

Modos rotacionales y vibracionales en moléculas

José Soto García

30 de diciembre de 2018

1. La molécula como un sólido rígido: hamiltoniano asociado a la rotación de la misma en torno a su centro de masas.

Un sólido rígido se define como una colección de partículas, cuyas distancias relativas se mantienen fijas [2]. El momento de inercia I_i de un sólido rígido con n partículas sobre un eje i se define como:

$$I_i = \sum_{j=1}^n m_j r_j^2 \quad (1)$$

con r_j la distancia desde la partícula de masa m_j al eje i .

1.1. El rotor rígido diatómico

El rotor rígido de dos partículas consiste en dos masas m_1 y m_2 unidas a una barra sin masa con una distancia fija d . Dado que la distancia es fija, la energía potencial no varía con la rotación del rotor, luego $V = 0$. [1] El momento de inercia de una molécula diatómica puede escribirse como:

$$I = \mu R^2 \quad (2)$$

Podemos determinar los niveles de energía de este sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger. Suponiendo que el radio entre los dos átomos no varía, la ecuación de Schrödinger queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] Y_l^m(\theta, \phi) = E_l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3)$$

Con

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

La energía está $2l+1$ veces degenerada debido a que para un l fijo, distintos valores de m tienen la misma energía.

1.2. El rotor rígido poliatómico

Se define el tensor de inercia \tilde{I} como:

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha,2}^2 + x_{\alpha,3}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,1} x_{\alpha,2} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,1} x_{\alpha,3} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,2} x_{\alpha,1} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha,1}^2 + x_{\alpha,3}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,2} x_{\alpha,3} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,3} x_{\alpha,1} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha,3} x_{\alpha,2} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha,1}^2 + x_{\alpha,2}^2) \end{pmatrix} \quad (4)$$

Clásicamente, la energía cinética rotacional del sistema se obtiene como:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} I_{i,j} \omega_i \omega_j \quad (5)$$

Una clara simplificación se encuentra si diagonalizamos el tensor de inercia. Los vectores que diagonalizan la matriz de inercia son los denominados ejes principales de inercia. La energía cinética rotacional clásica del sistema queda por tanto [2]:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) \quad (6)$$

con I_a , I_b , e I_c los autovalores del momento de inercia.

Para formar el hamiltoniano del sistema, necesitamos la energía en función del momento angular P , con $P_i = I_i \omega_i$. La energía cinética queda entonces como:

$$T_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} \quad (7)$$

El nuevo sistema de referencia $\{a, b, c\}$ se consigue mediante tres rotaciones $\{\theta, \phi, \chi\}$ a través del centro de masas O . Son los llamados ángulos de Euler (figura 1). De la figura 1 podemos ver que:

$$\hat{P}_{\phi} = \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{P}_N = \frac{\partial}{\partial N}, \quad \hat{P}_{\chi} = \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} P_N &= P_a \sin \chi + P_b \cos \chi \\ P_Z &= -P_a \sin \theta \cos \chi + P_b \sin \theta \sin \chi + P_c \cos \theta \end{aligned}$$

Obtenemos que:

$$\hat{P}_a = i\hbar \left[\cos \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (9)$$

$$\hat{P}_b = i\hbar \left[-\sin \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (10)$$

$$\hat{P}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (11)$$

O también:

$$\hat{P}_X = i\hbar \left[\cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (12)$$

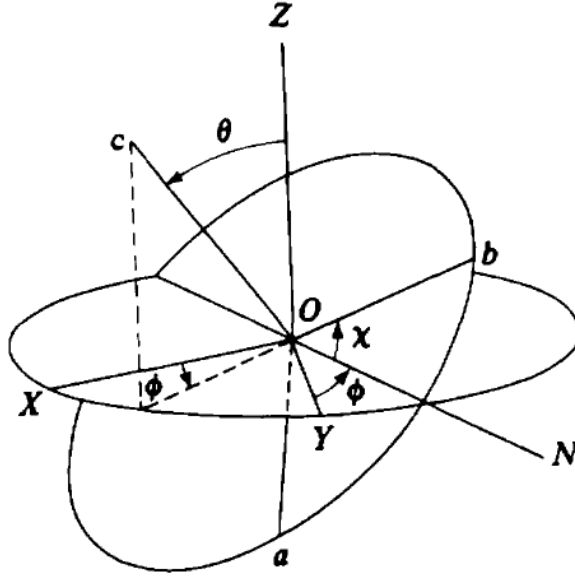


Figura 1: EXPLICAR

$$\hat{P}_Y = i\hbar \left[\sin\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \sin\phi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \quad (13)$$

$$\hat{P}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (14)$$

Sabemos que el hamiltoniano rotacional es

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{P}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \quad (15)$$

y el operador momento angular total es:

$$\hat{P}^2 = \hat{P}_a^2 + \hat{P}_b^2 + \hat{P}_c^2 = \hat{P}_X^2 + \hat{P}_Y^2 + \hat{P}_Z^2 \quad (16)$$

Una forma de obtener los autovalores de Energía sería sustituir los valores de P y resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, estos autovalores se pueden obtener mediante relaciones de conmutación. Las relaciones de conmutación que necesitaremos son las siguientes:

$$[\hat{P}_i, \hat{P}_j] = -i\hbar \delta_{i,j} \hat{P}_k \quad (17)$$

$$[\hat{P}_I, \hat{P}_J] = i\hbar \delta_{I,J} \hat{P}_K \quad (18)$$

$$[\hat{P}^2, \hat{P}_j] = [\hat{P}^2, \hat{P}_J] = 0 \quad (19)$$

$$[\hat{P}_J, \hat{P}_j] = 0, \quad \forall J,j \quad (20)$$

con $J = \{X, Y, Z\}$ y $j = \{a, b, c\}$

Con estas relaciones de conmutación es fácil comprobar que:

$$[H_{rot}, \hat{P}^2] = 0 \quad (21)$$

$$[H_{rot}, \hat{P}_J] = 0 \quad (22)$$

$$[H_{rot}, \hat{P}_c] = i\hbar \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) (\hat{P}_a \hat{P}_b + \hat{P}_b \hat{P}_a) \quad (23)$$

Puesto que H_{rot} conmuta con \hat{P}^2 y con \hat{P}_Z , se pueden elegir las autofunciones ψ del hamiltoniano rotacional como autofunciones de ambos operadores. Además, como los operadores \hat{P}_X , \hat{P}_Y y \hat{P}_Z cumplen las relaciones generales de conmutación del momento angular, obtenemos las siguientes relaciones:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (24)$$

$$\hat{H}\psi = J(J+1)\hbar^2\psi, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (25)$$

$$\hat{P}_Z\psi = M\hbar\psi, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (26)$$

Los autovalores de energía dependerán de las simetrías de rotación que presente la molécula, estas son:

Rotor esférico $I_a = I_b = I_c = I$

Rotor simétrico $I_a = I_b \neq I_c$ o $I_a \neq I_b = I_c$

Rotor asimétrico $I_a \neq I_b \neq I_c$

Tomaremos siempre los ejes principales de inercia de manera que $I_a \leq I_b \leq I_c$.

2. Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores.

2.1. El rotor esférico

El rotor esférico se caracteriza porque los tres momentos principales de inercia son iguales:

$$I_a = I_b = I_c = I$$

El hamiltoniano del sistema queda por tanto como:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2I} \quad (27)$$

La ecuación de Schrödinger es:

$$\frac{1}{2I} \hat{P}^2 \psi = E\psi \quad (28)$$

Resolviendo la ecuación obtenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2 \psi &= E\psi \\ E &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (29)$$

En este caso, tenemos además que

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] \quad (30)$$

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.

2.2. El rotor simétrico

El rotor simétrico se caracteriza porque dos de sus momentos principales de inercia son iguales $I_a = I_b \neq I_c$ (caso achatado) o $I_a \neq I_b = I_c$ (caso alargado). Realizaremos el desarrollo del caso $I_a = I_b \neq I_c$ y luego lo adaptaremos al segundo. El hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_a^2 + \hat{P}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{P}^2 - \hat{P}_c^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \quad (31)$$

Como \hat{P}_c conmuta con \hat{P}^2 y con \hat{P}_c^2 , el hamiltoniano conmuta con \hat{P}_c , y las autofunciones del hamiltoniano se pueden elegir como autofunciones de \hat{P}_c . Las energías se obtienen como:

$$\left(\frac{\hat{P}^2 - \hat{P}_c^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \right) \psi = E \psi$$

$$\left(\frac{\hbar^2 J(J+1) - \hbar^2 K^2}{2I_b} + \frac{\hbar^2 K^2}{2I_c} \right) \psi = E \psi$$

Luego:

$$E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} + \hbar^2 K^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) \quad (32)$$

Se definen las constantes rotacionales como:

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_b} \geq C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (33)$$

Teniendo entonces que las energías son

$$E/h = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad (\text{achatado}) \quad (34)$$

$$E/h = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (\text{alargado}) \quad (35)$$

La energía depende de J y K^2 . Hay una degeneración $(2J + 1)$ asociada a M . Además, para $K \neq 0$ hay una degeneración doble debida a los valores de $\pm K$, luego para $K \neq 0$ la degeneración de la energía es $4J + 2$.

2.3. El rotor asimétrico

En el rotor asimétrico $I_a \neq I_b \neq I_c$. En este caso, como $[\hat{H}, \hat{P}_c] \neq 0$ no podemos elegir las autofunciones de \hat{P}_c ; además el hamiltoniano no es separable y necesitaremos otro método para resolver la ecuación de Schrödinger.

Podemos encontrar los autovalores de \hat{H} expandiendo las autofunciones desconocidas ψ_i en términos de algún conjunto completo ortonormal conocido ϕ_i y resolviendo la ecuación de autovalores:

$$\det [\langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle - E_i \delta_{nm}] = 0 \quad (36)$$

Un conjunto completo ortonormal que podemos usar son las autofunciones del rotor simétrico, ya que son funciones de las mismas coordenadas (los ángulos de Euler) y satisfacen las mismas condiciones de contorno:

$$\psi_i = \sum_{J'} \sum_{M'} \sum_{K'} c_{i,J'M'K'} \phi_{J'M'K'} \quad (37)$$

Como ψ_i es autofunción de \hat{P}^2 con autovalor $\hbar^2 J(J+1)$ y de \hat{P}_z con autovalor $\hbar M$ sólo necesitamos incluir funciones ϕ_i con el mismo valor de J y M que ψ_i . La suma infinita sobre J' , M' y K' se reduce ahora a una suma finita sobre los $2J+1$ posibles valores de K'

$$\psi_i = \sum_{K'=-J}^J c_{i,JMK'} \phi_{JMK'} \quad (38)$$

Luego, la ecuación de autovalores queda:

$$\det (H_{K'K''} - E_i \delta_{K'K''}) = 0 \quad (39)$$

con

$$H_{K'K''} \equiv \int \phi_{JMK'}^* \hat{H} \phi_{JMK''} d\tau \quad (40)$$

Cuyo resultado es calculable con los datos que tenemos y vale:

$$\begin{aligned} H_{K'K''} = & \delta_{K''K'} \frac{1}{2} h \left[(2C - A - B) (K')^2 + (A + B) J(J+1) \right] \\ & + \delta_{K''K'+2} \frac{1}{4} h (B - A) [J(J+1) - K'(K'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \cdot [J(J+1) - (K'+1)(K'+2)]^{\frac{1}{2}} \\ & + \delta_{K''K'-2} \frac{1}{4} h (B - A) [J(J+1) - K'(K'-1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \cdot [J(J+1) - (K'-1)(K'-2)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (41)$$

Siendo

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

Podemos ver que los autovalores del hamiltoniano no dependen de M , por tanto, la degeneración de la energía será $2J+1$, correspondientes a los posibles valores de M para un J dado. Cada función de onda del rotor asimétrico ψ_i es una combinación lineal de las $2J+1$ funciones de onda de del rotor simétrico con los mismos valores de J y M que ψ_i .

3. Estructura del espectro rotacional.

Referencias

- [1] Ira N Levine, Antonio Fuster Ortigosa y Alberto Requena Rodríguez. *Espectroscopía molecular*. AC, 1980.
- [2] Jerry B Marion. *Classical dynamics of particles and systems*. Academic Press, 2013.