

Espectroscopía Molecular. Curso 1999-2000.

Examen final. Septiembre de 2000

Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde con claridad y concisión. Justifica, en cualquier caso, tus respuestas. **No se corregirá lo que escribas en la parte de atrás de las hojas, que puedes utilizar para tus operaciones.** Puedes utilizar lapicero, bolígrafo, pluma, etc para realizar el examen.

Nombre y apellidos		Grupo
Pregunta 1 (30 puntos)		
Pregunta 2 (40 puntos)		
Pregunta 3 (30 puntos)		

Constantes útiles: $k_B = 1.38066 \times 10^{-16}$ erg/K, $\hbar = 1.05457266 \times 10^{-27}$ erg s, $h = 6.62608 \times 10^{-27}$ erg s, $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$ mol⁻¹, $c = 2.99792458 \times 10^{10}$ cm s⁻¹, $R = 8.314$ J mol⁻¹ K⁻¹.

- (a) **(5 puntos)** Escribe la expresión de la energía roto-vibracional de una molécula diatómica en la aproximación del rotor-rígido, oscilador armónico e incluyendo un término de anarmonicidad, otro de acoplamiento rotación-vibración, y un término centrífugo. Indica la identidad de cada término. Utiliza esta expresión en los apartados siguientes.

(b) **(5 puntos)** Deduce una expresión para el espaciado entre dos líneas consecutivas de la rama P de la vibración fundamental.

(c) **(10 puntos)** *Idem* para la rama R. Dibuja el aspecto de ambas ramas y analiza sus diferencias.

(d) **(10 puntos)** Utiliza las siguientes constantes de la molécula de HCl para calcular la frecuencia e intensidad relativa de las tres primeras líneas de la rama P de la vibración fundamental a 300 K. **Datos (todos en cm^{-1}):** $\nu_e = 2990.946$, $\nu_e x_e = 52.8186$, $B_e = 10.59341$, $\alpha_e = 0.30718$, y $\bar{D}_e = 5.3194 \times 10^{-4}$.

2. Considera una molécula de N átomos, en la que el átomo i -ésimo ocupa una posición \vec{R}_i y tiene una masa m_i .
- (a) **(4 puntos)** Define las coordenadas de desplazamiento ponderadas q_i . ¿Qué valores recorre el índice i de éstas?
- (b) **(8 puntos)** Expresa las energías cinética y potencial mecanoclásicas, en la aproximación armónica, utilizando las coordenadas q_i .
- (c) **(4 puntos)** Define las coordenadas normales Q_i e indica sus propiedades. Expresa la relación entre las q_i y las Q_i en forma matricial y en forma desarrollada.
- (d) **(8 puntos)** Expresa las energías cinética y potencial de la molécula en términos de las coordenadas normales Q_i .

(e) **(4 puntos)** Escribe el hamiltoniano mecanocuántico de vibración de esta molécula.

(f) **(6 puntos)** Demuestra que el operador \hat{Q}_j es el momento lineal conjugado de la coordenada Q_j y que, por lo tanto, $\hat{Q}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_j}$. **Pista:** Comienza por probar que $\hat{q}_1 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}$.

(g) **(6 puntos)** Demuestra que la ecuación de Schrödinger para la vibración armónica molecular es un problema separable en términos de las coordenadas normales, y utiliza esta propiedad para escribir la energía total del problema.

3. Considera la molécula $(\text{MgO})_4$ en la que los átomos de Mg y O se distribuyen alternativamente en los vértices de un hexaedro regular (también llamado *cubo*). El único parámetro geométrico que caracteriza esta molécula es la distancia Mg-O, $d = d_{\text{Mg-O}}$.
- (a) **(6 puntos)** Utiliza argumentos de simetría para justificar la posición del centro de masas, la localización de los ejes principales de inercia, y la clase de trompo que es esta molécula.
- (b) **(8 puntos)** Obtén las momentos principales de inercia de la molécula en función de las masas atómicas y del parámetro d . De nuevo, ¿qué tipo de trompo es esta molécula?
- (c) **(6 puntos)** A partir del hamiltoniano rotacional, $\hat{\mathcal{H}} = \hat{L}_a/2I_a + \hat{L}_b/2I_b + \hat{L}_c/2I_c$, deduce la expresión general de los niveles de energía de la molécula $(\text{MgO})_4$.

(d) **(4 puntos)** Escribe las expresiones de los cuatro niveles energéticos más bajos de esta molécula indicando la degeneración de cada uno de ellos.

(e) **(6 puntos)** ¿Tiene esta molécula espectro IR? ¿Raman?