

Estructura de la materia 3
Serie 4 - Interacción Radiación Materia.
Espectros Rotacionales y Vibracionales.
Cátedra: Martín Ruiz de Azúa
2^{do} Cuatrimestre de 2009

Interacción entre la radiación y la materia

1. Los campos electromagnéticos debidos a ciertas fuentes de carga y corrientes pueden incluirse en un formalismo Hamiltoniano en el que el valor del cuadripotencial en cada punto es tratado como variable dinámica. En ese contexto se puede obtener la "densidad" del Hamiltoniano, cuya expresión es:

$$H_{em} = \frac{1}{8\pi}(E^2 + B^2) - \rho\phi$$

$$H_{em} = \int H_{em} dV$$

Por otra parte, el Hamiltoniano para la dinámica de las partículas sometidas a campos dados, se escribe:

$$H_{mat} = \sum_i \frac{1}{2m_i} (p_i - \frac{q_i}{c} A(\vec{r}_i))^2 + q_i \phi(\vec{r}_i)$$

Donde, $p_i = m_i v_i + \frac{q_i}{c} A(\vec{r}_i)$

Haciendo que el término de interacción se exprese:

$$H_{int} = \sum_i -\frac{q_i}{m_i c} p_i \cdot A + \frac{q_i^2}{2m_i c^2} A^2 + q_i \phi$$

si A está definido en la medida de Coulomb.

Demuestre que utilizando la medida de Coulomb en la descripción de los campos generados por un sistema de partículas interactuantes, la suma de los términos $H_{em} + H_{int}$ se puede expresar eliminando en forma exacta el término escalar del potencial (ϕ), de modo que el problema queda completamente determinado por las variables dinámicas de las partículas y el potencial vector **A**.

Ayudas: medida de Coulomb: $\nabla \cdot A = 0$ y entonces

$$\phi(r,t) = \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dV', \text{ resultando: } E_{long} = -\nabla \phi \quad E_{transv} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A$$

2. a) Calcule el tiempo de vida medio τ de un electrón en el nivel 2p del átomo de hidrógeno usando la aproximación dipolar eléctrica ($\lambda_{\text{fotón}} \gg r_{\text{átomo}}$), sabiendo que:

$$\tau = 1/W_{2p-1s}$$

donde W_{2p-1s} es la probabilidad de transición por unidad de tiempo del nivel 2p al nivel 1s.

Ayuda: al orden dipolar eléctrico, se puede probar que:

$$W_{2p-1s} = \frac{4\omega^3}{3c^2} \alpha \left(|\langle 2p|x|1s \rangle|^2 + |\langle 2p|y|1s \rangle|^2 + |\langle 2p|z|1s \rangle|^2 \right)$$

donde $\alpha \cong 1/137$ es la constante de estructura fina y donde ω es la frecuencia del fotón emitido en la transición electrónica.

3. Repita el cálculo del ejercicio anterior, pero haciéndolo en forma "exacta" sin utilizar la aproximación $\lambda_{\text{fotón}} \gg r_{\text{átomo}}$. Es decir, partiendo de la relación general para la probabilidad de transición por unidad de tiempo emitiendo un fotón (de frecuencia ω y vector de polarización $\epsilon^{(\alpha)}$) en una sección de ángulo sólido $d\Omega$:

$$W_{d\Omega} = \frac{4\omega}{2\pi \cdot m^2 c^2} \alpha \cdot \left| \langle B | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{p} | A \rangle \cdot \epsilon^{(\alpha)} \right|^2 d\Omega$$

(que surge de aplicar la Regla de Oro de Fermi al hamiltoniano de interacción radiación materia) y donde los estados $|A\rangle$ y $|B\rangle$ son las funciones de onda del átomo antes y después de la transición electrónica.

Espectros rotacionales

4. a) Pruebe que al estudiar los estados nucleares en la aproximación de Born-Oppenheimer de una molécula diatómica A-B el problema puede separarse de modo tal que el estado del sistema admite la factorización:

$$\Psi = \Psi_{CM} \Psi_{v,l}(R) \Psi_{rot}^{lm}(\theta, \varphi) \Psi_l(I_A, I_B) \Psi_{el}$$

sin hacer ninguna aproximación en el potencial efectivo de los núcleos y para el estado electrónico fundamental. Muestre que la separación proviene de pasar a coordenadas del CM y relativas, y por eso en los estados rotacionales y vibracionales interviene la coordenada relativa de los núcleos $\vec{R}_A - \vec{R}_B$ y la masa reducida del sistema.

I_A, I_B son los espines nucleares.

- b) Establezca si para una molécula diatómica el momento angular total del sistema dado por $\vec{L}_{en} = \vec{L}_{electr} + \vec{L}_{nuclear}$, es o no constante de movimiento. Donde \vec{L}_{electr} es el momento angular total de los electrones $\vec{L}_{nuclear}$ es el momento angular total de los núcleos. (Para este punto no es necesario utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer)
- c) En general, un estado con $L=0$ para un sistema corresponde a una distribución de probabilidad esféricamente simétrica de encontrar una dada partícula. ¿Se cumple esta propiedad para el estado fundamental de la molécula diatómica dado en el punto a)?

5. Se pueden observar transiciones dipolares eléctricas en el rango de frecuencias ω correspondiente a estados rotacionales entre dos estados Ψ y Ψ' moleculares cuyo estado rotacional difiera en $l = \pm 1$ y si los estados $\Psi_{CM}, \Psi_v(R), \Psi_l(I_A, I_B)$ coinciden y si además el momento dipolar permanente de la molécula es no nulo respecto del CM.

Deduzca esos resultados teniendo en cuenta que el operador de la perturbación al orden dipolar puede escribirse como:

$$V = -\vec{p} \cdot \vec{E} = - \left[\sum_A Q_A \vec{R}_A + \sum_e -e \vec{r}_e \right] \cdot \vec{E},$$

y que en términos de las coordenadas del CM y relativas al CM puede escribirse:

$$\vec{p} = \left(\sum_A Q_A + \sum_{el} -e \right) \vec{R}_{CM} + \vec{p}_{CM}$$

y analizando las condiciones para que los elementos de matriz de transición sean no nulos, teniendo en cuenta que la frecuencia del campo está en el rango de las correspondientes a transiciones rotacionales.

6. Emplee el resultado del problema anterior para determinar cuáles de los siguientes sistemas pueden exhibir un espectro rotacional al orden dipolar eléctrico:

- a) HF b) H₂ c) HD d) HeH⁺ e) H₂⁺ f) HD⁺

7. Muestre que el estado rotacional más poblado en una muestra estadística de moléculas diatómicas puede determinarse como (B es la constante rotacional molecular):

$$l_{max} = \frac{1}{2} [(2kt/B)^{1/2} - 1]$$

8. Calcule la constante rotacional para la molécula de HF. Escriba las frecuencias de las transiciones rotacionales y deducir el nivel rotacional más poblado a temperatura ambiente ($R_e(\text{HF}) = 0.917\text{Å}$).

Datos útiles: $1\text{cm}^{-1}=3\times 10^{10}\text{ Hz}$; $1\text{ua} = 0.529\text{ Å}$; $h\nu$ (para $\nu=1\text{ cm}^{-1}$)= $4.56 \cdot 10^{-6}$ Hartree

9. En la molécula lineal OCS se quiere determinar las longitudes de enlace a partir de su espectro rotacional. Pero la constante rotacional B da una relación entre ambas y no sus valores. Para poder resolver las dos incógnitas se miden espectros para dos especies isotópicas: **a)** $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ y **b)** $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$. Se obtienen las siguientes frecuencias de transición (en GHz):

a)	1→2 24.32592	2→3 36.48882	3→4 48.65164	4→5 60.81408
b)	1→2 23.73233		3→4 47.46240	

i) Suponiendo que las distancias de equilibrio son iguales en **a)** y **b)**, determine las longitudes de enlace a partir de los datos.

ii) Justificar por qué está bien la suposición hecha en i).

Respuesta: $d(\text{CO})=2.19\text{ au}$; $d(\text{CS})=2.95\text{ au}$.

10. Muestre que en la descripción de rotaciones de una molécula tipo trompo simétrico, L^2 , L_z y L_3 (3 es el eje de simetría de la molécula) conmutan entre sí y con H por lo tanto los autoestados de H pueden clasificarse por sus autovalores respecto de estos tres operadores.

11. La frecuencia vibracional del HF es $\nu(\text{HF}) = 4141.3\text{ cm}^{-1}$ (para el estado electrónico fundamental).

i) Compare esta frecuencia con las correspondientes a las transiciones rotacionales. ¿Se verifica $\nu_{\text{vib}} \gg \nu_{\text{rot}}$?

12. Determine la población de niveles vibracionales para un gas ideal de HF a temperatura ambiente (Aclaración: a T ambiente y presión normal el HF es un líquido peligroso, o sea que se está suponiendo muy baja presión). (Datos útiles: $R_e(\text{HF}) = 0.917\text{ Å}$, $1\text{cm}^{-1}=3\times 10^{10}\text{ Hz}$,

$1\text{ua} = 0.529\text{ Å}$; $h\nu$ (para $\nu=1\text{ cm}^{-1}$)= $4.56 \cdot 10^{-6}$ Hartree)

Espectros Vibracionales

13. Las frecuencias vibracionales de los haluros de hidrógeno HX son : $\nu(\text{HF})=4141.3\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{H}^{35}\text{Cl})=2988.9\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{H}^{81}\text{Br})=2649.7\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{HI})=2309.5\text{ cm}^{-1}$ (todas para el estado electrónico fundamental).

- i) Compare estas frecuencias con las correspondientes a las transiciones rotacionales. Se verifica $\nu_{\text{vib}} \gg \nu_{\text{rot}}$?
- ii) Determine la población de niveles vibracionales para un gas ideal de HF a T ambiente.
- iii) Teniendo en cuenta que el potencial efectivo para los núcleos es $V(r) = E_{el}(r) + \frac{Z_A Z_B}{r}$, y el potencial armónico es la aproximación de segundo orden alrededor del equilibrio, hallar $V'(r_e)$. ($r_e(\text{HF}) = 0.917 \text{ \AA}$).

(Datos útiles: $1 \text{ cm}^{-1} = 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$; $1 \text{ ua} = 0.529 \text{ \AA}$; $h\nu$ (para $\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$) = $4.56 \cdot 10^{-6}$ Hartree)

14. ¿Qué relación debe existir entre la frecuencia de vibración (para el estado electrónico fundamental) del HF y el DF? Usar los datos del problema anterior para determinar $\nu(\text{DF})$.

15. La molécula de CO_2 es lineal. Determine sus 4 modos normales de oscilación (dos lineales y dos angulares). ¿Qué transiciones son activas al orden dipolar eléctrico? (¿para cuáles modos se tiene $\frac{\partial \vec{p}}{\partial \zeta} \neq 0$?). Los modos pueden determinarse en base a argumentos de simetría, por ejemplo para el grupo D_{2h} . Recuerde que las verdaderas vibraciones deben ser tales que dejan fijo el centro de masa. Utilice algún programa de cálculo de estructura electrónica para visualizar los distintos modos normales vibracionales.

TABLA DE CARACTERES DEL GRUPO D_{2h}

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	Y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	X

16. Usando los datos del problema 8 de la serie 3, para la curva de energía potencial del movimiento de los núcleos correspondiente a H_2 en el estado electrónico fundamental (y/o obteniendo otra curva con algún programa de cálculo de estructura electrónica), aproxime la función $V(r)$ por una parábola alrededor del mínimo y determine:

- i) La frecuencia de vibraciones.

- ii) Si la aproximación armónica es válida para el estado vibracional fundamental (es decir, evaluar el Δr_0 de dicho estado y comprobar si en $r_0 \pm \Delta r_0$ la aproximación armónica es todavía válida);
- iii) La contribución a la energía del sistema molecular de la llamada "vibración de punto cero". Es importante esta contribución a la energía?

17. La constante rotacional para el HCl es 10.4400 cm^{-1} en el nivel vibracional fundamental y 10.1366 cm^{-1} en el primer nivel vibracional excitado. Grafique las energías de las ramas P, Q, R como una representación de la estructura rotacional de las transiciones entre estos dos niveles.

18. a) Calcule la frecuencia de la primera línea de la rama P (que corresponde a $\Delta l = -1$) y la primera línea de la rama R (que corresponde a $\Delta l = 1$) para el HCl considerando que la distancia de equilibrio es 1.27 \AA y que la frecuencia vibracional de excitación del estado fundamental al primer excitado es $\nu = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$.

- i) Justifique el hecho de que se utilice la misma constante rotacional para distintos niveles vibracionales.
- ii) Ante la sustitución de ^{35}Cl por ^{37}Cl analice cómo se modifican:
- La energía y el estado electrónico fundamental para cada distancia internuclear.
 - La curva de energía potencial para el movimiento de los núcleos $V(R)$.
 - La frecuencia y los estados vibracionales
 - El espectro rotacional.

Justifique en cada caso.

iii) Reobtenga un valor para frecuencia vibracional con algún programa de cálculo de estructura electrónica.