

# Aplicaciones de la Química Cuántica

3º de Químicas

Convocatoria de Septiembre

Curso: 2003-04

## Examen de teoría.

1. [2.0 puntos] Explica brevemente las causas que dan lugar al ensanchamiento de las líneas espectrales e indica si es posible reducir su efecto y como hacerlo.

En general, para los diversos tipos de espectroscopía, hay cuatro causas o factores que determinan o contribuyen a la anchura de las líneas y a su forma:

### Anchura natural de la línea

La relación de incertidumbre energía-tiempo (una consecuencia del Principio de incertidumbre de Heisenberg) prueba que un estado con una vida finita no tiene una energía definida con precisión, sino que ésta presenta una dispersión o incertidumbre, que aumenta cuando disminuye el tiempo de vida del estado ( $\Delta E \cdot \tau \geq \hbar/2$ ). El principio de incertidumbre de Heisenberg nos dice que si un sistema existe en un estado de energía durante un tiempo  $\tau$  segundos, la energía de dicho estado tendrá una incertidumbre  $\Delta E$  dada por:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar/2 \quad (6.6260755 \cdot 10^{-34} / 4\pi) \text{ J}\cdot\text{s}$$

Puesto que todos los estados excepto el fundamental presentan emisión espontánea, un estado excitado no tiene una energía nítidamente definida. La vida finita de los estados excitados y la consiguiente incertidumbre de energía dan lugar a una anchura natural de las líneas espectrales.

### Ensanchamiento Doppler

El ensanchamiento Doppler se origina cuando la molécula sobre la que se produce la absorción o emisión estimulada tiene una velocidad  $v$  con respecto al detector (o la fuente). Si la molécula se aleja del detector con velocidad  $-v$  la frecuencia de la radiación  $\nu'$  observada por la molécula es :

$$\nu' = \nu \left( 1 - \frac{v}{c} \right)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia del campo de radiación y  $c$  la velocidad de la luz. Si la molécula se desplaza hacia el instrumento aparece la misma fórmula con signo cambiado.

Por tanto dependiendo de la dirección del movimiento de la molécula, la frecuencia de la radiación observada puede desplazarse hacia frecuencias mayores o menores. Para un conjunto de moléculas que se muevan con diferentes velocidades y direcciones relativas con respecto al instrumento se originará un ensanchamiento de la banda.

### Ensanchamiento por colisión

La tercera contribución a la anchura de las líneas es el ensanchamiento debido a la presión (o ensanchamiento de colisión). Podemos considerarlo de dos modos:

- i) Las energías de estado estacionario se deducen para una molécula aislada; sin embargo, en la materia real las moléculas interactúan (colisionan) y las fuerzas intermoleculares, al variar, desplazan continuamente los niveles de energía de estado estacionario, produciendo un ensanchamiento de las líneas.

- ii) También se puede considerar que las colisiones intermoleculares acortan las vidas de los estados excitados, ensanchando así las líneas espectrales.

### **Ensanchamiento de saturación**

La cuarta causa de ensanchamiento es el ensanchamiento de saturación. En nuestro tratamiento semiclásico de la radiación hemos supuesto que la intensidad de la radiación era suficientemente débil para poder usar la Teoría de Perturbaciones de primer orden. Si la radiación es muy intensa, se produce una reducción sustancial de la población del nivel más bajo. En este caso, se necesita un tratamiento de perturbaciones más exacto, y el resultado es que la línea se ensancha apreciablemente.

p1-17 Examen Febrero 2004

### **Reducción del ancho espectral**

En general, en los líquidos el ensanchamiento más importante es el que se produce por colisión, mientras que en los gases el efecto Doppler es el que suele determinar el ancho de línea.

Para reducir el ensanchamiento de presión se emplea una muestra gaseosa a baja presión. El ensanchamiento Doppler se puede reducir disminuyendo la temperatura o utilizando un haz molecular y haciendo observaciones a ángulos rectos con el haz. El ensanchamiento de saturación se reduce evitando usar una potencia excesiva en el haz de luz. Si se eliminasen las restantes causas de ensanchamiento, siempre quedaría la anchura natural debida al principio de incertidumbre, que es inevitable. En la práctica, sin embargo, las observaciones experimentales encuentran transiciones que son órdenes de magnitud más anchas de lo que impone el principio de incertidumbre.

p1-12 Examen Septiembre 2004