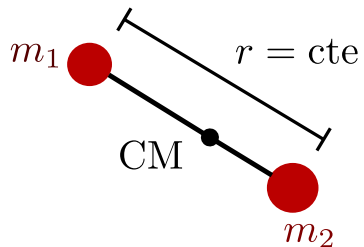


# Rotor rígido

Prof. Jesús Hernández Trujillo  
Facultad de Química, UNAM

## Sistema:

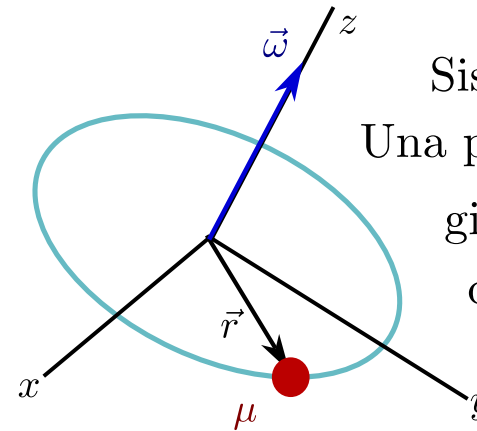


*La energía potencial es constante  
porque  $r$  es constante*

$V(r) = 0$   
↓  
Valor convencional

$$r = ||\vec{r}||$$

$$v = ||\vec{v}||$$



Sistema equivalente:  
Una partícula de masa  $\mu$  que  
gira en una circunferencia  
de radio  $r$

Energía mecánica del sistema:

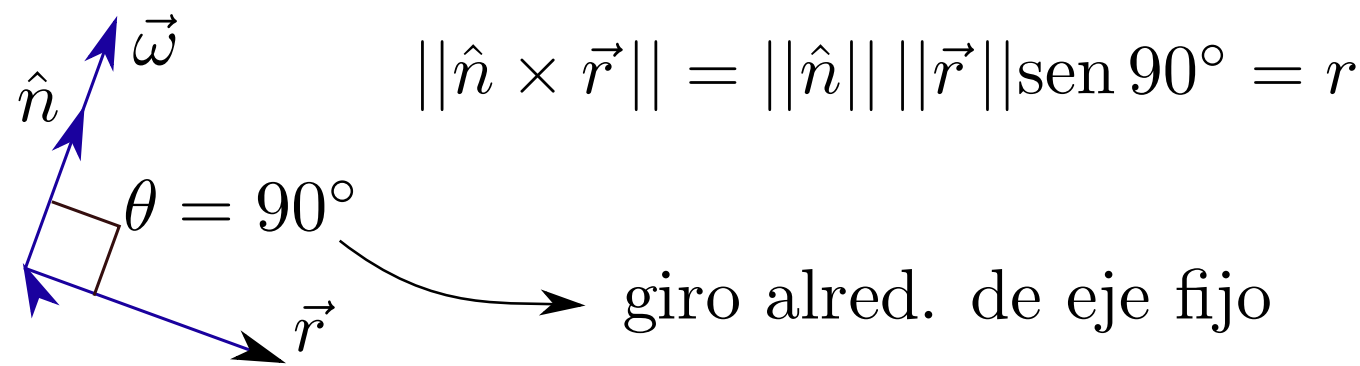
$$E = E_c + \cancel{V(r)}^0 = E_c = \frac{1}{2}\mu v^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Es conveniente expresar el movimiento en términos de velocidad  
angular,  $\vec{\omega}$ :

$$\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}, \quad \text{tal que} \quad \vec{\omega} = \omega \hat{n} \quad \Rightarrow \quad \hat{n}: \text{vector unitario}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} \mu \vec{v} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2} \mu (\vec{\omega} \times \vec{r}) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}) \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega^2 (\hat{n} \times \vec{r}) \cdot (\hat{n} \times \vec{r}) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 ||\hat{n} \times \vec{r}||^2 \end{aligned}$$



$$||\hat{n} \times \vec{r}|| = ||\hat{n}|| ||\vec{r}|| \text{sen } 90^\circ = r$$

$$E_c = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

Momento angular:

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = -\vec{p} \times \vec{r} = -\mu \vec{v} \times \vec{r} \\ &= -\mu (\vec{\omega} \times \vec{r}) \times \vec{r}\end{aligned}$$

Y como

$$(\vec{a} \times \vec{b}) \times \vec{c} = (\vec{c} \cdot \vec{a})\vec{b} - (\vec{c} \cdot \vec{b})\vec{a}$$

entonces:

$$\vec{L} = -\mu [(\vec{r} \cdot \vec{\omega}) \vec{r} - (\vec{r} \cdot \vec{r}) \vec{\omega}]$$

$$\vec{L} = \mu r^2 \vec{\omega} = \mu r^2 \omega \hat{n}$$

$$\vec{L} = \mu r^2 \omega \hat{n}; \quad L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = (\mu r^2)^2 \omega^2 = I^2 \omega^2$$

donde  $I = \mu r^2$  es el momento de inercia.

Por lo tanto:

$$L = ||\vec{L}|| = I\omega; \quad \omega = \frac{L}{I}$$

La energía cinética es:

$$E_c = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 = \frac{1}{2} \mu r^2 \underbrace{\left( \frac{L^2}{I^2} \right)}_{\omega^2}$$

Finalmente:

$$E_c = \frac{L^2}{2I} = \frac{p^2}{2\mu} \quad (1)$$

*Para un objeto que rota, es conveniente expresar a la energía cinética en términos de  $L$  e  $I$*

# Ecuación de Schrodinger del rotor rígido

Análisis clásico  
Ecuación de Schrodinger  
del rotor rígido

Momento angular

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\theta, \phi) = E\psi(\theta, \phi) \quad (2)$$

donde el laplaciano se expresa en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

En este caso,  $r$  es constante.

Por lo tanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] = E\psi \quad (3)$$

Al hacer  $I = \mu r^2$  (momento de inercia), multiplicar por  $\sin^2 \theta$  y reacomodar, se obtiene:

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2IE \sin^2 \theta}{\hbar^2} \psi = 0$$

Esta ecuación se resuelve mediante separación de variables.

Sea

$$\psi(\theta, \phi) \equiv Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{4}$$

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0 \tag{5}$$

donde

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2} \tag{6}$$

Al sustituir (4) en (5) y reacomodar, se obtiene:

$$\frac{\text{sen } \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen } \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \text{sen}^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = m^2$$

donde  $m$  es una constante.

Por lo tanto:

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2 \Phi(\phi) = 0 \tag{8}$$

$$\text{sen } \theta \frac{d}{d\theta} \left[ \text{sen } \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right] + (\beta \text{sen}^2 \theta + m^2) \Theta(\theta) = 0 \tag{9}$$

⇒ Las ecuaciones están acopladas mediante la constante  $m$ .

La solución de (8) es:

$$\Phi(\phi) = Ae^{im\phi}$$

Por las condiciones a la frontera ( $\Phi$  debe ser univaluada):

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \quad (10)$$

se obtiene

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (11)$$

Al normalizar:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (12)$$

- Las soluciones de (9) son polinomios con  $\beta$  restringido a

$$\beta = j(j + 1), \quad j = 0, 1, 2, \dots \tag{13}$$

y están dados por

$$\Theta_{j,m}(\theta) = \left[ \frac{2j + 1}{2} \frac{(j - |m|)!}{(j + |m|)!} \right]^{1/2} P_j^{|m|}(\cos \theta) \tag{14}$$

donde las funciones asociadas de Legendre se pueden obtener a partir de

$$P_j^{|m|}(x) = \frac{1}{2^j j!} (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{j+|m|}(x^2 - 1)^j}{dx^{j+|m|}}.$$

Éstas satisfacen la siguiente relación de ortogonalidad:

$$\int_{-1}^1 P_j^{|m|}(x) P_{j'}^{|m|}(x) dx = \frac{2}{2j' + 1} \frac{(j' + m)!}{(j' - m)!} \delta_{j,j'}$$

y relaciones de recurrencia tales como

$$(2j + 1)xP_j^m(x) = (j - m + 1)P_{j+1}^m(x) + (j + m)P_{j-1}^m(x) .$$

Algunos polinomios de asociados de Legendre son:

$$P_0^0 = 1 , \quad P_1^0 = x = \cos \theta , \quad P_1^1 = (1 - x^2)^{1/2} = \sin \theta$$

Las soluciones de la ec (2) se llaman armónicos esféricos.

Al sustituir (12) y (14) en (4):

$$Y_j^m(\theta, \phi) = \Theta_{j,m}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{15}$$

Además:

$$m = -j, j - 1, \dots, 0, \dots, j - 1, j \tag{16}$$

A partir de (6) y (13):

$$E_j = \frac{j(j + 1)\hbar^2}{2I} \tag{17}$$

⇒ La energía está cuantizada.

⇒ Hay degeneración:  $g_j = 2j + 1$ .

Algunos armónicos esféricos:

$$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}, \quad Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta,$$

$$Y_1^{\pm 1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

⇒ Los armónicos esféricos con  $m \neq 0$  son funciones complejas.

Tarea: Verifica que

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

Para el rotor rígido:

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2 \quad (18)$$

⇒ Ver ec. (1)

Por lo tanto,  $\hat{L}^2 = 2I\hat{H}$  y debido a (3):

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (19)$$

Además:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, 2I\hat{H}] = 2I[\hat{H}, \hat{H}] = \hat{0}$$

⇒  $\hat{H}$  y  $\hat{L}^2$  comparten funciones propias.

La ecuación de Schrödinger del rotor rígido:

$$\hat{H}Y_j^m(\theta, \phi) = E_j Y_j^m(\theta, \phi)$$

Multiplicar por  $2I$ :

$$\begin{aligned} 2I\hat{H}Y_j^m(\theta, \phi) &= 2IE_j Y_j^m(\theta, \phi) \\ \hat{L}^2 Y_j^m(\theta, \phi) &= L^2 Y_j^m(\theta, \phi) \end{aligned} \tag{20}$$

Debido a (17):

$$L^2 = 2IE = 2I \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}$$

Por lo tanto:

$$L^2 = \hbar^2 j(j+1); \quad L = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (21)$$

⇒ La magnitud del momento angular está cuantizada.

Tarea:

Verifica que

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

donde

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$$

Relaciones de conmutación útiles:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = [\hat{y}, \hat{p}_z] = \hat{0}$$

$$[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{x}, \hat{z}] = [\hat{y}, \hat{z}] = \hat{0}$$

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = \hat{0}$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

---

De manera similar, se obtiene:

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

⇒ Las componentes de  $\hat{\mathbf{L}}$  no conmutan entre sí.

Adicionalmente:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \hat{0}$$

$\Rightarrow \hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  comparten funciones propias:

$$\hat{L}_z Y_j^m(\theta, \phi) = L_z Y_j^m(\theta, \phi) \quad (22)$$

En coordenadas esféricas (Levine, Quantum Chemistry):

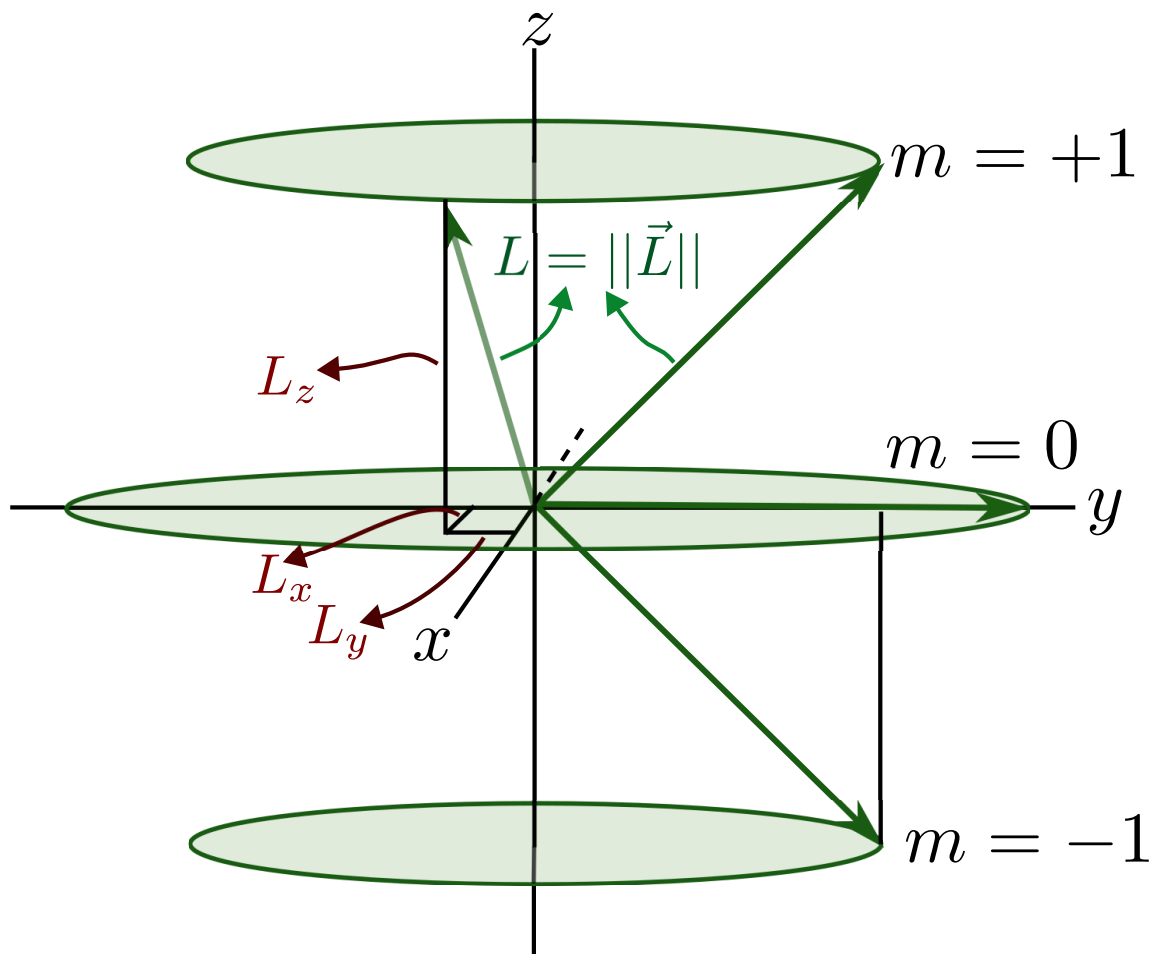
$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (23)$$

Tarea: Utiliza (12), (15) y (23) para obtener:

$$L_z = m\hbar \quad (24)$$

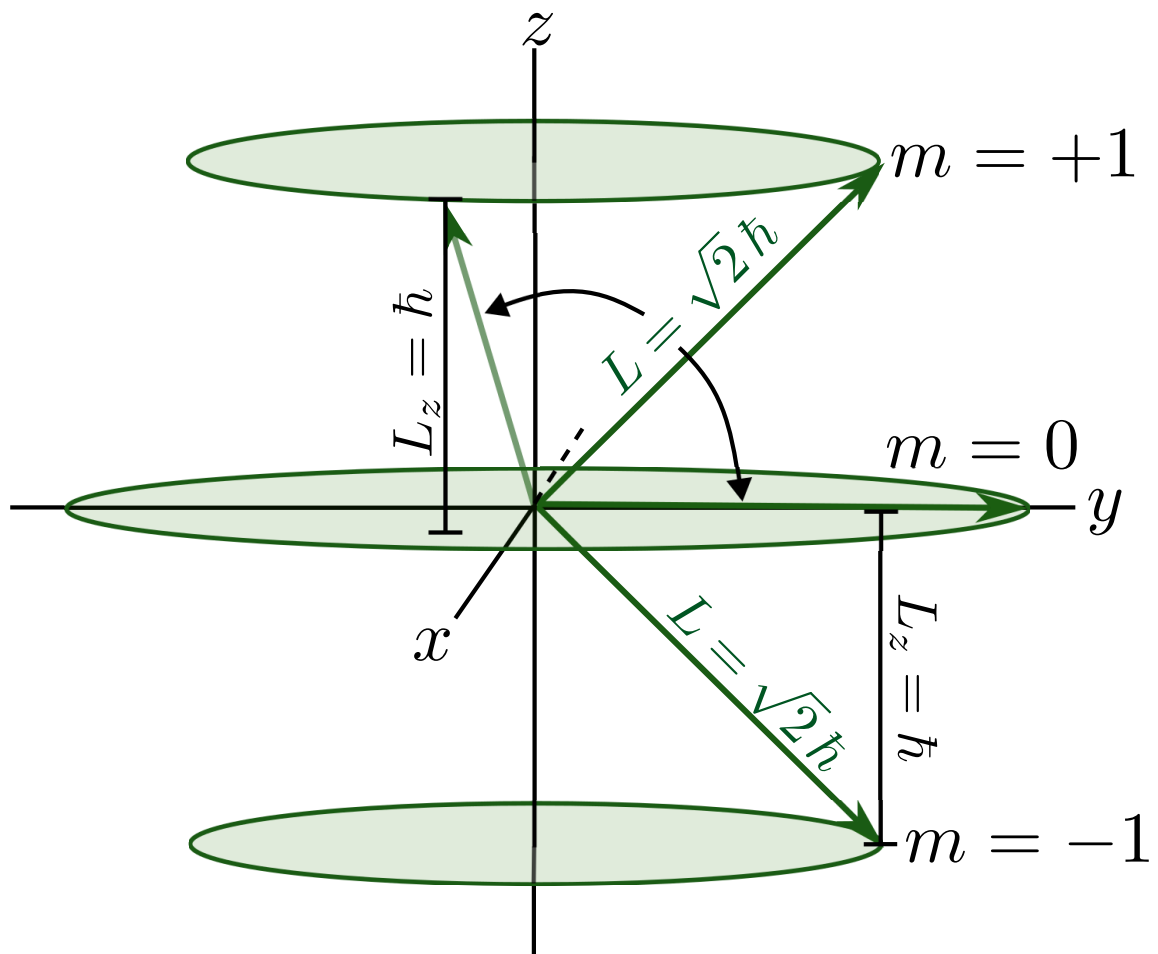
Ejemplo:

$\ell = 1$



Ejemplo:

$\ell = 1$



## Resumen

$$\hat{H}Y_j^m = E_j Y_j^m$$

$$E_j = \frac{j(j+1)}{2I} \hbar^2$$

$$\hat{L}^2 Y_j^m = L^2 Y_j^m$$

$$L^2 = \hbar^2 j(j+1)$$

$$\hat{L}_z Y_j^m = L_z Y_j^m$$

$$L_z = m\hbar$$

$$j = 0, 1, 2, \dots \quad m = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \hat{0}$$

Los valores propios  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , y las relaciones de conmutación:

⇒ Se cumplen para el átomo de hidrógeno.

⇒ Se extenderán en el estudio del espín electrónico.