

Espectroscopía Molecular. Curso 2000-2001.

Examen final. Septiembre 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 (^{12}C), 13.00355 (^{13}C), 14.0067 (N promedio), 15.99491 (^{16}O), 15.9994 (O promedio).

1. (a) **(5 puntos)** ¿Qué es la anchura natural de una transición?

(b) **(5 puntos)** Una forma de una línea espectral adopta la forma de la función $f(\nu)$ que se describe a continuación. Dibuja esquemáticamente esta función indicando la posición y valor de su máximo, su semianchura y su comportamiento asintótico de alta y baja frecuencia. La forma funcional es:

$$f(\nu) = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}.$$

(c) **(5 puntos)** Calcula el tiempo de vida media para el estado $|n = 1\rangle$ de la partícula en una caja unidimensional.

- (d) **(5 puntos)** ¿Qué son las ramas O, P, Q, R y S del espectro rotovibracional? ¿En qué tipo de espectroscopía aparecen?
- (e) **(5 puntos)** En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, escribe abreviadamente las ecuaciones de Schrödinger total, electrónica y nuclear e indica qué son y cuál es la relación entre las magnitudes que intervienen en cada una.
Nota: Utiliza los símbolos \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{nn} , etc para referirte a las componentes del hamiltoniano.
2. (a) **(5 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) **(20 puntos)** El espectro de microondas de la molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ muestra una colección de líneas casi equiespaciadas a 345795.9, 461040.7 y 576267.8 MHz.
- Identifica y asigna estas líneas.

ii. Determina los valores de las constantes espectroscópicas B_e , \bar{D}_e y ν_e , indicando de qué aproximaciones te vales para hacerlo.

iii. Sabiendo que la línea de 461040.7 MHz es la más intensa, estima a qué temperatura ha sido medido el espectro.

iv. Determina los valores de B_e , \bar{D}_e y ν_e que tendrá la molécula de $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Utiliza la información que has obtenido para determinar a qué frecuencia debe aparecer la transición $J : 0 \rightarrow 1$ y la vibración fundamental de los dos isótopos moleculares $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ y $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$.

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.

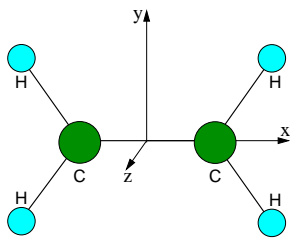
Molécula	Grupo	Trompo	Ejes propios de inercia
H ₂ O			
H ₂ O ₂			
Benceno			
CH ₄			
NH ₃			
Aleno			
HCOOH			
Acetileno			
FNO			
Si ₂ H ₂			

Nota: Tanto FNO como Si₂H₂ son moléculas angulares y planas. El H₂O₂, por el contrario, no es plana sino que presenta un ángulo diédrico HOOH de 119.1°.

4. Para la molécula de etileno, C_2H_4 , en su configuración de equilibrio:

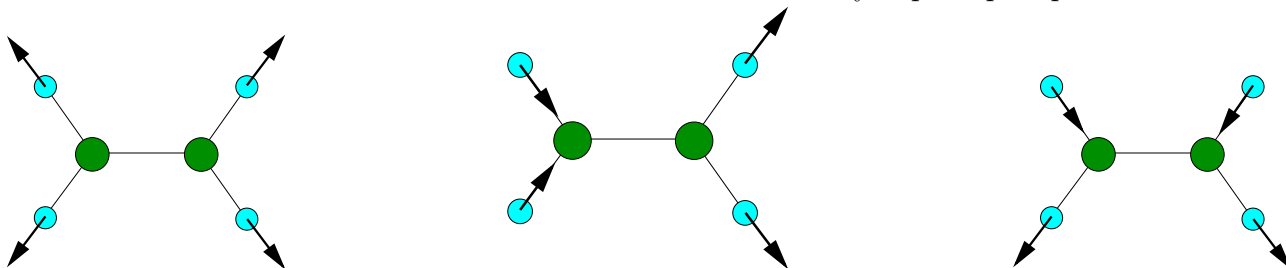
- (a) (**13 puntos**) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la molécula indicando, brevemente, cómo lo haces. Dicho de otro modo: construye y reduce la representación Γ^{3N} . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica 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.

$\mathcal{D}_{2h} = \mathcal{V}_h$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x
$f_{\mathcal{O}}$									
N_{at}									
χ^{3N}									



- (b) (6 puntos) Considera los cuatro vectores que van de cada átomo de carbono a sus correspondientes 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) 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.



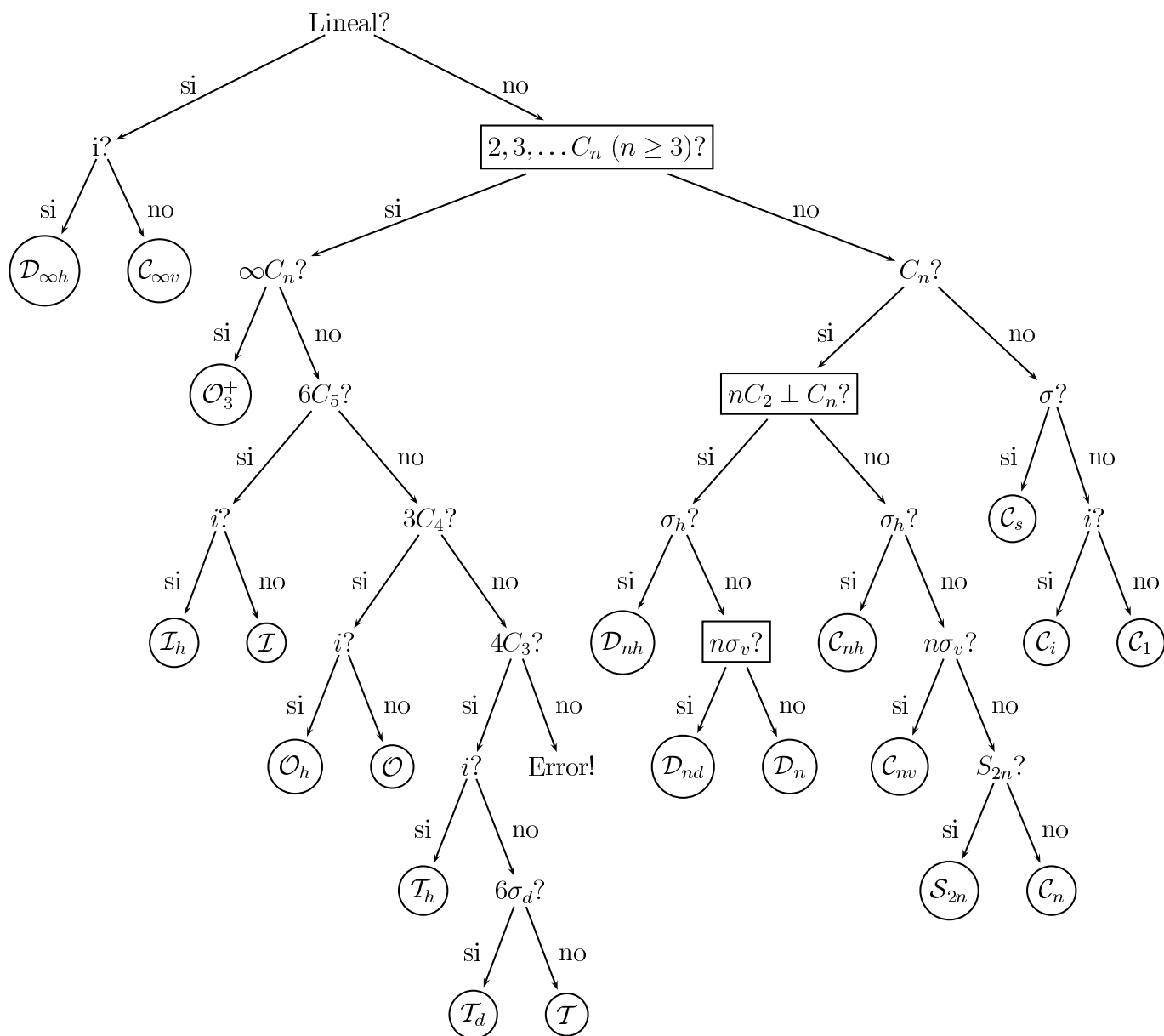


Figura 1: Cuadro de decisión para determinar el grupo puntual de una molécula. Las cuestiones recuadradas merecen especial consideración. En primer lugar, " $2, 3, \dots C_n (n \geq 3)$?" significa que hay dos o más ejes principales de orden ternario o superior. Por otra parte, " $nC_2 \perp C_n$?" cuestiona 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.