

Estructura de la materia 3
Serie 5 - Espectros Rotacionales
Cátedra: Martín Ruiz de Azúa
2^{do} Cuatrimestre de 2005

1. 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.

2. 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.

3. 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⁺

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

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

5. 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 $\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$) = $4.56 \cdot 10^{-6} \text{ Hartree}$

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

7. 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.

8. 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 $\nu_{\text{vib}} \gg \nu_{\text{rot}}$?

9. 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 $\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$) = $4.56 \cdot 10^{-6} \text{ Hartree}$)