

Estructura de la materia 3

1^{er} Cuatrimestre 2025

Serie 3 Moléculas

Molécula de hidrógeno

1. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada H_2^+ , para lo cual se utiliza una base mínima compuesta por los orbitales espaciales atómicos $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ centrados en cada átomo A y B. Los mismos son autoestados del Hamiltoniano del átomo de hidrógeno centrado en cada núcleo correspondiente.

(a) Escriba el Hamiltoniano \hat{H} correspondiente al sistema. Con ello:

i. Muestre que las siguientes combinaciones de los orbitales espaciales atómicos:

$$\phi_1 = [2(1 + S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \quad \phi_2 = [2(1 - S)]^{-1/2} (|1s_A\rangle - |1s_B\rangle)$$

donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$, son autoestados del operador paridad $\hat{\pi}$, y que a su vez $[\hat{\pi}, \hat{H}] = 0$.

ii. Escriba la matriz que surge de proyectar el Hamiltoniano en la base dada por ϕ_1 y ϕ_2 .

(b) Muestre que la energía de la molécula H_2^+ en su estado fundamental, a una distancia internuclear R es:

$$E(R) = E_H - [V_1(R) + V_2(R)] / [1 + S(R)] + 1/R$$

donde E_H es la energía del átomo de hidrógeno, $V_1 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_A \right\rangle$ y

$$V_2 = \left\langle 1s_A \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \right| 1s_B \right\rangle$$

(c) Use los datos de la tabla para hallar la curva de energía $E(R)$ y determine la energía de disociación del enlace y la longitud de equilibrio del mismo. Compare con la longitud de equilibrio de la molécula no ionizada H_2 , cuya medición da 1.4 au y cuyo cálculo numérico con el método STO3G da 1.346 au. Recuerde que necesitará evaluar el término de repulsión nuclear.

R/a_0	0	1	2	3	4
V_1/R_H	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
V_2/R_H	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

Considere las siguientes ayudas:

$$E_H = -\frac{1}{2}R_H, \quad R_H = 27.3 \text{ eV y } a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

- (d) ¿Puede asegurarse que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.
- (e) Muestre que el orbital ϕ_2 es antiligante.
2. ¿Cuál es el estado de Hartree-Fock para la molécula de H_2 en base mínima? Proponga un estado en base a los ejercicios ya resueltos. Para el estado propuesto:
- (a) Escriba en forma explícita el operador de Fock.
- (b) Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en el ítem (a) en la propia base mínima. ¿Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
- (c) ¿Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
- (d) Para este estado, evalúe la contribución a la energía de cada término del Hamiltoniano. ¿Qué término es responsable de la energía de enlace de la molécula? Relaciónelo con el solapamiento de las funciones atómicas.
- Considere los valores de las siguientes integrales: $h_{11} = -1.2528$; $h_{22} = -0.4756$; $j_{11} = 0.6746$; $j_{12} = 0.6636$; $k_{12} = 0.1813$; $j_{22} = 0.6975$ (para un valor de distancia internuclear $R = 1.4$ au).

Espectroscopía molecular

3. Especificar cuáles de las siguientes moléculas tienen espectro rotacional de microondas, rotacional Raman, vibracional infrarrojo y vibracional Raman: H_2O , NH_3 , N_2O , CH_4 .
4. *Anharmonicidad de vibraciones y profundidad de potencial en moléculas diatómicas.*
- (a) Elijan alguna molécula diatómica, y especifique los parámetros que caracterizan los estados de vibración de su estado fundamental electrónico utilizando las tablas de Herzberg.
- (b) Considerando la profundidad del potencial y sin considerar las anharmonicidades, ¿cuál sería el estado vibracional más grande?
- (c) Repitan lo anterior pero considerando las anharmonicidades.
- (d) ¿Cuál es la diferencia de energía entre los primeros dos estados de vibración y entre el quinto y el sexto? ¿Creen que se vería esta diferencia en un espectro?
- (e) Dibujen esquemáticamente el potencial internuclear y los niveles de energía.
5. Considere la molécula de CO_2 como un rotor rígido.
- (a) Calcule su momento de inercia. Considere la distancia intermolecular $R = 116.3$ pm.
- (b) Calcule su término rotacional y la energía de rotación para los primeros 4 valores de J posibles.
- (c) Dibuje la población de los niveles rotacionales a $T = 300$ K, considerando $N = 1$ y $g_j = 2j + 1$. Estime J_{max} .
6. *Espectro rotacional de una molécula diatómica lineal.*

- (a) Elijan una molécula lineal heteronuclear. Busquen su largo de enlace r_e y calculen su momento de inercia con respecto al centro de masa.
- (b) Calcule su energía de rotación.
- (c) ¿A qué temperatura esperan que más del 99% de la población molecular esté en el estado fundamental de rotación?
- (d) ¿Que modo de rotación esperan que sea más prominente a temperatura ambiente?
- (e) Esquematicen la forma del espectro esperado.