

Espectroscopía Molecular. Curso 2001-2002.

Examen final. Junio de 2002. Grupos A y C.

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 (25 puntos)	
Pregunta 2 (25 puntos)	
Pregunta 3 (50 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), 12 (exacto, ¹²C), 34.9688527 (³⁵Cl), 36.9659026 (³⁷Cl), 106.9050930 g/mol (¹⁰⁷Ag).

1. (a) (**5 puntos**) La regla de oro de Fermi establece que

$$W_{i \rightarrow f} = W_{i \leftarrow f} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle|^2 u(\nu_{fi}).$$

Explica qué es cada símbolo, qué significa esta ecuación y cuáles son las principales hipótesis o aproximaciones empleadas para llegar a ella.

- (b) (**6 puntos**) A partir de la ecuación anterior, determina los coeficientes de Einstein explicando claramente los pasos y las hipótesis que empleas. Puedes servirte de las siguientes ecuaciones:

$$N_f/N_i = \exp \left[-\frac{E_f - E_i}{k_B T} \right] = \exp \left[-\frac{h\nu_{fi}}{k_B T} \right], \quad u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} \right\} - 1}.$$

- (c) (**6 puntos**) Los estados de un oscilador armónico unidimensional (OA-1D) satisfacen la relación de recurrencia

$$x |v\rangle = \sqrt{\frac{v}{2\alpha}} |v-1\rangle + \sqrt{\frac{v+1}{2\alpha}} |v+1\rangle$$

con $\alpha = m\omega/\hbar$. Determina qué transiciones son permitidas en este sistema, y utiliza esta regla de selección para pronosticar cómo será su espectro de absorción infrarroja.

- (d) (**8 puntos**) Un electrón vibra como un oscilador armónico 1D con una frecuencia equivalente a 3000 cm^{-1} . Determina el valor del coeficiente de Einstein para la emisión espontánea $v : 1 \rightarrow 0$. Suponiendo que sólo ocurre este proceso de emisión espontánea, determina el tiempo de vida media del estado $v = 1$.

2. (a) (**5 puntos**) El espectro de rotación de la molécula $^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$ muestra, entre otras, las siguientes líneas: 22068.42 MHz ($v = 0, J : 2 \rightarrow 3$), 21961.54 MHz ($v = 1, J : 2 \rightarrow 3$), y 29424.22 MHz ($v = 0, J : 3 \rightarrow 4$). Determina los valores de B_e , \bar{D}_e , α_e y ν_e .

- (b) (**5 puntos**) Determina la distancia de equilibrio Ag-Cl en Å.

- (c) (**5 puntos**) ¿Cuál es el efecto de la sustitución isotópica sobre R_e , B_e , ν_e , \bar{D}_e y α_e ? Puedes utilizar que

$$\bar{D}_e = \frac{4B_e^3}{\nu_e^2}; \quad \alpha_e = -\frac{2B_e^2}{\nu_e} \left[\frac{2B_e R_e^3 U_e'''}{\hbar \nu_e^2} + 3 \right].$$

(d) (**5 puntos**) Determina los valores de R_e , B_e , ν_e , \bar{D}_e y α_e en la molécula de $^{107}\text{Ag}^{37}\text{Cl}$. Utilízalos para calcular la posición aproximada de las transiciones $(v, J) : (0, 0) \rightarrow (1, 0)$ y $(0, 0) \rightarrow (0, 1)$.

(e) (**5 puntos**) Si hacemos uso de una descripción clásica, ¿cuántas veces por segundo oscila respecto a su distancia de equilibrio una molécula de $^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$ que se encuentra en el estado $v = 2$? ¿Cuántas rotaciones por segundo efectúa la molécula en los estados $J = 0$ y $J = 1$? ¿En torno a qué eje?

3. En la molécula de 1,1-dicloroeteno, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$, se encuentran las siguientes distancias y ángulos de equilibrio: 1.308 Å (C=C), 1.070 Å (C-H), 1.735 Å (C-Cl), 118.3° (H-C-H) y 114.4° (Cl-C-Cl).

(a) (**6 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) (**6 puntos**) Tras orientar apropiadamente la molécula determina las coordenadas cartesianas de los átomos **en Å**.

(c) (**6 puntos**) Calcula la matriz 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) (**5 puntos**) Determina la energía y degeneración de los niveles rotacionales con $J = 0$ y $J = 1$.

(f) (**6 puntos**) ¿Qué son las coordenadas de desplazamiento ponderadas, las coordenadas (o modos) normales de vibración, y cuál es la relación entre ambas?

(g) (15 puntos) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la molécula $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 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 cuántos y cuáles son los modos de vibración activos en espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y en espectroscopía Raman.

C_{2v}	\hat{E}	$\hat{C}_2^1(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\chi^h = ?$
A_1	1	1	1	1	$z; x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	$R_z; xy$
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y; xz$
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x; yz$
χ^{xyz}					
n_a					
χ^{3N}					

	A_1	A_2	B_1	B_2	
Γ^{3N}					
Trasl.					
Rot.					
Vibr.					Modos activos
Activas IR					
A. Raman					