

Química Cuántica I: Reglas de selección

Jesús Hernández Trujillo, FQ-UNAM

Introducción

❖ Introducción

- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Espectroscopia:

Estudio de las transiciones entre los estados cuánticos de un sistema material debido a sus interacciones con la radiación electromagnética.

❖ Introducción

- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

- Interacción de una partícula de carga q con radiación electromagnética de frecuencia ν .

Modelo de radiación electromagnética:

Onda plana armónica polarizada en el plano xy que se propaga en la dirección z :

$$\begin{aligned}\vec{F} &= F_x \hat{i} = F_0 [\cos(\omega t - kz)] \hat{i} && \text{campo eléctrico} \\ \vec{B} &= B_y \hat{j} = B_0 [\cos(\omega t - kz)] \hat{j} && \text{campo magnético}\end{aligned}$$

donde $F_0 = c B_0$.

Fuerzas:

$$\begin{aligned}\vec{F}_F &= q\vec{F} \\ \vec{F}_B &= q\vec{v} \times \vec{B}\end{aligned} \qquad \frac{|\vec{F}_F|}{|\vec{F}_B|} \sim \frac{|\vec{F}|}{|\vec{v}||\vec{B}|} \sim \frac{F_0}{|\vec{v}|B_0} = \frac{c}{|\vec{v}|}$$

❖ Introducción

- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Por ejemplo:

Para el átomo H, al usar

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{m_e} \langle T \rangle$$

se obtiene

$$\frac{|\vec{F}_F|}{|\vec{F}_B|} \sim 137$$

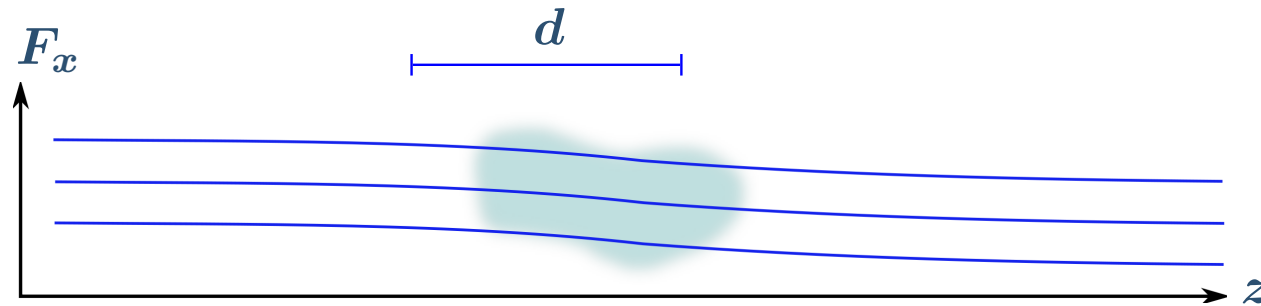
Por lo tanto:

Es posible ignorar la interacción de la partícula cargada con el campo magnético de la radiación electromagnética

❖ Introducción

- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Además, las dimensiones moleculares son menores que la longitud de onda de la radiación electromagnética



Ejemplo:

- Dimensiones moleculares: $d \sim 1 \text{ nm}$
- Transición electrónica: $\lambda \sim 100 \text{ nm}$

Por lo tanto, es posible ignorar la parte espacial del campo eléctrico:

$$\vec{F} = F_0[\cos(\omega t)]\hat{i} = F_0[\cos 2\pi\nu t]\hat{i} \quad (1)$$

(radiación monocromática)

❖ Introducción

- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Mecanismo de interacción:

Acoplamiento entre el campo eléctrico de la radiación electromagnética, $\vec{F}$, con el momento dipolar del átomo o molécula, $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$.

↪ q_i : carga eléctrica

↪ $\vec{r}_i$: vector de posición.

La energía asociada a la interacción es

$$E' = -\vec{p} \cdot \vec{F} \quad (2)$$

Si el campo eléctrico está orientado sobre el eje x :

$$E' = -p_x F_0 \cos 2\pi\nu t$$

donde

$$p_x = \sum_i q_i x_i$$

Análisis cuántico

❖ Introducción

❖ Análisis cuántico

❖ Reglas de selección

❖ Partícula en una caja

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Espectroscopia rotacional

❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico

❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección

❖ Bibliografía

- Las transiciones debidas a la interacción radiación-materia ocurren entre los niveles energéticos disponibles:

- electrónicos
- vibracionales
- rotacionales
- nucleares

- ¿Cuál es la probabilidad de que ocurra la transición entre estados?

$$\Psi_n \rightarrow \Psi_m$$

$P_{n \rightarrow m}$: probabilidad de transición

- **Reglas de selección:**

Condiciones a satisfacerse para que, mediante su interacción con la radiación electromagnética, un sistema pase de un estado a otro.

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\circ} + \hat{H}' \quad (3)$$

donde

- $\hat{H}^{\circ}$: Hamiltoniano en ausencia de radiación electromagnética (independiente del tiempo).
- $\hat{H}'$: Hamiltoniano de interacción dado por

$$\hat{H}'(t) = -p_x F_0 \cos 2\pi\nu t . \quad (4)$$

La interacción radiación–materia es un fenómeno dependiente del tiempo.

❖ Introducción

❖ **Análisis cuántico**

❖ Reglas de selección

❖ Partícula en una caja

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Espectroscopia rotacional

❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico

❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección

❖ Bibliografía

Debido a las características de las fuentes de radiación electromagnética, usualmente

$$|E'|/|E| \sim 10^{-8}$$

Por lo tanto, se considera $\hat{H}'(t)$ como perturbación a $\hat{H}^0$.

Sistema modelo: Partícula en 1 dimensión.

- Proceso entre dos estados estacionarios $\Psi_1(t)$ y $\Psi_2(t)$.
- $t = 0$: sistema en $\Psi_1(t)$.
- $t \neq 0$: el estado del sistema es

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1(t) + a_2(t)\Psi_2(t) \quad (5)$$

$a_1^* a_1$ y $a_2^* a_2$: probabilidades de estar en $\Psi_1(t)$ y $\Psi_2(t)$, respectivamente.

evolución de $a_2(t)$
 $\Updownarrow$
 probabilidad de transición $1 \rightarrow 2$

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (6)$$

Solución estacionaria: Caso particular de la solución dependiente del tiempo

Cuando $\hat{H} = \hat{H}^\circ$, (6) tiene por solución:

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad n = 1, 2. \quad (7)$$

Notación:

$$\Psi_n = \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (8)$$

Además, ψ_n es solución de

$$\hat{H}^o \psi_n = E_n \psi_n \quad (9)$$

A partir de (3) a (9) se obtiene (ver apéndice 2):

1) Para que la transición $1 \rightarrow 2$ ocurra:

$$p_{12} \neq 0$$

donde:

$$p_{12} = \int \psi_2^* p \psi_1 dx \quad (10)$$

momento dipolar de transición

❖ Introducción

❖ **Análisis cuántico**

❖ Reglas de selección

❖ Partícula en una caja

❖ Espectroscopia vibracional

❖ Espectroscopia rotacional

❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico

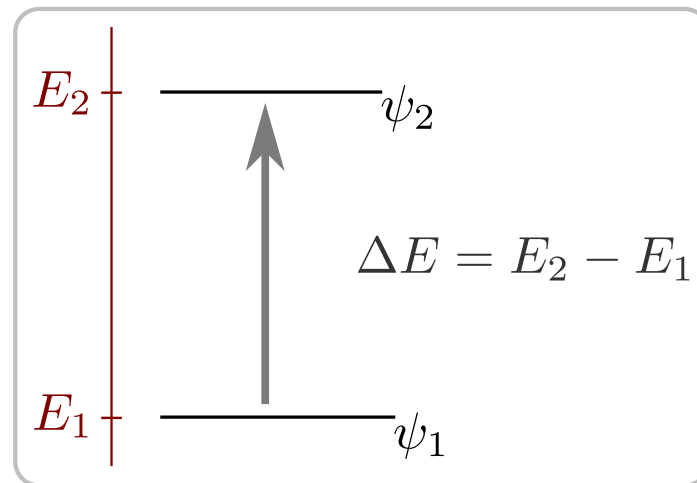
❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección

❖ Bibliografía

2) La probabilidad de que la transición ocurra al tiempo t :

$$P_{1 \rightarrow 2} = a_2^* a_2 = \frac{\sin^2(E_2 - E_1 - h\nu)/2\hbar}{E_2 - E_1 - h\nu}$$

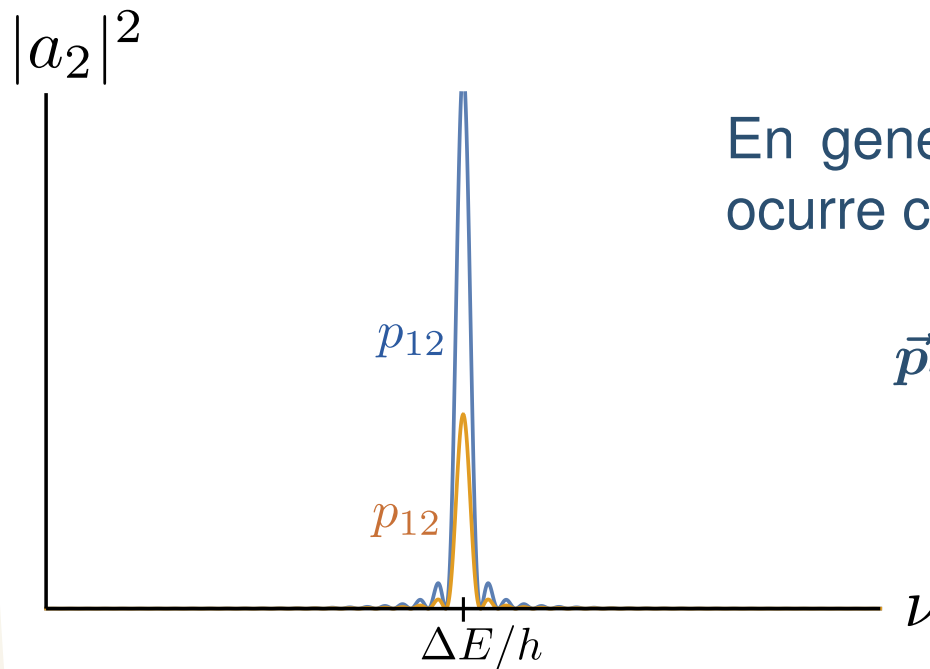
- $E_2 - E_1 \approx h\nu \longrightarrow a_2(t)$ muy grande (transición).



Reglas de selección

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Probabilidad de que la transición ocurra al tiempo t :



En general, la transición $m \rightarrow n$ ocurre cuando

$$\vec{p}_{mn} = \int \psi_n^* \vec{p} \psi_m d\tau \neq 0 \quad (11)$$

Reglas de selección:

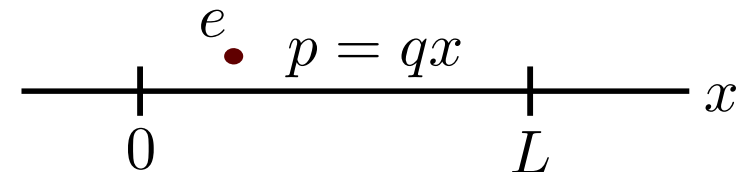
Condiciones que deben satisfacerse para que se cumpla (11)

Partícula en una caja

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ **Partícula en una caja**
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Un electrón con carga $q = -e$ en una caja de potencial infinito de longitud L en presencia de radiación electromagnética.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$



- El dipolo oscilante debido al movimiento del electrón interactúa con el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética.

Ejercicio:

Demuestra que el dipolo de la transición $m \rightarrow n$

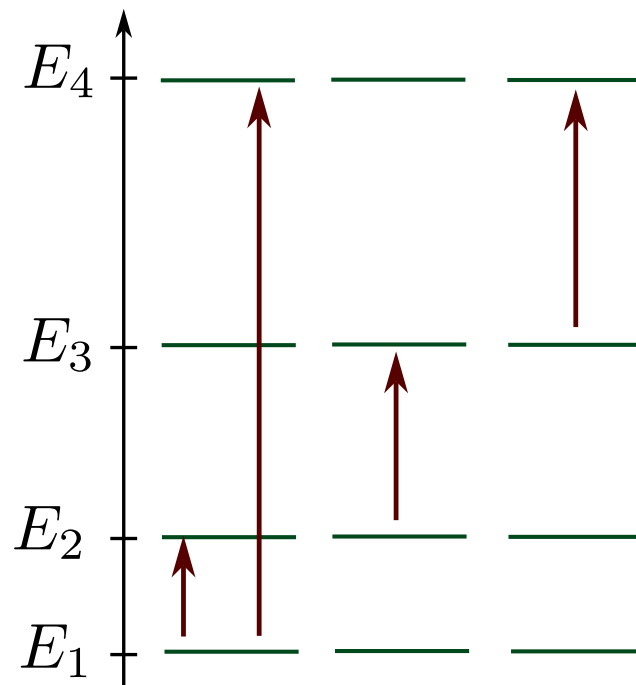
$$p_{mn} = -e \int \psi_n^*(x) x \psi_m(x) dx$$

es diferente de cero cuando

$$n - m = \Delta n = \text{impar}$$

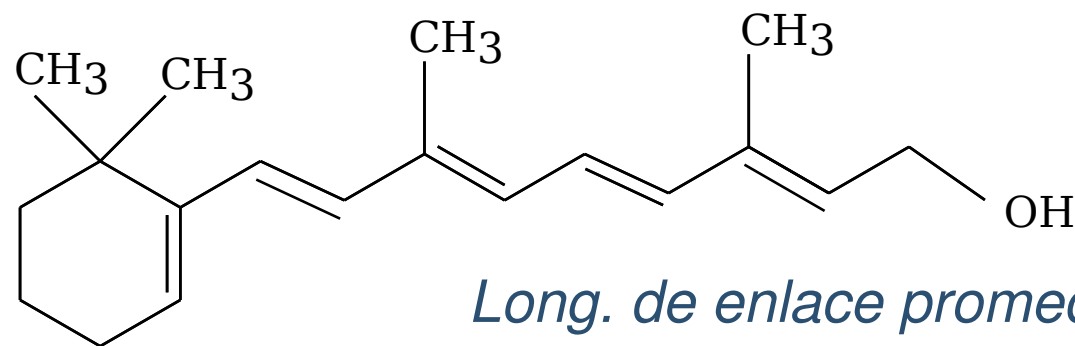
- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ **Partícula en una caja**
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Algunas transiciones permitidas:



Ejercicio:

Supón que los electrones π de la vitamina A se colocan por pares y espín opuesto en los niveles más bajos de una caja de potencial infinito unidimensional para obtener la longitud de onda de la radiación electromagnética absorbida en la transición HOMO-LUMO.



Procedimiento: De acuerdo con el principio de exclusión, la transición es $5 \rightarrow 6$:

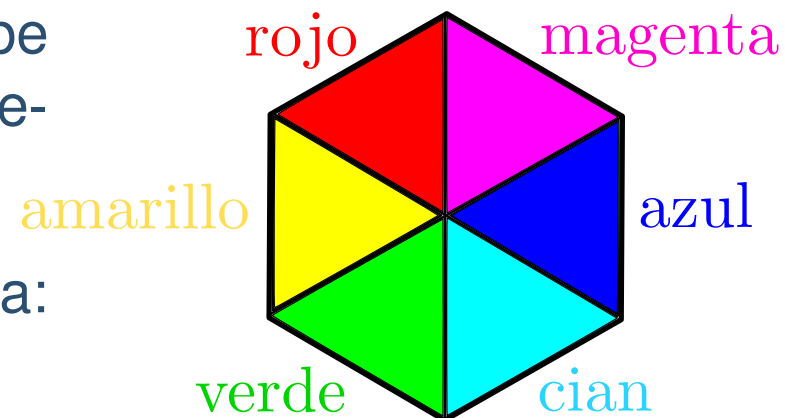
$$E_6 - E_5 = hc/\lambda$$

El valor experimental es 480 nm.

Respuesta: $\lambda = 469.2 \text{ nm}$.

De acuerdo con esto, absorbe color azul, cuyo color complementario es amarillo.

- Color real de la molécula: amarillo–naranja ($\lambda \approx 480 \text{ nm}$.)



Algunas aproximaciones:

- La molécula no es lineal y es tridimensional.
- Se ignoraron las repulsiones interelectrónicas y las interacciones electrón-núcleo.
- La molécula no tiene paredes infinitas.
- El valor de L es fijado arbitrariamente.

⇒ Hay cancelación de errores.

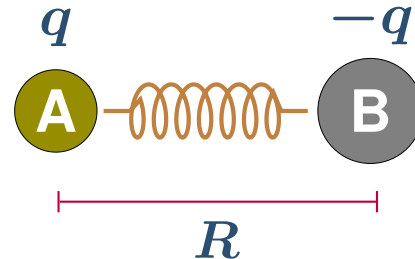
Espectroscopia vibracional

Molécula diatómica

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

$$x = R - R_{\text{eq}}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$



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

Funciones de onda y energías:

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\beta^{1/2} x) e^{-\beta x^2/2}$$

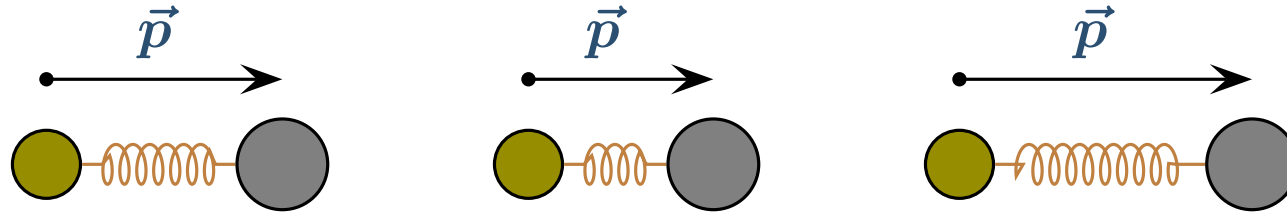
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$H_n(y)$: polinomios de Hermite.

$$\beta = \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}}, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

El momento dipolar cambia durante la oscilación:



Transición $v \rightarrow v'$:

$$p_{vv'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}(x)^* (p) \psi_v(x) dx$$

donde:

$$p(x) = qR = q(R_{\text{eq}} + x) = qR_{\text{eq}} + qx = p_0 + qx$$

$p_0 = qR_{\text{eq}}$: momento dipolar permanente de la molécula.

Por lo tanto:

$$p_{vv'} = p_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}(x)^* \psi_v(x) dx + q \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}(x)^* x \psi_v(x) dx$$

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Por lo tanto:

$$p_{vv'} = q \int_{-\infty}^{\infty} N_{v'} H_{v'}(\beta^{1/2} x) e^{-\beta x^2/2} (x) N_v H_v(\beta^{1/2} x) e^{-\beta x^2/2} dx$$

$$= \frac{N_{v'} N_v}{\beta^{1/2}} \left[\frac{v}{N_{v-1}} \delta_{v-1,v'} + \frac{1}{2N_{v+1}} \delta_{v+1,v'} \right]$$

Se usó la delta de Kronecker:

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1: & m = n \\ 0: & m \neq n \end{cases}$$

y la relación de recurrencia

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

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

El resultado es

$$p_{vv'} \neq 0 \quad \text{cuando } v' = v + 1 \text{ ó } v' = v - 1.$$

Además, el p debe cambiar con la oscilación: $dp/dx = q$.

Es decir, $q \neq 0$: la molécula debe tener momento dipolar permanente:

$$p_0 \neq 0$$

Molécula heteronuclear

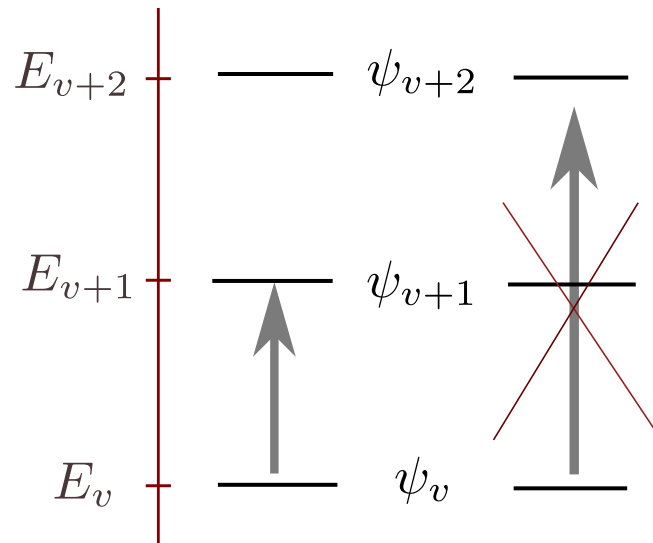
Transiciones permitidas (reglas de selección):

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja

❖ Espectroscopia vibracional

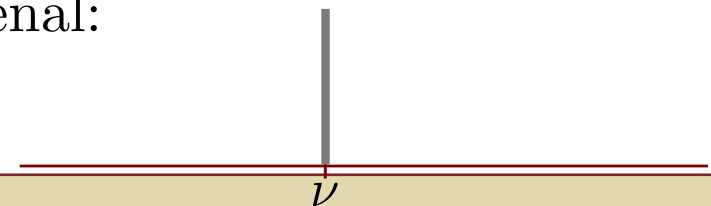
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

- $v \rightarrow v \pm 1$
 - **absorción**
 - **emisión**
- $dp/dx \neq 0$ (momento dipolar diferente de cero).



$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu, \quad \forall v$$

El espectro tiene una sola señal:



Ejemplo:

El espectro de absorción de $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ tiene una línea intensa en 2630 cm^{-1} .

1. Calcula la constante de fuerza del enlace en la molécula, la longitud de onda y el periodo de vibración.

$$\mu_{[^1\text{H}^{79}\text{Br}]} = \frac{m_{[^1\text{H}]} m_{[^{79}\text{Br}]}}{m_{[^1\text{H}]} + m_{[^{79}\text{Br}]}} = 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

2. ¿Cuál es la energía de punto cero vibracional de $^1\text{H}^{79}\text{Br}$?
La espectroscopia aporta información molecular a partir del experimento.

3. Obtén la frecuencia vibracional, en cm^{-1} , de la señal de $^2\text{H}^{79}\text{Br}$. Usa el mismo valor de k que en los incisos anteriores.

$$\mu_{[^2\text{H}^{79}\text{Br}]} = \frac{m_{[^2\text{H}]} m_{[^{35}\text{Cl}]}}{m_{[^2\text{H}]} + m_{[^{35}\text{Cl}]}} = 3.239 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

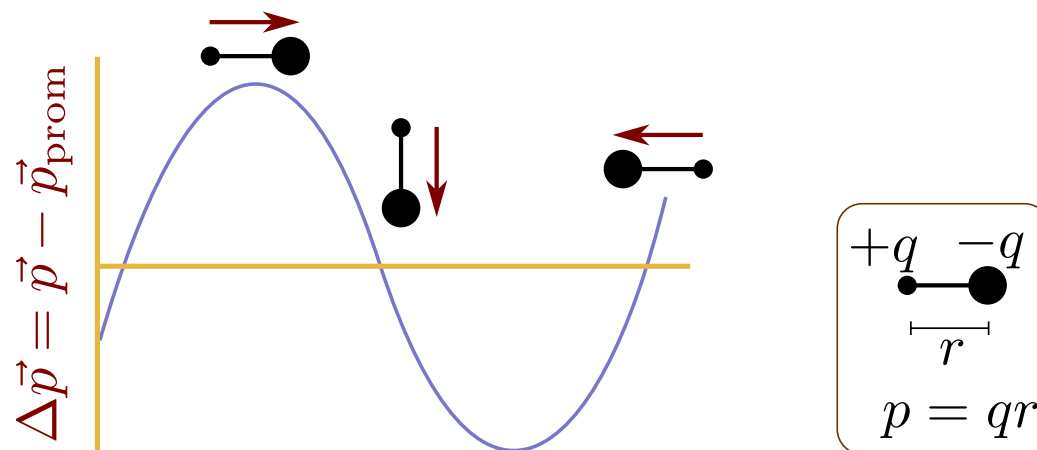
Espectroscopia rotacional

- El rotor rígido es un modelo para describir los grados de libertad rotacionales moleculares.
- En el caso de una molécula diatómica, al calcular el momento dipolar de transición entre dos estados

$$Y_j^{m_j}(\theta, \phi) \text{ y } Y_{j'}^{m_{j'}}(\theta, \phi)$$

se obtiene la regla de selección para espectroscopia rotacional.

- El momento dipolar molecular debe ser distinto de cero.



- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

La integral de transición del rotor rígido es

$$\vec{p}_{j,m_j;j',m'_j} = q \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_j^{m_j}(\theta, \phi)^* \vec{r} Y_{j'}^{m'_j}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

Si el campo eléctrico de la radiación incidente está orientado en la dirección del eje z , en coordenadas esféricas:

$$(p_z)_{j,m_j;j',m'_j} = q \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_j^{m_j}(\theta, \phi)^* \underbrace{r \cos \theta}_z Y_{j'}^{m'_j}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

Para el rotor rígido: $r = \text{cte.}$

Dado que

$$Y_j^{m_j}(\theta, \phi) = N_{j,m_j} P_j^{|m_j|}(\cos \theta) e^{im_j \phi}$$

entonces

$$(p_z)_{j,m_j;j',m'_j} = - \underbrace{qer}_p N_{j,m_j} N_{j',m'_j} \times \\ \int_0^{2\pi} e^{i(m'_j - m_j)\phi} d\phi \int_{-1}^1 x P_j^{|m_j|}(x) P_{j'}^{|m'_j|}(x) dx$$

donde $x = \cos \theta$.

Además:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'_j - m_j)\phi} d\phi = \begin{cases} 2\pi, & m'_j - m_j = 0 \\ 0, & m'_j - m_j \neq 0 \end{cases}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Por lo tanto,

$$(p_z)_{j,m_j;j',m_j} = 2\pi p N_{j,m_j} N_{j',m_j} \int_{-1}^1 x P_j^{|m_j|}(x) P_{j'}^{|m_j|}(x) dx$$

Al usar la relación de recurrencia:

$$(2j+1)xP_j^{|m_j|}(x) = (j-|m_j|+1)P_j^{|m_j|}(x) + (j+|m_j|)P_j^{|m_j|}(x)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} (p_z)_{j,m_j;j',m_j} = 2\pi p N_{j,m_j} N_{j',m_j} \times \\ \left[\frac{(j-|m_j|+1)}{2j+1} \int_{-1}^1 P_{j+1}^{|m_j|}(x) P_{j'}^{|m_j|}(x) dx \right. \\ \left. + \frac{(j+|m_j|)}{2j+1} \int_{-1}^1 P_{j-1}^{|m_j|}(x) P_{j'}^{|m_j|}(x) dx \right] \end{aligned}$$

Como los polinomios asociados de Legendre son ortogonales, el resultado es:

$$(p_z)_{j,m_j;j',m_j} \neq 0$$

cuando $j' = j \pm 1$ y $m'_j = m_j$.

Regla de selección para el rotor rígido:

1. $\Delta j = \pm 1$ y $\Delta m_j = 0$.
2. El momento dipolar de la molécula debe ser diferente de cero, $\vec{p} \neq 0$.

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

En el caso de absorción:

$$\begin{aligned}
 h\nu_{\text{rad}} &= \Delta E = E_{j+1} - E_j \\
 &= [(j+1)(j+2) - j(j+1)] \frac{\hbar^2}{2I}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\nu_{\text{rad}} = 2B(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

donde

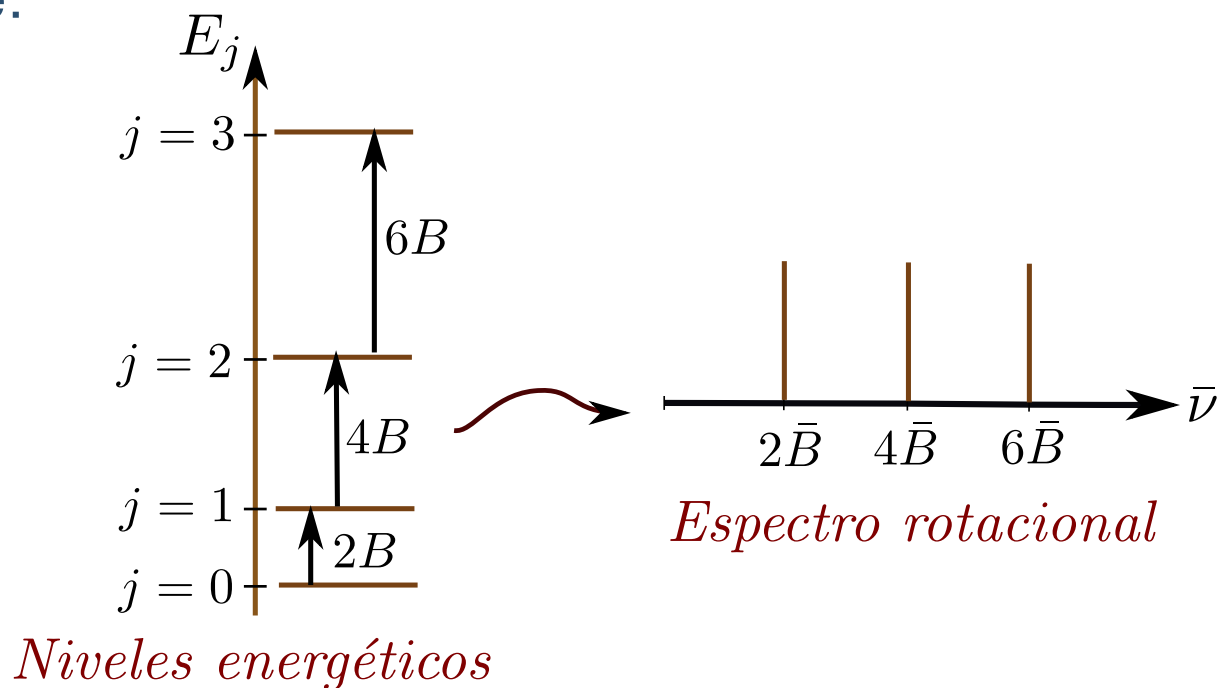
$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad \text{en el S.I.}$$

$$\bar{\nu} = 2\bar{B}(j+1),$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad \text{en número de ondas}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ **Espectroscopia rotacional**
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Gráficamente:



Ejercicio:

El espectro del $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ en el i.r. lejano consta de líneas separadas por 16.72 cm^{-1} . Calcula el momento de inercia y la distancia internuclear en la molécula.

Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico

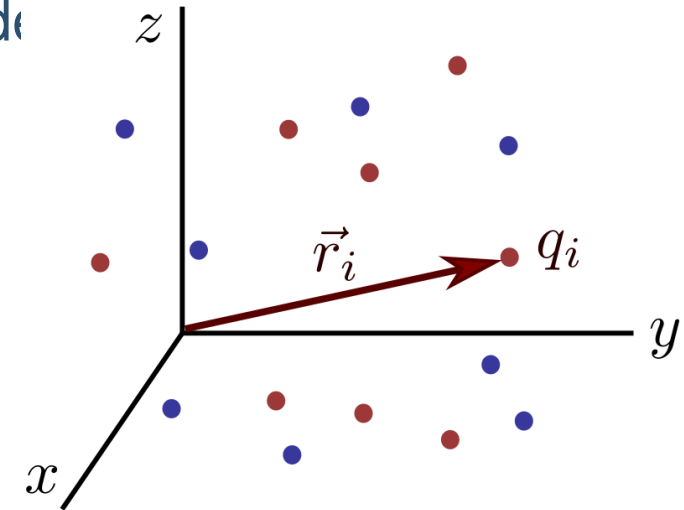
- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional

❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico

- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Momento eléctrico de un sistema de cargas en relación a un origen:

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^n q_i \vec{r}_i$$



$\Rightarrow \vec{p}$ depende del origen de coordenadas cuando $\sum_{i=1}^n q_i \neq 0$.

Si las cargas positivas son $q_i = +e_i$ y las negativas $q_j = -e_j$:

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^n q_i \vec{r}_i = \sum_{i=1}^p \vec{r}_i e_i - \sum_{j=1}^n \vec{r}_j e_j$$

Centroide de carga (molécula neutra):

$$\vec{r}_p = \frac{\sum_{i=1}^p \vec{r}_i e_i}{\sum_{i=1}^p e_i} = \frac{\sum_{i=1}^p \vec{r}_i e_i}{q}, \quad \vec{r}_n = \frac{\sum_{j=1}^n \vec{r}_j (-e_j)}{\sum_{j=1}^n (-e_j)} = \frac{-\sum_{j=1}^n \vec{r}_j e_j}{-q}$$

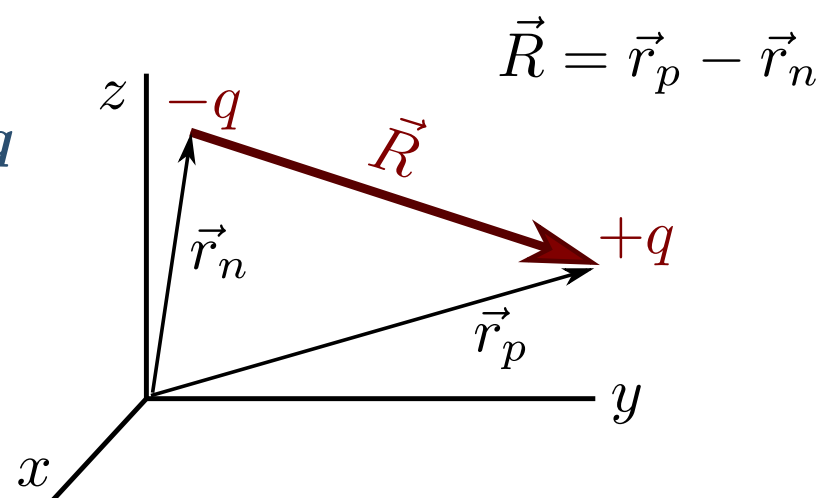
Por lo tanto:

$$\sum_{i=1}^p \vec{r}_i e_i = \vec{r}_p q, \quad \sum_{i=1}^n \vec{r}_i e_i = \vec{r}_n q$$

Momento dipolar eléctrico:

$$\vec{p} = \vec{r}_p q - \vec{r}_n q = (\vec{r}_p - \vec{r}_n) q$$

$$\vec{p} = \vec{R} q, \quad ||\vec{p}|| = p = Rq$$



- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Apéndice 2: Deducción de la regla de selección

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ **Apéndice 2: Deducción de la regla de selección**
- ❖ Bibliografía

Utiliza el siguiente procedimiento para obtener $a_2(t)$:

1. Sustituye (5) en (6) y usa

$$\hat{H}^0 \Psi_1 = i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} \quad \hat{H}^0 \Psi_2 = i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \quad \text{para}$$

llegar a

$$i\hbar \Psi_1 \frac{da_1}{dt} + i\hbar \Psi_2 \frac{da_2}{dt} = a_1 \hat{H}' \Psi_1 + a_2 \hat{H}' \Psi_2 \quad (12)$$

2. Multiplica (12) por $\psi_2(x)^*$, integra respecto a x y usa (8) para los estados 1 y 2 para obtener

$$i\hbar \frac{da_2}{dt} = a_1 e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \int \psi_2^* \hat{H}'(t) \psi_1 dx + a_2 \int \psi_2^* \hat{H}'(t) \psi_2 dx \quad (13)$$

- De manera análoga se obtiene da_1/dt
- Sistema de ecuaciones diferenciales.

En $t = 0$ inicia la interacción:

$$a_1(0) = 1 \quad \text{y} \quad a_2(0) = 0$$

Aproximación:

$\hat{H}'$ contribuye poco a $\hat{H}$

→

a_2 muy pequeño frente a a_1

Se desacopla el sistema de EDs con la aproximación:

$$a_1(t) \approx a_1(0) = 1; \quad a_1(t) \gg a_2(t) \quad (14)$$

Por lo que

$$i\hbar \frac{da_2}{dt} = e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \int \psi_2^* \hat{H}'(t) \psi_1 dx$$

Sustituye $\hat{H}'(t)$ de (4) en la igualdad anterior:

$$i\hbar \frac{da_2}{dt} = e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} \int \psi_2^* (-pF_0 \cos 2\pi\nu t) \psi_1 dx \quad (15)$$

Es conveniente involucrar funciones complejas:

$$\cos \theta = \frac{1}{2} \left(e^{i\theta} + e^{-i\theta} \right) \quad (16)$$

Sustituye (16) en (15) con $\theta = 2\pi\nu t$:

$$i\hbar \frac{da_2}{dt} = \frac{-F_0}{2} \left(e^{i(E_2 - E_1 + 2\pi\nu\hbar)t/\hbar} + e^{i(E_2 - E_1 - 2\pi\nu\hbar)t/\hbar} \right) \int \psi_2^* p \psi_1 dx$$

Además, $2\pi\nu\hbar = h\nu$:

$$i\hbar \frac{da_2}{dt} = \frac{-\mathbf{p}_{12} F_0}{2} \left(e^{i(E_2 - E_1 + h\nu)t/\hbar} + e^{i(E_2 - E_1 - h\nu)t/\hbar} \right) \quad (17)$$

donde:

$$p_{12} = \int \psi_2^* p \psi_1 dx \quad (10)$$

es el momento dipolar de transición.

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1:
Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2:
Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Para que la transición $1 \rightarrow 2$ ocurra:

$$p_{12} \neq 0$$

Para obtener $a_2(t)$, integrar (17):

$$a_2(t) = \frac{-p_{12} F_0}{2i\hbar} \int_0^t \left(e^{i(E_2 - E_1 + h\nu)t'/\hbar} + e^{i(E_2 - E_1 - h\nu)t'/\hbar} \right) dt'$$

Cada integral es de la forma:

$$\int_0^t e^{kt'} dt' = \left. \frac{1}{k} e^{kt'} \right|_0^t = \frac{1}{k} [e^{kt} - e^0] = -\frac{1}{k} [1 - e^{kt}]$$

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección
- ❖ Bibliografía

Por lo tanto:

$$a_2(t) = \frac{p_{12}F_0}{2} \left[\frac{1 - e^{i(E_2 - E_1 + h\nu)t/\hbar}}{(E_2 - E_1 + h\nu)} + \frac{1 - e^{i(E_2 - E_1 - h\nu)t/\hbar}}{(E_2 - E_1 - h\nu)} \right] \quad (18)$$

A partir de (11) se obtiene la probabilidad de absorción es:

$$P_{1 \rightarrow 2} = a_2^* a_2 = \frac{\sin^2(E_2 - E_1 - h\nu)/2\hbar}{E_2 - E_1 - h\nu}$$

Bibliografía

- ❖ Introducción
- ❖ Análisis cuántico
- ❖ Reglas de selección
- ❖ Partícula en una caja
- ❖ Espectroscopia vibracional
- ❖ Espectroscopia rotacional
- ❖ Apéndice 1: Momento dipolar eléctrico
- ❖ Apéndice 2: Deducción de la regla de selección

❖ Bibliografía

1. A. Requena, J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Pearson Educación, Madrid, 2004.
2. D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry. A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.
3. F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd. Edn., Dover, New York, 2001.
4. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 7th. Edn., Prentice Hall, New Jersey, 2013.