Química Teórica e Estrutural: Aula 4c

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

October 29, 2012

Oscilador harmónico: Exemplos práticos

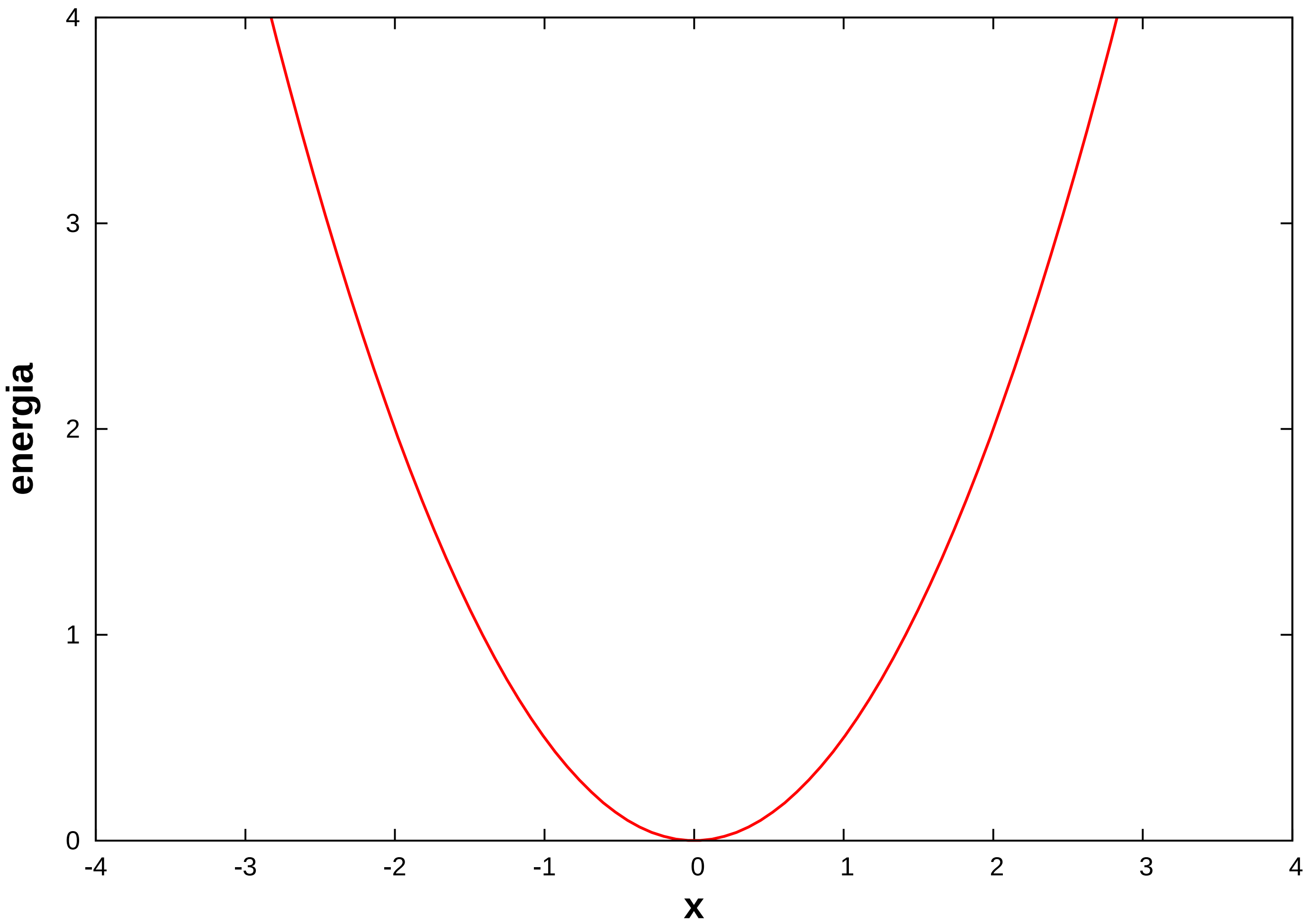
Postulados da Mecânica Quântica

- Para sistemas protótipo, é possível obter as soluções da mecânica quântica naturalmente:
  - Partícula na caixa de potencial nas suas variantes; (movimento transaccional e estados ligados)
  - Oscilador harmónico; (movimento vibracional)
  - Rotor rígido. (movimento rotacional)
- Tirando estes casos, átomo de hidrogénio e alguns sistemas monoelectrónicos, não há soluções exactas.
- As bases da mecânica quântica é baseada em **7 postulados**, sendo obtidos por indução, *não há demonstrações rigorosas.*
- A aferição da falha ou demonstração dos postulados baseia-se apenas na concordância dos resultados obtidos com os experimentais (Bosão de Higgins).

Como resolver problemas em Mecânica Quântica

1. Escrever o Hamiltoniano clássico: $H = T + V$
2. Escolher o sistema de coordenadas mais apropriado para o problema: cartesianas? polares?
3. Usando o 2º postulado converter H no operador Hamiltoniano $\hat{H}$.
4. Escrever a equação diferencial e escolher as soluções genéricas desta.
5. Usando o conceito da normalização da função de onda e condições fronteira escrever a função de onda e os valores próprios de $\hat{H}$

Oscilador harmónico



- Movimento vibracional de moléculas;
- Estados ligados. Energia de ponto-zero.

Hamiltoniano clássico e operador Hamiltoniano

- Energia cinética:

$$T = \frac{p_x^2}{2\mu} \qquad \mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$$

- Energia potencial, Lei de Hook ($F = -kx$ e F $= -dV/dx$):

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

- Operador Hamiltoniano ($p_x = -i\hbar$d/dx):

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2\end{aligned}$$

- Coordenadas cartesianas... OK! (1D!)

Equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

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

Dois métodos podem ser aplicados para resolver esta equação:

- Factorização do Hamiltoniano, introduzindo o conceito de operador criação-aniquilação.
- Expressar as soluções em termos de polinómios na coordenada x.

As soluções da equação diferencial são:

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha x)\exp(-\alpha^2 x^2/2) \qquad v = 0, 1, 2, \ldots$$

com $\alpha = (\mu k/\hbar^2)^{1/4}$, N_v a constante de normalização e H_v o polinómio de Hermite para v.

Constante de normalização

1. Determine a constante de normalização para $\psi_{v=0}$.
2. Mostre que $\psi_{v=0}$ é função própria do operador Hamiltoniano para o oscilador harmónico.
3. Repita o exercício para $v = 1$.
4. Sabendo que $H_4(\alpha x) = 16(\alpha x)^4 - 48(\alpha x)^2 + 12$ determine os nodos da função de onda do oscilador harmónico.

Dados:

$$\int_{-\infty}^{-\infty} \exp(-az^2)\mathrm{d}z = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{-\infty} z \exp(-az^2)\mathrm{d}z = \frac{\pi^{1/2}}{2\alpha^{3/2}}$$

$$H_1(z) = 2z$$

Energia

A energia para um oscilador Harmónico vem dada por

$$E = (v + \frac{1}{2})h\omega \qquad v = 0, 1, \ldots$$

e $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. Note que $\omega = \nu/2\pi$.

1. Escreva uma expressão genérica para a diferença energética entre o estado $n + 1$ e n para um oscilador harmónico.
2. Considere a molécula de HI. Sabendo que $m \sim m(H)$ e $k = 318\,\mathrm{N\,m^{-1}}$, Determine o espaçamento entre níveis vibracionais sucessivos, e preveja qual o comprimento de onda necessário para excitar esses níveis.
3. A frequência de vibração do CO na passagem de $v = 0$ para $v = 1$ é de $2143.3\,\mathrm{cm^{-1}}$. Calcule a constante de força para a ligação CO.

Funções de onda e estados energéticos