Facultad de Matemática, Astronomía y Física

Universidad Nacional de Córdoba

Física Moderna II

Guía N°4: Moléculas

Problema 1: Calcule la energía del estado fundamental del H_2^+. Construya los estados electrónicos moleculares utilizando las adecuadas combinaciones lineales (simétrica y antisimétrica) del estado fundamental del H:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

Exprese la energía de la forma:

$$E = E_0 + \frac{e^2}{R} - \Lambda$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental del H, el segundo término corresponde a la enegía de repulsión coulombiana entre los protones. Describa explícitamente el último término y discuta las condiciones de estabilidad para la mólecula.

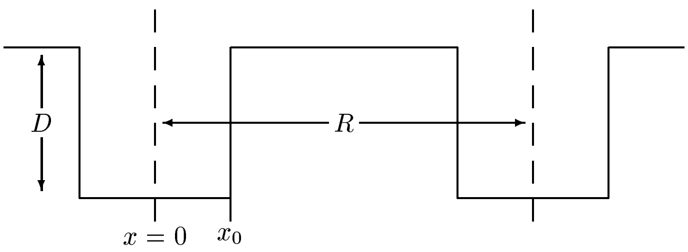
Problema 2: Los dos protones en la molécula H_2 están separados una distancia de 0.74 Å. ¿Cuál es la carga puntual negativa que debe colocarse en el punto que equidista de los protones para tener la energía de ligadura observada en el sistema (4.48 eV)?

Problema 3:

a) Explique porqué el ión de H_2^- tiene una energía de disociación menor que el ión He_2^+.

b) ¿Existe un estado estable para la molécula de He_2? Explique.

Problema 4: Considere el potencial unidimensional correspondiente a dos pozos cuadrados profundos, idénticos, de ancho $2x_0$ y separados por una distancia R ($D >> x_0$):



a) Para el caso en que $R >> 2x_0$ grafique cualitativamente las funciones de onda correspondientes a un electrón en el estado fundamental de ese potencial, y discuta sus características y las energías asociadas con cada una de ellas.
b) Grafique las funciones de onda del estado fundamental y primer exitado, correspondientes a la situación $R \sim 4x_0$.
c) Considere que $R = 2x_0$. Grafique las dos primeras funciones de onda para esta situación, y establezca cuál es la razón entre las energías asociadas con cada función.
d) Grafique en forma esquemática la energía asociada con cada función de onda en función de R.

Problema 5: Una partícula de masa m se mueve en el potencial "doble oscilador":

$$V(x) = \frac{1}{2}k(|x| - a)^2$$

Cuando la separación $2a$ entre los mínimos del potencial es lo suficientemente grande, una buena aproximación de las dos autofunciones para los estados de energía más baja esta dada por:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a \pm \phi_{-a}) \ ,$$

donde

$$\phi_{\pm a}(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\alpha(x \mp a)^2\right)$$

es la autofunción del oscilador armónico simple centrado en $x = \pm a$, con

$$\alpha = \frac{m\omega_0}{2\hbar} \qquad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

a) Utilizando las autofunciones aproximadas, mostrar que las energías $\epsilon_{\pm}$ de los dos autoestados más bajos pueden escribirse según:

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon_0 + G \pm S$$

donde

$$G = \int \phi_{-a}^2 \, V(x) \, dx \qquad y \qquad S = \int \phi_a \, \bar{V}(x) \, \phi_{-a} \, dx$$

con $\bar{V} = -k(x + |x|)a$. $\epsilon_0 = \hbar\omega_0/2$ es la energía del estado fundamental del oscilador armónico simple.
b) Evaluar S y verificar que la separación de energía entre los dos primeros estados es proporcional a $\exp\left(-2\alpha a^2\right)$.

Problema 6: Demostrar que las cuatro funciones de onda híbridas sp^3 son ortogonales. Hacer lo mismo con las funciones de onda sp^2.

Problema 7: Discutir la estructura de las siguientes moléculas: **a)** C_3H_8, **b)** C_4H_6, **c)** C_3H_4 y **d)** CO_2.

Problema 8: El momento dipolar eléctrico de H_2O es $6.2\text{x}10^{-30}$ mC. Calcular el momento dipolar correspondiente a cada unión O—H. Si la longitud de esta unión es de 0.958 Å, ¿Qué fracción del electrón del átomo de hidrógeno a sido transferida al átomo de oxígeno?

Problema 9:

a) Demostrar que el momento de inercia de una molécula diatómica respecto a un eje normal a la línea que une a los núcleos y que pasa poe el centro de masa es $I = \mu r_0^2$, donde μ es la masa reducida y r_0 la distancia internuclear.

b) Demostrar que la frecuencia de oscilación armónica de dos masas m_1 y m_2 que interactúan con una constante elástica k es:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Problema 10: Explicar porqué no se observa en el espectro de rotación de la molécula de H_2, las transiciones correspondientes a la rotación alrededor de un eje que pasa por el centro de los núcleos.

Problema 11: Los momentos principales de inercia de una molécula son respectivamente: $I_x = I_y = I_1$ y $I_z = I_2$.

a) Demostrar que considerando la moécula como un cuerpo rígido, la energía rotacional puede expresarse según:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I_1} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1}\right) L_z^2$$

b) Calcular los niveles cuánticos de energía rotacional si **i)** $I_2 = 0.8 I_1$, **ii)** $I_2 = 1.2 I_1$.

c) Representar gráficamente estos niveles en unidades de $\frac{\hbar^2}{2I_1}$.

Problema 12: La molécula diatómica no es rigurosamente rígida, por lo que la distancia internuclear aumenta a medida que aumenta el momento angular de la molécula.

a) ¿Cómo afecta este estiramiento los niveles rotacionales?

b) Una expresión empírica para la energía rotacional es:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_1}\left(l(l-1) - \delta\left(l(l-1)\right)^2\right)$$

donde δ es una constante de estiramiento. Obtener una expresión para las correspondientes frecuencias de transición entre niveles rotacionales. Verificar si este efecto de estiramiento está presente en el espectro rotacional de absorción del HCl en fase gaseosa.

Problema 13: Explicar porqué la separación entre los niveles de energía vibracionales de las moléculas es un poco menor en un estado electrónico exitado que en el nivel electrónico fundamental.