

CAPÍTULO 7

Vibración y rotación de moléculas diatómicas

[Contestar, razonando las respuestas brevemente (4-5 líneas).]

7.1. SEPARACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

- 7.1-1 ¿Cuál es la base física de la denominada aproximación de Born-Oppenheimer?
- 7.1-2 ¿Cuál sería la alternativa a la aproximación de Born-Oppenheimer, para el tratamiento mecanocuántico de una molécula diatómica?
- 7.1-3 ¿Cabe pensar en la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer a problemas que no sean la separación entre el movimiento de los electrones y los núcleos?
- 7.1-4 ¿Cómo se puede detectar experimentalmente la ruptura de la aproximación de Born-Oppenheimer?
- 7.1-5 La aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer supone resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para una configuración nuclear dada ¿es posible obtener soluciones analíticas?
- 7.1-6 La dependencia paramétrica con la configuración nuclear de las soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica ¿permite obtener la energía electrónica?
- 7.1-7 En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer ¿cómo se interpreta la energía electrónica, que es dependiente de las coordenadas nucleares?
- 7.1-8 La superficie de energía potencial de una molécula poliatómica ¿de cuántas coordenadas depende?

7.2. MOVIMIENTO NUCLEAR EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS

- 7.2-1 ¿Qué razón justifica que para estudiar la molécula diatómica se empleen las coordenadas internas en lugar de las coordenadas cartesianas?

- 7.2-2 ¿Cómo se consigue separar los movimientos translacional, de la molécula como un todo, del movimiento relativo interno?.
- 7.2-3 ¿De qué coordenadas depende el movimiento translacional de una molécula diatómica?.
- 7.2-4 ¿Está cuantizada la energía translacional de la molécula diatómica?.
- 7.2-5 ¿Qué analogía cabe establecer entre la función potencial del átomo de hidrógeno y la de una molécula diatómica?.
- 7.2-6 ¿Qué interés tiene el que se empleen las coordenadas polares esféricas para resolver el movimiento interno de una molécula diatómica?.
- 7.2-7 ¿Qué interés tiene que el Hamiltoniano de una molécula diatómica conmute con \hat{L}^2 y con \hat{L}_z ?.
- 7.2-8 ¿La separación de la función de onda en dos componentes una radial y otra angular, implica que los dos tipos de movimiento, vibración y rotación, son completamente independientes?.
- 7.2-9 ¿Qué diferencia se establece entre potencial y potencial efectivo?.
- 7.2-10 ¿En que condiciones se igualan potencial y potencial efectivo?.
- 7.2-11 ¿Es cierto que los puntos de retorno clásicos son aquellas posiciones del potencial donde se invierte la vibración de la molécula?.
- 7.2-12 ¿Cuál es la energía cinética de la molécula cuando se encuentre en los puntos de retorno clásicos?.
- 7.2-13 ¿Los núcleos de la molécula diatómica pueden sobrepasar los puntos de retorno clásicos?.
- 7.2-14 ¿Cómo se justifica que los puntos de retorno clásicos se desplacen, aumentando la separación entre los núcleos de la molécula diatómica, conforme aumenta la contribución rotacional?

7.3. MODELOS DEL OSCILADOR ARMÓNICO Y DEL ROTOR RÍGIDO

- 7.3-1 ¿Es posible representar el potencial nuclear mediante un desarrollo en serie de potencias de la separación internuclear?.
- 7.3-2 ¿Qué significado tiene el término constante del desarrollo del potencial en términos de una serie de potencias de la separación internuclear de equilibrio?.
- 7.3-3 ¿Se puede anular el término constante del desarrollo del potencial en términos de una serie de potencias de la separación internuclear de equilibrio?.
- 7.3-4 ¿Es admisible, físicamente, despreciar los términos tercero y superiores en el desarrollo del potencial en términos de una serie de potencias de la separación internuclear de equilibrio?.
- 7.3-5 ¿Qué coincidencias hay entre el potencial real y la función que resulta de despreciar los términos tercero y superiores en el desarrollo del potencial en términos de una serie de potencias de la separación internuclear de equilibrio?.
- 7.3-6 Si desarrollamos el término rotacional mediante una serie de potencias y retenemos el término constante, ¿qué modelo físico obtenemos?.

- 7.3-7 ¿En que región es válida la aproximación de desarrollar el término rotacional mediante una serie de potencias y retener solamente el término constante?.
- 7.3-8 ¿Cómo son, en términos relativos, los espaciados vibracionales y los rotacionales en el modelo oscilador armónico + rotor rígido?.
- 7.3-9 ¿Como son, en términos relativos, las separaciones entre los niveles de vibración de dos moléculas cuyas masas se encuentran en la relación 1/10?.
- 7.3-10 ¿Como son, en términos relativos, las separaciones entre los niveles de rotación de dos moléculas cuyas masas se encuentran en la relación 1/10?.
- 7.3-11 ¿Como son, en términos relativos, las separaciones entre los niveles de vibración-rotación de dos moléculas cuyas masas se encuentran en la relación 1/10?.
- 7.3-12 ¿Como son, en términos relativos, las separaciones entre los niveles de rotación-vibración de dos moléculas cuyas masas se encuentran en la relación 1/10?.
- 7.3-13 ¿Es posible disponer de niveles de rotación correspondientes a un nivel vibracional anterior, situados por encima de uno vibracional posterior?.
- 7.3-14 ¿Qué significado físico tiene el hecho de que las funciones de onda del modelo oscilador armónico+rotor rígido se tomen como el producto de las funciones del oscilador armónico y del rotor rígido?.
- 7.3-15 ¿En que región espectral se dan los espectros de vibración-rotación de las moléculas diatómicas?.
- 7.3-16 ¿Es posible encontrar un espectro de vibración-rotación en la región espectral de microondas?.

7.4. CORRECCIONES DE ANARMONICIDAD Y DE DISTORSIÓN CENTRÍFUGA

- 7.4-1 ¿Por qué el modelo oscilador armónico + rotor rígido solamente es aplicable a los estados inferiores, cercanos al fundamental?.
- 7.4-2 ¿Es posible la resolución analítica de la Ecuación de Schrödinger incorporando términos superiores al cuadrático en la función potencial?.
- 7.4-3 Si efectuáramos un tratamiento perturbativo de primer orden del modelo oscilador armónico + rotor rígido, incluyendo tan solo un término lineal del desarrollo del término rotacional, ¿qué resultado obtendríamos para los niveles de energía?.
- 7.4-4 Para conseguir correcciones a la energía del modelo oscilador armónico + rotor rígido incorporando términos de la función potencial y de la rotación en potencias 2, 3 y 4 de la separación internuclear de equilibrio, ¿qué órdenes de perturbación son precisos?.
- 7.4-5 ¿Qué interpretación física se asocia a la constante de anarmonicidad?.
- 7.4-6 ¿Qué interpretación física se asocia a la constante de acoplamiento vibración-rotación?.
- 7.4-7 ¿Qué interpretación física se asocia a la constante de distorsión centrífuga?.
- 7.4-8 ¿Cual es el significado de la constante de Dunham Y_{03} ?.
- 7.4-9 ¿Cual es el significado de la constante de Dunham Y_{30} ?.
- 7.4-10 ¿Qué requisitos deben satisfacer las funciones de potencial empíricas?.

7.5. REGLAS DE SELECCIÓN

- 7.5-1 ¿Qué relación hay entre el momento eléctrico dipolar permanente de la molécula y el operador momento eléctrico dipolar?
- 7.5-2 ¿Que relación hay entre el operador momento eléctrico dipolar y el módulo del momento dipolar?
- 7.5-3 ¿Por qué las funciones de onda nucleares de las moléculas diatómicas se expresan como producto de una función de translación y otra interna?
- 7.5-4 ¿Es cierto que las reglas de selección para la rotación de moléculas diatómicas son las mismas que para el átomo de hidrógeno?
- 7.5-5 ¿Qué dicen las reglas de selección para los tránsitos de vibración rotación de las moléculas diatómicas homonucleares?
- 7.5-6 ¿En las moléculas diatómicas heteronucleares cómo se expresa la variación del módulo del momento eléctrico dipolar con la separación internuclear?
- 7.5-7 ¿Qué relación hay entre la anarmonicidad eléctrica y la anarmonicidad mecánica?
- 7.5-8 ¿Cual es el origen de la regla de selección $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$?
- 7.5-9 ¿En una molécula diatómica es posible obtener un espectro de rotación pura?
- 7.5-10 ¿En una molécula diatómica es posible obtener un espectro de vibración pura?

7.6. ESPECTROS DE ROTACIÓN PURA

- 7.6-1 ¿Es cierto que las líneas de rotación pura de moléculas diatómicas están equiespaciadas?
- 7.6-2 ¿Es cierto que los espectros de rotación pura de moléculas diatómicas se dan en infrarrojo y en microondas?
- 7.6-3 ¿Los picos correspondientes a la sustitución isotópica $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ aparecerán en la zona más o menos energética que los correspondientes a la molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$?
- 7.6-4 ¿Los picos correspondientes a la sustitución isotópica $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ aparecerán en la zona más o menos energética que los correspondientes a la molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$?
- 7.6-5 ¿Es cierto que los picos correspondientes a moléculas substituidas isotópicamente se superponen en el espectro?
- 7.6-6 ¿Es cierto que las constantes espectroscópicas se obtienen ajustando las posiciones de las líneas espectrales a determinadas ecuaciones?
- 7.6-7 ¿Es posible obtener una estimación de la constante de distorsión centrífuga ajustando las líneas del espectro de rotación al modelo del rotor rígido?
- 7.6-8 El valor de la constante rotacional varía en función del nivel vibracional en el que está situada la molécula. ¿Cómo variará la constante rotacional con la temperatura?
- 7.6-9 ¿Es cierto que la línea de rotación pura más intensa corresponde al nivel $J=0$?
- 7.6-10 ¿Experimentalmente se observa que las líneas de rotación son equidistantes o que la separación disminuye al aumentar J ?

7.7. ESPECTROS DE VIBRACIÓN-ROTACIÓN

- 7.7-1 Un espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica está compuesto por más de una banda ¿qué explicación tiene?.
- 7.7-2 En el modelo oscilador armónico+rotor rígido para interpretar la molécula diatómica ¿es cierto que las rayas espectrales están equiespaciadas?.
- 7.7-3 ¿A qué hipotético tránsito corresponde la posición que se denomina centro u origen de la banda en un espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica?.
- 7.7-4 ¿Cómo se justifica que los espectros de vibración-rotación de una molécula diatómica se den en la región infrarroja del espectro electromagnético?.
- 7.7-5 La denominada cabecera de banda en un espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica ¿en qué posición se da (en términos de frecuencia) y cual es la razón?.
- 7.7-6 ¿Es cierto que no es posible que haya una cabeza de banda en la rama P del espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica?.
- 7.7-7 ¿Qué temperatura sería necesaria para que la banda más intensa de vibración-rotación de una molécula diatómica fuera la banda caliente que parte de $v=3$?.
- 7.7-8 ¿Qué explicación tiene el que la banda de vibración-rotación más intensa del espectro de vibración-rotación corresponda a una J intermedia?.
- 7.7-9 ¿Que degeneración tienen las bandas de vibración-rotación de las moléculas diatómicas?.
- 7.7-10 ¿Cual es la razón de que las intensidades de las bandas de vibración-rotación de una molécula diatómica, vengán determinadas por la población de los niveles e influya muy poco la amplitud de transición?.

7.8. DETERMINACIÓN DE ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN

- 7.8-1 ¿Es posible determinar la energía de disociación de una molécula diatómica si se conocen todos los espaciados de energía vibracionales?.
- 7.8-2 ¿Es posible determinar la energía de disociación de una molécula diatómica si se conocen algunos los espaciados de energía vibracionales?.
- 7.8-3 ¿Qué diferencia hay entre la energía de disociación espectroscópica y la energía de disociación química?.
- 7.8-4 ¿Es cierto que la diferencia de energía entre los niveles vibracionales es una función lineal del número cuántico vibracional?.
- 7.8-5 ¿El diagrama de Birge-Sponer permite obtener la energía de disociación química o espectroscópica?.
- 7.8-6 ¿Sería posible formular un procedimiento como el de Birge-Sponer adoptando un modelo de oscilador armónico?.