

Espectroscopía Molecular.

Segunda convocatoria. Septiembre 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 (40 puntos)	
Pregunta 2 (60 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): 18.9984032 (¹⁹F), 34.9688527 (³⁵Cl).

Relaciones útiles: $2 \sin \alpha \sin \beta = \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)$.

- (a) (10 puntos) Si $|n\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$ es la función de onda de un estado estacionario de la partícula en una caja 1D, determina el dipolo de transición entre los estados n y n' , y describe las reglas de selección del problema.

(b) (**10 puntos**) Determina las transiciones permitidas y prohibidas por el mecanismo del dipolo eléctrico para una partícula en una caja rectangular de dimensiones $a \times b$.

(c) (**10 puntos**) Un electrón está encerrado en una caja cuadrada de 25 \AA^2 . Suponiendo que el modelo de la partícula en la caja 2D es una aproximación razonable, determina la vida media del primer nivel excitado. Recuerda que el coeficiente de Einstein para la emisión espontánea es

$$A_{fi} = \frac{64\pi^4 \nu_{fi}^3}{3hc^3} |\langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle|^2.$$

- (d) **(10 puntos)** Continuando con el problema del apartado anterior, determina la frecuencia de la transición desde el estado fundamental al primer estado excitado así como la degeneración de ambos estados. Suponiendo condiciones de equilibrio térmico, determina la población del estado excitado relativa a la del estado fundamental si el sistema se encuentra a 300 K y a 3000 K.

Nota: Los niveles de la partícula en una caja 1D son $\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$.

2. Diversas medidas espectroscópicas de la molécula de $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ han proporcionado los resultados que se indican a lo largo de esta pregunta.

- (a) **(12 puntos)** Utiliza el modelo de los siete parámetros para obtener la expresión de la frecuencia de absorción de las siguientes transiciones: (a) rotación pura desde el estado J ; (b) línea origen de la transición $v : 0 \rightarrow v'$; (c) línea R de la vibración fundamental. Completa con tus resultados la siguiente tabla.

Caso	$(v, J) \rightarrow (v', J')$	ν
a		
b		
c		

(b) **(10 puntos)** En el espectro de rotación pura del nivel vibracional $v = 0$ se han medido una sucesión de líneas con las siguientes frecuencias: 6.170842, 7.198996, 8.227003, 9.254842 y 10.282491 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.

(c) **(6 puntos)** Si la transición $J : 0 \rightarrow 1$ del nivel $v = 1$ ocurre a 1.019881 cm^{-1} , determina B_e .

(d) **(10 puntos)** Las líneas origen de las transiciones $v : 0 \rightarrow v'$ forman una *progresión vibracional*, en la que la vibración fundamental ocurre a 773.828 cm^{-1} , el primer armónico a 1535.334 cm^{-1} , y los siguientes armónicos a 2284.518, 3021.380 y 3745.920 cm^{-1} , respectivamente. Determina ν_e y $\nu_e x_e$ teniendo, de nuevo, cuidado de la precisión.

(e) (**10 puntos**) Calcula la distancia de equilibrio de la molécula a partir de las constantes espectroscópicas anteriores. Da el valor en Å y ten cuidado con la precisión.

(f) (**6 puntos**) Determina el valor de J para la línea más intensa de la banda R de la vibración fundamental si el gas ClF se encuentra en equilibrio térmico a 400 K.

(g) (**6 puntos**) Determina a qué valor de J debería aparecer la *cabeza de banda* en la línea R de la vibración fundamental.