

Tarea 9: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

May 20, 2022

Problema 1

Las líneas adyacentes en el espectro rotacional de $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ está separadas por una frecuencia de $1.12 \times 10^{10} \text{ Hz}$. ¿Cuál es la distancia interatómica de esta molécula? (Sugerencia: las transiciones rotacionales satisfacen las reglas de selección $\Delta J = \pm 1$ y por líneas adyacentes consideramos las que corresponden a las transiciones $J \rightarrow J+1$ y $J+1 \rightarrow J+2$).

Como vimos en clase, los niveles de energía tienen una contribución electrónica, vibracional y rotacional y entonces se escriben como (ecuación 8.47 de las notas):

$$E_i = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2},$$

donde el último término es el correspondiente a la energía rotacional, con μ la masa reducida de la molécula y R_e la distancia interatómica de equilibrio.

Suponemos ahora que se tiene una transición rotacional en la que $J \rightarrow J+1$, por lo que la energía pasa de ser

$$E_i = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

a ser

$$E_f = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + \frac{(J+1)(J+2)\hbar^2}{2\mu R_e^2}.$$

Entonces la diferencia de energía de los estados es simplemente:

$$\begin{aligned} h\nu_{J \rightarrow J+1} &= E_f - E_i = \frac{(J+1)(J+2)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \\ &= \frac{J^2\hbar^2}{2\mu R_e^2} + \frac{3J\hbar^2}{2\mu R_e^2} + \frac{2\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J^2\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J\hbar^2}{2\mu R_e^2} \\ &= \frac{J\hbar^2}{\mu R_e^2} + \frac{\hbar^2}{\mu R_e^2} \end{aligned}$$

Por otro lado, consideramos ahora la transición rotacional en la que $J+1 \rightarrow J+2$, por lo que la energía pasa de ser

$$E_i = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + \frac{(J+1)(J+2)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

a ser

$$E_f = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + \frac{(J+2)(J+3)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

Entonces la diferencia de energía de los estados es:

$$\begin{aligned}
 h\nu_{J+1 \rightarrow J+2} &= E_f - E_i = \frac{(J+2)(J+3)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{(J+1)(J+2)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \\
 &= \frac{J^2\hbar^2}{2\mu R_e^2} + \frac{5J\hbar^2}{2\mu R_e^2} + \frac{6\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J^2\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{3J\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{2\hbar^2}{2\mu R_e^2} \\
 &= \frac{J\hbar^2}{\mu R_e^2} + \frac{2\hbar^2}{\mu R_e^2}
 \end{aligned}$$

Con esto tenemos entonces dos líneas espectrales, la correspondiente a la transición $J \rightarrow J+1$ con frecuencia $\nu_{J \rightarrow J+1}$ y la correspondiente a la transición $J+1 \rightarrow J+2$ con frecuencia $\nu_{J+1 \rightarrow J+2}$. El enunciado nos dice que la diferencia entre estas frecuencias es de $1.12 \times 10^{10} Hz$, por lo que tenemos que:

$$1.12 \times 10^{10} Hz = \nu_{J+1 \rightarrow J+2} - \nu_{J \rightarrow J+1}$$

Usando los resultados encontrados antes, tenemos:

$$\begin{aligned}
 &= \frac{J\hbar^2}{\mu R_e^2 h} + \frac{2\hbar^2}{\mu R_e^2 h} - \frac{J\hbar^2}{\mu R_e^2 h} - \frac{\hbar^2}{\mu R_e^2 h} \\
 &= \frac{\hbar^2}{\mu R_e^2 h} \\
 &= \frac{h}{4\pi^2 \mu R_e^2}
 \end{aligned}$$

Despejando R_e nos queda:

$$R_e = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \mu (1.12 \times 10^{10} Hz)}}$$

Solamente nos queda determinar la masa reducida de la molécula. Como las masas de los átomos son $35u, 19u$, la masa reducida es $\frac{35u \cdot 19u}{35u + 19u} = \frac{665}{54}$. Sustituyendo esto nos queda que:

$$\begin{aligned}
 R_e &= \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \left(\frac{665}{54} u\right) (1.12 \times 10^{10} Hz)}} \\
 &= \sqrt{\frac{6.626070 \times 10^{-34} Js}{4\pi^2 \frac{665}{54} (1.66054 \times 10^{-27} kg) (1.12 \times 10^{10} Hz)}} \\
 &= 2.70708 \times 10^{-10} m \\
 &= \boxed{270.708 \text{ pm}}
 \end{aligned}$$

Problema 2

Obtener las frecuencias vibracionales de HD y D_2 si la molécula H_2 absorbe radiación infrarroja de longitud de onda $\lambda = 2.3\mu m$ correspondiente a una transición vibracional $\Delta v = 1$. Suponer que la constante de fuerza es la misma para las tres moléculas.

Primero calcularemos la constante de fuerza usando los datos que nos dan para H_2 y luego usaremos esa constante para calcular ω_0 (la frecuencia vibracional) para las otras moléculas.

En clase vimos que la energía de una molécula se divide en una parte electrónica, vibracional y rotacional y su expresión completa es:

$$E_i = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

Si esta molécula tiene una transición vibracional con $\Delta v = 1$, entonces su estado final tendrá una energía de:

$$E_f = E_{el} + \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

Por lo tanto, la diferencia de energías debido a la transición es de:

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= E_{el} + \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} - \left(E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}\right) \\ &= \hbar\omega_0, \end{aligned}$$

donde ω_0 es la frecuencia vibracional.

En el problema nos dicen que luz con una longitud de onda de $\lambda = 2.3\mu m$ ocasiona esta transición, lo que significa que esta luz tiene una energía igual a la de la transición $\hbar\omega_0$. Además, la energía de un fotón con frecuencia ν es $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, por lo que nos queda que:

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda} &= \hbar\omega_0 \\ \Rightarrow \frac{c}{\lambda} &= \frac{\omega_0}{2\pi} \end{aligned}$$

Finalmente, en clase vimos que la frecuencia vibracional se calcula como $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, donde k es la constante de fuerza y μ la masa reducida de la molécula, por lo que tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{c}{\lambda} &= \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi} \\ \Rightarrow \frac{c^2}{\lambda^2} &= \frac{k}{4\pi^2\mu} \\ \Rightarrow k &= 4\pi^2\mu \frac{c^2}{\lambda^2} \end{aligned}$$

Podemos ahora sustituir los datos del problema para obtener k . La masa reducida de H_2 es $\frac{m_H m_H}{m_H + m_H} = \frac{1u1u}{1u + 1u} = u/2$ y entonces:

$$\begin{aligned} k &= 2\pi^2 u \frac{c^2}{\lambda^2} \\ &= 2\pi^2 (1.66054 \times 10^{-27} kg) \frac{(2.9979 \times 10^8 m/s)^2}{(2.3 \times 10^{-6} m)^2} \\ &= 556.882 N/m \end{aligned}$$

Con esta constante (que nos dicen que vale lo mismo para todas las moléculas) ya podemos calcular la frecuencia vibracional de las moléculas que nos piden:

- HD : En este caso la masa reducida es $\mu = \frac{m_H m_D}{m_H + m_D} = \frac{1u2u}{1u + 2u} = \frac{2}{3}u$, por lo que la frecuencia es:

$$\begin{aligned}\omega_{HD} &= \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{3k}{2u}} \\ &= \sqrt{\frac{3(556.882N/m)}{2(1.66054 \times 10^{-27}kg)}} \\ &= 7.09255 \times 10^{14} Rad/s\end{aligned}$$

- D_2 : En este caso la masa reducida es $\mu = \frac{m_D m_D}{m_D + m_D} = \frac{2u2u}{2u + 2u} = u$, por lo que la frecuencia es:

$$\begin{aligned}\omega_{D^2} &= \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{k}{u}} \\ &= \sqrt{\frac{(556.882N/m)}{(1.66054 \times 10^{-27}kg)}} \\ &= 5.79105 \times 10^{14} Rad/s\end{aligned}$$

Problema 3

Las funciones de onda vibracionales para una molécula diatómica están dadas por

$$\psi_v(x) = N_v \exp(-\alpha^2 x^2 / 2) H_v(\alpha x)$$

donde N_v es una constante de normalización, $x = R - R_0$, $H_v(\alpha x)$ es el polinomio de Hermite de grado v y $\alpha^2 = \mu\omega_0/\hbar$. Usar la relación de recurrencia de los polinomios de Hermite

$$2(\alpha x)H_v(\alpha x) = 2vH_{v-1}(\alpha x) + H_{v+1}(\alpha x)$$

para demostrar que sólo hay transiciones dipolares eléctricas entre estados vibracionales cuando $\Delta v = v' - v = \pm 1$.

En clase vimos que para tener transiciones dipolares eléctricas entre dos estados vibracionales, se debe de cumplir que el elemento de matriz entre los estados v y v' definido como:

$$\wp_{fi} = \left[\int u_{v'}^*(R - R_0) u_v dR \right] \left[\int \frac{d\vec{D}}{dR} \Big|_{R_0} Y'^* Y d\Omega \right]$$

sea distinto de 0.

Nos fijaremos solamente en la primera integral, y veremos que vale 0 a menos que $v' - v = \pm 1$, indicando que otras transiciones dipolares tienen $\wp_{fi} = 0$ y entonces no suceden.

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_{v'}^*(R - R_0) u_v dR$$

Sustituimos la función de onda vibracional que nos dan en el enunciado

$$= \int_{-\infty}^{\infty} [N_{v'} \exp(-\alpha^2 x^2 / 2) H_{v'}(\alpha x)]^* (R - R_0) [N_v \exp(-\alpha^2 x^2 / 2) H_v(\alpha x)] dR$$

Usamos que $x = R - R_0$ y además cambiamos la integral para que sea sobre x

La integral sigue siendo de $-\infty$ a ∞ porque $x = R - R_0$ y además $dx = dR$.

$$= \int_{-\infty}^{\infty} [N_{v'} \exp(-\alpha^2 x^2 / 2) H_{v'}(\alpha x)]^* x [N_v \exp(-\alpha^2 x^2 / 2) H_v(\alpha x)] dx$$

Hacemos el cambio de variable $u = \alpha x$, por lo que $du = \alpha dx$, como α es positiva, el intervalo no cambia

$$\begin{aligned} &= \int_{-\infty}^{\infty} [N_{v'} \exp(-u^2 / 2) H_{v'}(u)]^* u / \alpha [N_v \exp(-u^2 / 2) H_v(u)] du / \alpha \\ &= \frac{1}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} N_{v'} \exp(-u^2 / 2) H_{v'}(u) u N_v \exp(-u^2 / 2) H_v(u) du \\ &= \frac{1}{\alpha^2} N_{v'} N_v \int_{-\infty}^{\infty} u H_{v'}(u) \exp(-u^2) H_v(u) du \end{aligned}$$

Ahora usamos la relación de recurrencia mencionada en el enunciado, que dice que $2uH_{v'}(u) = 2v'H_{v'-1}(u) + H_{v'+1}(u)$ y nos queda:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\alpha^2} N_{v'} N_v \int_{-\infty}^{\infty} \left[v' H_{v'-1}(u) + \frac{1}{2} H_{v'+1}(u) \right] \exp(-u^2) H_v(u) du \\ &= \frac{1}{\alpha^2} N_{v'} N_v v' \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'-1}(u) \exp(-u^2) H_v(u) du + \frac{1}{\alpha^2} N_{v'} N_v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} H_{v'+1}(u) \exp(-u^2) H_v(u) du \end{aligned}$$

Finalmente usamos la conocida relación de ortogonalidad de los polinomios de Hermite, según la cual se cumple que $\int_{-\infty}^{\infty} H_m(u) H_n(u) e^{-u^2} du = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}$ y entonces nos queda que:

$$= \frac{1}{\alpha^2} N_{v'} N_v v' \sqrt{\pi} 2^v v! \delta_{v'-1, v} + \frac{1}{\alpha^2} N_{v'} N_v \frac{1}{2} \sqrt{\pi} 2^v v! \delta_{v'+1, v}$$

Como esta expresión tiene las deltas de dirac $\delta_{v'-1,v}$ y $\delta_{v'+1,v}$, concluimos que se va a anular a menos que $v' - 1 = v$ o $v' + 1 = v$. Como dijimos antes, que se anule indica que la transición dipolar no es posible, por lo que concluimos que se tiene que cumplir $v' - v = \pm 1$ para tener transiciones dipolares.

Problema 4

En un espectro de fotoelectrones de CO que se obtiene con una lámpara de helio que emite la línea a $58.4nm$ se observan tres picos de fotoelectrones con las siguientes energías cinéticas:

- a) Un pico a $7.2eV$.
- b) Picos a $4.9eV$ con una serie vibracional con un espaciamento de $0.2eV$.
- c) Picos a $1.7eV$ con una serie vibracional con un espaciamento de $0.3eV$.

Hacer un diagrama de este espectro. ¿Cuáles son los orbitales de valencia de CO ? Identificar las líneas del espectro de fotoelectrones con la remoción de electrones en orbitales de valencia específicos. ¿A qué términos corresponde cada banda? ¿Qué información se obtiene de la estructura vibracional de las bandas?

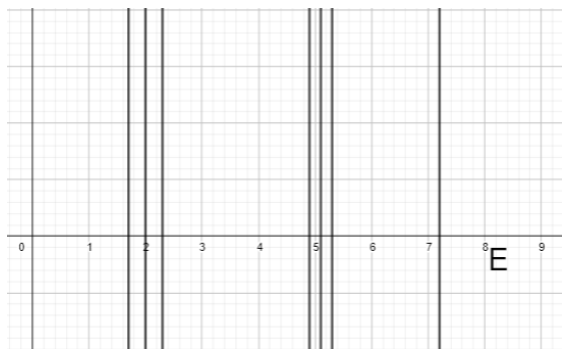
Primero que nada, obtenemos la energía de los fotones emitidos por la lámpara a partir de su longitud de onda. La energía de un fotón se consigue como $E = \frac{hc}{\lambda}$, por lo que tenemos que:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4.13567 \times 10^{-15} eV \cdot s)(2.9979 \times 10^8 m/s)}{58.4 \times 10^{-9} m} = 21.23 eV$$

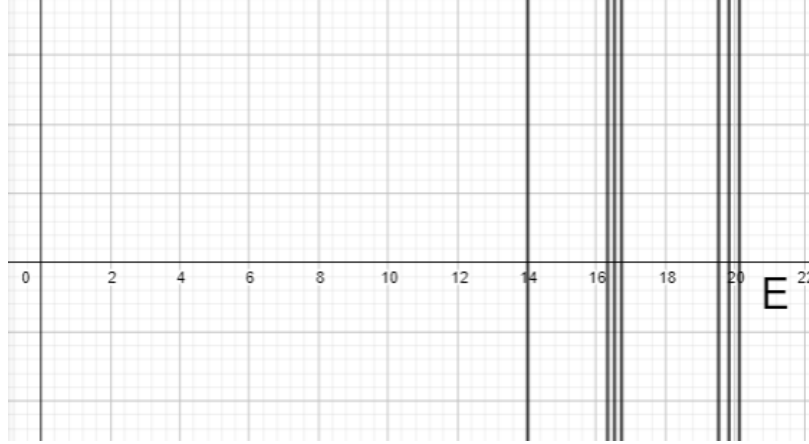
Ésta es la energía que proporcionan la luz a los electrones. Luego, si los electrones salen con una energía cinética E_{kin} , significa que de toda la energía E , una cantidad $E - E_{kin}$ se usó para sacar al electrón del estado en el que se encontraba y así se puede obtener la energía de enlace de este electrón.

Entonces, el pico de $7.2eV$ en energía cinética de los electrones corresponde a electrones que estaban enlazados a la molécula con una energía $21.23eV - 7.2eV = 14.03eV$. Los picos a $4.9eV$ corresponden a electrones enlazados con una energía $21.23eV - 4.9eV = 16.33eV$. Finalmente, los picos a $1.7eV$ corresponden a electrones enlazados con una energía $21.23eV - 1.7eV = 19.53eV$.

En la siguiente imagen se muestra el espectro de energías cinéticas de los fotoelectrones (energías de $7.2eV$, $4.9eV$ con una serie espaciada por $0.3eV$ y $1.7eV$ espaciada por $0.2eV$).



Luego, el espectro de energías de enlace de los electrones que se calcularon antes, es el siguiente:



Encontramos ahora los orbitales de valencia de CO .

Primero vemos los orbitales atómicos de valencia de cada átomo de la molécula. Para el carbono, la configuración electrónica es $2s^2 2p^2$, por lo que se tienen 4 electrones de valencia en órbitas s y p . El oxígeno tiene una configuración $2s^2 2p^4$, por lo que tiene un total de 6 electrones en órbitas s y p de valencia. Por lo tanto, los orbitales moleculares son σ o π y pueden ser los siguientes:

- σ : $C2s, O2s, C2p_z, O2p_z$. Se tendrán cuatro orbitales moleculares, que denotamos por $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma$.
- π : $C2p_{x,y}, O2p_{x,y}$. Se tendrán dos orbitales moleculares, $1\pi, 2\pi$.

Además, tenemos un total de 10 electrones para poner en estos orbitales (4 del carbono y 6 del oxígeno). Estos electrones llenarán los orbitales moleculares disponibles. Primero llenan los orbitales 1σ y 2σ correspondientes a los 4 electrones en orbitales $2s$ (dos del carbono y dos del oxígeno). Luego se llena uno de los orbitales π (el que sea ligante) y uno de los σ restantes (el que sea ligante). Entonces la configuración es:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$$

Como se dijo antes, las energías de enlace de los electrones son $14.03eV$, $16.33eV$ (con separaciones de $0.3eV$) y $19.53eV$ (con separaciones de $0.2eV$).

Entonces, la energía de enlace de $14.03eV$ corresponde al último orbital molecular, que es 3σ . La energía de enlace de $16.33eV$ corresponde al siguiente orbital molecular, que es el 1π y la de $19.53eV$ corresponde a 2σ .

Por último, en clase vimos que la energía vibracional de una molécula es $E_{vib} = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$, donde ω es la frecuencia vibracional. Por lo tanto, la diferencia entre dos estados vibracionales adyacentes ($\Delta v = 1$) es $\Delta E_{vib} = (v + 1 + 1/2)\hbar\omega - (v + 1/2)\hbar\omega = \hbar\omega$.

Para las líneas alrededor de $16.33eV$ (correspondientes a 1π), la separación de energías es de $0.2eV$, lo que significa que $0.2eV = \hbar\omega$ y entonces $\omega = \frac{0.2eV}{\hbar} = 3.0385 \times 10^{-18} 1/s$ es la frecuencia vibracional.

Para las líneas alrededor de $19.53eV$ (correspondientes a 2σ), la separación de energías es de $0.3eV$, lo que significa que $0.3eV = \hbar\omega$ y entonces $\omega = \frac{0.3eV}{\hbar} = 4.558 \times 10^{-18} 1/s$ es la frecuencia vibracional.