

Espectroscopía Molecular. Curso 2001-2002.

Examen final adelantado. Febrero de 2002

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.

Nombre y apellidos		Grupo
Pregunta 1 (50 puntos)		
Pregunta 2 (25 puntos)		
Pregunta 3 (25 puntos)		

Constantes fundamentales: $c = 29979245800$ cm/s, $h = 6.62606876(52) \times 10^{-27}$ erg s, $\hbar = 1.054571596(82) \times 10^{-27}$ erg s, $e = 4.80320420(19) \times 10^{-10}$ statcoul, $m_e = 9.10938188(72) \times 10^{-28}$ g, $N_A = 6.02214199(47) \times 10^{23}$ mol⁻¹, $k_B = 1.3806503(24) \times 10^{-16}$ erg/K.

Masas atómicas: 1.0078250 (¹H), 2.0141018 (²H), 15.9949146 g/mol (¹⁶O).

1. **Durante TODA esta pregunta** considera la vibración $v : 0 \rightarrow 1$ de una molécula diatómica.

(a) **(6 puntos)** ¿Qué es la banda origen? ¿Qué transiciones componen la rama R de la misma? (Detalla los estados rotovibracionales implicados).

(b) **(6 puntos)** Utiliza el modelo de 7 parámetros de la energía de los niveles rotovibracionales para obtener una expresión de la frecuencia de la banda origen (ν_{or}) y de las líneas de la rama R ($\nu_R(J)$).

(c) **(6 puntos)** Obtén una expresión para la separación entre líneas sucesivas de la rama R.

(d) **(6 puntos)** Discute los resultados anteriores: ¿dónde aparece la rama R respecto de la banda origen?, ¿qué pasa con $\nu_R(J)$ al aumentar J ?, ¿y con $\Delta\nu_R(J)$?

(e) **(6 puntos)** ¿En qué consiste el fenómeno llamado *cabeza de banda*? Calcula el valor de J al que aparecería la cabeza de banda en el caso de la molécula $^{16}\text{O}^1\text{H}$.

Nota: puedes despreciar \bar{D}_e .

Constantes espectroscópicas: $\nu_e = 3737.761$, $\nu_e x_e = 84.8813$, $B_e = 18.9108$, $\alpha_e = 0.7242$, $\bar{D}_e = 1.938 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

(f) **(6 puntos)** Utiliza el valor de B_e para calcular la distancia de equilibrio de la molécula $^{16}\text{O}^1\text{H}$ (en Å).

(g) (**6 puntos**) Calcula el valor de R_e , ν_e y B_e para la molécula $^{16}\text{O}^2\text{H}$.

(h) (**6 puntos**) Utiliza el modelo de oscilador armónico-rotor rígido (OA-RR) para estimar la población en equilibrio a 300 K de los estados rotacionales $J = 0$ y $J = 1$, así como la de los estados vibracionales $v = 0$ y $v = 1$.

(i) (**2 puntos**) Calcula la energía de punto cero de la molécula $^{16}\text{O}^1\text{H}$ utilizando el modelo OA-RR. **Expresa este valor en kJ/mol.**

2. Para la molécula de agua pesada, la distancia de enlace R_{OD} es 0.957 \AA , y el ángulo $\alpha(D - O - D) = 104.5^\circ$.

(a) (**5 puntos**) Utiliza la simetría de la molécula para determinar, en la medida de lo posible, la posición del centro de masas, qué tipo de rotor es la molécula y cuál es la dirección de los ejes propios de inercia.

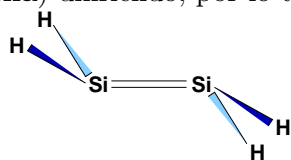
(b) (**4 puntos**) Tras orientar apropiadamente la molécula determina las coordenadas cartesianas de los átomos **en Å**.

(c) (**6 puntos**) Calcula el tensor de inercia **en una Å²** y diagonalízalo. (Si has usado la orientación apropiada es **muy fácil**.)

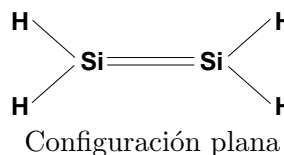
(d) (**6 puntos**) Determina los valores principales de inercia, indica cuáles son los ejes de rotación que corresponden a estos valores propios, clasifica la molécula en cuanto a su comportamiento como trompo, y calcula las constantes rotacionales **en cm⁻¹**.

- (e) (**3 puntos**) Suponiendo que la molécula fuese trompo esférica ¿cuál sería la energía de los niveles rotacionales? Si la molécula rota en torno al eje de simetría C_2 , ¿qué forma tendría la energía de rotación clásica? Estima cuál sería la frecuencia de rotación clásica respecto de este eje suponiendo que se trata de un trompo esférico en su primer estado rotacional excitado ($J = 1$).

-
3. El disileno, Si_2H_4 , es una molécula muy reactiva que no se ha podido aislar hasta la fecha, aunque sí se han podido crear derivados de la misma como el tetramesitildisileno, sintetizado en 1981 por West y colaboradores (*Science* **214** (1981) 1343). Existe una fundada sospecha de que el Si_2H_4 podría tener una configuración de equilibrio doblada-trans (**izquierda**) en vez de plana (**derecha**) difiriendo, por lo tanto, de su homólogo eteno.



Configuración doblada-trans



Configuración plana

- (a) (**5 puntos**) Una forma de distinguir entre ambas configuraciones es determinar sus constantes rotacionales. ¿Qué tipo de trompo sería cada una de las configuraciones? Demuestra que si la molécula fuese plana una de las constantes rotacionales sería suma de las otras dos (**Pista:** analiza los elementos de la matriz de inercia).

- (b) (10 puntos) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la configuración doblada-trans, 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.

C_{2h}	E	C_2^1	i	σ_h	$h = ?$
A_g	1	1	1	1	$R_z; x^2; y^2; z^2, xy$
B_g	1	-1	1	-1	$R_x; R_y; xz; yz$
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	$x; y$
χ^{xyz}					
N_{at}					
χ^{3N}					

	A_g	B_g	A_u	B_u	
Γ^{3N}					
Traslación					
Rotación					
Vibración					n° modos activos
Actividad IR					
A. Raman					

