

# Modos rotacionales y vibracionales en moléculas

José Soto García

12 de enero de 2019

# La molécula como un sólido rígido

- ▶ Suponemos la molécula como un sólido rígido.
- ▶ La vibración ocurre en una escala temporal mucho menor que las rotaciones.
- ▶ En una rotación los átomos vibran tantas veces que podemos considerar que están quietos en su posición de equilibrio.
- ▶ Consideramos la distancia interatómica como la distancia media  $\langle R \rangle$ .

# La molécula como un sólido rígido

## Un poco de mecánica clásica

Para un sólido poliatómico se define el tensor de inercia  $\tilde{I}$  como:

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha,2}^2 + x_{\alpha,3}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,1} x_{\alpha,2} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,1} x_{\alpha,3} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,2} x_{\alpha,1} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha,1}^2 + x_{\alpha,3}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,2} x_{\alpha,3} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,3} x_{\alpha,1} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,3} x_{\alpha,2} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha,1}^2 + x_{\alpha,2}^2) \end{pmatrix}$$

La energía cinética rotacional del sistema se obtiene como

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} I_{ij} \omega_i \omega_j$$

# La molécula como un sólido rígido

Un poco de mecánica clásica

Si diagonalizamos el tensor de inercia

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

$$T_{rot} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2)$$

Para formar el hamiltoniano del sistema necesitamos la energía en función del momento angular  $\mathbf{P}$  con  $P_i = I_i \omega_i$

$$T_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}$$

## La molécula como un sólido rígido

## Pasamos a la cuántica

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{p}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{p}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{p}_c^2}{2I_c}$$

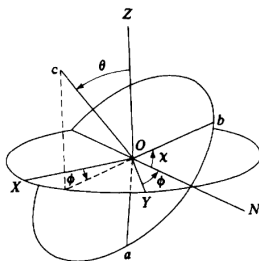


Figura: Ángulos de Euler.

$$\hat{P}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{P}_N = -i\hbar \frac{\partial}{\partial N}, \quad \hat{P}_\chi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}$$

# La molécula como un sólido rígido

Pasamos a la cuántica

Con un poco de trigonometría

$$\hat{P}_a = i\hbar \left[ \cos\chi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\chi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\chi} - \sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} \right]$$

$$\hat{P}_b = i\hbar \left[ -\sin\chi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\phi} + \sin\chi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\chi \frac{\partial}{\partial\theta} \right]$$

$$\hat{P}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\chi}$$

O también:

$$\hat{P}_X = i\hbar \left[ \cos\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\phi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\chi} + \sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} \right]$$

$$\hat{P}_Y = i\hbar \left[ \sin\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \sin\phi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} \right]$$

$$\hat{P}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

# La molécula como un sólido rígido

¿Cómo obtenemos las autofunciones y autoenergías del hamiltoniano?

- ▶ Sustituyendo  $\hat{P}_a$ ,  $\hat{P}_b$  y  $\hat{P}_c$  en  $\hat{H}_{rot}$  y resolviendo la ecuación de autovalores ✗
- ▶ Usando relaciones de conmutación ✓

$$[H_{rot}, \hat{P}^2] = 0$$

$$[H_{rot}, \hat{P}_J] = 0$$

$$[H_{rot}, \hat{P}_c] = i\hbar \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) (\hat{P}_a \hat{P}_b + \hat{P}_b \hat{P}_a)$$

Lo que nos da

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

$$\hat{P}^2\psi = J(J+1)\hbar\psi, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

$$\hat{P}_Z\psi = M\hbar\psi, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (3)$$

# Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El rotor esférico  $I_a = I_b = I_c = I$

La ecuación de Schrödinger es:

$$\frac{\hat{p}^2}{2I}\psi = E\psi$$

Resolviendo la ecuación obtenemos que:

$$\frac{1}{2I}J(J+1)\hbar^2\psi = E\psi$$

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

En este caso, tenemos además que

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] = 0 \quad (5)$$

con

$$\hat{P}_c\psi = K\hbar\psi, \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

Luego la energía está  $(2J+1)^2$  veces degenerada.



# Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El rotor simétrico:  $I_a = I_b \neq I_c$  (caso achatado) o  $I_a \neq I_b = I_c$  (caso alargado)

La ecuación de Schrödinger es

$$\frac{\hat{P}^2 - \hat{P}_c^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \psi = E\psi$$

En este caso también tenemos que:

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] = 0 \quad (6)$$

Luego llamando:

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_b} \geq C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (7)$$

Llegamos a que:

$$E/h = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad (\text{achatado}) \quad (8)$$

$$E/h = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (\text{alargado}) \quad (9)$$

Y la energía está  $4j + 2$  veces degenerada

# Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El rotor asimétrico:  $I_a \neq I_b \neq I_c$

En este caso

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] \neq 0 \quad (10)$$

Y el hamiltoniano no es separable. Podemos resolver la ecuación del hamiltoniano usando las autofunciones del rotor simétrico

$$\psi_i = \sum_{K'=-J}^J c_{i,JMK'} \phi_{JMK'} \quad (11)$$

con

$$H_{K'K''} \equiv \int \phi_{JMK'}^* \hat{H} \phi_{JMK''} d\tau \quad (12)$$

Y sus autofunciones son de la forma

$$\psi_i = \sum_{K'=-J}^J c_{i,JMK'} \phi_{JMK'} \quad (13)$$

# Estructura del espectro rotacional

- ▶ Región de microondas
- ▶ Sólo moléculas con momento dipolar eléctrico permanente
- ▶ Acoplamiento frecuencia magnética irradiada con frecuencia del dipolo
- ▶ Reglas de selección:  $\langle \psi_{JMK} | \hat{D} | \psi_{J'K'M'} \rangle$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

- ▶ Intensidad absorción  $\propto$  probabilidad ocupación de los niveles

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{-BhJ(J+1)/kT}$$

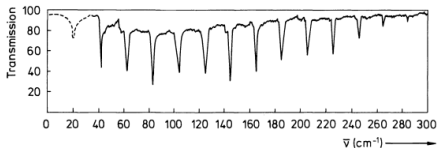
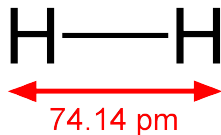


Figura: Espectro rotacional para el HCl en estado gaseoso.

# Algunos ejemplos

$H_2$



$$I = \frac{1}{2} m R^2$$

$$R = 74 \text{ pm} = 375,014 \text{ MeV}^{-1}$$

$$m = 938,272 \text{ MeV}/c^2$$

► Nos queda que

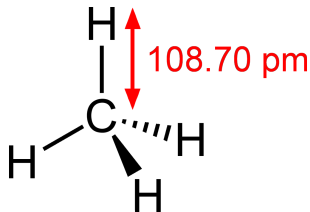
$$I = 65,977 \text{ eV}^{-1} c^{-2}$$

► luego

$$E_{rot} = 7,58 \cdot 10^{-3} J(J+1) \text{ eV}$$

# Algunos ejemplos

$CH_4$



- Las posiciones de los átomos de metano ( $CH_4$ ) respecto a su centro de masas son:

$$\vec{r}_C = 0 \vec{x} + 0 \vec{y} + 0 \vec{z} \text{ MeV}^{-1}$$

$$\vec{r}_{H1} = 0 \vec{x} + 0 \vec{y} + 550,87 \vec{z} \text{ MeV}^{-1}$$

$$\vec{r}_{H2} = 0 \vec{x} - 477,1 \vec{y} + -275,4 \vec{z} \text{ MeV}^{-1}$$

$$\vec{r}_{H3} = 413,2 \vec{x} + 238,5 \vec{y} + -272,4 \vec{z} \text{ MeV}^{-1}$$

$$\vec{r}_{H4} = -413,2 \vec{x} - 238,5 \vec{y} + -272,4 \vec{z} \text{ MeV}^{-1}$$

- Las masas de los átomos son

$$M_C = 11\,187,97 \text{ MeV}$$

$$M_H = 938,272 \text{ MeV}$$

## Algunos ejemplos

A partir de estos datos construimos el tensor de inercia

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} 818,6 & 0 & 0 \\ 0 & 818,6 & 0 \\ 0 & 0 & 640,7 \end{pmatrix} \text{ eV}^{-1}$$

Esta molécula se comporta trompo simétrico alargado

Su energía rotacional es

$$E_{rot} = [6,1 \cdot 10^{-3} J(J+1) - 1,6 \cdot 10^{-3} K^2] \text{ eV}$$

# Aproximación de los estados vibracionales

## Un poco de mecánica clásica

- Suponemos  $N$  masas puntuales (los núcleos) cada uno de los cuales vibra en torno a una posición de equilibrio.
- La energía cinética clásica de vibración en torno a la posición de equilibrio es:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[ \left( \frac{dx_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dz_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (14)$$

en coordenadas ponderadas

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (15)$$

- La energía potencial en torno al equilibrio es:

$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right)_e q_i q_k \quad (16)$$

- ▶ En forma matricial

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} \quad (17)$$

$$U = U_e + \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \tilde{U} \mathbf{q} \quad (18)$$

- ▶ Diagonalizamos  $\tilde{U}$ .

$$\tilde{L}^t \tilde{U} \tilde{L} = \tilde{\Lambda} \quad (19)$$

- ▶ Definimos las coordenadas normales  $Q_i$  como:

$$\mathbf{Q} = \tilde{L}^t \mathbf{q} \Rightarrow \mathbf{q} = \tilde{L} \mathbf{Q} \quad (20)$$

- ▶ Nos queda

$$U - U_e = \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \tilde{U} \mathbf{q} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^t (\tilde{L}^t \tilde{U} \tilde{L}) \mathbf{Q} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^t \tilde{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (21)$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}} \tilde{L}^t \tilde{L} \dot{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^t \dot{\mathbf{Q}} \quad (22)$$



- El hamiltoniano queda:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \hat{Q}_k^2 + U_e \quad (23)$$

Con  $\lambda_k$  los autovalores de  $\tilde{\Lambda}$

- $\lambda_{N-5} = \dots = \lambda_N = 0$  corresponden a los grados de libertad traslacionales y rotacionales.
- Teniendo en cuenta que  $p_x = m\dot{x}$  nos queda

$$\hat{Q}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad (24)$$

- Luego tomando  $U_e = 0$  el hamiltoniano final es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k \hat{Q}_k^2 \quad (25)$$

- El hamiltoniano es separable:  $\hat{H} = \sum_{k=1}^{2N-6} \hat{H}_k$  con

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \quad (26)$$

que tiene la estructura del oscilador armónico, cuyas soluciones ya conocemos:

$$\psi_k(Q_k) \frac{1}{(2^{\nu_k} \nu_k!)^{1/2}} \left( \frac{\alpha_k}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha_k Q_k^2/2} H_{\nu_k}(\alpha_k^{1/2} Q_k) \quad (27)$$

$$E_k = \left( \nu_k + \frac{1}{2} \right) h \nu_k, \quad \nu_k = 0, 1, 2, \dots \quad (28)$$

$$\alpha_k = \frac{2\pi \nu_k}{\hbar} = \frac{\lambda_k^{1/2}}{\hbar} \quad \nu_k = \lambda_k^{1/2} \quad (29)$$

# Obtención de los autoestados y autovalores en general

- ▶ En general, para una molécula poliatómica el hamiltoniano estará constituido por:
  - ▶ La energía cinética del movimiento de los núcleos
  - ▶ La energía cinética de los electrones
  - ▶ La interacción electrostática entre núcleos, entre electrones, y entre núcleos y electrones

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (30)$$

- ▶ Aproximación de Born-Oppenheimer. Separamos el movimiento electrónico del movimiento de los núcleos

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (31)$$

# Obtención de los autoestados y autovalores en general

- Una vez obtenida la energía electrónica  $E_{el}$  podemos escribir el hamiltoniano nuclear

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} + V_{NN} + E_{el} \quad (32)$$

- Para una molécula diatómica, llamando  $U(q_{\alpha}) \equiv E_{el} + V_{NN}$ , escribiendo la ecuación en coordenadas del centro de masas y excluyendo la energía translacional nos queda:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \psi_N = E \psi_N \quad (33)$$

- Tenemos un problema de fuerzas centrales

$$\psi_N = F(R) Y_J^M(\theta_N, \phi_N) \quad (34)$$

# Obtención de los autoestados y autovalores en general

- ▶ El potencial  $U(R)$  se encuentra resolviendo la ecuación electrónica molecular de Schrodinger
- ▶ Buscamos una aproximación que represente razonablemente bien este potencial para la mayoría de las moléculas
- ▶ Esperamos que el núcleo vibre alrededor de un mínimo de potencial de energía

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2} U''(R_e)(R - R_e)^2 \quad (35)$$