

Modo Normal e Combinado de Vibração da Água

Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio

Departamento de Física da Universidade Federal de Roraima - UFRR

Boa Vista, 08 de novembro de 2019

Conteúdo

1	O significado de modo normal	1
2	Os modos normais da vibração da água	4
3	Os modos combinados da vibração da água	6

1 O significado de modo normal

Vamos tratar de encontrar um sinônimo de *normal*, algo que corresponda com exatidão ao que se quer dizer na primeira parte do título deste artigo. Normal, em *modo normal da vibração da água*, não significa um modo de vibração que ocorre perpendicular à outro modo de vibração. Na geometria, sim, normal é uma reta perpendicular a uma superfície ou curva. Mas aqui, o conceito é diferente.

A definição precisa de modo normal da vibração de uma molécula é dada no livro (E. Bright Wilson and Cross, 2012):

It is of considerable importance to examine the nature of the solutions obtained. . . It is evident. . . that each atom is oscillating about its equilibrium position with a simple harmonic motion of amplitude A_k , frequency ν_k , and phase ϵ_k . Furthermore, corresponding to a given solution of the secular equation, the frequency

and phase of the motion of each coordinate is the same, but the amplitudes may be, and usually are, different for each coordinate. On account of the equality of phase and frequency, each atom reaches its position maximum displacement at the same time, and each atom passes through its equilibrium position at the same time. A mode of vibration having all these characteristics is called a *normal mode of vibration*, and its frequency is known as a *normal*, or *fundamental*, frequency of the molecule.

Segue a tradução feita pelo *Google Tradutor*:

É de importância considerável examinar a natureza das soluções obtidas... É evidente... que cada átomo está oscilando em torno de sua posição de equilíbrio com um movimento harmônico simples de amplitude A_k , frequência ν_k e fase ϵ_k . Além disso, correspondendo a uma dada solução da equação secular, a frequência e a fase do movimento de cada coordenada são as mesmas, mas as amplitudes podem ser, e geralmente são, diferentes para cada coordenada. De acordo com a igualdade da fase e frequência, cada átomo atinge sua posição de deslocamento máximo ao mesmo tempo, e cada átomo passa por sua posição de equilíbrio ao mesmo tempo. Um modo de vibração com todas essas características é chamado de *modo normal de vibração*, e sua frequência é conhecida como uma *frequência normal* ou *fundamental* da molécula.

O texto relaciona **normal** a certo movimento **organizado** dos átomos de uma molécula: **cada átomo atinge sua posição de deslocamento máximo ao mesmo tempo, e cada átomo passa por sua posição de equilíbrio ao mesmo tempo.**

Esse endendimento converte **modo normal** da vibração molecular em **modo organizado** da vibração molecular.

A organização é possível porque **a frequência e a fase do movimento de cada átomo são as mesmas, apesar das amplitudes serem diferentes** para cada átomo da molécula, quer dizer, para os átomos $k = 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned}\nu_1 &= \nu_2 = \nu_3 \equiv \nu, \\ \epsilon_1 &= \epsilon_2 = \epsilon_3 \equiv \epsilon, \\ A_1 &\neq A_2 \neq A_3.\end{aligned}\tag{1}$$

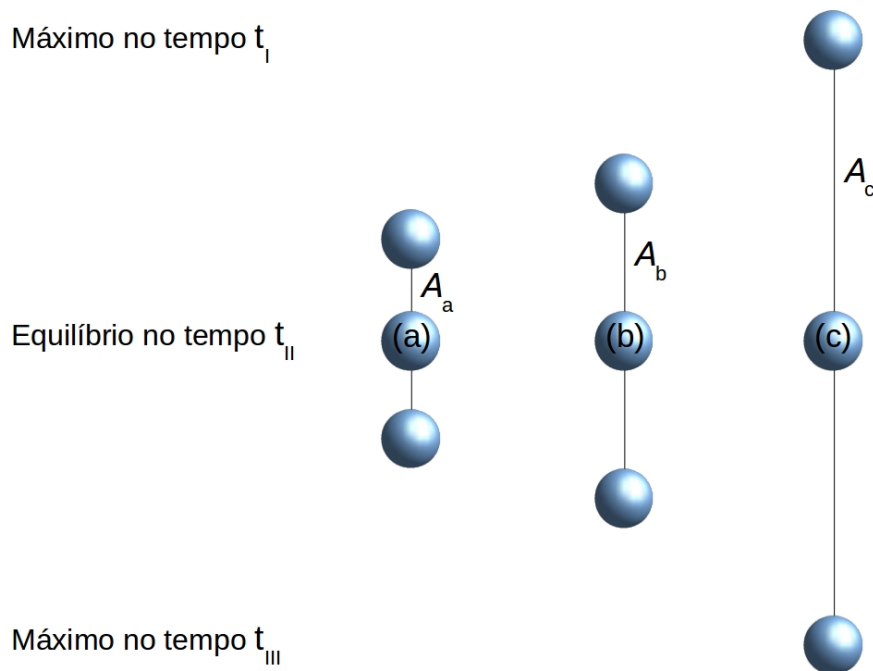


Figura 1: Uma molécula diatômica na representação da massa reduzida. Nas situações (a), (b) e (c), a frequência da vibração permanece constante, porém as amplitudes são diferentes.

A Figura 1 foi construída para melhor esclarecer a **igualdade da fase e frequência**. Uma molécula diatômica, na representação da massa reduzida, vibra em certo modo normal ν , mas com amplitudes diferentes: A_a , A_b , e A_c . Nota-se que, no tempo t_I , atinge-se a amplitude máxima, no tempo t_{II} , passa-se pela posição de equilíbrio e, no tempo t_{III} , atinge-se novamente a amplitude máxima. Pela construção da figura, a amplitude $A_c = 3A_a$, e a amplitude $A_b = 2A_a$. Como o período para se realizar uma oscilação completa é o mesmo, pois $T = 1/\nu$, e a frequência é fixa, percebe-se que as velocidades das oscilações são diferentes. Utilizando as proporções da figura, pode-se estimar as velocidades média das oscilações:

$$\begin{aligned}
v_a &= \frac{4A_a}{T}, \\
v_b &= \frac{4A_b}{T} = 2v_a, \\
v_c &= \frac{4A_c}{T} = 3v_a.
\end{aligned} \tag{2}$$

Visto que o tempo para se completar um ciclo é o mesmo, e a distância percorrida não é a mesma, a situação de maior amplitude é a situação de maior velocidade, ou em outras palavras, a situação de maior amplitude é a situação de maior energia. Isto posto, conclui-se também que a situação de maior energia é a situação de maior amplitude.

A energia vibracional, do ponto de vista da mecânica quântica, foi discutida no artigo *Energia Vibracional e Rotacional de Molécula Diatômica*, que pode ser baixado no site que divulgo assuntos de Física: <https://sites.google.com/view/cassiofisica/página-inicial>. No modelo harmônico, a energia vibracional é:

$$G_\nu = (\nu + 0,5) \bar{\nu}, \tag{3}$$

onde $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico vibracional, e $\bar{\nu}$ é o número de onda, ou a frequência do modo normal em cm^{-1} .

Certa molécula diatômica no estado fundamental terá energia vibracional $G_0 = 0,5 \bar{\nu}$. A mesma molécula no primeiro estado excitado terá energia $G_1 = 1,5 \bar{\nu}$. E no segundo estado excitado terá energia $G_2 = 2,5 \bar{\nu}$. E assim por diante. Todas estão no modo normal $\bar{\nu}$, vibrando com a mesma frequência $\bar{\nu}$, mas suas energias vibracionais serão bem diferentes, e suas amplitudes também: a molécula diatômica com maior energia é a molécula que oscilará com maior amplitude.

2 Os modos normais da vibração da água

Uma molécula tridimensional formada por N átomos possui M modos normais de vibração, sendo:

$$M = 3N - 6. \tag{4}$$

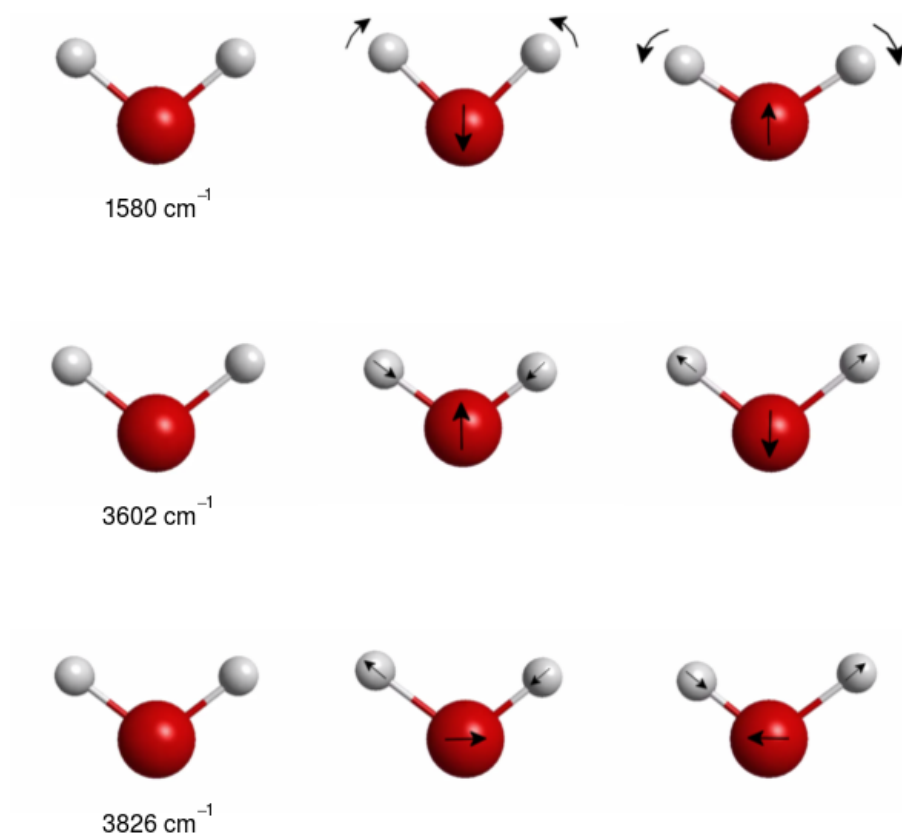


Figura 2: Os três modos normais da vibração da água.

Segundo (4), a molécula da água ($N = 3$) possui 3 modos normais de vibração. As frequências dos modos normais da vibração da água foram determinadas por meio de cálculo *ab initio*, utilizando o software GAMESS:

$$\begin{aligned}
 \bar{\nu}_1 &= 1580 \text{ cm}^{-1}, \\
 \bar{\nu}_2 &= 3602 \text{ cm}^{-1}, \\
 \bar{\nu}_3 &= 3826 \text{ cm}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

A Figura 2 apresenta os modos normais da vibração da água. Replicando a equação (3), a energia de cada modo normal é:

$$\begin{aligned}
G_{\nu_1} &= (\nu_1 + 0,5) \bar{\nu}_1, \\
G_{\nu_2} &= (\nu_2 + 0,5) \bar{\nu}_2, \\
G_{\nu_3} &= (\nu_3 + 0,5) \bar{\nu}_3,
\end{aligned} \tag{6}$$

sendo os primeiros valores dessas energias listados na Tabela 1.

Tabela 1: ENERGIA DOS MODOS NORMAIS DA VIBRAÇÃO DA ÁGUA (PRIMEIROS VALORES)

Frequência (cm ⁻¹)	Número quântico	Energia (cm ⁻¹)	Modo de vibração
$\bar{\nu}_1 = 1580$	$\nu_1 = 0$	$G_0 = 790$	Normal
	$\nu_1 = 1$	$G_1 = 2370$	Normal
	$\nu_1 = 2$	$G_2 = 3950$	Normal
	$\nu_1 = 3$	$G_3 = 5530$	Normal
- - - - -			
$\bar{\nu}_2 = 3602$	$\nu_2 = 0$	$G_0 = 1801$	Normal
	$\nu_2 = 1$	$G_1 = 5403$	Normal
	$\nu_2 = 2$	$G_2 = 9005$	Normal
	$\nu_2 = 3$	$G_3 = 12607$	Normal
- - - - -			
$\bar{\nu}_3 = 3826$	$\nu_3 = 0$	$G_0 = 1913$	Normal
	$\nu_3 = 1$	$G_1 = 5739$	Normal
	$\nu_3 = 2$	$G_2 = 9565$	Normal
	$\nu_3 = 3$	$G_3 = 13391$	Normal

3 Os modos combinados da vibração da água

Além da vibração normal, a molécula da água pode se encontrar em uma vibração combinada, oscilando em uma superposição de modos normais de vibração. Na vibração combinada, a energia da vibração da água será igual à soma das energias das vibrações normais da água:

$$W_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} = (\nu_1 + 0,5) \bar{\nu}_1 + (\nu_2 + 0,5) \bar{\nu}_2 + (\nu_3 + 0,5) \bar{\nu}_3, \quad (7)$$

onde as frequências normais da vibração da água estão em (5).

Combinando os números quânticos (ν_1, ν_2, ν_3) , pode-se ordenar as energias vibracionais da água. Por exemplo, a menor energia ocorre para $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = (0, 0, 0)$, e tem o valor: $W_{(0,0,0)} = 4504 \text{ cm}^{-1}$. A Tabela 2 apresenta mais valores da energia vibracional da água.

Tabela 2: ENERGIA DA VIBRAÇÃO DA ÁGUA
(PRIMEIROS VALORES)

Números quânticos	Energia (cm^{-1})	Modo de vibração
(0, 0, 0)	$W_{(0,0,0)} = 4504$	Combinado
(1, 0, 0)	$W_{(1,0,0)} = 6084$	Combinado
(2, 0, 0)	$W_{(2,0,0)} = 7664$	Combinado
(0, 1, 0)	$W_{(0,1,0)} = 8106$	Combinado
(0, 0, 1)	$W_{(0,0,1)} = 8330$	Combinado
(3, 0, 0)	$W_{(3,0,0)} = 9244$	Combinado
(1, 1, 0)	$W_{(1,1,0)} = 9686$	Combinado
(1, 0, 1)	$W_{(1,0,1)} = 9910$	Combinado
(2, 1, 0)	$W_{(2,1,0)} = 11266$	Combinado
(2, 0, 1)	$W_{(2,0,1)} = 11490$	Combinado
(0, 2, 0)	$W_{(0,2,0)} = 11708$	Combinado
(0, 1, 1)	$W_{(0,1,1)} = 11932$	Combinado
(0, 0, 2)	$W_{(0,0,2)} = 12156$	Combinado
(3, 1, 0)	$W_{(3,1,0)} = 12846$	Combinado
(3, 0, 1)	$W_{(3,0,1)} = 13070$	Combinado
(1, 2, 0)	$W_{(1,2,0)} = 13288$	Combinado
(1, 1, 1)	$W_{(1,1,1)} = 13512$	Combinado

Referências

E. Bright Wilson, J. D. and Cross, P. C. (2012). *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Publications, ISBN 978-0486137155, 1st edition.