

Espectroscopía Molecular.

Examen extraordinario. Febrero de 2003. 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, apellidos, DNI, Teléfono y 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), 2.0141018 (D, ²H), 11.0093055 (¹¹B), 12 (exacto, ¹²C), 15.9949146 (¹⁶O).

1. (a) (5 puntos) ¿Qué es la regla de oro de Fermi? Describe brevemente su origen.

(b) (5 puntos) ¿Qué es una resonancia de Fermi? ¿Cuál es el origen del fenómeno y a qué tipo de efectos da lugar?

(c) (5 puntos) ¿Cuál es el origen de los efectos anarmónicos? ¿Y el de las correcciones centrífugas?

(d) (**5 puntos**) Dos niveles de un sistema se encuentran separados por una diferencia de energía de 200 cm^{-1} . Suponiendo que prevalecen las condiciones de equilibrio térmico, ¿cuál es la población relativa de ambos niveles a 300 K ?

(e) (**5 puntos**) Examina las transiciones entre estados rotovibracionales de una molécula diatómica que se detallan a continuación. Entre ellas se pueden encontrar vibraciones fundamentales, armónicas, bandas calientes, ramas P, etc. Indica qué es cada una de ellas.

Nivel $ v, J\rangle$		¿Tipo de transición?
inicial	final	
$ 0, 0\rangle$	\rightarrow $ 1, 0\rangle$	
$ 0, 0\rangle$	\rightarrow $ 1, 1\rangle$	
$ 0, 0\rangle$	\rightarrow $ 2, 1\rangle$	
$ 0, 3\rangle$	\rightarrow $ 1, 2\rangle$	
$ 1, 2\rangle$	\rightarrow $ 2, 1\rangle$	

2. La molécula de OH presenta, en su estado fundamental ($X - ^2\Pi$) las siguientes constantes espectroscópicas: $\nu_e = 3737.761$, $\nu_e x_e = 84.8813$, $B_e = 18.9108$, $\alpha_e = 0.7242$ y $\bar{D}_e = 1.938 \times 10^{-3}$, donde todos los valores vienen dados en cm^{-1} .

(a) (**5 puntos**) Determina la distancia de equilibrio O-H en Å.

- (b) (5 puntos) Determina la frecuencia e intensidad relativa (a 400 K) de las tres primeras líneas de la rama R de la vibración fundamental. Toma como unidad la intensidad de la primera línea.

Transición	ν (cm^{-1})	Intensidad
		1

- (c) (5 puntos) Determina cuál debe ser la línea más intensa de la rama anterior (rama R de la vibración fundamental) a 400 K.

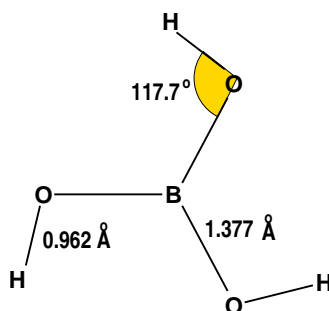
- (d) (5 puntos) ¿Presentará esta rama el fenómeno conocido como *cabeza de banda*? Arguméntalo y determina el valor de J de la cabeza en caso de que tu respuesta sea afirmativa.

- (e) (5 puntos) ¿Cuál es el efecto de la sustitución isotópica sobre R_e , B_e , ν_e , \bar{D}_e y α_e ? Calcula los valores de estas constantes espectroscópicas para la molécula de OD. Puedes utilizar que

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

R_e (Å)	B_e (cm ⁻¹)	ν_e (cm ⁻¹)	\bar{D}_e (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)
OH	18.9108	3737.761	1.938×10^{-3}	0.7242
OD				

3. Un cálculo teórico ha proporcionado la geometría que aparece en la figura siguiente para la molécula de B(OH)₃.



- (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 diagonalízala. (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 $J = 0$, $J = 1$ y $J = 2$.

(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 $B(OH)_3$ 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_{3h}	\hat{E}	\hat{C}_3^1	\hat{C}_3^2	σ_h	\hat{S}_3^1	\hat{S}_3^5	$\epsilon = e^{2\pi i/3}, \zeta h = ?$
A'	1	1	1	1	1	1	$R_z, x^2 + y^2, z^2$
E'	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$(x, y), (x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z
E''	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon & -\epsilon^* \\ -1 & -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & -\epsilon^* \\ -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
E'	2	-1	-1	2	-1	-1	$(x, y), (x^2 - y^2, xy)$
E''	2	-1	-1	-2	1	1	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
χ^{xyz}							
n_a							
χ^{3N}							

	A'	E'	A''	E''	
Γ^{3N}					
Trasl.					
Rot.					
Vibr.					Modos activos
Activas IR					
A. Raman					