida, é definida em função das massas dos dois átomos da ligação,  $m_1$  e  $m_2$ :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (14)$$

O significado de  $k$  (e, conseqüentemente,  $\omega$ ) é relativamente simples. Quanto maior for a constante de força ( $k$ ) maior será a frequência angular ( $\omega$ ) e mais íngreme é o poço de energia potencial ao redor da posição de equilíbrio (Fig. 2). Ou seja, considerando um conjunto de ligações químicas "clássicas" de energias iguais, um  $k$  elevado implica em uma amplitude de movimento menor e uma frequência de vibração mais alta. Um  $k$  mais baixo, por sua vez, implica em uma amplitude de movimento maior e uma frequência de vibração mais baixa.

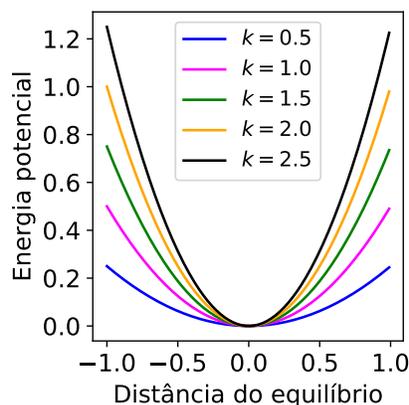


Figura 2: Uma série de ligações químicas clássicas genéricas. Note que quanto maior  $k$ , mais estreito o poço de energia potencial se torna.

## 1.2 O oscilador harmônico quântico

A energia de um sistema quântico estacionário é descrita pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (15)$$

Substituindo o potencial harmônico na Eq. 15:

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (16)$$

A resolução da equação de Schrödinger do oscilador harmônico unidimensional não é um problema trivial e não será abordado nesta aula. Quando falamos de espectroscopia, estamos interessados em como a energia do sistema varia mediante a aplicação de um estímulo externo. Conforme foi estudado no problema da partícula na caixa, o confinamento da partícula em um poço de energia potencial provoca a **quantização** dos níveis de energia. A ligação química – e por conseqüência o oscilador harmônico – é uma forma de confinar o sistema e restringir a sua energia a um conjunto de níveis. Os níveis de energia do oscilador harmônico quântico são expressos pela seguinte expressão:

$$E_v = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + v \right) \quad (17)$$

onde  $v$  é o número quântico vibracional,  $v = 0, 1, 2, \dots$ . A Eq. 17 é interessante pois mostra algumas observações interessantes. A primeira observação é a existência de um ponto de energia zero (ZPE, sigla em inglês para *zero point energy*), a menor energia que um sistema quântico pode ter:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

A existência de uma ZPE corrobora com o princípio da incerteza de Heisenberg: mesmo se fosse possível atingir temperatura absoluta zero, ainda há uma energia não-nula associada aos movimentos atômicos e o problema da medição simultânea da posição e do momentum se mantém. A segunda

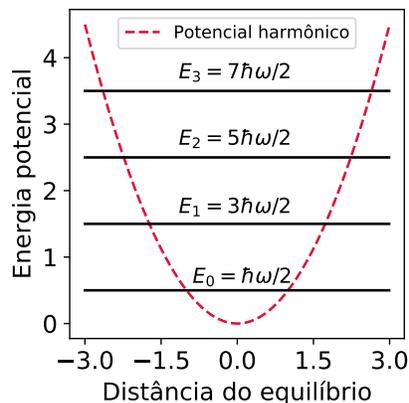


Figura 3: Níveis energéticos do oscilador harmônico quântico.

observação é que o espaçamento entre os níveis de energia do oscilador harmônico quântico são múltiplos de  $\hbar\omega$  (ou  $h\nu$ ):

$$\Delta E = \Delta v \hbar\omega = \Delta v h\nu.$$

A função de onda dos níveis de energia do oscilador harmônico quântico também carregam informação valiosa:

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2}, \quad (18)$$

onde

$$\alpha = \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}},$$

$N_v$ , a constante de normalização, é dada por:

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

e  $H_v(\alpha^{1/2}x)$  é um polinômio de Hermite, uma função especial da Física Matemática. Observe que o último termo da Eq. 18 é uma gaussiana com centro na posição de equilíbrio. A multiplicação da gaussiana pelos polinômios de Hermite mudam a **paridade** da função de onda, conforme pode ser visto na Fig. 4. As propriedades da função de onda do oscilador harmônico têm consequências importantes para as transições entre os níveis vibracionais de uma molécula, como veremos a seguir.

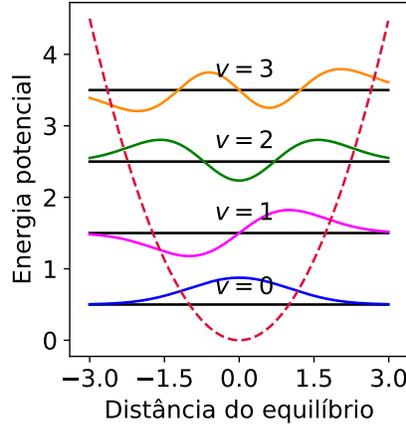


Figura 4: Níveis energéticos do oscilador harmônico quântico e suas respectivas funções de onda. Note que se  $v$  for ímpar, a função de onda será ímpar; se  $v$  for par, a função de onda será par.

## 2 Transições vibracionais dependem do momento de dipolo de transição.

Nem todas as transições são permitidas de acordo com a mecânica quântica. Quando estamos lidando com a irradiação de matéria, trabalhamos nos domínios da equação de Schrödinger dependente do tempo e da teoria da perturbação. Deriva da dependência temporal do problema que transições espectroscópicas válidas possuem momento de dipolo de transição,  $\mu_{ij}$ , não-nulo:

$$\mu_{ij} = \langle i | \boldsymbol{\mu} | j \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( \sum_k q_k \mathbf{r}_k \right) \psi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (19)$$

onde  $i$  e  $j$  são os números quânticos da transição  $i \rightarrow j$ ,  $q_k$  corresponde a carga elétrica de uma partícula  $k$ . Simplificando o sistema para uma única partícula e representando esse problema de uma forma unidimensional:

$$\mu_{ij} = \langle i | \mu_x | j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) (q \cdot x) \psi_j(x) dx. \quad (20)$$

Uma vibração molecular implica em um pequeno deslocamento da posição dos átomos na ligação,  $\delta x$ . Por conta disso, podemos expandir o momento de dipolo na posição de equilíbrio,  $x_{eq}$ :

$$\mu(x_{eq} + x) = \mu_0 + x \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=x_{eq}} + \dots, \quad (21)$$

onde  $\mu_0$  é o momento de dipolo estático na posição de equilíbrio. Os termos de grau  $> 2$  são muito pequenos e podem ser desprezados. A Eq. 20, então, se torna:

$$\begin{aligned} \mu_{ij} = \mu_0 N_i N_j \int_{-\infty}^{\infty} H_i(\alpha^{1/2}x) H_j(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx + \\ N_i N_j \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=x_{eq}} \int_{-\infty}^{\infty} H_i(\alpha^{1/2}x) \cdot x \cdot H_j(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2} dx \quad (22) \end{aligned}$$

O primeiro termo da Eq. 22 é igual a zero para todas as transições, pois os polinômios de Hermite do integrando são ortogonais entre si, sendo somente não-nula quando não há transição, i. e.,  $i = j$ . O segundo termo da Eq. 22 contém duas informações importantes: Primeiramente, a vibração deve provocar uma variação no dipolo da molécula. Se  $(d\mu/dx)_{x=x_{eq}} = 0$ , a vibração será **inativa** no infravermelho. Segundo, a avaliação da integral é simplificada pela seguinte propriedade dos polinômios de Hermite:

$$xH_v(x) = vH_{v-1} + \frac{1}{2}H_{v+1}(x) \quad (23)$$

Substituindo Eq. 23 em Eq. 22:

$$\mu_{ij} = \frac{N_i N_j}{\alpha^{1/2}} \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=x_{eq}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} H_i(\alpha^{1/2}x) \left( jH_{j-1}(\alpha^{1/2}x) + \frac{1}{2}H_{j+1}(\alpha^{1/2}x) \right) dx \quad (24)$$

Devido à ortogonalidade dos polinômios de Hermite, essa integral somente será não-nula em duas condições: se  $j = i - 1$  ou se  $j = i + 1$ . Assim, podemos definir as seguintes **regras de seleção**:

1. A vibração deve provocar uma variação no dipolo da molécula.
2. Somente transições onde  $\Delta v = \pm 1$  são permitidas.

### 3 Modos normais descrevem vibrações em moléculas

Os movimentos vibracionais de cada átomo em uma molécula, a princípio, parecem caóticos. Na realidade, as bandas (ou linhas) que aparecem em um espectro são características de *modos normais*. Considere uma molécula contendo  $N$  átomos. Uma representação completa dessa molécula no espaço requereria  $3N$  coordenadas, i. e., uma coordenada cartesiana para cada coordenada atômica. Por conta disso, dizemos que uma molécula de  $N$  átomos tem  $3N$  graus de liberdade.

Três desses graus de liberdade correspondem a translação da molécula inteira, que pode ser descrita pela translação de seu centro de massa. Além disso, alguns graus de liberdade podem ser imediatamente associado a rotação da molécula: uma molécula linear tem dois graus de liberdade rotacionais – dois eixos perpendiculares a ligação que confere a linearidade a molécula – e uma molécula não linear possui três graus de liberdade rotacional – três eixos de rotação perpendiculares possíveis se encontrando no centro de massa. Assim, em total, uma molécula tem  $3N - 5$  graus de liberdade vibracionais, se não for linear, ou  $3N - 6$  caso seja. Cada um desses graus de liberdade vibracionais corresponde a um modo normal de vibração dentro da *aproximação harmônica*. Na falta de perturbações externas, a energia da molécula é uma função exclusivamente desses modos normais. Sabemos que vibrações moleculares podem ser descritas como pequenos deslocamentos nas imediações da configuração de equilíbrio. Por conta disso, podemos expandir o potencial em uma série de Taylor:

$$V(q_1, \dots, q_n) = V(q_{01}, \dots, q_{0n}) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \eta_i + \frac{1}{2} \sum_j \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \eta_i \eta_j + \dots \quad (25)$$

onde  $q_i$  são as coordenadas do átomo  $i$ . Nas condições de equilíbrio, o termo de primeiro grau é

zero e os demais desprezáveis. Somos deixados, então, com:

$$V(q_1, \dots, q_n) = V(q_{01}, \dots, q_{0n}) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \eta_i \eta_j = V(q_{01}, \dots, q_{0n}) + \frac{1}{2} \sum_j \sum_i V_{ij} \eta_i \eta_j \quad (26)$$

Ao mudarmos a representação do sistema para modos normais, os termos cruzados entre  $i$  e  $j$  desaparecem e a equação fica mais limpa:

$$V(Q_1, \dots, Q_n) = V(Q_{01}, \dots, Q_{0n}) + \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial^2 Q_i} \right)_0 \eta_i^2 = V(Q_1, \dots, Q_n) = V(Q_{01}, \dots, Q_{0n}) + \frac{1}{2} \sum_i V_i \eta_i^2 \quad (27)$$

Como os termos cruzados desaparecem com o uso de modos normais, o Hamiltoniano molecular é representado pela soma de  $3N - 6$  (ou  $3N - 5$ , no caso de moléculas lineares) termos:

$$\hat{H} = \sum_j^{N_{vib}} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu_j} \frac{d^2}{dQ_j^2} + \frac{1}{2} V_j Q_j^2 \right). \quad (28)$$

A função de onda total é o produto de funções de onda individuais para cada modo normal:

$$\psi(Q_1, \dots, Q_{N_{vib}}) = \psi_1(Q_1) \cdot \dots \cdot \psi_{N_{vib}}(Q_{N_{vib}}) \quad (29)$$

e a função de onda de cada modo é:

$$\psi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i) e^{-\alpha_i Q_i^2/2}, \quad (30)$$

onde  $N_{v_i}$  é a constante de normalização,  $H_{v_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i)$  é o polinômio de Hermite associado e  $\alpha = (k\mu/\hbar^2)^{1/2}$ . A energia da molécula é igual a:

$$E_{vib} = \sum_j^{N_{vib}} \hbar\omega_j \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \quad (31)$$

## 4 A realidade é anarmônica.

Infelizmente, a aproximação harmônica é, como o próprio nome sugere, falha. Apesar de funcionar muito bem para aplicações rotineiras, quando um determinado sistema é estudado em condições que perturbam as moléculas para configurações distante do equilíbrio, descrever cada vibração como um oscilador harmônico é falho. Por exemplo, à medida que a distância internuclear aumenta, a energia da ligação não cresce quadraticamente, mas tende progressivamente a dissociação da ligação (Fig. 1). Dizemos que a ligação química é anarmônica porque seu comportamento se desvia do modelo harmônico, i. e., a força de restauração do equilíbrio não é proporcional ao deslocamento como determina o potencial harmônico ( $V = kx^2/2$ ).

A separação entre os níveis de energia do oscilador anarmônico que representa uma ligação química pode ser descrito por uma série de potências:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega\gamma_2 + \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \hbar\omega\gamma_3 + \dots \quad (32)$$

onde  $\gamma_2$  e  $\gamma_3$  são as duas primeiras constantes de anarmonicidade, quantidades usualmente obtidas a partir de experimentos. Como podemos ver em Fig. 5, os níveis energéticos da vibração não são igualmente espaçados e a separação entre eles diminui a medida que  $v \rightarrow \infty$ .

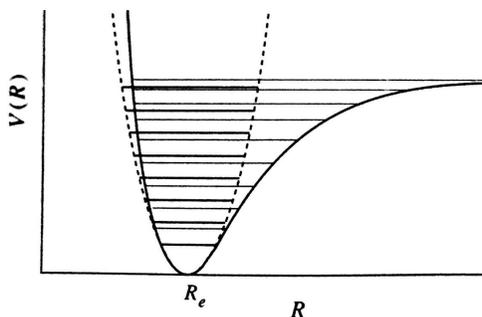


Figura 5: Sobreposição de níveis de energia de um oscilador harmônico (tracejado) e de um oscilador anarmônico. Figura retirada de *McQuarrie, Simon. Physical Chemistry: A Molecular Approach, University Science Books (1997), Capítulo 13.*

De acordo com as regras de seleção do oscilador harmônico quântico, somente transições em que  $\Delta v \pm 1$  são possíveis, mas experimentos mostram que não é bem assim. Uma das consequências mais visíveis do caráter não-harmônico das ligações químicas é a presença de sobretons (ou *overtones*) no espectro. *Overtones* são sinais de intensidade fraca cuja frequência é aproximadamente um múltiplo inteiro da frequência da transição  $0 \rightarrow 1$  (fundamental). A regra de seleção para o oscilador anarmônico é mais ampla:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (33)$$

A Eq. 33 explica a existência de *overtones*. Como a separação entre os níveis energéticos do oscilador anarmônico não é constante, os *overtones* estão em frequências ligeiramente menores em relação aos múltiplos da frequência fundamental.

## 5 Leituras Recomendadas

- [1] Donald A. McQuarrie e John D. Simon, *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books, 1997. Capítulo 5.8-5.9
- [2] Peter Atkins e Ronald Friedman (2011), *Molecular Quantum Mechanics*, 5th edition, Oxford University Press.. Capítulo 2.14-2.16