

Espectroscopía Molecular. Curso 2000-2001.

Examen final. Junio 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), 1.00079 (H promedio), 12 (¹²C), 13.00355 (¹³C), 14.0067 (N promedio), 15.99491 (¹⁶O), 15.9994 (O promedio).

1. (a) **(9 puntos)** Deduce las relaciones de Einstein entre los coeficientes de absorción y emisión y obtén una expresión para los mismos. Puedes emplear como punto de partida las siguientes expresiones, tras indicar cuál es su procedencia, qué información proporcionan y cuáles son las magnitudes que intervienen en las mismas:

$$|a_f(t)|^2 = |c_f(t)|^2 = \frac{2\pi t}{3\hbar^2} \langle \psi_f^0 | \hat{\mathbf{d}} | \psi_i^0 \rangle^2 u(\nu_{fi}); \quad \frac{N_f}{N_i} = e^{-h\nu_{fi}/kT}; \quad u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

(b) (**9 puntos**) Considera un electrón en una caja monodimensional de longitud L . Calcula A_{fi} para la emisión espontánea desde el estado $n = 3$ (f) hasta el estado $n = 2$ (i).

Recuerda que: $|n\rangle = \psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$, $E_n = h^2 n^2 / 8mL^2$, y $\int_0^\pi y \sin(2y) \sin(3y) dy = -24/25$.

(c) (**3 puntos**) Para el mismo sistema del ejercicio anterior, ¿Cuánto vale A_{31} ?

(d) (**4 puntos**) Para cierto sistema mecanocuántico, la longitud de onda de absorción del nivel A al nivel C es 485 nm, y desde el nivel B al C 884 nm. Calcula λ para la transición entre los niveles A y B.

2. Con el objeto de detectar indicios de CO en la atmósfera de Saturno se ha diseñado un espectrofotómetro de microondas que realizará mediciones desde un satélite en órbita.
- (a) **(10 puntos)** Sabiendo que la distancia de equilibrio en la molécula es 1.1281 \AA indica a qué números de onda (cm^{-1}) aparecerán las cuatro primeras transiciones rotacionales del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. (Las masas isotópicas están en la cabecera del examen).
- (b) **(10 puntos)** Se desea poder distinguir la línea $J : 0 \rightarrow 1$ del espectro del $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ a fin de poder determinar la abundancia de ambos isótopos moleculares. Determina la resolución que debe tener el espectrofotómetro para poder llevar a cabo este experimento.
- (c) **(5 puntos)** Si aceptamos que es válido identificar la energía de rotación cuántica con la energía cinética de rotación clásica ¿cuántas revoluciones por segundo efectúa la molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ en el estado $v = 0, J = 10$?

3. Considera la molécula angular AB_2 , cuya geometría de equilibrio está determinada por la distancia $d = d_{AB}$ y el ángulo $\alpha = \alpha(BAB)$. Sean m_A y m_B las masas de ambos tipos de átomos.
- (a) **(6 puntos)** Utiliza argumentos de simetría para establecer, en la medida de lo posible, la posición del centro de masas, la dirección de los ejes principales de inercia, y la clase de trompo que es la molécula.
- (b) **(8 puntos)** Determina la geometría molecular y el tensor de inercia como función de los parámetros d , α , m_A y m_B .
- (c) **(3 puntos)** La geometría de equilibrio del H_2O es: $d = 0.957 \text{ \AA}$, y $\alpha = 104.5^\circ$. Utiliza las ecuaciones del apartado anterior para determinar los momentos de inercia y establecer la clase de trompo que son las moléculas de H_2O y D_2O .

(d) **(3 puntos)** Calcula las constantes rotacionales de ambas moléculas en MHz y determina cuánto vale el parámetro de Ray $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$.

(e) **(5 puntos)** Escribe las energías rotacionales de los trompos simétricos alargado y achatado y utilízalas para construir el diagrama de correlación del H_2O para los niveles hasta $J = 2$.

4. El gas amonio, NH_3 , tiene la geometría de una pirámide cuya base es un triángulo equilátero formado por los hidrógenos.

- (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. Es decir, 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.

C_{3v}	\hat{E}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	
A_1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y), (x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

- (b) (**6 puntos**) Considera los tres vectores que van del átomo de nitrógeno a cada uno de los 3 átomos de hidrógeno. 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) Uno de los modos normales de vibración de la molécula es el que aparece 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.

