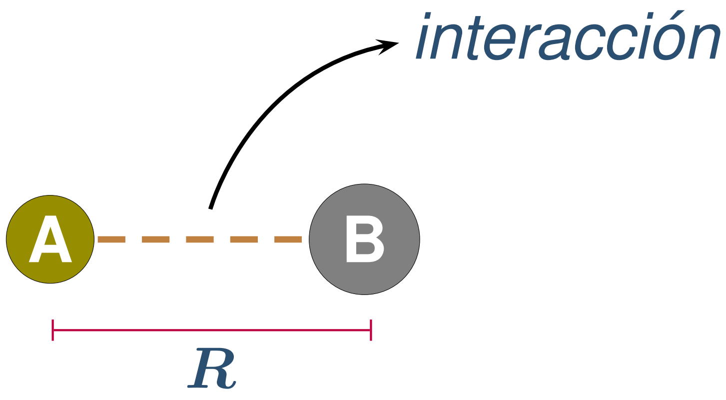
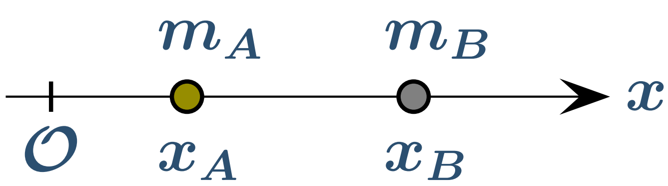
Química cuántica I: Sistemas de dos partículas; oscilador armónico

Jesús Hernández Trujillo

Sistema clásico de dos partículas

- ❖ Sistema clásico de dos partículas
- ❖ Oscilador armónico clásico
- ❖ Oscilador armónico cuántico
- ❖ Oscilador no armónico





Segunda ley de Newton:

$$F_A(x_A, x_B) = m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} \qquad (1)$$

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

Sistema de ecs. diferenciales acopladas.

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Además, por la tercera ley de Newton, $F_A = -F_B$, por lo que:

$$F_A(x_A, x_B) + F_B(x_A, x_B) = 0 \tag{3}$$

Mediante el cambio de variables

$$x_{\mathrm{cm}} = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{M} \tag{4}$$

$$x = x_B - x_A - R_0 \tag{5}$$

donde

$$M = m_A + m_B \tag{6}$$

se desacopla el sistema de ecuaciones diferenciales.

Nota: R_0 es relevante en el oscilador armónico; se puede omitir en otros casos.

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Al sustituir (1) y (2) en (3):

$$m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} + m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2} = 0$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\left[m_A x_A + m_B x_B\right] = 0$$

Sustituir (4) en la igualdad anterior:

$$\frac{d^2 [M x_{\mathrm{cm}}]}{dt^2} = 0$$

Por lo tanto:

$$\frac{d^2 x_{\mathrm{cm}}}{dt^2} = 0 \qquad (7)$$

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Es decir:

$$\boldsymbol{v}_{\mathbf{cm}} = \frac{\boldsymbol{dx}_{\mathbf{cm}}}{\boldsymbol{dt}} = \mathbf{cte} \tag{8}$$

- x_{CM} es la posición del centro de masa.
- La velocidad del centro de masa, $\boldsymbol{v}_{\mathbf{cm}}$, es constante en el tiempo.

Ejercicios:

1. **Tarea:** De (4) y (5), despeja x_A y x_B en términos de x y x_{cm} para obtener:

$$x_A = -\frac{m_B}{M}(R_0 + x) + x_{\mathrm{cm}}$$
$$x_B = \frac{m_A}{M}(R_0 + x) + x_{\mathrm{cm}}$$

2. Con estos resultados y la definición de energía cinética, $E_c = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2$, obtén

$$E_c = E_{c,\mathrm{tras}} + E_{c,\mathrm{int}} = \frac{1}{2}Mv_{cm}^2 + \frac{1}{2}\mu v^2$$

donde $v = dx/dt$, y $\mu = \frac{m_A m_B}{M} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

masa reducida del sistema

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

La energía mecánica del movimiento interno del sistema es

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + V(x)$$

energía potencial de interacción

Ejemplos:

- Oscilador armónico: $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$

En tres dimensiones (coord. esféricas).

- Rotor rígido.

$$V(r, \theta, \phi) = \text{constante}$$

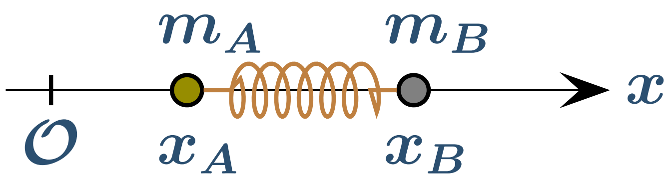
- Átomo de hidrógeno.

$$V(r, \theta, \phi) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r},$$ e: carga del electrón.

Oscilador armónico clásico

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

Modelo de enlace: Ley de Hooke



distancia de equilibrio

$$x = (x_B - x_A) - R_0$$

deformación

$$F_A = m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} = kx \qquad (9)$$

$$F_B = m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2} = -kx \qquad (10)$$

Nota que

$x > 0$: extensión; $x = 0$: equilibrio; $x < 0$: compresión

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

- Ecuación de movimiento interno:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu}x = 0 \tag{11}$$

- Las ecuaciones acopladas (10) y (11) se desacoplan en (7) y (12) en el caso del oscilador armónico.

- La ec. (12) es de interés para describir el movimiento interno del sistema de dos partículas.

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

- Frecuencia de oscilación:

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

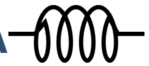
- Trayectoria:

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

- Energía mecánica:

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

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

- 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, AB.
  - La frecuencia del oscilador es

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

Oscilador armónico cuántico

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\,\psi(x)=E\psi(x) \tag{12}$$

Funciones de onda y energías:

$$\psi_v(x)=N_vH_v(\beta^{1/2}x)e^{-\beta x^2/2} \tag{13}$$

$$E_v=(v+\frac{1}{2})\,h\nu, \qquad v=0,1,\ldots \tag{14}$$

donde

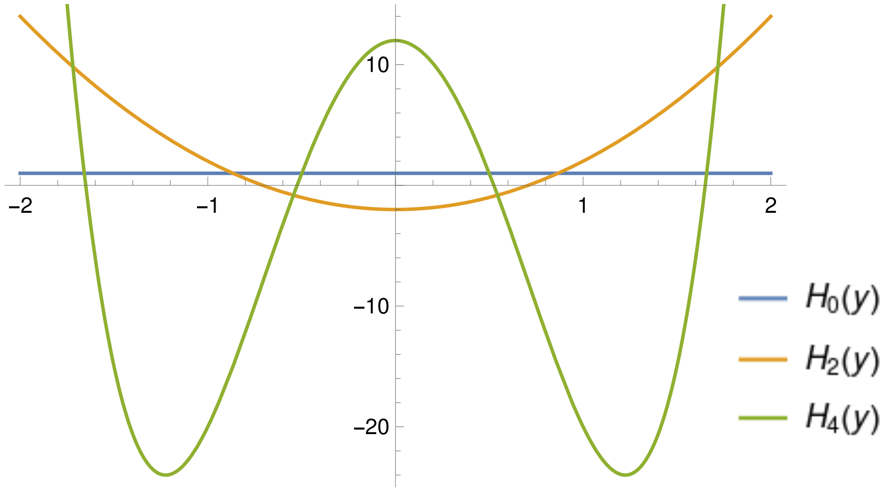
$$\beta=\sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}}, \qquad N_v=\frac{1}{(2^v v!)^{1/2}}\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4}$$

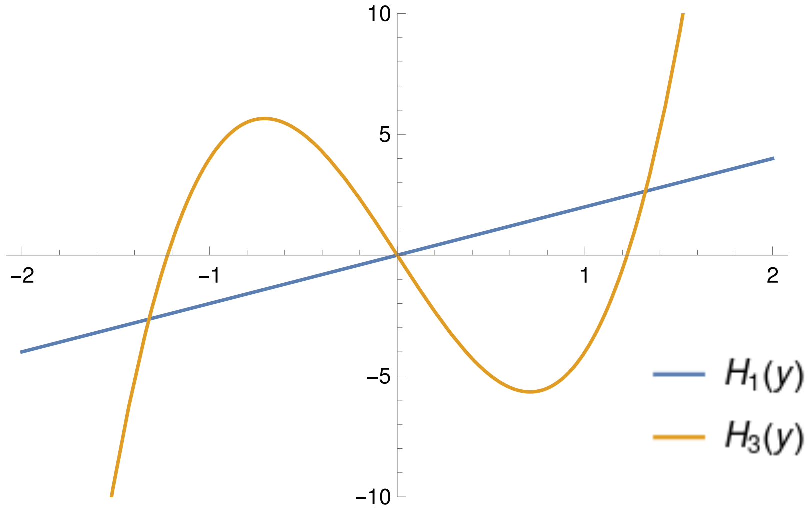
$H_v(y)$: polinomios de Hermite.

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Por ejemplo:

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$



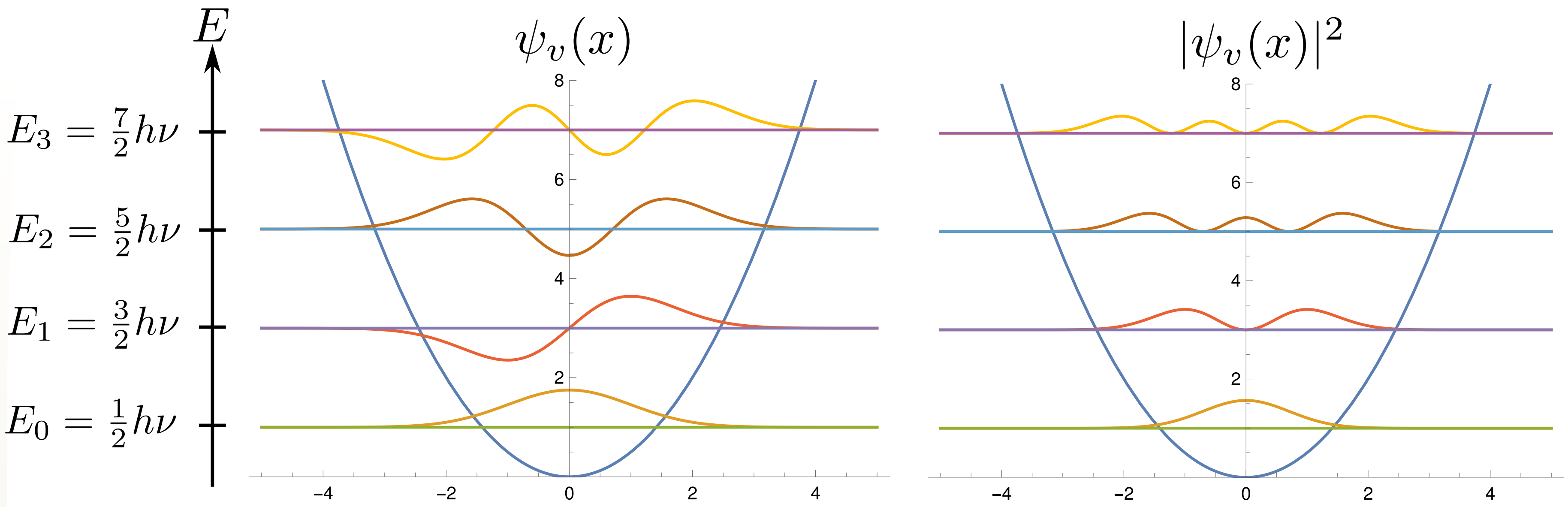


❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Las primeras funciones de onda son:

	$N_v\ H_v(\beta^{1/2}x)e^{-\beta x^2/2}$
$\psi_0(x)$	$(\beta/\pi)^{1/4}\ e^{-\beta x^2/2}$
$\psi_1(x)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta/\pi)^{1/4}\ \left[2\sqrt{\beta}x\right]e^{-\beta x^2/2}$
$\psi_2(x)$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\beta/\pi)^{1/4}\ [4\beta x^2 - 2]e^{-\beta x^2/2}$
$\psi_3(x)$	$\frac{1}{4\sqrt{3}}(\beta/\pi)^{1/4}\ \left[8\beta^{3/2}x^3 - 12\sqrt{\beta}x\right]e^{-\beta x^2/2}$

$\Rightarrow$ Dado que los polinomios de Hermite tienen paridad definida, las funciones de onda también la tienen.



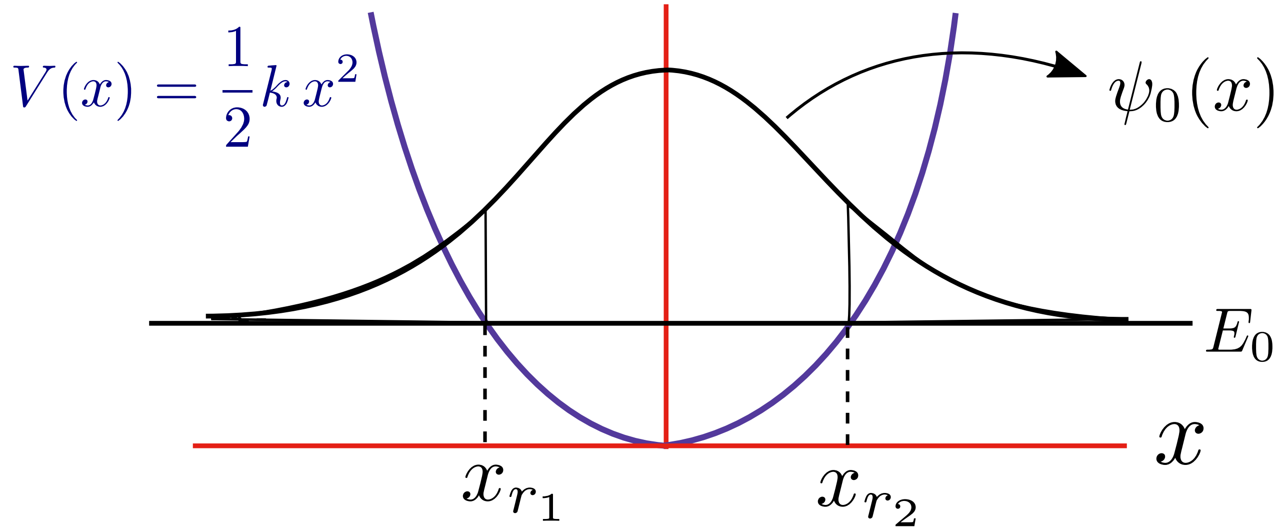
- Niveles igualmente espaciados: $\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu$
- Dado que no hay degeneración: $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\, \psi_{v'}(x) dx = \delta_{v,v'}$
- Energía de punto cero: $\frac{1}{2}h\nu$
- A v grandes, la probabilidad aumenta hacia mayores amplitudes de oscilación.
- Hay amplitudes en la región clásicamente prohibida.

- Sistema clásico de dos partículas
- Oscilador armónico clásico
- **Oscilador armónico cuántico**
- Oscilador no armónico

Función de onda para $v = 0$:

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

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



❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Ejercicio:

Las oscilaciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio en la molécula HI pueden ser modeladas por un oscilador armónico con constante de fuerza de 313.8 N/m. Calcula la energía de punto cero y la separación de los niveles energéticos vibracionales de la molécula.

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Efecto túnel:

Encuentra la probabilidad de encontrar a la partícula en la región clásicamente prohibida en el estado $v = 1$.
Datos de ^{75}Br^{19}F (McQuarrie, *Physical Chemistry*, p. 168):

- masa reducida: $\mu = 2.52 \times 10^{-26}$ kg
- Frecuencia vibracional: $\nu = 1.13924 \times 10^{14}$ Hz.

$$P(x \geq x_r) = \int_{x_r}^{\infty} |\psi_v(x)|^2 dx$$

donde x_r es solución de

$$\left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \frac{1}{2} k x_r^2$$

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

v	x_r/pm	$P(x \geq x_r)$
0	7.64606	0.0786496
1	13.2434	0.0558051
2	17.0971	0.0475347
3	20.2296	0.0427414
4	22.9382	0.0394632
5	25.3591	0.0370171
6	27.5683	0.0350905
7	29.6131	0.0335151
8	31.5255	0.0321935
9	33.3284	0.0310594
10	35.0387	0.030072

Actividad opcional. Puedes generar la tabla anterior con el siguiente código de `Mathematica`:

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

```
In[ ]:= psi[x_, n_] := (Nn = (β / Pi) ^ (1 / 4) / Sqrt[2 ^ n n!];
          β = Sqrt[m k] / hbar;
         y = Sqrt[β] x;
         Nn HermiteH[n, y] Exp[-y ^ 2 / 2])

In[ ]:= ene[n_] := (n + 1 / 2) hbar Sqrt[k / m]
```

Efecto túnel. Encontrar la probabilidad de encontrar a la partícula en la región clásicamente prohibida en el estado n=1.
Datos de 75^Br19^F (Physical Chemistry, McQuarrie, p. 168).
masa reducida: m=2.52 X 10^(-26) kg
v=1.13924 X10^14 Hz

```
In[ ]:= m = 2.52 × 10 ^ (-26); ν = 1.13924 × 10 ^ 13;

In[ ]:= k = (2 Pi ν) ^ 2 m
        hbar = 6.626 × 10 ^ (-34) / (2 Pi);

In[ ]:= Do[xr[[n]] = x /. Solve[ene[n] == 0.5 k x ^ 2, x];
         prob = Integrate[psi[x, n] ^ 2, {x, xr[[n, 2]], Infinity}];
         If[n == 0, Print["          xr/pm    probabilidad(x>=xr)"]];
         Print["v=", n, ":    ", 10 ^ 12 xr[[n, 2]], ",    ", prob], {n, 0, 15}]
```

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Relaciones de recurrencia de los polinomios de Hermite:

$$H_{v+1}(y) - 2yH_v(y) + 2vH_{v-1}(y) = 0 \tag{15}$$

$$H'_v(y) = 2vH_{v-1}(y) \tag{16}$$

Fórmula de Rodrigues:

$$H_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v e^{-y^2}}{dy^v}$$

Ejemplo:

$$H_2(y) = (-1)^2 e^{y^2} \frac{d^2 e^{-y^2}}{dy^2}$$

$$= e^{y^2}[-2e^{-y^2} + 4e^{-y^2} y^2] = 4y^2 - 2$$

- Sistema clásico de dos partículas
- Oscilador armónico clásico
- **Oscilador armónico cuántico**
- Oscilador no armónico

Las relaciones de recurrencia permiten obtener valores esperados de operadores mecanico-cuánticos.

Ejemplos:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\, x\, \psi_v(x)\, dx = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\, x^2\, \psi_v(x)\, dx = \frac{2v+1}{2\beta}$$

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\, \frac{d\psi_v(x)}{dx}\, dx = 0$$

$$\langle p_x^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\, \frac{d^2\psi_v(x)}{dx^2}\, dx = \hbar^2\beta(v+1/2)$$

- Sistema clásico de dos partículas
- Oscilador armónico clásico
- **Oscilador armónico cuántico**
- Oscilador no armónico

Ejercicios:

1. Obtén $\langle x \rangle$ y $\langle p_x \rangle$.
2. La frecuencia vibracional fundamental de N_2 es 2330 cm^{-1} y R_{eq} = 109.4 pm. Calcula el desplazamiento cuadrático medio de la molécula,

$$\mathrm{RMSD} = \sqrt{\langle x^2 \rangle},$$

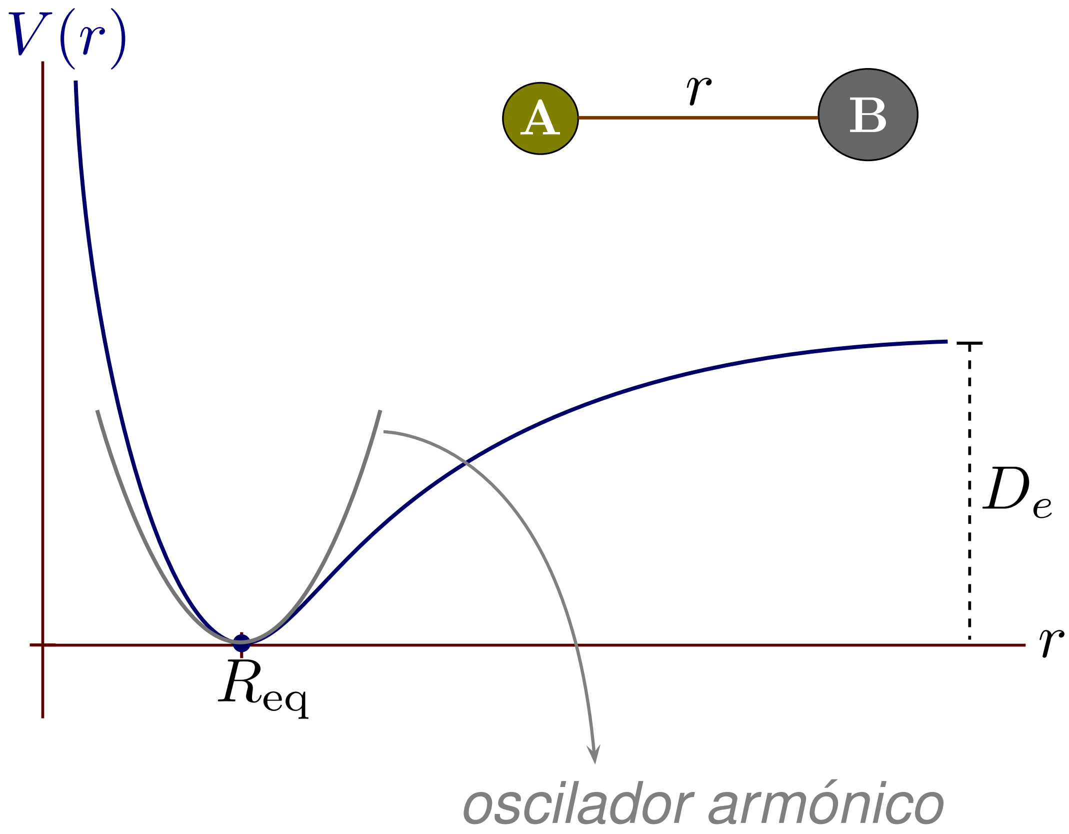
   en el estado basal vibracional.
3. Tarea: A partir de $\langle x^2 \rangle$ y $\langle p_x^2 \rangle$ obtén

$$\langle E \rangle = (v + 1/2)h\nu.$$

4. Tarea: Analiza el principio de incertidumbre de Heissenberg para el oscilador armónico.

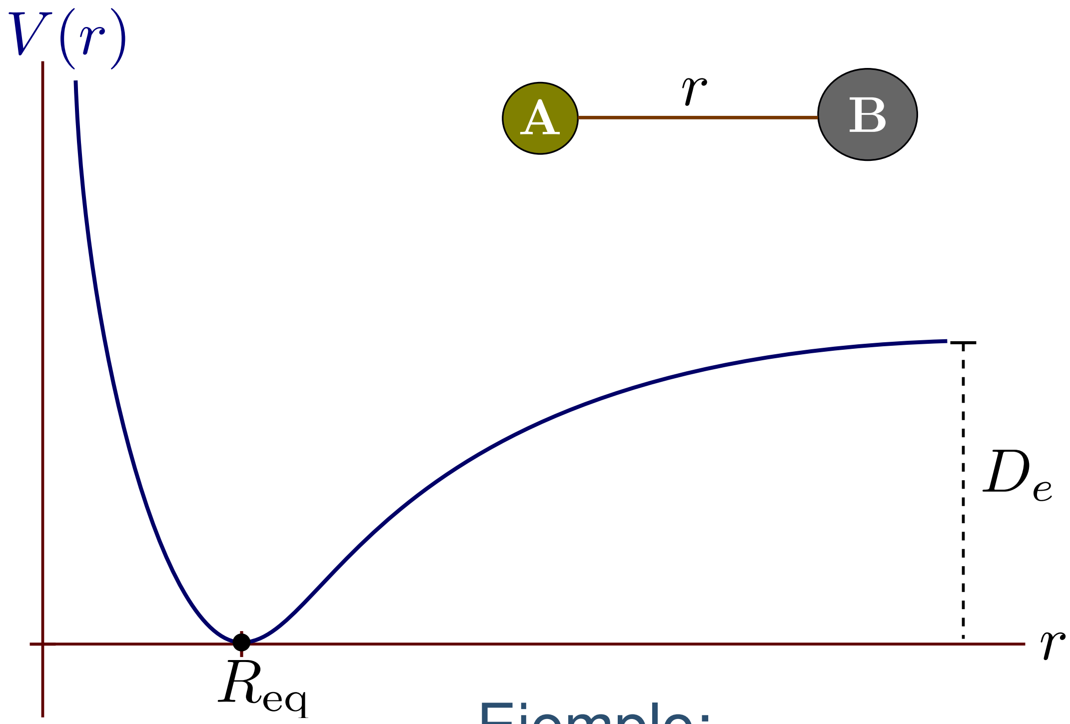
Oscilador no armónico

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico



D_e: energía de disociación

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico



Ejemplo:

- Potencial de Morse:

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

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

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

- Sistema clásico de dos partículas
- Oscilador armónico clásico
- Oscilador armónico cuántico
- **Oscilador no armónico**

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

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

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

donde

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

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

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

donde

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

A segundo orden, se recupera el oscilador armónico simple:

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

$\Rightarrow$ *Funciona bien a deformaciones pequeñas*

❖ Sistema clásico de dos partículas
❖ Oscilador armónico clásico
❖ Oscilador armónico cuántico
❖ Oscilador no armónico

Ejercicio:

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

   Respuesta:

   $k = 481.5$ N/m, $\quad \gamma = -2.622 \times 10^{13}$ (unidades?).
3. Puedes trazar la gráfica del potencial de Morse y sus aproximaciones a órdenes 2 y 3, respectivamente, para hacer las comparaciones pertinentes.