

Ciancaglini, Nicolás. Se tiene una molécula lineal con 3 átomos de distinta masa. Interesados en pequeñas oscilaciones nos concentramos específicamente en los modos de vibración de la molécula sin considerar los modos rígidos relativos a la traslación y a la rotación. De los 9 grados de libertad que tiene el sistema, 5 están asociados a esos modos que no realizan pequeñas oscilaciones (3 traslaciones y 2 rotacionales, ya que rotar sobre el eje en el que se alinean las moléculas no implica un grado de libertad). Entre los 4 modos restantes, 2 corresponden a las vibraciones longitudinales ya que de los 3 grados de libertad respecto a movimientos sobre el eje de la molécula, 1 es debido a la traslación rígida. Los 2 modos restantes se corresponden con vibraciones transversales que apartan a la molécula de su eje, pero como hay dos planos perpendiculares en los cuales se puede realizar esta vibración, por simetría ambos tienen la misma frecuencia por lo cual nos bastará considerar solo uno. En suma quedan 3 grados de libertad que nos interesarán: 2 ligados a las vibraciones longitudinales y 1 a la transversal. Para un desarrollo más amplio de estas consideraciones ver [1]

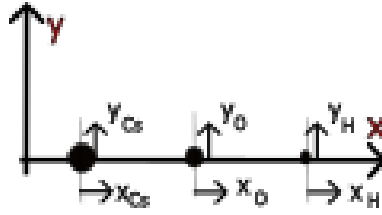


Figura 1: Esquema del problema señalando el eje de la molécula, un transversal y las coordenadas generalizadas que consideraremos. Las partículas, representadas por bolitas negras, están en sus posiciones de equilibrio.

Elegimos coordenadas generalizadas según el apartamiento de las posiciones de equilibrio como puede verse en la Figura 1. Para encontrar los modos longitudinales, calculemos primero la energía cinética del sistema asociado a los desplazamientos longitudinales

$$T_l = \frac{1}{2}m_{Cs}\dot{x}_{Cs}^2 + \frac{1}{2}m_O\dot{x}_O^2 + \frac{1}{2}m_H\dot{x}_H^2,$$

para eliminar el modo traslacional puro tengamos en cuenta la conservación de la cantidad de movimiento en la dirección x

$$0 = m_{Cs} x_{Cs} + m_O x_O + m_H x_H \quad (1)$$

por lo que podemos reescribir la energía cinética considerando los dos grados de libertad que nos interesan

$$T_l = \frac{1}{2m_{Cs}}(m_O \dot{x}_O + m_H \dot{x}_H)^2 + \frac{1}{2}m_O\dot{x}_O^2 + \frac{1}{2}m_H\dot{x}_H^2$$

Desarrollando el cuadrado y juntando términos obtenemos

$$T_l = \frac{1}{2} \frac{2m_O m_H}{m_{Cs}} \dot{x}_O \dot{x}_H + \frac{1}{2}m_O \left(1 + \frac{m_O}{m_{Cs}}\right) \dot{x}_O^2 + \frac{1}{2}m_H \left(1 + \frac{m_H}{m_{Cs}}\right) \dot{x}_H^2$$

Observar que esta forma cuadrática puede escribirse en términos matriciales definiendo el vector $x^t = (x_O \ x_H)$ y la matriz

$$M = \begin{pmatrix} m_O \left(1 + \frac{m_O}{m_{Cs}}\right) & \frac{m_O m_H}{m_{Cs}} \\ \frac{m_O m_H}{m_{Cs}} & m_H \left(1 + \frac{m_H}{m_{Cs}}\right) \end{pmatrix}$$

en la forma

$$T_l = \frac{1}{2} \dot{x}^t M \dot{x}$$

Verificar la igualdad es la mejor forma de cerciorarse y acostumbrarse a pasar a la forma matricial de la forma cuadrática [2].

Busquemos el potencial considerando la aproximación al orden cuadrático, pues vale insistir que estamos considerando pequeñas oscilaciones. El potencial de Lennard-Jones tiene la forma

$$V_{CsO} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^6 \right)$$

Para aproximarlo a orden cuadrático realizamos un desarrollo en serie de Taylor; derivando la expresión obtenemos

$$\frac{dV_{CsO}}{dr} = \frac{4\epsilon}{r_1} \left(-12 \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^{12} + 6 \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^6 \right)$$

dado que en $r = l$ hay equilibrio es fácil observar que $\sigma^6 = \frac{l^6}{2}$. (Como el otro enlace tiene la misma posición de equilibrio ya podemos concluir que tiene el mismo parámetro σ .) Calculando la derivada segunda y evaluando en la posición de equilibrio se obtiene

$$\left. \frac{d^2V_{CsO}}{dr^2} \right)_{r=l} = \frac{72\epsilon}{l^2},$$

es decir que la aproximación a orden cuadrático es

$$V_{CsO} = V_{CsO}(l) + \frac{72\epsilon}{l^2}(r_1 - l)^2$$

Dado que el potencial asociado al enlace OH es 15 veces más débil y siendo el parámetro σ el mismo, se deduce

$$V_{OH} = \frac{V_{CsO}}{15}$$

por lo cual este potencial a orden cuadrático resulta

$$V_{OH} = V_{OH}(l) + \frac{72\epsilon}{15l^2}(r_2 - l)^2$$

Es fácil notar que la componente transversal en pequeñas oscilaciones contribuye a orden cuadrático para la variación de r , mientras que la componente longitudinal queda a orden lineal. Por eso podemos considerar $r_1 = l + x_O - x_{Cs}$ y $r_2 = l + x_H - x_O$ y escribir el potencial total de la siguiente forma

$$V_l = \frac{72\epsilon}{l^2} \left((x_O - x_{Cs})^2 + \frac{1}{15}(x_H - x_O)^2 \right)$$

donde no hemos considerado los términos constantes por no contribuir a la dinámica del problema. Finalmente, considerando la relación entre x_{Cs} y los desplazamientos de los otros átomos debida a la ecuación (1) y operando un poco, queda

$$V_l = \frac{72\epsilon}{l^2} \left(\left(\left(1 + \frac{m_O}{m_{Cs}} \right) x_O + \frac{m_H}{m_{Cs}} x_H \right)^2 + \frac{1}{15}(x_H - x_O)^2 \right)$$

Desarrollando los cuadrados y agrupando podemos reconocer la matriz ligada a la forma cuadrática, siendo

$$K = \frac{72\epsilon}{l^2} \begin{pmatrix} \frac{1}{15} + \left(1 + \frac{m_O}{m_{Cs}} \right)^2 & -\frac{1}{15} + \left(1 + \frac{m_O}{m_{Cs}} \right) \frac{m_H}{m_{Cs}} \\ -\frac{1}{15} + \left(1 + \frac{m_O}{m_{Cs}} \right) \frac{m_H}{m_{Cs}} & \frac{1}{15} + \left(\frac{m_H}{m_{Cs}} \right)^2 \end{pmatrix}$$

Verificar que podemos reexpresar el potencial mediante la forma cuadrática

$$V_l = \frac{1}{2} x^t K x$$

La parte del lagrangiano relativa a las vibraciones longitudinales para pequeñas oscilaciones es

$$L = \frac{1}{2} \dot{x}^t M \dot{x} - \frac{1}{2} x^t K x$$

a partir del cual se deduce la ecuación de movimiento [3]

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = K x$$

Al proponer soluciones de la forma de modos normales (es decir que todas las partículas pasan por el equilibrio en el mismo instante y se mueven con la misma frecuencia w) $x = a e^{iwt}$ donde a es un vector y reemplazando en la ecuación de movimiento se obtiene

$$(K - w^2 M)a = 0$$

Dado que nos interesan las soluciones en que $a \neq 0$ debe cumplirse que

$$\det(K - w^2 M) = 0$$

Definiendo $\mu_1 = \frac{m_O}{m_{C_s}}$, $\mu_2 = \frac{m_H}{m_{C_s}}$ y $w_o^2 = \frac{72\epsilon}{m_O l^2}$ la ecuación característica resulta

$$0 = \det \begin{pmatrix} w_o^2 \left((1 + \mu_1)^2 + \frac{1}{15} \right) - w^2 (1 + \mu_1) & w_o^2 \left((1 + \mu_1) \mu_2 - \frac{1}{15} \right) - w^2 \mu_2 \\ w_o^2 \left((1 + \mu_1) \mu_2 - \frac{1}{15} \right) - w^2 \mu_2 & w_o^2 \left(\mu_2^2 + \frac{1}{15} \right) - w^2 \frac{\mu_2}{\mu_1} (1 + \mu_2) \end{pmatrix}$$

Sin ánimos de generalidad, podemos utilizar los valores numéricos que obtenemos de la tabla periódica para $\mu_1 = \frac{16}{133}$ y $\mu_2 = \frac{1}{133}$. Resolviendo la ecuación cuadrática que resulta para w^2 , nos quedan:

$$w_1^2 = 0,8685 w_o^2 \quad w_2^2 = 1,3851 w_o^2$$

Nos resta conocer los vectores de amplitud asociados a_1, a_2 que pueden ser calculados a partir de las ecuaciones

$$(K - w_i^2 M)a_i = 0$$

resultando $a_1^t = (0,1857, 1)$ y $a_2^t = (-0,2985, 1)$. Llamando $A = (a_1 a_2)$ las coordenadas normales ζ se calculan $\zeta = A^{-1} x$ quedando $\zeta_1 = 2,065 x_O + 0,616 x_H$ y $\zeta_2 = -2,065 x_O + 0,384 x_H$. Si $\zeta_1 = 0$ está activo solo el modo 2 y la relación de amplitudes es $x_O = -0,298 x_H$. Utilizando la ecuación (1) concluimos que $x_{C_s} = 0,028 x_H$. Para encontrar la relación de amplitudes en el modo 1 consideramos $\zeta_2 = 0$, que implica $x_O = 0,186 x_H$ y $x_{C_s} = -0,030 x_H$.

Por último debemos prestarle ahora atención a los modos vibracionales transversales. Como ya mencionamos la simetría respecto a vibrar en el plano xy o en el plano xz nos indica que es necesario considerar un solo caso para calcular la frecuencia del modo. Consideremos entonces la energía cinética en la dirección transversal y

$$T_t = \frac{1}{2} m_{C_s} \dot{y}_{C_s}^2 + \frac{1}{2} m_O \dot{y}_O^2 + \frac{1}{2} m_H \dot{y}_H^2$$

Para no considerar el modo asociado a la traslación rígida podríamos utilizar nuevamente la conservación del impulso lineal en la dirección y

$$0 = m_{C_s} y_{C_s} + m_O y_O + m_H y_H \quad (2)$$

Además, para pequeñas oscilaciones que no hayan rotaciones rígidas en el plano considerado implica la relación [1]

$$0 = m_O y_O + 2 m_H y_H \quad (3)$$

Utilizando estas relaciones, la energía cinética queda

$$T_t = \frac{1}{2}m_H \left(\frac{m_H}{m_{Cs}} + \frac{4m_H}{m_O} + 1 \right) \dot{y}_H^2$$

Finalmente, la energía potencial tiene la forma

$$V_t = \frac{1}{2}kl^2(\pi - \alpha)^2$$

Definiendo $\delta = \pi - \alpha$, este puede calcularse en términos de las componentes sumando los ángulos δ_1 y δ_2 (ver Figura 2), deduciéndose

$$\delta = \frac{y_{Cs} - y_O}{l} + \frac{y_H - y_O}{l}$$

Utilizando las ecuaciones (2) y (3) podemos escribir el ángulo δ en términos de y_H quedando el potencial de la forma

$$V_t = \frac{1}{2}k \left(\frac{m_H}{m_{Cs}} + \frac{4m_H}{m_O} + 1 \right) y_H^2$$

Escribiendo el lagrangiano se observa que la variable y_H se comporta como un oscilador armónico con frecuencia

$$\omega_t^2 = k \left(\frac{1}{m_H} + \frac{4}{m_O} + \frac{1}{m_{Cs}} \right)$$

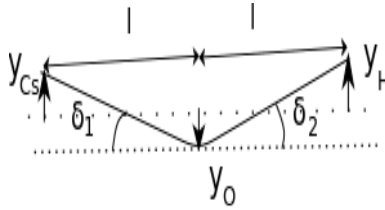


Figura 2: Representación de los ángulos intervinientes en el modo transversal sobre el plano xy. El apartamiento respecto al ángulo π es la suma de δ_1 y δ_2

Referencias

- [1] Landau y Lifshitz, Mecánica. Cap.5, Sección 24.
- [2] Apostol, Calculus Vol. 2. Cap 5, Sección 12
- [3] Goldstein, Mecánica Clásica. Cap.6 Secciones 1 y 2.