

Fundamentos de espectroscopia: Espectroscopia vibracional

Jesús Hernández Trujillo

Contenido

❖ Contenido

- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

1. Molécula diatómica.

- Segunda ley de Newton.
- Oscilador armónico cuántico.
- Espectroscopia vibracional.

2. Modos normales.

- Ecuaciones de movimiento.
- Aproximación armónica.
- Coordenadas normales.
- Grados de libertad.
- Espectroscopia vibracional.

Adicionalmente:

Lectura complementaria: formas cuadráticas y series de Taylor.

Molécula diatómica

El oscilador armónico es un modelo para estudiar las oscilaciones internas en una molécula.

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

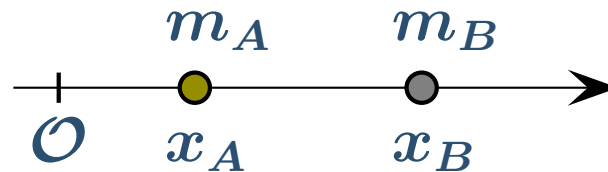
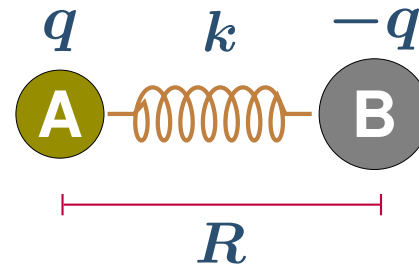
❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía



Segunda ley de Newton:

$$F_A(x_A, x_B) = m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2}$$

$$F_B(x_A, x_B) = m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2}$$

Sistema de ecuaciones diferenciales acopladas.

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

Mediante el cambio de variables

$$x_{\text{cm}} = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{M}, \quad \text{donde } M = m_A + m_B$$

$$x = x_B - x_A - R_0$$

se desacopla el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$M \frac{d^2 x_{\text{cm}}}{dt^2} = 0$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$$

Algunas características:

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

1. x_{CM} es la posición del centro de masa.

2. La velocidad del centro de masa,

$$v_{cm} = \frac{dx_{cm}}{dt}, \quad \text{es constante en el tiempo.}$$

3. x es la deformación del enlace respecto a la longitud de equilibrio, R_0 .

4. La energía cinética del sistema es

$$E_c = \frac{1}{2} \mu v^2$$

donde $\mu = \frac{m_A m_B}{M}, \quad v = \frac{dx}{dt}$

 *masa reducida del sistema*

Modelo de enlace: oscilador armónico

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía



$$x = (x_B - x_A) - x_0$$

$$F_A = m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} = kx$$

$$F_B = m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2} = -kx$$

Nota que

$x > 0$: extensión

$x = 0$: equilibrio

$x < 0$: compresión

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

■ Ecuación de movimiento interno:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu}x = 0$$

■ Frecuencia de oscilación:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

■ Trayectoria:

$$x(t) = A \operatorname{sen}(\omega t + \phi)$$

■ Energía mecánica:

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

Resumen:

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

⇒ Se cambió el problema de dos partículas que interactúan mediante una fuerza armónica, por el de dos partículas:

- Una partícula de masa M ubicada en x_{cm} con velocidad v_{cm} constante.

- La fuerza que actúa sobre la partícula es

$$F = M d^2 x_{\text{cm}} / dt^2 = 0$$

- La función de energía potencial correspondiente, E_p , es constante, tal que

$$F = -dE_p / dx = 0$$

Convencionalmente $E_p = 0$.

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

- Un partícula de masa μ bajo la acción de una fuerza armónica con constante k .
 - Al caracterizar esta partícula, se describe el movimiento interno del sistema de dos partículas, A-B.
 - Por ejemplo, la frecuencia del oscilador es

$$\nu = \sqrt{k/\mu}$$

Oscilador armónico cuántico

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

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

Funciones de onda y energías:

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\beta^{1/2}x) e^{-\beta x^2/2}$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, \dots$$

donde

$$\beta = \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}}, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$$

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

$H_n(y)$: polinomios de Hermite.

Por ejemplo:

n	$H_n(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$

❖ Contenido

❖ Molécula diatómica

❖ Oscilador no armónico

❖ Molécula poliatómica

❖ Coordenadas normales

❖ Grados de libertad

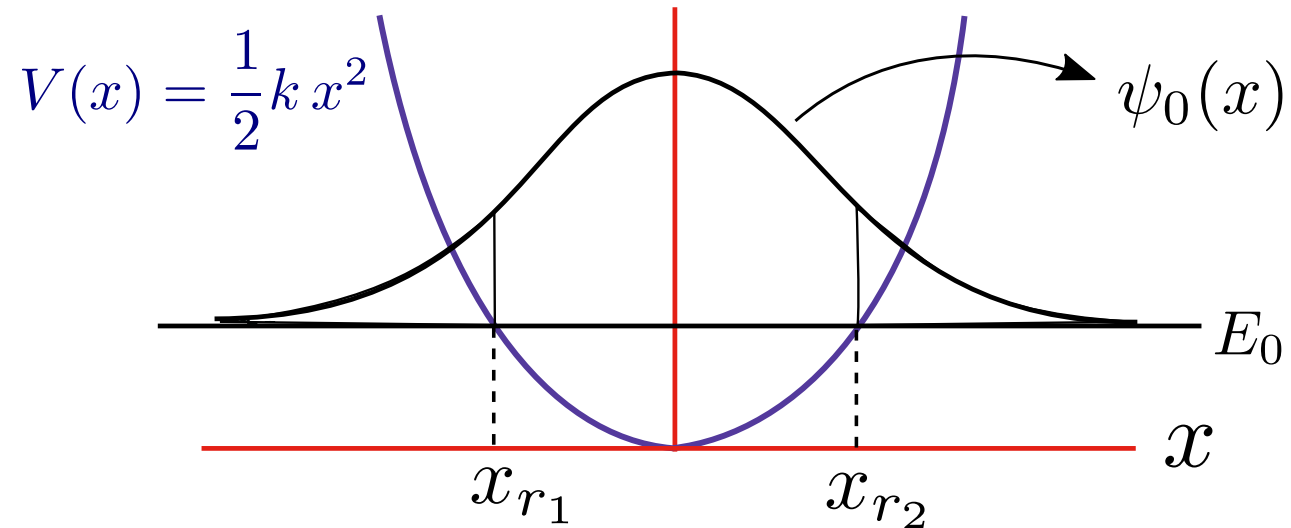
❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

Función de onda para $n = 0$:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\beta x^2}$$

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu$$



Reglas de selección.

Condiciones para la absorción de radiación electromagnética:

1. La molécula debe tener momento dipolar permanente.
2. $n \rightarrow n \pm 1$.

Por ejemplo (absorción):

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu$$

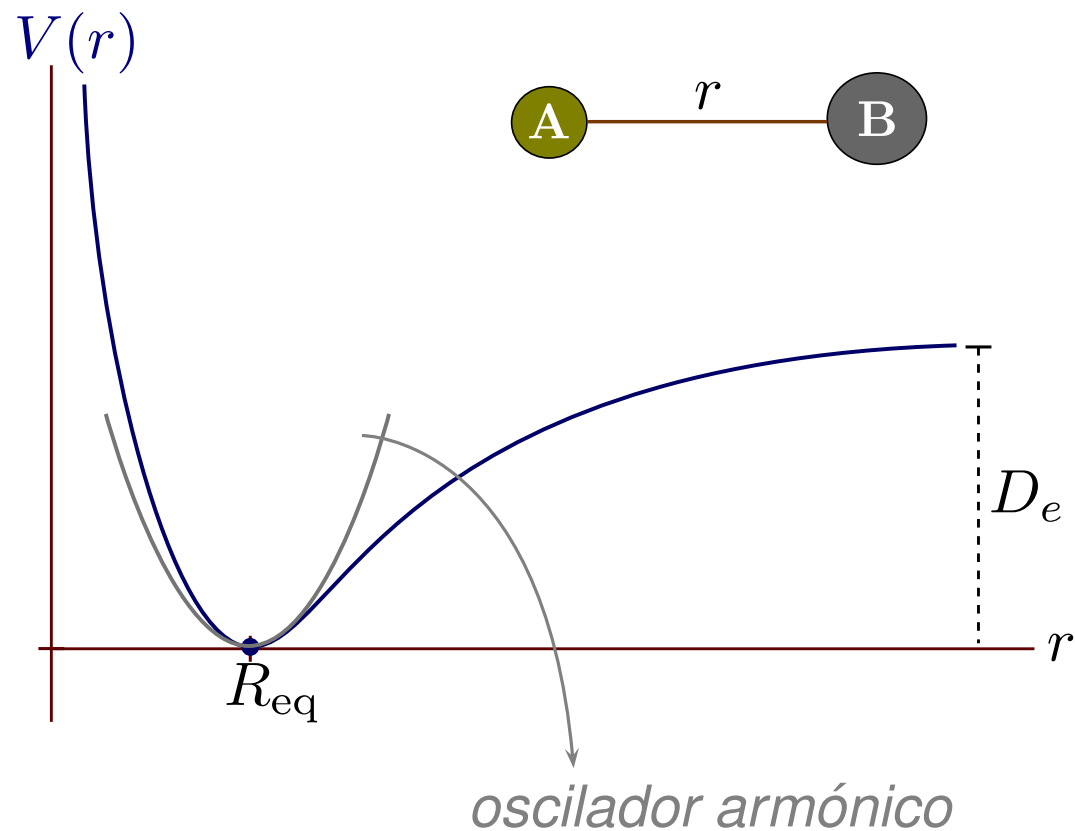
Dado que para la radiación electromagnética

$$E_{\text{rad}} = h\nu_{\text{rad}},$$

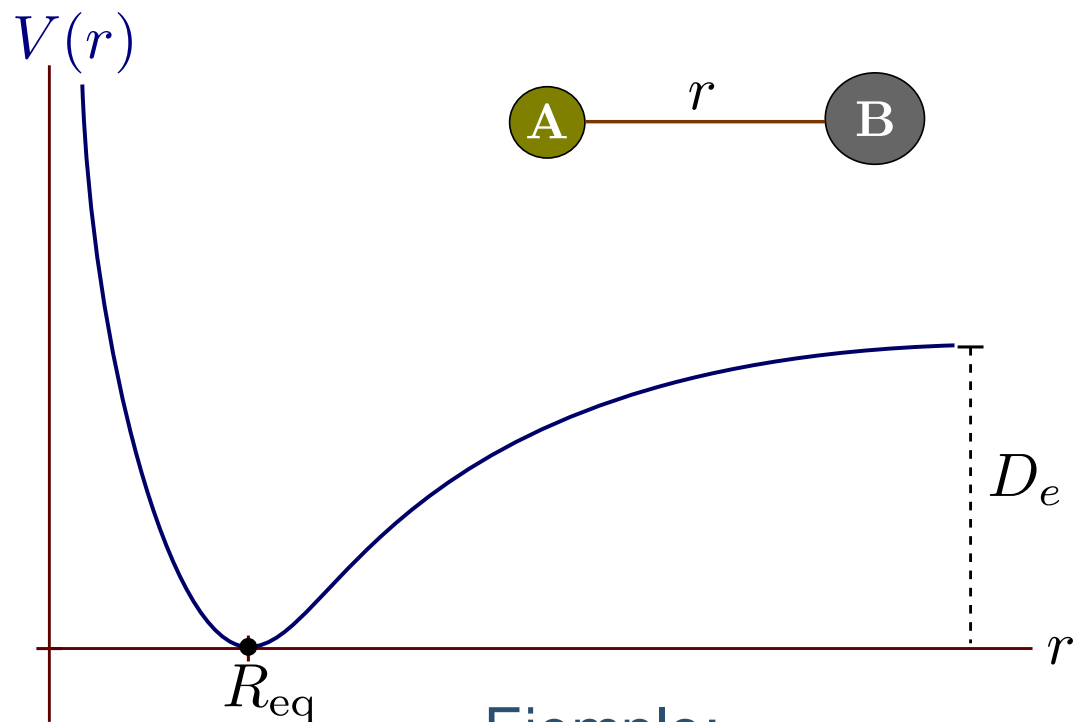
entonces: $\nu_{\text{rad}} = \nu$.

Oscilador no armónico

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía



- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía



Ejemplo:

- Potencial de Morse:

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-R_{eq})}]^2$$

$\{D_e, \beta, R_{eq}\}$: constantes.

$V(R)$ en series de Taylor alrededor de $r = R_{\text{eq}}$:

$$V(r) = V(R_{\text{eq}}) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}}) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}})^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3V}{dr^3} \right|_{R_{\text{eq}}} (r - R_{\text{eq}})^3 + \dots$$

Dado que $V(R_{\text{eq}}) = 0$ y $V(r)$ es mínimo en $r = R_{\text{eq}}$:

$$V(r) = \frac{1}{2}k (r - R_{\text{eq}})^2 + \frac{1}{6}\gamma (r - R_{\text{eq}})^3 + \dots$$

donde

$$k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{R_{\text{eq}}}, \quad \gamma = \left. \frac{d^3V}{dr^3} \right|_{R_{\text{eq}}}$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

En términos de la deformación, $x = r - R_{\text{eq}}$:

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \dots$$

donde

$$k = \left. \frac{d^2 V}{dx^2} \right|_{x=0}, \quad \gamma = \left. \frac{d^3 V}{dx^3} \right|_{x=0}$$

A segundo orden, se recupera el oscilador armónico simple:

$$V(x) = \frac{1}{2}k x^2$$

⇒ *Funciona bien a deformaciones pequeñas*

Ejercicio:

1. Expresa al potencial de Morse como serie de Taylor a tercer orden en términos de x .
2. Para $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$: $\bar{\nu} = 2886 \text{ cm}^{-1}$ y $D_e = 440.2 \text{ kJ/mol}$. Obtén los valores de k y γ para esta molécula.

Respuesta:

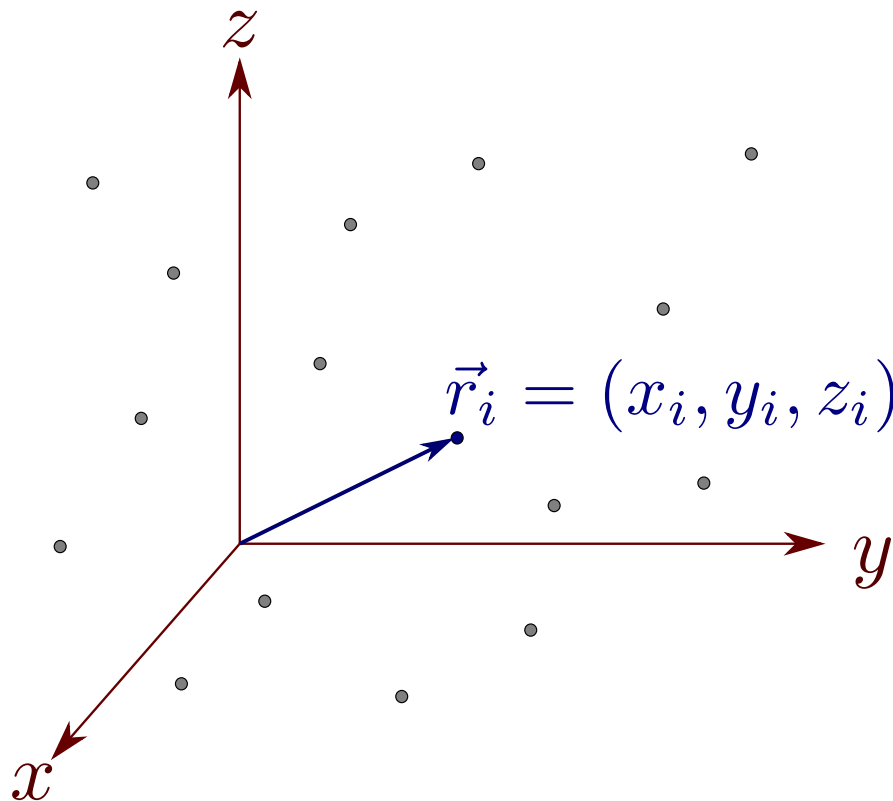
$$k = 481.5 \text{ N/m}, \quad \gamma = -2.622 \times 10^{13} \text{ (unidades?)}. \quad \text{---}$$

3. Puedes trazar la gráfica del potencial de Morse y sus aproximaciones a órdenes 2 y 3, respectivamente, para hacer las comparaciones pertinentes.

Molécula poliatómica

Ecuaciones de movimiento.

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía



Posiciones nucleares:

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M$$

Posiciones nucleares de equilibrio:

$$\vec{r}_{10}, \vec{r}_{20}, \dots, \vec{r}_{M0} \quad \text{donde} \quad \vec{r}_{i0} = (x_{i0}, y_{i0}, z_{i0})$$

■ Velocidades:

$$\{\vec{v}_i = (\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i) | i = 1, 2, \dots, M\}$$

donde

$$\dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt}$$

■ Energía cinética:

$$T = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \right\} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M m_i [(\dot{x}_i)^2 + (\dot{y}_i)^2 + (\dot{z}_i)^2]$$

$$v_i^2 = \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i$$

■ Desplazamientos respecto a las posiciones de equilibrio:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i0} = (x_i - x_{i0}, y_i - y_{i0}, z_i - z_{i0}), \quad i = 1, 2, \dots, M$$

$$\frac{dx'_i}{dt} = \frac{d[x_i - x_{i0}]}{dt} = \frac{dx_i}{dt} - \frac{dx_{i0}}{dt} \overset{0}{=} \frac{dx_i}{dt}$$

Es decir: $\dot{x}'_i = \dot{x}_i$.

Por lo tanto:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M m_i [(\dot{x}'_i)^2 + (\dot{y}'_i)^2 + (\dot{z}'_i)^2]$$

■ Coordenadas de desplazamiento ponderadas:

$$\begin{aligned}
 q_1 &= m_1^{1/2} x'_1, & q_2 &= m_1^{1/2} y'_1, & q_3 &= m_1^{1/2} z'_1 \\
 q_4 &= m_2^{1/2} x'_2, & q_5 &= m_2^{1/2} y'_2, & q_6 &= m_2^{1/2} z'_2 \\
 \vdots &= \vdots, & \vdots &= \vdots, & \vdots &= \vdots \\
 q_{3M-2} &= m_M^{1/2} x'_M, & q_{3M-1} &= m_M^{1/2} y'_M, & q_{3M} &= m_M^{1/2} z'_M
 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\dot{q}_j \equiv \frac{d q_j}{d t} = m_i^{1/2} \dot{x}'_i$$

$$\dot{x}'_i = m_j^{-1/2} \dot{q}_j, \quad j = 1, 2, \dots, 3M$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Energía cinética:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} [(m_1 \dot{x}_1'^2 + m_1 \dot{y}_1'^2 + m_1 \dot{z}_1'^2) + (m_2 \dot{x}_2'^2 + m_2 \dot{y}_2'^2 + m_2 \dot{z}_2'^2) + \dots] \\
 &= \frac{1}{2} \left[m_1 \left(m_1^{-1/2} \dot{q}_1 \right)^2 + m_1 \left(m_1^{-1/2} \dot{q}_2 \right)^2 + m_1 \left(m_1^{-1/2} \dot{q}_3 \right)^2 + \right. \\
 &\quad \left. m_2 \left(m_2^{-1/2} \dot{q}_4 \right)^2 + m_2 \left(m_2^{-1/2} \dot{q}_5 \right)^2 + m_2 \left(m_2^{-1/2} \dot{q}_6 \right)^2 + \dots \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3M} (\dot{q}_j)^2
 \end{aligned}$$

Además, la energía potencial es

$$V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \quad \rightarrow \quad V = V(q_1, q_2, \dots, q_{3M})$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Ahora, utilizar la segunda ley de Newton:

$$\begin{aligned}
 F_{x'_1} &= m_1 \ddot{x}'_1, & F_{y'_1} &= m_1 \ddot{y}'_1, & F_{z'_1} &= m_1 \ddot{z}'_1 \\
 F_{x'_2} &= m_2 \ddot{x}'_2, & F_{y'_2} &= m_2 \ddot{y}'_2, & F_{z'_2} &= m_2 \ddot{z}'_2 \\
 &\vdots & &\vdots & &\vdots
 \end{aligned}$$

Y como:

$$F_{x'_1} = -\frac{\partial V}{\partial x'_1}, \quad F_{y'_1} = -\frac{\partial V}{\partial y'_1}, \quad F_{z'_1} = -\frac{\partial V}{\partial z'_1}, \dots,$$

Se obtienen las ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned}
 m_1 \ddot{x}'_1 &= -\frac{\partial V}{\partial x'_1}, & m_1 \ddot{y}'_1 &= -\frac{\partial V}{\partial y'_1}, & m_1 \ddot{z}'_1 &= -\frac{\partial V}{\partial z'_1} \\
 m_2 \ddot{x}'_2 &= -\frac{\partial V}{\partial x'_2}, & m_2 \ddot{y}'_2 &= -\frac{\partial V}{\partial y'_2}, & m_2 \ddot{z}'_2 &= -\frac{\partial V}{\partial z'_2} \\
 &\vdots & &\vdots & &\vdots
 \end{aligned}$$

Expresar en términos de $\{q_k\}$ mediante la regla de la cadena. Por ejemplo:

$$m_1 \ddot{x}'_1 = m_1 m_1^{-1/2} \ddot{q}_1 = m_1^{1/2} \ddot{q}_1$$

$$\frac{\partial V}{\partial x'_1} = \frac{\partial V}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial x'_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial q_1} \right) (m^{1/2})$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Por lo tanto:

$$\cancel{m_1^{1/2}} \ddot{q}_1 = -\cancel{m_1^{1/2}} \frac{\partial V}{\partial q_1}$$

$$\ddot{q}_1 + \frac{\partial V}{\partial q_1} = 0$$

En general:

$$\ddot{q}_k + \frac{\partial V}{\partial q_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3M$$

Ecuaciones diferenciales acopladas

Aproximación armónica

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

La expansión en series de Taylor alrededor de

$$\vec{q}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

es

$$V = V_0 + \sum_{j=1}^{3M} \left(\frac{\partial V}{\partial q_j} \right)_{\vec{q}_0} q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} q_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{\vec{q}_0} q_j + \dots$$

donde:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_j} \right)_{\vec{q}_0} = 0, \quad V_0 = 0$$

Por lo tanto:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} q_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{\vec{q}_0} q_j + \dots$$

Sea H la **matriz Hessiana** con elementos

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{\vec{q}_0}$$

H es una matriz simétrica:

$$H_{ij} = H_{ji}$$

En la aproximación armónica:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} q_i H_{ij} q_j = \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{H} \mathbf{q}$$

Al sustituir:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} q_i H_{ij} q_j$$

en las ecuaciones de movimiento:

$$\ddot{q}_k + \frac{\partial V}{\partial q_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3M$$

Evaluar:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial q_k} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} H_{ij} \frac{\partial [q_i q_j]}{\partial q_k} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} H_{ij} \left(q_i \frac{\partial q_j}{\partial q_k} + q_j \frac{\partial q_i}{\partial q_k} \right) \end{aligned}$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Delta de Kronecker:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & : i = j \\ 0 & : i \neq j \end{cases}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial q_k} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} H_{ij} (q_i \delta_{jk} + q_j \delta_{ik}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} H_{ik} q_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3M} H_{kj} q_j \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3M} H_{jk} q_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3M} H_{kj} q_j \end{aligned}$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Dado que $H_{jk} = H_{kj}$:

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = \sum_{j=1}^{3M} H_{kj} q_j$$

entonces:

$$\ddot{q}_k + \sum_{j=1}^{3M} H_{kj} q_j = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3M$$

Coordenadas normales

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales**
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Existe un conjunto

$$\{Q_k | k = 1, 2, \dots, 3M\}$$

donde:

$$Q_k = \sum_{j=1}^{3M} c_{jk} q_j$$

tal que la matriz Hessiana Λ es diagonal: $(\Lambda)_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$.

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{3M} \end{pmatrix}$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ **Coordenadas normales**
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Por lo tanto:

$$V(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3M}) = \frac{1}{2} \sum_i^{3M} \lambda_i Q_i^2$$

Además:

$$q_k = \sum_{j=1}^{3M} c_{kj} Q_j$$

Transformar las ecuaciones de movimiento:

$$\ddot{q}_k = \sum_{i=1}^{3M} c_{ki} \ddot{Q}_i$$

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^{3M} \frac{\partial V}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^{3M} \frac{\partial V}{\partial Q_i} c_{ki}$$

Por lo tanto:

$$\sum_{i=1}^{3M} c_{ki} \ddot{Q}_i + \sum_{i=1}^{3M} \frac{\partial V}{\partial Q_i} c_{ki} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{3M} c_{ki} \left(\ddot{Q}_i + \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right) = 0$$

de donde

$$\ddot{Q}_i + \frac{\partial V}{\partial Q_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3M$$

Además:

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3M}) = \frac{1}{2} \sum_i^{3M} \sum_j^{3M} H_{ij} q_i q_j$$

$\Updownarrow$

$$V(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3M}) = \frac{1}{2} \sum_i^{3M} \lambda_i Q_i^2$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ **Coordenadas normales**
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ **Coordenadas normales**
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

$$\begin{aligned}\frac{\partial V}{\partial Q_k} &= \frac{\partial}{\partial Q_k} \left[\frac{1}{2} \sum_i^{3M} \lambda_i Q_i^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^{3M} \lambda_i (2Q_i) \delta_{ik} = \lambda_k Q_k\end{aligned}$$

Ecuaciones de movimiento en coordenadas normales:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3M$$

*Ecuaciones diferenciales **no** acopladas*

- Hay una variable dependiente (coord. normal) en cada una.

- Las soluciones de las ecuaciones anteriores son las **coordenadas (modos) normales** vibracionales:

$$Q_k(t) = A_k \text{sen}(\sqrt{\lambda_k}t + \phi_k)$$

- En un modo normal, todas las masas vibran en fase con la misma frecuencia:

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k}$$

- Los modos normales son independientes y no intercambian energía.
- Las oscilaciones de un sistema arbitrario pueden expresarse como superposición de modos normales.

Grados de libertad

Hay ℓ grados internos de libertad:

Molécula lineal:

$$\ell = 3M - 5,$$

$$\lambda_1 = \dots = \lambda_5 = 0$$

Molécula no lineal:

$$\ell = 3M - 6$$

$$\lambda_1 = \dots = \lambda_6 = 0$$

traslaciones
+
rotaciones

Ejemplos: ¿Cuántos grados de libertad internos tienen las siguientes moléculas?

- HCl: $\ell = 3 \times 2 - 5 = 1.$

$$V(Q) = \frac{1}{2}\lambda Q^2$$

- Agua: $\ell = 3 \times 3 - 6 = 3.$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Hay ℓ grados internos de libertad:

Molécula lineal:

$$\ell = 3M - 5,$$

$$\lambda_1 = \dots = \lambda_5 = 0$$

Molécula no lineal:

$$\ell = 3M - 6$$

$$\lambda_1 = \dots = \lambda_6 = 0$$

traslaciones
+
rotaciones

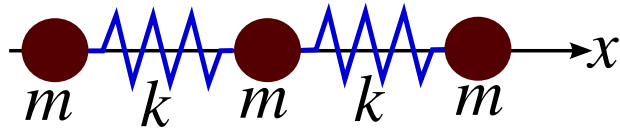
Ejemplos: ¿Cuántos grados de libertad internos tienen las siguientes moléculas?

- HCl: $\ell = 3 \times 2 - 5 = 1$.

$$V(Q) = \frac{1}{2}\lambda Q^2$$
- Agua: $\ell = 3 \times 3 - 6 = 3$.
- Formaldehído.
- Benceno: $\ell = 3 \times 12 - 6 = 30$.

Ejemplo:

Tres masas iguales acopladas por resortes iguales en movimiento restringido a una dimensión.



- Coordenadas cartesianas:

$$\{x_1, x_2, x_3\}$$

- Coordenadas ponderadas por las masas:

$$\{q_1 = \sqrt{m}(x_1 - x_{1,0}), q_2 = \sqrt{m}(x_2 - x_{2,0}),$$

$$q_3 = \sqrt{m}(x_3 - x_{3,0})\}$$

$\Rightarrow \{x_{1,0}, x_{2,0}, x_{3,0}\}$: Coordenadas de equilibrio.

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad**
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

- En la aproximación armónica:

$$V(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{2}k(x_3 - x_2)^2$$

- En términos de las coordenadas ponderadas por las masas:

$$V(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{2}(k/m)(q_2 - q_1)^2 + \frac{1}{2}(k/m)(q_3 - q_2)^2$$

- Matriz Hessiana:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{k}{m} & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} \end{pmatrix}$$

Solución con Mathematica:

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

```
In[1]:= V[q1_, q2_, q3_] := (k / m) (q2 - q1) ^ 2 / 2 + (k / m) (q3 - q2) ^ 2 / 2
```

```
In[2]:= H = Grad[Grad[V[q1, q2, q3], {q1, q2, q3}], {q1, q2, q3}]
```

```
Out[2]= {{k/m, -k/m, 0}, {-k/m, 2k/m, -k/m}, {0, -k/m, k/m}}
```

```
In[3]:= MatrixForm[H]
```

```
Out[3]//MatrixForm=
```

$$\begin{pmatrix} \frac{k}{m} & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} \end{pmatrix}$$

```
In[4]:= Eigensystem[H]
```

```
Out[4]= {{3k/m, k/m, 0}, {{1, -2, 1}, {-1, 0, 1}, {1, 1, 1}}}
```

```
In[5]:= Eigenvalues[H]
```

```
Out[5]= {3k/m, k/m, 0}
```

Con la norma de cada vector propio se pueden obtener los correspondientes vectores unitarios.

```
In[6]:= Norm[{1, -2, 1}]
```

– Valores propios:

$$\lambda_1 = \frac{3k}{m}, \quad \lambda_2 = \frac{k}{m}, \quad \lambda_3 = 0$$

– Coordenadas normales:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}q_1 - \frac{2}{\sqrt{6}}q_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}q_3$$

$$Q_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}q_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}q_3$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}q_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}q_3$$

⇒ *Ver definición del conjunto $\{Q_k\}$ en la diapositiva 34*

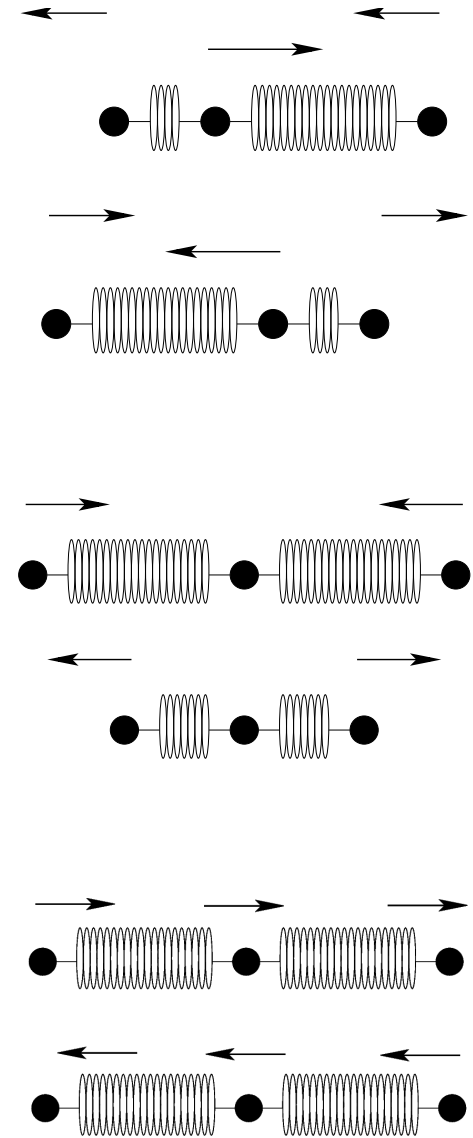
Gráficamente:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}q_1 - \frac{2}{\sqrt{6}}q_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}q_3, \quad \lambda_1 = 3k/m$$

$$Q_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}q_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}q_3, \quad \lambda_2 = k/m$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}q_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}q_3, \quad \lambda_3 = 0$$

modo traslacional



- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Espectroscopia vibracional

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

- Se recurre a la mecánica cuántica.
- La ecuación de Schrödinger es la ecuación de movimiento.
- En coordenadas normales, la ecuación de movimiento es separable:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi_i^{vib}}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \Phi_i^{vib} = E_i^{vib} \Phi_i^{vib} \quad i = 1, 2, \dots, \ell$$

(aproximación armónica)

- Los niveles de energía están cuantizados:

$$E_i^{vib} = \left(i + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Reglas de selección vibracionales:

- Para los modos normales:

$$\Delta v_k = \pm 1$$

$$\Delta v_j = 0, \quad \forall j \neq k$$

- Sea $\bar{\mu}$ el momento dipolar permanente de la molécula:

$$\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \neq 0$$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

■ Ejemplo: Molécula de CO₂

$$\ell = (3)(3) - 5 = 4$$



estiramiento
simétrico
(IR inactivo)



flexión
 $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$



estiramiento
asimétrico
 $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$



flexión
 $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

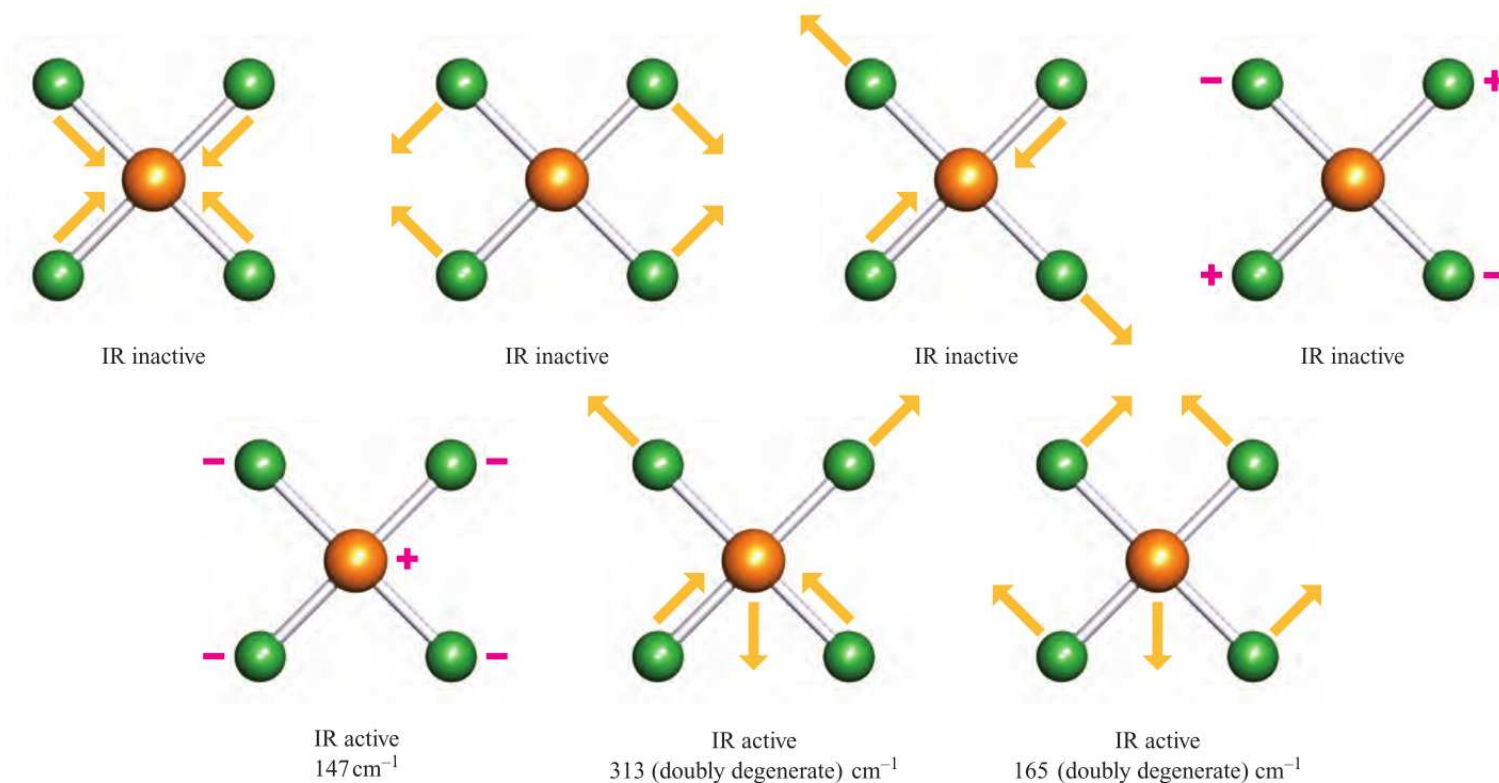


Fig. 3.15 The vibrational modes of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (D_{4h}); only the three modes (two of which are degenerate) shown in the lower row are IR active. The + and - notation is used to show the 'up' and 'down' motion of the atoms during the mode of vibration.

C. E. Housecroft & A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Pearson, 2005

Algunos aspectos a considerar:

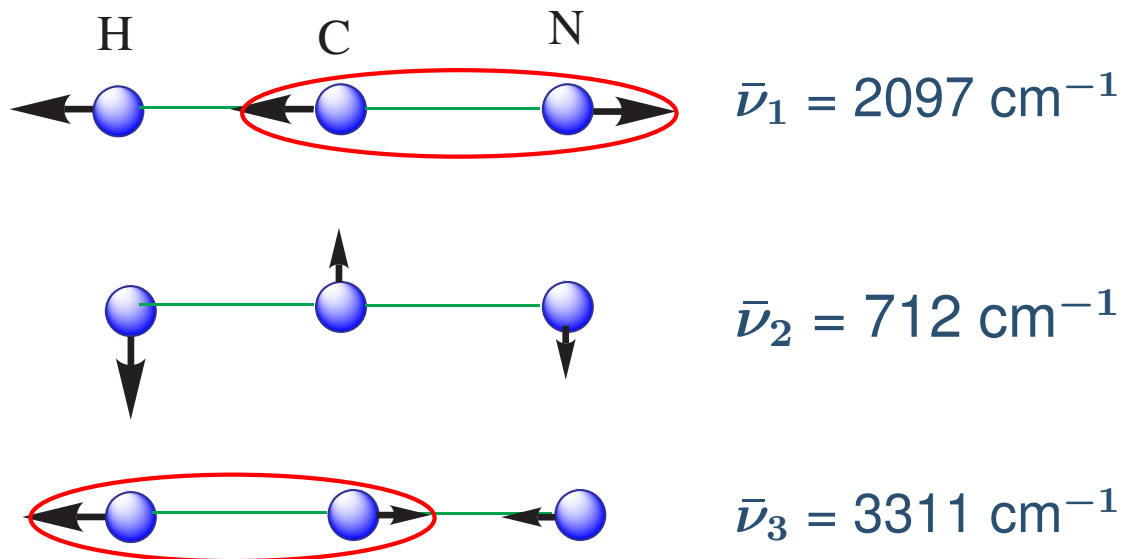
- La simetría molecular.
- Los espectrómetros IR usuales detectan entre 4000 y 200 cm⁻¹.

Vibraciones de grupos

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

- Algunos tipos de enlaces y grupos funcionales vibran con frecuencias de grupo características.
- Ocurre cuando sólo las vibraciones de unos cuantos átomos son significativas.

Ejemplo: Molécula HCN



- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Bibliografía

Números de ondas de algunos grupos

grupo	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	grupo	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{C}-\text{C}-$	900
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$-\text{C}=\text{O}$	1700
$-\text{C}-\text{H}$	2960	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$-\text{C}-\text{F}$	1100
$-\text{C}=\text{C}-$	1650	$-\text{C}-\text{Cl}$	650
		$-\text{C}-\text{Br}$	560

Bibliografía

- ❖ Contenido
- ❖ Molécula diatómica
- ❖ Oscilador no armónico
- ❖ Molécula poliatómica
- ❖ Coordenadas normales
- ❖ Grados de libertad
- ❖ Espectroscopia vibracional

❖ Bibliografía

1. A. Requena, J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Pearson Educación, Madrid, 2004.
2. W. F. Smith, *Waves and Oscillations*, Oxford University Press, New York 2010.
3. H. J. Pain, *The Physics of Vibrations and Waves*, John Wiley & Sons, 2005.
4. D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry. A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.
5. D. A. McQuarrie, *Mathematical Methods for Scientists and Engineers*, University Science Books, Sausalito, 2003.
6. S. Lang, *Linear Algebra*, 3rd. edition, Springer, 1987.
7. J. E. Marsden, A. J. Tromba *Vector Calculus*, 6th. edition, W. H. Freeman, New York, 2011.