

# NIVELES DE ENERGIA ROTACIONALES PARA UNA MOLECULA TETRAEDRICA EN UN CAMPO CRISTALINO TRIGONAL

Martín Landrove M., Pantoja, N.  
Departamento de Física, Escuela de Física y Matemática  
Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela  
Apartado 21201, Caracas 1020A - Venezuela

## RESUMEN

En este trabajo se desarrolla un procedimiento coherente para la determinación de los estados de rotación de una molécula en presencia de un potencial de interacción molécula-sitio tomando en cuenta, desde un comienzo, la simetría del problema en cuanto al intercambio de los núcleos componentes. Se calculan los niveles de energía para moléculas tetraédricas con spin nuclear 1/2 en presencia de un campo cristalino trigonal, variando la magnitud de la interacción hasta

$$40 \left[ \frac{h^2}{2I} \right]$$

## ROTATION ENERGY LEVELS OF TETRAHEDRIC MOLECULES IN A TRIGONAL CRYSTAL FIELD

## ABSTRACT

We develop a coherent procedure to evaluate the rotational molecular states in the presence of a molecule-site interaction potential, taking into account at the beginning the exchange symmetry of identical nuclei in the molecule. Calculations are made of the rotational energy levels of tetrahedric molecules with nuclear spin 1/2 in the presence of a crystal trigonal field for values of the interaction parameter up to

$$40 \left[ \frac{h^2}{2I} \right]$$

## I. INTRODUCCION

En el presente trabajo se obtienen los niveles de energía rotacionales para una molécula tetraédrica rígida, considerándose localizados en los vértices del tetraedro, átomos con spin nuclear 1/2 tal como sucede en moléculas como el CH<sub>4</sub> o en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La rotación es estudiada bajo la influencia de un potencial de interacción molécula-sitio debido a la presencia de un campo cristalino de simetría C<sub>3</sub>.

Aunque el problema de las rotaciones bajo interacción molécula-sitio, ya ha sido atacado por diversos autores a partir de un método de expansión de dicho potencial desarrollado por King y Hornig,<sup>1</sup> éste no ha sido extendido de una manera satisfactoria para incluir el spin nuclear. En este trabajo se da una metodología, dentro del marco de teoría de grupos, que permite solucionar este punto y así determinar los autoestados de rotación apropiadamente. Tal conocimiento puede ser usado en el cálculo de la forma de la línea de absorción en Resonancia Magnética Nuclear<sup>2</sup> para esas moléculas.

## II. LAS FUNCIONES DE ONDA DE ROTACION-SPIN NUCLEAR

Por medio del aparato formal de teoría de grupos se construyen funciones de onda de rotación-spin nuclear totalmente antisimétricas frente al intercambio de los núcleos de hidrógeno presentes partiendo de funciones de la forma:

$$|\psi\rangle = |V\rangle |JKM\rangle |iI_z r\rangle \quad (II.1)$$

donde la configuración  $|V\rangle$  denota las diferentes formas de numerar los protones en la molécula salvo aquéllas que se obtienen por una rotación propia a partir de las otras,  $|JKM\rangle$  representa funciones trompo simétrico de momento angular total J definidas por:

$$\langle \omega | JK M \rangle = (-1)^M \left( \frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{-M-K}^J(\omega) \quad (II.2)$$

y son autofunciones del operador momento angular para un cuerpo rígido, cuya orientación viene especificada por los ángulos de Euler  $\omega(\alpha, \beta, \gamma)$ , M y K representan, como es usual, las proyecciones del momento angular a lo largo del eje Z del espacio y a lo largo del eje Z de la molécula, respectivamente. Este último eje aparece indicado en la Figura 1. Por último  $|iI_z r\rangle$  representa la parte de spin nuclear en la función de onda total y están dadas por combinaciones lineales de estados de spin con componente I<sub>z</sub> total, obtenidas al aplicar los proyectores<sup>5</sup> correspondientes a cada una de las representaciones irreducibles del grupo S<sub>4</sub>, es decir, indica las compañeras en la representación irreducible pertinente. Para tomar como punto de partida a (II.1) se supone, además de la conocida aproximación de Born-Oppenheimer, que: a) Tanto el estado fundamental de vibraciones, como el electrónico de la molécula son simétricos frente al intercambio de los núcleos. Esto es siempre cierto para el estado fundamental de vibración ya que depende cuadráticamente de las coordenadas nor-

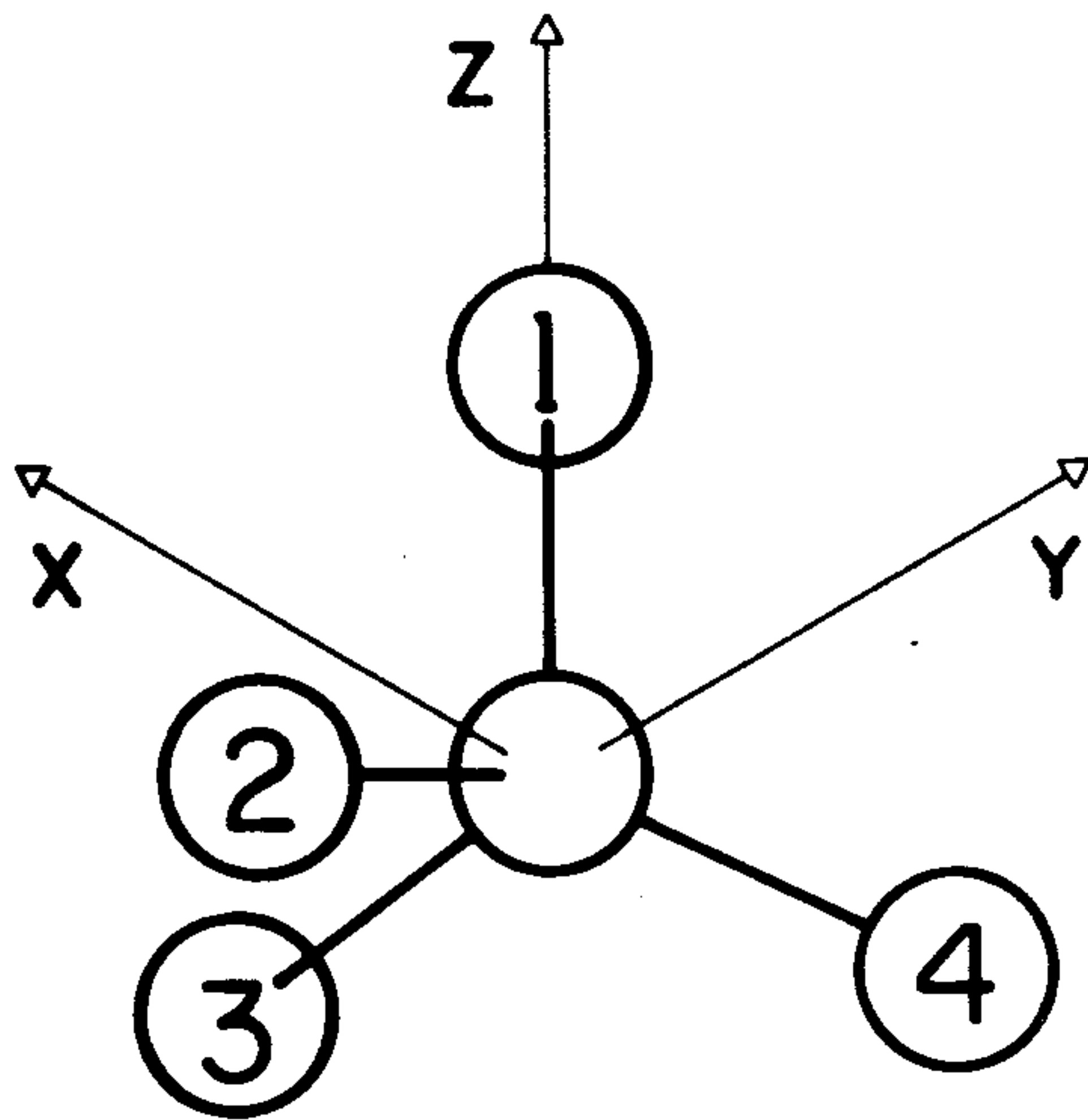


Figura 1. Orientación de la molécula con respecto de los ejes fijos a ella. Los núcleos 1 y 2 se encuentran en el plano XZ con el núcleo 1 en la dirección Z.

males y por lo tanto no es afectado por la inversión acompañada de una rotación que supone el intercambio de dos núcleos. Para el estado electrónico la situación es diferente, ya que el Hamiltoniano dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer es invariante frente a intercambio de núcleos idénticos, por lo tanto es posible tener las dos simetrías para el estado electrónico. En caso tal de que nuestra suposición no pueda ser aplicada en algún caso específico se puede seguir la metodología aquí sugerida, cambiando el proyector (II.3) por el correspondiente al de la representación totalmente simétrica de  $S_4$ , y b) nuestro interés está en describir la dinámica de la molécula a bajas temperaturas, por lo que la forma específica del estado electrónico-vibracional no es importante.

Aprovechando el isomorfismo entre los grupos  $S_4$  y  $T_d$ : grupo de operaciones de cobertura de un tetraedro regular<sup>5</sup> y mediante la aplicación del proyector:

$$e^{(1^4)} = \frac{1}{4!} \sum_{P \in S_4} \chi^{(1^4)}(P) P \quad (II.3)$$

donde  $\chi^{(1^4)}(P)$  es el carácter de la representación totalmente antisimétrica de  $S_4$  para la permutación  $P$ , se obtienen los siguientes resultados:

$$e^{(1^4)} |V\rangle |JKM\rangle |iI_z r\rangle \rightarrow \begin{cases} |w\rangle \text{ totalmente antisimétrica} \\ \text{siempre que } |V\rangle |JKM\rangle \\ \text{cargue la representación} \\ \text{asociada a } \Gamma \text{ en } S_4. \\ 0 \text{ si no} \end{cases}$$

ya que como es sabido el producto de representaciones irreducibles asociadas contiene una y sólo una vez a la representación totalmente antisimétrica.<sup>4</sup> Aquí se hace evidente la necesidad de incluir a  $|V\rangle$  en el estado (II.1), ya que al aplicar (II.3), que contiene permutaciones impares isomorfas a rotaciones impropias en  $T_d$ , se pasa de una configuración a otra, y se efectúa la rotación correspondiente sobre los estados  $|JKM\rangle$ , estos por su parte transforman bajo rotaciones en la misma forma que lo hacen los armónicos esféricos.<sup>1</sup>

$$\bar{R}(\alpha, \beta, \gamma) |JKM\rangle = \sum_{K'} D_{K', K}^J(\alpha, \beta, \gamma) |JK'M\rangle \quad (II.4)$$

$$R(\alpha, \beta, \gamma) |JKM\rangle = \sum_M D_{M, M}^J(\alpha, \beta, \gamma) |JKM'\rangle \quad (II.5)$$

donde  $\bar{R}$  supone rotaciones en torno a ejes fijos a la molécula y  $R$  rotaciones en torno a ejes fijos al espacio. Al aplicar (II.3) a (II.1) se hace uso del isomorfismo entre  $S_4$  y  $T_d$  interpretando cada permutación  $P$  como una operación de  $T_d$ , al actuar sobre  $|V\rangle |JKM\rangle$  y propiamente como una permutación al actuar sobre  $|iI_z r\rangle$ , esto permite obtener funciones de la forma:

$$e^{(1^4)} |V\rangle |JKM\rangle |iI_z r\rangle = \sum_{i, K', V} C_{i, K', V}^{\Gamma, i, J, V} |V\rangle |JK'M\rangle |iI_z r\rangle \quad (II.6)$$

donde los coeficientes  $C$  están expresados en términos de las matrices de rotación de Wigner correspondientes a las operaciones de cobertura de un tetraedro regular y son calculados por computadora mediante el uso de una relación de recurrencia similar a la dada por Altmann y Bradley,<sup>6</sup> la cual fue modificada para expresar las  $D^J$  según la convención de Tinkham<sup>5</sup> utilizada en este trabajo. Las funciones (II.6) así obtenidas fueron ortonormalizadas por un proceso modificado de Gram-Schmidt. Los estados ortogonalizados se denominan  $|JNMI_z r\rangle$ , donde  $N$  denota a cada estado obtenido en el proceso de ortogonalización.

Cabe mencionar que para la aplicación del proyector (II.3) se debe escoger alguna orientación de la molécula con respecto de los ejes fijos a ella. La convención utilizada por nosotros no es la usual,<sup>1,9</sup> como se puede ver en la Figura 1 y fue escogida por simplicidad para la determinación de los ángulos para las operaciones de cobertura del tetraedro.

### III. EL HAMILTONIANO DE ROTACIONES CON INTERACCIÓN MOLECULA-SITIO

El operador Hamiltoniano es

$$H = \frac{P^2}{2I} + \beta B V(\omega) \quad (III.1)$$

donde  $P$  es el operador momento angular total,  $I$  es el momento de inercia,  $B$  es  $\frac{\hbar^2}{2I}$ ,  $\beta$  es un parámetro adimensional

que determina la magnitud del potencial. El potencial  $V(\omega)$  está dado como una expansión en funciones invariantes bajo el grupo producto de los grupos de simetría de la molécula y del sitio de acuerdo a un procedimiento desarrollado por King y Hornig.<sup>1</sup> De acuerdo a estos autores, el término más simple posible dentro de las simetrías involucradas y de mayor contribución a la energía de interacción, corresponde al término de  $J$  más pequeño, lo que en el caso de simetría trigonal equivale a  $J = 3$  y es de la forma:



$$V(\omega) = (8\pi^2)^{1/2} \int d\omega |\omega\rangle \left\{ a_0^3 \left[ b_0 \langle \omega | 300 \rangle + b_3 (\langle \omega | 3-30 \rangle - \langle \omega | 330 \rangle) \right] - (a_3^3)^* \left[ b_0 \langle \omega | 30-3 \rangle + b_3 (\langle \omega | 3-3-3 \rangle - \langle \omega | 33-3 \rangle) \right] + a_3^3 \left[ b_0 \langle \omega | 303 \rangle + b_3 (\langle \omega | 3-33 \rangle - \langle \omega | 333 \rangle) \right] \right\} \langle \omega | \quad (III.2)$$

donde  $\langle \omega | JKM \rangle$  viene dado de acuerdo a (II.2) y

$$(a_0^3)^* = a_0^3 \quad (III.3)$$

$$(a_0^3)^2 + 2|a_3^3|^2 = 1 \quad (III.4)$$

Los valores de  $B_0$  y  $b_3$  son calculados y son:

$$b_0 = 0,7453559925$$

$$b_3 = 0,4714045208 \quad (III.5)$$

Es de hacer notar que (III.2) depende de la escogencia del sistema de ejes fijos a la molécula y no coincide con las referencias citadas.

#### IV. LA MATRIZ HAMILTONIANA

Los elementos de matriz de H en la base de estados antisimetrizados tienen la forma

$$\langle jnmI_z'\Gamma' | H | JNMI_z\Gamma \rangle = \quad (IV.1)$$

$$\left[ \langle jnmI_z'\Gamma' | \frac{P^2}{2I} | JNMI_z\Gamma \rangle + \langle jnmI_z'\Gamma' | \beta BV(\omega) | JNMI_z\Gamma \rangle \right] \delta_{I_z'}^j \delta_{\Gamma'}^\Gamma$$

y esta matriz se puede reducir en bloques caracterizados cada uno de ellos por  $I_z$  y  $\Gamma$  con:

$$\langle jnmI_z\Gamma | \frac{P^2}{2I} | JNMI_z\Gamma \rangle = BJ(J+1) \delta_{jj} \delta_{nN} \delta_{mM} \quad (IV.2)$$

$$\langle jnmI_z\Gamma | V(\omega) | JNMI_z\Gamma \rangle = \sum_q \sum_{kK} \sum_V \left[ \begin{matrix} \Gamma, q \\ I_z \end{matrix} C \begin{matrix} jV \\ nk \end{matrix} \right]^* \left[ \begin{matrix} \Gamma, q \\ I_z \end{matrix} C \begin{matrix} J, V \\ NK \end{matrix} \right] \langle jkm | V(\omega) | JKM \rangle \quad (IV.3)$$

donde

$$\langle jkm | V(\omega) | JKM \rangle = (7)^{1/2} (2j+1)^{1/2} (2J+1)^{1/2}$$

$$v(J, -M, j, m) \bar{v}(J, -K, j, k) \quad (IV.4)$$

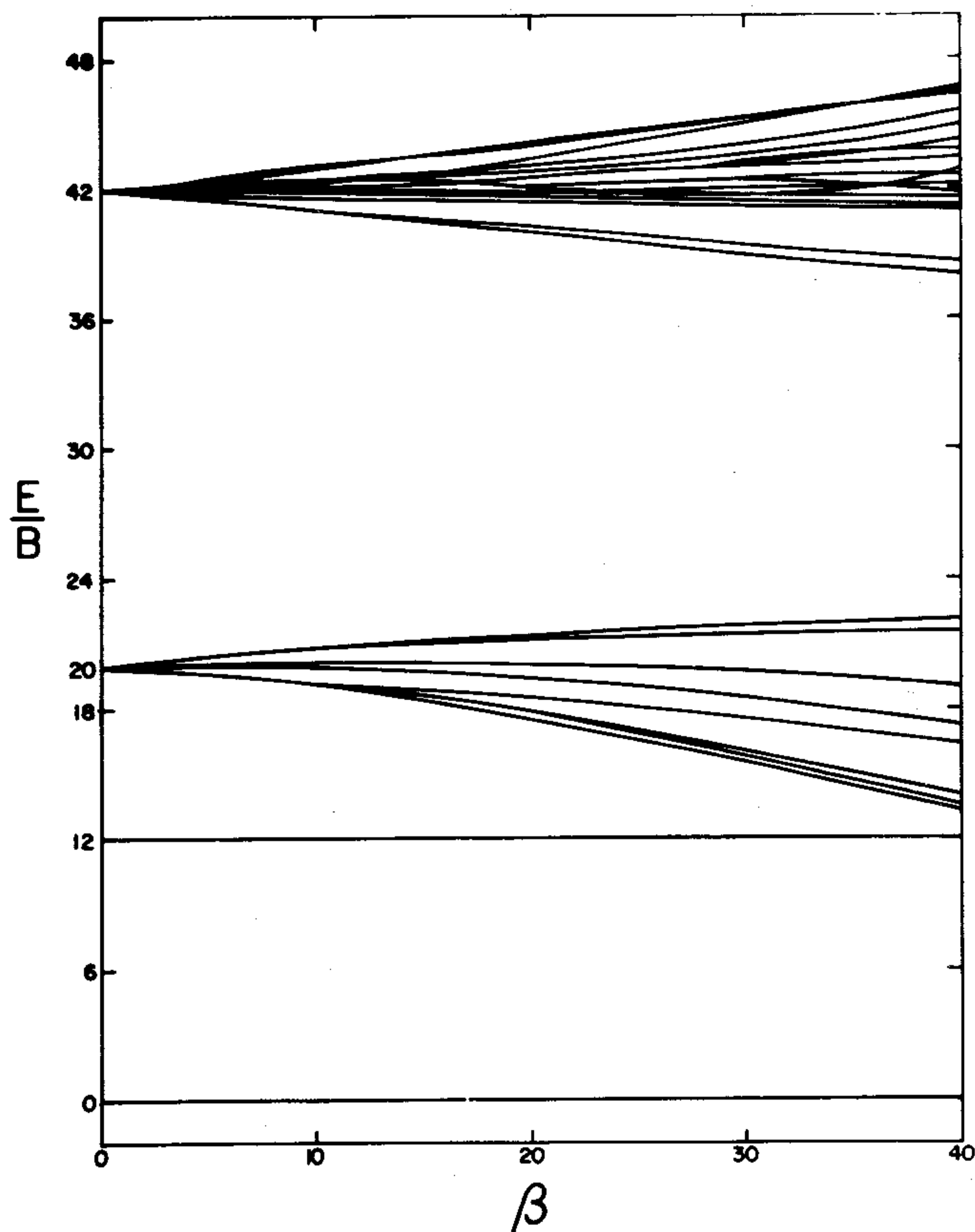


Figura 2. Niveles de energía rotacionales en unidades de B en función de la magnitud  $\beta$  del potencial de interacción molécula-sitio obtenidos al diagonalizar la matriz Hamiltoniana en la base de los estados  $|JNM I_z 2\rangle$  con  $I_z = 0, \pm 1, \pm 2$ .

con

$$v(J, -M, j, m) = (-1)^M \left[ a_0^3 \begin{bmatrix} 3 & J & j \\ 0 & -M & m \end{bmatrix} + (a_3^3)^* \begin{bmatrix} 3 & J & j \\ 3' & -M & m \end{bmatrix} - a_3^3 \begin{bmatrix} 3 & J & j \\ -3 & -M & -m \end{bmatrix} \right] \quad (IV.5)$$

$$\bar{v}(J, -K, j, k) = (-1)^k \left[ b_0 \begin{bmatrix} 3 & J & j \\ 0 & -K & k \end{bmatrix} + b_3 \begin{bmatrix} 3 & J & j \\ 3 & -K & k \end{bmatrix} - b_3 \begin{bmatrix} 3 & J & j \\ -3 & -K & k \end{bmatrix} \right] \quad (IV.6)$$

En la evaluación de los coeficientes  $3J$  en los elementos de matriz del potencial se utilizó un procedimiento desarrollado por Schulten y Gordon.<sup>7</sup>

Cada bloque de la matriz Hamiltoniana fue generado y diagonalizado por computadora para valores de  $\beta$  entre 1 y 40, usando funciones hasta  $J=6$  para un potencial donde  $a_0^3 =$

$$a_3^3 = \frac{1}{\sqrt{3}}. \text{ Los resultados de este cálculo aparecen en las } (IV.6)$$

figuras 2, 3, 4 y 5. El máximo valor de  $\beta$  fue escogido de forma tal que los elementos fuera de la diagonal fuesen al menos un orden de magnitud por debajo de los elementos diagonales,

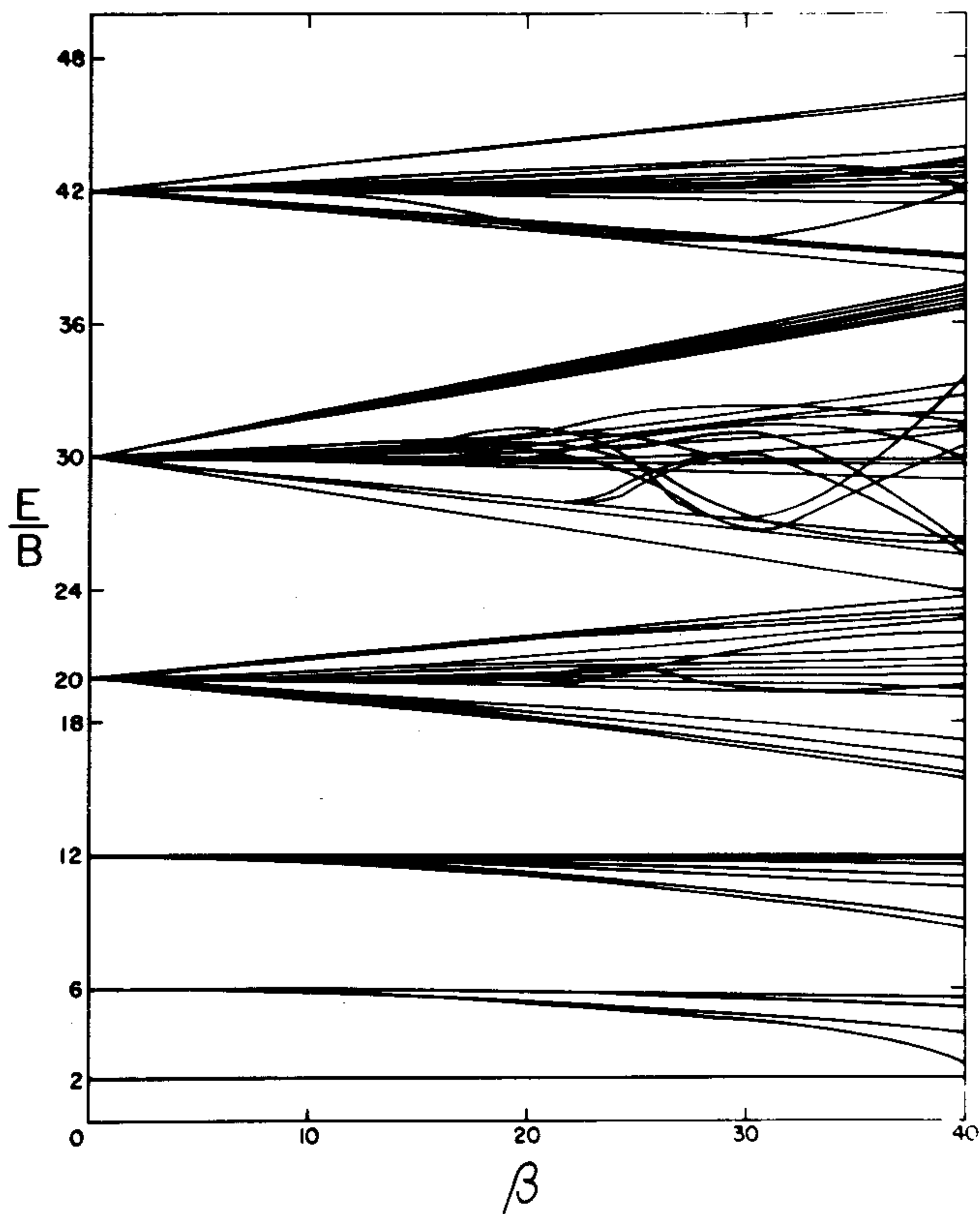


Figura 3. Niveles de energía rotacionales en unidades de B en función de la magnitud  $\beta$  del potencial de interacción molécula-sitio obtenidos al diagonalizar la matriz Hamiltoniana en la base de los estados  $|JNM I_z \pm 1\rangle$  con  $I_z = 0, \pm 1$ .

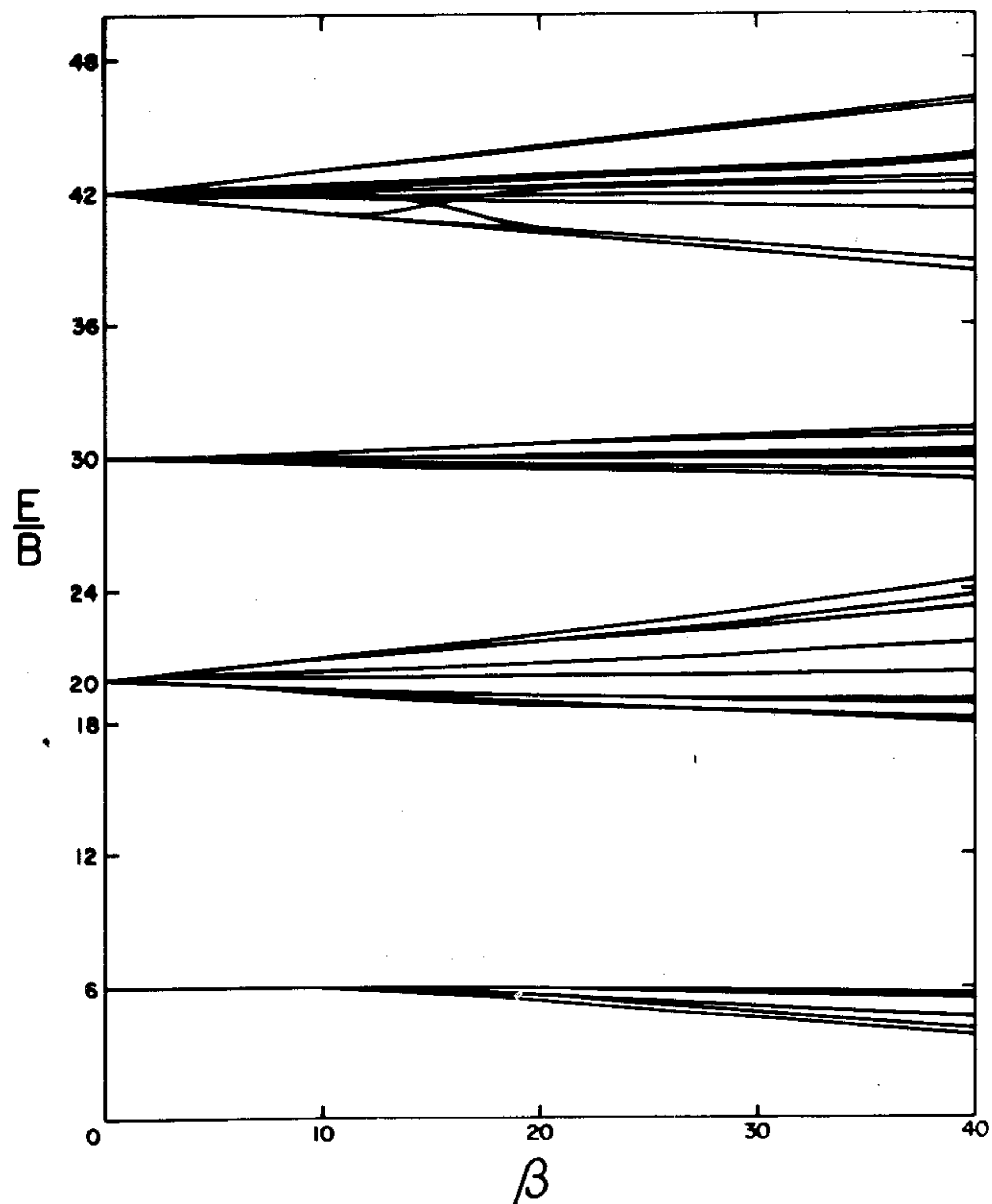


Figura 4. Niveles de energía rotacionales en unidades de B en función de la magnitud  $\beta$  del potencial de interacción molécula-sitio obtenidos al diagonalizar la matriz Hamiltoniana en la base de los estados  $|JNM 00\rangle$  con  $I_z = 0$ .

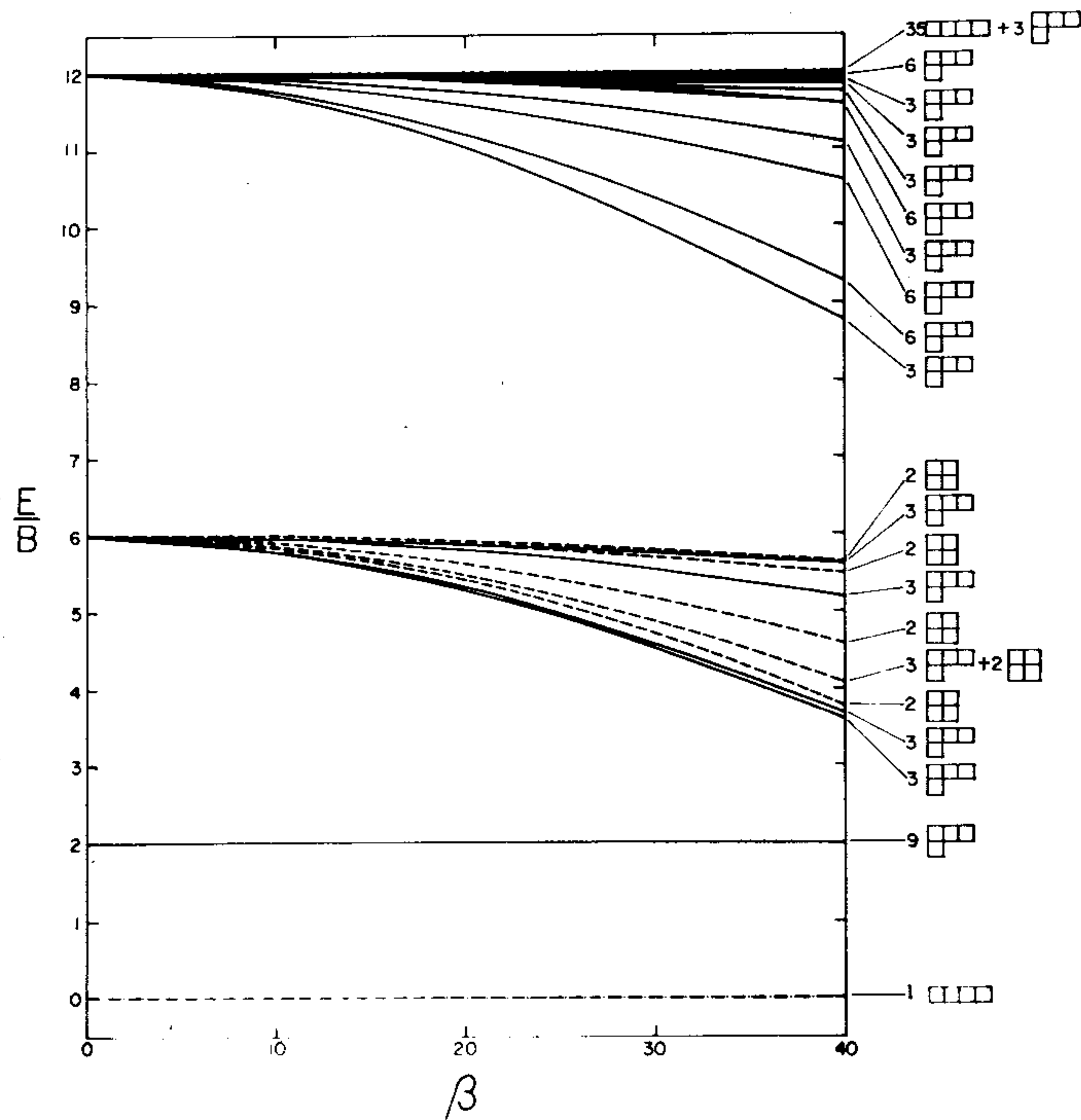


Figura 5. Niveles de energía rotacionales en unidades de B en función de la magnitud  $\beta$  del potencial de interacción molécula-sitio. Se muestran los niveles de energía más bajas, su degeneración y la representación irreducible de  $S_4$  a la cual pertenece la parte de spin correspondiente.

lo que permitió trabajar con matrices de dimensión finita. Para controlar lo adecuado del corte en la dimensión de la matriz se hizo un estudio de los estados obtenidos en el proceso de diagonalización para las energías de rotación más elevadas, comprobándose en efecto que estos no diferían en mucho de estados de rotor libre, para valores de  $\beta \leq 20$ .

Para  $\beta$  muy elevado se hace necesario trabajar con funciones de J muy elevado, lo que trae como consecuencia que el modelo de rotor rígido utilizado ya no sea conveniente, debiéndose incluir estados de vibración de la molécula. Sin embargo, en este caso es posible seguir con un procedimiento análogo al descrito en este trabajo, pero usando como funciones base, funciones de ondas localizadas del tipo de las utilizadas por Hüller y Kroll<sup>8</sup>, en lugar de funciones de rotor libre.

El rango de valores de  $\beta$  utilizado es representativo de los potenciales experimentales para moléculas de  $CH_4$  e iones  $NH_4^+$  en sales de amonio.

### V. CONCLUSION

El método aquí propuesto permite incluir, de una manera rigurosa, conservando la simetría de los núcleos constituyentes frente a intercambio, al spin nuclear en las funciones de onda de rotación. Adicionalmente, permite clasificar a los diferentes especies de spin nuclear total que puede presentar esa molécula (orto, para, meta, etc). Esto permite el conteo correcto del número de estados de rotación del cual se hace caso omiso frecuentemente en la literatura, especialmente en el cálculo de calores específicos o en el cálculo de la línea de absorción en Resonancia Magnética Nuclear. Es nuestra creencia que la simetría de los estados de la molécula frente a intercambio de los núcleos constituyentes idénticos debe ser preservada en todo momento y en cualquier cálculo.

## REFERENCIAS

1. King, H. F., Hornig, D. F.: *Rotational States of a Tetrahedron in a Cubic Crystal Field*. J. Chem. Phys. 44, 4520-4531, 1966.
2. Martín Landrove, M., Moreno, J. A.: *Uso de Funciones de Green en Problemas de Forma de Línea en Resonancia Magnética Nuclear*. Acta Científica Venezolana. V33, Nro. 3, 185-192, 1982.
3. Brink, D. M., Satchler, G. R.: *Angular Momentum*. Oxford University Press, London, 1975.
4. Schensted, I. V.: *A Course on the Application of Group Theory to Quantum Mechanics*. NEO Press, 1976.
5. Tinkham, M.: *Group Theory and Quantum Mechanics*. Mc Gra-Will Book Company, New York, 1964.
6. Altmann, S. L., Bradley, C. J.: *A Note on Calculation of the Matrix Elements of the Rotation Group*. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A255, 193-198, 1963.
7. Schulten, K., Gordon, R. G.: *Exact Recursive Evaluation of 3J and 6J Coefficients for Quantum-Mechanical Coupling of Angular Momenta*. J. Math. Phys. 16, 1961-1970, 1975.
8. Hüller, A., Kroll, D. M.: *Rotational Tunneling in Solids*. J. Chem. Phys. 63, 4495-4502, 1975.
9. Altmann, S. L.: *The Crystallographic Point Groups as Semidirect Products*. Phil. Trans. Roy. Soc. London. A255, 216-240, 1963.