

§ MODOS NORMALES en moléculas poli-atómicas

Consideramos el movimiento de una molécula general de N núcleos. Este está determinado por un potencial $V(\vec{R}_\alpha)$ que es solución del problema electrónico (ver aproximación de Born-Oppenheimer). Las posiciones de todos los núcleos son especificadas por $3N$ coordenadas ξ_m , medidas a partir de la posición de equilibrio, donde el potencial V es un mínimo. Consideramos apenas los términos armónicos del potencial ($\sim \xi_i \xi_j$), donde el movimiento general puede ser descompuesto en modos normales de vibración.

Llamando por Q_K las coordenadas normales, tenemos:

$$Q_K = \sum_k \xi_k a_{Kk}$$

son combinaciones lineales que desacoplan el movimiento. Los modos normales son definidos como las combinaciones lineales que diagonalizan simultáneamente la energía cinética y la energía potencial:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{3N} \dot{Q}_K^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{3N} \omega_K^2 Q_K^2$$

El momento canónico es definido por:

$$P_K \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_K} = \dot{Q}_K$$

y el Hamiltoniano es escrito en la forma

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_K (P_K^2 + \omega_K^2 Q_K^2), \quad (1)$$

que es una suma de osciladores armónicos, cada uno con frecuencia ω_K (y por lo tanto, desacoplados), con ecuación de movimiento

$$\ddot{Q}_K + \omega_K^2 Q_K = 0, \quad (2)$$

cuya solución general es de la forma

$$Q_K = Q_K^{(0)} \cos(\omega_K t + \varphi).$$

Este problema puede ser cuantizado de manera trivial, porque el Hamiltoniano es aditivo. Los autovalores de la energía son:

$$E = \sum_K E_K = \sum_K \left(\nu_K + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_K,$$

con $\nu_K = 0, 1, 2, \dots$

Estudiemos con más detalles la transformación para coordenadas normales:

$$H = \sum_m \frac{1}{2} m_m \dot{\xi}_m^2 + \sum_{m, n} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_m \partial \xi_n} \right)_{\xi_m = \xi_n = 0} \xi_m \xi_n \quad (3)$$

es el Hamiltoniano dentro de la aproximación armónica. Primero, transformamos para coordenadas 'pesadas' por la masa.

$$q_m \equiv \sqrt{m_m} \xi_m$$

(4)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_k \partial \xi_j} &= \frac{\partial}{\partial \xi_k} \sum_m \frac{\partial q_m}{\partial \xi_j} \left(\frac{\partial V}{\partial q_m} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi_k} \left(\sum_m \delta_{mj} \sqrt{m_j} \frac{\partial V}{\partial q_m} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \xi_k} \sqrt{m_j} \left(\frac{\partial V}{\partial q_j} \right) = \sqrt{m_k m_j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_j} \right), \end{aligned}$$

de manera que la energía potencial es invariante:

$$\mathcal{H} = \sum_j \frac{1}{2} \dot{q}_j^2 + \sum_{jk} \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k} \right)_0}_{f_{jk}} q_j q_k$$

La matriz de los coeficientes f_{jk} es simétrica:

$$f_{jk} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_j} \right)_0 = f_{kj},$$

y colocando el momento canónico $p_j = \dot{q}_j$

$$\mathcal{H} = \sum_j \frac{1}{2} p_j^2 + \sum_{jk} \frac{1}{2} f_{jk} q_j q_k \quad (5)$$

Cualquier transformación ortogonal independiente del tiempo deja el término de la energía cinética con la misma forma (suma de cuadrados).

En efecto:

$$q_k = \sum_j A_{kj} X_j$$

$$\dot{q}_k = \sum_j A_{kj} \dot{X}_j$$

$$\sum_k \dot{q}_k^2 = \sum_k \sum_{j,l} A_{kj} A_{kl} \dot{X}_j \dot{X}_l$$

$$= \sum_{j,l} \left(\sum_k A_{kj} A_{kl} \right) \dot{X}_j \dot{X}_l$$

$$= \sum_{j,l} \left(\sum_k \underbrace{A_{lk}^{-1} A_{kj}}_{\delta_{lj}} \right) \dot{X}_j \dot{X}_l$$

$$= \sum_j \dot{X}_j^2$$

Por causa de este resultado directo, basta encontrar la transformación ortogonal que diagonaliza el término de la energía potencial: la diagonalización de la energía cinética está garantizada. Sea tal transformación la siguiente:

$$(6) \quad q_k = \sum_L a_{kL} Q_L, \text{ con } a_{kL} \text{ ortogonal.}$$

Tenemos:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j,k} f_{jk} a_{jL} a_{kM} Q_L Q_M$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{L,M} \left(\sum_{jk} a_{Lj}^{-1} f_{jk} a_{kM} \right) Q_L Q_M$$

y queremos que sea en la forma diagonal

$$\frac{1}{2} \sum_L \omega_L^2 Q_L^2,$$

por lo tanto debemos exigir

$$\sum_{jk} a_{Lj}^{-1} f_{jk} a_{kM} = \omega_L^2 \delta_{ML}.$$

Multiplicando por a por la izquierda:

$$\sum_{jk} \left(\sum_L a_{jL} a_{Lj}^{-1} \right) f_{jk} a_{kM} = \sum_L a_{jL} \omega_L^2 \delta_{ML}$$

δ_{Lj}

$$\sum_k f_{jk} a_{kM} = a_{jM} \omega_M^2$$

o equivalentemente:

$$\sum_k (f_{jk} - \delta_{kj} \omega_M^2) a_{kM} = 0, \quad (7)$$

que es una ecuación de autovalores para ω_M^2 , con autovectores dados por $(a_{1M}, a_{2M}, \dots, a_{3NM})$.

Como V es simétrica $\Rightarrow \omega_M^2$ es real.

La condición de estabilidad del equilibrio implica en $\omega_M^2 \geq 0$.

Obtenemos la solución del problema de autovalores resolviendo la ecuación secular:

$$\det(f_{ek} - \omega^2 f_{ek}) = 0. \quad (8)$$

Existen soluciones con $\omega \equiv 0$ que representan los grados de libertad de traslación y rotación de la molécula como un todo. Para vibraciones, nos interesan los grados de libertad internos, de manera que los otros 6 (3 de traslación + 3 de rotación) podrían ser eliminados desde el comienzo

§ MODOS NORMALES Y TEORÍA DE GRUPOS

Un particular modo Q_L puede ser descompuesto en relación al sistema inicial de coordenadas de la molécula usando la transformación inversa de (6)

$$\begin{aligned} Q_L &= \sum_k (a^{-1})_{Lk} q_k = \sum_k a_{kL} q_k \\ &= \sum_k q_k a_{kL}. \end{aligned}$$

Como la molécula es invariante por cualquier operación de simetría del grupo G de la molécula, tendremos

que para $P_R \in G$, $P_R Q_L$ deberá tener la misma frecuencia de oscilación ω_L que Q_L . Si el modo normal no es degenerado, debemos tener

$$P_R Q_L = \pm Q_L$$

Suponiendo los operadores P_R del grupo como unitarios y los autovectores normalizados:

$$\sum_k a_{kL}^2 = 1$$

(para una matriz ortogonal, esa condición está satisfecha automáticamente).

Si el modo normal ω_L es degenerado (excluyendo degeneración accidental), tendremos:

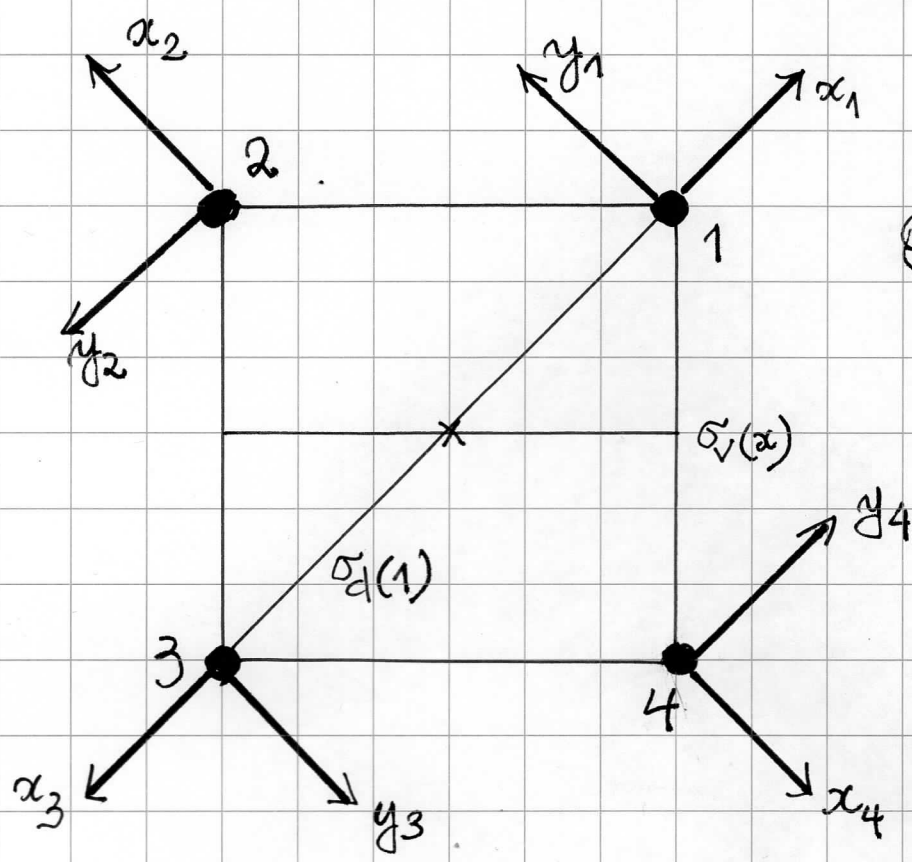
$$P_R Q_L = \sum_{L'} Q_{L'} \Gamma'_{L'L}(R),$$

donde la suma sobre $\{L'\}$ recorre todos los modos degenerados. Constatamos que cualquier combinación lineal de $Q_{L'}$ degenerados oscila con la misma frecuencia ω_L . Generamos así una representación del grupo de dim > 1 , que corresponde a una representación irreducible del grupo de simetría (todos los modos $Q_{L'}$ transforman entre sí por medio de las operaciones del grupo).

Los $\{Q_{L'}\}$ que participan son llamados de 'partners'.

El número de las frecuencias diferentes ω_L y su degeneración es obtenido descomponiendo la representación de dim $3N$ (basada en 3 coordenadas ortogonales para cada núcleo) en RI's del grupo de simetría.

Ex. Molécula quadrada, restrita a movimento no plano (x, y). Grupo de simetria C_{4v}



O sistema tem 8 graus de liberdade

A nossa coordenada generalizada ξ , que mede os desvios dos 'átomos' da situação de equilíbrio, é escrita como um vetor coluna

$$\xi \equiv \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ x_4 \\ y_4 \end{pmatrix}$$

Tabela de caracteres do grupo

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	
Γ	8	0	0	0	0	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E$

Com o vetor ξ geramos uma representação de dim 8. Para obter os caracteres analisamos apenas um elemento de cada classe conjugada.

Abaixo a tabela de transformação das coordenadas

	E	C_4	C_4^3	C_2	$\sigma_v(x)$	$\sigma_v(y)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(2)$
x_1	x_1	x_2	x_4	x_3	x_4	x_2	x_1	x_3
y_1	y_1	y_2	y_4	y_3	$-y_4$	$-y_2$	$-y_1$	$-y_3$
x_2	x_2	x_3	x_1	x_4	x_3	x_1	x_4	x_2
y_2	y_2	y_3	y_1	y_4	$-y_3$	$-y_1$	$-y_4$	$-y_2$
x_3	x_3	x_4	x_2	x_1	x_2	x_4	x_3	x_1
y_3	y_3	y_4	y_2	y_1	$-y_2$	$-y_4$	$-y_3$	$-y_1$
x_4	x_4	x_1	x_3	x_2	x_1	x_3	x_2	x_4
y_4	y_4	y_1	y_3	y_2	$-y_1$	$-y_3$	$-y_2$	$-y_4$

Para calcular os caracteres, que são traços, olhamos apenas termos diagonais:

$$C_4 : 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 ,$$

$$\Rightarrow \chi(C_4) = 0 ;$$

$$C_2 : 1 \rightleftharpoons 3 , 2 \rightleftharpoons 4 ,$$

$$\Rightarrow \chi(C_2) = 0 ;$$

$$\sigma_v(x) : 1 \rightleftharpoons 4 , 2 \rightleftharpoons 3 ,$$

$$\Rightarrow \chi(\sigma_v) = 0 ;$$

$$\sigma_d(1) : 2 \rightleftharpoons 4 , \quad \begin{array}{l} x_1 \rightarrow x_1 , y_1 \rightarrow -y_1 \\ x_3 \rightarrow x_3 , y_3 \rightarrow -y_3 \end{array}$$

Na diagonal:

$$\chi(\sigma_d) = 1 - 1 + 1 - 1 = 0$$

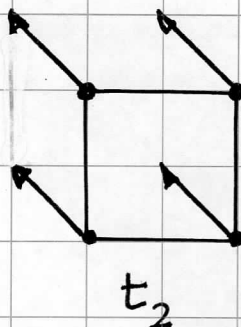
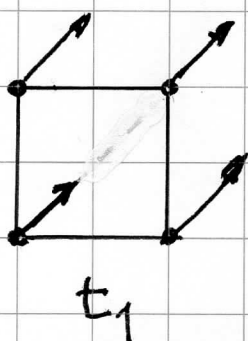
Colocamos esses caracteres na tabela do grupo. Curiosamente obtemos a Representação Regular, onde cada RI aparece tantas vezes como a sua dimensão:

$$\Gamma(C_{4v}) = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E$$

Precisamos descartar os graus de liberdade de translação e rotação

i) translação:

Escolhemos as configurações:



onde o centro de massa não fica em repouso. Chamamos esse modos de t_1 e t_2 . É evidente que transformam segundo uma rep. bidimensional

$$C_4 t_1 = t_2 \quad , \quad C_4 t_2 = -t_1$$

$$C_2 t_1 = -t_1 \quad , \quad C_2 t_2 = -t_2$$

$$\sigma_v(y) t_1 = t_2 \quad , \quad \sigma_v(y) t_2 = t_1$$

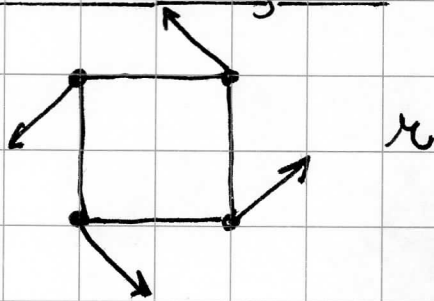
$$\sigma_d(1) t_1 = t_1 \quad , \quad \sigma_d(1) t_2 = -t_2$$

Resulta: $\chi(C_4) = 0$, $\chi(C_2) = -2$,

$$\chi(\sigma_v) = 0 \quad , \quad \chi(\sigma_d) = 1 - 1 = 0$$

Identificamos a rep. como sendo E. Agora pedimos para deixar o CM em repouso.

ii) Modo de rotação



Só os vetores segundo y_i são não nulos

$$C_4 r = r, \quad C_4^2 r = r, \quad C_2 r = r$$

$$\sigma_v(x) r = -r, \quad \sigma_d(1) = -r$$

de maneira que temos gerado uma rep. unidimensional, com caracteres

$$\chi(C_4) = 1, \quad \chi(C_2) = 1, \quad \chi(\sigma_v) = -1, \quad \chi(\sigma_d) = 1,$$

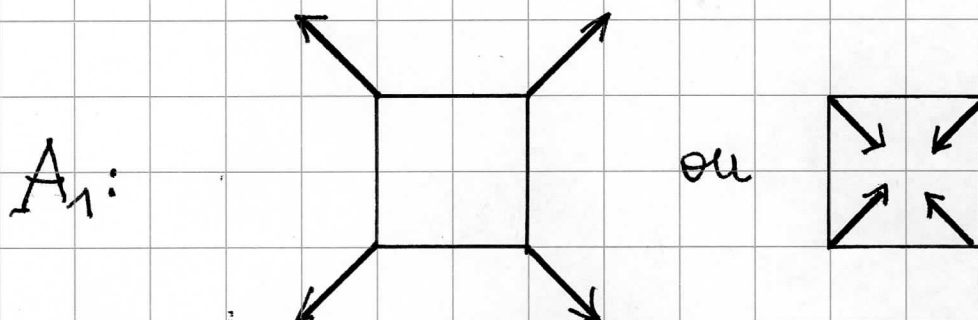
que identificamos como sendo a RI A_2 .

Os outros cinco graus de liberdade são de oscilação

$$\Gamma_{os} = A_1 + B_1 + B_2 + E$$

a) Procuramos o modo invariante A_1

Este modo é chamado modo de 'respiração' e é evidentemente invariante



Ele encurta ou alonga as ligações moleculares, mas deixa a simetria invariante

b) Modo B_1 Modo 1-dim que 'deformaria' o quadrado. Como exercício ilustrativo, podemos usar o projetor de B_1 :

$$P^{(B_1)} = \frac{1}{8} \left\{ E - C_4 - C_4^3 + C_2 + \sigma_v(x) + \sigma_v(y) - \sigma_d(1) - \sigma_d(2) \right\}$$

e projetamos sobre um vetor ξ arbitrário:

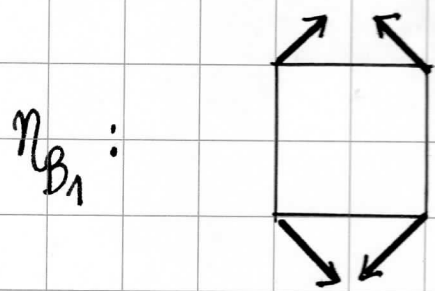
$$\xi_{B_1} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ x_4 \\ y_4 \end{pmatrix}$$

Definimos: $\alpha \equiv \frac{1}{4}(y_1 + y_3 - y_2 - y_4)$

Obtemos

$$P^{(B_1)} \xi \approx = \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ 0 \\ -\alpha \\ 0 \\ \alpha \\ 0 \\ -\alpha \end{pmatrix} = \eta_{B_1}$$

η_{B_1} é representado graficamente por



É fácil ver que η_{B_1} gera uma representação 1-dim

$$C_4 \eta_{B_1} = -\eta_{B_1}, \quad C_4^3 \eta_{B_1} = -\eta_{B_1}, \quad C_2 \eta_{B_1} = \eta_{B_1}$$

$$\sigma_v(x) \eta_{B_1} = \eta_{B_1}, \quad \sigma_v(y) \eta_{B_1} = \eta_{B_1}$$

$$\sigma_d(1) \eta_{B_1} = (-1) \eta_{B_1}, \quad \sigma_d(2) \eta_{B_1} = -\eta_{B_1}$$

Carateres:

$$\chi(C_4) = -1, \chi(C_2) = 1, \chi(\sigma_v) = 1$$

$$\chi(\sigma_d) = -1$$

que correspondem a B_1 .

c) Modo B_2 . Procedemos da mesma maneira, usando o projetor de B_2

$$P^{(B_2)} = \frac{1}{8} \left[E - C_4 - C_4^3 + C_2 - \sigma_v(x) - \sigma_v(y) + \sigma_d(1) + \sigma_d(2) \right]$$

Usando a tabela de transformações, com a definição:

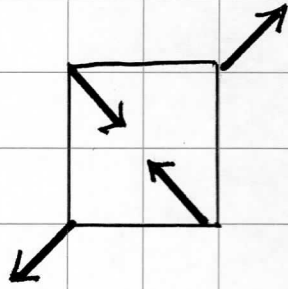
$$\beta = \frac{1}{4} (x_1 + x_3 - x_2 - x_4)$$

obtemos:

$$P^{(B_2)} \xi = \begin{pmatrix} \beta \\ 0 \\ -\beta \\ 0 \\ \beta \\ 0 \\ -\beta \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \eta_{B_2}$$

O modo η_{B_2} é representado graficamente por

η_{B_2} :



Por definição (uso do projetor), ele gera uma representação 1-dim (B_2). Conferir:

$$C_4 \eta_{B_2} = -\eta_{B_2}, \quad C_2 \eta_{B_2} = \eta_{B_2}$$

$$\sigma_v(x) \eta_{B_2} = -\eta_{B_2}, \quad \sigma_d(1) \eta_{B_2} = \eta_{B_2}$$

Carateres:

$$\chi(C_4) = -1, \quad \chi(C_2) = 1, \quad \chi(\sigma_v) = -1$$

$$\chi(\sigma_d) = 1,$$

que se corresponde com B_2 .

d) Modo bidimensional E. Problema: em 2-dim precisamos construir explicitamente a rep. para obter os projetores. Mas isso já foi feito para E usando os modos de translação t_1 e t_2 . Completamos a tabela com

$$C_4^3 t_1 = -t_2, \quad C_4^3 t_2 = t_1$$

$$\sigma_v(x)t_1 = -t_2, \quad \sigma_v(x)t_2 = -t_1$$

$$\sigma_d(2)t_1 = -t_1, \quad \sigma_d(2)t_2 = t_2$$

Obtemos a tabela

	E	C_4	C_4^3	C_2	$\sigma_v(x)$	$\sigma_v(y)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(2)$
t_1	t_1	t_2	$-t_2$	$-t_1$	$-t_2$	t_2	t_1	$-t_1$
t_2	t_2	$-t_1$	t_1	$-t_2$	$-t_1$	t_1	$-t_2$	t_2

e as matrizes da RI E:

$$E \doteq \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_4 \doteq \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad C_4^3 \doteq \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$C_2 \doteq \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_v(x) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_v(y) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d(1) \doteq \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_d(2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Construimos o projetores:

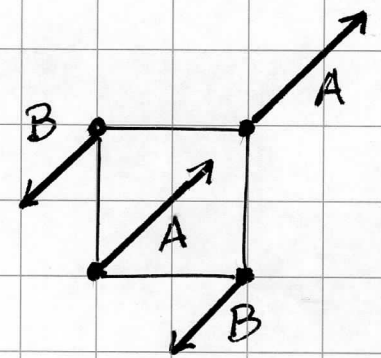
$$P_1^{(E)} = \frac{1}{4} \left\{ E - C_2 + \sigma_d(1) - \sigma_d(2) \right\}$$

$$P_2^{(E)} = \frac{1}{4} \left\{ E - C_2 - \sigma_d(1) + \sigma_d(2) \right\}$$

Projetamos sobre uma configuração arb. ξ

Definimos: $A \equiv \frac{1}{2}(x_1 - x_3)$, $B \equiv \frac{1}{2}(y_2 - y_4)$

$$P_1^{(E)} \xi_2 = \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ 0 \\ B \\ -A \\ 0 \\ 0 \\ -B \end{pmatrix} \equiv \eta_1^{(E)}$$



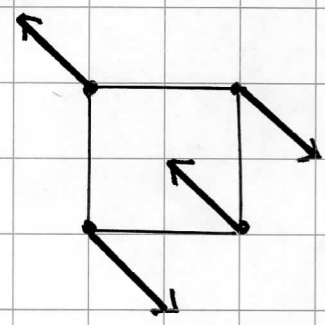
Para que o CM fique em repouso, devemos ter:

$$B = A$$

e eliminamos a componente translacional. Não precisamos calcular outra projeção, basta operar com as transformações do grupo

$$C_4 \eta_1^{(E)} \equiv \eta_2^{(E)}$$

$$C_4 \eta_2^{(E)} = -\eta_1^{(E)}$$



$$C_2 \eta_1^{(E)} = -\eta_1^{(E)}, \quad C_2 \eta_2^{(E)} = -\eta_2^{(E)}$$

$$\sigma_v(x) \eta_1^{(E)} = -\eta_2^{(E)}, \quad \sigma_v(x) \eta_2^{(E)} = -\eta_1^{(E)}$$

$$\sigma_d(1) \eta_1^{(E)} = \eta_1^{(E)}, \quad \sigma_d(1) \eta_2^{(E)} = -\eta_2^{(E)}$$

Carateres:

$$\chi(C_4) = 0, \quad \chi(C_2) = -2, \quad \chi(\sigma_v) = 0$$

$$\chi(\sigma_d) = 1 - 1 = 0,$$

que corresponde à RI E.

Temos assim determinado os modos de oscilação da molécula. Como os modos de E são degenerados, qualquer combinação linear é também degenerada.

Finalmente, a equação secular pode ser fatorada, com o conhecimento da simetria:

$$\det(f_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}) = (\omega^2)^3 (\omega^2 - \omega_{A_1}^2) (\omega^2 - \omega_{B_1}^2) (\omega^2 - \omega_{B_2}^2) \times (\omega^2 - \omega_E^2)^2$$