

ESTUDO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO POR COORDENADAS GENERALIZADAS.

Bruno Marques dos Santos, João Carlos Silos Moraes. – Ciência dos Materiais - Física – Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira.

Cristais e Cerâmicas ferroelétricas têm sido estudados desde a primeira metade do século 20, pois, apresentam propriedades com potencial para aplicações tecnológicas. Os primeiros estudos foram centrados em mono cristais de *Tartarato tetra-hidratado de sódio e potássio* ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), também conhecido como sal de Rochelle, e de cerâmicas de *Titanato de bário* (BaTiO_3). Esta última apresenta uma estrutura perovskita, cuja família pode ser representada genericamente por ABO_3 , onde A é um metal monovalente, divalente ou trivalente e B é um elemento pentavalente, tetravalente ou trivalente.

Com a evolução das pesquisas em ferroelétricos, outros materiais foram desenvolvidos como a solução sólida $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$), ou simplesmente PZT, que também apresenta estrutura perovskita. O PZT foi um dos materiais mais estudados ao longo dos 50 anos devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas, associada à uma alta temperatura de curie (T_c).

Nosso interesse é estudar os modos normais de vibração das estruturas cristalinas presentes nas fases existentes da cerâmica PZT usando coordenadas generalizadas. Para tanto, iniciamos nosso trabalho encontrando as vibrações normais de moléculas mais simples. Desta forma, apresentaremos aqui os resultados obtidos com as moléculas CO_2 (triatômica linear) e H_2O (triatômica não-linear).

Os modos normais de vibração das moléculas formam uma base, tal que, qualquer vibração que a molécula venha a ter pode ser escrita como combinação linear de seus modos. O número de modos é o mesmo de graus de liberdade da molécula. Cada átomo possui três graus de liberdade (movimento nas direções x, y ou z). Uma molécula com N átomos tem 3N graus de liberdade. Como nos interessa apenas os movimentos vibracionais, podemos eliminar três graus de liberdade da molécula devido sua translação, e, no caso de moléculas lineares, eliminar mais dois graus de liberdade relacionados à rotação. Se a molécula é não-linear, três graus de liberdade estão relacionados à rotação. Portanto, para a molécula linear temos 3N-5 graus de liberdade e, para moléculas não-lineares 3N-6.

O modelo utilizado para o estudo das vibrações é o de massas pontuais, correspondentes aos núcleos atômicos, ligados por molas de massas desprezíveis, estas correspondentes às ligações químicas.

Conhecendo a estrutura da molécula, ou seja, a organização espacial de seus átomos, é estabelecido um sistema de coordenadas, onde cada coordenada representa uma função posição dependente implicitamente do tempo, como mostra a figura 1 para a molécula de água (H_2O). Feito isso, escrevemos a energia cinética da molécula segundo a mecânica clássica.

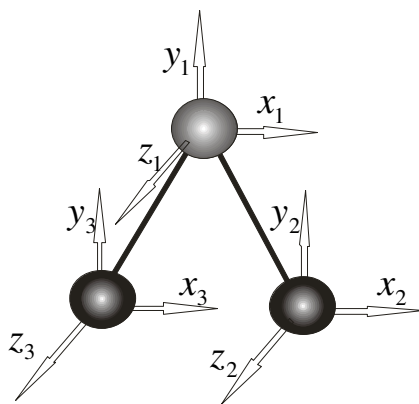


Figura 1: Molécula de H_2O com um sistema de coordenadas cartesianas.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (1)$$

sendo n o número de átomos da molécula e m_i suas respectivas massas. Então, define-se coordenadas generalizadas tais que possamos escrever a energia cinética da forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} \dot{q}_i^2 \quad (2)$$

Assim, as coordenadas generalizadas serão;

$$\begin{cases} q_1 = x_1 \sqrt{m_1} \\ q_2 = y_1 \sqrt{m_1} \cdots q_{3n} = z_n \sqrt{m_n} \\ q_3 = z_1 \sqrt{m_1} \end{cases} \quad (3)$$

O próximo passo a ser feito é definir a energia potencial. Como estamos nos baseando na mecânica clássica, a energia potencial vibracional depende apenas da posição relativa entre os átomos constituintes da molécula. Se escrevermos essa energia como uma série de Taylor em torno do seu ponto de equilíbrio (r_0) temos:

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3n}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (4)$$

Devemos lembrar que os deslocamentos são muito pequenos, do contrário teríamos a dissociação da molécula. Assim, o primeiro termo se trata da energia potencial na posição de equilíbrio a qual tomamos como sendo zero, o segundo termo é a força restauradora que é nula neste ponto. Os termos de ordem maior que dois contribuem muito pouco com a energia potencial, restando apenas o terceiro termo:

$$V = \frac{1}{2} b_{ij} q_i q_j \quad (5)$$

$$\text{sendo} \quad b_{ij} = \sum_{i,j=1}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (6)$$

A molécula pode apresentar dois tipos de vibração. Uma chamada *stretching*, que é a relacionada ao deslocamento dos átomos ao longo do eixo de ligação, e o *bend*, vibração angular. Como os dois movimentos são independentes podemos tratá-los separadamente, facilitando desta forma o equacionamento.

Uma vez definidas a energia cinética e a potencial, podemos aplicar a equação de Lagrange, ou seja

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (7)$$

A solução desta equação diferencial é do tipo

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda}t + \phi) \quad (8)$$

sendo A_i a amplitude da oscilação e $\sqrt{\lambda}$ é a frequência angular. Substituindo a equação 8 no sistema de equações (equação 7), temos a chamada equação secular. A solução da equação secular leva aos valores das frequências dos modos vibracionais desejados. Como calculamos separadamente os modos *stretching* e *bend*, cada um terá uma equação secular.

Para a molécula de água temos 3 graus de liberdade, dois relacionados ao *stretching* e um com o *bend*. As frequências obtidas são:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{m_H}} \text{ (stretching assimétrico)} \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{\mu}} \text{ (stretching simétrico)} \\ \nu_3 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_b}{m_H}} \text{ (bend)} \end{aligned} \quad (9)$$

sendo $\mu = \frac{m_H m_O}{m_O + 2m_H}$ a massa reduzida do molécula H_2O , m_H a massa do hidrogênio, m_O a massa do oxigênio e k a constante de força que caracteriza a força de ligação entre os átomos.

Para a molécula de CO_2 temos 4 graus de liberdade onde dois são degenerados (iguais), a molécula pode apresentar bend tanto no plano x,y como no plano x,z. Considerando a molécula disposta como a figura 2. As frequências obtidas foram;

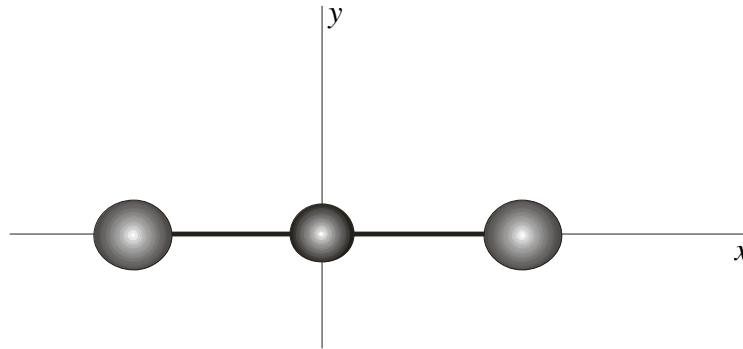


Figura 2: Molécula de CO_2 .

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{m_O}} \text{ (stretching simétrico)} \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{\mu}} \text{ (stretching assimétrico)} \\ \nu_3 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2k_b}{\mu}} \text{ (bend)} \end{aligned} \quad (10)$$

sendo $\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + 2m_O}$ a massa reduzida do molécula CO₂, m_C a massa do carbono, m_O a massa do oxigênio e k a constante de força que caracteriza a força de ligação entre os átomos.

Pela tabela periódica podemos tomar os valores das massas do hidrogênio e do oxigênio, e, com as frequências obtidas pelo espectro de infravermelho podemos determinar as constantes de força.

Este é um método simples de se encontrar os modos vibracionais de moléculas diatômicas, triatômicas lineares e não lineares. Para moléculas mais complexas os cálculos de tornam muitos extensos. Para contornar o problema podemos estabelecer vínculos entre as coordenadas e acrescentar métodos auxiliares como a teoria de grupo e elementos de simetria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NAKAMOTO, KAZUO. **Infrared and raman spectra of inorganics and coordinations compounds:** Part A: theory and applications in inorganic chemistry. 5th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997. 387 p. ISBN 0-471-16394-5

PELAIO, L. H. Z. **Transições de fases estruturais em cerâmicas de PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) estudadas por espectroscopia no infravermelho.** 2003. 69 f. Dissertação (mestrado em ciências dos materiais) – Departamento de Física e Química, UNESP, Ilha Solteira, 2003.

SALA, OSWALDO. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho.** 1 ed. São Paulo: UNESP, 1996. 224 p. ISBN 85-7139-111-4