

# PROBLEMES D'ESPECTROSCÒPIA

## 1 Interacció Radiació-Matèria: espectroscòpia

1. Una partícula “lliure” està en un estat descrit per la funció:

$$\psi = \cos \phi e^{i k x} + \sin \phi e^{-i k x}. \quad (1)$$

- Quina és la probabilitat que la partícula siga trobada amb un moment  $+k\hbar$ ?
- Idem amb moment  $-k\hbar$ ?
- Quina forma hauria de tindre la funció d'ona si la probabilitat de trobar la partícula amb moment  $+k\hbar$  fòra del 90%?

Nota: tingueu en compte el principi de superposició de Química Quàntica.

2. Transformacions entre unitats d'energia.

- Realitzeu les següents transformacions d'unitats:  
1 eV en erg/molècula, kcal/mol i  $\text{cm}^{-1}$   
1 kcal/mol en  $\text{cm}^{-1}$   
1  $\text{cm}^{-1}$  en J/mol
- Construïu taules de conversió (de doble entrada) d'energies en diverses unitats (erg/molècula, kJ/mol, eV,  $\text{cm}^{-1}$ , MHz, hartree, etc.) en cadascuna de les altres unitats.
- Completeu aquesta taula.

	MW	IR	V	UV
$\lambda/\text{cm}$	30 – 0.1	0.003 – 0.00025	$7 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}$
$\lambda/$ $\nu/\text{MHz}$	1000 – 300000		7000 – 3000	3000 – 1000
$\nu/\text{cm}^{-1}$		333 – 4000		

3. Un sistema es troba a l'estat fonamental  $\Phi_0$  d'energia  $E_0$  en un temps  $t = -\infty$ . Aleshores és pertorbat per un potencial  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{-(t/\tau)^2}$ . Trobeu la probabilitat que el sistema estiga en l'estat  $\Phi_n$  d'energia  $E_n$  a  $t = +\infty$ .

Nota:  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx+c} dx = e^{\frac{b^2}{4a}+c} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy = (\pi/a)^{1/2} e^{\frac{b^2}{4a}+c}$ .

4. Considerem l'estat mescla  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s} e^{it/2} + \Psi_{2p_z} e^{it/8}]$  de l'hidrogen. Comproveu que aquest estat dipolar oscil·la amb una freqüència  $\omega = E_2 - E_1$  a.u. És a dir, el dipol oscil·la a la mateixa freqüència que la radiació requerida per a realitzar la transició  $1s \rightarrow 2p_z$ . Aquesta condició de *ressonància* és un concepte fonamental en espectroscòpia. (Ajuda: Recordeu que en unitats atòmiques (a.u.)  $E(n) = -1/2n^2$ ).
5. Considereu un sistema model de tres nivells,  $E_1 < E_2 < E_3$ , amb poblacions  $N_1, N_2, N_3$ . S'introdueix una radiació de freqüència  $\nu_{13} = \frac{E_3 - E_1}{h}$  i s'assoleix l'estat estacionari ( $\dot{N}_1 = \dot{N}_2 = \dot{N}_3 = 0$ ). Trobeu les relacions  $N_3/N_2$  i  $N_2/N_1$  en termes dels coeficients  $A_{ij}$  i  $B_{ij}$  d'Einstein.

6. Quan una molècula o àtom que emiteix radiació es mou amb una velocitat  $v$  allunyant-se del detector, aleshores la longitud d'ona  $\lambda$  mesurada pel detector per a la transició està relacionada amb la longitud d'ona real  $\lambda_0$  de la transició per  $\lambda = \lambda_0 (1 + \frac{v}{c})$ . Si la molècula s'acosta al detector  $\lambda = \lambda_0 (1 - \frac{v}{c})$ . Aquestes equacions de l'efecte Doppler només són vàlides per a  $\frac{v}{c} \ll 1$ . Suposeu que un conjunt de molècules emissores en fase gas estan en equilibri tèrmic a una temperatura  $T$ . Obtindre la forma esperada per a la “línia” de la radiació detectada, es a dir, la forma d' $I(\lambda - \lambda_0)$  davant  $(\lambda - \lambda_0)$ . Obtindre una expressió per a l'amplada de la línia a mitja altura. El sol emiteix una línia espectral a 677.4 nm que s'ha identificat procedent d'una transició de  $^{57}\text{Fe}$  altament ionitzat. La seva amplada a mitja alçada és 5.3 pm. Calculeu la temperatura sobre la superfície del sol. Nota: Si  $x \rightarrow 0$ , aleshores,  $\frac{1}{1+x} \approx 1 - x$ . Per això si  $\frac{v}{c} \ll 1$  l'equació  $\lambda = \lambda_0 (1 + \frac{v}{c})$  és equivalent a  $\nu = \nu_0 (1 - \frac{v}{c})$ .

7. En l'estudi d'un complex  $\text{Ni}^{II}$  (CPA) es va realitzar un espectre d'absorció UV-V a una concentració  $4.7 \cdot 10^{-4} M$  en una cel·la d'1 cm de longitud. L'absorció associada a la transició de major intensitat comença aproximadament a  $17500 \text{ cm}^{-1}$ , troba un màxim a  $24250 \text{ cm}^{-1}$  i acaba a  $31000 \text{ cm}^{-1}$ , amb un valor màxim d'absorbància de 0.0565. Mitjançant tots els mètodes possibles al seu abast, calcule l'àrea de la banda i, a partir del valor obtingut, la força de l'oscil·lador, el moment de transició  $\mu_{fi}$ , els coeficients d'Einstein  $A_{mn}$  i  $B_{mn}$ , així com el temps de vida mitja de l'estat excitat,  $\tau$ .

8. Imaginem un estat excitat que en un temps  $t = 0$  presenta una població  $N_0$  i que decau per emissió espontània (cinètica de primer ordre). D'acord amb el principi de Heisenberg  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ , on els increments tenen sentit de desviació quadràtica:  $\Delta t = \sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}$ . De vegades hom pot llegir  $\Delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2}$ , on  $\tau$  és el temps de vida mitjana de l'estat excitat. Comproveu que  $\Delta t = \tau$ .

9. Construïu una primera fulla de càlcul: imagineu tres bandes lorentzianes definides per la funció:

$$y = \frac{a}{b^2 + (\nu - \nu_0)^2} = \frac{y_{max}}{1 + \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\bar{\nu}_{1/2}^2}} \approx \frac{y_{max}}{1 + 4 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\bar{\nu}^2}} \quad (2)$$

on hem identificat  $b = \Delta\bar{\nu}_{1/2}$ , que és l'amplada mitjana, aproximadament la meitat de l'amplada total  $\Delta\bar{\nu}$ .

En la pràctica proposada definim tres bandes a partir dels seus paràmetres  $y_{max}$ ,  $\nu_0$  i  $\Delta\nu$ . En concret allí triem:

	Banda 1	Banda 2	Banda 3
$y_{max}$	1.12	0.15	0.87
$\Delta\nu$	32	60.3	41.2
$\nu_0$	392	458	519

Representant les bandes lorentzianes dissenyades obtenim un espectre com el que es veu al primer gràfic de l'exercici. L'espectre "real" que veuríem amb dades experimentals seria *la suma de les tres senyals*, és a dir, la línia marcada amb negreta en el dibuix. Es recomana que construïu vosaltres mateixa l'esmentada fulla de càlcul.

10. A la segona fulla de càlcul partim de l'espectre obtès amb bandes lorentzianes, imaginem que és un espectre real i tractem de deconvular-lo en bandes gaussianes perquè, imagineu, és un espectre en fase gas a temperatura ambient. La funció matemàtica d'una banda gaussiana és,

$$y = y_{max} e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}}, \quad (3)$$

on  $\sigma^2 = \frac{\Delta\bar{\nu}_{1/2}^2}{\ln 2} \approx \frac{\Delta\bar{\nu}^2}{4 \ln 2}$ . A continuació cerquem els valors dels paràmetres  $y_{max}$ ,  $\nu_0$  i  $\sigma^2$  que millor s'ajusten a l'espectre "experimental" (els que donen bandes més pròximes a les construïdes en la darrera fulla de càlcul). L'obtenció dels millors paràmetres és possible utilitzant l'opció *Solver* de l'Excel, que permet fer un càlcul iteratiu on, donats uns valors inicials de  $y_{max}$ ,  $\nu_0$  i  $\sigma^2$ , es van variant en el sentit que minimitza la suma del quadrat de les distàncies entre els punts de les bandes gaussianes calculades i els corresponents punts "experimentals". A la segona fulla de càlcul podeu trobar la resolució. S'ha minimitzat *la suma dels quadrats* de les distàncies entre cada punt de les bandes calculades i el corresponent experimental ( $\Delta^2$ ), ja que d'aquesta manera evitem que es compensen distàncies entre punts calculats i experimentals excessives amb distàncies en defecte. És a dir, hem fet un ajust no lineal de mínims quadrats.

Al final del programa es representa l'aspecte de l'espectre experimental (calculat amb bandes lorentzianes) superposat amb l'espectre que donarien les bandes gaussianes que millor s'aproximen. Recomanem que el lector realitze per ell mateix aquesta fulla de càlcul.

11. Comproveu que l'aplicació dels operadors  $b^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x \mp \frac{d}{dx} \right)$  sobre els estats propis de l'oscil·lador harmònic  $\Phi_v = N_v H_v(x) e^{-x^2/2}$  donen lloc a:  $b^+ \Phi_v = \sqrt{v+1} \Phi_{v+1}$ ,  $b^- \Phi_v = \sqrt{v} \Phi_{v-1}$ . Feu la comprovació per al 4 primers estats. Els corresponents polinomis  $H_v(x)$  són, respectivament 1,  $2x$ ,  $4x^2 - 2$ ,  $8x^3 - 12x$  i  $16x^4 - 48x^2 + 12$ . El factor de normalització és  $N_v = \left( \frac{1}{2^v v!} \pi^{-1/2} \right)^{1/2}$ .

## 2 Espectroscòpia de Rotació Pura

- Intenteu reproduir, amb ajuda del programa MATHEMATICA, la figura (2.4) del llibre d'Espectroscòpia (pag. 78), que correspon a l'espectre rotacional d'una molècula diatòmica que té una constant rotacional de  $B = 8 \cdot 10^{-23} J$ . La temperatura és de  $298 K$ . NOTA: Podeu trobar resolt aquest exercici a la pràctica "Rotacional".
- En un recipient hi ha un compost de brom que pot ser HBr o BrF. En ares a establir la natura del compost, s'observa l'espectre de microones de la substància en qüestió, observant que la separació entre les línies espectrals és  $16.94 \text{ cm}^{-1}$ . De quin compost es tracta?  
Dades:  $^1\text{H} = 1.0078 \text{ u.m.a.}$ ;  $^{19}\text{F} = 18.99 \text{ u.m.a.}$ ;  $^{80}\text{Br} = 79.92 \text{ u.m.a.}$ ;  
 $r_{\text{HBr}} = 1.41$ ;  $r_{\text{BrF}} = 1.75$ .
- A. Honing i col·laboradors estudiaren els espectres de microones dels halurs de metalls alcalins i obtingueren els valors que s'expressen en la taula per a les transicions rotacionals corresponents a  $J = 8$  fins a  $J = 9$  del bromur de rubidi gasós.

Molècula	Freqüència (MHz)
$^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$	25596.03
$^{87}\text{Rb}^{79}\text{Br}$	25312.99
$^{85}\text{Rb}^{81}\text{Br}$	25268.84

Suposeu que la molècula de RbBr es comporta com un rotor rígid i calculeu les distàncies internuclears en les diverses molècules isotòpiques del RbBr.

Dades:  $^{79}\text{Br} = 78.94365 \text{ u.m.a.}$ ;  $^{81}\text{Br} = 80.94232 \text{ u.m.a.}$ ;  $^{85}\text{Rb} = 84.9392 \text{ u.m.a.}$ ;  
 $^{87}\text{Rb} = 86.93709 \text{ u.m.a.}$

- Es trobaren línies d'absorció rotacional per al HCl gas als següents números d'ona (R.L. Hauser i R. Oetjen, J.Chem. Phys. 1953, 21, 1340): 83.32, 104.13, 124.73, 145.37, 165.89, 186.23, 206.20, 226.86  $\text{cm}^{-1}$ . Calculeu la distància internuclear del HCl, suposant en primer lloc que la molècula es comporta com un rotor rígid, i després com un rotor no rígid. Calculeu a partir dels resultats l'espectre teòric en tots dos casos, comparant-lo amb l'experimental. Calculeu la constant de Hooke per al rotor no rígid.  
Dades:  $^{35}\text{Cl} = 34.96885$ ;  $^1\text{H} = 1.007825$ .
- Esbrineu la forma de l'espectre rotacional de les molècules  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $^1\text{H}^{127}\text{I}$  i  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $325 K$  utilitzant el model de rotor rígid suposant que la intensitat de la transició és proporcional només a la població del nivell de partida.  
Dades:  $B(^1\text{H}^{35}\text{Cl}) = 10.59 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B(^1\text{H}^{127}\text{I}) = 6.55 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $B(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = 1.931 \text{ cm}^{-1}$ .
- Determineu els moments d'inèrcia del OCS, molècula lineal amb distàncies d'enllaç:  $r_{\text{CO}} = 1.165$ ,  $r_{\text{CS}} = 1.554$ .  
Nota: cal agarrar el màxim nombre de decimals que pugau.
- Les següents dades corresponen a l'espectre de microones del OCS per a diferents substitucions isotòpiques. A partir d'aquestes bandes, calculeu les distàncies d'enllaç  $C = O$  i  $C = S$ .

$J \rightarrow J + 1$	$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$	$4 \rightarrow 5$	GHz
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	24.32592	36.48882	48.65164	60.81408	
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	23.73233		47.46240		

<sup>1</sup>En realitat aquest isòtop no existeix, això és una mescla de  $^{79}\text{Br}$  i  $^{81}\text{Br}$ .

### 3 Espectroscòpia vibracional

1. Dibuixeu amb ajuda del programa MATHEMATICA, l'espectre rotacional-vibracional per a una molècula diatòmica, tot partint de les següents dades:  $w_e = 2169.81358 \text{ cm}^{-1}$ ,  $w_e x_e = 13.28831 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e = 1.93128 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.01750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

Cal tindre present la dependència del paràmetre rotacional  $B[v]$  amb el nivell vibracional en que ens trobem:

$$B[v] = B_e - \alpha(v + 1/2). \quad (4)$$

NOTA: Aquest exercici el podeu trobar resolt amb tot detall en la pràctica "branques PR".

2. Comproveu les equacions (3.27) i (3.28) del llibre d'Espectroscòpia (pag. 110).
3. Utilitzant la taula (1), prepareu gràfiques de les dades del primer sobretó anàlogues a la Figura (3.7) (Espectroscòpia pag. 113) per a la molècula  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Això és, representeu les equacions:

$$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J) = 2\bar{B}_2(2J + 1), \quad (5)$$

$$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J + 2) = 2\bar{B}_0(2J + 3), \quad (6)$$

utilitzant els deu primer punts per a cadascun dels gràfics.

J	$v = 0 \rightarrow v = 1$		$v = 0 \rightarrow v = 2$	
	R(J)	P(J)	R(J)	P(J)
0	2147.0831	-	4263.8396	-
1	2150.8579	2139.4281	4267.5445	4256.2196
2	2154.5975	2135.5482	4271.1790	4252.3047
3	2158.3016	2131.6336	4274.7430	4248.3201
4	2161.9700	2127.6844	4278.2365	4244.2659
5	2165.6028	2123.7008	4281.6592	4240.1423
6	2169.1966	2119.6829	4285.0111	4235.9494
7	2172.2850	2115.6309	4288.2918	4231.6874
8	2176.2850	2111.5449	4291.5014	4227.3564
9	2179.7733	2107.4251	4294.6397	4222.9565
10	2183.2251	2103.2715	4297.7065	4218.4880
11	2186.6403	2099.0845	4300.7018	4213.9509
12	2190.0187	2094.8640	4303.6250	4209.3454
13	2193.3601	2090.6103	4306.4764	4204.6716
14	2196.6645	2086.3234	4309.2558	4199.9298
15	2199.9317	2082.0037	4311.9630	4195.1200
16	2203.1616	2077.6511	4314.5978	4190.2424
17	2206.3540	2073.2658	4317.1601	4185.2971
18	2209.5087	2068.8480	4319.6498	4180.2843
19	2212.6256	2064.3979	4322.0666	4175.2041
20	2215.7045	2059.9155	4324.4106	4170.0568

Table 1: Nombres d'ona en el buit per a l'estructura rotacional de les bandes  $v = 0 \rightarrow v = 1$  i  $v = 0 \rightarrow v = 2$  del  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ .

Un ajust per mínims quadrats d'aquestes dades dóna les següents pendents i ordenades en l'origen:

Transició	Equació	Pendent ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ordenada en l'origen ( $\text{cm}^{-1}$ )
$0 \rightarrow 1$	(5)	3.8070	0.0180
$0 \rightarrow 1$	(6)	3.8420	0.0184
$0 \rightarrow 2$	(5)	3.7720	0.0180
$0 \rightarrow 2$	(6)	3.8420	0.0181

A partir d'aquestes dades, determineu  $\bar{B}_2$  i  $\bar{B}_0$  (utilitza quatre xifres significatives al llarg dels càlculs si disposes de calculadora). A partir de  $\bar{B}_2$  i  $\bar{B}_0$  determineu  $r_2$  i  $r_0$ .

- Calculeu la distribució d'intensitats de les línies d'absorció d'un espectre de rotació-vibració a  $T = 100, 300$  i  $1000$  K per a  $\bar{B} = 10 \text{ cm}^{-1}$ .
- Calculeu els modes normals d'una molècula diatòmica monodimensional formada per dos àtoms de massa unitat ( $m = 1$ ) units per un potencial harmònic amb constant de força unitat ( $k = 1$ ) i distància d'equilibri zero ( $r_e = 0$ ). Solució en secció (3.3.4) del llibre.
- Justifica qualitativament que el potencial d'una molècula triatòmica lineal A-B-A és  $V = k_1(x_1 - 2x_2 + x_3)^2 + k_1(y_1 - 2y_2 + y_3)^2 + k_2[(z_2 - z_1 - r_e)^2 + (z_3 - z_2 - r_e)^2]$ . Troba els modes normals de vibració.
- Les primeres transicions registrades a l'espectre vibracional del  $\text{BF}_3$  són:

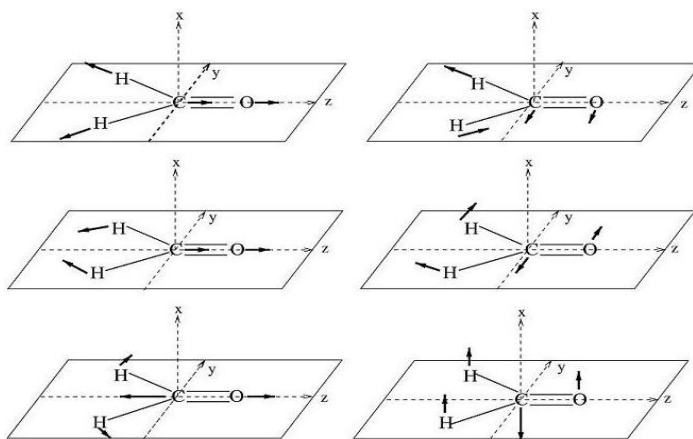
$\text{cm}^{-1}$	IR	Raman
482.0	Fort	Mitjà
719.5	Fort	-
888.0	-	Fort

Determineu a partir d'aquestes dades si la molècula és plana o lineal.

- A l'IR llunyà i a temperatura ambient, les absorcions vibracionals de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  apareixen com s'indica en la taula inferior. Suposant aplicable el model de l'oscil·lador anharmònic, on  $\bar{E}_v = \bar{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \bar{\nu}_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$ , es demana:
  - Calculeu  $\bar{\nu}_e$  i la constant d'anharmònicitat  $\bar{\nu}_e x_e$ , així com la constant de força  $k_e$ . Compareu amb els valors que s'obtidrien suposant vàlid el model de l'oscil·lador harmònic.
  - Estimeu l'energia de dissociació espectroscòpica,  $D_e$  (profunditat total del pou de potencial) i l'energia de dissociació química,  $D_0$ . Calculeu l'energia del punt zero,  $E_0$ , per a tots dos models en Kcal/mol.

$v''-v'$	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2885.98	5667.98	8346.78	10922.81	13396.19

- Fent ús de la teoria de grups, assigneu els sis modes normals del formaldehid a les distintes espècies de simetria i digueu quins d'ells seran actius en IR i en Raman. En cadascun dels casos, determineu la direcció del moment de transició per a les vibracions actives en IR i els components de la polaritzabilitat que seran actives en Raman.



- Les següents dades corresponen a pics (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'espectre IR d'absorció del  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  en fase gasosa: FONAMENTAL

3059.32	2981.00	2863.02	2750.13
3045.06	2963.29	2841.58	2725.92
3030.09	2944.90	2819.56	2701.18
3014.41	2925.90	2796.97	2675.94
2998.04	2906.24	2773.82	2650.22

#### PRIMER SOBRETÓ

5739.29	5706.21	5647.03	5602.05
5723.29	5687.81	5624.81	5577.25

#### SEGON SOBRETÓ

8412.25	8383.29	8326.10	8278.99
8398.70	8366.02	8303.39	

A partir de les darreres dades, obtingau tota la informació estructural i espectroscòpica que siga possible (constants rotacionals, vibracionals, geometria, etc.).

## 4 Espectroscòpia Raman

- En un espectrofotòmetre Raman, que utilitza un làser d'Ar de longitud d'ona  $4880\text{\AA}$  com llum d'excitació, s'ha obtingut l'espectre del  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  que es recull en la taula. Calculeu la distància internuclear C-O a partir d'aquestes dades.

20503.52	20500.40	20497.28	20494.16	20491.81
20489.47	20486.35	20483.23	20480.11	( $\text{cm}^{-1}$ )

- Tracteu d'assignar les freqüències fonamentals i els moviments moleculars amb què es corresponen les dades de l'espectre *IR* i *Raman* vibracional de l'acetilè.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espectre	Estructura	Intensitat	Observacions
3287	IR	Paral·lela	Molt forta	————
1327	IR	Paral·lela	Mitjana	————
729	IR	Perpendicular	Molt forta	————
3374	Raman	Paral·lela	Forta	Polaritzada
1974	Raman	Paral·lela	Molt forta	Polaritzada
612	Raman	Perpendicular	Molt feble	Despolaritzada

NOTA 1: Les bandes on es pot resoldre l'estructura rotacional mostren alternança d'intensitats per a  $J$  parell i imparell.

NOTA 2: Els modes normals  $\Sigma_g^+$  són els únics que donen lloc a bandes polaritzades.

- Les següents dades corresponen als espectres *IR* i *Raman* vibracional de la molècula de  $\text{CCl}_4$ . Tracteu d'assignar les freqüències fonamentals i els moviments moleculars amb què es corresponen. (Algunes bandes *IR* s'han obviat per tal de simplificar l'exercici).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espectre	Intensitat	Observacions
305	IR	Molt forta	————
768	IR	Forta	————
797	IR	Forta	————
1546	IR	Forta	————
145	Raman	Molt feble	————
218	Raman	Forta	Fortament despolaritzada
314	Raman	Forta	Fortament despolaritzada
434	Raman	Molt feble	————
$\sim 460$	Raman	Molt forta	Molt fortament polaritzada
762	Raman	Mitjana	Mitjanament despolaritzada
791	Raman	Mitjana	Mitjanament despolaritzada
1539	Raman	Molt feble	Molt dèbilment polaritzada

Cal tenir en compte les següents consideracions:

- Únicament els modes normals totalment simètrics donen lloc a bandes polaritzades.
- El radical  $\text{CCl}$  vibra a  $844\text{ cm}^{-1}$ .
- El doblet a  $762\text{-}791\text{ cm}^{-1}$  està format per dues bandes d'intensitat similar i ha sigut atribuït a una ressonància de Fermi entre la freqüència  $\nu_3$  i una banda de combinació.

## 5 Espectroscòpia UV

1. Els números d'ona ( $\text{cm}^{-1}$ ) de les transicions des de l'estat fonamental a nivells vibracionals de l'estat electrònic excitat de l' $\text{O}_2$  són els següents: 20062.6, 20725.4, 24369, 51988.6, 52579.0, 53143.4, 53679.6, 54177.0, 54641.8, 55078.2, 55460.0, 55803.1, 56107.3, 56360.3, 56570.6.  
Quina és l'energia de dissociació de l'estat electrònic excitat?
2. Construïu les taules teòriques de Deslandres per als paràmetres  $\omega = 30000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega' = 2200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega'' = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega' x' = 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega'' x'' = 30 \text{ cm}^{-1}$ .
3. L'espectre vibracional de  $\text{C}_2$  en l'estat fonamental mostra absorció a  $1641.4 \text{ cm}^{-1}$ , amb una constant d'anharmonicitat de  $7.11 \cdot 10^{-3}$ . En un estat excitat, l'absorció té lloc a  $1788.2 \text{ cm}^{-1}$  amb una constant d'anharmonicitat de  $9.19 \cdot 10^{-3}$ . Trobeu el nombre del nivell vibracional previ a la dissociació i l'energia de dissociació en ambdós estats. L'espectre obtés mostra que la línia  $\nu_{00}$  s'observa a  $19378 \text{ cm}^{-1}$  amb un límit de convergència en  $39231 \text{ cm}^{-1}$ . Si  $\text{C}_2$  es dissocia en un àtom en l'estat fonamental i un en l'estat excitat, amb una energia d'excitació reticular de  $10308 \text{ cm}^{-1}$ , calculeu les energies exactes de dissociació en ambdós estats i compareu-les amb les calculades abans. Expliqueu la discrepància.
4. A partir de les següents freqüències de transició entre els nivells vibracionals de l'estat electrònic fonamental i l'excitat, calculeu els paràmetres vibracionals per a ambdós estats. Estimeu l'energia de dissociació,  $D_0$  de l'estat electrònic superior.

Freqüències de les transicions,  $\text{cm}^{-1}$ .

$v'$	$v''$						
	0	1	2	3	4	5	6
0	64748.5	62605.2	60488.6	58398.5	56335.0	54298.0	52287.7
1	66227.9	64084.6	61968.0	59877.9	57814.4	55777.4	53767.1
2	67668.5	65525.2	63408.6	61318.5	59255.0	57218.0	55207.7
3	69070.3	66927.0	64810.4	62720.3	60656.8	58619.8	56609.5
4	70433.3	68290.0	66173.4	64083.3	62019.8	59982.8	57972.5
5	71757.5	69614.2	67497.6	65407.5	63344.0	61307.0	59296.7
6	73042.9	70899.6	68783.0	66692.9	64629.4	62592.4	60582.1



## 6 Espectroscòpia de Ressonància Magètica Nuclear

1. Construïu un espectre amb senyals d'igual intensitat a  $10^3$ ,  $2 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^3$ ,  $7 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$ ,  $9 \cdot 10^3$  MHz. Suposeu que les corbes són Lorentzianes:

$$f(x, h) = a^2 h / [a^2 + (x - x_0)^2].$$

Aquesta és una funció centrada en  $x_0$ , d'alçada (intensitat)  $h$  i amplada que està relacionada amb la vàlua  $a$ . Agafeu  $h = 1$  i  $a = 100$  en tots els casos.

2. Fourier-tranformeu aquest espectre. Vol dir açò que calculeu  $f(t) = \sum_{i=1}^6 \frac{h_i}{2\pi} \cos 2\pi\omega_i t$ . Recordeu que les intensitats són  $h_i = 1$  per a totes les transicions i que  $\omega_i$  són les posicions de els senyals en el rang de freqüències. Podeu imitar un FID si multipliqueu l'interferograma  $f(t)$  per una funció d'amortiment  $e^{-t/\tau}$  (agafeu  $\tau = 0.0025$ ) que simula la relaxació cap a la magnetització d'equilibri.

Compareu els resultats amb els de la pràctica FID-FT.

3. Mostreu que la duració de la polsació de radiofreqüències determina seu el rang de freqüències. Comproveu que  $\tau = 10 \mu\text{sec}$  dona un rang de  $10^5 \text{ Hz}$ .
4. Un sistema d'espins AX dona línees d'absorció a 29.6, 34.3, 391.1 i 395.8 Hz, totes elles a freqüències més altes que la senyal del TMS, en un instrument que opera a una freqüència de 40 MHz. Es demana:
  - Doneu els valors de delta per als dos tipus de protons
  - A quina separació en hertz es donaria la resonància en un instrument que operara a 60 MHz ?
  - Calculeu la constant d'acoblament entre ambdós nuclis,  $J_{AX}$ . Esquematitzeu l'espectre teòric que tindriem amb cadascun dels instruments.
5. Calculeu i dibuixeu l'espectre RMN protònic a 60 MHz del  $HC(OCH_2CH_3)_3$ , utilitzant els següents desplaçaments (en ppm), i les constants d'acoblament protònic (en Hz):  $\delta(CH_3) = 1.37$ ;  $\delta(CH_2) = 3.72$ ;  $\delta(CH) = 5.30$ ;  $J(CH_2 - CH_3) = 7.0$ . Doneu també les intensitats relatives de totes les línees.
6. L'espectre de  $^1H - RMN$  que es mostra en la figura es correspon amb la part etilènica de la metilisopropilcetona. Interpreteu l'espectre tenint en compte que ha sigut obtés amb alta resolució i que els pics marcats amb "\*" corresponen a impureses.

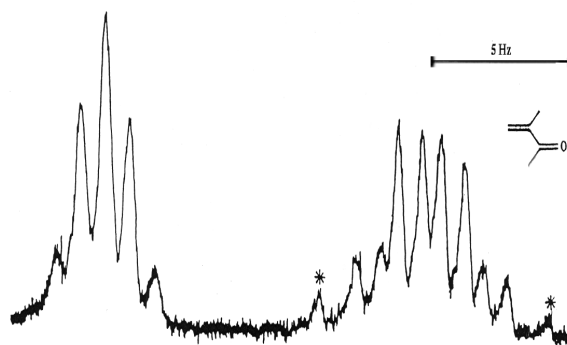


Figure 1: Espectre de la part etilènica de la metilisopropilcetona