

Estructura de la materia 3
Serie 6 - Espectroscopía vibracional
Cátedra: Martín Ruiz de Azúa
2^{do} Cuatrimestre de 2005

1. Las frecuencias vibracionales de los haluros de hidrógeno HX son : $\nu(\text{HF})=4141.3 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{H}^{35}\text{Cl})=2988.9 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{H}^{81}\text{Br})=2649.7 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{HI})=2309.5 \text{ cm}^{-1}$ (todas para el estado electrónico fundamental).

- i) Compare estas frecuencias con las correspondientes a las transiciones rotacionales. Se verifica $\nu_{\text{vib}} \gg \nu_{\text{rot}}$?
- ii) Determine la población de niveles vibracionales para un gas ideal de HF a T ambiente.
- iii) Teniendo en cuenta que el potencial efectivo para los núcleos es $V(r) = E_{el}(r) + \frac{Z_A Z_B}{r}$, y el potencial armónico es la aproximación de segundo orden alrededor del equilibrio, hallar $V''(r_e)$. ($r_e(\text{HF})=0.917 \text{ \AA}$).

(Datos útiles: $1 \text{ cm}^{-1} = 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$; $1 \text{ ua} = 0.529 \text{ \AA}$; $h\nu$ (para $\nu=1 \text{ cm}^{-1}$) = $4.56 \cdot 10^{-6} \text{ Hartree}$)

2. ¿Qué relación debe existir entre la frecuencia de vibración (para el estado electrónico fundamental) del HF y el DF? Usar los datos del problema anterior para determinar $\nu(\text{DF})$.

3. La molécula de CO_2 es lineal. Determine sus 4 modos normales de oscilación (dos lineales y dos angulares). ¿Qué transiciones son activas al orden dipolar eléctrico? (¿para cuáles modos se tiene $\frac{\partial \bar{p}}{\partial \zeta} \neq 0$?). Los modos pueden determinarse en base a argumentos de simetría, por ejemplo para el grupo D_{2h} . Recuerde que las verdaderas vibraciones deben ser tales que dejan fijo el centro de masa.

TABLA DE CARACTERES DEL GRUPO D_{2h}

	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	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
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

4. Usando los datos del problema 8 de la serie 4, para la curva de energía potencial del movimiento de los núcleos correspondiente a H_2 en el estado electrónico fundamental, aproxime la función $V(r)$ por una parábola alrededor del mínimo y determine:

- i) La frecuencia de vibraciones.
- ii) Si la aproximación armónica es válida para el estado vibracional fundamental (es decir, evaluar el Δr_0 de dicho estado y comprobar si en $r_e \pm \Delta r_0$ la aproximación armónica es todavía válida);
- iii) La contribución a la energía del sistema molecular de la llamada "vibración de punto cero". Es importante esta contribución a la energía?

5. La constante rotacional para el HCl es 10.4400 cm^{-1} en el nivel vibracional fundamental y 10.1366 cm^{-1} en el primer nivel vibracional excitado. Grafique las energías de las ramas P, Q, R como una representación de la estructura rotacional de las transiciones entre estos dos niveles.

6. a) Calcule la frecuencia de la primera línea de la rama P y la primera línea de la rama R para el HCl considerando que la distancia de equilibrio es 1.27 \AA y que la frecuencia vibracional de excitación del estado fundamental al primer excitado es $\nu = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$.

- i) Justifique el hecho de que se utilice la misma constante rotacional para distintos niveles vibracionales.
- ii) Ante la sustitución de ^{35}Cl por ^{37}Cl analice cómo se modifican:
 - La energía y el estado electrónico fundamental para cada distancia internuclear.
 - La curva de energía potencial para el movimiento de los núcleos $V(R)$.
 - La frecuencia y los estados vibracionales
 - El espectro rotacional.

Justifique en cada caso.