

Serie 6

Espectroscopía Molecular

A. Transiciones rotacionales

1. La constante rotacional $B_\nu = \langle \bar{\Psi}_\nu | \frac{1}{2\mu R^2} | \bar{\Psi}_\nu \rangle$ provee un método para estimar la distancia entre átomos en una molécula. Obtener mediante este camino el valor correspondiente a las distancias de enlace para los sistemas siguientes, en el estado fundamental:

i. H_2 $B_{\nu=0} = 60.853 \text{ cm}^{-1}$

ii. N_2 $B_{\nu=0} = 1.998 \text{ cm}^{-1}$

2. i) Calcular la frecuencia de la transición $J = 4 \leftarrow 3$ en el espectro de rotación pura del $^{14}N^{16}O$; la longitud de equilibrio del enlace es 115 pm; ii) *idem* para la transición $J = 3 \leftarrow 2$ en el sistema $^{12}C^{16}O$; la longitud de equilibrio del enlace es 112.81 pm

3. Si el número de ondas de la transición rotacional $J = 3 \leftarrow 2$ del sistema $^1H^{81}Br$ considerado como un rotor rígido es 63.56 cm^{-1} . Cuanto valen: a) el momento de inercia de la molécula; b) la longitud del enlace?

4. La constante rotacional del $^{127}I^{35}Cl$ es 0.1142 cm^{-1} . Calcular la longitud del enlace.

5. Calcular las longitudes de los enlaces en la molécula HCN a partir de las constantes rotacionales $B_\nu(^1H^{12}C^{14}N) = 44.316 \text{ GHz}$ y $B_\nu(^1H^{12}C^{14}N) = 36.208 \text{ GHz}$. Cuál pertenece a cada enlace?

6. Cuál de las siguientes moléculas puede tener un espectro de absorción de rotación pura en la región de microondas: H_2 , HCl , CH_4 , CH_3Cl , H_2O , NH_3 , N_2O .

B. Transiciones vibracionales

1. Calcular los modos normales y las frecuencias características asociadas a los sistemas moleculares esquematizados en las figuras siguientes:

i.

ii.

Interpretar el resultado físicamente para describir el movimiento en relación a sus frecuencias.

2. Sea la función de Morse que se utiliza para reproducir el potencial de enlace biatómico:

$$U(\rho) = D_e [1 - \exp(-\kappa\rho)]^2; \quad \rho = R - R_{eq}$$

Para el sistema *ClH* los valores que ajustan la curva de disociación son $D_e = 36300 \text{ cm}^{-1}$ y $\kappa = 1.90 \text{ \AA}^{-1}$:

i. Calcular el mínimo de la curva del potencial y determinar el significado físico.

ii. Mediante el uso de la aproximación armónica, determinar el valor de los números cuánticos de los estados vibracionales que sean compatibles con estados ligados en el sistema. Cuál es el valor límite para esos números? Vale estrictamente para ellos la aproximación armónica o se debe usar la corrección de anarmonicidad para determinarlos?

3. Anarmonicidad: Obtener mediante el uso de teoría de perturbaciones para el estado fundamental, las correcciones al modelo de oscilaciones armónicas desacopladas. Considere el caso más simple de una dimensión (molécula lineal) para comparar con lo propuesto por el potencial de Morse. Interprete físicamente.

4. Cuales de las vibraciones de una molécula AB_2 son activas en el infrarrojo si: a) es lineal; b) angular?

C. Transiciones electrónicas

1. Suponer que las funciones de estado vibracionales pueden aproximarse mediante funciones rectangulares de ancho W' y W'' centradas en las longitudes de enlace R' y R''

de equilibrio. Encontrar los factores de Franck-Condon ($S_{\nu\nu'}^{e'e''2}$) en función de $R' - R''$ cuando ambos centros coinciden. Discutir.

2. Calcular el "overlap" de Franck para $\nu' = 0$ y $\nu'' = 0$ con R'_{eq} y R''_{eq} arbitrarios. Existen valores máximos y mínimos para este parámetro? Qué representan físicamente? Ayuda: utilizar las propiedades de las funciones Gaussianas (ver Probl. 13) de la Serie 3.

3. Calcular el factor de Franck-Condon $S_{\nu'\nu''}^{e'e''2}$, para la molécula Br_2 para un estado con longitud de enlace $R_{e''} = 228 \text{ pm}$ y un estado superior con $R_{e'} = 266 \text{ pm}$, conociendo que el número de ondas vibracional vale 250 cm^{-1} .