

CAPÍTULO 7

Espectroscopía de vibración rotación de moléculas diatómicas

7.1. ENUNCIADOS Y SOLUCIONES DE LOS PROBLEMAS

PROBLEMAS

7.1 Deduzca la ecuación de Schrödinger nuclear de una molécula poliatómica en la aproximación de Born-Oppenheimer.

Solución:

Ecuación de Schrödinger molecular:

$$\left[\hat{T}_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) + \hat{T}_{elec.}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{nucl.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha) \right] \psi(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)$$

Aproximación de Born-Oppenheimer: $\psi(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha) = \psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)\psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha)$

Ecuación de Schrödinger electrónica molecular:

$$\left[\hat{T}_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) + \hat{V}_{nucl.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha) \right] \psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha) = E_{elec.}\psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)$$

Ecuación de Schrödinger nuclear molecular:

$$\left[\hat{T}_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) + \hat{T}_{elec.}(\vec{r}_i) + \hat{V}_{nucl.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha) \right] \psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)\psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) = E\psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)\psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha)$$

Como: $\hat{T}_{elec.}(\vec{r}_i)\psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)\psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) = \psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha)\hat{T}_{elec.}(\vec{r}_i)\psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)$

$$\hat{T}_{nucl.}(\vec{r}_i)\psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)\psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) \approx \psi_{elec.}(\vec{r}_i, \vec{r}_\alpha)\hat{T}_{nucl.}(\vec{r}_i)$$

$$\Rightarrow \left[\hat{T}_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) + E_{elec.}(\vec{r}_\alpha) \right] \psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha) = E\psi_{nucl.}(\vec{r}_\alpha)$$

7.2 Deduzca la ecuación de Schrödinger radial para las funciones de onda $S(r)$.

Solución:

$$\text{Ecuación radial: } \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

$$R(r) = \frac{S(r)}{r}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] S(r) = ES(r)$$

7.3 Obtenga la corrección de segundo orden de la energía de vibración-rotación de una molécula diatómica.

Solución:

$$\hat{H}' = k_1 q + k_2 q^2 + k_3 q^3 + k_4 q^4$$

$$E_{v,J}^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \frac{|k_1 \langle v' | q | v \rangle + k_3 \langle v' | q^3 | v \rangle|^2}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}}$$

$$k_1 = -\frac{2J(J+1)\hbar B_e}{r_e} \quad y \quad k_3 = \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 V(r)}{dr^3} \right|_{r_e}$$

Elementos no nulos de las integrales : $\langle v' | q | v \rangle$ y $\langle v' | q^3 | v \rangle$

$$\langle v+1 | q | v \rangle = \langle v | q | v+1 \rangle = \left[\frac{v+1}{2\alpha} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle v+1 | q^3 | v \rangle = \langle v | q^3 | v+1 \rangle = 3 \left[\frac{(v+1)^3}{8\alpha^3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle v+3 | q^3 | v \rangle = \langle v | q^3 | v+3 \rangle = \left[\frac{(v+1)(v+2)(v+3)}{8\alpha^3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{v,J}^{(2)} = \frac{k_1^2}{\hbar\nu_e} \sum_{v' \neq v} \frac{[q_{v'v}]^2}{v-v'} + \frac{k_3^2}{\hbar\nu_e} \sum_{v' \neq v} \frac{[(q^3)_{v'v}]^2}{v-v'} + \frac{k_1 k_3}{\hbar\nu_e} \sum_{v' \neq v} \frac{q_{v'v}^2 (q^3)_{v'v}^2}{v-v'}$$

Relación de recurrencia de los polinomios de Hermite: $zH_v(z) = vH_{v-1}(z) + \frac{1}{2}H_{v+1}(z)$

Funciones del oscilador armónico: $S_v(q) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{(2^v v!)^{\frac{1}{2}}} H_v(\alpha^{\frac{1}{2}} q) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$

$$qS_v = \left(\frac{v}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} S_{v-1} + \left(\frac{v+1}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} S_{v+1}$$

$$\Rightarrow q_{v'v} = \left(\frac{v}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{v',v-1} + \left(\frac{v+1}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \delta_{v',v+1}$$

$$\Rightarrow (q)_{v'v}^3 = \left[\frac{(v+1)(v+2)(v+3)}{8\alpha^3}\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{v',v+3} + 3\left[\frac{v+1}{8\alpha^3}\right]^{\frac{3}{2}} \delta_{v',v+1}$$

$$+ 3\left[\frac{v}{8\alpha^3}\right]^{\frac{3}{2}} \delta_{v',v-1} + \left[\frac{v(v-1)(v-2)}{8\alpha^3}\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{v',v-3}$$

$$E_{v,J}^{(2)} = -\frac{k_3^2(30v^2+30v+11)}{8\alpha^3 h\nu_e} - \frac{2hB_e^2[J(J+1)]^2}{\alpha r_e^2 \nu_e} + \frac{6B_e k_3(v+\frac{1}{2})J(J+1)}{\alpha^2 r_e \nu_e}$$

7.4 Escriba la expresión para los niveles de energía de vibración y rotación de una molécula diatómica que incluye hasta la corrección de segundo orden, en función de las constantes espectroscópicas.

$$E_{v,J}^{(2)} = (v + \frac{1}{2})h\nu_e + J(J+1)hB_e + \frac{3hB_e J(J+1)(v+\frac{1}{2})}{\alpha r_e^2} + \frac{k_4^3(2v^2+2v+1)}{4\alpha^2}$$

$$- \frac{k_3^2(30v^2+30v+11)}{8\alpha^3 h\nu_e} - \frac{2hB_e^2[J(J+1)]^2}{\alpha r_e^2 \nu_e} + \frac{6B_e k_3(v+\frac{1}{2})J(J+1)}{\alpha^2 r_e \nu_e}$$

Teniendo en cuenta: $30v^2 + 30v + 11 = 30(v + \frac{1}{2})^2 + \frac{7}{2}$ y $2v^2 + 2v + 1 = 2(v + \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{2}$

$$\omega_e = \frac{\nu_e}{c} \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2 c} \quad \alpha_e = -\frac{B_e}{\alpha r_e c} \left[\frac{3}{r_e} + \frac{6k_3}{\alpha \nu_e h} \right] = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[1 + \frac{4k_3 B_e r_e^3}{\omega_e^2 h c} \right]$$

$$\omega_e \chi_e = -\left[\frac{6k_4}{4\alpha^2 h c} - \frac{30k_3^2}{8\alpha^3 h^2 c \nu_e} \right] = \frac{6B_e^2 r_e^4}{\omega_e^2 h c} \left[\frac{5k_3^2 B_e r_e^2}{\omega_e^2 h c} - k_4 \right] \quad D_e = \frac{2B_e^2}{\alpha r_e^2 \nu_e c} = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

$$Y_{00} = \frac{3k_4}{8\alpha^2 h c} - \frac{7k_3^2}{16\alpha^3 h^2 c \mu_e} = \frac{B_e^2 r_e^4}{2\omega_e^2 h c} \left[3k_4 - \frac{7k_3 B_e r_e^2}{\omega_e^2 h c} \right]$$

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) + B_e J(J+1) - \omega_e \chi_e (v + \frac{1}{2})^2 - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 + Y_{00}$$

7.5 Deduzca las expresiones para las constantes espectroscópicas de vibración-rotación del potencial de Morse en función de sus parámetros a , r_e y D_e .

Solución:

Potencial de Morse: $V_{Morse}(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$

$$\frac{dV(r)}{dr} = 2D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}] a e^{-a(r-r_e)} \Rightarrow V'(r_e) = 0$$

$$V''(r_e) = 2D_e a^2, \quad V'''(r_e) = -6D_e a^3, \quad V^{iv} = 14D_e a^4$$

$$K_e = V''(r_e) = 2D_e a^2, \quad k_3 = \frac{V'''(r_e)}{3!} = -D_e a^3, \quad k_4 = \frac{V^{iv}(r_e)}{4!} = \frac{7D_e a^4}{12}$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k_e}{\mu} \right)^{1/2} = \frac{a}{\pi c} \left(\frac{D_e}{2\mu} \right)^{1/2}$$

$$B_e = \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu r_e^2 c}, \quad \text{no depende del potencial}$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{6B_e^2 r_e^4}{\omega_e^2 \hbar c} \left[\frac{5B_e r_e^2 k_3^2}{\omega_e^2 \hbar c} - k_4 \right] = \frac{a^2 \hbar}{8\pi^2 \mu c}$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} [1 - a r_e] = \frac{6B_e}{\omega_e} [(\omega_e \chi_e B_e)^{1/2} - B_e]$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

7.6 Obtenga una expresión analítica para los niveles de energía de vibración-rotación del oscilador de Morse desarrollando el término centrífugo en serie de Taylor de la exponencial de Morse (modelo de Morse-Pekeris).

Solución:

Ecuación de Schrödinger radial: $\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V_{Morse}(r) \right] \psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \psi_{v,J}(r)$

$$V_{Morse}(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$$

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \frac{r_e^2}{r^2} = R \frac{r_e^2}{r^2} \quad R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}$$

$$e^{-a(r-r_e)} = x \Rightarrow -a(r-r_e) = \ln x, \quad r = r_e - \frac{\ln x}{a} \Rightarrow \frac{r_e^2}{r^2} = \left[\frac{a r_e}{a r_e - \ln x} \right]^2 = \left[1 - \frac{\ln x}{a r_e} \right]^{-2}$$

$$\frac{r_e^2}{r^2} \approx 1 - \frac{2}{ar_e}(1-x) + \left(-\frac{1}{ar_e} + \frac{3}{a^2r_e^2}\right)(1-x)^2 = 1 - Q_1(1-x) + Q_2(1-x)^2$$

$$Q_1 = \frac{2}{ar_e}, \quad Q_2 = \left(-\frac{1}{ar_e} + \frac{3}{a^2r_e^2}\right)$$

$$V_{efectivo} = V_{Morse}(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

$$\approx D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 + R \left\{ 1 + Q_1 [1 - e^{-a(r-r_e)}] + Q_2 [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \right\}$$

$$= R + RQ_1 [1 - e^{-a(r-r_e)}] + [D_e + RQ_2] [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$$

$$= R + C [1 - e^{-a(r-r_e)}] + A [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \quad C = RQ_1, \quad A = D_e + RQ_2$$

Si $r = r' + b$, $V_{efectivo} = R + C + A + Ae^{-2ab} \left[e^{-2a(r'-r_e)} - \frac{(2A+C)e^{-ab}}{Ae^{-2ab}} e^{-a(r'-r_e)} \right]$

Si $\frac{(2A+C)e^{-ab}}{Ae^{-2ab}} = 2 \Rightarrow e^{-ab} = \frac{2A+C}{2A}$, que define el valor de b

$$V_{efectivo} = R + C + A - A' + A' [1 - e^{-2a(r'-r_e)}]^2, \quad \text{con } A' = Ae^{-2ab} = \frac{(2A+C)^2}{4A}$$

$$\Rightarrow E_{v,J} = R + C + A - A' + 4A' \left[\frac{v+\frac{1}{2}}{S'} - \frac{(v+\frac{1}{2})^2}{S'^2} \right], \quad S' = \frac{(8\mu A')^{\frac{1}{2}}}{a\hbar} = S \left(\frac{A'}{v_e} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad S = \frac{(8\mu D_e)^{\frac{1}{2}}}{a\hbar^2}$$

$$\Rightarrow E_{v,J} = R - \frac{C^2}{4A} + 4A' \left[\frac{v+\frac{1}{2}}{S} \left(\frac{D_e}{A'} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{(v+\frac{1}{2})^2}{S^2} \frac{D_e}{A'} \right]$$

Llamando: $\kappa = \frac{R}{D_e}$

$$E_{v,J} = D_e \left\{ \kappa - \frac{\kappa^2 Q_1^2}{4(1+\kappa Q_2)} + 2 \left[2(1 + \kappa Q_2)^{\frac{1}{2}} + \frac{\kappa Q_1}{(1+\kappa Q_2)^{\frac{1}{2}}} \right] \left(\frac{v+\frac{1}{2}}{S} - \frac{4(v+\frac{1}{2})^2}{S^2} \right) \right\}$$

7.7 Suponiendo que la molécula diatómica se comporta como un oscilador armónico, determine las intensidades relativas de las transiciones vibracionales fundamental ($v = 0 \rightarrow 1$) y la del primer sobretono ($v = 0 \rightarrow 2$) cuando se incluye el término cuadrático en el desarrollo en serie de Taylor del momento dipolar eléctrico permanente $\mu_e(r)$.

Solución:

$$\frac{I(v=0 \rightarrow 1)}{I(v=0 \rightarrow 2)} = \frac{|\langle 0 | \mu(r) | 1 \rangle|^2}{|\langle 0 | \mu(r) | 2 \rangle|^2}$$

$$\mu(r) \approx \mu(r_e) + \mu'(r_e)q + \frac{\mu''(r_e)}{2}q^2, \quad q = r - r_e$$

$$\frac{I(v=0 \rightarrow 1)}{I(v=0 \rightarrow 2)} = 4\alpha \left(\frac{\mu'(r_e)}{\mu''(r_e)} \right)^2$$

7.8 Utilizando la aproximación lineal para el momento dipolar eléctrico permanente $\mu_e(r)$, determine las intensidades relativas de las transiciones vibracionales fundamental ($v = 0 \rightarrow 1$) y la del primer sobretono ($v = 0 \rightarrow 2$) cuando se incluye el término cúbico en el desarrollo en serie de Taylor de la función de energía potencial $V(r)$. Utilice la teoría de perturbaciones de primer orden.

Solución:

$$\frac{I(v=0' \rightarrow 2')}{I(v=0' \rightarrow 1')} = \frac{|\langle 0' | \mu(r) | 2' \rangle|^2}{|\langle 0' | \mu(r) | 1' \rangle|^2}$$

$|0' \rangle$, $|1' \rangle$, $|2' \rangle$, son funciones del Hamiltoniano: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + ax^2 - bx^3$

La transición $0 \rightarrow 1$, está permitida para el oscilador armónico

$$\Rightarrow \langle 0' | \mu(r) | 1' \rangle \approx \langle 0 | \mu(r) | 1 \rangle$$

Teoría de perturbaciones de 1^{er} orden:

$$|0' \rangle = |0 \rangle + \frac{b}{(2\alpha)^{\frac{3}{2}} \hbar \nu} \left[3 |1 \rangle + \frac{\sqrt{6}}{3} |3 \rangle + \dots \right]$$

$$|2' \rangle = |2 \rangle + \frac{b}{(2\alpha)^{\frac{3}{2}} \hbar \nu} \left[-6\sqrt{2} |1 \rangle + 9\sqrt{3} |3 \rangle + \frac{2\sqrt{15}}{3} |5 \rangle + \dots \right]$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2a}{m}}, \quad a = \sqrt{2am}, \quad \mu(r) \approx \mu(r_e) + \mu' r$$

$$\langle 0' | r | 2' \rangle = \frac{b}{(2\alpha)^{\frac{3}{2}} \hbar \nu} \left[-6\sqrt{2} \langle 0' | r | 1 \rangle + 3 \langle 1 | r | 2 \rangle + \frac{\sqrt{6}}{3} \langle 3 | r | 2 \rangle + \dots \right]$$

$$\Rightarrow \langle 0' | r | 2' \rangle = -\frac{b\sqrt{2}}{2\hbar\nu\alpha^2}, \quad \langle 0' | r | 1' \rangle = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\frac{I(v=0' \rightarrow 2')}{I(v=0' \rightarrow 1')} = \frac{2b^2}{(\hbar\nu)^2\alpha^3} = \frac{b^2}{a^{\frac{5}{2}}} \left(\frac{\hbar}{4\pi\sqrt{2m}} \right)$$

7.9 Deduzca la expresión para los números de ondas de las líneas del espectro de rotación pura de una molécula diatómica.

Solución:

Niveles de energía:

$$\frac{E_{v,J}}{\hbar c} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) - D[J(J+1)]$$

Número de ondas:

$$\tilde{\nu}(J \rightarrow J+1) = \frac{E_{v,J+1} - E_{v,J}}{\hbar c} = 2B_v(J+1) - 4D(J+1)^3$$

7.10 En el espectro de microondas de la molécula de CO se observan las siguientes líneas espectrales:

$J \rightarrow J'$	$0 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$	$4 \rightarrow 5$
ν (MHz)	115271.20	230537.97	345795.9	461040.7	576267.8

Determine a partir de estos datos las constantes espectroscópicas B_0 y D de la molécula. Suponga, además, que la transición $J = 0 \rightarrow 1$ del estado vibracional $v = 1$ ocurre a 114221.2 MHz. Calcule entonces las constantes α_e y B_e , y los valores de las distancias r_e y r_0 .

Solución:

Frecuencia de una línea del espectro de rotación pura:

$$\nu = 2(J+1)B_v - 4D(J+1)^3, \quad \frac{\nu}{J+1} = 2B_0 - 4D(J+1)^2$$

$$\Rightarrow D = 0,18 \text{ MHz}, \quad B_0 = 57635,96 \text{ MHz}$$

$$\nu_{0 \rightarrow 1}(v=1) = 2B_1 - 4D, \quad \Rightarrow B_1 = 57110,96 \text{ MHz}$$

$$B_0 = B_e - \frac{\alpha_e}{2}, \quad B_1 = B_e - 3\frac{\alpha_e}{2} \Rightarrow \alpha_e = 525 \text{ MHz}, \quad B_e = 57898 \text{ MHz}$$

$$r_e^2 = \frac{h}{8\pi^2\mu B_e} \Rightarrow r_e = 1,128 \text{ \AA}, \quad r_0^2 = r_e^2 \frac{B_e}{B_0} \Rightarrow r_0 = 1,1308 \text{ \AA}$$

7.11 En el espectro de rotación pura de la molécula de HCl se observan con igual intensidad las líneas que aparecen a 127.2 y 212.0 cm^{-1} . Calcule la temperatura de la muestra. La constante rotacional vale 10.6 cm^{-1} .

Solución:

Valor de J correspondiente a las líneas: $\tilde{\nu} = 2(J+1)B_e$

$$\Rightarrow 127,2 \text{ cm}^{-1} \rightarrow J_a = 5, \quad 212,2 \text{ cm}^{-1} \rightarrow J_b = 9$$

La población del nivel inicial es determinante de la Intensidad rotacional: $I \propto N_J$

$$\Rightarrow \frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{\frac{-B_e J(J+1)hc}{k_B T}} \Rightarrow N_{J_a} = N_{J_b}$$

$$\frac{2J_a+1}{2J_b+1} = e^{\frac{B_e[J_a(J_a+1) - J_b(J_b+1)]hc}{k_B T}}$$

$$T = \frac{B_e[J_a(J_a+1) - J_b(J_b+1)]hc}{k_B [\ln(2J_a+1) - \ln(2J_b+1)]} = 1689 \text{ K}$$

7.12 Deduzca las expresiones para los números de ondas de las líneas espectrales de las ramas R y P de una banda de vibración-rotación de una molécula diatómica.

Solución:

Expresión general para la energía expresada como número de ondas:

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) + B_e J(J+1) - \omega_e \chi_e (v + \frac{1}{2})^2 - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2$$

Origen de banda:

$$\tilde{\nu}_0(v \rightarrow v', J=0) = \omega_e(v' - v) - \omega_e \chi_e [v'(v'+1) - v(v+1)]$$

Rama R: $\tilde{\nu}_R(v \rightarrow v', J \rightarrow J+1)$

$$= \tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') + [2B_e - \alpha_e(v + v' + 1)] - \alpha_e(v' - v)(J+1)^2 - 4D_e(J+1)^3, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Rama P: $\tilde{\nu}_P(v \rightarrow v', J \rightarrow J-1)$

$$= \tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') - [2B_e - \alpha_e(v + v' + 1)] - \alpha_e(v' - v)J^2 + 4D_e J^3, \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

7.13 El origen de la banda fundamental de la molécula de CO aparece a 2143 cm^{-1} y el del primer sobretono a 4260 cm^{-1} . Calcule las constantes espectroscópicas ω_e y $\omega_e \chi_e$ de esta molécula y determine a partir de ellas la energía de disociación D_e y la constante a del potencial de Morse. Calcule también el valor de D_0 .

Solución:

Expresión general para el origen de banda:

$$\tilde{\nu}_0(v \rightarrow v', J=0) = \omega_e(v' - v) - \omega_e \chi_e [v'(v'+1) - v(v+1)]$$

$$\omega_e = 2169 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e \chi_e = 13 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e = hc \frac{\omega_e^2}{4\omega_e \chi_e} = 11,20 \text{ eV}$$

$$a^2 = \frac{8\pi^2 \mu c \omega_e \chi_e}{h} \Rightarrow a = 2,29 \text{ \AA}^{-1}$$

$$E_0 = 0,13 \text{ eV}$$

$$D_0 = D_e - E_0 = 11,06 \text{ eV}$$

- 7.14 Calcule las constantes espectroscópicas ω_e y $\omega_e x_e$ de la molécula de HCl a partir de los siguientes valores de los orígenes de sus bandas infrarrojas:

$v \rightarrow v'$	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$	$0 \rightarrow 5$
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	2885.9	5668.0	8347.0	10923.1	13396.5

Determine, usando dichas constantes, la energía de disociación D_e suponiendo que la curva de potencial es la del oscilador de Morse.

Solución:

$$\text{Expresión general para el origen de banda: } \tilde{\nu}_0(v \rightarrow 1) = \omega_e v' - \omega_e x_e v'(v' + 1)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_0(0 \rightarrow v' + 1) - \tilde{\nu}_0(0 \rightarrow v') = \omega_e - 2\omega_e x_e(v' + 1)$$

$$\Delta^2 \tilde{\nu}_0 = \Delta \tilde{\nu}_0(v' + 1) - \Delta \tilde{\nu}_0(v') = -2\omega_e x_e$$

$$\Rightarrow \omega_e x_e = 51,57 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_e = 2988,72 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e = hc \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = 5,35 \text{ eV} = 43184,1 \text{ cm}^{-1}$$

- 7.15 Escriba las expresiones para los números de ondas de las líneas espectrales de las ramas R y P en función de las constantes rotacionales efectivas B_v y $B_{v'}$.

Solución:

Expresión general para el origen de banda:

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J + 1) - D_e [J(J + 1)]^2$$

$$\text{Rama R: } \tilde{\nu}_R(v \rightarrow v', J \rightarrow J + 1)$$

$$= \tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_v)J + (B_{v'} - B_v)J^2 - 4D_e(J + 1)^3$$

$$\text{Rama P: } \tilde{\nu}_P(v \rightarrow v', J \rightarrow J - 1)$$

$$= \tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') - (B_{v'} + B_v)J + (B_{v'} - B_v)J^2 + 4D_e J^3$$

7.16 Demuestre que la líneas de las ramas R y P de las bandas de absorción vibracionales $v \rightarrow v'$ de moléculas diatómicas satisfacen las relaciones: $R(J) - P(J) = 2B_{v'}(2J + 1)$, $R(J - 1) - P(J + 1) = 2B_v(2J + 1)$. Suponga que la constante espectroscópica D_e es despreciable.

Solución:

$$\begin{aligned}
 \text{Rama } R: \tilde{\nu}_R(v \rightarrow v', J \rightarrow J + 1) \\
 &= \tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_v)J + (B_{v'} - B_v)J^2 - 4D_e(J + 1)^3 \\
 \text{Rama } P: \tilde{\nu}_P(v \rightarrow v', J \rightarrow J - 1) \\
 &= \tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') - (B_{v'} + B_v)J + (B_{v'} - B_v)J^2 + 4D_eJ^3 \\
 \\
 &\Rightarrow R(J) - P(J) = 2B_{v'}(2J + 1) \\
 &\Rightarrow R(J - 1) - P(J + 1) = 2B_v(2J + 1)
 \end{aligned}$$

7.17 Se miden las siguientes líneas (en cm^{-1}) de la banda fundamental de la molécula de HCl:

J	0	1	2	3	4	5
$R(J)$	2906.25	2925.78	2944.89	2963.24	2980.90	2997.78
$P(J)$		2865.09	2843.56	2821.43	2798.78	2775.79

Calcule, usando estos datos las constantes rotacionales espectroscópicas B_0 , B_1 , B_e y α_e y la distancia de equilibrio r_e , y el origen de la banda.

Solución:

$$\begin{aligned}
 R(J) - P(J) &= 4B_{v'}(J + \frac{1}{2}), \quad R(J - 1) - P(J + 1) = 4B_v(J + \frac{1}{2}) \\
 \Rightarrow B_1 &= 10,12 \text{ cm}^{-1}, \quad B_0 = 10,40 \text{ cm}^{-1} \\
 B_v &= B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) \Rightarrow \alpha_e = 0,28 \text{ cm}^{-1}, \quad B_e = 10,54 \text{ cm}^{-1} = 315978,6 \text{ Mhz} \\
 r_e^2 &= \frac{h}{8\pi^2\mu B_e} \Rightarrow r_e = 1,28 \text{ \AA} \\
 R(J) &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \\
 P(J) &= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \\
 R(0) - P(1) &= 2\tilde{\nu}_0 + 2(B_1 - B_0) \Rightarrow \tilde{\nu}_0 = B_0 - B_1 + \frac{R(0)+P(1)}{2} = 2885,95 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

7.18 Se miden las siguientes líneas (en cm^{-1}) de la banda fundamental:

J	0	1	2	3	4	5	6
$R(J)$	2147.08	2150.86	2154.60	2158.30	2161.97	2165.60	2169.20
$P(J)$		2139.43	2135.55	2131.63	2127.68	2123.70	2119.68

y de la banda del primer sobretono de la molécula de CO,

J	0	1	2	3	4	5	6
$R(J)$	4263.84	4267.54	4271.18	4274.74	4278.24	4281.65	4285.01
$P(J)$		4256.22	4252.30	4248.32	4244.26	4240.14	4235.95

Calcule usando estos datos las constantes rotacionales espectroscópicas $\tilde{\nu}_0$, B_0 , B_1 y B_2 de cada banda. A partir de estas constantes determine a su vez los valores de ω_e , $\omega_e x_e$, B_e y α_e . Obtenga finalmente los valores de la distancia de equilibrio y las constantes de fuerza de la molécula.

Solución:

Banda fundamental ($v = 0 \rightarrow v' = 1$)

$$R(J) - P(J) = 4B_{v'}(J + \frac{1}{2}), \quad R(J-1) - P(J+1) = 4B_v(J + \frac{1}{2})$$

$$\Rightarrow B_1 = 1,904 \text{ cm}^{-1}, \quad B_0 = 1,924 \text{ cm}^{-1}$$

$$R(0) - P(1) = 2\tilde{\nu}_0 + 2(B_1 - B_0) \quad \Rightarrow \quad \tilde{\nu}_0(0 \rightarrow 1) = B_0 - B_1 + \frac{R(0)+P(1)}{2} = 2143,27 \text{ cm}^{-1}$$

Primer sobretono ($v = 0 \rightarrow v' = 2$)

$$B_2 = 1,887 \text{ cm}^{-1}, \quad B_0 = 1,922 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \tilde{\nu}_0(0 \rightarrow 2) = B_0 - B_2 + \frac{R(0)+P(1)}{2} = 4260,06 \text{ cm}^{-1}$$

B_e y α_e : $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2})$

$$B_e = 1,937 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha_e = 0,018 \text{ cm}^{-1}$$

ω_e y $\omega_e x_e$:

Origen de la banda: $\tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') = \omega_e(v' - v) - \omega_e x_e[v'(v' + 1) - v(v + 1)]$

$$\Rightarrow \omega_e = 3\tilde{\nu}_0(0 \rightarrow 1) - \tilde{\nu}_0(0 \rightarrow 2), \quad \omega_e x_e = \frac{2\tilde{\nu}_0(0 \rightarrow 1) - \tilde{\nu}_0(0 \rightarrow 2)}{2}$$

$$\Rightarrow \omega_e = 2169,75 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_e x_e = 13,24 \text{ cm}^{-1}$$

r_e : $r_e^2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu B_e} \quad \Rightarrow \quad r_e = 1,13 \text{ \AA}$

Constantes de fuerza:

$$\text{Constante de fuerza armónica: } \omega_e = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow k = 1902816 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$$

$$\text{Constante de fuerza cúbica: } \alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[1 + \frac{4k_3 B_e r_e^3}{hc\omega_e^2} \right] \Rightarrow k_3 = -2,294 \times 10^{14} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Constante de fuerza cuártica: } \omega_e \chi_e = -\frac{6B_e^2 r_e^4}{\omega_e^2 hc} \left[1 + \frac{5k_3 B_e r_e^2}{hc\omega_e^2} - k_4 \right] \Rightarrow k_4 = 3,59 \times 10^{22} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^4}$$

7.19 Incluso cuando la estructura rotacional de una banda fundamental no puede resolverse, es posible, algunas veces, obtener la constante rotacional B a partir de la separación entre los máximos de las ramas R y P que viene dada por $\Delta\tilde{\nu}_{PR} = 2.4(B_e T)^{1/2}$, donde la constante rotacional B_e viene expresada en cm^{-1} y T es la temperatura absoluta. Deduzca esta ecuación.

Solución:

$$\tilde{\nu}_{PR} = \tilde{\nu}_R(J_{max}) - \tilde{\nu}_P(J_{max})$$

Adoptando el modelo oscilador armónico-rotor rígido:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B_e(J+1), \quad \tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - 2B_e J$$

$$\tilde{\nu}_{PR} = \tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P = 4B_e(J_{max} + \frac{1}{2})$$

$$J_{max} = \left(\frac{k_B T}{2B_e hc} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \tilde{\nu}_{PR} = 2,36(B_e T)^{1/2}$$

7.20 Usando la expresión $G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2$ para los niveles de energía vibracionales de una molécula diatómica, demuestre que la energía de disociación puede calcularse de la forma $D_e = \omega_e^2/(4\omega_e x_e)$.

Solución:

Espaciado entre niveles vibracionales consecutivos:

$$\Delta G_v = G(v+1) - G(v), \quad \{G_v = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2\}$$

$$\Delta G_{v_{max}} = \omega_e - 2\omega_e x_e(v_{max} + 1) = 0 \Rightarrow v_{max} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1$$

$$\nu_e = G(v_{max}) \approx \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$$