

Espectroscopía Molecular.

Primera convocatoria. Julio de 2003. Grupos A y C.

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, apellidos, DNI, Teléfono y Grupo	
Pregunta 1 (25 puntos)	
Pregunta 2 (25 puntos)	
Pregunta 3 (50 puntos)	

Constantes fundamentales: $c = 29979245800$ cm/s, $h = 6.62606876(52) \times 10^{-27}$ erg s, $\hbar = 1.054571596(82) \times 10^{-27}$ erg s, $e = 4.80320420(19) \times 10^{-10}$ statcoul, $m_e = 9.10938188(72) \times 10^{-28}$ g, $N_A = 6.02214199(47) \times 10^{23}$ mol⁻¹, $k_B = 1.3806503(24) \times 10^{-16}$ erg/K.

Masas atómicas (uma = g/mol): 1.0078250 (¹H), 2.0141018 (D, ²H), 12 (exacto, ¹²C), 18.9984032 (¹⁹F), 34.9688527 (³⁵Cl),

- (a) (5 puntos) Escribe y explica las ecuaciones cinéticas empleadas por Einstein para describir los procesos de absorción y emisión entre dos niveles.

- (b) (5 puntos) Indica cuáles son los argumentos utilizados por Einstein para encontrar la relación entre los coeficientes de los procesos estimulados y espontáneos.

- (c) (5 puntos) ¿Qué es la regla de oro de Fermi y cuáles son las principales hipótesis empleadas para obtenerla?

- (d) (**5 puntos**) Sean dos niveles de igual degeneración, 1 y 2, separados por una diferencia de energía $\Delta E = E_2 - E_1$. Suponiendo que prevalecen las condiciones de equilibrio térmico, escribe la expresión correspondiente a la población relativa de ambos niveles a una temperatura T . Completa los datos de la tabla siguiente suponiendo que $T = 300$ K y $T = 1000$ K.

ΔE	$\Delta E/k$ (K)	N_2/N_1 ($T = 300$ K)	N_2/N_1 ($T = 1000$ K)
100 cm^{-1}			
100 kJ/mol			

- (e) (**5 puntos**) La semianchura natural de una transición desde un estado excitado al estado fundamental responde a la forma lorentziana que se indica a continuación. Explica el significado de cada símbolo, dibuja esquemáticamente la forma de la función, y determina la altura máxima y semianchura de la línea.

$$I(\nu) = \frac{a}{(\nu - \nu_{if})^2 + (1/4\pi\tau_f)^2}.$$

2. Diversas medidas espectroscópicas de la molécula de $^1\text{H}^{19}\text{F}$ han proporcionado los resultados que se indican a continuación.

- (a) (**5 puntos**) En el espectro de rotación pura del nivel vibracional $v = 0$ se han medido una sucesión de líneas con las siguientes frecuencias: 163.9029, 204.4915, 244.8219, 284.8426 y 324.5020 cm^{-1} . Determina a qué transiciones corresponden estas líneas (es decir, asígnalas), y calcula el valor de las constantes B_0 y \bar{D}_e teniendo cuidado de la precisión del cálculo.

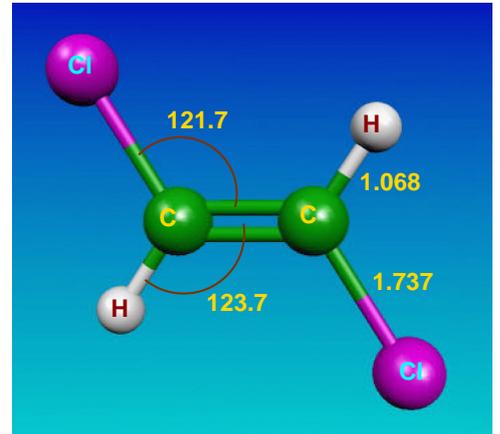
(b) **(5 puntos)** Sabiendo que la transición $J : 0 \rightarrow 1$ del nivel $v = 1$ ocurre a 39.5088 cm^{-1} , determina B_e .

(c) **(5 puntos)** Utiliza las dos líneas siguientes del espectro rotovibracional para determinar las constantes ν_e y $\nu_e x_e$. Datos: las líneas origen para la vibración fundamental y para el primer armónico son 3958.56 y 7737.36 cm^{-1} , respectivamente.

(d) **(5 puntos)** Calcula la distancia de equilibrio de la molécula a partir de las constantes espectroscópicas anteriores. Da el valor en Å.

(e) **(5 puntos)** Estima los valores de R_e , ν_e y B_e que debería tener la molécula de ${}^2\text{H}{}^{19}\text{F}$.

3. Considera la molécula de trans-1,2-dicloroeteno, cuya geometría se describe en la figura adjunta (distancias en Å y ángulos en grados).



(a) (5 puntos) Utiliza la simetría de la molécula para determinar, en la medida de lo posible, la posición del centro de masas, qué tipo de rotor es la molécula y cuál es la dirección de los ejes propios de inercia. Explica en palabras tus resultados y argumentos.

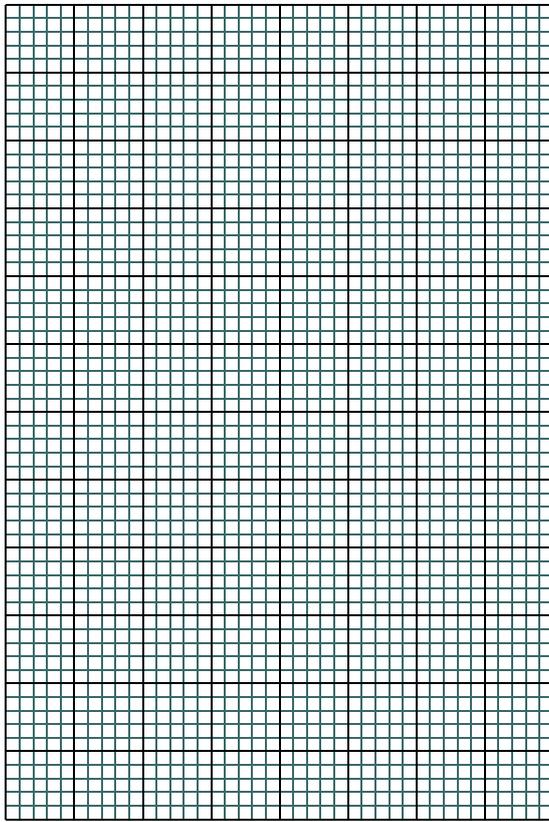
(b) (5 puntos) Tras orientar apropiadamente la molécula, determina las coordenadas cartesianas de los átomos en Å.

(c) (10 puntos) Calcula la matriz de inercia en una Å^2 y diagonalízala para encontrar sus valores propios. (La tarea es mucho más simple si has usado la orientación apropiada)

(d) (10 puntos) Encuentra y dibuja los ejes propios de rotación.

(e) (5 puntos) Determina qué tipo de trompo es la molécula. ¿Es este resultado compatible con la simetría molecular? Obtén las constantes rotacionales **en cm^{-1}** .

(f) (10 puntos) Construye el diagrama de correlación para los niveles con $J = 0$, $J = 1$ y $J = 2$. Utilízalo para pronosticar la frecuencia (en cm^{-1}) de las transiciones permitidas entre estos niveles.



- (g) (5 puntos) Supón que la molécula fuese trompoesférica, y que su constante rotacional fuese la B que has determinado anteriormente. ¿Cuál sería entonces la velocidad de rotación clásica (en [ciclos] s^{-1}) en los estados $J = 0$ y $J = 1$?