

Espectroscopía Molecular. Curso 1999-2000.

Examen final adelantado. Febrero de 2000

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 y apellidos		Grupo
Pregunta 1 (16 puntos)		
Pregunta 2 (19 puntos)		
Pregunta 3 (25 puntos)		
Pregunta 4 (40 puntos)		

1. (**16 puntos**) Hay diferentes razones que producen el ensanchamiento de las líneas en las transiciones espectrales. Explica en qué consisten las siguientes causas, e indica si es posible reducir su efecto y cómo hacerlo:

(a) anchura natural o de incertidumbre;

(b) ensanchamiento Doppler;

(c) ensanchamiento de colisión;

(d) ensanchamiento de saturación.

2. (a) **(14 puntos)** Deduce las relaciones de Einstein entre los coeficientes de absorción y emisión y obtén una expresión para los mismos. Puedes emplear como punto de partida las siguientes expresiones, tras indicar cuál es su procedencia y qué información proporcionan:

$$|a_f(t)|^2 = |c_f(t)|^2 = \frac{2\pi t}{3\hbar^2} \langle \psi_f^0 | \hat{\mathbf{d}} | \psi_i^0 \rangle^2 u(\nu_{fi}) \quad (1)$$

$$\frac{N_f}{N_i} = e^{-h\nu_{fi}/kT} \quad (2)$$

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3)$$

(b) (**5 puntos**) Determina una expresión para el tiempo de vida medio de un estado excitado que decae espontáneamente al estado fundamental.

3. (**25 puntos**) Escribe una expresión para los niveles rotovibracionales de las moléculas diatómicas e indica el significado de cada término. Para la molécula de $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$ se han medido las siguientes líneas del espectro de rotación pura:

$J \rightarrow J'$	v	ν (MHz)
0 \rightarrow 1	0	11163.72
0 \rightarrow 1	1	11118.90
2 \rightarrow 3	0	33490.95

Determina los valores de las siguientes constantes moleculares: α_e , B_0 , B_e , R_e , \bar{D}_e , y ν_e . Las masas de cada isótopo son: $m(^{74}\text{Ge}) = 73.94466$ g/mol y $m(^{32}\text{S}) = 31.97207$ g/mol.

4. Un cálculo mecanocuántico ha producido las siguientes coordenadas cartesianas óptimas para la molécula NPH_2 :

átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)	m (uma)
N	0	0	0.1896	14.007
P	0	0	1.6889	30.974
H ₁	0	+1.1206	2.5108	1.008
H ₂	0	-1.1206	2.5108	1.008

- (a) (**8 puntos**) Dibuja la molécula y determina las distancias y ángulos de enlace más importantes: N-P, P-H₁, N-P-H₁ y H₁-P-H₂.

- (b) (**8 puntos**) Construye el tensor de inercia.

(c) (**8 puntos**) Determina los valores principales de inercia y clasifica la molécula en cuanto a su comportamiento como trompo.

(d) (**8 puntos**) Determina las direcciones principales de inercia e indica cuál o cuáles son los ejes fáciles de rotación.

(e) (**8 puntos**) Describe detalladamente cómo sería el hamiltoniano, los niveles y el espectro rotacional puro de una molécula trompoesférica.