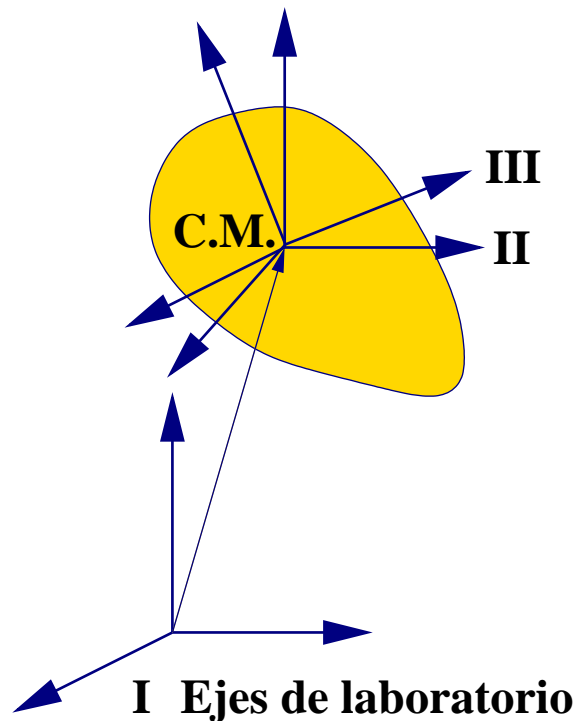


## Capítulo 3

# Rotación de moléculas poliatómicas

Movimiento nuclear en moléculas poliatómicas. Mecánica clásica de un rotor rígido: La matriz de inercia; Diagonalización de la matriz de inercia; El elipsoide de inercia; La matriz de inercia y la simetría molecular; La energía de rotación clásica. Mecánica cuántica de un rotor rígido: El trompo esférico; El trompo simétrico achatado; El trompo simétrico alargado; Correcciones a la energía del rotor rígido; Espectro rotacional del trompo simétrico; El trompo asimétrico (Cálculo variacional de los niveles de energía; Diagrama de correlación; Espectro rotacional del trompo asimétrico); Moléculas flexibles. Espectroscopía de microondas: Aplicaciones estructurales.

## Movimiento nuclear en moléculas poliatómicas



Seguimos bajo la aproximación de Born-Oppenheimer. Conviene distinguir entre el uso de tres sistemas de coordenadas:

- I:** Coordenadas de laboratorio, fijas en el espacio.
- II:** Coordenadas con origen en el centro de masas (CM), que se trasladan solidariamente con la molécula.
- III:** Coordenadas que se trasladan y rotan solidariamente con la molécula.

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \underbrace{\hat{T}_{\text{tras}}}_{\text{Ejes I}} + \underbrace{\hat{T}_{\text{rot}}}_{\text{Ejes II}} + \underbrace{\hat{T}_{\text{vib}} + \hat{U}_e + \hat{T}_{\text{vib-rot}}}_{\text{Ejes III}}. \quad (131)$$

No nos interesa el movimiento de traslación. Además adoptaremos una aproximación de **rotor rígido**, con lo que:

$$\hat{H}_{\text{nuc}} \approx \underbrace{\hat{T}_{\text{rot}}}_{\hat{H}_{\text{rot}}} + \underbrace{\hat{T}_{\text{vib}} + \hat{U}_e}_{\hat{H}_{\text{vib}}} \implies \begin{cases} E_{\text{nuc}} \approx E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \\ \Psi_{\text{nuc}} \approx \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{vib}} \end{cases} \quad (132)$$

## Mecánica clásica de un rotor rígido

Centro de masas:

$$\vec{R}_{\text{CM}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N M_i \vec{R}_i, \quad \text{donde} \quad M = \sum_{i=1}^N M_i. \quad (133)$$

Posición del átomo  $i$ -ésimo:

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_{\text{CM}}. \quad (134)$$

Eliminamos la traslación suponiendo que  $\vec{R}_{\text{CM}}$  es constante.

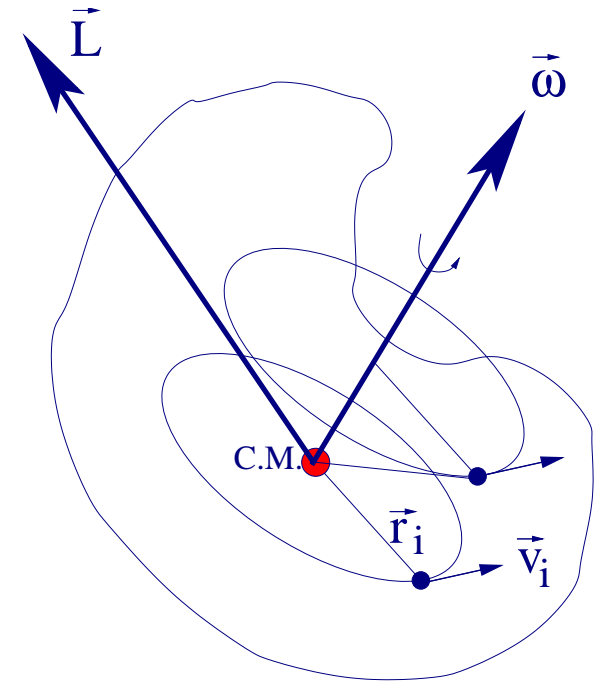
Además, el objeto rota como un sólido rígido:

$$\vec{v}_i = \vec{\omega} \times \vec{r}_i. \quad (135)$$

Toda la energía de rotación es cinética:

$$\begin{aligned} T_{\text{rot}} &= \frac{1}{2} \sum_i M_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i = \frac{1}{2} \sum_i M_i \vec{v}_i \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_i \vec{\omega} \cdot (\vec{r}_i \times M_i \vec{v}_i) \\ &= \frac{1}{2} \vec{\omega} \cdot \left( \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i \right) = \frac{1}{2} \vec{\omega} \cdot \sum_i \vec{l}_i = \frac{1}{2} \vec{\omega} \cdot \vec{L} \end{aligned} \quad (136)$$

donde  $\vec{p}_i = M_i \vec{v}_i$  es el momento lineal y  $\vec{l}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$  el momento angular del núcleo  $i$ -ésimo.



## La matriz de inercia

Como el centro de masas permanece fijo:

$$\boxed{\vec{L} = \underline{I} \vec{\omega}} \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (137)$$

donde  $\underline{I}$  es la *matriz o tensor de inercia*. Para encontrar su forma:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times M_i \vec{v}_i = \sum_i M_i \vec{r}_i \times (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) = \sum_i M_i (\vec{\omega} r_i^2 - \vec{r}_i (\vec{r}_i \cdot \vec{\omega})), \quad (138)$$

donde hemos empleado  $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{b} \cdot \vec{a})\vec{c}$ . Examinando cada componente:

$$L_x = \omega_x \sum_i M_i (r_i^2 - x_i^2) - \omega_y \sum_i M_i x_i y_i - \omega_z \sum_i M_i x_i z_i, \quad (139)$$

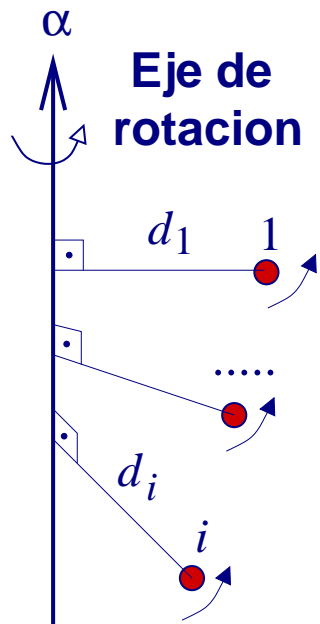
$$L_y = -\omega_x \sum_i M_i x_i y_i + \omega_y \sum_i M_i (r_i^2 - y_i^2) - \omega_z \sum_i M_i y_i z_i, \quad (140)$$

$$L_z = -\omega_x \sum_i M_i x_i z_i - \omega_y \sum_i M_i y_i z_i + \omega_z \sum_i M_i (r_i^2 - z_i^2). \quad (141)$$

Obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \text{Elementos diagonales:} \quad I_{xx} &= \sum_i M_i (r_i^2 - x_i^2) = \sum_i M_i (y_i^2 + z_i^2), \\
 I_{yy} &= \sum_i M_i (r_i^2 - y_i^2) = \sum_i M_i (z_i^2 + x_i^2), \\
 I_{zz} &= \sum_i M_i (r_i^2 - z_i^2) = \sum_i M_i (x_i^2 + y_i^2); \\
 \text{Elementos no diagonales:} \quad I_{xy} &= I_{yx} = - \sum_i M_i x_i y_i, \\
 I_{xz} &= I_{zx} = - \sum_i M_i x_i z_i, \\
 I_{yz} &= I_{zy} = - \sum_i M_i y_i z_i.
 \end{aligned} \tag{142}$$

La matriz de inercia  $\underline{I}$  es **simétrica**, **real**, y sus elementos diagonales son  $\geq 0$ .



En general, el momento de inercia de un sólido rígido respecto de un eje  $\alpha$  es

$$I_\alpha = \sum_{i=1}^N M_i d_i^2, \tag{143}$$

donde  $d_i$  es la distancia perpendicular desde la partícula  $i$ -ésima al eje  $\alpha$ . Los elementos diagonales de  $\underline{I}$  son, por lo tanto, los momentos de inercia a los ejes cartesianos  $OXYZ$  con origen en el CM.

## Diagonalización de la matriz de inercia

Como sistema III buscaremos unos **ejes propios de rotación** que hagan diagonal la matriz de inercia:

Transformación de semejanza: 
$$\underline{\underline{U}}^{-1} \underline{\underline{I}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{I}}_{abc} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}. \quad (144)$$

- Valores propios o *momentos principales de inercia*  $I_a \leq I_b \leq I_c$ .
- Vectores propios o *ejes principales de rotación*

$$\underline{\underline{U}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{u}}_a & \underline{\underline{u}}_b & \underline{\underline{u}}_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{a1} & u_{b1} & u_{c1} \\ u_{a2} & u_{b2} & u_{c2} \\ u_{a3} & u_{b3} & u_{c3} \end{pmatrix} \quad (145)$$

Las propiedades de  $\underline{\underline{I}}$  (matriz real, simétrica, y  $I_{ii} \geq 0$ ) *garantizan* que:

- $\underline{\underline{U}}$  es ortogonal:  $\underline{\underline{U}}^{-1} = {}^t \underline{\underline{U}}$ ;
- todos los valores propios,  $\{I_a, I_b, I_c\}$ , son números reales.
- $0 \leq I_a \leq I_b \leq I_c$ .

Diagonalización paso a paso ( $\underline{\underline{I}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{I}}_{abc}$ ):

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}, \quad (146)$$

de donde:

$$\underline{\underline{I}} \begin{pmatrix} \underline{\underline{u}}_a & \underline{\underline{u}}_b & \underline{\underline{u}}_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_a \underline{\underline{u}}_a & I_b \underline{\underline{u}}_b & I_c \underline{\underline{u}}_c \end{pmatrix}. \quad (147)$$

Al igualar las columnas obtenemos el

$$\text{sistema secular: } \boxed{(\underline{\underline{I}} - \lambda \underline{\underline{1}}) \underline{\underline{u}} = \underline{\underline{0}}.} \quad (148)$$

Por el **teorema de Rouché-Frobenius**, para que el sistema tenga una solución diferente de la trivial ( $\underline{\underline{u}} = \underline{\underline{0}}$ ) debe cumplirse la

$$\text{ecuación secular: } \boxed{|\underline{\underline{I}} - \lambda \underline{\underline{1}}| = 0,} \quad (149)$$

que proporciona  $\lambda : I_a \leq I_b \leq I_c$ . Al sustituir cada valor en el sistema secular deberíamos obtener los vectores propios pero hemos perdido información. La podemos recuperar usando la ortonormalidad de  $\underline{\underline{U}}$ :

$${}^t \underline{\underline{U}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{1}} \quad \implies \quad {}^t \underline{\underline{u}}_i \underline{\underline{u}}_j = \delta_{ij} \quad (150)$$

aunque subsiste el **problema de la fase**.

**Ejemplo:**

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \implies I = \{1, 1, 4\}; \quad \underline{\underline{U}} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (151)$$

**Matrices bloqueadas:** Están formadas por bloques de elementos no nulos en la diagonal principal y ceros fuera. Cada bloque se puede tratar como una matriz independiente y diagonalizar por separado. Ej.: diagonalizar

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & 0 \\ I_{yx} & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (152)$$

equivale a diagonalizar por separado

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} \\ I_{yx} & I_{yy} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} I_{zz} \end{pmatrix} \quad (153)$$

Veremos que la simetría molecular facilita comenzar con una orientación apropiada de la molécula que haga  $\underline{\underline{I}}$  diagonal o bloqueada si es posible.



## El elipsoide de inercia

Representación gráfica de la matriz de inercia. **Definición:** lugar geométrico de los puntos  $(x, y, z)$  que satisfacen la ecuación:

$$\begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = {}^t \underline{\underline{x}} \underline{\underline{I}} \underline{\underline{x}} = 1. \quad (154)$$

$$I_{xx} x^2 + I_{yy} y^2 + I_{zz} z^2 + 2I_{xy} xy + 2I_{xz} xz + 2I_{yz} yz = 1. \quad (155)$$

Dada una dirección cualquiera  $\alpha$ , un rayo que parta del centro de masas siguiendo esa dirección cortará la superficie del elipsoide a una distancia igual a  $1/\sqrt{I_\alpha}$ , donde  $I_\alpha$  es el momento de inercia de la molécula respecto a este eje.

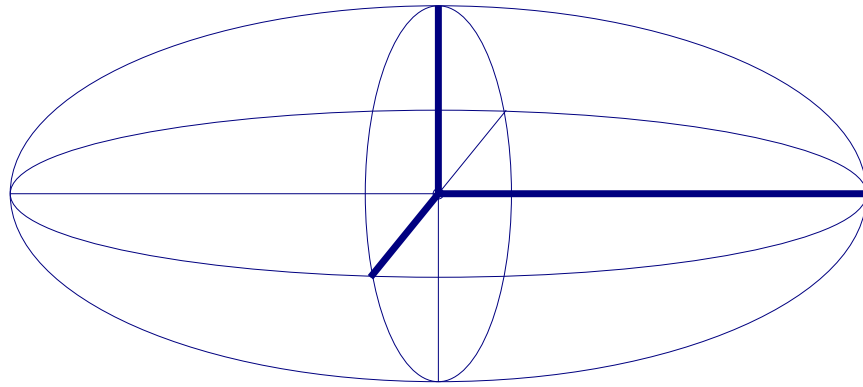
La matriz  $\underline{\underline{U}}$  nos proporciona una transformación de coordenadas:

$$\underline{\underline{x}} = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{a}} \quad \iff \quad \underline{\underline{a}} = {}^t \underline{\underline{U}} \underline{\underline{a}}. \quad (156)$$

El cambio de variables permite reescribir la ec. del elipsoide:

$$1 = {}^t \underline{\underline{x}} \underline{\underline{I}} \underline{\underline{x}} = {}^t (\underline{\underline{U}} \underline{\underline{a}}) \underline{\underline{I}} (\underline{\underline{U}} \underline{\underline{a}}) = {}^t \underline{\underline{a}} {}^t \underline{\underline{U}} \underline{\underline{I}} \underline{\underline{U}} \underline{\underline{a}} = {}^t \underline{\underline{a}} \underline{\underline{I}}_{abc} \underline{\underline{a}}. \quad (157)$$

Es decir, ...



... la ec. del elipsoide se simplifica al usar las coordenadas que diagonalizan la matriz de inercia:

$$I_a a^2 + I_b b^2 + I_c c^2 = 1. \quad (158)$$

Las direcciones propias de rotación proporcionan los ejes naturales del elipsoide. Las coordenadas  $(a, b, c)$  ya no están acopladas, sino que son independientes.

Los valores propios se ordenan  $I_a \leq I_b \leq I_c$  y el tamaño de los semiejes del elipsoide varía como  $1/\sqrt{I_i}$ . Las moléculas se clasifican en:

- **trompo esféricas:**  $I_a = I_b = I_c$  y los tres semiejes del elipsoide son iguales;
- **trompo simétricas alargadas:**  $I_a < I_b = I_c$  y el elipsoide presenta un semieje largo distinto ( $a$ ) y dos semiejes cortos iguales ( $b$  y  $c$ );
- **trompo simétricas achatadas:**  $I_a = I_b < I_c$ , es decir dos semiejes largos iguales ( $a$  y  $b$ ) y un semieje corto distinto ( $c$ );
- **trompo asimétricas:**  $I_a < I_b < I_c$  y los tres semiejes son diferentes.

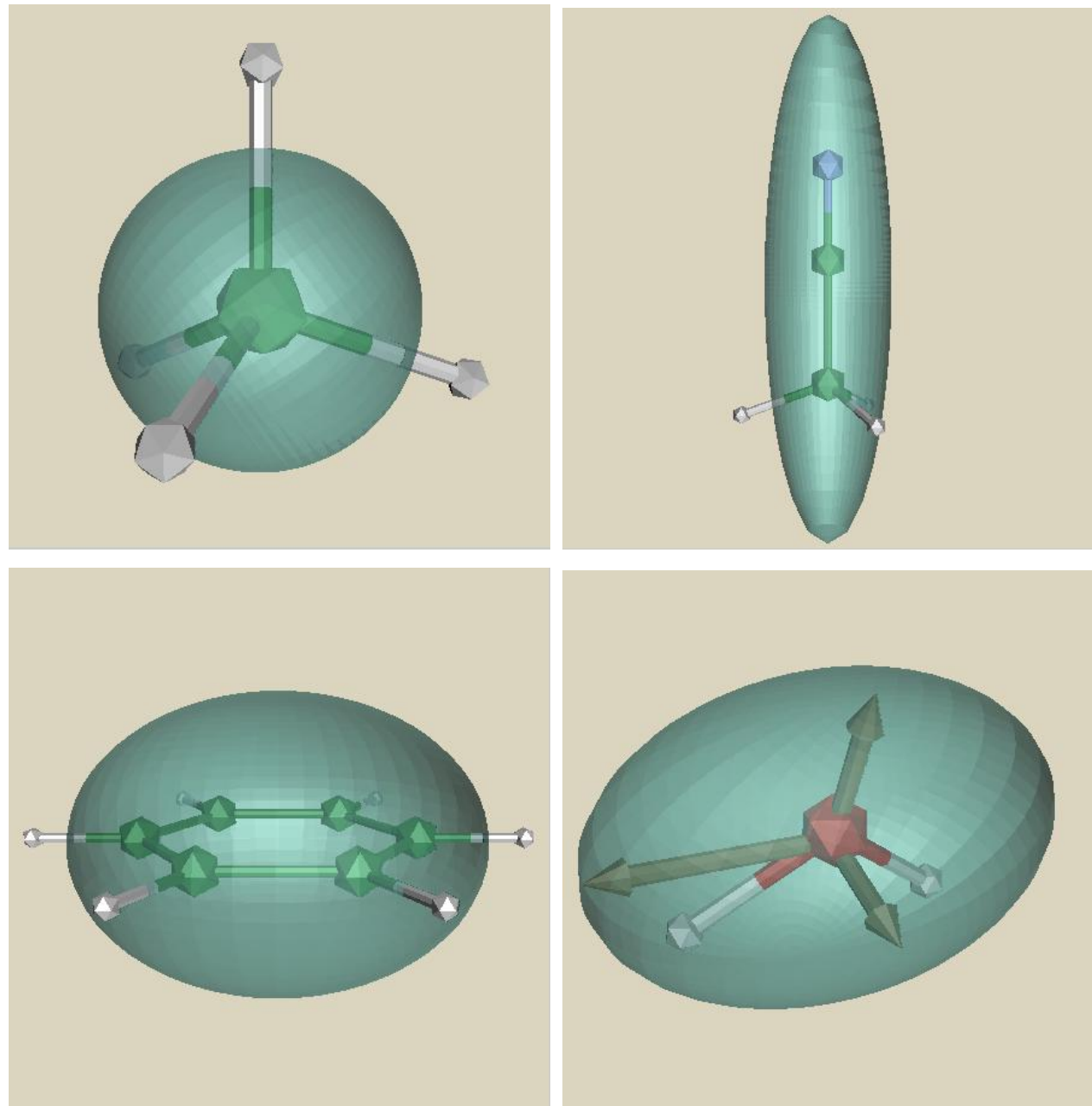
A semejanza de las moléculas diatómicas, cada momento de inercia da lugar a una *constante rotacional*:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}; \quad A, B, C [=] \text{s}^{-1} \quad (159)$$

Constantes rotacionales en  $\text{cm}^{-1}$ 

Molécula	Simetría	$A$	$B$	$C$
H <sub>2</sub> O	$C_{2v}$	27.877	14.512	9.285
H <sub>2</sub> CO	$C_{2v}$	9.4053	1.2953	1.1342
HCO <sub>2</sub> H	$C_s$	2.58548	0.402112	0.347447
CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	$C_{3v}$	5.09	0.443401	
CH <sub>3</sub> <sup>127</sup> I	$C_{3v}$	5.11	0.250217	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$D_{3d}$	2.681	0.6621	
NH <sub>3</sub>	$C_{3v}$		9.4443	6.196
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$D_{6h}$		0.1896	0.0948
CH <sub>4</sub>	$T_d$		5.2412	

De izquierda a derecha y de arriba a abajo:  $\text{CH}_4$  (trompo esférica),  $\text{H}_3\text{C-CN}$  (trompo simétrica alargada),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (achata), y  $\text{H}_2\text{O}$  (trompo asimétrica).



## Matriz de inercia y la simetría molecular

El elipsoide de inercia debe ser invariante frente a la acción de todas las operaciones de simetría del grupo puntual molecular:

- Un eje de rotación propia o impropia de orden  $\geq 3$  garantiza que los momentos de inercia en el plano perpendicular al eje son degenerados. La molécula es trompo simétrica, por lo menos.
- Dos o más ejes de rotación no colineales de orden  $\geq 3$  garantizan que los momentos de inercia son degenerados en todas las direcciones. La molécula es trompo esférica.
- Los ejes de rotación, incluso los binarios, son ejes propios del elipsoide de inercia o son degenerados con los ejes propios. Conviene orientar inicialmente la molécula haciendo coincidir, en la medida de lo posible, los ejes de simetría con las direcciones cartesianas.

Pero recordemos: los ejes propios de rotación son tres direcciones **mutuamente perpendiculares**.

**Ejemplos:**  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $\mathcal{C}_{2v}$ ),  $\text{HCO}_2\text{H}$  ( $\mathcal{C}_s$ ),  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y  $\text{NH}_3$  ( $\mathcal{C}_{3v}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $\mathcal{D}_{3d}$ ),  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\mathcal{D}_{6h}$ ), y  $\text{CH}_4$  ( $\mathcal{I}_d$ ).

## Energía de rotación clásica

El momento angular y la velocidad angular se pueden escribir empleando las coordenadas propias de rotación:

$$\underline{L} = \underline{U} \underline{L}_a \quad \text{y} \quad \underline{\omega} = \underline{U} \underline{\omega}_a. \quad (160)$$

La relación entre el momento y la velocidad angular se mantiene con el cambio de coordenadas:

$$\underline{L} = \underline{I} \underline{\omega} \quad \Rightarrow \quad \underline{L}_a = \underline{I}_{=abc} \underline{\omega}_a. \quad (161)$$

Puesto que  $\underline{I}_{=abc}$  es una matriz diagonal, podemos invertir fácilmente la relación anterior:

$$\begin{pmatrix} \omega_a \\ \omega_b \\ \omega_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_a/I_a \\ L_b/I_b \\ L_c/I_c \end{pmatrix}. \quad (162)$$

Usando estas relaciones:

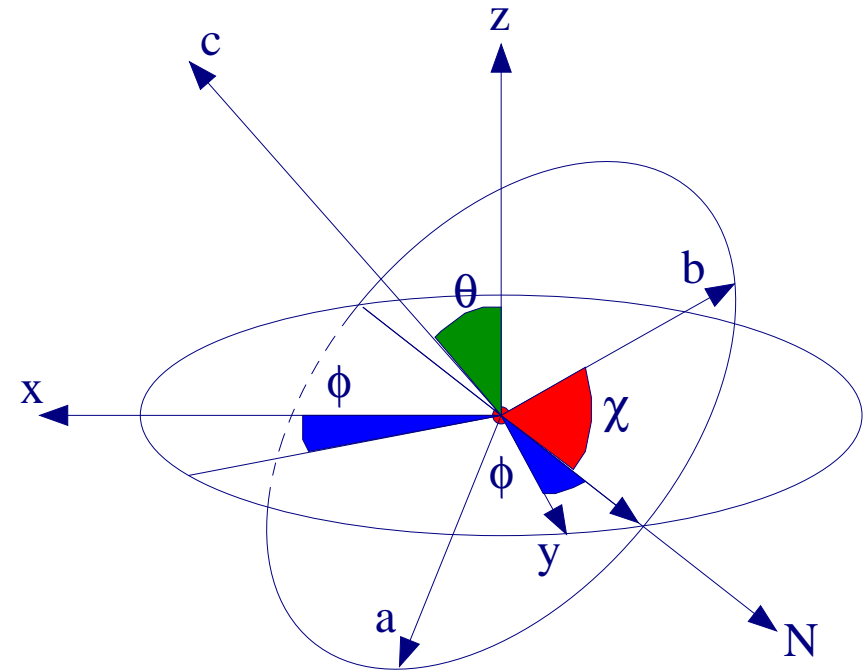
$$\begin{aligned} 2\mathcal{T}_{\text{rot}} &= {}^t \underline{\omega}_a \underline{I}_{=abc} \underline{\omega}_a = I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2 \\ &= {}^t \underline{L}_a \underline{I}_{=abc}^{-1} \underline{L}_a = L_a^2/I_a + L_b^2/I_b + L_c^2/I_c. \end{aligned} \quad (163)$$

La última expresión es perfecta, ya que podemos convertirla inmediatamente en su equivalente mecanocuántico sin más que convertir el momento angular  $\underline{L}_a$  en el operador momento angular  $\hat{\underline{L}}_a$ .

## Mecánica cuántica de un rotor rígido

Necesitamos una relación entre las coordenadas cartesianas  $Oxyz$  y las coordenadas propias de rotación  $Oabc$ .

**Ángulos de Euler:** (1) rotación  $\phi$  en torno al eje  $Oz$ ; (2) rotación  $\theta$  en torno a  $Oc$ ; (3) rotación  $\chi$  en torno a  $Oa$ . Rango de definición:  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \chi \leq 2\pi$ .



Las componentes del momento angular pueden escribirse en función de los ángulos de Euler:

$$\hat{\mathcal{L}}_a = i\hbar \left( \cos \chi \operatorname{cosec} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \operatorname{sen} \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (164)$$

$$\hat{\mathcal{L}}_b = i\hbar \left( -\operatorname{sen} \chi \operatorname{cosec} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen} \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (165)$$

$$\hat{\mathcal{L}}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}, \quad (166)$$

y

$$\hat{\mathcal{L}}_x = i\hbar \left( \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \operatorname{cosec} \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (167)$$

$$\hat{\mathcal{L}}_y = i\hbar \left( \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \sin \phi \operatorname{cosec} \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (168)$$

$$\hat{\mathcal{L}}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (169)$$

En cualquier caso:

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = \hat{\mathcal{L}}_a^2 + \hat{\mathcal{L}}_b^2 + \hat{\mathcal{L}}_c^2 = \hat{\mathcal{L}}_x^2 + \hat{\mathcal{L}}_y^2 + \hat{\mathcal{L}}_z^2. \quad (170)$$

Las relaciones de conmutación clave son:

$$[\hat{\mathcal{L}}^2, \hat{\mathcal{L}}_x] = 0, \dots \quad [\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_z, \dots \quad (171)$$

$$[\hat{\mathcal{L}}^2, \hat{\mathcal{L}}_a] = 0, \dots \quad [\hat{\mathcal{L}}_a, \hat{\mathcal{L}}_b] = -i\hbar \hat{\mathcal{L}}_c, \dots \quad (172)$$

$$[\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_a] = 0, \dots \quad (173)$$

de modo que  $\{\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y, \hat{\mathcal{L}}_z\}$  forman un grupo de operadores de momento angular, lo mismo que  $\{\hat{\mathcal{L}}_a, \hat{\mathcal{L}}_b, \hat{\mathcal{L}}_c\}$ , y ambos grupos son compatibles entre sí.



Podemos construir funciones propias de  $\hat{\mathcal{L}}^2$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_z$  y  $\hat{\mathcal{L}}_c$  simultáneamente. Estas funciones de Wigner,  $|J, K, M\rangle$ , son una generalización de los armónicos esféricos a 3D:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{L}}^2 |J, K, M\rangle &= J(J+1) \hbar^2 |J, K, M\rangle, & (J : 0, 1, 2, 3, \dots), \\ \hat{\mathcal{L}}_c |J, K, M\rangle &= K \hbar |J, K, M\rangle, & (K : 0, \pm 1, \dots \pm J), \\ \hat{\mathcal{L}}_z |J, K, M\rangle &= M \hbar |J, K, M\rangle, & (M : 0, \pm 1, \dots \pm J).\end{aligned}\tag{174}$$

Finalmente, examinemos la energía del sistema:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \hat{\mathcal{T}}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathcal{L}}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{\mathcal{L}}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{\mathcal{L}}_c^2}{2I_c}.\tag{175}$$

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$  conmuta con  $\hat{\mathcal{L}}^2$  y con  $\hat{\mathcal{L}}_z$ , pero la conmutación con las componentes según los ejes  $Oabc$  dependerá del tipo de trompo que sea la molécula. Por ejemplo,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$  y  $\hat{\mathcal{L}}_c$  conmutan si y sólo si  $I_a = I_b$ . Debemos examinar caso a caso los diferentes tipos de trompos moleculares.

## El trompo esférico

$$\text{Si } I_a = I_b = I_c = I: \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2I}.$$

Los operadores  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$ ,  $\hat{\mathcal{L}}^2$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_z$  y  $\hat{\mathcal{L}}_c$  conmutan entre sí, y forman un conjunto completo de operadores compatibles. Sus funciones propias son las funciones de Wigner de rotación,  $|JMK\rangle$ . La energía de rotación será:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} |JMK\rangle = E_{\text{rot}} |JMK\rangle \quad \Longrightarrow \quad E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hBJ(J+1) \quad (176)$$

donde  $B$  es la única constante rotacional. Vemos que  $K$  y  $M$  no afectan a la energía, de modo que un nivel  $J$  tendrá una **degeneración**  $g_J = (2J+1)^2$ . El resultado se parece a la rotación de las diatómicas, excepto en la degeneración.

**Generalmente**, las moléculas son trompo esféricas porque presentan dos o más ejes de simetría de orden  $\geq 3$ . Entonces, **la molécula presenta un dipolo electrónico nulo y carece de espectro de rotación de microondas**. Además, su polarizabilidad es isotrópica, y **la dispersión Raman debida a las transiciones rotacionales puras está prohibida**.

## El trompo simétrico achatado

En este caso  $I_a = I_b < I_c$  o, equivalentemente,  $A = B > C$ . El hamiltoniano es:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathcal{L}}_a^2 + \hat{\mathcal{L}}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{\mathcal{L}}_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{\mathcal{L}}_c^2. \quad (177)$$

de modo que  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$ ,  $\hat{\mathcal{L}}^2$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_z$  y  $\hat{\mathcal{L}}_c$  conmutan entre sí, y forman un conjunto completo de operadores compatibles. Las funciones de Wigner  $|JMK\rangle$  permiten describir todos los estados estacionarios. Se cumple:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} |JMK\rangle = \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2I_b} |JMK\rangle + \left( \frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{\mathcal{L}}_c^2 |JMK\rangle = E_{\text{rot}} |JMK\rangle, \quad (178)$$

y

$$\boxed{\frac{E_{\text{rot}}}{h} = J(J+1)B - K^2(A-C).} \quad (179)$$

de modo que el nivel  $J|K|$  tendrá una degeneración:

$$g_{J|K|} = \begin{cases} 2J+1 & \text{si } K=0 \\ 2(2J+1) & \text{si } K \neq 0 \end{cases}. \quad (180)$$

## El trompo simétrico alargado

Ahora  $I_a < I_b = I_c$  o  $A > B = C$ . El operador de Hamilton es:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathcal{L}}^2}{2I_b} + \left( \frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{\mathcal{L}}_a^2, \quad (181)$$

y el conjunto de operadores compatibles se compone de  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$ ,  $\hat{\mathcal{L}}^2$ ,  $\hat{\mathcal{L}}_z$  y  $\hat{\mathcal{L}}_a$ . Comparando con el trompo achatado vemos que el operador  $\hat{\mathcal{L}}_a$  ha sustituido al  $\hat{\mathcal{L}}_c$ . Sin embargo, seguiremos llamando  $K$  al número cuántico asociado ahora a  $\hat{\mathcal{L}}_a$ . Las funciones propias continúan siendo las funciones de Wigner  $|JMK\rangle$ , y la energía se puede escribir como:

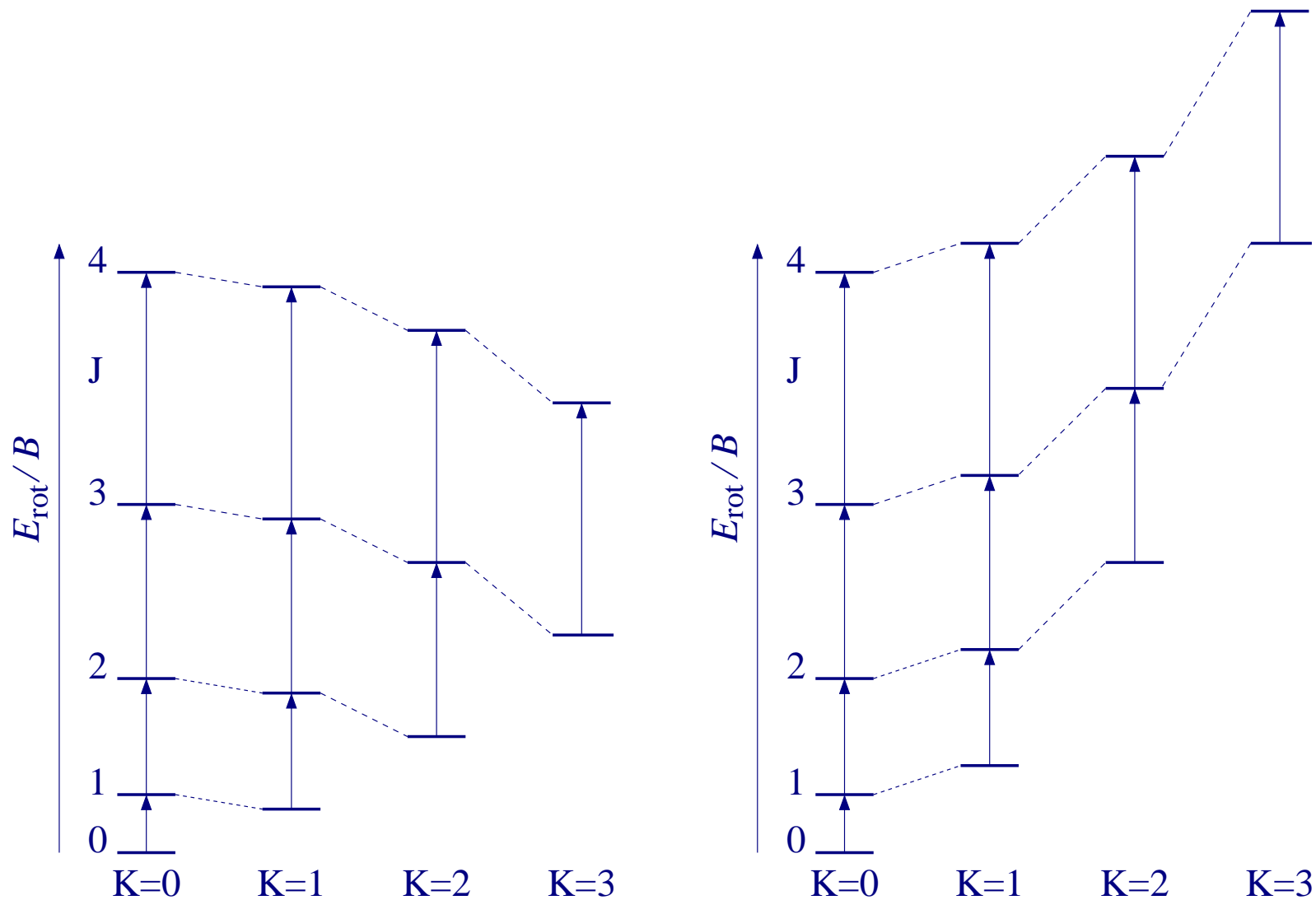
$$\frac{E_{\text{rot}}}{h} = J(J+1)B + K^2(A-C). \quad (182)$$

Las moléculas lineales son un caso límite del trompo simétrico alargado cuando  $I_a \rightarrow 0$  ( $A \rightarrow \infty$ ) y, por tanto,  $K = 0$  permanentemente.

El espectro rotacional de absorción de los trompos simétricos está formado por transiciones que cumplen:

$$\mu_0 \neq 0; \quad \Delta J = 0(\text{si } J \neq 0), \pm 1; \quad \Delta M = 0, \pm 1; \quad \text{y } \Delta K = 0. \quad (183)$$

La frecuencia de las transiciones permitidas  $(J, K) \rightarrow (J+1, K)$  es independiente de  $K$  (aproximación de rotor rígido).



Niveles de energía de los trompos simétricos achatado (izquierda) y alargado (derecha) si  $A = 2C$ . Las flechas muestran las transiciones permitidas en espectroscopía de absorción.

## Correcciones a la energía del rotor rígido

Por similitud a las moléculas diatómicas, podemos incorporar correcciones centrífugas y de acoplamiento vibración-rotación a las expresiones de la energía rotacional. Por ejemplo, para el caso de los trompos simétricos podríamos escribir:

$$\frac{E_{\text{rot}}}{h} = B_{[v]}J(J+1) \pm (A_{[v]} - C_{[v]})K^2 - D_J[J(J+1)]^2 - D_{JK}J(J+1)K^2 - D_KK^4 \quad (184)$$

donde  $D_J$ ,  $D_{JK}$  y  $D_K$  son las constantes de distorsión centrífuga, y donde

$$B_{[v]} = B - \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^B (v_i + 1/2) \quad (185)$$

es la constante rotacional efectiva  $B$  corregida debido al acoplamiento con los  $3N - 6$  grados de libertad vibracionales de la molécula. Las constantes efectivas  $A_{[v]}$  y  $C_{[v]}$  tienen expresiones similares. Como veremos en el capítulo siguiente, cada uno de los grados de libertad de vibración se puede describir, en primera aproximación, como un movimiento armónico independiente y da lugar a un número cuántico de vibración  $v_i$ .

El término centrífugo  $D_J$  produce el acercamiento progresivo de las transiciones  $J \rightarrow J + 1$  sucesivas. El término  $D_{JK}$  desdobra cada línea en componentes de diferente  $|K|$ . En  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ , por ejemplo:  $B_{[0]} = 2877.95$ ,  $D_J = 0.00024$ , y  $D_{JK} = 0.0063$  MHz.

## El trompo asimétrico (TAsim)

El caso más complejo lo presentan los trompos asimétricos ( $A > B > C$ ). El operador de Hamilton,

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathcal{L}}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{\mathcal{L}}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{\mathcal{L}}_c^2}{2I_c}, \quad (186)$$

sólo conmuta con  $\hat{\mathcal{L}}^2$ , y  $\hat{\mathcal{L}}_z$ :  $K$  ya no es un buen número cuántico.

**Cálculo variacional de los niveles de energía:** Las funciones de onda del TAsim se pueden escribir como combinación lineal de las funciones  $|JMK\rangle$  de Wigner:

$$\psi_{iJM} = \sum_{K=-J}^J c_{Ki} |JMK\rangle. \quad (187)$$

Sólo funciones de igual  $JM$  se mezclan entre sí. Los estados estacionarios del TAsim se obtienen resolviendo el sistema secular:

$$\left( \underline{\underline{H}} - E_i \underline{\underline{1}} \right) \underline{\underline{c}}_i = \underline{\underline{0}} \quad \implies \quad \left| \underline{\underline{H}} - E \underline{\underline{1}} \right| = 0, \quad (188)$$

donde

$$H_{JMK, J'M'K'} = H_{K, K'}(J) = \langle JMK | \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} | J'M'K' \rangle. \quad (189)$$

Detalle:

$$\begin{aligned} \frac{H_{K,K'}}{h} &= \delta_{K,K'} \frac{1}{2} \left\{ (2C - A - B)K^2 + (A + B)J(J + 1) \right\} \\ &+ \delta_{K+2,K'} \frac{1}{4} \sqrt{J(J + 1) - K(K + 1)} \sqrt{J(J + 1) - (K + 1)(K + 2)} (B - A) \\ &+ \delta_{K-2,K'} \frac{1}{4} \sqrt{J(J + 1) - K(K - 1)} \sqrt{J(J + 1) - (K - 1)(K - 2)} (B - A). \end{aligned} \quad (190)$$

Como las funciones  $|JMK\rangle$  de diferente  $JM$  no se mezclan, el problema está **bloqueado**:

Nivel  $J = 0$ : Trivialmente  $E_{J=0} = 0$ .

Nivel  $J = 1$ :

$$\begin{vmatrix} H_{-1,-1} - E & H_{-1,1} & 0 \\ H_{1,-1} & H_{1,1} - E & 0 \\ 0 & 0 & H_{0,0} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (C + \frac{A+B}{2}) - E & (B - A)/2 & 0 \\ (B - A)/2 & (C + \frac{A+B}{2}) - E & 0 \\ 0 & 0 & (A + B) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (191)$$

que proporciona  $E_{J=1}/h : B + C, A + C, A + B$ .

etc

Como resultado general, los niveles con  $K$  par y los niveles con  $K$  impar no se mezclan.



**Diagrama de correlación:** La molécula TAsim puede imaginarse como un caso intermedio entre un trompo simétrico alargado ( $A > B = C$ ) y uno achatado ( $A = B > C$ ). El procedimiento para construir el diagrama de correlación sería:

- Utilizar los valores reales de  $A$  y  $C$  para obtener los niveles de energía de sendos trompos simétricos alargado y achatado;
- Interpolan linealmente los niveles de los trompos simétricos, recordando que el número cuántico  $J$  se conserva.

El **parámetro de Ray**,  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ , da una medida cuantitativa del grado de asimetría del trompo. Vemos que  $-1(\text{T.Sim. alargado}) \leq \kappa \leq +1(\text{T.Sim. achatado})$ .

Los niveles del TAsim se etiquetan dando el valor de  $J$  y los valores de  $|K|$  de los estados del trompo simétrico con los que correlaciona. Es decir:  $J_{|K_{\text{alargado}}|, |K_{\text{achatado}}|}$ .

Si el TAsim tiene momento dipolar no nulo su espectro consta de líneas con

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta M = 0, \pm 1. \quad (192)$$

Las transiciones con  $\Delta J = -1, 0, 1$  se llaman ramas  $P$ ,  $Q$  y  $R$ , respectivamente, aunque las líneas están entremezcladas y no forman verdaderas ramas diferenciadas como en los espectros vibro-rotacionales.

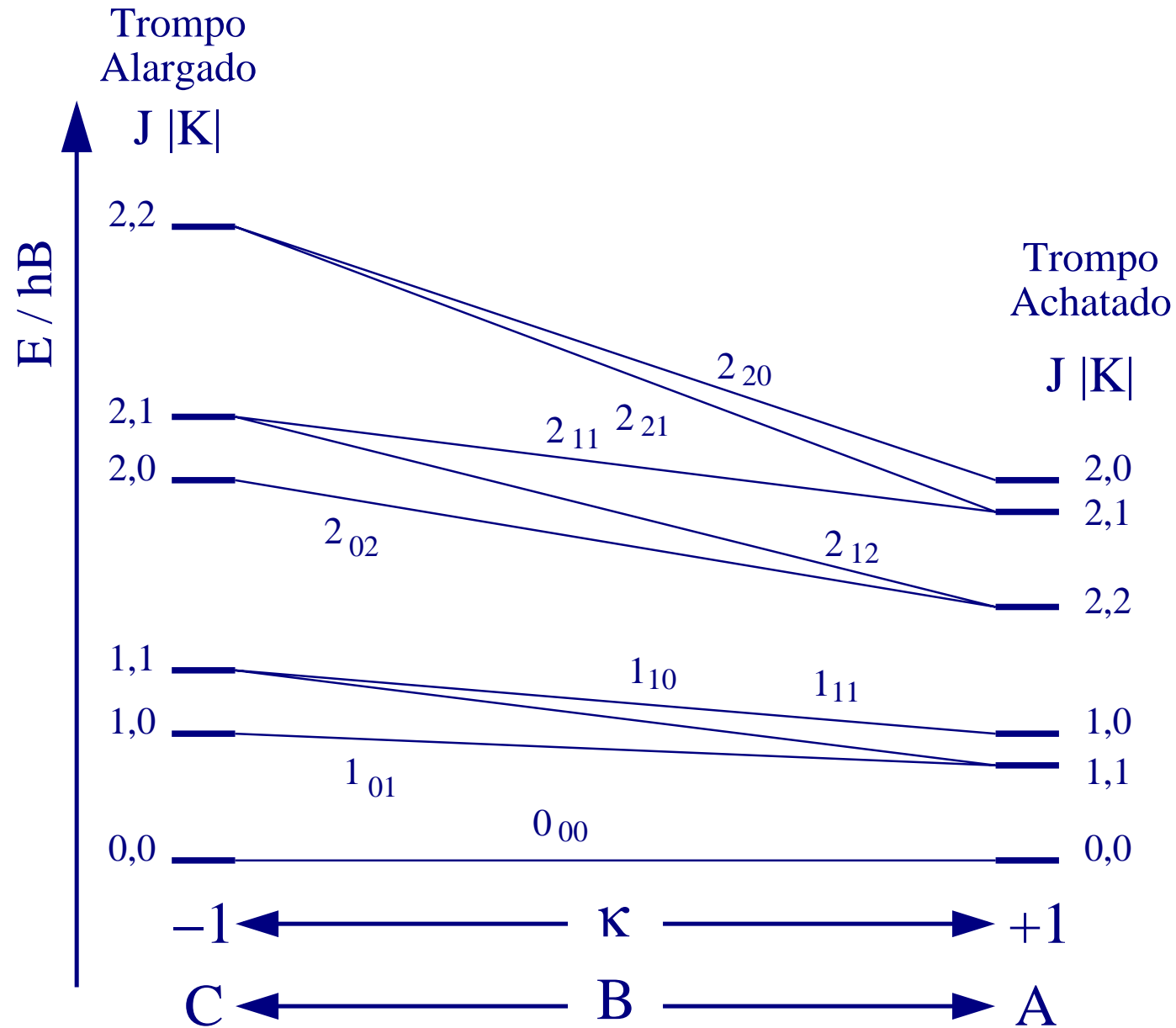
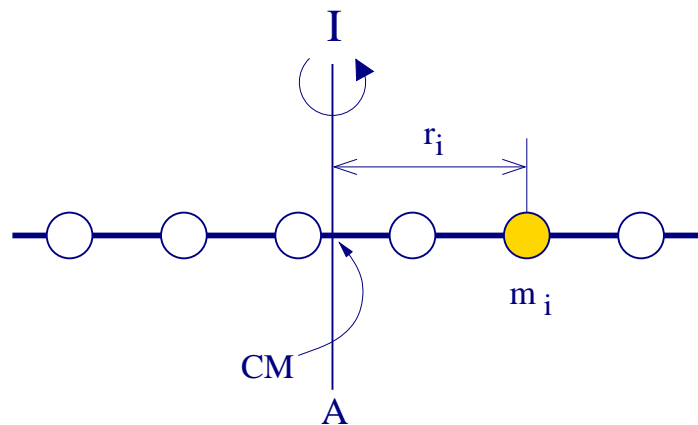


Diagrama de correlación para un trompo asimétrico en el que  $A = 2.5C$ .

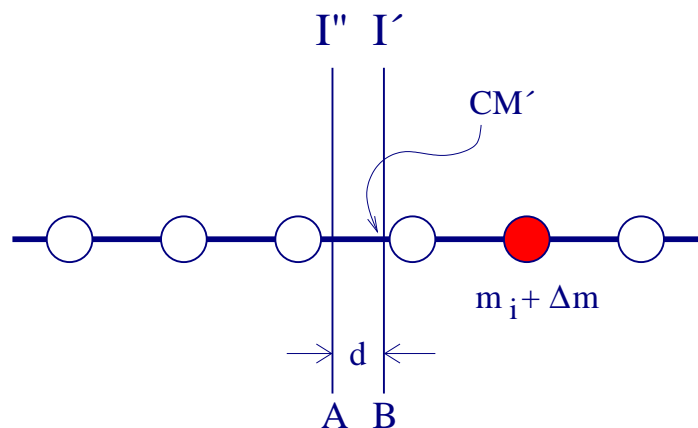
## Espectroscopía de microondas: Aplicaciones estructurales

Las constantes rotacionales  $A$ ,  $B$  y  $C$  están relacionadas con la geometría de la molécula. La información de una sola molécula no basta para recuperar la geometría, excepto en las moléculas diatómicas, pero se pueden combinar los datos de varias moléculas sustituidas isotópicamente. Ej:



Consideremos una molécula poliatómica lineal. Si el átomo  $i$  se sustituye por un isótopo:  $m_i \rightarrow m_i + \Delta m_i$ ,  $CM \rightarrow CM'$  e  $I \rightarrow I'$ . Se puede demostrar que:

$$I' - I = \mu r_i^2 \quad \text{donde} \quad \mu = \frac{M \Delta m_i}{M + \Delta m_i}. \quad (193)$$



Cada pareja de isótopos moleculares nos permite determinar la distancia de un átomo al CM: en total necesitamos tantos isótopos moleculares como átomos tiene la molécula.

La generalización del método a otras geometrías fué desarrollada por Costain y por Kraitchman.

## Ejercicios

1. Partiendo de que la matriz de inercia  $\underline{I}$  es simétrica y real, demuestra que la matriz que la diagonaliza es ortogonal y que los valores propios de inercia son números reales.
2. Demuestra que una transformación de semejanza no altera los valores propios ni la traza de una matriz.
3. Demuestra que para toda molécula plana el momento de inercia respecto al eje perpendicular al plano molecular es igual a la suma de los otros dos.
4. La molécula de FNO presenta la siguiente geometría de equilibrio:  $R(\text{N,F})= 1.52 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{N,O})= 1.13 \text{ \AA}$ , y  $\alpha(\text{F,N,O})= 110^\circ$ . Utiliza inicialmente un sistema de coordenadas en el que el eje  $x$  vaya en la dirección del enlace N-F, y la molécula esté situada en el plano  $xy$ . Entonces:  
(a) localiza el centro de masas de la molécula; (b) evalúa el tensor de inercia; (c) determina los momentos de inercia principales y las direcciones propias de inercia; (d) determina el tipo de trompo que es ésta molécula; (e) establece las características principales del espectro de absorción rotacional de la molécula.
5. Repite el ejercicio anterior para la molécula de agua, en la que la distancia de enlace OH es  $0.957 \text{ \AA}$  y el ángulo HOH es  $104.5^\circ$  en equilibrio.
6. Una molécula  $AB_3$  genérica presenta una geometría de equilibrio piramidal, con una distancia  $AB$  igual a  $d$  y un ángulo  $BAB$  igual a  $\alpha$ . Determina los momentos principales de inercia y

establece qué tipo de trompo es en función de  $d$  y  $\alpha$ . Utiliza entonces los datos de la tabla siguiente para determinar qué clase de trompo es cada una de la siguientes moléculas:

	$d$ (Å)	$\alpha$ (°)
PF <sub>3</sub>	1.55	102
P <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub>	2.043	100.1

- Examina la simetría molecular y utilízala en la medida de lo posible para tratar de establecer qué tipo de trompo pueden ser las moléculas siguientes y cuáles pueden ser las direcciones propias de rotación: (a) el metano, CH<sub>4</sub>; (b) el clorometano, ClCH<sub>3</sub>; (c) el diclorometano, Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; (d) el cubano, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, en la que los átomos de C se sitúan en los vértices de un cubo regular y los H en los vértices de otro cubo mayor y con el mismo centro; (e) el benceno, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; (f) el agua, H<sub>2</sub>O; (g) el etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; (h) el acetileno, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; (i) el disilino, Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, que presenta una geometría plana y con ángulos HSiSi próximos a 120° diferente, por tanto, de la geometría lineal del acetileno.
- Una molécula triatómica tiene la fórmula  $A_2B$ . Su espectro de microondas presenta unas fuertes líneas a 15, 30, 45, ... GHz, y ninguna línea más. ¿Cuál(es) de las siguientes estructuras es (son) compatible(s) con este espectro? (a)  $AAB$  lineal; (b)  $ABA$  lineal; (c)  $AAB$  angular; (d)  $ABA$  angular.
- Se ha determinado la constante rotacional,  $B_0$ , para tres derivados isotópicos del cloroacetileno:

$\text{H-C}\equiv\text{C-}^{37}\text{Cl}$  (5572.3 MHz);  $\text{D-C}\equiv\text{C-}^{37}\text{Cl}$  (5084.2 MHz); y  $\text{H-C}\equiv\text{C-}^{35}\text{Cl}$  (5684.2 MHz). Supongamos que el isótopo de carbono es  $^{12}\text{C}$  en los tres casos. Utiliza las aproximaciones apropiadas para determinar las tres distancias de enlace de la molécula.

10. La barrera para la rotación en torno al enlace C-C en el cloroetano vale en torno a 15–20 kJ/mol. Estima el valor de la frecuencia torsional y discute cómo podría observarse experimentalmente. Puedes completar los datos necesarios para este problema consultando una tabla estimativa de distancias y ángulos de enlace.
11. Determina los valores propios de inercia de una molécula tetraédrica  $ML_4$ . Si la mecánica clásica fuese válida para describir la rotación molecular, ¿cuál sería la velocidad angular de esta molécula en los estados rotacionales  $J = 0$  y  $J = 1$ ? Calcula el valor de  $\omega$  en el caso de  $\text{CCl}_4$  y  $\text{NH}_4^+$ .