

Modos rotacionales y vibracionales en moléculas

José Soto García

15 de enero de 2019

La molécula como un sólido rígido

- ▶ Suponemos que la distancia interatómica se mantiene fija.
- ▶ La vibración ocurre en una escala temporal mucho menor que las rotaciones.
- ▶ 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

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 ✓

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

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

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

Lo que nos da

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

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

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

Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

Clasificación de los rotores rígidos

Por convenio: $I_a \leq I_b \leq I_c$

- ▶ Trompo esférico $I_a = I_b = I_c = I$
- ▶ Trompo simétrico
 - ▶ Achatado $I_a = I_b \neq I_c$
 - ▶ Alargado $I_a \neq I_b = I_c$
- ▶ Trompo asimétrico $I_a \neq I_b \neq I_c$

Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El trompo 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:

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

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

En este caso, tenemos además que

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] = 0$$

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 trompo 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:

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] = 0$$

Luego llamando:

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

Llegamos a que:

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

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

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

Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

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

En este caso

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] \neq 0$$

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

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

Luego no tenemos mas que resolver la ecuación de autovalores:

$$\det(H_{KK'} - E_i \delta_{KK'}) = 0$$

con

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

Estructura del espectro rotacional

- ▶ Región de microondas
- ▶ A mayor tamaño menor distancia entre los niveles energéticos
- ▶ Sólo moléculas con momento dipolar eléctrico permanente
- ▶ Acoplamiento frecuencia electromagnética irradiada con frecuencia del dipolo
- ▶ Reglas de selección: $\langle \psi_{JMK} | \hat{D} | \psi_{J'M'K'} \rangle$

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

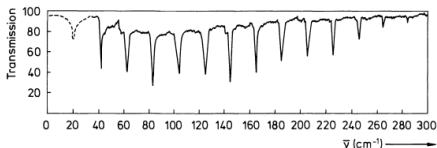
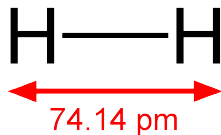


Figura: Espectro rotacional para el HCl en estado gaseoso.

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

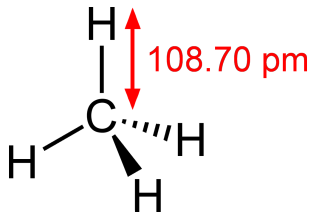
$$I = 65,977 \text{ eV}^{-1} c^{-2}$$

► 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

CH_4

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:

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

en coordenadas ponderadas

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

- La energía potencial en torno al equilibrio es:

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

- ▶ En forma matricial

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}}$$

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

- ▶ Diagonalizamos \tilde{U} .

$$\tilde{L}^t \tilde{U} \tilde{L} = \tilde{\Lambda}$$

- ▶ Definimos las coordenadas normales Q_i como:

$$\mathbf{Q} = \tilde{L}^t \mathbf{q} \Rightarrow \mathbf{q} = \tilde{L} \mathbf{Q}$$

- ▶ Nos queda

$$U - U_e = \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \tilde{U} \mathbf{q} = \boxed{\frac{1}{2} \mathbf{Q}^t \tilde{\Lambda} \mathbf{Q}}$$

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} = \boxed{\frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^t \dot{\mathbf{Q}}}$$

- Tomando $U_e = 0$ el hamiltoniano queda:

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

Con λ_k los autovalores de \tilde{A}

- $\lambda_{N-5} = \dots = \lambda_N = 0$ corresponden a los grados de libertad traslacionales y rotacionales.
- Teniendo en cuenta que $p_x = m\dot{x}$ podemos escribir los operadores \hat{Q}_k como

$$\hat{Q}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_k}$$

- El hamiltoniano es final es separable: $\hat{H} = \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{H}_k$ con

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Obtención de los autoestados y autovalores en general

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

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

- 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:

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

- Tenemos un problema de fuerzas centrales

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

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

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

- ▶ Con algunos cambios de variables ($G(R) = RF(R)$, $q = R - R_e$) y desarrollando el laplaciano:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} G''(q) + \left[\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(q + R_e)^2} + U(R_e) + \frac{1}{2} k_e q^2 - E \right] G(q) = 0$$

Obtención de los autoestados y autovalores en general

- ▶ Otra aproximación

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(q+R_e)^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \left[1 - 2\frac{q}{R_e} + 3\frac{q^2}{R_e^2} - \dots \right] \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

- ▶ Llamando

$$W \equiv E - U(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

- ▶ Llegamos al oscilador armónico

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} G''(q) \left[\frac{1}{2} k_e q^2 - W \right] G(q) = 0$$

Y la energía final es

$$E = U(R_e) + \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + J(J+1)hB_e$$

Correcciones a la energía

- ▶ En una primera aproximación hemos llegado a que la energía se puede separar como:

$$E_N = E_{vib} + E_{rot}$$

$$\psi = \psi_{vib}\psi_{rot}$$

- ▶ Podemos corregir esta energía añadiendo perturbativamente algunos términos despreciados en las aproximaciones anteriores

$$\hat{H}' = -\frac{2J(J+1)hB_e}{R_e}q + \frac{3J(J+1)hB_e}{R_e^2}q^2 +$$

$$\frac{1}{6}U'''(R_e)q^3 + \frac{1}{24}U^{iv}(R_e)q^4$$

- ▶ Aplicando perturbaciones, usando como función de onda en aproximación de orden 0:

$$\psi_{vJM}^{(0)} = \frac{G_v(q)}{R} Y_J^M(\theta_N, \phi_N)$$

Tenemos que la energía en aproximación de segundo orden es:

$$E = U(R_e) + \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e + h \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \right] J(J+1) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - hD_e J^2(J+1)^2 + hY_{00}$$

- ▶ $\nu_e x_e$ es la constante de anarmonicidad. Disminuye el espaciado entre los niveles vibracionales a medida que aumenta v .
- ▶ α_e es la constante de acoplamiento de vibración-rotación. Si definimos la constante rotacional media B_v

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

vemos que disminuye a medida que aumenta el nivel vibracional v

- ▶ D_e es la constante de distorsión centrífuga. Apenas tiene efecto sobre el espectro rotacional.

- ▶ También podemos usar otro tipo de potenciales que se adapten mejor a los datos experimentales. Por ejemplo el potencial de Morse:

$$U = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

Donde D_e , α y R_e se obtienen experimentalmente

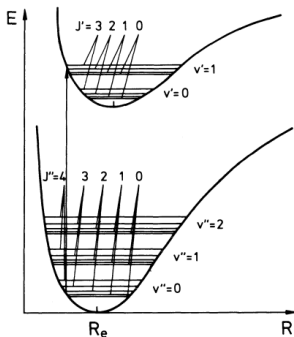


Figura: Niveles vibracionales-rotacionales en el estado electrónico fundamental y en un estado electrónico excitado.

En conclusión

- ▶ Es posible separar los modos rotacionales y vibracionales en moléculas diatómicas
- ▶ Se puede ser más precisos en la descripción añadiendo términos perturbativos que incluyen la anarmonicidad y el acoplamiento vibración-rotación
- ▶ Usar otros potenciales que casen mejor con los datos experimentales
- ▶ Para moléculas poliatómicas el tratamiento es más complejo y los acoplamientos vibración-rotación cobran mayor importancia

Bibliografía



Enrique Buendía Ávila. «Física Atómica y Molecular». Apuntes de la asignatura.



Hermann Haken y Hans Christoph Wolf. *Molecular physics and elements of quantum chemistry: introduction to experiments and theory*. Springer Science & Business Media, 2013.



Ira N Levine, Antonio Fuster Ortigosa y Alberto Requena Rodríguez. *Espectroscopía molecular*. AC, 1980.



Jerry B Marion. *Classical dynamics of particles and systems*. Academic Press, 2013.



Edgar Bright Wilson, John Courtney Decius y Paul C Cross. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Corporation, 1980.