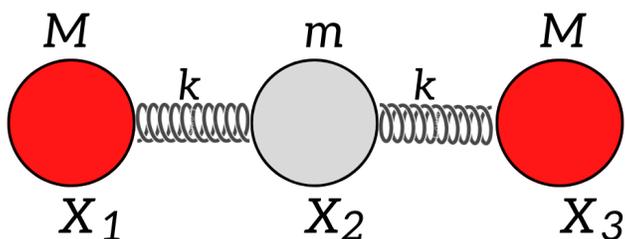




Modos Normales de Vibración



A partir de un tratamiento clásico, obtendremos las frecuencias y los modos normales de vibración de la molécula de CO_2 representada como un sistema de dos osciladores armónicos acoplados (Figura 1). La energía total del sistema en esta aproximación está dada por:

$$E = \frac{1}{2}M\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m\dot{x}_3^2 + \frac{1}{2}M\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}k(x_3 - x_1 - l)^2 + \frac{1}{2}k(x_2 - 2l - x_3 - l)^2 \quad (1)$$

Para simplificar los cálculos y eliminar de la expresión la dependencia con l , es posible definir un nuevo conjunto de coordenadas —grados de libertad— para representar el desplazamiento de los átomos:

- ✓ $q_1 = x_1$
- ✓ $q_3 = x_3 - l$
- ✓ $q_2 = x_2 - 2l$

De tal forma, la energía se puede reducir a:

$$E = \frac{1}{2}M\dot{q}_1^2 + \frac{1}{2}m\dot{q}_3^2 + \frac{1}{2}M\dot{q}_2^2 + \frac{1}{2}k(q_3 - q_1)^2 + \frac{1}{2}(q_2 - q_3)^2 \quad (2)$$

El sistema tiene tres grados de libertad, sin embargo, es posible reducir nuestro sistema a dos grados si despreciamos su traslación y únicamente consideramos el



movimiento interno u oscilatorio de cada átomo. Esto se puede lograr al pedir que el centro de masa de nuestro sistema se mantenga estático:

$$R = \frac{\sum m_i x_i}{\sum m_i} = \frac{Mq_1 + mq_3 + Mq_2}{m + 2M} = 0. \quad (3)$$

Despejando q_3 :

$$q_3 = \frac{-M}{m}(q_2 + q_1) = -\alpha(q_2 + q_1) \quad (4)$$

y sustituyendo en la ecuación (2), encontramos las siguientes expresiones para la energía cinética y la energía potencial, respectivamente:

$$T = \frac{1}{2}M[(1 + \alpha)\dot{q}_1^2 + (1 + \alpha)\dot{q}_2^2 + 2\alpha\dot{q}_1\dot{q}_2] \quad (5)$$

$$U = \frac{1}{2}[(2\alpha^2 + 2\alpha + 1)q_1^2 + (2\alpha^2 + 2\alpha + 1)q_2^2 + (4\alpha^2 + 4\alpha)q_1q_2] \quad (6)$$

Las expresiones obtenidas para T y U se tratan de ecuaciones cuadráticas. Una característica importante de este tipo de ecuaciones es que tienen una representación matricial. Para encontrar su matriz asociada, los términos cuadráticos se colocan en los elementos de la diagonal de la matriz y, los términos cruzados se colocan en los elementos no-diagonales de la matriz y se dividen entre dos. Por lo tanto:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & \alpha \\ \alpha & 1 + \alpha \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} 2\alpha^2 + 2\alpha + 1 & 2\alpha^2 + 2\alpha \\ 2\alpha^2 + 2\alpha & 2\alpha^2 + 2\alpha + 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Así, la energía escrita como una ecuación matricial es:



$$E = \frac{1}{2}M\dot{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{T}}\dot{\mathbf{q}}^\top + \frac{1}{2}k\mathbf{q}\hat{\mathbf{U}}\mathbf{q}^\top \quad (9)$$

$$= \frac{1}{2}M \begin{pmatrix} \dot{q}_1 & \dot{q}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \alpha & \alpha \\ \alpha & 1 + \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \end{pmatrix} \\ + \frac{1}{2}k \begin{pmatrix} q_1 & q_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2\alpha^2 + 2\alpha + 1 & 2\alpha^2 + 2\alpha \\ 2\alpha^2 + 2\alpha & 2\alpha^2 + 2\alpha + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Es probable que el estudiante, en este punto de su carrera, sepa que es posible obtener las frecuencias de vibración a partir de resolver el determinante secular que se obtiene al considerar la segunda ley de Newton del sistema. Sin embargo, en esta práctica ilustramos un procedimiento diferente en el que, a partir de un apropiado cambio de bases, se realiza la diagonalización simultánea de las matrices $\hat{\mathbf{T}}$ y $\hat{\mathbf{U}}$.

Será necesario llevar a cabo dos transformaciones lineales del tipo:

$$E(q_1, q_2) \longrightarrow E(\Omega_1, \Omega_2) \longrightarrow E(Q_1, Q_2) \quad (11)$$

Es posible realizar una transformación que cambie las variables de las que depende E. Las nuevas coordenadas están relacionadas a las variables originales \mathbf{q} a través de una transformación lineal y están dadas por $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{q}\hat{\mathbf{O}}$ y $\boldsymbol{\Omega}^\top = \hat{\mathbf{O}}^\top\mathbf{q}^\top = \hat{\mathbf{O}}^{-1}\mathbf{q}$. Donde $\hat{\mathbf{O}}$ es una matriz ortogonal y, por lo tanto, $\hat{\mathbf{O}}^\top = \hat{\mathbf{O}}^{-1}$.

La energía es:

$$E(\boldsymbol{\Omega}) = \frac{1}{2}M\dot{\boldsymbol{\Omega}}\hat{\mathbf{O}}^{-1}\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{O}}\dot{\boldsymbol{\Omega}}^\top + \frac{1}{2}k\boldsymbol{\Omega}\hat{\mathbf{O}}^{-1}\hat{\mathbf{U}}\hat{\mathbf{O}}\boldsymbol{\Omega}^\top \quad (12)$$

$$E(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2}M\dot{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{S}}^\top\hat{\mathbf{O}}^{-1}\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{O}}\hat{\mathbf{S}}\dot{\mathbf{Q}}^\top + \frac{1}{2}k\mathbf{Q}\hat{\mathbf{S}}^\top\hat{\mathbf{O}}^{-1}\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{O}}\hat{\mathbf{S}}\mathbf{Q}^\top \quad (13)$$

$$E = \frac{1}{2}M\dot{Q}_1^2 + \frac{1}{2}k(1 + 2\alpha)Q_1^2 + \frac{1}{2}M\dot{Q}_2^2 + \frac{1}{2}kQ_2^2 \quad (14)$$



de donde podemos reconocer que $\omega_1 = \sqrt{\frac{(1+2\alpha)k}{M}}$ y $\omega_2 = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

La diagonalización simultánea nos permite encontrar los modos normales de vibración del sistema y las coordenadas normales, en las que la energía del sistema se puede escribir como la suma de dos osciladores armónicos independientes que dependen de una sola variable, es decir, en estas coordenadas los dos osciladores armónicos en los que aproximamos al sistema, están desacoplados. Así, las energías de los osciladores en coordenadas normales son:

$$E(Q_1) = \frac{1}{2}M\dot{Q}_1^2 + \frac{1}{2}k(1+2\alpha)Q_1^2 \quad (15)$$

$$E(Q_2) = \frac{1}{2}M\dot{Q}_2^2 + \frac{1}{2}kQ_2^2 \quad (16)$$

Es decir se trata de las energías de dos osciladores armónicos independientes entre sí y, que por lo tanto, tienen como solución:

$$Q_1(t) = C_1 \cos(\omega_1 t + \phi_1) \quad (17)$$

$$Q_2(t) = C_2 \cos(\omega_2 t + \phi_2) \quad (18)$$

con $\omega_1 = \sqrt{\frac{(1+2\alpha)k}{M}}$ y $\omega_2 = \sqrt{\frac{k}{M}}$.

Aunque Q_1 y Q_2 no tienen una interpretación física, se pueden utilizar para obtener la solución de las posiciones de los átomos de oxígeno, dados por q_1 y q_2 :

$$\begin{aligned} q_1(t) &= \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)^{1/2} Q_1(t) + \frac{1}{\sqrt{2}} Q_2(t) \\ &= C_1 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)^{1/2} \cos(\omega_1 t + \phi_1) + \frac{C_2}{\sqrt{2}} \cos(\omega_2 t + \phi_2) \end{aligned} \quad (19)$$



$$\begin{aligned}q_2(t) &= \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)^{1/2} Q_1(t) - \frac{1}{\sqrt{2}} Q_2(t) \\ &= C_1 \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)^{1/2} \cos(\omega_1 t + \phi_1) - \frac{C_2}{\sqrt{2}} \cos(\omega_2 t + \phi_2)\end{aligned}\quad (20)$$