

Modos rotacionales y vibracionales en moléculas

José Soto García

11 de enero de 2019

La molécula como un sólido rígido

Un poco de mecánica clásica

Para un sólido poliatómico se define el tensor de inercia \tilde{I} como:

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

La energía cinética rotacional del sistema se obtiene como

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} I_{ij} \omega_i \omega_j$$

La molécula como un sólido rígido

Un poco de mecánica clásica

Si diagonalizamos el tensor de inercia

$$\tilde{I} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

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

Para formar el hamiltoniano del sistema necesitamos la energía en función del momento angular \mathbf{P} con $P_i = I_i \omega_i$

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

La molécula como un sólido rígido

Pasamos a la cuántica

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

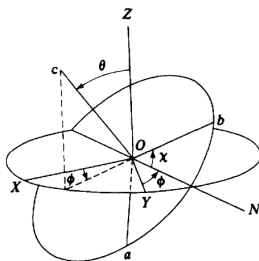


Figura: Ángulos de Euler.

$$\hat{P}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{P}_N = -i\hbar \frac{\partial}{\partial N}, \quad \hat{P}_\chi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}$$

La molécula como un sólido rígido

Pasamos a la cuántica

Con un poco de trigonometría

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

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

$$\hat{P}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\chi}$$

O también:

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

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

$$\hat{P}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

La molécula como un sólido rígido

¿Cómo obtenemos las autofunciones y autoenergías del hamiltoniano?

- ▶ Sustituyendo \hat{P}_a , \hat{P}_b y \hat{P}_c en \hat{H}_{rot} y resolviendo la ecuación de autovalores ✗
- ▶ Usando relaciones de conmutación ✓

$$[H_{rot}, \hat{P}^2] = 0$$

$$[H_{rot}, \hat{P}_J] = 0$$

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

Lo que nos da

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

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

$$\hat{P}_Z\psi = M\hbar\psi, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (3)$$

Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El rotor esférico $I_a = I_b = I_c = I$

La ecuación de Schrödinger es:

$$\frac{\hat{p}^2}{2I}\psi = E\psi$$

Resolviendo la ecuación obtenemos que:

$$\frac{1}{2I}J(J+1)\hbar^2\psi = E\psi$$

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

En este caso, tenemos además que

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] = 0 \quad (5)$$

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.

Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El rotor simétrico: $I_a = I_b \neq I_c$ (caso achatado) o $I_a \neq I_b = I_c$ (caso alargado)

La ecuación de Schrödinger es

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

En este caso también tenemos que:

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] = 0 \quad (6)$$

Luego llamando:

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_b} \geq C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (7)$$

Llegamos a que:

$$E/h = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad (\text{achatado}) \quad (8)$$

$$E/h = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad (\text{alargado}) \quad (9)$$

Y la energía está $4j + 2$ veces degenerada

Rotor rígido cuántico: Estados propios y autovalores

El rotor asimétrico: $I_a \neq I_b \neq I_c$

En este caso

$$[\hat{H}, \hat{P}_c] \neq 0 \quad (10)$$

Y el hamiltoniano no es separable. Podemos resolver la ecuación del hamiltoniano usando las autofunciones del rotor simétrico

$$\psi_i = \sum_{K'=-J}^J c_{i,JMK'} \phi_{JMK'} \quad (11)$$

con

$$H_{K'K''} \equiv \int \phi_{JMK'}^* \hat{H} \phi_{JMK''} d\tau \quad (12)$$

Y sus autofunciones son de la forma

$$\psi_i = \sum_{K'=-J}^J c_{i,JMK'} \phi_{JMK'} \quad (13)$$

Estructura del espectro rotacional

- ▶ Región de microondas
- ▶ Sólo moléculas con momento dipolar eléctrico permanente
- ▶ Acoplamiento frecuencia magnética irradiada con frecuencia del dipolo
- ▶ Reglas de selección: $\langle \psi_{JMK} | \hat{D} | \psi_{J'K'M'} \rangle$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

- ▶ Intensidad absorción \propto probabilidad ocupación de los niveles

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{-BhJ(J+1)/kT}$$

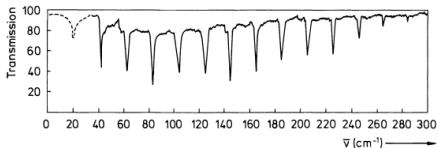
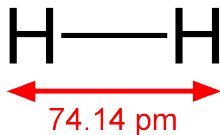


Figura: Espectro rotacional para el HCl en estado gaseoso.

Algunos ejemplos

H_2



$$I = \frac{1}{2} m R^2$$

$$R = 74 \text{ pm} = 375,014 \text{ MeV}^{-1}$$

$$m = 938,272 \text{ MeV}/c^2$$

► Nos queda que

$$I = 65,977 \text{ eV}^{-1} c^{-2}$$

► luego

$$E_{rot} = 7,58 \cdot 10^{-3} J(J+1) \text{ eV}$$