

Fundamentos de Espectroscopía Molecular

Guía de problemas N° 3

Tema: Espectroscopía Raman y UV-visible

- 1) En espectroscopia Raman se detecta la radiación dispersada por la muestra.
 - a) Explique cuál es la diferencia entre radiación dispersada y radiación absorbida
 - b) Indique con esquemas de energía que entiende por:
 - b₁) scattering elástico de Rayleigh
 - b₂) scattering inelástico Stokes y anti-Stokes
 - c) Si se cambia la frecuencia de la radiación incidente ¿se modifica el espectro Raman obtenido? ¿Qué información se obtiene de un espectro Raman?
 - d) Explique por qué las líneas Stokes tienen mayor intensidad que las anti Stokes
 - e) ¿Qué entiende por polarizabilidad? ¿Cuál es la regla de selección global para la espectroscopia Raman?
 - f) De dos ejemplos de moléculas con modos de vibración activos en Raman
- 2) a) ¿Qué tipo de transiciones se producen cuando una molécula absorbe un fotón cuya energía está en el rango UV-visible? ¿A qué se llama espectroscopia UV de vacío?
 - b) La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia de absorción UV-visible se realizan en la región de longitudes de onda superior a los 185 nm ¿Qué transiciones se producen en ese rango?
 - c) ¿Cuál es la regla de selección general de las transiciones electrónicas? ¿De qué depende la intensidad del pico de absorción? ¿Cuál es el parámetro relacionado con la intensidad del pico que caracteriza a un grupo funcional?
 - d) ¿Qué entiende por transición vertical? ¿Qué indica una integral de solapamiento alta? ¿Cómo se observa este efecto en el espectro registrado?
- 3) a) ¿A qué se llama cromóforo? ¿Y auxocromo?
 - b) ¿Cuál es el efecto de un solvente polar sobre la ubicación de los picos de absorción?
 - c) ¿Por qué los complejos de metales de transición son coloreados según la geometría de coordinación?
 - d) ¿En que casos se produce absorción por transferencia de carga?
- 4) Considere la molécula de β-caroteno esquematizada en la figura 1.

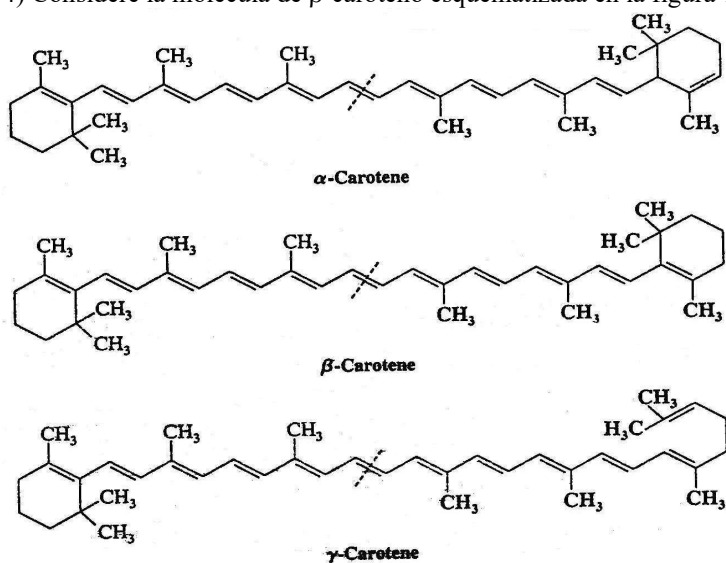


Figura 1: Estructura Molecular de los isómeros α- β- y γ- caroteno

En el β-caroteno es un sistema conjugado donde los electrones π no están confinados a regiones entre átomos adyacentes, son casi libres de moverse a lo largo de toda la molécula. Así el modelo cuántico de partícula en una caja, proporciona una interpretación razonable para predecir la energía y la distribución de cada electrón π. β-caroteno tiene 11 doble enlaces conjugados y por lo tanto 22 electrones π. Esto da lugar a 11 estados de energía completamente ocupados con dos electrones. Cuando luz de longitud de onda apropiada se irradia sobre la molécula, se puede excitar un electrón del último estado ocupado (HOMO) al primer estado desocupado (LUMO). Esta transición da origen a un pico de absorción de la molécula. Usando la expresión de la energía para de partícula en una caja

- a) Derive la expresión general para la diferencia de energía entre estados adyacentes
- b) Dada la cantidad de electrones involucrados en cada caso (α, β y γ caroteno), establezca a que valor de n corresponden el HOMO y el LUMO.
- c) Estime la longitud de la molécula de β-caroteno a partir de la fórmula $L = 1.4A(k+2)$ donde k es el número de enlaces conjugados.
- d) Calcule a partir de la expresión de la diferencia de energía calculada en a) la longitud de onda en la que se registraría la absorción en el espectro.