

Espectroscopía Molecular. Curso 2000-2001.

Examen extraordinario. Diciembre de 2001

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 (25 puntos)		
Pregunta 2 (25 puntos)		
Pregunta 3 (25 puntos)		
Pregunta 4 (25 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.

Masas moleculares (en g/mol): 1.007825 (¹H), 2.0140 (D), 1.0079 (H promedio), 12 (¹²C), 13.00355 (¹³C), 14.0067 (N promedio), 15.99491 (¹⁶O), 15.9994 (O promedio).

1. Describe y explica brevemente el significado de los siguientes términos:

(a) (4 puntos) Dipolo de la transición y regla de selección.

(b) (4 puntos) Tiempo de vida media de un estado excitado y del estado fundamental.

(c) En el espectro vibro-rotacional:

i. (4 puntos) Bandas calientes.

ii. (4 puntos) Sobretonos.

iii. (5 puntos) Ramas P, Q y R.

iv. (4 puntos) Efecto de la sustitución isotópica sobre B_e y ν_e .

2. (a) (6 puntos) Escribe la expresión perturbativa con siete términos para la energía roto-vibracional de una molécula diatómica. Identifica con su nombre cada uno de estos términos. Indica los valores posibles de los números cuánticos que intervienen en la expresión. Ordena de mayor a menor las siete constantes o parámetros espectroscópicos e indica cuáles son sus unidades.

(b) **(7 puntos)** Encuentra la expresión que da las frecuencias de las bandas origen $(v, J = 0) \rightarrow (v', J = 0)$ del espectro de IR de una molécula diatómica.

(c) **(6 puntos)** La línea fundamental en el espectro IR del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ocurre a 2143.0 cm^{-1} y el primer sobretono se presenta a 4260.0 cm^{-1} . Calcula $\tilde{\nu}_e$ y $\tilde{\nu}_e x_e$ para esta molécula.

(d) **(6 puntos)** ¿Cuántas oscilaciones por segundo realiza la molécula en su estado vibracional fundamental?

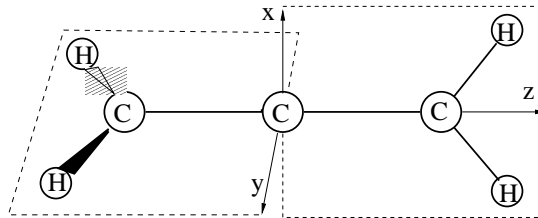
3. (25 puntos) Utiliza la simetría para establecer, en la medida de lo posible, qué tipo de trompo es cada una de las moléculas siguientes y cuáles son las direcciones propias de rotación.

Molécula	Grupo	Trompo	Ejes propios de inercia
cis-1,2-dicloroeteno			
HOOD			
trans-1,2-difluoroeteno			
NH_4^+			
PCl_3			
Etano (alternado)			
CHBrCl_2			
HCN			
CO_2			
SF_6			

4. Para la molécula de aleno, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, en su configuración de equilibrio:

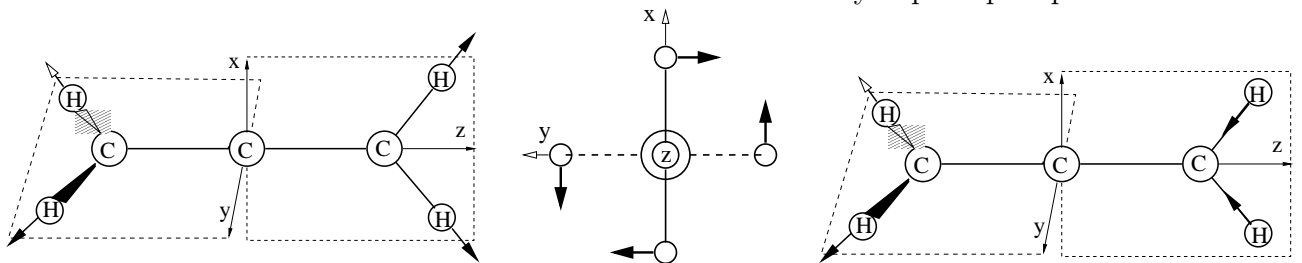
- (a) **(13 puntos)** Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la molécula indicando, brevemente, cómo lo haces. Dicho de otro modo: construye y reduce la representación Γ^{3N} . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica qué modos son de traslación, rotación y vibración pura. Identifica los modos de vibración activos en espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y en espectroscopía Raman.

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z, xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y), (xz, yz)$
$f_{\hat{O}}$						
N_{at}						
χ^{3N}						



- (b) **(6 puntos)** Considera los seis vectores que van de los átomos laterales de carbono a sus correspondientes vecinos. Tomando estos vectores como base de una representación del grupo, Γ^s , encuentra explícitamente sus caracteres y descompón Γ^s en representaciones irreducibles (*irreps*).

- (c) (6 puntos) Para cada uno de los modos normales de vibración de la molécula que aparecen en el dibujo adjunto. ¿Cuál es su simetría?, es decir, ¿a qué *irrep* pertenece? Sin utilizar la tabla de caracteres indica si este modo normal es activo o no en IR y explica por qué.



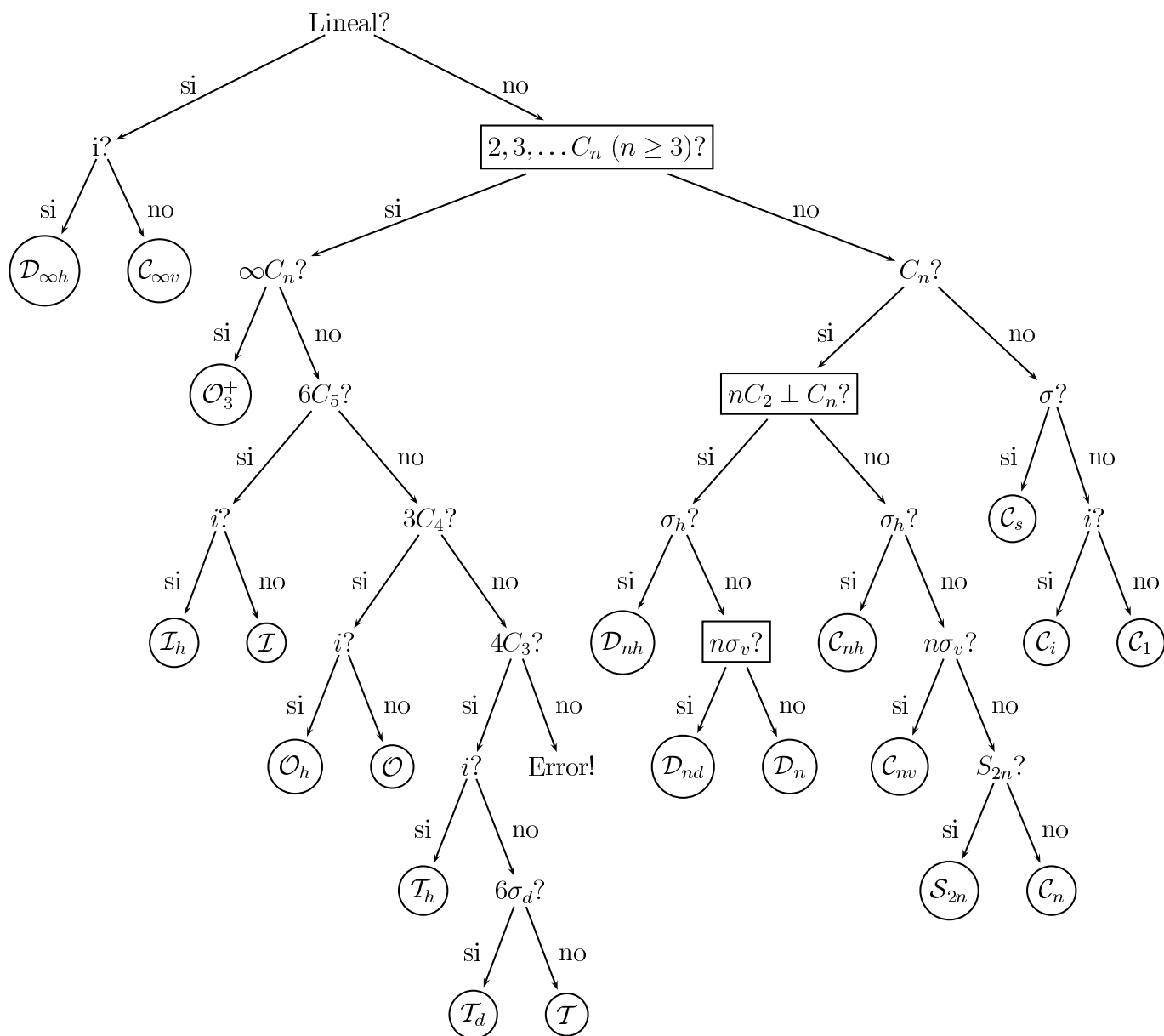


Figura 1: Cuadro de decisión para determinar el grupo puntual de una molécula. Las cuestiones recuadradas merecen especial consideración. En primer lugar, " $2, 3, \dots C_n (n \geq 3)$?" significa que hay dos o más ejes principales de orden ternario o superior. Por otra parte, " $nC_2 \perp C_n$?" cuestiona la existencia de n ejes binarios perpendiculares al eje principal, lo que comprende, como caso particular, los grupos donde sólo existen tres ejes binarios perpendiculares entre sí. Finalmente, la última cuestión encuadrada " $n\sigma_v$?" equivale a buscar dos planos bisectores para cada eje en el caso de que los únicos ejes de simetría sean tres ejes binarios perpendiculares entre sí.