

Separació de translació, rotació i vibració

(Apèndix 3.3.1, p. 125ss, del llibre Espectròscopia, Publicacions de la Universitat Jaume I 2002)

Considerem un sistema de partícules (una molècula, per exemple) amb posicions r'_i i velocitats v'_i respecte del sistema d'eixos fixos del laboratori. El centre de masses, cdm, es defineix: $Mr'_o = \sum m_i r'_i$ i, en conseqüència, $Mv'_o = \sum m_i v'_i$.

Podem definir un altre sistema d'eixos centrat en el cdm. Respecte a aquest nou sistema les coordenades r_i de les partícules seran: $r_i = r'_i - r'_o$, i les velocitats $v_i = v'_i - v'_o$.

L'energia cinètica del sistema de partícules serà:

$$\begin{aligned} 2T &= \sum m_i (v'_i)^2 \\ &= \sum m_i v_i^2 + (\sum m_i) (v'_o)^2 + 2v'_o \sum m_i v_i \\ &= 2T_{int} + 2T_{cdm} + 2v'_o \sum m_i (v'_i - v'_o). \end{aligned}$$

Atès que $\sum m_i (v'_i - v'_o) = \sum m_i v'_i - Mv'_o = 0$, tenim que $2T = 2T_{int} + 2T_{cdm}$ amb la qual cosa hem separat exactament variables i, en conseqüència, els moviments translacionals de la resta de moviments als quals anomenem interns de la molècula.

Podríem pensar que, de la mateixa manera que sobre uns eixos que es mouen amb la molècula és possible separar la translació de la resta de moviments, sobre uns eixos que giren amb la molècula podríem separar la rotació de la resta de moviments que queden als quals anomenem vibracions.

Açò darrer no és cert, excepte d'una manera aproximada. En efecte, en absència de forces externes una molècula conserva, en particular, el seu moment angular $L = I\omega$. Però si la molècula vibra, el seu moment d'inèrcia $I = \sum m_i r_i^2$ no és constant. Açò implica que ω tampoc ho serà. Aleshores, l'energia cinètica de rotació $2T_{rot} = I\omega^2 = L\omega$ no podrà ser tampoc una constant. En altres paraules, hi haurà un intercanvi d'energia cinètica vibracional i rotacional que impedeix la separació exacta de variables i de moviments.

Imaginem, però, un sistema d'eixos que gira amb velocitat angular ω respecte del sistema inercial situat en el cdm. Si ara anomenem v_i la velocitat del nucli i respecte dels eixos mòbils (el nucli i l'imaginarem situat en r_i), la velocitat real que presenta l'esmentat nucli (la que veuen els eixos inercials situats en el cdm) serà v_i més la velocitat $\omega \wedge r_i$ de rotació dels eixos mòbils: $v_i + \omega \wedge r_i$. L'energia cinètica serà:

$$\begin{aligned} 2T &= \sum m_i (v_i + \omega \wedge r_i)^2 \\ &= \sum m_i v_i^2 + \sum m_i (\omega \wedge r_i)^2 + 2 \sum m_i v_i (\omega \wedge r_i) \\ &= 2T_{vib} + 2T_{rot} + \Delta. \end{aligned}$$

El valor del terme d'interacció rotació-vibració,

$$\begin{aligned} \Delta &= 2 \sum m_i v_i (\omega \wedge r_i) \\ &= 2\omega \sum m_i (r_i \wedge v_i), \end{aligned}$$

és una funció de ω . Caldrà definir la velocitat angular ω de rotació dels eixos mòbils de manera que el terme Δ siga el més petit possible. Triarem ω de manera que:

$$\sum m_i (a_i \wedge v_i) = 0, \quad (1)$$

on a_i és la posició d'equilibri vibracional nuclear.

Aquesta condició dóna lloc a una ω (variable) amb la propietat que si en un instant qualsevol traslladarem tots els vectors velocitat v_i a la seua posició d'equilibri vibracional nuclear, el moment angular molecular seria zero.

Però la justificació real d'aquesta tria rau en el fet que les vibracions moleculars presenten amplituds petites i són ràpides en comparació amb ω . Sota aquestes hipòtesis, si definim $\rho_i = r_i - a_i$, tenim (perquè les vibracions són ràpides en comparació amb ω) que $d\rho_i/dt \simeq v_i$. Per una altra banda (perquè les vibracions presenten amplituds petites) $|r_i| \simeq |a_i|$. Aleshores $d\rho_i/dt$ és quasi paral·lel al desplaçament ρ_i i, en conseqüència, $\rho_i \wedge v_i \simeq 0$. Amb tot açò tenim que:

$$\begin{aligned}\Delta &= 2\omega \sum m_i(r_i \wedge v_i) \\ &= 2\omega \sum m_i(\rho_i + a_i) \wedge v_i \\ &= 2\omega \sum m_i(\rho_i \wedge v_i) + 2\omega \sum m_i(a_i \wedge v_i) \\ &= 2\omega \sum m_i(\rho_i \wedge v_i) \simeq 0.\end{aligned}$$

De totes maneres cal no oblidar que es tracta d'una separació aproximada, i que algunes pertorbacions que apareixen en els espectres moleculars són degudes a aquesta interacció que, per motiu del seu origen, és anomenada de Coriolis.