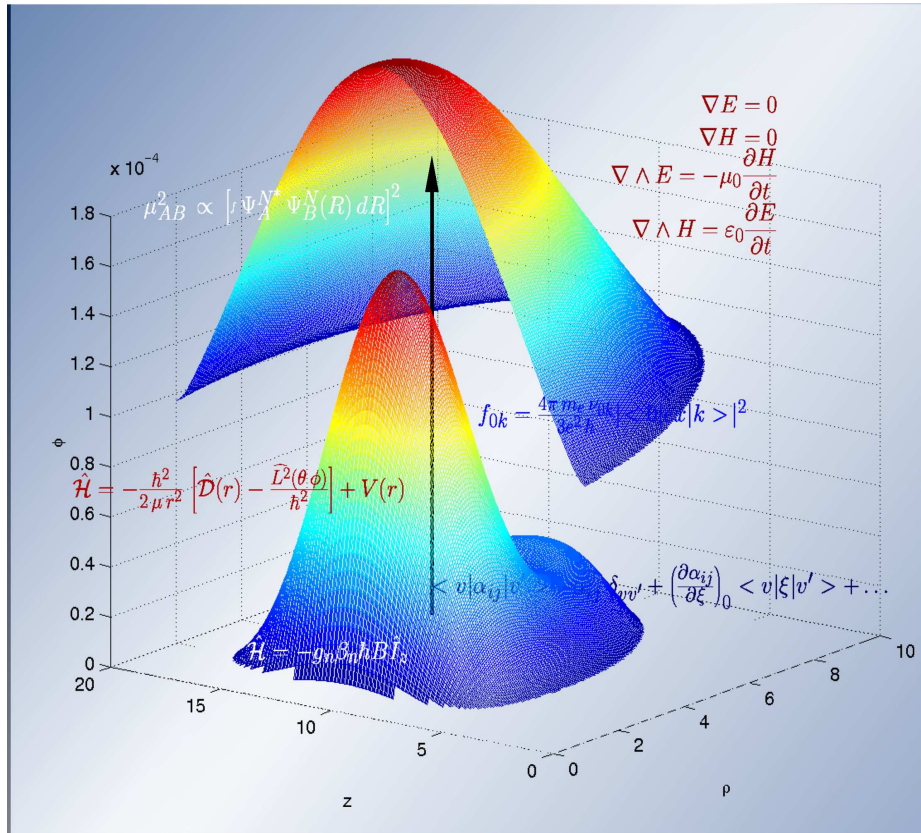


# ESPECTROSCÒPIA

Josep Planelles, Ignacio Climente, José Gabriel Díaz



PLANELLES FUSTER, Josep

Espectroscòpia / autors, Josep Planelles, Ignacio Climente, José Gabriel Díaz.-

Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, D. L. 2002

p.: graf.;cm.- (Ciències Experimentals ; 3)

Bibliografia.- Índex.

ISBN: 84-8021-393-0

1. Anàlisi espectral. I. Climente, Ignacio, couat. II Díaz, José Gabriel, coaut. III.

Universitat Jaume I (Castelló). Publicacions de la Universitat Jaume I, ed. IV. Títol. V.

Sèrie.

©Del text: Els autors, 2002

©De la present edició: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2002

Edita: Publicacions de la Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions

Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals. 12071 Castelló de la Plana

Tel. 964 72 88 19. Fax 964 72 88 32

<http://sic.uji.es/publ> e-mail: [publicacions@uji.es](mailto:publicacions@uji.es)

ISBN: 84-8021-393-0

Dipòsit legal: CS-158-2002

Imprimeix: Castelló d'Impressió, s.l.

A Aurelia



*Les ciències no tracten d'explicar, fins i tot a penes tracten d'interpretar, construeixen models principalment. Per model s'entén una construcció matemàtica que, amb l'addició de certes interpretacions verbals, descriu els fenòmens observats. La justificació de l'esmentada construcció és tan sols i precisament que funcione.*

J. von Neuman

## Pròleg

Aquestes Notes d'Espectroscòpia van dirigides als estudiants de quart curs de la Llicenciatura en Química, tot i que, amb les oportunes adaptacions, podrien ser utilitzades per a altres tipus d'estudiants o en altres cursos. Representen una reescritura, amb els retalls i afegits que els dos anys d'impartició del curs han aconsellat, d'una versió PDF navegable, que vam penjar a la xarxa l'any 2000. Aquesta estava estructurada en nivells, de manera que les capes més internes contenien detalls matemàtics o aprofundiments respecte del nivell previ. Al llarg d'aquests dos anys hem constatat reiteradament que uns pocs estudiants feien simplement una impressió del fitxer sobre paper, el qual era, després, fotocopiats per la majoria dels companys. En altres paraules, per una banda no s'aprofitava en absolut l'estructura navegable del *software* i per un altra la impressió en paper no permetia una lectura ordenada, excepte del primer nivell. Per aquest motiu hem fet aquest llibre on hem afegit algun detall al text principal i s'han tret la resta en peus de pàgina i apèndixs numerats. En cada capítol s'inclouen problemes i almenys una pràctica senzilla, a realitzar amb ordinador. Hem afegit però, un capítol d'autoavaluació i un altre amb les solucions de les pràctiques proposades. No es cap secret que la realització d'exercicis i pràctiques és, sens dubte, el millor mitjà disponible per a realment saber i assimilar allò que s'està estudiant. Abans de l'adveniment dels ordinadors personals i el *software* de càlcul simbòlic i de representació gràfica, el lector d'un llibre de ciència rarament intentava reproduir, excepte de manera qualitativa, gràfiques o resultats il·lustratius complexos que acompanyaven el text. Algunes de les pràctiques proposades tenen aquesta finalitat, amb el convenciment que la realització personal d'aquestes fan que l'estudiant contemple la matèria estudiada com allò que ell mateix pot reconstruir fins als darrers detalls, de manera que experimente la sensació real de "dominar" allò que ha estudiat.

Les Notes tenen una extensió que considerem un poc superior a la mitjana de matèria que es pot presentar en 45 hores. Hi ha informació, però, que vol ser simplement estímul i porta oberta per a aquells estudiants que volen aprofundir més, bé per ells mateixos, i/o fent ús de les tutories. De la mateixa manera que aquells estudiants que tenen dificultat per a abordar una determinada matèria han d'acudir a les tutories i allí han de ser especialment ben atesos, cal també no abandonar aquells altres estudiants que podrien i voldrien anar més enllà de la mitjana del curs. Si no s'acudeix als apèndixs i als peus de pàgina es pot trobar una lectura alliberada molts detalls i aspectes especialment complexos. Una lectura completa, incloent també la realització de problemes, de les qüestions i problemes d'autoavaluació i de les pràctiques, més una consulta addicional de la bibliografia, permet anar molt més enllà. La idea d'aquestes notes és estalviar la tasca d'anotar en classe. Cal, però, que els estudiants, sobre la base d'aquestes notes, elaboren els seus propis afegits i variacions en cada tema i construeixen així els seus propis apunts.

L'espectroscòpia té una gran importància en totes les branques de la química. El paper dinàmic i creador de l'espectroscòpia es posa de manifest en examinar la seua evolució des de les espectroscòpies clàssiques (UV, IR, ...). En la dècada dels cinquanta es desenvolupen el que aleshores van ser mètodes espectroscòpics totalment nous (i que ara ja són considerats clàssics), com ara la ressonància magnètica nuclear i d'espín electrònic; en la dècada dels seixanta contemplem el desenvolupament del fenomen LASER com a font intensa de radiació en espectroscòpia Raman i en altres aplicacions; en la dècada dels setanta, amb la introducció de microordinadors en els espectrofotòmetres i la resta d'instrumental espectroscòpic es possibilita l'ús i desenvolupament dels mètodes de transformada de Fourier, amb la consegüent millora general de la sensibilitat; en les dues darreres dècades s'han desenvolupat un elevat nombre de mètodes espectroscòpics, que encara que no presenten un ús tan ampli com les espectroscòpies clàssiques, tenen aplicacions importants en àrees específiques. Entre aquestes tècniques podem citar l'espectroscòpia fotoelectrònica (UPS i XPS), l'espectroscòpia Auger, etc.

És clar que no podem abastar en un curs introductori tota l'espectroscòpia. Presentem en aquestes Notes el fenomen espectroscòpic i les espectroscòpies clàssiques. En el primer capítol bàsicament es pretén bastir un pont entre la descripció macroscòpica i microscòpica del fenomen espectroscòpic, és a dir, del fenomen d'interacció de la radiació amb la matèria. Aquest capítol, en

ser l'introductor de la matèria, és el més divers i el que té major nombre d'apèndixs. Presenta aspectes de tipus teòrics, com ara l'aplicació de la teoria de perturbacions dependent del temps per a donar lloc a les regles de selecció, a la vegada que pràctics, com ara la deconvulació d'una banda complexa com la suma de bandes, el càlcul de l'àrea sota una banda i la seua relació amb la força d'oscil·lador, etc. La resta de capítols tracten diverses espectroscòpies clàssiques. En molts dels capítols s'inclou algun tema avançat, almenys la lectura somera dels quals recomanariem. Cada capítol també inclou una selecció de problemes i alguna pràctica senzilla, a realitzar amb ordinador, que haurien de fer-se si es vol tenir una comprensió adequada dels temes.

No volem acabar sense abans agrair al Servei de Llengües i Terminologia de la Universitat Jaume I la neteja d'errades gramaticals.

Els autors

Castelló de la Plana, Abril 2002





# Índex

<b>1 Interacció radiació-matèria: espectroscòpia</b>	<b>1</b>
1.1 Advertiment sobre la notació per al camp elèctric . . . . .	1
1.2 Espectroscòpia: grans trets . . . . .	1
1.3 Espectres i regions de l'espectre electromagnètic . . . . .	5
1.4 Conceptes previs d'espectroscòpia . . . . .	7
1.5 Teoria pertorbacional dependent del temps . . . . .	9
1.6 Tractament semiclàssic de la interacció radiació-matèria . . . . .	13
1.7 Fermi's Golden Rule . . . . .	17
1.8 Coeficients d'Einstein . . . . .	20
1.8.1 Càlcul teòric del coeficient $B_{0l}$ . . . . .	22
1.9 Força d'oscil·lador. Llei de Beer . . . . .	24
1.9.1 Punt de vista macroscòpic: llei de Beer . . . . .	24
1.9.2 Punt de vista microscòpic: llei de Beer . . . . .	25
1.9.3 Combinació microscòpic/macroscòpic . . . . .	26
1.10 Relacions entre magnituds espectroscòpiques . . . . .	29
1.11 Amplada natural de banda . . . . .	30
1.11.1 Altres efectes . . . . .	33
1.12 Deconvulació i separació de senyals espectroscòpics . . . . .	36
1.12.1 Exercici de deconvulació d'un espectre en bandes gaussianes . . . . .	37
1.13 Moment de transició i regles de selecció . . . . .	38
1.13.1 Regles de selecció de la partícula en la caixa . . . . .	39
1.13.2 Oscil·lador harmònic . . . . .	40

1.13.3	Àtom d'hidrogen . . . . .	41
1.13.4	Graus de prohibició . . . . .	42
1.14	Conservació del moment angular i regles de selecció . . . . .	43
1.15	Regles de selecció en àtoms polieletrònics . . . . .	45
1.16	Tema Avançat: Interacció Radiació - Matèria . . . . .	48
1.16.1	Tractament quàntic ( <i>naïf</i> ) de la radiació electromagnètica (REM) . . . . .	50
1.16.2	Tractament ( <i>naïf</i> ) de la QED: l'emissió espontània o els estats excitats no són mai estacionaris . . . . .	53
1.17	Apèndixs . . . . .	54
1.17.1	Deducció de la Fermi's Golden Rule (llum no monocromàtica) . . . . .	54
1.17.2	Energia per unitat de volum d'un camp electromagnètic	57
1.17.3	Integració de l'equació (1.101) . . . . .	59
1.17.4	Efecte Doppler . . . . .	60
1.17.5	Relació entre camp elèctric i magnètic . . . . .	62
1.17.6	Regla de selecció associada a $I(\theta)$ en l'àtom d'hidrogen	63
1.17.7	El fotó presenta un moment angular intrínsec d'espín . .	64
1.17.8	Ajudes a exercicis . . . . .	67
<b>2</b>	<b>Espectroscòpia de Rotació Pura</b>	<b>73</b>
2.1	Forma de l'espectre . . . . .	76
2.2	Intensitats . . . . .	76
2.3	Refinament del model de rotor rígid: distorsió centrífuga . . . .	78
2.4	Molècules poliatòmiques . . . . .	80
2.5	Interaccions magnètiques en molècules paramagnètiques . . . . .	81
2.6	Tema Avançat: Nivells d'energia dels rotors . . . . .	85
2.6.1	Regles de selecció . . . . .	90
2.7	Apèndixs . . . . .	92
2.7.1	Energia del rotor elàstic . . . . .	92
2.7.2	Massa Reduïda . . . . .	93
2.7.3	Tensor d'inèrcia . . . . .	94
<b>3</b>	<b>Espectroscòpia Vibracional</b>	<b>101</b>

---

3.1	Molècules diatòmiques . . . . .	101
3.1.1	Regla de selecció vibracional . . . . .	107
3.2	Molècules poliatòmiques . . . . .	114
3.2.1	Tractament quàntic de la vibració molecular . . . . .	117
3.2.2	Rotació-vibració en molècules lineals . . . . .	122
3.2.3	Rotació-vibració en molècules tromposimètriques . . . . .	123
3.2.4	Rotació-vibració en molècules diatòmiques paramagnètiques ( $\Lambda \neq 0$ ) . . . . .	125
3.3	Apèndixs . . . . .	128
3.3.1	Separació de translació, rotació i vibració . . . . .	128
3.3.2	Interacció Rotació-Vibració . . . . .	130
3.3.3	El potencial de Morse . . . . .	132
3.3.4	Ajudes a exercicis . . . . .	133
<b>4</b>	<b>Espectroscòpia Raman</b>	<b>145</b>
4.1	Teoria clàssica de la dispersió . . . . .	147
4.1.1	Polaritzabilitat . . . . .	147
4.1.2	Polaritzabilitat en acció . . . . .	150
4.2	Teoria quàntica de la dispersió Raman Rotacional . . . . .	154
4.3	Teoria quàntica de la dispersió Raman Vibracional . . . . .	155
4.4	Regla d'exclusió mútua Vibracional . . . . .	156
4.5	Efectes d'espín nuclear en espectres Rotacionals . . . . .	157
4.6	Assignació d'un espectre real . . . . .	162
4.7	Apèndix . . . . .	163
4.7.1	Col·lisions elàstiques . . . . .	163
<b>5</b>	<b>Espectroscòpia UV</b>	<b>167</b>
5.1	Principi de Franck-Condon i regles de selecció . . . . .	168
5.1.1	Algunes regles de selecció . . . . .	173
5.2	Processos electrònics: diagrames de Jablonski . . . . .	173
5.3	Molècules lineals . . . . .	175
5.3.1	Configuracions i estats moleculars . . . . .	177
5.3.2	Regles de selecció . . . . .	181

5.3.3	Càlcul d'energies de dissociació: extrapolació de Birge-Sponer . . . . .	182
5.3.4	Anàlisi de l'espectre electrònic: Taules de Deslandres . .	184
5.4	Descriptiva UV de molècules poliatòmiques . . . . .	186
5.4.1	Molècules saturades . . . . .	186
5.4.2	Molècules saturades amb parells d'electrons solitaris . .	189
5.4.3	Molècules amb dobles enllaços . . . . .	191
5.4.4	Molècules insaturades amb parells d'electrons solitaris .	192
5.4.5	Compostos aromàtics . . . . .	195
5.4.6	Complexos de metalls de transició . . . . .	199
5.4.7	Transicions amb transferència de càrrega . . . . .	202
5.5	Apèndixs . . . . .	204
5.5.1	Propietats del producte de representacions irreduïbles .	204
5.5.2	Regles de selecció en molècules lineals . . . . .	205
5.5.3	Construcció dels MO's de l'aigua . . . . .	207
5.5.4	MOs $\pi$ de l'etilè . . . . .	209
5.5.5	Ajudes a exercicis . . . . .	210
<b>6</b>	<b>Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear</b>	<b>215</b>
6.1	Aspectes clàssics . . . . .	215
6.1.1	La precessió de Larmor . . . . .	215
6.1.2	Efecte d'un camp de radiofreqüències perpendicular . .	217
6.2	Aspectes macroscòpics . . . . .	219
6.2.1	L'espectre i la seua transformada temporal . . . . .	220
6.3	Aspectes quàntics . . . . .	221
6.3.1	Desplaçament químic . . . . .	224
6.3.2	Interacció dipolar . . . . .	225
6.4	Alguns espectres . . . . .	226
6.4.1	Sistema de dos protons . . . . .	226
6.4.2	Sistema de tres protons . . . . .	229
6.4.3	Comentari final . . . . .	230
6.5	Apèndixs . . . . .	233
6.5.1	$\beta = \frac{e}{2m}$ per a una partícula de càrrega $e$ i massa $m$ circulant en òrbita tancada . . . . .	233

---

6.5.2	Transformada de Fourier . . . . .	234
6.5.3	$\mathbf{g}_n$ no és un pur factor multiplicador . . . . .	240
6.5.4	Operadors de creació del moment angular . . . . .	241
6.5.5	Ajudes a exercicis . . . . .	243
<b>7</b>	<b>Pràctiques de simulació amb ordinador</b>	<b>247</b>
7.1	Pràctica 1 . . . . .	247
7.2	Pràctica 2 . . . . .	250
7.3	Pràctica 3 . . . . .	252
7.4	Pràctica 4 . . . . .	256
7.5	Pràctica 5 . . . . .	260
7.6	Pràctiques 6 . . . . .	266
7.6.1	Pràctica 6.1 . . . . .	266
7.6.2	Pràctica 6.2 . . . . .	269
7.6.3	Pràctica 6.3 . . . . .	279
<b>8</b>	<b>Qüestions i problemes d'autoavaluació</b>	<b>285</b>
8.1	Qüestions . . . . .	285
8.2	Problemes . . . . .	288
8.3	Solucions als problemes . . . . .	291
8.4	Solucions a algunes de les qüestions seleccionades . . . . .	292



# Capítol 1

## Interacció radiació-matèria: espectroscòpia

### 1.1 Advertiment sobre la notació per al camp elèctric

La notació habitual per al camp elèctric en electromagnetisme és  $E$ , i la seua amplitud  $2E_0$  ( $E = E_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 2E_0 \cos \omega t$ ). Ara bé, quan introduïm aquesta magnitud en la secció (1.6) l'escrivim  $\epsilon$  i  $\epsilon_0$  per tal d'evitar la confusió de  $E$  amb energia i de  $E_0$  amb energia de l'estat fonamental. En aplegar a la secció (1.8.1) entra en joc la constant dielèctrica, que universalment s'escriu  $\epsilon_0$ , però afortunadament no apareixen energies moleculars  $E_i$ . Aleshores, ens veiem obligats a utilitzar ací la notació habitual  $E$  i  $E_0$  per tal d'evitar confusions entre la constant dielèctrica i l'amplitud del camp. Hem desestimat la possibilitat de representar el camp elèctric amb una notació no habitual perquè creiem que seria pitjor que fer aquest canvi en la notació, el qual és puntualment advertit en les corresponents seccions.

### 1.2 Espectroscòpia: grans trets

L'espectroscòpia és la ciència que estudia la interacció entre la radiació i la matèria. Aquesta interacció és important perquè el coneixement d'aquest mecanisme ens pot donar molta informació sobre la matèria irradiada. Així, l'espectroscòpia és una ferramenta habitual en totes les branques de la química,

com ara la determinació estructural en química orgànica i inorgànica o l'anàlisi qualitativa i quantitativa en química analítica.

En aquesta secció presentem els trets conceptuals que seran desenvolupats al llarg del capítol, amb la finalitat de proporcionar, a priori, una visió de conjunt i un fil conductor que ajude a integrar les diverses seccions que aniran desenvolupant-se. És recomanable fer una segona lectura d'aquesta secció a manera de resum final del capítol. Començarem mencionant que la interacció entre radiació i matèria es registra en forma d'*espectres*, que poden ser de tres tipus (vegeu secció (1.3)): emissió, absorció o Raman (dispersió). A més a més, depenent de l'energia de la radiació, tenim diferents mecanismes d'interacció radiació-matèria i, per tant, diferents tècniques d'estudi d'aquesta interacció. Parlem, doncs, de diverses regions que conformen l'espectre total de la radiació electromagnètica.

En aquest curs estudiarem la interacció radiació-matèria mitjançant un tractament semiclàssic que, tot i tenir algunes limitacions que no es troben en tractaments purament quàntics, explica satisfactòriament la majoria dels fenòmens espectroscòpics. En aquest tractament es fa ús de la teoria de pertorbacions, que ens diu que, en un primer ordre de pertorbacions, la presència de radiació electromagnètica (REM) en un sistema de partícules en l'estat  $\psi_0$  ocasiona trànsits a estats excitats amb probabilitats:

$$|c_l(t)|^2 = \frac{E_0^2}{\hbar^2} \mu_{0l}^2 t^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\theta t}{2}\right)}{\left(\frac{\theta t}{2}\right)^2}, \quad (1.1)$$

on  $\theta = \omega_{0l} - \omega$ , sent  $\omega_{0l}$  la diferència d'energia (expressada en unitats de freqüència) entre l'estat de partida 0 i el d'arribada  $l$ ,  $\omega$  l'energia de la radiació aplicada,  $t$  el temps,  $\mu_{0l}$  l'anomenat *moment de transició* i  $E_0$  l'amplitud del camp elèctric de la REM.

Aquest tipus de transició s'origina per la interacció de la matèria amb la part elèctrica de la REM, i s'anomena *transició per dipol elèctric*. Poden haver-hi altres transicions que deriven d'altres interaccions elèctriques com ara la que origina la interacció del quadrupol elèctric amb un gradient del camp elèctric de la REM. Tanmateix, hi ha transicions per interaccions magnètiques com per exemple la ressonància magnètica nuclear (MNR), ressonància d'espín electrònic, etc.

El coeficient de probabilitat, equació (1.1), és sempre zero (vol dir açò, no s'arriba a l'estat excitat  $l$ ), excepte si  $\theta \approx 0$  (vegeu Figura (1.5)), i en aquest



cas:

$$|c_l(t)|^2 \approx \left( \frac{E_0 \mu_{0l}}{\hbar} \right)^2 t^2 \neq 0, \quad (1.2)$$

Açò implica que perquè tinga lloc la transició cal que  $\omega \approx \omega_{0l}$ , regla que es coneix com a *condició de ressonància de Bohr*.

L'equació (1.2) ens mena a l'absurd que la velocitat de transició (o variació de la probabilitat respecte del temps),  $\frac{d|c_l(t)|^2}{dt}$ , val:

$$\frac{d|c_l(t)|^2}{dt} = 2 \left( \frac{E_0 \mu_{0l}}{\hbar} \right)^2 t = 2 \frac{V_{0l}^2}{\hbar^2} t, \quad (1.3)$$

on representem el producte  $-\mu_{0l} E_0$  per  $V_{0l}$ , per tal de distingir-lo del producte  $-\mu_{0l} E = H'_{0l}$ . És a dir, en passar el temps creix l'absorció. Això va en contra del que s'observa experimentalment. El motiu pel qual s'ha arribat a aquest absurd és que per a fer els càlculs s'ha assumit que la REM és "exactament monocromàtica", i açò mai és del tot cert. Sempre la radiació presenta una distribució d'energies  $\rho(\omega)$  al voltant de  $\omega_{0l}$ . Si tenim en compte aquest fet s'obté l'anomenada Fermi's Golden Rule,

$$\frac{d|c_l(t)|^2}{dt} = \frac{V_{0l}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0l}), \quad (1.4)$$

que indica que la velocitat d'absorció de fotons per molècula és constant en el temps. Però aquesta fórmula encara ha de ser modificada multiplicant-la per  $\frac{1}{3}$ , fet que deriva de la distribució d'orientacions de molècules en fase gas (vegeu secció (1.8)):

$$\frac{d|c_l(t)|^2}{dt} = \frac{1}{3} \frac{V_{0l}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0l}). \quad (1.5)$$

Cap d'aquestes fórmules, però, pot explicar el fet experimental que no hi ha cap estat excitat realment estacionari. El fet d'*emissió espontània* escapa del tractament semiclàssic de la interacció radiació-matèria (on es considera la REM com un camp clàssic i no una col·lecció de fotons com correspondria en un tractament rigorosament quàntic). Cal acudir a aquest tractament purament quàntic per a justificar l'esmentada emissió espontània. Einstein, però, presentà un tractament macroscòpic simple que ens proporciona una relació matemàtica entre l'absorció estimulada per la radiació i l'emissió espontània, estalviant acudir a grans complexitats matemàtiques. Bàsicament tenim:

- l'absorció estimulada,

$$B_{0l} u_\nu N_0, \quad (1.6)$$

que és proporcional al nombre de partícules  $N_0$  i al nombre de fotons  $\nu$  o, més concretament, a la densitat de radiació  $u_\nu$  (energia per unitat de volum amb freqüència  $\nu$ );

- l'emissió espontània més l'estimulada,

$$(B_{0l} u_\nu + A_{0l}) N_l. \quad (1.7)$$

I la relació entre els coeficients  $A$  i  $B$  que resulta ser:

$$\frac{A_{0l}}{B_{0l}} = \frac{8\pi h \nu_{0l}^3}{c^3}. \quad (1.8)$$

Vol dir açò que, per a altes freqüències, l'emissió espontània serà tan important que resultarà difícil mantenir poblacions importants de molècules excitades. Podem relacionar  $B_{0l}$  i el moment de transició  $\mu_{0l}$  a través de la fórmula (per a detalls vegeu la secció (1.8.1)):

$$B_{0l} = \frac{|\mu_{0l}|^2}{6 E_0 \hbar^2}. \quad (1.9)$$

El tractament fenomenològic de l'absorció condueix a la coneguda llei de Lambert-Beer,  $-\frac{dI}{I} = \alpha_\nu M dl$ , on  $\alpha_\nu$  és una constant de proporcionalitat ( $\alpha = \ln 10 \epsilon$ , on  $\epsilon$  és l'anomenat *coeficient d'extinció*),  $M$  és la concentració i  $dl$  l'espessor de la cel·la. En termes de  $B_{0l}$  podem escriure la llei de Beer des d'una perspectiva microscòpica (secció (1.9.2)):

$$-\frac{dI}{I} = B_\nu N_\nu \frac{h\nu}{c} dl. \quad (1.10)$$

Cosa que ens permet relacionar  $\alpha_\nu$  i  $B_\nu$ . També relaciona  $\alpha_\nu$  amb  $\mu_{0l}$ .

En la pràctica espectroscòpica obtenim bandes (en lloc de línies) en l'espectre, aleshores, a l'hora d'aplicar la llei de Beer, més que mirar valors concrets d' $\alpha_\nu$  per a cada freqüència, considerem l'àrea  $\mathcal{A} = \int \alpha_\nu d\nu$  de la banda i la seua relació amb  $\mu_{0l}$ :

$$\mathcal{A} = \frac{\pi \nu_{0l} N_A}{3\epsilon_0 \hbar c} |\mu_{0l}|^2. \quad (1.11)$$

Entre els espectroscopistes, en lloc de la magnitud  $\mathcal{A}$ , s'utilitza l'anomenada *força de l'oscil·lador*  $f$ , definida segons:

$$f = \frac{4m_e c \epsilon_0}{N_A e^2} \mathcal{A} \text{ (adimensional)}, \quad (1.12)$$

perquè el seu valor teòric per a un electró oscil·lant val la unitat adimensional. Per a la pràctica espectroscòpica resulta útil una taula que relacione les diferents magnituds espectroscòpiques en sistema MKS i que podeu trobar en la secció (1.9.3). Volem advertir la falta de consistència (per problemes d'unitats) que sovint u es pot trobar en consultar fonts bibliogràfiques diferents.

La transició espectroscòpica, com deiem abans, mai és una simple línia a una freqüència  $\nu_{0l}$ , sino que és una banda amb una certa amplada. El principi d'incertesa energia-temps és en part responsable d'aquest fet, doncs permet la transició en condició de ressonància *aproximada*,  $\nu \approx \nu_{0l}$ , cosa que proporciona l'anomenada amplada natural de banda. La banda deguda a aquest fenomen s'ajusta al model matemàtic d'una corba lorentziana:

$$\alpha = \frac{a}{b^2 + (\nu - \nu_{0l})^2}. \quad (1.13)$$

Superposat amb aquest, altres efectes (vegeu secció (1.11.1)) com ara l'efecte Doppler ocasionen bandes de tipus gaussià:

$$\alpha = a e^{-\frac{(\nu - \nu_{0l})^2}{\sigma^2}}. \quad (1.14)$$

Per a acabar aquesta secció, que vol ser el preambule de la lliçò, us recomanem i encoratjem a que, en estudiar el tema, abordeu la resolució del problema que tracta del càlcul de magnituds espectroscòpiques a partir d'una banda d'absorció experimental i el problema sobre deconvulació que consisteix en descomposar (per ajust) un espectre real complex com una suma de bandes independents. Aquests exercicis els podeu trobar a la secció (1.11.1).

### 1.3 Espectres i regions de l'espectre electromagnètic

Un espectre es pot obtenir de tres maneres: per espectroscòpia d'emissió, per espectroscòpia d'absorció i per espectroscòpia Raman (dispersió).

- Espectroscòpia d'emissió.

Es dona després que els àtoms o molècules són sotmesos a una calor intensa o a una descàrrega elèctrica, de manera que absorbeixen i queden "excitats". En retornar al seu nivell d'energia fonamental, aquests àtoms i molècules poden emetre radiació. Aquesta emissió és resultat d'una transició de l'àtom o molècula des d'un estat excitat a un de menor

energia, generalment l'estat fonamental. L'excés d'energia s'emet com un fotó i la freqüència corresponent es registra com l'*espectre d'emissió*. Si una transició és des de l'estat energètic  $E_2$  fins a l'estat energètic  $E_1$ , l'espectre d'emissió mostrarà una transició a una freqüència  $\nu$  donada per

$$\frac{E_2 - E_1}{h} = \nu. \quad (1.15)$$

- Espectroscòpia d'absorció.

La mostra que va a absorbir se situa entre la font de radiació i l'espectròmetre, que registra el percentatge de radiació absorbida davant el rang de freqüències per a donar l'espectre d'absorció. Açò és possible si la molècula inicialment en l'estat  $E_1$  pot ser excitada a una energia  $E_2$  i es compleix l'equació (1.15), on  $\nu$  és la freqüència de la radiació incident.

- Espectroscòpia Raman.

L'espectroscòpia Raman és una tècnica que explora els nivells d'energia de les molècules per la dispersió de la radiació. Els fotons de freqüència  $\nu_0$  col·lisionen amb la molècula i es dispersen amb la mateixa energia  $\nu_0$ , més energia ( $\nu_0 + \nu$ ) o menys energia ( $\nu_0 - \nu$ ), segons el tipus d'interacció amb les molècules.

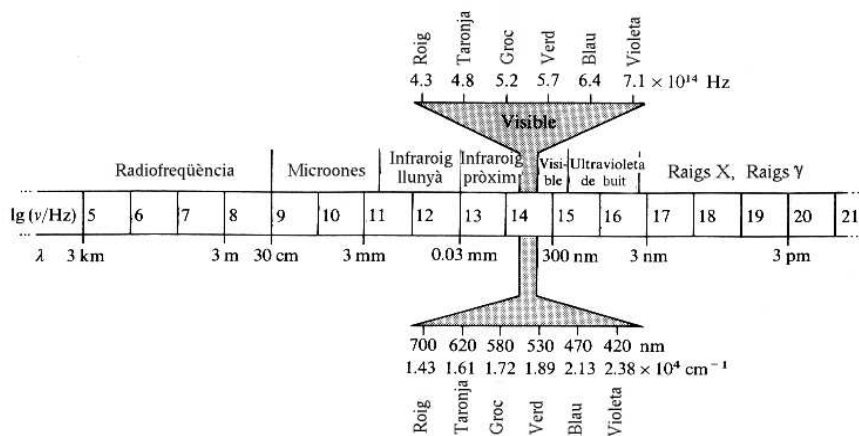


Figura 1.1: Regions de l'espectre electromagnètic.

La radiació electromagnètica es pot dividir en diverses regions segons la seua energia. Tot i que els límits entre aquestes regions són difusos, cadascuna

d'elles està associada a diferents processos moleculars i, per tant, a diferents tècniques espectroscòpiques. En la taula següent presentem les distintes regions de l'espectre, les tècniques espectroscòpiques i els tipus de fenòmens associats.

Tipus de fenomen	Interval habitual de longitud d'ona	Tipus de transició quàntica
Emissió de raigs $\gamma$	0.005 – 1.4 Å	Nuclear
Absorció, emissió, fluorescència i difracció de raigs X	0.1 – 100 Å	Electrons interns
Absorció ultravioleta de buit	10 – 180 nm	Electrons d'enllaç
Absorció, emissió i fluorescència ultravioleta visible	180 – 780 nm	Electrons d'enllaç
Absorció i dispersió Raman infraroja	0.78 – 300 $\mu$ m	Rotació i vibració de les molècules
Absorció de microones	0.75 – 3.75 mm	Rotació de molècules
Ressonància d'espín electrònic	3 cm	Espín dels electrons en un camp magnètic
Ressonància magnètica nuclear	0.6 – 10 m	Espín dels nuclis en un camp magnètic

## 1.4 Conceptes previs d'espectroscòpia

En aquesta secció, eminentment pràctica, es pretén posar en relleu dos conceptes ja coneguts que són fonamentals per a la comprensió de l'assignatura. El primer d'ells es va veure en l'assignatura Química Quàntica, i és el significat del mòdul del quadrat del coeficient en la funció d'ona com a mesura de la probabilitat de trobar una partícula en l'estat descrit per la funció associada al coeficient. Aquest concepte serà imprescindible per a estudiar, en els propers punts, les probabilitats de transicions espectroscòpiques entre dos estats energètics d'una molècula, ... L'exercici 1 s'ha inclòs amb vista a repassar aquesta idea.

El segon concepte fa referència a la gran quantitat de magnituds utilitzades en espectroscòpia per a expressar l'energia. Moltes d'elles estan lligades a regions concretes de l'espectre on són típiques. Així, l'energia en la regió de l'infraroig se sol expressar en termes de  $\text{cm}^{-1}$ , però en espectroscòpia electrònica és més habitual l'eV. L'exercici 2 proposa la construcció d'una taula d'equivalències entre totes aquestes magnituds (que són relacionables entre si).

### Exercicis

1. Una partícula “lliure” està en un estat descrit per la funció:

$$\psi = \cos \phi e^{ikx} + \sin \phi e^{-ikx}. \quad (1.16)$$

- Quina és la probabilitat que la partícula siga trobada amb un moment  $+k\hbar$ ?
- Ídem amb moment  $-k\hbar$ ?
- Quina forma hauria de tenir la funció d'ona si la probabilitat de trobar la partícula amb moment  $+k\hbar$  fora del 90%?

Nota: tingueu en compte el principi de superposició de química quàntica. Ajuda en secció (1.17.8).

2. Transformacions entre unitats d'energia.

- Realitzeu les següents transformacions d'unitats:  
 1 eV en erg/molècula, kcal/mol i  $\text{cm}^{-1}$   
 1 kcal/mol en  $\text{cm}^{-1}$   
 1  $\text{cm}^{-1}$  en J/mol
- Construïu taules de conversió (de doble entrada) d'energies en diverses unitats (erg/molècula, kJ/mol, eV,  $\text{cm}^{-1}$ , MHz, hartree, etc.) en cadascuna de les altres unitats.
- Completeu aquesta taula.

	MW	IR	V	UV
$\lambda/\text{cm}$	30 – 0.1	0.003 – 0.00025	$7 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-5}$
$\lambda/\text{\AA}$			7000 – 3000	3000 – 1000
$\nu/\text{MHz}$	1000 – 300000			
$\nu/\text{cm}^{-1}$		333 – 4000		

Ajuda en secció (1.17.8).

## 1.5 Teoria perturbacional dependent del temps

En química podem afirmar que pràcticament totes les perturbacions depenen del temps, fins i tot aquelles que semblen estacionàries. I açò succeeix perquè pràcticament sempre cal *engegar* les perturbacions. Per exemple, quan tractem perturbacionalment l'efecte Stark, assumim, com a ordre zero, l'hamiltonià de l'àtom d'hidrogen (electró en un camp potencial central). En un instant determinat, *engeguem* un camp elèctric constant en la direcció  $z$ . El potencial estacionari camp-dipol,  $V = -\mu E = -\mu_z E$ , es considera com la perturbació. Aleshores apliquem la teoria de perturbacions independents del temps i... funciona! Funciona malgrat que  $V(t \leq t_0) = 0$ ,  $V(t \geq t_0) = -\mu_z E$ , és a dir, malgrat que  $V$  depèn del temps. El motiu és que la resposta del sistema a la perturbació aplicada és tan ràpida que, per a tots els efectes pràctics, el sistema *oblida* que mai va estar no pertorbat. S'acomoda en els nous autovectors pertorbats com si mai hi haguera hagut un *engegament* de la perturbació.

De vegades, la utilització de la teoria de perturbacions és purament formal. Vull dir, sense que hi haja cap procés físic real: hi ha una equació diferencial que no sabem resoldre i una altra, de semblant, que sí que sabem resoldre-la. Aproximem les solucions de la primera amb les de la segona pertorbada. No hi ha per què imaginar, doncs, cap procés *d'engegament* de cap potencial pertorbador.

Tanmateix, cal afegir que si realment volem comprendre com els sistemes responen a perturbacions, cal incloure la variable temps. Però el motiu més important que justifica la teoria de perturbacions dependent del temps és que hi ha perturbacions que *una volta engegades* no són constants. L'exemple paradigmàtic és una molècula exposada a una radiació electromagnètica. La molècula experimenta un camp oscil·lant mentre és il·luminada. En aquest cas la teoria de perturbacions estacionàries és totalment inadequada. I aquest no és qualsevol cas: tota l'espectroscòpia no és sinó diverses manifestacions d'aquesta interacció radiació-matèria.

Imaginem un sistema, definit per  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , en un estat estacionari  $\Psi_0(x, t) = \Psi_0(x) e^{-iE_0 t/\hbar}$ . Imaginem una perturbació  $\hat{\mathcal{H}}'(t)$ . L'hamiltonià total serà:  $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'$ . De la mateixa manera que en el cas de perturbacions estacionàries, serà convenient introduir un paràmetre  $\lambda$  que permeti el trànsit continu des

de l'absència a la presència plena de pertorbació<sup>1</sup>:

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) = \hat{\mathcal{H}}_o + \lambda\hat{\mathcal{H}}'. \quad (1.17)$$

La presència de  $(\lambda\hat{\mathcal{H}}')$  ocasiona un estat mescla d'estats estacionaris, de manera que:

$$\Psi_\lambda(x, t) = \sum_k c_k^\lambda(t) \Psi_k(x, t). \quad (1.18)$$

Podem desenvolupar  $c_k^\lambda$  en sèrie de potències (Taylor) en  $\lambda$ :

$$c_k^\lambda = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots \quad (1.19)$$

Substituïm (1.18) en l'equació de Schrödinger:

$$(\hat{\mathcal{H}}_o + \lambda\hat{\mathcal{H}}') \sum_k c_k^\lambda(t) \Psi_k(x, t) = i\hbar \sum_k \frac{\partial}{\partial t} [c_k^\lambda(t) \Psi_k(x, t)]. \quad (1.20)$$

Tenint en compte que els estats estacionaris són solució de:

$$\hat{\mathcal{H}}_o \Psi_k(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_k(x, t)}{\partial t}, \quad (1.21)$$

substituint (1.21) en (1.20), a continuació multiplicant per  $\Psi_l^*(x, t)$  i integrant sobre les coordenades espacials obtenim<sup>2</sup>:

$$\sum_k \lambda c_k^\lambda(t) H'_{lk} = i\hbar \frac{dc_l^\lambda(t)}{dt}, \quad (1.22)$$

on,  $H'_{lk} = \int \Psi_l^*(x, t) \mathcal{H}' \Psi_k(x, t) dx$ .

Substituïm (1.19) en (1.22) i reagrupem els termes per potències de  $\lambda$ , igualant-ho tot a zero. El caràcter arbitrari de  $\lambda$  fa que, en paral·lelisme perfecte amb la teoria de pertorbacions estacionàries, cada factor que multiplica una potència  $\lambda^p$  és idènticament zero. Tenim que:

$$\lambda^0 \rightarrow i\hbar \frac{dc_l^{(0)}}{dt} = 0, \quad (1.23)$$

$$\lambda^1 \rightarrow i\hbar \frac{dc_l^{(1)}}{dt} = \sum_k c_k^{(0)}(t) H'_{lk}, \quad (1.24)$$

...

<sup>1</sup>Noteu que  $\hat{\mathcal{H}}(\lambda=0) = \hat{\mathcal{H}}_o$ , i que  $\hat{\mathcal{H}}(\lambda=1) = \hat{\mathcal{H}}$ .

<sup>2</sup>Recordeu que  $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}$ .



L'equació (1.23) no ens diu res de nou:  $c_l^{(0)} = \text{constant}$ . En particular, si el nostre sistema estava en un estat  $\Psi_0(x, t)$  tenim que  $c_0^{(0)} = 1$ ,  $c_l^{(0)} = 0$  (amb  $l \neq 0$ ).

L'equació (1.24) ens proporciona la correcció provinent de la perturbació de primer ordre. Substituïm els valors coneguts de  $c_l^{(0)}$  en (1.24):

$$i\hbar \frac{dc_l^{(1)}}{dt} = H'_{l0} \rightarrow c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{l0} dt. \quad (1.25)$$

De manera semblant abordariem els ordres superiors de perturbació.

A l'hora d'aplicar (1.25) (així com les fórmules per a ordres superiors de perturbació) trobem dos casos:

- $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  és variable en el temps. Aquest cas el tractarem a la secció següent.
- $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  és independent del temps. En aquest cas, només cal mirar l'equació (1.25) per a adonar-nos que la perturbació precipita el sistema en un estat no estacionari. Però en lloc de fer consideracions de tipus general, estudiarem un exemple senzill.

Imaginem que tenim una partícula confinada i que, en un instant  $t = 0$ , determinem que la seua posició està localitzada a l'esquerra de la caixa on la partícula està confinada (diguem-ne, entre  $x = 0$  i  $x = L/2$ ). El nostre coneixement que la partícula està localitzada a l'esquerra de la caixa per a  $t = 0$ , implica necessàriament que el seu estat és *no* estacionari<sup>3</sup>. Considerarem una combinació lineal d'estats estacionaris senzilla que aproxime el nostre estat no estacionari, caracteritzat per una probabilitat nul·la de trobar la partícula a la dreta de la caixa. Una combinació dels dos primers estats estacionaris al 50% és una bona aproximació a l'estat estacionari del qual estem parlant. En efecte, per a  $t = 0$ ,  $\Psi_0 = 1/\sqrt{L} (\sin \pi \frac{x}{L} + \sin 2\pi \frac{x}{L})$ . La representació de  $\Psi_0(t = 0)$  enfront de  $x$  (vegeu la Figura (1.2)) ens dona una probabilitat molt petita que la partícula estiga a la dreta.

En qualsevol  $t > 0$  tenim que  $e^{-iEt/\hbar} \neq 1$  i la fórmula de l'estat proposat és:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} (\sin \pi \frac{x}{L} \cdot e^{-iE_1 t/\hbar} + \sin 2\pi \frac{x}{L} \cdot e^{-iE_2 t/\hbar}), \quad (1.26)$$

---

<sup>3</sup>En qualsevol estat estacionari de la partícula en una caixa hi ha una probabilitat finita de trobar l'esmentada partícula a la part *dreta* de la caixa.

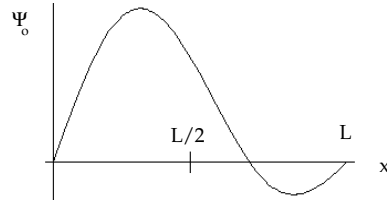


Figura 1.2: Representació de  $\Psi(t = 0)$  enfront de  $x$ .

on  $E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mL^2}$ . Estudiarem ara l'evolució de  $|\Psi(x, t)|^2$  enfront del temps. A partir de (1.26),

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{L} \left( \sin^2 \frac{\pi x}{L} + \sin^2 \frac{2\pi x}{L} + 2 \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} \cos \omega t \right), \quad (1.27)$$

amb  $\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\hbar^2}{2mL^2}$ . L'equació (1.27) per a diversos temps ve representada en la figura següent, on es mostra una partícula rebotant de paret a paret.

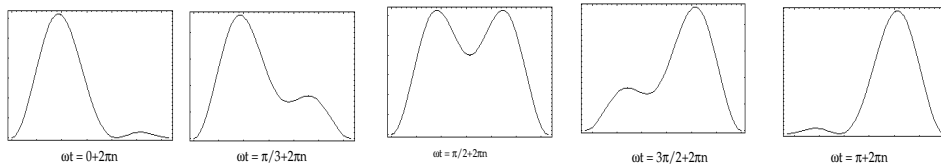


Figura 1.3: Representació de  $\Psi$  en funció del temps.

Cal adonar-se que com que la pertorbació no depèn del temps<sup>4</sup> el resultat és un estat no estacionari, però amb una probabilitat de trobar el sistema en un determinat estat estacionari *constant* (des de (1.26) es veu immediatament que  $|c_1|^2 = |c_2|^2 = 0.5$ ,  $|c_i|^2 = 0$  si  $i \neq 1, 2$ ).

### Exercici

1. Considerem l'estat no estacionari  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s} e^{it/2} + \Psi_{2p_z} e^{it/8}]$  de l'hidrogen. Comproveu que aquest estat dipolar oscil·la amb una freqüència  $\omega = E_2 - E_1$  a.u. És a dir, el dipol oscil·la a la mateixa freqüència que la radiació requerida per a realitzar la transició  $1s \rightarrow 2p_z$ . Aquesta condició de *ressonància* és un concepte fonamental en espectroscòpia. (Ajuda: Recordeu que en unitats atòmiques (a.u.)  $E(n) = -1/2n^2$ ).

<sup>4</sup>En aquest cas la pertorbació sobre el sistema ha sigut causada per una interacció el resultat de la qual aboca el sistema en un estat similar al que resultaria d'una mesura *aproximada*, en un instant, de la posició de la partícula.

## 1.6 Tractament semiclàssic de la interacció radiació-matèria

L'estudi de l'acoblament d'àtoms i molècules amb la radiació, això és, l'espectroscòpia, pot abordar-se de dues maneres: mitjançant *un tractament semiclàssic* (on la matèria rep un tractament quàntic i la radiació un tractament clàssic), i mitjançant un tractament purament quàntic (electrodinàmica quàntica). En aquest curs només estudiarem el tractament semiclàssic, tot i que pots trobar un tema avançat, secció (1.16), on es fa un tractament *naïf* d'electrodinàmica quàntica. Tot seguit veurem com el tractament semiclàssic ens porta a una sèrie de *regles de selecció*, entenent per regla de selecció la predicció de les transicions selectives que la matèria efectua per acció de la radiació electromagnètica des d'un estat estacionari inicial a una sèrie d'estats finals, així com la impossibilitat de transició a qualsevol altre estat.

En el tractament semiclàssic caracteritzem el sistema material per l'hamiltonià  $\hat{\mathcal{H}}_0$  amb estats estacionaris  $\psi_k(q, t) = \varphi_k(q)e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$ .

Considerem la radiació electromagnètica responsable de l'excitació que dona lloc a les transicions espectroscòpiques com una pertorbació  $\hat{\mathcal{H}}'(t)$  sobre el sistema material. En presència d'aquesta pertorbació l'hamiltonià del sistema passarà a ser  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda\hat{\mathcal{H}}'(t)$ , on  $\lambda$  és un paràmetre que representa la intensitat de la pertorbació. Per a  $\lambda = 0$  no hi ha pertorbació sobre el sistema estacionari, i per a  $\lambda = 1$  la pertorbació és completa.

La contribució de primer ordre per a la transició espectroscòpica deguda a la pertorbació que origina el camp electromagnètic ve donada per l'equació (1.25). Suposem que l'estat inicial és estacionari, i ve representat per  $\psi_i(q, t)$ . Açò vol dir que els coeficients en l'expressió general  $\Psi(q, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(q, t)$ , que representa l'estat del sistema material abans d'engegar la pertorbació, presenten valors  $c_i^0 = 1$  i  $c_k^0 = 0, \forall k \neq i$ . Substituint aquests coeficients en l'equació (1.24) obtenim:

$$i\hbar \frac{dc_i^{(1)}}{dt} = c_i^0(t)H'_{li} = H'_{li}. \quad (1.28)$$

Per integració d'aquesta equació obtenim el coeficient de primer ordre:

$$c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{li} dt. \quad (1.29)$$

Cal tenir present que  $c_l^0 = c_l(0) = 0$ , ja que quan  $\lambda = 0$  no hi ha pertorbació i encara no tenim cap presència de l'estat d'arribada  $l$ . D'altra banda,  $c_l^{(1)} \gg c_l^{(2)} \dots$  Per tant:

$$c_l(t) = c_l^0(t) + c_l^{(1)}(t) + c_l^{(2)}(t) + \dots \approx c_l^{(1)}(t). \quad (1.30)$$

Assumim, doncs, que l'equació (1.29) representa satisfactòriament l'efecte total de la pertorbació.

Òbviament,  $\hat{\mathcal{H}}'$  inclou tant interaccions elèctriques com magnètiques, atès que estem considerant l'acció de la radiació electromagnètica. A més a més, tant la interacció elèctrica com la magnètica es poden descompondre en una suma d'interaccions multipolars. El terme de major interacció és el dipolar. Abordarem tot seguit el cas particular d'interacció elèctrica, que és molt major que la magnètica (vegeu secció (1.13)), i concretament el terme d'interacció dipolar. En aquesta secció representarem el camp elèctric per  $\epsilon$ , i no per  $E$ , com és habitual, per a evitar confusió amb l'energia. Considerem, doncs, el component elèctric  $\epsilon$  d'una radiació electromagnètica monocromàtica:

$$\epsilon = 2 \epsilon_0 \cos(2\pi\nu t) = \epsilon_0 (e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}), \quad (1.31)$$

i escrivem el moment dipolar  $\mu(q) = e(q - q_0)$ , on  $q_0$  representa les coordenades del centre de masses atòmic o molecular. Aleshores, la interacció dipolar  $\hat{\mathcal{H}}' = -\mu\epsilon$ , dóna lloc a elements de matriu:

$$\begin{aligned} H'_{li} &= - \int \psi_l^*(q) e^{iE_l t/\hbar} \mu(q) \epsilon_0 [e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}] e^{-iE_i t/\hbar} \psi_i(q) dq \\ &= - \int \psi_l^*(q) \mu(q) \psi_i(q) dq \epsilon_0 e^{i\frac{(E_l - E_i)}{\hbar} t} \left[ e^{i\frac{\hbar\nu}{\hbar} t} + e^{-i\frac{\hbar\nu}{\hbar} t} \right]. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Cal evitar la confusió entre el subíndex  $i$ , que es refereix a l'estat de partida, i el nombre imaginari  $i$  que apareix en les exponencials complexes.

Si anomenem  $\omega_{li} = \frac{(E_l - E_i)}{\hbar}$  i  $\omega = \frac{\hbar\nu}{\hbar}$ , l'equació (1.32) ens queda:

$$H'_{li} = -\mu_{li}\epsilon_0 \left[ e^{i[\omega_{li} + \omega]t} + e^{i[\omega_{li} - \omega]t} \right], \quad (1.33)$$

on  $\mu_{li} = \int \psi_l^*(q) \mu(q) \psi_i(q) dq$ .

Portant l'equació (1.33) a l'equació (1.29) podem escriure:

$$\begin{aligned} c_l^{(1)}(t) &= \frac{i\epsilon_0}{\hbar} \mu_{li} \int (e^{i\theta_1 t} + e^{i\theta_2 t}) dt \\ &= \frac{i\epsilon_0}{\hbar} \mu_{li} \left[ \frac{1}{i\theta_1} (e^{i\theta_1 t} - 1) + \frac{1}{i\theta_2} (e^{i\theta_2 t} - 1) \right], \end{aligned} \quad (1.34)$$

on  $\theta_1 = \omega_{li} + \omega$  i  $\theta_2 = \omega_{li} - \omega$ .

Ara bé, tenint en compte la següent identitat:

$$\frac{e^{ix} - 1}{ix} = e^{ix/2} \frac{e^{ix/2} - e^{-ix/2}}{ix} = \frac{2i}{i} e^{ix/2} \frac{\sin(x/2)}{x},$$

arribem a l'expressió per a  $c_l^{(1)}(t)$ :

$$c_l^{(1)}(t) = \frac{i\epsilon_0}{\hbar} \mu_{li} t \left[ 2e^{i\theta_1 t/2} \frac{\sin(t\theta_1/2)}{t\theta_1} + 2e^{i\theta_2 t/2} \frac{\sin(t\theta_2/2)}{t\theta_2} \right]. \quad (1.35)$$

La funció  $\frac{\sin x}{x}$  és zero, excepte en les rodalies de l'origen, tal i com es pot veure en la Figura (1.4):

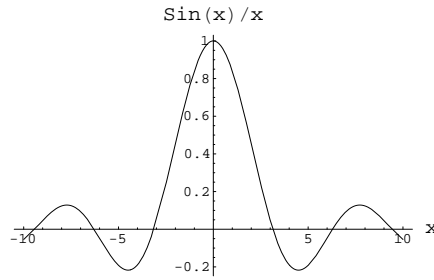


Figura 1.4: Funció  $\sin(x)/x$ .

Per tant, l'equació (1.35) ens diu que  $c_l^{(1)}(t)$  és zero (no s'arriba a cap estat excitat), excepte si  $\theta_1 \approx 0$  o  $\theta_2 \approx 0$ . D'aquestes dues condicions, però, no podem considerar  $\theta_1 \approx 0$  ja que:

$$\theta_1 = \omega_{li} + \omega = 0 \Rightarrow \nu = \frac{E_i - E_l}{h}. \quad (1.36)$$

Com que estem suposant l'estat  $i$  com el fonamental i l'estat  $l$  com l'excitat ( $E_l > E_i$ ), l'equació (1.36) dóna lloc a freqüències negatives. Com que no

hi ha freqüències negatives,  $\theta_1 \neq 0$  i aquest terme mai contribueix a  $c_l^{(1)}(t)$ . L'equació (1.35) es pot reescriure doncs:

$$c_l^{(1)}(t) = \frac{i\epsilon_0}{\hbar} \mu_{li} 2t e^{i\theta_2 t/2} \frac{\sin(t\theta_2/2)}{t\theta_2}. \quad (1.37)$$

I només s'ha de complir que  $\theta_2 = 0$  perquè siga possible la transició a l'estat  $l$ -èssim. La condició  $\theta_2 = 0$  equival a:

$$\nu = \frac{E_l - E_i}{h}, \quad (1.38)$$

equació que es coneix com a *condició de ressonància de Bohr* per a transicions monofotòniques, i suposa un concepte fonamental en espectroscòpia –el de conservació de l'energia–: una transició entre dos estats només és possible quan el fotó de la radiació incident aporta la diferència d'energia entre aquests dos estats. En realitat la condició de ressonància no es compleix estrictament, atès que  $c_l^{(1)}$  pot ser distint de zero per a valors de  $\theta_2$  lleugerament diferents de zero (vegeu Figura (1.4)). Aquesta subtilesa s'estudia amb més detall en la secció “Amplada natural de banda” (secció (1.11)).

A més de la condició de ressonància, hi ha el terme  $\mu_{li} = \int \psi_l^*(q) \mu \psi_i(q) dq$  en l'equació (1.37). Aquest terme s'anomena *moment dipolar de la transició* i dóna lloc a les denominades regles de selecció per dipol elèctric, que estudiarem en la secció (1.13).

La condició de ressonància i les regles de transició per dipol elèctric també es poden estudiar a partir de la probabilitat de transició, que ve donada pel quadrat del coeficient:

$$|c_l(t)|^2 = \frac{\epsilon_0^2}{\hbar^2} \mu_{li}^2 t^2 \frac{\sin^2(t\theta_2/2)}{(t\theta_2/2)^2} = \frac{V_{li}^2}{\hbar^2} t^2 \frac{\sin^2(t\theta_2/2)}{(t\theta_2/2)^2}, \quad (1.39)$$

on  $V_{li}$  representa el producte  $-\mu_{li} \epsilon_0$ , que cal distingir-lo del producte  $-\mu_{li} \epsilon = H'_{li}$ .

La funció  $\frac{\sin^2(x)}{x^2}$ , similarment a  $\frac{\sin x}{x}$ , s'anul·la per a qualsevol valor d' $x \neq 0$ , cosa que dóna lloc a la condició de ressonància de Bohr (la transició és improbable si no es compleix l'equació (1.38)). Addicionalment,  $\mu_{li}^2$  dóna lloc a les regles de selecció. Per descomptat, si no hi ha radiació,  $\epsilon_0 = 0$ , no hi ha transició.

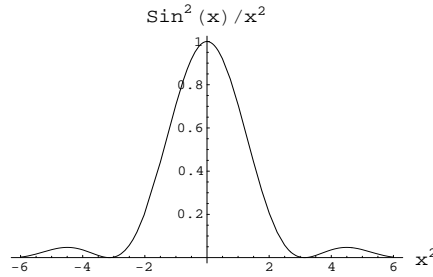


Figura 1.5: Funció  $\sin^2(x)/x^2$ .

Finalment cal comentar que hi ha transicions febles que no compleixen les regles ací deduïdes –regles derivades de la interacció dipolar elèctrica–, però que sí que són permeses per quadrupol elèctric, octupol elèctric... , així com per dipol magnètic, etc. Insistim que aquestes darreres transicions deriven d'interaccions més febles i, per tant, donen lloc a transicions menys intenses que aquelles que deriven de la interacció dipolar elèctrica.

## 1.7 Fermi's Golden Rule

La probabilitat de trobar un sistema en un estat  $\psi_k$  després d'un temps  $t$  d'haver estat irradiant el seu estat fonamental,  $\psi_0$ , amb llum monocromàtica  $\omega$  ve donada, segons hem vist amb l'equació (1.39), per:

$$P(t) = |c_k(t)|^2 = \frac{4t^2}{\hbar^2} V_{0k}^2 \frac{\sin^2\left[\frac{(\omega_{0k}-\omega)t}{2}\right]}{(\omega_{0k}-\omega)^2 t^2}, \quad (1.40)$$

Aquesta equació la podem reescriure identificant:

$$x = \frac{1}{2}(\omega_{0k} - \omega) t, \quad (1.41)$$

$$A = \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2}, \quad (1.42)$$

de manera que l'equació (1.40) ens queda

$$P(t) = A t^2 \frac{\sin^2 x}{x^2}. \quad (1.43)$$

L'equació (1.43) ens diu que fora de la condició de ressonància (és a dir, si  $x \neq 0$ ),  $P(t) \approx 0$ , i que si hi ha ressonància, aleshores  $P(t) = At^2$ , atès que  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$ .

Aleshores, la probabilitat de transició, entesa com a *variació de la probabilitat de trobar el sistema en un estat  $\psi_l$  en funció del temps*, és una magnitud directament proporcional a la intensitat de radiació absorbida o emesa, que ve donada per:

$$\frac{dP(t)}{dt} = 2At. \quad (1.44)$$

L'equació (1.44) fa l'**absurda** predicció que la intensitat de la línia espectral creixerà més i més a mesura que passa el temps. Açò **no** és el que s'observa experimentalment sinó que, una vegada engegada la pertorbació sobre el sistema, la velocitat de transició és independent del temps (excepte si la intensitat de la radiació varia amb  $t$ ). El motiu d'aquesta predicció errada rau en la natura de la radiació: experimentalment *no es té una radiació monocromàtica*, tal i com es va suposar per a calcular l'equació (1.40); en lloc d'açò es té una llum amb una distribució de nombre d'ones  $\rho(\omega)$  al voltant de  $\omega = \omega_{0k}$ .

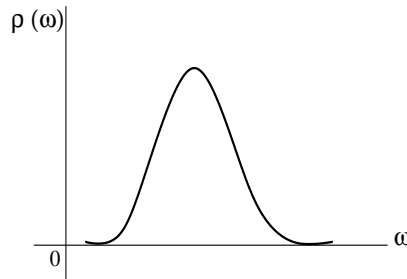


Figura 1.6: Distribució de la radiació al voltant del valor mitjà monocromàtic ideal  $\omega_{0k}$ .

Caldrà, doncs, fer una modificació en el tractament perturbacional utilitzat per a obtenir (1.40), escrivint ara el camp elèctric,  $\epsilon$ , com la suma del camp en totes les freqüències possibles:

$$\epsilon = \int_0^{\infty} \rho(\omega) 2\epsilon_{\omega}^0 \cos(\omega t) d\omega, \quad (1.45)$$

on  $\rho(\omega)$  és la densitat de llum en cada  $\omega$ , i  $\epsilon_{\omega} = 2\epsilon_{\omega}^0 \cos(\omega t)$  el camp elèctric associat a la radiació de freqüència  $\omega$ .



Amb aquesta equació arribem a la següent expressió per a la probabilitat de transició (podeu trobar els detalls de la deducció en la secció (1.17.1)):

$$P(t) = \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} t \rho(\nu_{0k}). \quad (1.46)$$

on  $V_{0k} = -\epsilon_{\omega}^0 \mu_{0k}$ . Amb la qual cosa, la velocitat de transició o velocitat d'absorció de fotons  $\nu_{0k}$  per molècula és:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0k}). \quad (1.47)$$

Un darrer efecte que cal considerar és la *distribució d'orientacions*. Anomenem  $z$  la direcció marcada pel camp extern, aleshores  $V_{0k} = -(\mu_{0k})_z \epsilon_0$ , per la qual cosa  $V_{0k}^2 = (\mu_{0k})_z^2 \epsilon_0^2$ . Com que la direcció marcada pel camp extern pot ser qualsevol direcció de l'espai amb igual probabilitat, cal fer una mitjana  $\mu_{0k}$  per a totes les orientacions possibles. En coordenades esfèriques, com mostra la Figura (1.7), s'ha de complir que:

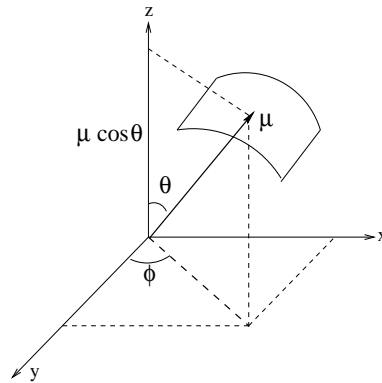


Figura 1.7:  $\mu$  en una direcció qualsevol de l'espai.

$$\langle \mu_z^2 \rangle = \mu^2 \langle \cos^2 \theta \rangle. \quad (1.48)$$

Si imaginem ara que traslladem el moments dipolars de totes les molècules a un punt de l'espai, punt que agafem com centre d'una esfera de radi igual al mòdul d'aquests moments dipolars,  $r = \mu$ , podem definir la densitat  $\rho$  de molècules amb moment dipolar orientat segons la direcció marcada per l'angle  $\theta$  mitjançant l'expressió  $\rho = dN_{\theta}/dS$ . En aquesta expressió  $dN_{\theta}$  representa al nombre de molècules el moment dipolar de les quals apunta a l'element de

superfície  $dS$ . La isotropia de l'espai fa que  $\rho$  siga independent de la orientació. Aleshores,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int \cos^2 \theta dN_\theta}{\int dN_\theta} = \frac{1}{S} \int_S \cos^2 \theta dS. \quad (1.49)$$

En coordenades esfèriques  $dS = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$  i  $S = \int dS = 4\pi r^2$ , per tant:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{r^2}{4\pi r^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{3} = \frac{1}{3}. \quad (1.50)$$

Aleshores, s'acompleix que  $\langle \mu_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\mu^2$ , i la *Fermi's Golden Rule* cal modificar-la per a un sistema gasós que, necessàriament, presenta qualsevol orientació.

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{3} c_0^2 \frac{\mu_{0k}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0k}) = \frac{1}{3} \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0k}). \quad (1.51)$$

És d'interès remarcar que només podem parlar de molècules no interaccionants en fase gas a baixa pressió. Per aquesta raó, l'equació (1.51) és la general per a la interacció molècules aïllades-radiació.

L'equació (1.51) es coneix com a *Fermi's Golden Rule* i s'ajusta bé a les observacions experimentals, en especial pel que fa al no augment de l'absorció davant el temps.

## 1.8 Coeficients d'Einstein

El tractament semiclàssic de la interacció radiació-matèria assumeix l'existència d'estats excitats estacionaris en la matèria –quan en la realitat l'únic estat estacionari és el fonamental– i, aleshores, no pot explicar l'*emissió espontània* de la matèria.

Cal estudiar quànticament un sistema compost per radiació (fotons) i matèria interaccionant per a poder explicar aquest fet experimental. Aquest tractament s'anomena electrodinàmica quàntica <sup>5</sup> i queda fora de l'abast de la troncalitat dels estudis de química.

No podem, però, obviar l'emissió espontània, per la qual cosa seguirem el tractament macroscòpic presentat per Einstein en 1917.

Considerem un sistema radiació-matèria en equilibri a una temperatura  $T$

<sup>5</sup>Una introducció elemental a l'electrodinàmica quàntica la podeu trobar en la secció (1.16).

(malgrat que en espectroscòpia no estem en situacions d'equilibri, les probabilitats de transicions, que és el que estudiarem tot seguit, són propietats fonamentals de la radiació-matèria, independents de l'existència o no d'equilibri tèrmic).

Anomenem  $u_\nu$  la densitat de radiació:

$$u_\nu \Rightarrow \text{energia per unitat de volum de freqüència } \nu.$$

El nombre de fotons de freqüència  $\nu$  és proporcional a  $u_\nu$ .

Anomenem  $N_l$  el nombre de molècules en l'estat estacionari excitat  $\psi_l$ , i  $N_0$  les que hi ha a l'estat fonamental  $\psi_0$ .

La probabilitat d'absorció ( $0 \rightarrow l$ ) serà proporcional a  $N_0$  i al nombre de fotons de freqüència  $\nu$ . Anomenem  $B_{0l}$  aquesta constant de proporcionalitat.

En absència de radiació, l'estat  $\psi_l$  decau amb una probabilitat  $A_{0l}$  (per emissió espontània). Si hi ha  $N_l$  molècules, la probabilitat d'emissió per aquesta via serà  $A_{0l} \cdot N_l$ . Però si hi ha radiació hi haurà, a més a més, un decaïment addicional de probabilitat  $B_{0l}N_l u_\nu$ , ja que la radiació constitueix una pertorbació del sistema que pot dur tant a estats superiors com a inferiors, amb igual probabilitat<sup>6</sup>. Podem parlar, doncs, d'una *emissió induïda* per la radiació. La

---

<sup>6</sup>El fet que la probabilitat de transició per molècula induïda per la radiació des de l'estat  $\psi_0$  al  $\psi_l$ ,  $P(0 \rightarrow l)$  siga idèntica a la probabilitat  $P(l \rightarrow 0)$  deriva directament del tractament pertorbacional, equació (1.24),

$$i\hbar \frac{dc_l^{(1)}}{dt} = \sum_k c_k^{(0)}(t) H'_{kl}, \quad (1.52)$$

on  $H'$  és hermític i, aleshores,  $|H'_{lk}|^2 = |H'_{kl}|^2$ .

Si en la fórmula anterior introduïm la hipòtesi:  $c_0^{(0)} = 1$ ,  $c_k^{(0)} = 0$  ( $k \neq 0$ ), obtenim, equació (1.25),

$$c_l^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{l0} dt. \quad (1.53)$$

Si pel contrari diem:  $c_l^{(0)} = 1$ ,  $c_k^{(0)} = 0$  ( $k \neq l$ ), obtenim:

$$c_0^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{0l} dt. \quad (1.54)$$

La probabilitat de transició ve donada pel quadrat del mòdul del coeficient. A partir de les dues fórmules anteriors és evident que  $|c_l^{(1)}|^2 = |c_0^{(1)}|^2$ , és a dir, que les probabilitats per molècula  $P(0 \rightarrow l)$  i  $P(l \rightarrow 0)$  són iguals.

probabilitat total d'emissió, suma d'emissió espontània i induïda, és doncs:

$$(A_{0l} + B_{0l} u_\nu) N_l, \quad (1.55)$$

i si hi ha equilibri tèrmic, aquesta ha de ser igual a la probabilitat d'absorció  $B_{0l} u_\nu N_0$ :

$$(A_{0l} + B_{0l} u_\nu) N_l = B_{0l} u_\nu N_0. \quad (1.56)$$

En equilibri tèrmic sabem també que la població de qualsevol estat segueix la llei de distribució clàssica de Maxwell-Boltzmann:

$$N_l = N_0 e^{-\frac{h\nu_{0l}}{kT}}. \quad (1.57)$$

Aleshores, des de les equacions (1.56) i (1.57) podem aïllar  $u_\nu$ :

$$u_\nu = \frac{A_{0l}}{B_{0l}} \left( e^{\frac{h\nu_{0l}}{kT}} - 1 \right)^{-1}. \quad (1.58)$$

Però, addicionalment, sabem que en equilibri tèrmic  $u_\nu$  segueix la llei de Planck del cos negre:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}. \quad (1.59)$$

Combinant les equacions (1.58) i (1.59) obtenim finalment:

$$\frac{A_{0l}}{B_{0l}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}, \quad (1.60)$$

on veiem que l'emissió espontània creix proporcionalment a la tercera potència de la freqüència respecte de l'emissió estimulada. Això implica que a altes freqüències l'emissió espontània és tan important que resulta molt difícil mantenir poblacions importants d'estats altament excitats (decauen a gran velocitat).

La fórmula (1.60) ens permet també fer *càlculs teòrics d' $A_{0l}$  a partir de càlculs teòrics de  $B_{0l}$*  que deriven –com veurem tot seguit– de la probabilitat de transició calculada en el tractament semiclàssic.

### 1.8.1 Càlcul teòric del coeficient $B_{0l}$

En aquesta secció i posteriors (en les quals apareix la constant dielèctrica del buit,  $\epsilon_0$ , i on no apareixen les energies moleculars  $E_i$ ) utilitzem la notació habitual per designar el camp elèctric:  $E = 2E_0 \cos(\omega t)$ .

Per a calcular teòricament el coeficient  $B_{0l}$  partim de la *Fermi's Golden Rule*

per a la velocitat d'absorció de fotons, equació (1.51), que hem deduït a la secció (1.8):

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{3} E_0^2 \frac{\mu_{0l}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0l}), \quad (1.61)$$

de l'energia per unitat de volum d'una REM monocromàtica en la freqüència  $\nu$ , que ve donada per l'expressió (podeu trobar els detalls de la deducció en la secció (1.17.2)):

$$e_\nu = 2 \epsilon_0 E_0^2, \quad (1.62)$$

i que permet escriure la **densitat d'energia**,  $u_\nu$  (energia per unitat de volum per a freqüències entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ ), de la forma:

$$u_\nu = e_\nu \rho(\nu), \quad (1.63)$$

on  $\rho(\nu)$  és la densitat de freqüències (nombre de freqüències presents entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ ).

També de l'expressió corresponent a la **velocitat d'absorció estimulada per molècula** que, des d'un punt de vista macroscòpic, s'escriu:

$$v(0 \rightarrow l) = B_{0l} u_\nu. \quad (1.64)$$

Amb les equacions (1.51), (1.62) i (1.63):

$$\left. \begin{array}{l} v(0 \rightarrow l) = \frac{1}{3} E_0^2 \frac{\mu_{0l}^2}{\hbar^2} \rho(\nu_{0l}) \\ e_\nu = 2 \epsilon_0 E_0^2 \\ u_\nu = e_\nu \rho(\nu) \end{array} \right| \Rightarrow v(0 \rightarrow l) = \frac{u_\nu}{6\epsilon_0 \hbar^2} \mu_{0l}^2$$

Identificant  $v(0 \rightarrow l)$  d'aquesta nova expressió amb la de (1.64) obtenim la següent relació:

$$B_{0l} = \frac{|\mu_{0l}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}, \quad (1.65)$$

que possibilita el càlcul de  $B_{0l}$ , i consegüentment d' $A_{0l}$ , a partir de constants teòriques i del moment de transició  $\mu_{0l}$ .

## Exercici

Considerem un sistema model de tres nivells,  $E_1 < E_2 < E_3$ , amb poblacions  $N_1, N_2, N_3$ . S'introdueix una radiació de freqüència  $\nu_{13} = \frac{E_3 - E_1}{h}$  i s'assoleix l'estat estacionari ( $\dot{N}_1 = \dot{N}_2 = \dot{N}_3 = 0$ ). Trobeu les relacions  $N_3/N_2$  i  $N_2/N_1$  en termes dels coeficients  $A_{ij}$  i  $B_{ij}$  d'Einstein.

## 1.9 Força d'oscil·lador. Llei de Beer

### 1.9.1 Punt de vista macroscòpic: llei de Beer

La disminució relativa d'intensitat d'un feix de llum quan travessa una mostra d'espessor  $dl$  (vegeu Figura (1.8)) és proporcional a la concentració molar de la mostra  $M$  i l'espessor d'aquesta,  $dl$  (anomenem  $\alpha$  la constant de proporcionalitat):

$$-\frac{dI}{I} = \alpha M dl. \quad (1.66)$$

Aquesta equació s'integra en l'anomenada *lleï de Lambert-Beer*:

$$I = I_0 e^{-\alpha M l}, \quad (1.67)$$

on  $I_0$  és la intensitat de la radiació incident sobre la mostra i  $I$  la intensitat de la radiació transmesa (vegeu la Figura (1.8)).

La llei de Lambert-Beer dóna peu a la construcció de magnituds tan habituals en espectroscòpia electrònica com ara l'absorbància i la transmitància.

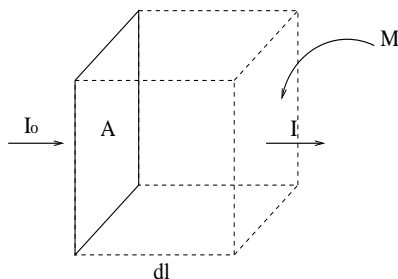


Figura 1.8: Reducció de la intensitat de radiació segons la llei Lambert-Beer.

Recordem que l'*absorbància*, antigament anomenada *densitat òptica*, es defineix com el següent producte adimensional:

$$A = \epsilon M l = -\log \frac{I}{I_0}, \quad (1.68)$$

on  $\epsilon$  és el coeficient d'absorció molar, antigament anomenat coeficient d'extinció, i que es relaciona amb el coeficient  $\alpha$  de la llei de Beer (equació (1.66)) per l'expressió:

$$\alpha = \epsilon \ln 10. \quad (1.69)$$

Veiem, doncs, que els coeficients  $\alpha$  i  $\epsilon$  són equivalents, i expressen la llei de Beer amb logaritmes naturals i decimals, respectivament.

La *transmitància* es defineix com la fracció de llum incident que és transmesa:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (1.70)$$

La relació entre absorbància i transmitància és, doncs,

$$A = -\log T. \quad (1.71)$$

### 1.9.2 Punt de vista microscòpic: llei de Beer

Imaginem que una REM de freqüència  $\nu$  pot provocar transicions en una molècula. La velocitat de transició per molècula és la probabilitat d'absorció d'un fotó per unitat de temps:

$$v(0 \rightarrow l) = B_\nu u_\nu, \quad (1.72)$$

on  $B_\nu$  és el coeficient d'Einstein que hem vist en la secció anterior, i  $u_\nu$  és l'energia amb una freqüència compresa dins l'interval  $(\nu, \nu + d\nu)$  per unitat de volum.

Si cada fotó té una energia  $h\nu$  i hi ha  $N_\nu$  molècules per unitat de volum que són capaces d'absorbir un fotó  $h\nu$ , aleshores l'absorció d'energia per unitat de volum i temps serà:

$$B_\nu u_\nu h\nu N_\nu. \quad (1.73)$$

I l'absorció d'energia per unitat de volum en un temps  $dt$  serà:

$$du_\nu = B_\nu u_\nu h\nu N_\nu dt. \quad (1.74)$$

D'altra banda, si tenim un cub d'àrea  $\delta A$  i espessor  $dl = c dt$ , on  $c$  és la velocitat de la REM, l'energia que travessa  $\delta A$  en un temps  $\delta t$  és l'energia que hi ha dins el cub:  $\Delta = u_\nu \delta A c dt$  (vegeu Figura 1.9).

La intensitat de la radiació és l'energia per unitat d'àrea i de temps:

$$I = \frac{\Delta}{\delta A \delta t} = c u_\nu. \quad (1.75)$$

Diferenciem aquesta darrera equació, tenint en compte (1.74):

$$-dI = c du_\nu = c B_\nu u_\nu h\nu N_\nu dt. \quad (1.76)$$

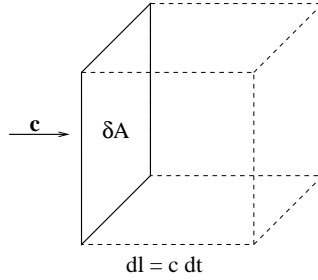


Figura 1.9: Cub d'àrea  $\delta A$  i espessor  $dl = c dt$ .

Com que  $I = u_\nu c$  i  $dl = c dt$ , podem transformar (1.76) per a trobar una expressió formalment idèntica a la llei de Beer macroscòpica (secció (1.9.1)), però deduïda amb principis microscòpics:

$$-\frac{dI}{I} = B_\nu N_\nu \frac{h\nu}{c} dl. \quad (1.77)$$

### 1.9.3 Combinació microscòpic/macroscòpic

És possible combinar les expressions microscòpica i macroscòpica de la llei de Beer per tal d'obtenir una relació entre paràmetres microscòpics i magnituds macroscòpiques fàcilment mesurables. A partir de les equacions (1.66) i (1.77) trobem:

$$\begin{aligned} -\frac{dI}{I} &= \alpha_\nu M dl \\ -\frac{dI}{I} &= B_\nu N_\nu \frac{h\nu}{c} dl \\ &\Downarrow \\ \frac{\alpha_\nu}{\nu} &= B_\nu \frac{N_\nu h}{Mc}. \end{aligned} \quad (1.78)$$

En l'espectre experimental el senyal espectroscòpic que s'observa és una banda centrada en la freqüència  $\nu$  en lloc d'una línia<sup>7</sup>, per això la fórmula (1.78) cal modificar-la fent que sume totes les freqüències de la banda (calculem

<sup>7</sup>Aquest fenomen es discuteix amb més profunditat a la secció "Amplada natural de banda" (secció (1.11)).



l'àrea d'absorció en compte de la freqüència d'absorció), cosa que s'aconsegueix integrant els dos costats:

$$\int \frac{\alpha_\nu}{\nu} d\nu = \frac{h}{cM} \int B_\nu N_\nu d\nu. \quad (1.79)$$

És possible fer una sèrie d'aproximacions<sup>8</sup> en l'equació anterior:

$$\int \frac{\alpha_\nu}{\nu} d\nu \approx \frac{1}{\nu_{0k}} \int \alpha_\nu d\nu \quad (1.84)$$

$$\int B_\nu N_\nu d\nu \approx B_{0k} N_0 \quad (1.85)$$

$$N_0 \approx N_{total} \Rightarrow \frac{N_0}{M} \approx N_A \quad (1.86)$$

on  $N_A$  és el nombre d'Avogadro.

L'àrea de la banda observada en l'espectre és:

$$\mathcal{A} = \int \alpha_\nu d\nu = \frac{h B_{0k} N_A \nu_{0k}}{c}. \quad (1.87)$$

---

<sup>8</sup>Si no trobeu evident l'aproximació:

$$\int \frac{\alpha_\nu}{\nu} d\nu \approx \frac{1}{\nu_{0k}} \int \alpha_\nu d\nu, \quad (1.80)$$

on  $\nu_{0k}$  és el valor central de la freqüència en el rang d'integració, només heu de fer una comprovació amb el següent exemple pràctic.

Considereu la integral d'una gaussiana:

$$\int \frac{e^{-(x-5)^2}}{x} dx. \quad (1.81)$$

Si representeu la funció  $\frac{e^{-(x-5)^2}}{x}$  trobareu que aquesta només és significativament diferent de zero entre 2 i 8. Aleshores, la integral estesa a tot l'espai es pot aproximar quasi exactament com:

$$\int \frac{e^{-(x-5)^2}}{x} dx \approx \int_0^{10} \frac{e^{-(x-5)^2}}{x} dx = 0.362. \quad (1.82)$$

D'altra banda, fent l'aproximació consistent a extraure el valor central de  $x$ , obtindreu:

$$\int_0^{10} \frac{e^{-(x-5)^2}}{x} dx \approx \frac{1}{5} \int_0^{10} e^{-(x-5)^2} dx = 0.355, \quad (1.83)$$

d'on veiem que l'error comença en la segona xifra decimal (és, doncs, una bona aproximació).

Però, d'altra banda, tenim, equació (1.65),  $B_{0k} = \frac{|\mu_{0k}|^2}{6 \epsilon_0 \hbar^2}$ . Substituint  $B_{0k}$  en l'equació anterior es té:

$$\mathcal{A} = \frac{\pi \nu_{0k} N_A}{3 \epsilon_0 \hbar c} |\mu|^2, \quad (1.88)$$

equació important perquè permet calcular una magnitud microscòpica, com ara  $\mu_{0k}$ , amb una magnitud macroscòpica fàcilment mesurable, com és l'àrea de la banda d'absorció  $\mathcal{A}$ .

És convenient, tanmateix, definir la magnitud *força de l'oscil·lador*:

$$f = \frac{4 m_e c \epsilon_0}{N_A e^2} \mathcal{A}. \quad (1.89)$$

L'interès d'aquesta magnitud **adimensional** és que si substituïm  $\mathcal{A}$  pel seu valor teòric en termes de  $\mu_{0k}$  tenim:

$$f = \frac{4\pi m_e \nu_{0k}}{3e^2 \hbar} |\mu_{0k}|^2, \quad (1.90)$$

i aquesta expressió val 1 per a un electró lliure que oscil·la.<sup>9</sup>

La força de l'oscil·lador observada és la *relació entre la força de transició d'absorció de la mostra i la força d'un electró lliure oscil·lant*. En efecte, com hem vist, la força d'oscil·lació d'un electró lliure és  $f = 1$ . Ara bé, una transició d'una mostra real (per exemple, una absorció entre estats vibracionals) pot patir impediments deguts a regles de selecció... que fan  $f < 1$  i es pot afirmar

<sup>9</sup>En efecte, considerem un oscil·lador en la direcció  $x$  (oscil·lador unidimensional). Aleshores:

$$f_{0k} = \frac{4\pi m_e \nu_{0k}}{3e^2 \hbar} |\langle 0|ex|k \rangle|^2 = \frac{4\pi m_e \nu_{0k}}{3\hbar} |\langle 0|x|k \rangle|^2. \quad (1.91)$$

Per a un oscil·lador definim:  $\xi = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x$ , tal que  $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b^-)$ , on  $b^+$  i  $b^-$  són operadors de creació/aniquilació (per a més detalls sobre operadors de creació i aniquilació en oscil·ladors consulteu el tema 3 de QQ [15]). Si substituïm  $x$  en termes de creadors i aniquiladors en (1.91):

$$\langle 0|x|k \rangle = \left(\frac{\hbar}{m_e \omega}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 0|(b^+ + b^-)|k \rangle = \left(\frac{\hbar}{m_e \omega}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{k1}, \quad (1.92)$$

on  $\delta_{k1}$  és la delta de Cronecker.

Portant aquest darrer resultat a (1.91) concloem que, en el cas de ser possible la transició, és a dir, si  $k = 1$ , aleshores:

$$f_{0k} = \frac{4\pi m_e \nu_{0k}}{3\hbar} \frac{\hbar}{m_e \omega} \frac{1}{2} = \frac{2\pi \nu_{0k}}{\omega} \frac{1}{3} = \frac{1}{3}. \quad (1.93)$$

Obtenim  $\frac{1}{3}$  també per a la direcció  $y$  i  $z$ . En total  $f = 1$ .

que  $f = \frac{f_{mostra}}{f_{ideal}}$ . Si la transició està permesa, la transició és pràcticament la d'una oscil·lació ideal ( $f \approx 1$ ), alhora que  $f \ll 1$  per a transicions prohibides.

Si hi ha  $N$  electrons, per a transicions permeses s'ha de complir la *regla de Kuhn-Thomas*,  $\sum_n f_{0k} = N$ , la qual resulta evident a partir del raonament anterior.

## 1.10 Relacions entre magnituds espectroscòpiques

Tot seguit presentem una taula<sup>10</sup> que relaciona les magnituds espectroscòpiques  $A$ ,  $B$ , àrea de banda,  $f$  i  $\mu^2$  en sistema internacional d'unitats. Volem fer notar que fins i tot la concentració és expressada en mols per metre cúbic. Aleshores, abans d'utilitzar-la cal tenir especial cura que totes les magnituds siguin escrites en sistema internacional.

	$A$	$B$	$\int \epsilon d\bar{\nu}$	$f$	$\mu^2$
$A$	1	$\frac{B}{A} = \frac{1}{8\pi h \bar{\nu}^3}$	$\frac{\int \epsilon d\bar{\nu}}{A} = \frac{N_0}{8\pi c \bar{\nu}^2 \ln 10}$	$\frac{f}{A} = \frac{(4\pi\epsilon_0)mc}{8\pi^2 e^2 \bar{\nu}^2}$	$\frac{\mu^2}{A} = \frac{(4\pi\epsilon_0)3h}{64\pi^4 \bar{\nu}^3}$
$B$		1	$\frac{\int \epsilon d\bar{\nu}}{B} = \frac{N_0 h \bar{\nu}}{c \ln 10}$	$\frac{f}{B} = \frac{(4\pi\epsilon_0)mch \bar{\nu}}{\pi e^2}$	$\frac{\mu^2}{B} = \frac{(4\pi\epsilon_0)3h^2}{8\pi^3}$
$\int \epsilon d\bar{\nu}$			1	$\frac{f}{\int \epsilon d\bar{\nu}} = \frac{(4\pi\epsilon_0)mc^2 \ln 10}{\pi e^2 N_0}$	$\frac{\mu^2}{\int \epsilon d\bar{\nu}} = \frac{(4\pi\epsilon_0)3hc \ln 10}{8\pi^3 \bar{\nu} N_0}$
$f$				1	$\frac{\mu^2}{f} = \frac{3he^2}{8\pi^2 mc \bar{\nu}}$
$\mu^2$					1

$\bar{\nu} = 1/\lambda(m^{-1})$ , on  $\lambda$  és la longitud d'ona de la transició.

$A \equiv A_{kl}(s^{-1})$  és el coeficient de primer ordre d'emissió espontània entre els estats  $k$  i  $l$ .

$B \equiv B_{kl} \equiv B_{lk}(J^{-1}m^3s^{-2})$  és el coeficient per a transicions estimulades per radiació.

$\epsilon(mol^{-1}m^2)$  és el coeficient d'extinció definit a partir de la llei de Beer-Lambert  $I = I_0 10^{-\epsilon \eta z}$ , on  $\eta(mol m^{-3})$  representa la concentració i  $z(m)$  el camí òptic. La forma natural de la llei de Beer és  $I = I_0 e^{-\alpha \eta z}$ . Així doncs,  $\alpha$  està relacionat amb  $\epsilon$  per l'expressió  $\alpha = \epsilon \ln 10$ .

$f$  (adimensional) és la força de l'oscil·lador.

$\mu \equiv \mu_{kl}(Cm)$  és el moment dipolar de transició.

$h(Js)$  és la constant de Planck.

$N_0(mol^{-1})$  és el nombre d'Avogadro.

$c(ms^{-1})$  és la velocitat de la llum.

$e(C)$  és la càrrega de l'electró.

$m(kg)$  és la massa de l'electró.

$(4\pi\epsilon_0)(J^{-1}C^2m^{-1})$  és el factor racional del sistema d'unitats SI.

<sup>10</sup>Aquesta taula està extreta de E. Ortí i J. Planelles, *J.Chem.Educat.* 69(1992)685, [13].

## 1.11 Amplada natural de banda

Les transicions espectroscòpiques, ja siguin absorcions o emissions, han de complir la condició de ressonància de Bohr que hem vist en la secció (1.6):

$$\Delta E = E_l - E_k = h\nu_{lk}. \quad (1.94)$$

Aquesta restricció fa que només es produeixen transicions per aquelles freqüències que aporten la diferència d'*energia exacta* entre l'estat de partida i el d'arribada,  $E = h\nu_{lk}$ . Açò donaria lloc a senyals espectroscòpics en forma de línia en la freqüència  $\nu_{lk}$ , tal i com es mostra en la Figura (1.10).

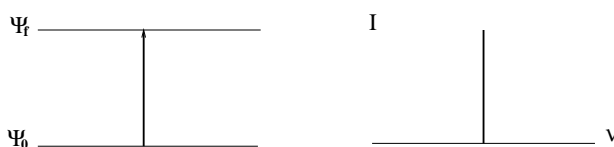


Figura 1.10: Transició entre dos estats energètics amb compliment exacte de la condició de ressonància.

Ara bé, l'aspecte real d'un espectre dista molt de ser una línia. En compte d'açò el que ens trobem és *una banda* centrada en  $\nu_{lk}$ , com es pot observar en la Figura (1.11). Per què trobem una banda, si la condició de ressonància de Bohr apunta clarament a una única energia possible per a la transició? Tot senyal espectroscòpic presenta una amplada de banda mínima –*amplada natural de banda*– conseqüència de l'incompliment estricte de la regla de ressonància de Bohr, ja que en aquesta regla s'ha considerat que tant l'estat de partida,  $\Psi_k$ , com el d'arribada,  $\Psi_l$ , són estacionaris (i per tant estables en el temps), quan un tractament quàntic prova que només l'estat fonamental és realment estacionari, amb la forma  $\Psi_k = \varphi_k e^{-E_k t/\hbar}$  de manera que  $|\Psi_k|^2 = |\varphi_k|^2$ .

Contràriament, l'estat  $\Psi_l$ , pel fet de no ser l'estat fonamental, **no** és realment estacionari i experimenta una *emissió espontània*. Si en un instant hi ha  $N$  molècules en aquest estat excitat, la població decau en l'estat fonamental amb una cinètica de primer ordre:

$$-\frac{dN}{dt} = AN. \quad (1.95)$$

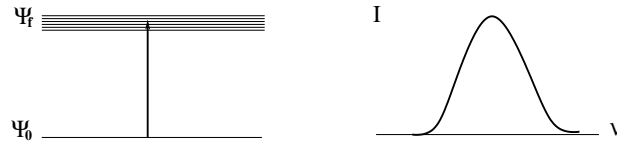


Figura 1.11: Transició entre dos estats energètics sense compliment exacte de la condició de ressonància.

on la constant cinètica  $A$  es correspon amb el coeficient d'Einstein de "velocitat d'emissió espontània".

Integrant l'equació anterior arribem a:

$$N = N_0 e^{-At}. \quad (1.96)$$

Equació que ens permet identificar el coeficient  $A$  com la inversa del temps de vida mitjana en l'estat excitat  $l$ .

$$A = \frac{1}{\tau}. \quad (1.97)$$

D'altra banda,  $\frac{N}{N_0}$  és bé la fracció de població, bé la fracció de probabilitat  $\frac{|c_l(t)|^2}{|c_l(0)|^2}$  de trobar una molècula en l'estat excitat  $l$  en un temps  $t$  respecte d'un temps inicial  $t = 0$ .

$$\frac{N}{N_0} = \frac{|c_l(t)|^2}{|c_l(0)|^2} = e^{-t/\tau} \Rightarrow c_l(t) = c_l(0) e^{-t/2\tau}. \quad (1.98)$$

Considerem ara un sistema en l'estat fonamental que absorbeix REM. Considerem també que el decreixement de població en l'estat fonamental  $\Psi_k$  per absorció de REM és petit, de manera que podem fer l'aproximació  $c_k(t) \approx c_k(0) = 1$

Al cap d'un temps  $t$ , el coeficient  $c_l$  presenta un valor (petit) que, per una banda creix per absorció, tal i com vam veure en les regles de selecció a la secció (1.6):

$$\left( \frac{dc_l}{dt} \right)_+ = \frac{1}{i\hbar} H'_{kl} = \frac{1}{i\hbar} V_{kl} e^{iW_{kl}t}, \quad (1.99)$$

on  $V_{kl} = -\mu_{kl} \epsilon_0$  i  $W_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar} - \omega$ , i per l'altra banda, des de l'equació (1.98),

decreix per emissió espontània<sup>11</sup>.

$$\left(\frac{dc_l}{dt}\right)_- = \frac{1}{2\tau} c_l. \quad (1.100)$$

La variació neta de  $c_l$  és, doncs:

$$\left(\frac{dc_l}{dt}\right) = \frac{1}{i\hbar} V_{kl} e^{iW_{kl}t} - \frac{1}{2\tau} c_l, \quad (1.101)$$

que, per integració, dóna lloc a<sup>12</sup>:

$$c_l(t) = \frac{V_{kl}}{\frac{i}{2}\left(\frac{\hbar}{\tau}\right) - \hbar W_{kl}} \left[ e^{iW_{kl}t} - e^{-t/2\tau} \right]. \quad (1.102)$$

Si ara  $t \gg \tau$ , l'expressió es redueix en eliminar de (1.102) l'exponencial que resta, de manera que:

$$c_l(t) = \frac{V_{kl}}{\frac{i}{2}\left(\frac{\hbar}{\tau}\right) - \hbar W_{kl}} e^{iW_{kl}t}. \quad (1.103)$$

Finalment, calculem el mòdul del quadrat del coeficient de la funció d'ona de l'estat excitat  $|c_l(t)|^2$ , i.e. multipliquem  $c_l(t)$  pel seu conjugat. El resultat representa la probabilitat que la molècula estiga en l'estat excitat  $l$ :

$$|c_l(t)|^2 = \frac{|V_{kl}|^2}{(E_k - E_l \pm \hbar\omega)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (1.104)$$

on  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$ .

L'equació (1.104) mostra l'aspecte d'un senyal espectroscòpic on s'ha considerat el caràcter no estacionari dels estats excitats (l'amplada de banda natural). Aquest aspecte es correspon amb una *corba lorentziana*, on es defineix una corba lorentziana com aquella que respon a la forma:

$$y = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}. \quad (1.105)$$

Aquesta equació presenta un màxim a  $\nu = \nu_0$ , d'alçada  $a/b^2$  i amplada mitjana  $b$ .

---

<sup>11</sup>Atés que el coeficient  $B$  d'emissió induïda és el mateix que el d'absorció induïda i que la població de l'estat excitat la considerem rebutjable en front de la població del nivell fonamental, l'emissió induïda per la radiació serà també menyspreable en front de l'absorció. L'emissió espontània (vegeu secció (1.8)) pot ser, però, important.

<sup>12</sup>Podeu trobar els detalls de la integració en la secció (1.17.3).

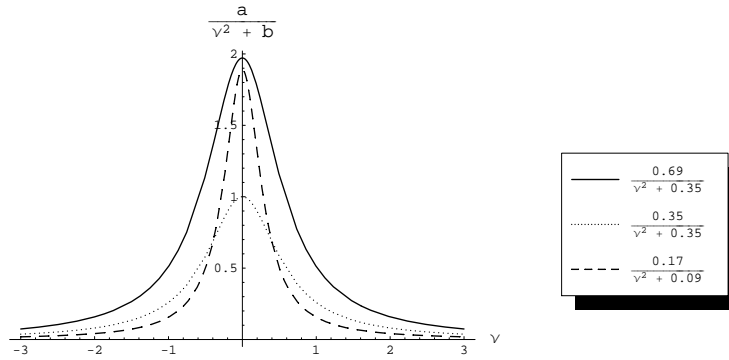


Figura 1.12: Representació de corbes lorentzianes.

L'amplada mitjana es defineix com el valor  $\Delta\nu$  si  $y = y_{max}/2$  i el representem  $\Delta\nu_{1/2}$ :

$$\frac{y_{max}}{2} = \frac{1}{2} \frac{a}{b^2} = \frac{a}{\Delta\nu_{1/2}^2 + b^2} \Rightarrow b = \pm \Delta\nu_{1/2}. \quad (1.106)$$

Aquesta amplada s'utilitza com a mesura de la incertesa de l'energia, ja que es relaciona amb el principi d'incertesa de Heisenberg (vegeu QQ, capítol 1, secció 6, corol·lari 8).

En l'equació (1.104),

$$b = \Delta E = \frac{\Gamma}{2} = \frac{\hbar}{2\tau} \Rightarrow \Delta E \tau \sim \frac{\hbar}{2}.$$

Així, el principi d'incertesa és responsable que  $b > 0$  i, per extensió, de l'amplada natural de banda.

### 1.11.1 Altres efectes

A més de l'amplada natural de banda, hi ha altres efectes que contribueixen a un eixamplament addicional d'aquesta. Entre ells s'inclouen:

- **Efecte Doppler.** L'efecte Doppler és l'observació d'un canvi aparent en la  $\nu_{kl}$  de la radiació per a les partícules en moviment. Les molècules, com a partícules en moviment, experimenten aquesta variació en la freqüència aplicada, que oscil·larà en l'interval:

$$\nu = \nu_0 \left( 1 \pm \frac{v}{c} \right), \quad (1.107)$$

on  $\nu$  és la freqüència observada per la molècula,  $\nu_0$  és la freqüència original de la radiació,  $v$  és la velocitat mitjana estadística que aconseguixen les molècules i  $c$  és la velocitat de la llum. La distribució de velocitats de les molècules, com a gasos ideals, és gaussiana (segueix una distribució de Maxwell-Boltzmann), el que ocasiona una *amplada de banda gaussiana* quan l'efecte Doppler és significatiu<sup>13</sup>:

$$c = c_0 e^{-d(\nu-\nu_0)^2}. \quad (1.108)$$

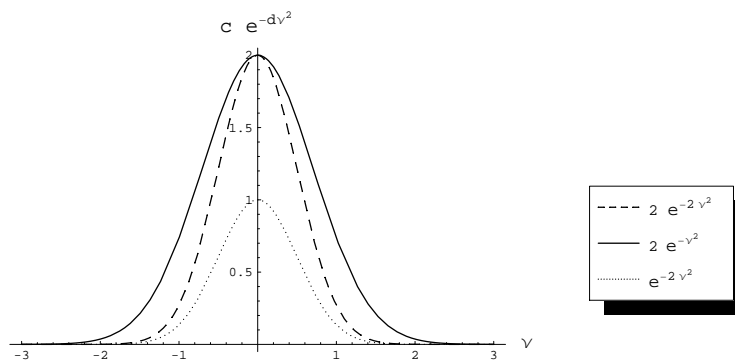


Figura 1.13: Representació de corbes gaussianes.

- **Per pressió.** Les molècules reals interaccionen entre si i amb les parets mitjançant col·lisions que modifiquen els estats i les seues energies en un interval de freqüències que dona lloc a un eixamplament de banda.
- **Per saturació.** En el tractament semiclàssic d'interacció radiació-matèria hem suposat que la intensitat de radiació és prou menuda per a considerar la pertorbació del sistema  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}'$  amb  $\hat{\mathcal{H}}' \ll \hat{\mathcal{H}}^0$ . D'aquesta manera es pot calcular l'energia amb una aproximació de primer ordre. Quan la intensitat de radiació no és menuda, però, la població en l'estat fonamental es redueix molt i s'han de considerar ordres de pertorbació majors, amb un considerable eixamplament de banda.

<sup>13</sup>En la secció (1.17.4) podeu trobar més detalls sobre l'Efecte Doppler i la seua influència en la forma de les bandes.



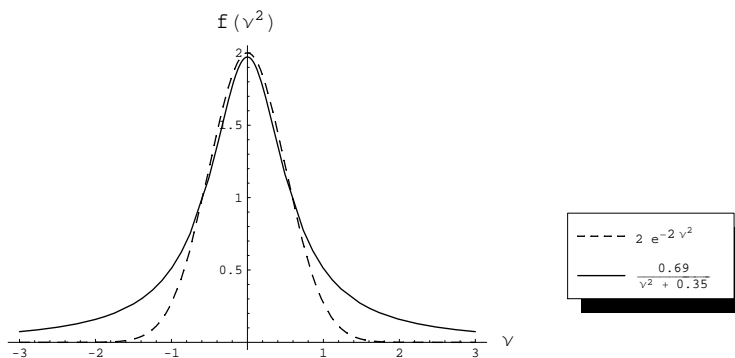


Figura 1.14: Comparació entre una corba gaussiana i una lorentziana.

Podem evitar l'eixamplament per pressió utilitzant mostres gasoses a baixa pressió, podem evitar l'efecte de la saturació fent ús de llum poc intensa, i podem minimitzar l'efecte Doppler fent ús de feixos moleculars i fent les observacions en un angle perpendicular al feix (el feix molecular permet obtenir partícules amb velocitats poc disperses –la majoria es troben en una mateixa direcció i sentit, els del feix– en comparació amb una mostra expandida –gran dispersió de velocitats de les partícules–). Un darrer mètode per a reduir l'efecte Doppler és treballar amb temperatures baixes, ja que així la velocitat de les molècules és menor, i el segon terme dins els parèntesis de l'equació (1.107) és també menor.

Una vegada eliminats tots aquests efectes que contribueixen a l'amplada de la banda d'absorció, ens queda una banda d'aspecte perfectament lorentziana, tal i com es correspon amb l'amplada natural de banda, que no es pot evitar.

### Exercicis

1. Quan una molècula o àtom que emet radiació es mou amb una velocitat  $v$  allunyant-se del detector, aleshores la longitud d'ona  $\lambda$  mesurada pel detector per a la transició està relacionada amb la longitud d'ona real  $\lambda_0$  de la transició per  $\lambda = \lambda_0 (1 + \frac{v}{c})$ . Si la molècula s'acosta al detector  $\lambda = \lambda_0 (1 - \frac{v}{c})$ . Aquestes equacions de l'efecte Doppler només són vàlides per a  $\frac{v}{c} \ll 1$ . Suposem que un conjunt de molècules emissores en fase gas estan en equilibri tèrmic a una temperatura  $T$ . Obtingueu la forma esperada per a la "línia" de la radiació detectada, és a dir, la forma de  $I(\lambda - \lambda_0)$  davant  $(\lambda - \lambda_0)$ . Obtingueu una expressió per a l'amplada de

la línia a mitja altura.

El Sol emet una línia espectral a 677.4 nm que s'ha identificat procedent d'una transició de  $^{57}\text{Fe}$  altament ionitzat. La seua amplada a mitja altura és 5.3 pm. Calculeu la temperatura sobre la superfície del Sol.

- En l'estudi d'un complex  $\text{Ni}^{II}$  (CPA) es va realitzar un espectre d'absorció UV-V a una concentració  $4.7 \cdot 10^{-4} M$  en una cel·la d'1 cm de longitud. L'absorció associada a la transició de major intensitat comença aproximadament a  $17500 \text{ cm}^{-1}$ , troba un màxim a  $24250 \text{ cm}^{-1}$  i acaba a  $31000 \text{ cm}^{-1}$ , amb un valor màxim d'absorbància de 0.0565. Mitjançant tots els mètodes possibles al vostre abast, calculeu l'àrea de la banda i, a partir del valor obtingut, la força de l'oscil·lador, el moment de transició  $\mu_{fi}$ , els coeficients d'Einstein  $A_{mn}$  i  $B_{mn}$ , així com el temps de vida mitjana de l'estat excitat,  $\tau$ .

Ajuda en secció (1.17.8).

- Imaginem un estat excitat que en un temps  $t = 0$  presenta una població  $N_0$  i que decau per emissió espontània (cinètica de primer ordre). D'acord amb el principi de Heisenberg  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ , on els increments tenen sentit de desviació quadràtica:  $\Delta t = \sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}$ .

De vegades hom pot llegir  $\Delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2}$ , on  $\tau$  és el temps de vida mitjana de l'estat excitat.

Comproveu que  $\Delta t = \tau$ .

Ajuda en secció (1.17.8).

## 1.12 Deconvulació i separació de senyals espectroscòpics

Acabem de veure (secció (1.11)) que els senyals espectroscòpics estan formats per bandes i no per línies. Açò implica que, si dos senyals estan suficientment pròxims, *les bandes es poden trobar superposades* i en l'espectre experimental resulta difícil distingir-les. És important ser capaços de *deconvular* (separar) bandes pròximes, ja que això ens permet mesurar magnituds espectroscòpiques de gran importància, com ara l'àrea i la posició de cadascuna de les bandes. La deconvulació de bandes es pot dur a terme identificant les bandes experimentals amb funcions matemàtiques ideals (corbes lorentzianes, o corbes gaussianes si preveiem efecte Doppler, ...), i trobant mitjançant un algoritme els paràmetres de la funció matemàtica que millor s'ajusten a l'experimenta-

litat.

En la present secció estudiarem la deconvulació de senyals amb un model d'exercici pràctic que podeu trobar resolt en la secció (7.1).

### 1.12.1 Exercici de deconvulació d'un espectre en bandes gaussianes

En aquest exercici simulem un espectre d'absorció que construïrem amb bandes lorentzianes<sup>14</sup> i que després deconvularem fent la suposició que l'espectre està format per bandes gaussianes.

#### Construcció de l'espectre

Al primer full de càlcul imaginem tres bandes lorentzianes definides per la funció, equacions (1.105) i (1.106):

$$y = \frac{a}{b^2 + (\nu - \nu_0)^2} = \frac{y_{max}}{1 + \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_{1/2}^2}} \approx \frac{y_{max}}{1 + 4\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}}. \quad (1.109)$$

on hem identificat, equació (1.106),  $b = \Delta\nu_{1/2}$ , que és l'amplada mitjana, aproximadament la meitat de l'amplada total  $\Delta\nu$ .

En la pràctica proposada definim tres bandes a partir dels seus paràmetres  $y_{max}$ ,  $\nu_0$  i  $\Delta\nu$ . En concret, allí triem:

	Banda 1	Banda 2	Banda 3
$y_{max}$	0.95	0.13	0.74
$\Delta\nu$	32	60.3	41.2
$\nu_0$	392	458	519

Representant les bandes lorentzianes dissenyades obtenim un espectre com el que es veu en el primer gràfic de l'exercici. L'espectre "real" que veuríem amb dades experimentals seria *la suma dels tres senyals*. Es recomana que construïu vosaltres mateix l'esmentat full de càlcul.

<sup>14</sup>En la realitat es parteix d'espectres experimentals, però ací els construïrem teòricament per comoditat i per a comparar el grau d'ajust entre bandes perfectament lorentzianes i bandes gaussianes.

## Deconvulació de bandes gaussianes

Al segon full de càlcul partim de l'espectre obtingut amb bandes lorentzianes, imaginem que és un espectre real i tractem de deconvular-lo en bandes gaussianes perquè, imagineu, és un espectre en fase gas a temperatura ambient. La funció matemàtica d'una banda gaussiana és (equació (1.108)),

$$y = y_{max} e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\sigma^2}}, \quad (1.110)$$

on  $\sigma^2 = \frac{\Delta\nu_{1/2}^2}{\ln 2} \approx \frac{\Delta\nu^2}{4 \ln 2}$ . A continuació cerquem els valors dels paràmetres  $y_{max}$ ,  $\nu_0$  i  $\sigma$  que millor s'ajusten a l'espectre "experimental" (els que donen bandes més pròximes a les construïdes en el darrer full de càlcul). L'obtenció dels millors paràmetres és possible utilitzant l'opció *Solver* de l'Excel, que permet fer un càlcul iteratiu on, donats uns valors inicials de  $y_{max}$ ,  $\nu_0$  i  $\sigma$ , es van variant en el sentit que minimitza la suma del quadrat de les distàncies entre els punts de les bandes gaussianes calculades i els corresponents punts "experimentals". Al segon full de càlcul de la secció (7.1) podeu trobar la resolució. S'ha minimitzat *la suma dels quadrats* de les distàncies entre cada punt de les bandes calculades i el corresponent experimental ( $\Delta^2$ ), ja que d'aquesta manera evitem que es compensen distàncies entre punts calculats i experimentals excessives amb distàncies en defecte. És a dir, hem fet un ajust no lineal de mínims quadrats.

Al final del programa es representa l'aspecte de l'espectre experimental (calculat amb bandes lorentzianes) superposat amb l'espectre que donarien les bandes gaussianes que millor s'aproximen. Recomanem que el lector el realitzi per ell mateix aquest full de càlcul.

## 1.13 Moment de transició i regles de selecció

Tal i com es va mostrar a la secció (1.6), cal que el moment de transició  $\mu$  no siga zero perquè tinga lloc una transició espectroscòpica. Considerem en aquesta secció les transicions per dipol elèctric. Aquestes són les interaccions radiació-matèria més intenses. Cal dir que la interacció magnètica és molt més feble que l'elèctrica, atès que en una ona electromagnètica la intensitat del camp elèctric és molt major que la del camp magnètic (vegeu detalls en la secció (1.17.5)). També s'omet ací l'estudi de transicions per moments

multipolars més enllà del dipol (quadrupol, octupol...), que són molt menys intenses que les corresponents interaccions dipolars.

Tot seguit estudiarem, en una sèrie de models coneguts, com s'extrauen les regles de selecció, procediment que es redueix a veure sota quines condicions el moment de transició  $\mu$  és *no nul*. Les regles de selecció per a cada tipus d'espectroscòpia (rotacional, vibracional, electrònica,...) seran tractats amb detall en els corresponents temes.

### 1.13.1 Regles de selecció de la partícula en la caixa

El moment de transició d'una partícula seguint el model de la partícula en la caixa monodimensional ve donat per la integral:

$$\langle \psi_m | e x | \psi_n \rangle = \frac{2e}{L} \int_0^L x \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad (1.111)$$

on  $e$  és la càrrega de la partícula,  $x$  representa la posició de la partícula en un moment determinat,  $L$  la longitud de la caixa i  $\psi_m$  i  $\psi_n$  són les funcions d'ona de la partícula (els estats de partida i arribada).

Considerem la identitat trigonomètrica<sup>15</sup>:

$$\sin a \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a - b) - \cos(a + b)]. \quad (1.112)$$

Tenint en compte aquesta identitat podem reescriure (1.111) com la suma d'un terme on l'argument del cosinus és la suma dels arguments del sinus més un terme on l'argument és la resta. És a dir:

$$\mu = \mu_- - \mu_+, \quad (1.113)$$

---

<sup>15</sup>Entre les propietats de la funció cosinus tenim:

$$\begin{aligned} \cos(a + b) &= \cos a \cos b - \sin a \sin b \\ \cos(a - b) &= \cos a \cos b + \sin a \sin b, \end{aligned}$$

de manera que sumant els termes obtenim la següent expressió per al producte de sinus:

$$\sin a \sin b = \frac{1}{2} [\cos(a - b) - \cos(a + b)].$$

on,

$$\mu_+ = \frac{e}{L} \int_0^L x \cos \frac{(m+n)\pi x}{L} dx, \quad (1.114)$$

$$\mu_- = \frac{e}{L} \int_0^L x \cos \frac{(m-n)\pi x}{L} dx. \quad (1.115)$$

La integració *per parts* de les equacions (1.114) i (1.115), dóna lloc a:

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \frac{e}{L} \left( \left[ x \frac{L}{(m \pm n)\pi} \sin \frac{(m \pm n)\pi x}{L} \right]_0^L - \frac{L}{(m \pm n)\pi} \int_0^L \sin \frac{(m \pm n)\pi x}{L} dx \right) \\ &= \frac{e}{L} \frac{L^2}{(m \pm n)^2 \pi^2} [\cos(m \pm n)\pi - 1] \\ &= \frac{eL}{(m \pm n)^2 \pi^2} [\cos(m \pm n)\pi - 1]. \end{aligned} \quad (1.116)$$

Perquè tinga lloc la transició espectroscòpica cal que el moment de transició siga diferent de zero. Per tant, hem d'estudiar les condicions en què la darrera equació és no nul·la:

$$\begin{aligned} \text{Si } (m \pm n) &= (2p + 1) \quad p = 0, 1, 2, 3, \dots \Rightarrow \cos(m \pm n)\pi = -1 \Rightarrow \mu \neq 0, \\ \text{Si } (m \pm n) &= 2p \quad p = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow \cos(m \pm n)\pi = 1 \Rightarrow \mu = 0. \end{aligned}$$

Açò equival a dir que la **transició està permesa quan els nombres quàntics dels estats d'eixida i arribada,  $m$  i  $n$ , tenen distinta paritat**, atès que aleshores  $(m \pm n) = (2p + 1)$ . D'altra banda la transició no és permesa pel dipol elèctric entre estats d'identica paritat. Aquesta regla de selecció es coneix com *regla de Laporte*.

### 1.13.2 Oscil·lador harmònic

En el model de l'oscil·lador harmònic monodimensional podem expressar el moment de transició en termes dels operadors de creació i aniquilació (vegeu apunts de QQ [15], secció 3.2):

$$b^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( x \mp \frac{d}{dx} \right) \Rightarrow x = \frac{1}{\sqrt{2}} (b^+ + b^-). \quad (1.117)$$

I substituïm en el moment de transició:

$$\langle \psi_n | e x | \psi_m \rangle = \frac{e}{\sqrt{2}} (\langle \psi_n | b^+ | \psi_m \rangle + \langle \psi_n | b | \psi_m \rangle). \quad (1.118)$$

Com que els operadors de creació i aniquilació augmenten o disminueixen el número quàntic  $m$  en una unitat, el moment de transició complirà:

$$\mu \propto \delta_{n,m\pm 1}. \quad (1.119)$$

Perquè  $\delta_{n,m\pm 1} \neq 0$  cal que  $n = m + 1$  o  $n = m - 1$ , és a dir, la transició està permesa quan **el número quàntic canvia en  $\pm 1$  unitat**.

### 1.13.3 Àtom d'hidrogen

Per a l'àtom d'hidrogen el moment de transició és:

$$\mu = e \langle \psi_m | \vec{r} | \psi_n \rangle. \quad (1.120)$$

Tenint en compte que treballem en simetria esfèrica, substituïm en la integral anterior:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= r \sin \theta \cos \phi \vec{i} + r \sin \theta \sin \phi \vec{j} + r \cos \theta \vec{k}, \\ dv &= r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi, \\ \psi_i &= \mathcal{R}_{nl}(r) \Theta_{l|m_l|}(\theta) e^{i m \phi}. \end{aligned}$$

Amb això obtenim la següent expressió:

$$\mu = e I(r) I(\theta) I(\phi), \quad (1.121)$$

amb

$$I(r) = \int_0^\infty \mathcal{R}_{n_1 l_1}(r) r \mathcal{R}_{n_2 l_2}(r) r^2 dr, \quad (1.122)$$

$$I(\theta) = \int_0^\pi \Theta_{l_1|m_1|}(\theta) \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \Theta_{l_2|m_2|}(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (1.123)$$

$$I(\phi) = \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\phi} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 1 \end{pmatrix} d\phi. \quad (1.124)$$

Com que hi ha 3 números quàntics, trobem 3 regles de selecció:

- La regla de selecció lligada a  $I(\phi)$ :

$$\text{Per a } \mu_z \Rightarrow \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\phi} d\phi \neq 0 \quad \leftrightarrow \Delta m = 0. \quad (1.125)$$

$$\text{Per a } \mu_x \Rightarrow \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\phi} \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} d\phi \neq 0 \quad \leftrightarrow \Delta m = \pm 1. \quad (1.126)$$

$$\text{Per a } \mu_y \Rightarrow \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\phi} \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2} d\phi \neq 0 \quad \leftrightarrow \Delta m = \pm 1. \quad (1.127)$$

- La regla de selecció lligada a  $I(r)$  és simplement  $\Delta n = 0 \pm 1 \pm 2 \pm \dots$ , a causa de la falta de simetria en la direcció radial que ocasiona sempre  $I(r) \neq 0$ .
- La regla de selecció lligada a  $I(\theta)$ :  
La integral:

$$\int_0^\pi \Theta_{l_1|m_1|}(\theta) \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \Theta_{l_2|m_2|}(\theta) \sin \theta d\theta$$

és zero sempre, excepte quan l'integrand és completament simètric. La paritat de  $\Theta_{lm}$  depèn del número quàntic  $l$ : funcions amb  $l$  parell (s,d,...) són parelles, funcions amb  $l$  imparell (p,f,...) són imparelles. Identifiquem  $\sin \theta$  i  $\cos \theta$  amb les parts angulars dels orbitals  $p_x$  i  $p_z$ . Aquests orbitals són imparells, és a dir, canvien de signe sota la inversió. Aleshores, l'estructura de l'integrand és " $(-1)^{l_2} \cdot (-1) \cdot (-1)^{l_1}$ ". Perquè valga +1 (perquè la integral siga simètrica) cal que  $l_2 = l_1 \pm (2p + 1)$ , on  $p = 1, 2, \dots$ . És a dir, que les transicions per dipol elèctric canvien la seua paritat (regla de Laporte). En realitat, la regla de selecció és més severa:  $\Delta l = \pm 1$ , ja que hi ha operacions de simetria addicionals que no veiem ara ací. Una deducció completa, alhora que senzilla, d'aquesta regla de selecció es pot fer recorrent a la Teoria de Grups de Simetria (vegeu secció (1.17.6)).

#### 1.13.4 Graus de prohibició

Cal notar que l'espectroscòpia i, per tant, les regles de selecció, es basen en *models ideals* i, per tant, *no s'ajusten perfectament a la realitat*, que és sempre més complexa. Açò fa possible que, generalment, transicions prohibides per una regla de selecció sí que tinguen lloc en realitat, encara que *amb probabilitat molt baixa* (més baixa com més s'aproxime el model ideal a la realitat). Fins i tot, en casos particulars, la prohibició és quasi exacta. Així, la fosforescència és un decaïment lent ( $\geq 10^{-3} s$ ) perquè implica una transició des d'un triplet metaestable al singlet menys energètic (violant una regla de selecció d'espectroscòpia electrònica com és la de no variar la multiplicitat d'espín), mentre que la fluorescència és un decaïment ràpid ( $\sim 10^{-8} s$ ) perquè la transició té lloc entre estats d'igual multiplicitat (normalment singulets), i no cal violar la regla de selecció. Així, com més regles de selecció es violen en una transició, més improbable és aquesta. Parlem, doncs, de diferents *graus de prohibició*. Un exemple que il·lustra molt bé aquesta idea es troba en l'heli: el nivell  $(1s 2s) {}^3T_1$  de l'heli té una vida especialment llarga (8000 s) perquè el decaïment a l'estat



fonamental,  $(1s^2)^1S_0$ , viola la regla de paritat per dipol elèctric ( $\Delta l = \pm 1$ ) i la de conservació d'espín. La transició a l'estat fonamental des de l'estat  $(1s\ 2s)^1S_1$  requereix només 0.02 s, perquè tan sols viola la regla de paritat per dipol elèctric.

S'ha de tenir en compte en considerar les transicions prohibides que també hi ha *transicions no radiatives*, com per exemple les col·lisions amb molècules o parets, que competeixen amb la transició per radiació (col·lisions inelàstiques amb fotons), de manera que, per exemple, un estat excitat com ara el  $(1s\ 2s)^3T_1$  de l'heli, té una probabilitat molt major de decaure a l'estat fonamental per col·lisió que per emissió de radiació. Açò passa si la pressió és alta, mentre que a baixa pressió són les transicions prohibides les que fan decaure. L'aurora boreal és un fenomen que deriva de transicions prohibides dels àtoms d'oxigen.

## 1.14 Conservació del moment angular i regles de selecció

Una altra manera d'abordar l'estudi de les regles de selecció és considerar que el fotó presenta un moment angular intrínsec d'espín  $S = 1$ , i que en el procés d'absorció ha d'haver-hi conservació del moment angular total<sup>16</sup>.

Abans de l'absorció del fotó tenim separatament dos moments angulars que s'acoblen per a donar un moment total per a l'univers (molècula + fotó). Si anomenem  $J$  el moment angular de la partícula material, i recordem que el fotó presenta un moment angular  $S = 1$ , tenim que el sistema complet (molècula + fotó) podrà tenir un moment angular total  $J + 1$ ,  $J$  o  $J - 1$ , com s'infereix de la regla d'acoblament de moments angulars,

$$J \otimes 1 = (J + 1) \oplus J \oplus (J - 1). \quad (1.128)$$

Després de l'absorció del fotó ens queda tans sols la partícula material en un estat excitat. La conservació del moment angular obliga que aquesta presente un moment angular  $J + 1$ ,  $J$  o  $J - 1$ . Aleshores inferim la regla

---

<sup>16</sup>En realitat, la cosa és un poc més complicada que allò que es presenta en aquesta secció, encara que les conclusions a que s'apleguen són igualment vàlides. Algunes indicacions i detalls addicionals venen arregats en la secció (1.17.7).

general de selecció per a les transicions monofotòniques:

$$\Delta J = 0 \pm 1. \quad (1.129)$$

Ara bé, el moment angular intrínsec d'espín  $S = 1$  no és l'únic moment angular que pot presentar un fotó. Aquest pot posseir també un moment angular orbital, de manera que el seu moment angular total pot excedir la unitat. Aleshores, transicions amb  $|\Delta J| > 1$  són possibles, tot i que són, normalment, molt més febles.

Les regles de selecció per a  $\Delta M$  poden ser explicades de manera semblant a partir de la conservació del component  $z$  del moment angular.

Atès que les lleis de conservació no són més que manifestacions de la simetria, és immediat entendre les regles de selecció com a regles de simetria. Des d'un punt de vista formal sabem que en una interacció dipolar, la intensitat de transició entre un estat inicial  $|n_1 l_1 m_1\rangle$  i un estat final  $|n_2 l_2 m_2\rangle$  és proporcional a l'element de matriu  $\langle n_1 l_1 m_1 | \vec{\mu} | n_2 l_2 m_2 \rangle$ . Aquest moment de transició pot contemplar-se com una mesura de la magnitud de la pertorbació que el sistema ocasiona sobre la radiació electromagnètica en succeir la redistribució de càrrega. Una redistribució significativa de càrrega entre posicions a gran distància relativa provoca forts impulsos i dona lloc a línies intenses en l'espectre. Trobar la condició sota la qual el moment dipolar de transició és diferent de zero equival a trobar la regla de selecció.

Les transicions per dipol elèctric no són les úniques que, com abans hem avançat, poden ocórrer. Hi ha les originades per dipol magnètic, quadupol elèctric, etc. Aquestes són més febles. En particular, la intensitat en una transició per quadupol elèctric és al voltant de  $10^{-8}$  voltes més feble que una transició per dipol elèctric. La seua regla de selecció resulta ser  $\Delta J = 0 \pm 2$ . El major canvi de moment angular s'origina del fet que aquestes transicions confereixen un moment angular orbital al fotó en ser aquest generat, cosa que sumat al seu moment angular intrínsec d'espín dona lloc a un moment angular major que 1.

Afegirem que en la discussió anterior ens hem centrat en el tipus més comú de transicions, les monofotòniques. Cal no oblidar, però, l'existència de transicions multifotòniques que presentaran unes característiques i regles de selecció diferents.

## 1.15 Regles de selecció en àtoms polieletrònics

En les seccions anteriors hem vist com és possible deduir les regles de selecció fent que el moment de transició siga no nul o per conservació del moment angular. A continuació enumerem les regles de selecció que es troben per a àtoms amb més d'un electró:

1.  $\Delta L = 0, \pm 1$  (excepte transició  $L = 0 \leftrightarrow L = 0$ <sup>17</sup>).

$L$  representa el moment angular orbital total dels  $n$  electrons amb moment angular individual  $l$  presents en l'àtom. Aquesta regla reflecteix la conservació del moment angular i és compatible amb la regla  $\Delta l = \pm 1$ , que hem vist en seccions anteriors, però pot anar lligada a promocions de més d'un electró.

2. Canvi de paritat (regla de Laporte).

Aquesta regla continua sent vàlida per a àtoms polieletrònics, i és deguda al caràcter imparell del moment de transició  $\vec{\mu}$ .

3.  $\Delta J = 0 \pm 1$  (excepte transició  $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ ).

$J$  representa el moment angular total, suma de l'orbital i el d'espín,  $J = L + S$ .

4.  $\Delta S = 0$  (per a àtoms no massa pesants, on la interacció espín-òrbita no és gran).

Aquesta regla prové de la factorització de la funció d'ona,  $\psi = \phi(\vec{r}) \Theta(\sigma)$ , unida a l'ortogonalitat de les funcions d'espín: el moment de transició,

---

<sup>17</sup>La restricció que no permet  $L = 0 \leftrightarrow L = 0$  deriva del fet que aquesta transició, calculant les regles de selecció utilitzant la teoria de grups de simetria com a la secció (1.13.3), no conté la representació totalment simètrica  $D_0$ :

$$D_0 \otimes D_1 \otimes D_0 = D_1 \neq D_0.$$

$\langle \psi_l | \mu | \psi_k \rangle$ , és nul si els estats  $l$  i  $k$  no tenen el mateix espín, ja que  $\mu$  és el moment dipolar elèctric i aquest no afecta l'espín (que té caràcter magnètic), de manera que obtenim una delta de Cronecker entre les funcions d'espín que val zero si  $S_l \neq S_k$ .

Cal dir que el significat del *terme electrònic*<sup>18</sup> es perd quan la interacció espín-òrbita és gran (i aleshores el sistema queda millor descrit amb acoblaments  $jj$ ). No obstant això, encara es pot utilitzar el terme electrònic per tal d'etiquetar els nous nivells energètics de l'àtom. La clau deriva del fet que  $J$  està ben definit en tots dos esquemes d'acoblament.

En efecte, siga, per exemple, un àtom amb configuració electrònica  $p^2$ , els nivells energètics calculats a partir de termes electrònics o per acoblament  $jj$  són:

- Termes electrònics.

Els termes originats per aquesta configuració electrònica en presència d'interacció espín-òrbita són (vegeu la secció 6.4 QQ [15]):

$$p^2 \Rightarrow {}^3P\ {}^1D\ {}^1S \equiv {}^3P_2\ {}^3P_1\ {}^3P_0\ {}^1D_2\ {}^1D_1\ {}^1D_0\ {}^1S_0.$$

- Acoblament  $jj$ .

Els electrons en orbitals  $p$  tenen  $l_i = 1$  i  $s_i = \frac{1}{2}$  i, aleshores,  $j_i = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ . L'acoblament  $jj$  pot ser:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} &= 1 \oplus [0] \xrightarrow{pp} 0, \\ \frac{1}{2} \otimes \frac{3}{2} &= 2 \oplus 1, \\ \frac{3}{2} \otimes \frac{3}{2} &= 3 \oplus [2] \oplus 1 \oplus [0] \xrightarrow{pp} 2 \oplus 0, \end{aligned}$$

on hem eliminat alguns resultats atenent el principi de Pauli ( $pp$ ).

En la Figura (1.15) es representa un diagrama energètic dels termes electrònics i dels acoblaments  $jj$ . L'ordenació dels termes electrònics segueix unes regles que no sempre es compleixen estrictament, però que en general són vàlides. Aquestes regles són:

---

<sup>18</sup>Vegeu Química Quàntica ([15]), secció 6.3.

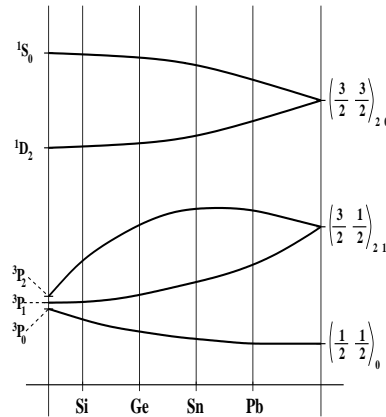


Figura 1.15: Diagrama energètic dels termes electrònics en àtoms de pes creixent.

- El terme de màxima multiplicitat és el menys energètic.  
Així, per exemple, en  $p^2$  tenim  ${}^3P < {}^1D, {}^1S$ . El motiu d'aquesta regla està relacionat amb l'anomenat *forat de Fermi*:  
Orbitals diferents amb electrons amb el mateix espín poden aproximar-se més entre si en les proximitats del nucli cap on estan atrets, disminuint així l'energia potencial. Comparem, per exemple, les probabilitats de les funcions bielectròniques següents en el cas  $r_1 \approx r_2$ :

$$\begin{aligned} {}^1\Psi(r_1, r_2) &= (\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_2(r_1)\phi_1(r_2))(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2))/2 \\ {}^3\Psi(r_1, r_2) &= (\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_1(r_2))(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2))/2 \end{aligned} \quad (1.130)$$
- Per a una mateixa multiplicitat, a major  $L$  menor energia.  
Així, en l'exemple anterior  ${}^1D < {}^1S$ .  
Aquesta regla deriva de la disminució del terme  $\frac{1}{r_{ij}}$  de repulsió elèctrica que apareix en l'hamiltonià d'un sistema polieletrònic a mesura que augmentem  $L$ .
- Dins una mateixa multiplicitat i un mateix  $L$ , per a àtoms amb capes menys que semiplenes, a menor  $J$ , menor energia (i viceversa amb capes més que semiplenes).  
Aleshores, per a  $p^2$ ,  ${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2$ .  
Aquesta darrera regla es deu a l'acoblament espín-òrbita.

Hem de destacar que els nivells etiquetats amb  $J$  no s'encreuen a mesura que creix la pertorbació (augmenta el pes dels àtoms i, per tant, la interacció espín-òrbita), atès que  $J$  està ben definit. Per tant, l'ordenació energètica dels termes electrònics és qualitativament correcta inclús per a elevades interaccions espín-òrbita.

### Exercici

1. En l'espectre de l'àtom d'hidrogen la línia  $H_\alpha$  de la sèrie de Balmer és la línia de menor energia, és a dir, correspon a la transició des del nivell  $n = 3$  al nivell  $n = 2$ . Quan aquesta línia s'observa amb un espectroscopi d'alta resolució es comprova que està formada per un conjunt de línies estretament espaiades. Expliqueu aquest fet i prediguen el nombre de línies que s'observaran.  
Ajuda en secció (1.17.8).

## 1.16 Tema Avançat: Interacció Radiació - Matèria

Hi ha dues estratègies generals a l'hora d'estudiar l'acoblament d'àtoms i molècules amb la radiació: el tractament semiclàssic i l'electrodinàmica quàntica. En el tractament semiclàssic els àtoms i les molècules són tractats quànticament, mentre que la radiació és tractada de manera clàssica. En electrodinàmica quàntica (QED[7]) totes dues, matèria i radiació, són tractades fent ús de la mecànica quàntica. El primer mètode és més familiar, resultant ser satisfactori en el càlcul de la velocitat d'absorció de la llum, explicant la dispersió Raman, caracteritzant la dispersió òptica rotatòria i el dicroisme circular, etc. Tanmateix falla en no explicar l'emissió espontània (inclosa la fluorescència), el canvi a  $r^{-7}$  de la dependència respecte de la distància de l'energia de dispersió de llarg rang, i el corriment de Lamb (Lamb shift) observat en la transició de l'espectre de microones  $2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$  de l'àtom d'hidrogen [10]. Malgrat tot, el tractament semiclàssic continua sent àmpliament utilitzat, dins del seu rang d'aplicació i, de fet, és el tractament que hem seguit en aquest curs.

Com dèiem, el tractament semiclàssic considera el camp de radiació com una influència externa imposada sobre la matèria i no afectada per ella. La radiació no és part del sistema estudiat. Per aquest motiu, la conservació de l'energia no s'aplica en sentit estricte. Així, l'energia perduda o guanyada pels àtoms i les molècules no està balancejada en aquest tractament mitjançant un

guany o pèrdua per part de la radiació. Cal dir que açò no crea dificultats, sempre que l'acoblament radiació-matèria siga dèbil.

L'electrodinàmica quàntica, QED, s'origina a partir del treball de Dirac[5], i és desenvolupada després per Feynman, Schwinger i Tomonaga[17]. La QED proporciona una descripció extremadament precisa de la interacció radiació-matèria, havent-se demostrat correcta en totes les aplicacions que han sigut realitzades. La seua principal característica és que ambdues, llum i matèria, són tractades quànticament, i condueix, de manera natural, a la descripció de la llum en termes de fotons (aquests són les partícules associades al camp electromagnètic quàntic). L'energia es conserva en el sistema tancat radiació-matèria, havent-hi un intercanvi entre els dos subsistemes: l'excitació d'àtoms i molècules és acompanyada per la pèrdua o guany de fotons per part de la radiació, i viceversa, donant-se sempre satisfacció al principi de conservació de l'energia.

En tots dos mètodes, el tractament semiclàssic i la QED, la interacció entre radiació i matèria deriva de la força de Lorentz  $\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$  que aco-bla termes elèctrics i magnètics. Cal dir que la interacció magnètica és molt més feble que l'elèctrica, i que el terme més important d'interacció és el de dipol elèctric, seguit, en ordre d'importància, pel quadrupol elèctric i el dipol magnètic, i així successivament en els ordres superiors del desenvolupament multipolar.

La quantificació del camp electromagnètic (secció (1.16.1)) és el punt clau de la QED. Dóna lloc a un hamiltonià per a la radiació que pot descompondre's com una suma de "modes normals" d'energia  $E(k) = (n + 1/2)h\nu$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . La funció d'ona, l'escriptura de la qual és habitual realitzar-la mitjançant els *nombres d'ocupació* (nombres quàntics) dels diferents modes  $|n_1 n_2 n_3 \dots\rangle$ , és el producte de funcions associades als distints modes. El caràcter mono o bifotònic d'un procés queda nítidament identificat per mitjà de la variació d'aquests nombres d'ocupació o nombres de fotons.

Algunes característiques essencials de la QED s'originen a partir del resultat anterior. Un camp sense fotons, *el camp buit (vacuum field)*, reté una energia de punt zero ( $1/2 h\nu$ ) en cada mode, i, en conseqüència, la possibilitat de pertorbar estats. En electrodinàmica clàssica és possible postular sistemes *aïllats* de la radiació. Els estats moleculars d'aquests sistemes *aïllats* seran estacionaris: *mai* decauran a l'estat fonamental. Açò mateix no és cert

en QED, ni tampoc està d'acord amb els experiments. Un estat excitat d'una molècula *mai pot* ser estacionari, perquè la pertorbació causada per la radiació en el punt zero està sempre present; la molècula *deu* eventualment decaure sota aquesta pertorbació, a una velocitat calculable (secció (1.16.2)), i és açò el que està d'acord amb l'experimentació, com ara en calcular vides mitjanes de fluorescència.

En el cas d'oscil·lacions harmòniques, una partícula que està en el punt zero no pot tenir simultàniament especificades la posició i el moment. Aquestes magnituds han de fluctuar al voltant dels seus valors més probables. De la mateixa manera, podem aplicar relacions d'incertesa a  $\vec{E}$  i  $\vec{B}$  dels modes del camp electromagnètic. Així al punt zero, mentre que la mitjana d' $\vec{E}$  és zero, la mitjana d' $E^2$  no ho és, sinó que és proporcional a  $h\nu$ . Aquestes fluctuacions poden ser contemplades com les causes de la fluorescència i d'altres fenòmens no clàssics.

Una altra conseqüència important de la presència d'aquesta energia residual del buit electromagnètic quàntic és que en *temps curts* es pot prestar energia a processos que d'altra manera estarien prohibits per la llei de la conservació de l'energia. La base d'aquesta pictòrica descripció la proporciona la relació d'incertesa energia-temps. En intervals curts de temps l'energia no és constant, fins i tot en un sistema tancat (no es conserva). Les fluctuacions originen processos com ara l'excitació-desexcitació de transicions electròniques virtuals. Açò explica, per exemple, les interaccions de dispersió entre molècules: la fluctuació d'una molècula origina un moment resposta en l'altra i els moments s'acoblen per a produir una atracció. Les transicions es descriuen com a *virtuals* i succeeixen gràcies a l'energia *emprada* en períodes *extremadament curts* a l'energia del punt zero del camp electromagnètic quàntic.

Sens dubte, la QED és el punt de partida ideal per a l'estudi de l'espectroscòpia, encara que un tractament semiclàssic, amb les oportunes referències a l'existència de l'altre tractament rigorós i purament quàntic, pot ser completament vàlid, especialment en un curs introductor com ho és el present.

### 1.16.1 Tractament quàntic (*naïf*) de la radiació electromagnètica (REM)

Una ona electromagnètica pot considerar-se com un camp electromagnètic oscil·lant en cada punt de l'espai o bé com una col·lecció de fotons. S'anome-



na quantificació del camp el pas de la primera descripció (clàssica) a la segona (quàntica).

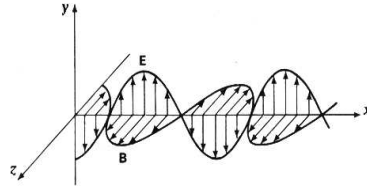


Figura 1.16: Radiació electromagnètica.

Considerem el cas especialment simple d'una ona electromagnètica plana i estacionària confinada dins d'un llarg paral·lelepípede alineat en la direcció  $x$ , de volum  $V$ , amb un camp elèctric polaritzat paral·lel a l'eix  $y$  i que oscil·la amb freqüència  $\omega$ . Amb tota generalitat podem escriure per a aquesta REM que [11]:

$$E_y(x, t) = \sqrt{\frac{2\mathcal{N}\omega^2}{\varepsilon_0 V}} \mathcal{E}(t) \sin kx, \quad (1.131)$$

$$B_z(x, t) = \sqrt{\frac{2\mu_0}{\mathcal{N}V}} \mathcal{B}(t) \cos kx, \quad (1.132)$$

on  $\mathcal{N}$  és un factor de normalització arbitrari i els altres factors multiplicadors han sigut triats per a facilitar la presentació del paral·lisme del camp electromagnètic i l'oscil·lador harmònic<sup>19</sup>.

<sup>19</sup> Amb la finalitat de justificar les Eqs. (1.131) i (1.132) recordem que les ones harmòniques de freqüència  $\omega$  i nombre d'ones  $k$  presenten la forma general:

$$y = y_0 \sin(kx - \omega t),$$

on  $y$  representa  $E$  o  $B$ . També cal recordar que si, a més a més, l'ona és estacionària separarà variables,

$$y = y_0 \sin kx \cos \omega t.$$

Finalment recordem que  $E$  i  $B$  van en fase (vegeu Figura (1.16.1)), cosa que no exclou que puguem manipular adientment les equacions: a partir del fet que la velocitat de propagació és constant  $c = \omega/k$ , podem escriure que  $c = x/t$  (on hem assumit  $x_0 = t_0 = 0$ ), aleshores  $kx = \omega t$ . i.e.,  $\sin kx \cos \omega t = \sin \omega t \cos kx$ . Adicionalment sempre podem englobar constants en  $\mathcal{E}(t)$  i  $\mathcal{B}(t)$ , de manera que finalment:

Aplicant la tercera i quarta equacions de Maxwell<sup>20</sup> sobre les Eqs. (1.131) i (1.132), concloem que:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{1}{\mathcal{N}}\mathcal{B}, \quad (1.133)$$

$$\frac{d\mathcal{B}}{dt} = -\mathcal{N}\omega^2\mathcal{E}. \quad (1.134)$$

L'energia del camp resulta ser, a partir de les Eqs. (1.131) i (1.132),

$$U = \int_V \frac{1}{2}(\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2) dV = \frac{1}{2\mathcal{N}}\mathcal{B}^2 + \frac{1}{2}\mathcal{N}\omega^2\mathcal{E}^2. \quad (1.135)$$

Recordem ara les equacions de l'oscil·lador harmònic:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{m}p, \quad (1.136)$$

$$\frac{dp}{dt} = -kx, \quad (1.137)$$

$$U = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} + \frac{1}{2}kx^2. \quad (1.138)$$

Si identifiquem  $m$  amb  $\mathcal{N}$  en les Eqs (1.133) i (1.136) i també  $k$  amb  $\mathcal{N}\omega^2$  en les Eqs (1.134) i (1.137), la identificació de les Eqs (1.135) i (1.138) resulta òbvia, així com també resulta immediat atribuir el sentit de coordenada i moment conjugat de la REM a  $\mathcal{E}$  i  $\mathcal{B}$ .

---


$$E_y(x, t) = \sqrt{\frac{2\mathcal{N}\omega^2}{\varepsilon_0 V}}\mathcal{E}(t) \sin kx,$$

$$B_z(x, t) = \sqrt{\frac{2\mu_0}{\mathcal{N}V}}\mathcal{B}(t) \cos kx.$$

<sup>20</sup>Les equacions de Maxwell en el buit són:

$$\begin{aligned} \nabla E &= 0, \\ \nabla H &= 0, \\ \nabla \wedge E &= -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t}, \\ \nabla \wedge H &= \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}, \end{aligned}$$

amb  $B = \mu_0 H$ .

En altres paraules, les propietats físiques de la REM estan contingudes en una funció d'ona  $\Psi(\mathcal{E}, t)$ , la descripció matemàtica de qualsevol observable de la REM vindrà expressat en termes dels operadors  $\hat{\mathcal{E}} = \mathcal{E}$  i  $\hat{\mathcal{B}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}}$ , en tant que les energies dels estats estacionaris  $|n\rangle$  vindran donats per la fórmula  $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ . Anàlogament queden definits els operadors de creació i aniquilació  $b$  i  $b^+$ , que actuen sobre els estats estacionaris de manera idèntica a com ho fan els creadors i aniquiladors de l'oscil·lador harmònic:  $b|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$  i  $b^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ . De fet, el nom de creadors/aniquiladors atorgat a aquests operadors deriva de la següent interpretació d'aquest formalisme de quantificació de la REM: un estat  $|n\rangle$  representa  $n$  fotons. L'estat fonamental és *l'estat buit* (absència de radiació). L'operador  $b^+$  representa el fenomen físic de creació d'un fotó. L'operador  $b$  representa el fenomen físic d'aniquilació d'un fotó.

### 1.16.2 Tractament (naïf) de la QED: l'emissió espontània o els estats excitats no són mai estacionaris

La probabilitat de transició per a un sistema pertorbat ve donada pel coeficient corresponent de l'expansió pertorbacional:

$$c_{\beta}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathcal{H}'_{\alpha\beta} dt. \quad (1.139)$$

Considerem, ara per ara, que el terme d'interacció es resumeix a la interacció dipolar elèctrica  $\mathcal{H}' = -\mu E$ . Considerem els estats de (matèria + radiació):

$$|\alpha\rangle = |n\rangle |k\rangle = \psi_n(\mathcal{E}) e^{-iE_n t/\hbar} \phi_k(r) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (1.140)$$

i que el sistema està situat en una certa posició  $x_0$ , de manera que, com es va fer en la secció (1.6), tan sols calga considerar la variació del camp respecte del temps. La resta és una constant que podríem englobar dins de la mateixa amplitud del camp. Calculem l'element de matriu (noteu la substitució de  $E$  per  $\mathcal{E}$ ):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{\alpha\beta} &= -\langle n| \langle k| \mu \mathcal{E} |m\rangle |l\rangle \\ &= -\int \phi_k(r)^* \mu \phi_l(r) dv \int \psi_n(\mathcal{E})^* \mathcal{E} \psi_m(\mathcal{E}) d\mathcal{E} e^{-i(\omega_{kl} - \omega_{nm})t} \\ &= -\mu_{kl} \langle n|\mathcal{E}|m\rangle e^{-i(\omega_{kl} - \omega_{nm})t}, \end{aligned} \quad (1.141)$$

on  $\omega_{kl} = \frac{E_l - E_k}{\hbar}$  i  $\omega_{nm} = \omega(n + 1/2) - \omega(m + 1/2) = \omega(n - m)$ .

Si escrivim  $\mathcal{E}$  en termes de creadors i aniquiladors resulta de seguida evident que la integral  $\langle n|\mathcal{E}|m \rangle$  és zero, excepte si  $n = m \pm 1$ . És a dir, que les transicions per dipol elèctric són *monofotòniques*. La integral  $\mu_{kl}$  ens proporciona la regla de selecció. El terme exponencial conduirà a la condició de ressonància  $\omega_{kl} \approx \omega$ .

És interessant remarcar que aquest tractament de la interacció radiació-matèria no permet ser estacionari cap estat propi de l'hamiltonià de la matèria, excepte l'estat fonamental. En efecte, si tenim un estat inicial excitat de la matèria *en absència* de REM escriurem  $|\Phi_\alpha \rangle = |0 \rangle |\phi_k \rangle$ . La probabilitat que aparega un fotó a la vegada que la matèria es desexcita ve relacionada amb l'element de matriu:

$$\mathcal{H}'_{\alpha\beta} = - \langle 0| \langle k|\mu\mathcal{E}|1 \rangle |l \rangle = - \langle 0|\mathcal{E}|1 \rangle \mu_{kl} e^{-i(\omega_{kl}-\omega)t}, \quad (1.142)$$

atès que  $\langle 0|\mathcal{E}|1 \rangle \neq 0$ , és possible l'*emissió espontània* d'un fotó sempre que es done la condició de ressonància i s'acomplisca la regla de selecció  $\mu_{kl}$ .

Ara fixem-nos que si un estat decau espontàniament en un altre estat és perquè no és estacionari! Tan sols l'estat fonamental no decau espontàniament. El motiu és que mai es dona compliment a la condició de ressonància (conservació d'energia) si l'estat fonamental passa a un estat excitat a la vegada que s'emet un fotó. L'estat fonamental sí que pot, però, absorbir un fotó (*absorció estimulada*). Cal afegir que també qualsevol estat excitat pot decaure a un estat més baix en presència de radiació (*emissió estimulada*), atès que no hi ha res en el tractament que ho impedisca.

## 1.17 Apèndixs

### 1.17.1 Deducció de la Fermi's Golden Rule (llum no monocromàtica)

Expressem el camp elèctric,  $\epsilon$ , d'una llum composta per diverses longituds d'ona com:

$$\epsilon = \int_0^\infty \rho(\omega) 2\epsilon_\omega^0 \cos(\omega t) d\omega,$$

on  $\rho(\omega)$  és la densitat de llum en cada  $\omega$  i  $\epsilon_\omega^0$  és la meitat de l'amplitud de camp elèctric de freqüència  $\omega$ .

Portant aquest terme a l'equació de la probabilitat de transició obtinguda per teoria de pertorbacions (1.39)):

$$P(t) = |c_k(t)|^2 = -\frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} t^2 \frac{\sin^2[t(\omega_{0k} - \omega)/2]}{[t(\omega_{0k} - \omega)/2]^2}, \quad (1.143)$$

on  $V_{0k} = -\mu_{0k} \epsilon_0$ , ens queda:

$$P(t) = |c_k(t)|^2 = -\int_0^\infty \frac{(V_{0k}^\omega)^2}{\hbar^2} t^2 \frac{\sin^2[t(\omega_{0k} - \omega)/2]}{[t(\omega_{0k} - \omega)/2]^2} \rho(\omega) d\omega. \quad (1.144)$$

Reescrivim (1.144) com:

$$P(t) = \int_0^\infty \frac{2(V_{0k}^\omega)^2}{\hbar^2} t \frac{\sin^2[t(\omega_{0k} - \omega)/2]}{[t(\omega_{0k} - \omega)/2]^2} \rho(\omega) d\left(\frac{(\omega_{0k} - \omega)}{2} t\right). \quad (1.145)$$

En la darrera integral es pot fer una sèrie d'aproximacions matemàtiques atès que  $\frac{\sin^2 x}{x^2} dx \approx 0$ , excepte si  $x = 0$ :

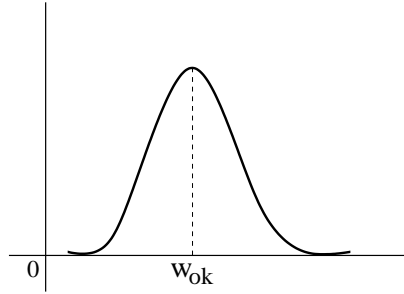


Figura 1.17: Representació qualitativa de la funció (1.145).

$$\int_0^\infty f(x+a) \frac{\sin^2 x}{x^2} dx \approx f(a) \int_0^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx, \quad (1.146)$$

on  $a$  és el valor central de la funció (per al nostre cas  $a = \omega_{0k}$ , de manera que  $f(a) = \frac{2(V_{0k}^{\omega_{0k}})^2}{\hbar^2} t \rho(\omega_{0k}) \equiv \frac{2V_{0k}^2}{\hbar^2} t \rho(\omega_{0k})$ ). D'altra banda, resulta evident a partir de la Figura (1.17) que:

$$f(a) \int_0^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx \approx f(a) \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx. \quad (1.147)$$

Tenint en compte l'equació (1.147) podem reescriure (1.145) com:

$$P(t) = 2 \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} \rho(\omega_{0k}) t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{(\omega_{0k}-\omega)t}{2}\right)}{\left(\frac{(\omega_{0k}-\omega)t}{2}\right)^2} d\left(\frac{\omega_{0k}-\omega}{2} t\right). \quad (1.148)$$

La integral  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$  (es pot trobar en taules o en programes de càlcul com ara el Mathematica; la resolució de la integral no és trivial). Aleshores concloem:

$$P(t) = \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} t 2\pi \rho(\omega_{0k}). \quad (1.149)$$

Cal notar que  $\omega = 2\pi\nu$ . Com que, a més a més, les àrees de les distribucions en funció del nombre d'ones  $\omega$  o en funció de la freqüència  $\nu$  han de ser iguals, tal i com es pot veure a la Figura (1.18), també s'ha de complir per a qualsevol  $\nu_0$  que:

$$\rho(\omega_0) \cdot 2\pi \Delta\nu = \rho(\nu_0) \cdot \Delta\nu, \quad (1.150)$$

on  $\Delta\nu$  és el diferencial de freqüència.

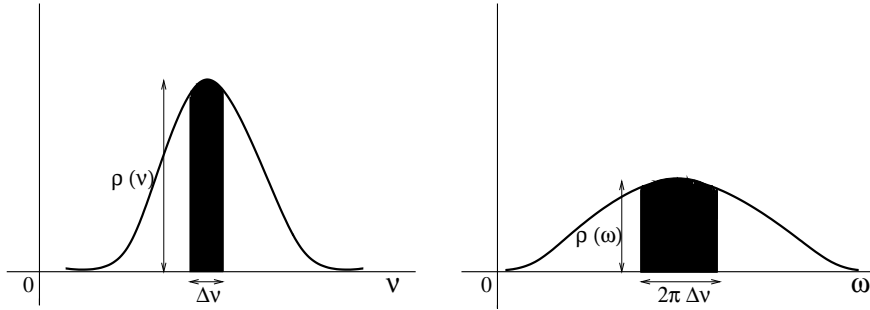


Figura 1.18: Àrees de les distribucions en funció de  $\omega$  i de  $\nu$ .

De l'equació (1.150) és obvi que

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \rho(\nu), \quad (1.151)$$

i aleshores podem transformar l'equació (1.149) en (1.46),

$$P(t) = \frac{V_{0k}^2}{\hbar^2} t \rho(\nu_{0k}).$$

### 1.17.2 Energia per unitat de volum d'un camp electromagnètic

L'energia per unitat de volum en presència d'un camp elèctric  $E$  i un camp magnètic  $B$  és, d'acord amb qualsevol llibre de física general:

$$e = \frac{1}{2} \left( \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right), \quad (1.152)$$

on:

$$\begin{array}{lll} \epsilon_0 & = & 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2} \Rightarrow \text{constant dielèctrica del buit} \\ \mu_0 & = & 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Tm}{A} \Rightarrow \text{permitivitat magnètica del buit} \\ E & & \Rightarrow \text{camp elèctric} \\ B & & \Rightarrow \text{camp magnètic} \end{array}$$

En el cas de la REM,  $E$  i  $B$  estan relacionats per la tercera llei de Maxwell:

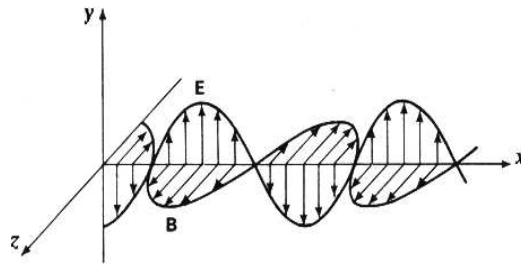


Figura 1.19: Propagació d'una REM plana monocromàtica linealment polaritzada.

$$\nabla \wedge E = -\frac{\partial B}{\partial t}. \quad (1.153)$$

El camp elèctric i magnètic vénen donats per (vegeu Figura (1.19)):

$$\begin{aligned} E &= E_y = E_0 \sin(kx - \omega t), \\ B &= B_z = B_0 \sin(kx - \omega t). \end{aligned}$$

Operant la llei de Maxwell sobre els camps tenim:

$$\begin{aligned} \nabla \wedge E &\equiv \frac{\partial E}{\partial x} = kE, \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= \omega B, \end{aligned}$$

i, per tant:

$$\frac{E}{B} = \frac{w}{k} = \frac{\lambda}{T} = c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad (1.154)$$

Aleshores, des de les equacions (1.152) i (1.154), concloem que l'energia per unitat de volum d'una REM monocromàtica de freqüència  $\nu$  serà:

$$e_\nu = \epsilon_0 E^2. \quad (1.155)$$

Fixem ara la coordenada espacial (ens centrem en el que passa en una unitat concreta de volum). És clar que com que  $E$  és una funció periòdica del temps, caldria reescriure la fórmula anterior, (1.155), en la forma:

$$e_\nu = \epsilon_0 E(t)^2. \quad (1.156)$$

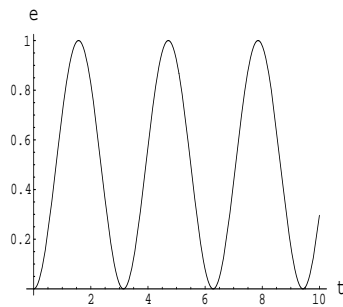


Figura 1.20: Energia per unitat de volum d'una REM en funció del temps.

En la realitat, però, només podem fer mesures macroscòpiques, que són *mitjanes temporals* de la magnitud mesurada:

$$e_\nu \equiv \langle e_\nu \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau e_\nu(t) dt. \quad (1.157)$$

Per calcular aquesta integral escrivim el camp elèctric en un punt  $x$  de l'espai com una funció periòdica del temps:

$$E = E_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 2E_0 \cos(\omega t).$$

Aleshores, atès que:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \cos^2(\omega t) dt = \frac{1}{2}, \quad (1.158)$$

concloem finalment:

$$e_\nu = \frac{1}{2} \epsilon_0 4 E_0^2 = 2 \epsilon_0 E_0^2. \quad (1.159)$$



### 1.17.3 Integració de l'equació (1.101)

L'equació a integrar és:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = \frac{1}{i\hbar} V_{kl} e^{iWt} - \frac{1}{2\tau} c, \quad (1.160)$$

Si anomenem els coeficients:

$$\frac{1}{i\hbar} V_{kl} = b, \quad (1.161)$$

$$\frac{1}{2\tau} = a, \quad (1.162)$$

aleshores obtenim una equació diferencial de la forma:

$$\frac{dc}{dt} + a c = b e^{iWt}. \quad (1.163)$$

La resolució pel procediment estàndard requereix en primer lloc la integració de l'equació homogènia:

$$\frac{dc}{dt} + a c = 0 \Rightarrow c = c_0 e^{-at}. \quad (1.164)$$

A continuació permetem que  $c_0$  siga funció de  $t$  i substituïm en l'equació no homogènia:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (c_0(t) e^{-at}) + a c_0(t) e^{-at} &= b e^{iWt} \\ \frac{dc_0}{dt} = b e^{(iW+a)t} \Rightarrow c_0 &= \frac{b}{iW+a} e^{(iW+a)t} + A \\ c &= A e^{-at} + \frac{b}{iW+a} e^{iWt}. \end{aligned}$$

Substituint ara els valors de  $a$  i  $b$ :

$$c = A e^{-t/2\tau} + \frac{V_{kl} e^{iW_{kl}t}}{i\hbar \left[\frac{1}{2\tau} + iW_{kl}\right]}. \quad (1.165)$$

Per a determinar la constant  $A$  imposem la condició inicial  $c(t=0) = 0$ . D'aquesta manera s'obté:

$$A = -\frac{V_{kl}}{\frac{i}{2} \left(\frac{\hbar}{\tau}\right) - \hbar W_{kl}} \quad (1.166)$$

$$c = \frac{V_{kl}}{\frac{i}{2} \left(\frac{\hbar}{\tau}\right) - \hbar W_{kl}} \left[ e^{iW_{kl}t} - e^{-t/2\tau} \right]. \quad (1.167)$$

### 1.17.4 Efecte Doppler

Suposem una font de radiació fixa que emet ones de freqüència  $\nu_0$ , al mateix temps que una partícula es mou cap a la font amb una velocitat  $v$ . Després d'un temps  $t$  la partícula s'haurà mogut a una nova posició, a una distància  $vt$  des d'on estava en  $t = 0$ . Quants fronts d'ona ha vist passar la partícula en el seu desplaçament? Un cert nombre  $\nu_0 t$  passaren per qualsevol punt fix, i la partícula encara n'ha trobat alguns més com a conseqüència del seu apropament cap a la font de radiació. Anomenem  $\nu t$  el nombre de fronts d'ona que observa la partícula en moviment. I ho fem així perquè si dividim el nombre de fronts d'ona que observa el mòbil ( $\nu t$ ) pel temps d'observació ( $t$ ), obtenim el nombre de fronts d'ona per unitat de temps que aquest observa, és a dir, la freqüència  $\nu$  observada (en moviment).

La diferència  $\nu t - \nu_0 t$  ens proporciona el nombre d'ones que veu “de més” la partícula per haver-se desplaçat un espai  $vt$ . Aquest nombre de fronts observats “de més” també el podem calcular dividint l'espai recorregut per la longitud d'ona  $\lambda_0$  de la radiació. Aleshores,

$$\nu t - \nu_0 t = \frac{vt}{\lambda_0} \Rightarrow \nu = \nu_0 + \frac{v}{\lambda_0}. \quad (1.168)$$

Com que  $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$ , on  $c$  és la velocitat de propagació de les ones, concloem que:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right). \quad (1.169)$$

Amb la qual cosa queda de manifest que la freqüència  $\nu$  observada per la partícula que s'apropa a la font de radiació és major que la “real”  $\nu_0$ . La variació entre freqüències observades en moviment i freqüències observades en repòs es coneix com a *efecte Doppler*.

El mateix raonament per a una partícula que s'allunya de la font de radiació ens porta a:

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right). \quad (1.170)$$

I combinant l'efecte de les partícules que s'apropen i les que s'allunyen tenim l'equació general de l'efecte Doppler:

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{v}{c}\right). \quad (1.171)$$

Cal remarcar que l'efecte Doppler no és en absolut un fenomen exclusiu de l'espectroscòpia, sinó que es pot trobar en situacions prou habituals del nostre entorn. Per exemple, és un cas per tots conegut creuar-se amb una ambulància mentre es viatja en cotxe. Si l'ambulància ve de cara, el soroll de la sirena és agut, i una vegada ens hem creuat, el soroll es torna més greu. Açò és conseqüència de l'efecte Doppler: abans del creuament ens estem apropant, amb el subsegüent increment de la freqüència respecte de la que observaríem en repòs. Per ser la freqüència més alta sentim un soroll més agut. D'altra banda, després del creuament ens allunyem de la font de radiació i, per tant, disminueix la freqüència observada, originant un soroll més greu.

Una altra manera de veure l'efecte Doppler és considerant que l'observador està en repòs i que la font és mòbil. Si la font està fixa envia fronts d'ones que es mouen a la velocitat  $c$ , si la font es mou a la velocitat  $v$  enviarà fronts d'ones a la velocitat  $(v + c)$ . El temps que passa entre polsació (emissió d'un front d'ones) i polsació (emissió del següent) és independent de l'estat de moviment (uniform) de la font, cosa que implica que la separació espacial  $\lambda$  entre fronts d'ona també ho és. Tenim que:

$$\frac{\lambda}{T} = v + c \rightarrow \nu = \frac{v + c}{\lambda}. \quad (1.172)$$

Si la font fos fixa presentaria una freqüència,

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda}. \quad (1.173)$$

Des de (1.172) i (1.173) tenim que:

$$\nu = \frac{v + c}{c/\nu_0} = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (1.174)$$

si ara fem que  $v$  represente el mòdul de la velocitat, escrivim:

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{v}{c}\right). \quad (1.175)$$

En altres paraules, es dóna compliment al principi de relativitat de Galileu, és a dir, és irrellevant qui dels dos (observador o font) està en moviment.

Considerem ara que tenim un gas. D'acord amb l'estadística de Maxwell-Boltzman, el nombre  $N_v$  de partícules que tenen un component  $v$  de velocitat en la direcció de l'observador, per a qualsevol valor dels altres dos components, dividida pel nombre  $N_0$  de les que tenen velocitat zero, ve donat per (vegeu e.g. p. 294 de J. Aguilar[1]):

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right). \quad (1.176)$$

Des de l'equació (1.171) tenim que:

$$v^2 = \frac{c^2}{\nu_0^2}(\nu - \nu_0)^2, \quad (1.177)$$

aleshores, les intensitats de radiació, que són proporcionals al nombre de partícules que emeten<sup>21</sup>, resulten ser:

$$\frac{I_v}{I_0} = \frac{N_v}{N_0} = \exp\left[-\frac{m}{2KT} \frac{c^2}{\nu_0^2}(\nu - \nu_0)^2\right]. \quad (1.178)$$

Podem calcular l'amplada mitjana (amplada a alçada mitjana,  $I_v/I_0 = 1/2$ ), des de l'equació (1.178):

$$1/2 = \exp\left[-\frac{m}{2KT} \frac{c^2}{\nu_0^2} \Delta\nu_{1/2}^2\right] \rightarrow \frac{\Delta\nu_{1/2}}{\nu_0} = \pm \frac{1}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}. \quad (1.179)$$

Fixem-nos que l'amplada del senyal gaussià a meitat alçada és, en realitat, el doble de  $\Delta\nu_{1/2} = (\nu - \nu_0)$ .

### 1.17.5 Relació entre camp elèctric i magnètic

En el cas de la REM,  $E$  i  $B$  estan relacionats per la tercera llei de Maxwell:

$$\nabla \wedge E = -\frac{\partial B}{\partial t}. \quad (1.180)$$

El camp elèctric i magnètic vénen donats per:

$$\begin{aligned} E &= E_y = E_0 \sin(kx - \omega t) \\ B &= B_z = B_0 \sin(kx - \omega t). \end{aligned}$$

Operant la llei de Maxwell sobre els camps tenim:

$$\begin{aligned} \nabla \wedge E &\equiv \frac{\partial E}{\partial x} = k E, \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= -\omega B. \end{aligned}$$

---

<sup>21</sup>Si l'espectre és d'absorció, les intensitats seran proporcionals al nombre de molècules que absorbeixen la radiació.

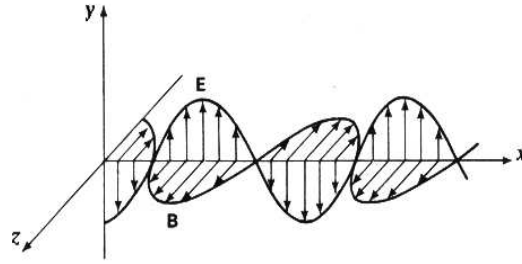


Figura 1.21: Propagació d'una REM plana monocromàtica linealment polaritzada.

Igualant els dos termes conforme a (1.180) arribem a:

$$\frac{E}{B} = \frac{\omega}{k} = \frac{\lambda}{T} = c. \quad (1.181)$$

Finalment, aïllant  $B$ :

$$B = \frac{E}{c}, \quad (1.182)$$

d'on s'infereix que  $E$  és  $\sim 3 \cdot 10^8$  vegades més gran que  $B$ , si expremem les magnituds en el sistema internacional, o 137 vegades, si utilitzem unitats atòmiques.

### 1.17.6 Regla de selecció associada a $I(\theta)$ en l'àtom d'hidrogen

Aquesta va lligada a dues integrals que escrivim conjuntament:

$$\int_0^\pi \Theta_{l_1|m_1|}(\theta) \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \Theta_{l_2|m_2|}(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (1.183)$$

Per altra banda, sabem que la funció  $\sin \theta$  és la part angular amb coordenada  $\theta$  dels orbitals  $p_{+1}$  i  $p_{-1}$  (que és la mateixa), mentre que  $\cos \theta$  és la corresponent a  $p_0$ . L'element de volum  $dv = \sin \theta d\theta$  corresponent a la coordenada  $\theta$  en coordenades esfèriques completa l'equació.

Aleshores en l'integrand tenim un triple producte que representem tot seguit com el producte dels tres moments angulars de les funcions que hi participen:

$$J_{l_1} \otimes J_{1u} \otimes J_{l_2} \equiv (J_{l_1} \otimes J_{l_2}) \otimes J_{1u}, \quad (1.184)$$

on hem afegit al moment angular que representa els orbitals  $p$ , el subíndex  $u$  (*ungerade*), que representa la simetria addicional que tenen els orbitals  $p$  enfront de la inversió del signe de les seues coordenades.

Perquè la integral (1.183) siga distinta de zero cal que l'integrand siga totalment simètric (és a dir, es comporte com un orbital  $s$ , que representem  $J_{0g}$ , on  $l = 0$  és el seu moment angular i  $g$  representa el seu caràcter *gerade*, i.e. invariant sota la inversió) o que es puga escriure com una suma de termes on, almenys, apareix un terme totalment simètric.

Tenint en compte l'acoblament de moments angulars (vegeu apunts de QQ [15], secció 3.7),

$$J_{l_1} \otimes J_{l_2} = J_{l_1+l_2} \oplus J_{l_1+l_2-1} \oplus \dots \oplus J_{|l_1-l_2|}, \quad (1.185)$$

inferim que, perquè el producte  $J_{l_1} \otimes J_{l_2}$  presente un terme  $J_0$  en la suma (anomenada *sèrie de Clebsch-Gordan*), cal que  $J_{l_1} = J_{l_2}$ . Aleshores, des de l'equació (1.184) concloem que cal que  $J_{l_1} \otimes J_{l_2} \ni J_1$ .

També l'equació (1.185) ens diu que, perquè  $J_1 \in J_{l_1} \otimes J_{l_2}$  cal que  $l_1 = l_2$  o  $l_1 = l_2 \pm 1$ . Aleshores, ja hem trobat la regla de selecció  $\Delta l = 0 \pm 1$ . Però ens hem oblidat de la simetria *gerade/ungerade*.

Recordem que:

$$g \times g = u \times u = g, \quad (1.186)$$

$$g \times u = u \times g = u. \quad (1.187)$$

Com que els orbitals  $p$  són de simetria  $u$ , cal que el producte  $J_{l_1} \otimes J_{l_2}$  siga també de simetria  $u$  perquè el triple producte presente simetria  $g$  (vegeu equació (1.183)). L'equació (1.187) ens diu que, perquè el producte  $J_{l_1} \otimes J_{l_2}$  presente simetria  $u$  cal que els membres del producte presenten diferent simetria respecte de la inversió. Això no és possible si els dos membres són iguals. En altres paraules, si  $\Delta l = 0$  l'integrand serà *ungerade*. En conseqüència la integral serà zero i la transició prohibida. Aleshores, l'única opció possible que ens queda (regla de selecció) és:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (1.188)$$

### 1.17.7 El fotó presenta un moment angular intrínsec d'espín

La cosa és un poc més complicada del que s'ha presentat en la secció *Conservació del moment angular i regles de selecció*. Començarem relatant un fet experimental: si llum polaritzada circularment passa a través d'un cristall birefringent (el qual presenta anisotropia i, en particular, absorbeix més una de les dues direccions de polarització), i resulta que aquest cristall està penjat

d'un fil, observarem que l'esmentat cristall comença a rodar, és a dir, adquireix un moment angular (vegeu Beth, [3]).

Podem pensar que la llum polaritzada a “dretes” i “esquerres” correspon a dos estats d'espín respecte a la direcció de propagació. Dos components farien pensar, però, en un moment angular  $S = 1/2$ . El valor  $S = 1$  el podem entendre si considerem que per al cas de partícules que viatgen a la velocitat de la llum, com ara els fotons, la teoria de la relativitat prohibeix qualsevol component perpendicular a la direcció de propagació (vegeu la Figura (1.22)).

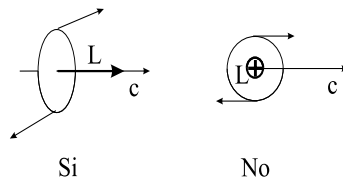


Figura 1.22: Polarització i propagació de la radiació.

Aleshores, malgrat que el fotó presenta un espín  $S = 1$ , sols presenta dos components  $M = \pm 1$ . Històricament s'associa  $M = 1$  amb llum polaritzada a esquerres, i  $M = -1$ , amb llum polaritzada a dretes<sup>22</sup>.

En efectuar-se una col·lisió d'un fotó amb una partícula (com ara un electró amb moment angular orbital  $\ell$ ) i ser el fotó absorbit, aquest transfereix a la partícula el seu moment angular. La regla de selecció d'aquesta col·lisió monofotònica serà  $\Delta\ell = \pm 1$ . La regla  $\Delta\ell = 0$  no és possible perquè no hi ha cap fotó amb component  $z$  d'espín igual a zero. La taula següent, que representa els components  $z$  en l'acoblament, evidencia que si el component zero és omesa sols hi ha dos possibles valors del moment angular:  $(\ell + 1)$  ( $\diamond$ ) i  $(\ell - 1)$  ( $\circ$ ).

<sup>22</sup>El fotó, com s'ha indicat en la secció (1.14), pot presentar moments angulars majors que la unitat. Per a especificar el seu estat, addicionalment a l'energia i moment angular cal indicar també la seua paritat. Així, el fotó que intervé en la transició per dipol elèctric és imparell, mentre que el que ho fa en la transició per dipol magnètic es parell. Per a més detalls, vegeu [6], i les referències que allí s'indiquen.

1		l-1		...		0		...		-(l-1)		-1	
1	-1	1	-1	...	...	1	-1	...	...	1	-1	1	-1
l+1	l-1	1	l-2	...	...	1	-1	...	...	-(l-2)	-1	-(l-1)	-(l+1)
◇	○	◇	○	...	...	◇	○	...	...	○	◇	○	◇

Cal dir que el signe més o menys en  $\Delta\ell = \pm 1$  no denota, respectivament, emissió i absorció. El moment angular de l'electró pot augmentar o disminuir en funció de les direccions relatives dels moments angulars que se sumen (vectorialment).

Hem de ressaltar que si  $J$  és un moment angular no elemental (en el sentit que siga suma vectorial dels moments de les partícules integrants d'un àtom o molècula, o la resultant de més d'un moment angular d'una mateixa partícula) l'esquema d'acoblaments permetrà, en principi, la regla de selecció  $\Delta J = 0$ . Per a il·lustrar aquesta afirmació considerem el cas d'un electró amb  $\ell = 0$  i  $s = 1/2$  que absorbeix un fotó en una interacció dipolar elèctrica. Aleshores, mentre que l'espín es queda inalterat ( $s = 1/2$ ) el moment angular orbital passarà a tenir un valor  $\ell = 1$ . L'acoblament de moments angulars lligats a  $\ell = 1$  i  $s = 1/2$  dóna lloc a  $j = 3/2$  i a  $j = 1/2$  ( $1 \otimes 1/2 = 3/2 \oplus 1/2$ ).

Abans de l'absorció teníem per a l'electró  $j = 1/2$ . Després de l'absorció teníem dues possibilitats per a l'electró  $j = 1/2$  i  $j = 3/2$ . Aleshores, conclouem que  $\Delta j = 0$  o  $\Delta j = 1$ .

Afegirem que, en general, la regla  $\Delta J = 0$  serà impossible si partim d'un estat amb  $J = 0$ , atès que l'acoblament de la matèria,  $J = 0$ , i el fotó,  $S = 1$ , mai donarà lloc a  $J = 0$  ( $1 \otimes 0 = 1$ ).

La regla de selecció per a  $\Delta m_\ell$  es pot entendre de la mateixa manera que la de  $\Delta\ell$ . Si  $\Delta m_\ell$  es refereix al component del moment angular de l'electró respecte de la direcció de propagació de la llum, aleshores, l'absorció d'un fotó polaritzat circularment a esquerres implicarà  $\Delta m_\ell = 1$  (i, anàlogament,  $\Delta m_\ell = -1$  implicarà emissió). El contrari aplicarà per a la llum polaritzada a dretes. Els fotons polaritzats en una direcció són superposició lineal de fotons polaritzats circularment a dretes i esquerres. Així, llum polaritzada  $\vec{x}$  (superposició de  $m = 1$  i  $m = -1$ ) generarà, en ser absorbida per un electró  $s$ , una superposició  $p_{+1} + p_{-1} = p_x$ . Anàlogament, la llum polaritzada  $\vec{y}$  provocarà una transició a  $p_y$  (que és la superposició ortogonal a  $p_x$ ).



Si la direcció de propagació de la llum és  $\vec{z}$  no podem tenir polarització  $\vec{z}$  (restricció relativista comentada abans). La llum polaritzada  $\vec{z}$  ha de propagar-se perpendicular a  $\vec{z}$ . Si etiquetem amb  $\vec{y}$  aquesta direcció de propagació, ara no podem tenir polarització  $\vec{y}$  i la situació és idèntica a l'anterior intercanviant les etiquetes  $y$  i  $z$ . Una llum polaritzada  $\vec{z}$  provocarà, és clar, una transició  $s \rightarrow p_z$  ( $\Delta m_l = 0$ ). En resum les regles de selecció són:  $\Delta m_l = 0 \pm 1$ .

Paga la pena remarcar el caràcter arbitrari en l'elecció dels eixos, en particular de l'eix  $z$ . Cal especificar en cada problema quina és la direcció  $\vec{z}$ , i la direcció de la llum pot perfectament no coincidir amb cap dels tres eixos.

### 1.17.8 Ajudes a exercicis

#### Problema 1 pàgina 8

Una partícula *lliure* no està subjecta a cap força (és una situació irreal, ja que suposa que no hi ha cap interacció amb cap partícula de l'univers). Per tant, l'única restricció que es pot imposar a l'equació diferencial

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0, \quad (1.189)$$

és que les energies siguen positives. Per a la partícula lliure no hi ha quantització de l'energia, i no és normalitzable en el sentit usual del terme, atès que no hi ha cap raó perquè la probabilitat de trobar la partícula en  $x \rightarrow \pm\infty$  siga zero.

L'operador moment lineal per a una dimensió és:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}. \quad (1.190)$$

És fàcil comprovar que la funció d'ona que descriu l'estat de la partícula lliure no és funció pròpia del moment lineal:

$$\hat{p}_x \psi \neq \lambda (\cos \phi e^{ikx} + \sin \phi e^{-ikx}). \quad (1.191)$$

Quines són, aleshores, les funcions pròpies de l'operador moment lineal? És fàcil comprovar que les funcions  $\Phi_1 = e^{ikx}$  i  $\Phi_2 = e^{-ikx}$  sí que són funcions pròpies del moment lineal, amb valors propis  $p_1 = \hbar k$  i  $p_2 = -\hbar k$ , respectivament.

Podem desenvolupar la funció d'estat  $\psi$  com una combinació lineal d'aquestes funcions, amb coeficients  $c_1$  i  $c_2$ :

$$\psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}. \quad (1.192)$$

Aquest principi, segons el qual s'obté l'estat  $\psi$  com una combinació lineal dels estats propis  $\Phi_i$  d'un operador, es denomina *principi de superposició*.  $|c_i|^2$  representa la probabilitat d'obtenir el valor propi  $p_i$  en una mesura del moment lineal. Comparant l'equació (1.192) amb la funció d'ona donada en l'enunciat, podem identificar:

$$c_1 = \cos \phi, \quad (1.193)$$

$$c_2 = \sin \phi. \quad (1.194)$$

### Problema 2 pàgina 8

Per a comparar unitats atòmiques amb sistema MKS cal recórrer a la fórmula de Bohr que, expressada en unitats *cgs*, és:

$$E_n = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.195)$$

i expressada en unitats *MKS* és:

$$E_n = k^2 \frac{m e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.196)$$

on  $k$  és la constant elèctrica de Coulomb en unitats *MKS*.

A més a més, l'exercici requereix les següents constants físiques:

$c$	$2.997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
$e$	$1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$h$	$6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$N_A$	$6.02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$m_e$	$9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$k$	$9 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$

**Problema 2 pàgina 36**

La llei de Beer,

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \frac{\alpha}{\ln 10} M l, \quad (1.197)$$

es pot expressar *per a bandes* com la suma de l'absorbància en totes les freqüències de la banda:

$$\int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{M l}{\ln 10} \int \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu}. \quad (1.198)$$

El terme esquerre de la darrera igualtat és habitual calcular-lo ajustant la banda a models geomètrics coneguts, com ara un triangle, una banda lorentziana o una banda gaussiana, i calculant l'àrea del model ajustat.

- Ajustant la banda a un triangle:

$$\int_{17500}^{31000} A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \approx \frac{1}{2} \Delta \bar{\nu} A_{max}, \quad (1.199)$$

on  $\Delta \bar{\nu}$  és la diferència entre les freqüències més alta i més baixa de l'espectre, i  $A_{max}$  és la màxima absorbància de la banda.

- Ajustant la banda a una lorentziana:

$$\int_{17500}^{31000} A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a}{b^2 + x^2} dx = \frac{a}{b} \left[ \arctan \frac{x}{b} \right]_{-\infty}^{\infty} = \frac{\pi a}{b}. \quad (1.200)$$

on  $x = (\nu - \nu_0)$ , sent  $\nu_0$  la freqüència del màxim d'absorció,  $a$  i  $b$  són paràmetres geomètrics de la lorentziana que es poden deduir de l'expressió d'una corba lorentziana:

$$A = \frac{a}{b^2 + x^2}, \quad (1.201)$$

on  $A$  és l'absorbància de la banda a la posició  $x$ .

- Ajustant la banda a una gaussiana:

$$\int_{17500}^{31000} A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \approx \int_{-\infty}^{\infty} c e^{-d x^2} dx = c \left( \frac{\pi}{d} \right)^{1/2}, \quad (1.202)$$

amb  $x = (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$ , i  $c$  i  $d$  paràmetres geomètrics de la gaussiana que es poden deduir de l'expressió de la corba gaussiana:

$$A = c e^{-d x^2}. \quad (1.203)$$

**Problema 3 pàgina 36**

Recordeu que el valor mitjà de  $t$  ve definit per:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^\infty t N_t dt}{\int_0^\infty N_t dt},$$

i que la vida mitjana  $\tau$  és el temps en què  $N_0$  es redueix a  $\frac{N_0}{e}$ , on  $e$  és la base dels logaritmes neperians (observa la diferència entre vida mitjana i temps de semidesintegració, que és el que necessita el sistema per a reduir a la meitat el nombre de partícules).

Recorda també la identitat:

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

**Problema 1 pàgina 48**

S'ha de tenir en compte els possibles termes energètics per a l'àtom d'hidrogen entre  $n = 2$  i  $n = 3$ , i estudiar quines transicions són permeses per les regles de selecció. Poden haver-hi distintes transicions permeses que tinguen la mateixa energia, de manera que se solapen i en l'espectre només compten com un únic senyal.

**Nota:** ressaltem un fet que pot estranyar a primera vista per al cas de l'àtom d'hidrogen: l'energia del terme  ${}^2S_{1/2}$  és idèntica a la del nivell  ${}^2P_{1/2}$  per a un mateix valor de  $n$  (açò és almenys el que diu l'equació de Dirac). Una forma d'entendre-ho és que hem oblidat en fer comparacions l'efecte relativista d'augment de massa amb la velocitat. Quan açò és realitzat correctament dona lloc a una contribució a l'energia de la mateixa magnitud que l'acoblament espín-òrbita, i açò fa que en nivells amb la mateixa  $j$  però distinta  $l$  siguin degenerats malgrat l'acoblament  $\hat{L}\hat{S}$ .

Cal dir que experimentalment es veu una petita diferència entre  ${}^2S_{1/2}$  i  ${}^2P_{1/2}$ , cosa que es coneix amb el nom de *Lamb Shift* i que no és explicat per l'equació de Dirac, sinó que cal anar a l'electrodinàmica quàntica per a tornar a trobar aquesta molt petita diferència.

# Bibliografia

- [1] J. Aguilar, *Termodinámica y Mecánica Estadística*, Saber, València, 1970.
- [2] P.K. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2a edició, Oxford University Press, 1986.
- [3] R.A. Beth, *Phys.Rev.*, 50(115)1936.
- [4] W.B. Case, *Am. J. Phys.*, 68(2000)800.
- [5] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 114 (1927) 243.
- [6] A.M. Ellis, “Spectroscopic Selection Rules: The role of photon states”, *J.Chem.Educat.*, 76 (1999) 1291.
- [7] R.P. Feynman, *QED: The strange theory of light and matter*, Princenton University Press, 1985, p.8.
- [8] J.D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1988.
- [9] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley and sons, London, 1987.
- [10] J.M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworth, London, 1982.
- [11] I.D. Johnston, *Am. J. Phys.*, 64 (1996) 245.
- [12] I.N. Levine, *Espectroscopia Molecular*, A.C., Madrid, 1980.
- [13] E. Ortí i J. Planelles, “A revision of the paper Grid of Expressions related to the Einstein coefficients”, *J.Chem.Educat.*, 69(1992)685.
- [14] F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1968.
- [15] J. Planelles, *Química Quàntica*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.

- 
- [16] E.A. Power i T. Thirunamachandran, “On the nature of the hamiltonian for the interaction between radiation with atoms and molecules:  $(e/mc)pA, -\mu E$  and all that”, *Am.J.Phys.*, 46(1978)370.
- [17] J. Schwinger (ed.), *Quantum Electrodynamics*, Dover, New York 1958.
- [18] P.S. Sindhu, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New Delhi, 1991.
- [19] J.I. Steinfeld<sup>23</sup>, *Molecules and Radiation*, The M.I.T. Press, Cambridge, 1985.

Lectura recomanada: reimpressió digital de l'article: G. Henderson, R. Rittenhouse J.C. Wright i J. L. Holmes, “How a photon is created or absorbed”, *Journal of Chemical Education*, 56 (1979) 631-635 feta per P. Wagner (vegeu “Journal of Chemical Education”, 76 (1999) 1735, on s'envia a l'adreça electrònica <http://jchemed.chem.wisc.edu/JCEWWW/Articles/DynaPub/DynaPub.html>).

---

<sup>23</sup>Aquest llibre conté un interessant apèndix, *Appendix E: The literature of spectroscopy*, on es comenten les fonts més importants de l'espectroscòpia.

## Capítol 2

# Espectroscòpia de Rotació Pura

L'absorció de radiació en l'espectre rotacional d'una molècula prové de les interaccions amb el seu moment dipolar, cosa que vol dir que si l'esmentada molècula no presenta moment dipolar permanent no s'observarà espectroscòpia rotacional (atès que la rotació no pot generar cap dipol elèctric). Per a molècules que presenten moment dipolar permanent la interacció camp-dipol pot generar transicions entre els estats rotacionals si la freqüència del camp ressona amb la freqüència de transició entre estats rotacionals, cosa que vol dir estar en el rang de les microones (de 3 a 30 GHz), encara que també es poden observar transicions rotacionals acompanyant transicions vibracionals en el rang infraroig (IR) (d'1 a 100  $\mu$ , o, el que és el mateix, de  $10^{12}$  a  $10^{14.5}$  Hz).

Per motius de simplicitat abordarem en primer lloc l'espectroscòpia de molècules diatòmiques que presenten un estat electrònic  $^1\Sigma$ , deixant per a més endavant les molècules diatòmiques amb moment angular electrònic o d'espín no nul. Tanmateix, iniciem l'estudi amb la hipòtesi que el rotor és rígid, vol dir açò, rebutjant la possible interacció amb la vibració i distorsió centrífuga. Una vegada fet l'estudi s'incorporaran aquests efectes més fins.

L'energia d'un rotor rígid és:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}, \quad (2.1)$$

on  $I$  és el moment d'inèrcia i  $L$  el moment angular. El corresponent hamiltonià

serà doncs,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\widehat{L}^2}{2I}. \quad (2.2)$$

En altres paraules, hi ha prou amb conèixer les funcions pròpies  $|JM\rangle$  i valors propis  $J(J+1)\hbar^2$  del moment angular (vegeu QQ [12] sec. 3.5) per a determinar les funcions (que són les mateixes) i les energies del rotor (que són les mateixes, excepte un factor multiplicador):

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1). \quad (2.3)$$

Ara ja estem en disposició de determinar les regles de selecció avaluant el moment de transició,

$$\mu_{J_1 \rightarrow J_2} = \langle J_1 M_1 | \vec{\mu} | J_2 M_2 \rangle. \quad (2.4)$$

Els components del moment dipolar són (vegeu Figura (2.1)):

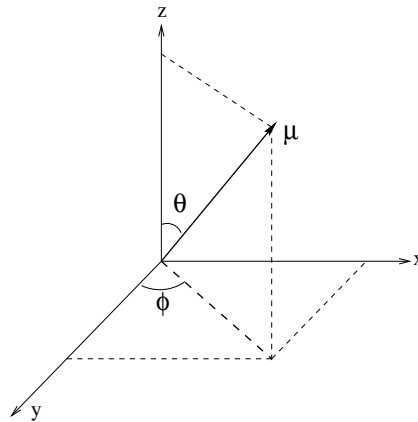


Figura 2.1: Coordenades esfèriques del moment dipolar.

$$\begin{aligned} \mu_z &= \mu \cos \theta, \\ \mu_y &= \mu \sin \theta \cos \phi, \\ \mu_x &= \mu \sin \theta \sin \phi. \end{aligned} \quad (2.5)$$

De seguida veiem que els factors angulars estan estretament relacionats amb els tres harmònics esfèrics que formen part dels orbitals atòmics  $p$  (vegeu



QQ [12] final de la secció 3.9.2). Si representem aquestes funcions pels seus nombres quàntics ( $|JM\rangle$ ) podem escriure:

$$\begin{aligned}\mu_z &= \mu_0|10\rangle, \\ \mu_y &= \mu_0(|11\rangle + |1-1\rangle)/\sqrt{2}, \\ \mu_x &= \mu_0(|11\rangle - |1-1\rangle)/\sqrt{2},\end{aligned}\quad (2.6)$$

on  $\mu_0 = \mu/N$ , sent  $N$  el factor de normalització dels harmònics esfèrics.

Considerem ara els productes:

$$\begin{aligned}\mu_z |J_2 M_2\rangle &= \mu_0 |10\rangle |J_2 M_2\rangle, \\ \mu_y |J_2 M_2\rangle &= \mu_0 (|11\rangle |J_2 M_2\rangle + |1-1\rangle |J_2 M_2\rangle)/\sqrt{2}, \\ \mu_x |J_2 M_2\rangle &= \mu_0 (|11\rangle |J_2 M_2\rangle - |1-1\rangle |J_2 M_2\rangle)/\sqrt{2}.\end{aligned}\quad (2.7)$$

Podem expandir cada producte  $|1m\rangle |J_2 M_2\rangle$  en una sèrie de Clebsch-Gordan (QQ [12] sec. 3.7),

$$|1m\rangle |J_2 M_2\rangle = \sum_{J=|J_2-1|}^{J_2+1} C(J_2, 1; J) |J, M_2 + m\rangle. \quad (2.8)$$

A més a més, sabem que  $|1m\rangle$  és *ungerade* (canvia de signe sota la inversió, és a dir, en canviar:  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$  i  $z \rightarrow -z$ ). En general, els harmònics esfèrics  $|JM\rangle$  amb  $J$  imparell són *ungerade* (observeu, e.g. els orbitals atòmics  $p, f, \dots$ ), mentre que si  $J$  és parell són *gerade* (és a dir, que no canvien de signe. Observeu, e.g. els orbitals atòmics  $s, d, \dots$ ). Aleshores el coeficient  $C(J_2, 1; J_2)$  del component  $|J_2, M_2 + m\rangle$  que apareix en el producte  $|1m\rangle |J_2 M_2\rangle$  haurà de ser zero (una funció simètrica sota inversió *-gerade-* no pot tenir un component antisimètric, i viceversa).

Amb tot açò, els distints termes del sumatori corresponent al moment de transició,

$$\langle J_1 M_1 | \vec{\mu} | J_2 M_2 \rangle = \mu_0 \sum_{J=|J_2-1|}^{J_2+1} C(J_2, 1; J) \langle J_1 M_1 | J(M_2 + m) \rangle, \quad (2.9)$$

són zero, excepte si  $J_1 = J_2 \pm 1$  i  $M_1 = M_2, M_2 \pm 1$ . Les regles de selecció són, en conseqüència:

$$\begin{aligned}\Delta J &= \pm 1, \\ \Delta M &= 0 \pm 1.\end{aligned}\tag{2.10}$$

Dues puntualitzacions:

- Atès que el moment de transició presenta  $\mu_0$  com un dels seus factors, sols presentaran espectre de microones les molècules amb moment dipolar permanent  $\vec{\mu} \neq 0$ , encara que les molècules lineals amb  $\vec{\mu} = 0$  poden ser rotacionalment actives en IR juntament amb la vibració, com s'estudiarà en temes posteriors.
- En absència de qualsevol camp extern que marque una direcció privilegiada, tenim que  $\vec{\mu}\vec{E} = \mu_z E$ , perquè la direcció  $z$  ve marcada per la radiació i únicament aquest component  $z$  té rellevància en la interacció amb la radiació. Per tant, és l'únic component que té rellevància en la determinació de les regles de selecció, ja que és l'única que apareix en la fórmula  $\vec{\mu}\vec{E} = \mu_z E$  de la interacció camp-dipol. Aleshores, les regles de selecció queden resumides a les regles de selecció del component  $z$ :  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0$ .

## 2.1 Forma de l'espectre

Expressem l'energia  $E_J$ , equació (2.3), en unitats de nombre d'ones:

$$\bar{E}_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi cI} J(J+1) = BJ(J+1).\tag{2.11}$$

La transició entre dos estats ( $J \rightarrow J+1$ ) presenta una variació energètica,

$$\bar{\nu} = \bar{E}_{J+1} - \bar{E}_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1).\tag{2.12}$$

La distància entre dues ratlles consecutives en l'espectre serà,

$$\Delta\bar{\nu} = 2B(J+1) - 2BJ = 2B.\tag{2.13}$$

## 2.2 Intensitats

A més de dependre del valor numèric del quadrat del moment de transició (el qual varia relativament poc amb el valor del número quàntic  $J$ ), les intensitats

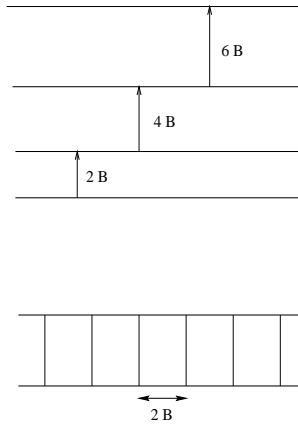


Figura 2.2: Separació entre ratlles en l'espectre rotacional.

són funció de la població de l'estat que absorbeix la radiació.

La població relativa dels estats ve donada pel factor de Boltzmann,

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT}. \quad (2.14)$$

on  $k$  és la constant de Boltzmann i  $T$  la temperatura Kelvin. Per al cas particular que comparem  $|JM\rangle$  i  $|00\rangle$ ,

$$N_{JM} = N_0 e^{-hcBJ(J+1)/kT}. \quad (2.15)$$

Atès que hi ha  $(2J + 1)$  estats amb diferent  $M$  i la mateixa  $J$ , diem que el nivell  $J$ -èssim està  $(2J + 1)$  vegades degenerat, per la qual cosa el nombre total de molècules amb energia  $BJ(J + 1)$  serà, respecte de  $N_0$ ,  $(2J + 1)$  vegades més gran que si el nivell no fóra degenerat. És a dir,

$$N_J = N_0(2J + 1)e^{-hcBJ(J+1)/kT}. \quad (2.16)$$

El màxim de la distribució ( $\frac{dN_J}{dJ} = 0$ ) està en un valor,

$$J_{Max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}. \quad (2.17)$$

En les figures adjuntes mostrem la distribució de població dels nivells i la

consegüent forma de l'espectre<sup>1</sup>.

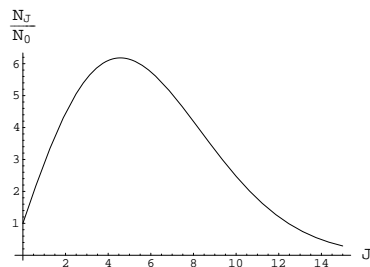


Figura 2.3: Distribució de població dels nivells rotacionals.

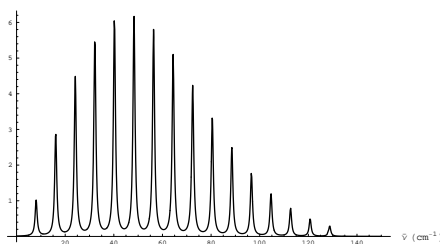


Figura 2.4: Espectre rotacional.

### 2.3 Refinament del model de rotor rígid: distorsió centrífuga

Podem modelar millor la molècula diatòmica com dues partícules unides per una molla molt rígida (molla que presenta una elevada constant de força) i que pot rodar. Considerem, doncs, que el rotor no és rígid sinó que, en rodar, s'estira lleugerament, tal com es mostra en la Figura (2.5).

<sup>1</sup>La cosa és un poc més complexa perquè la mateixa REM que estimula absorció estimula també emissió des de l'estat excitat. Aleshores, la intensitat neta és proporcionala la diferència de poblacions  $N_J - N_{J+1}$ . El resultat en microones (transicions amb energia menor que  $kT$ ) resulta proporcional al nivell de partida (vegeu e.g. Kroto [9] p.81-82, Graybeal [6] p.190-191).

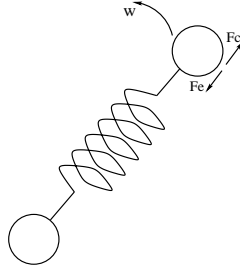


Figura 2.5: Model d'una molla rígida.

En estirar-se la molla adquireix una energia potencial elàstica  $V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ . A més a més, mentre gira hi ha una força centrífuga  $F_c = m\omega^2 r$  que compensa la força elàstica  $F_e = k(r - r_e)$ . Si igualem les dues forces tenim que,

$$k(r - r_e) = m\omega^2 r = \frac{L^2}{mr^3}. \quad (2.18)$$

Reescrivim l'energia potencial elàstica amb ajuda de l'equació (2.18),

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{k} \frac{L^4}{m^2 r^6}. \quad (2.19)$$

Amb la hipòtesi que la constant elàstica  $k$  és molt gran, de manera que  $r \approx r_e$ , és relativament senzill aplegar al fet que l'energia del rotor elàstic és<sup>2</sup>,

$$\bar{E}_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2. \quad (2.20)$$

Qualitativament podem entendre el resultat en el sentit que un augment de la velocitat de rotació suposa un augment de l'energia potencial elàstica i, en conseqüència, una disminució de l'energia rotacional. Aquest efecte ve incorporat a través de la constant distorsió centrífuga  $D$ . La regla de selecció no canvia de la donada en l'equació (2.10), però les freqüències de transició ja no estan equidistants sinó que:

$$\bar{\nu}_J = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3, \quad (2.21)$$

$$\Delta\bar{\nu}_J = 2B - 4D(3J^2 + 9J + 7). \quad (2.22)$$

---

<sup>2</sup>Podem trobar els detalls de la deducció en la secció (2.7.1).

## 2.4 Molècules poliatòmiques

Les molècules poliatòmiques presenten característiques específiques en espectroscòpia rotacional en funció del valor relatiu dels seus moments principals d'inèrcia. Si no recordes bé els conceptes essencials de dinàmica rotacional fes una ullada als apèndixos (2.7.2) i (2.7.3) on fem un repàs dels conceptes massa reduïda i tensor d'inèrcia. En cas contrari, recordaràs que si anomenem  $I_A, I_B, I_C$  els moments principals d'inèrcia, i resulta que  $I_A = I_B$  a la vegada que  $I_C = 0$ , estem enfront d'una molècula lineal. Si  $I_A = I_B = I_C$  es tracta d'una trompoesfèrica, com per exemple el  $\text{CH}_4$ , etc<sup>3</sup>.

Des d'un punt de vista del tractament teòric, l'espectroscòpia de microones de les molècules lineals és similar a la de les molècules diatòmiques. Presenta un cert interès la substitució isotòpica per a la determinació de distàncies d'enllaç, on suposem que, atès que l'escorça electrònica dels isòtops és la mateixa, donaran lloc a idèntiques forces d'enllaç i, en conseqüència, idèntiques distàncies d'enllaç, tot i que les distintes masses que presenten originaran moments d'inèrcia diferents i, aleshores, distintes constants rotacionals  $B$ .

Les molècules trompoesfèriques presenten, a causa de la seua alta simetria, moment dipolar nul i no són actives en microones. En realitat, aquesta afirmació no és completament exacta. Podeu consultar en la pàgina 95 del llibre de Hollas[8] l'espectre de rotació pura del  $\text{SiH}_4$ . Hom pot observar que l'espectre presenta una intensitat molt escassa. Podem donar una resposta qualitativa a aquest fet si pensem que la rotació distorsiona centrífugament el  $\text{SiH}_4$ , inicialment trompoesfèric, fent-lo lleugerament tromposimètric.

L'espectroscòpia de les molècules tromposimètriques pot ser interpretada a partir del model de rotor rígid tromposimètric, el qual presenta solucions analítiques. Més complicat és el cas de les molècules asimètriques on cal acudir a càlculs numèrics fins i tot en l'aproximació de rotor rígid, tot i que cal dir que l'ús de mètodes algebraics permeten abordar el problema, fins i tot per a nombres quàntics elevats, d'una manera relativament senzilla[11].

---

<sup>3</sup>La simetria molecular ajuda a classificar les molècules. D'entrada tenim que l'eix de rotació  $C_n$  de major  $n$  és l'eix principal molecular. Si  $n \geq 3$ , la molècula serà (almenys) tromposimètrica. Si presenta més d'un eix  $C_n$  ( $n \geq 3$ ), serà trompoesfèrica. Hi ha molècules tromposimètriques que no presenten cap eix  $C_n$  ( $n \geq 3$ ), com ara el  $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$  que té, però, un eix impropri de rotació  $S_4$  ( $4 \geq 3$ ). Per a més detalls vegeu e.g. Levine [10] cap. 5, Steinfeld [14] cap. 7.

Si esteu interessat a aprofundir l'estudi dels nivells d'energia i regles de selecció de molècules poliatòmiques aneu a Nivells d'energia dels rotors. Els resultats bàsics de l'espectròscopia dels trompos simètrics són:

$$\text{energia :} \quad \bar{E}_{J,K} = BJ(J+1) + (C-B)K^2,$$

$$\text{autofuncions :} \quad |JMK\rangle \quad M=0 \pm 1 \pm 2 \cdots \pm J; \quad K=0 \pm 1 \pm 2 \cdots \pm J,$$

$$\begin{aligned} \text{regles de selecció :} \quad & \text{si } K = 0 \rightarrow \Delta J = \pm 1, \\ & \text{si } K \neq 0 \rightarrow \Delta J = 0 \pm 1, \\ & \Delta M = 0 \pm 1, \\ & \Delta K = 0. \end{aligned}$$

## 2.5 Interaccions magnètiques en molècules paramagnètiques

(La molècula diatòmica vista com un trompo simètric)

En l'apartat anterior hem definit la molècula lineal i, en particular la diatòmica, a partir dels moments principals d'inèrcia:  $I_A = I_B$ ,  $I_C = 0$ . La hipòtesi tàcita  $I_C = 0$ , on  $I_C$  és el moment d'inèrcia al voltant de l'eix internuclear, cal matisar-la. La veritat és que hi ha un cert nombre d'electrons movent-se al voltant d'aquest eix i, en conseqüència, el moment d'inèrcia  $I_C$  no serà exactament zero, encara que serà molt petit a causa de l'escassa massa dels electrons.

Aleshores, en rigor, el millor model per a la molècula diatòmica és un trompo simètric ( $I_A = I_B \gg I_C$ ). Però cal aclarir també que malgrat que  $I_B \gg I_C$ , els corresponents moments angulars **poden** ser d'ordre de magnitud similar perquè els electrons es mouen més ràpidament que el nuclis.

En una molècula diatòmica (o en una de lineal) el moment angular electrònic no és una constant de moviment. Però sí que ho és el seu component  $\Lambda$  segons l'eix molecular (vegeu QQ [12] secció 7.3).

El moment angular  $N$  lligat a la rotació nuclear és perpendicular a l'eix molecular (no hi ha rotació dels nuclis al voltant d'aquest eix), mentre que el moment angular electrònic  $\Lambda$  n'és paral·lel. Aleshores, el moment angular total  $J$  formarà un cert angle amb l'eix (vegeu Figura (2.6)).

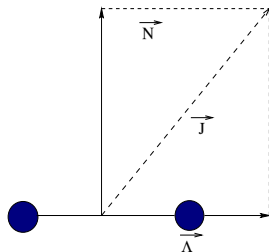


Figura 2.6: Moment angular total de la molècula.

Vista, doncs, com un trompo simètric, l'energia rotacional de la molècula diatòmica serà:

$$\bar{E}_J = BJ(J + 1) + (C - B)\Lambda^2, \quad (2.23)$$

on  $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$  i  $C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}$ .

Com que resulta que  $I_C \ll I_B$  tenim que  $C \gg B$ .

Aparentment aquest resultat és prou diferent del que s'havia desenvolupat amb anterioritat per a la molècula diatòmica. Però és aparença: per a cada estat electrònic resulta que  $\Lambda$  és una constant. Vol dir açò que els nivells rotacionals adés calculats són els mateixos que els del rotor simple, excepte que hi ha un corriment constant  $(C - B)\Lambda^2$  i que els nivells  $J < \Lambda$  no estan presents. Per al cas d'un estat  $^1\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ) els resultats són idèntics. Per a un estat  $\Delta$  ( $\Lambda = 2$ ) els valors de  $J$  són  $J = 2, 3, 4 \dots$  ( $J = 0$  i  $J = 1$  estan absents). Addicionalment, la regla de selecció, en lloc de  $\Delta J = \pm 1$  serà, com en qualsevol tromposimètrica,  $\Delta J = 0 \pm 1$ . Açò no té efectes sobre l'espectre d'absorció en rotació pura, on la possibilitat  $\Delta J = 0$  no pot ocórrer, però altera sensiblement l'espectre rotovibracional, com veurem en el capítol següent.

Si a més del moment angular electrònic, la molècula presenta moment angular d'espín, tindrem el següent esquema d'acoblament de moments angulars (vegeu Figura (2.7)):

L'espín (el seu component  $\Sigma$  al llarg de l'eix) se suma a  $\Lambda$  per a donar lloc a un moment electrònic total  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$  en la direcció de l'eix. Aquest  $\Omega$  se



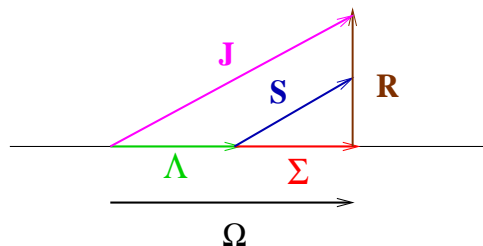


Figura 2.7: Acoblament del moment angular d'espín amb l'electrònic.

suma al moment angular rotacional  $R$  dels nuclis, per a donar lloc al moment total  $J$ . L'energia queda:

$$\bar{E}(J, \Omega) = B [J(J + 1) - \Omega^2] + C\Omega^2. \quad (2.24)$$

Poden succeir altres combinacions possibles com ara que  $\Lambda = 0$  però  $S \neq 0$ , que la interacció espín-òrbita siga l'acoblament més important, etc. Per a més detalls sobre aquests acoblaments, coneguts com els casos a,b,c i d de Hund es remet el lector a Herzberg I[7] p.115, Graybeal[6] p.403, Steinfeld[14] p.162, etc.

### Exercicis

1. Intenteu reproduir amb ajuda del programa *MATHEMATICA* la Figura (2.4), que correspon a l'espectre rotacional d'una molècula diatòmica que té una constant rotacional de  $hcB = 8 \cdot 10^{-23} J$ . La temperatura és de  $298 K$ . NOTA: dibuixeu l'espectre amb funcions lorentzianes, assumint que  $\Delta\nu_{1/2}^2 = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Podeu trobar resolt aquest exercici en la secció (7.2).
2. En un recipient hi ha un compost de brom que pot ser HBr o BrF. A fi d'establir la natura del compost, s'observa l'espectre de microones de la substància en qüestió, observant que la separació entre les línies espectrals és  $16.94 \text{ cm}^{-1}$ . De quin compost es tracta?  
Dades:  $^1\text{H} = 1.0078 \text{ u.m.a.}$ ,  $^{19}\text{F} = 18.99 \text{ u.m.a.}$ ,  $^{80}\text{Br} = 79.92 \text{ u.m.a.}$ ;  
 $r_{\text{HBr}} = 1.41 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{BrF}} = 1.75 \text{ \AA}$ .

<sup>4</sup>En realitat aquest isòtop no existeix, això és una mescla de  $^{79}\text{Br}$  i  $^{81}\text{Br}$ .

3. A. Honing i col·laboradors estudiaren els espectres de microones dels halurs de metalls alcalins, i obtingueren els valors que s'expressen en la taula per a les transicions rotacionals corresponents a  $J = 8$  fins a  $J = 9$  del bromur de rubidi gasós.

Molècula	Freqüència (MHz)
$^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$	25596.03
$^{87}\text{Rb}^{79}\text{Br}$	25312.99
$^{85}\text{Rb}^{81}\text{Br}$	25268.84

Suposeu que la molècula de RbBr es comporta com un rotor rígid i calculeu les distàncies internuclears en les diverses molècules isotòpiques del RbBr.

Dades:  $^{79}\text{Br} = 78.94365 \text{ u.m.a.}$ ;  $^{81}\text{Br} = 80.94232 \text{ u.m.a.}$ ;

$^{85}\text{Rb} = 84.9392 \text{ u.m.a.}$ ;  $^{87}\text{Rb} = 86.93709 \text{ u.m.a.}$

4. Es trobaren línies d'absorció rotacional per al HCl gas en els següents números d'ona (R.L. Hauser i R. Oetjen, J.Chem. Phys. 1953, 21, 1340): 83.32, 104.13, 124.73, 145.37, 165.89, 186.23, 206.20, 226.86  $\text{cm}^{-1}$ . Calculeu la distància internuclear del HCl, suposant, en primer lloc, que la molècula es comporta com un rotor rígid, i després, com un rotor no rígid. Calculeu a partir dels resultats l'espectre teòric en tots dos casos, comparant-lo amb l'experimental. Calculeu la constant de Hooke per al rotor no rígid.

Dades:  $^{35}\text{Cl} = 34.96885$ ;  $^1\text{H} = 1.007825$ .

5. Esbrineu la forma de l'espectre rotacional de les molècules  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $^1\text{H}^{127}\text{I}$  i  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a 325 K utilitzant el model de rotor rígid, suposant que la intensitat de la transició és proporcional només a la població del nivell de partida.

Dades:  $B(^1\text{H}^{35}\text{Cl}) = 10.59 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B(^1\text{H}^{127}\text{I}) = 6.55 \text{ cm}^{-1}$ ,

$B(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = 1.931 \text{ cm}^{-1}$ .

6. Determineu els moments d'inèrcia del OCS, molècula lineal amb distàncies d'enllaç:  $r_{CO} = 1.165 \text{ \AA}$ ,  $r_{CS} = 1.554 \text{ \AA}$ . Nota: cal agafar el màxim nombre de decimals que pugueu.

7. Les següents dades corresponen a l'espectre de microones del OCS per a diferents substitucions isotòpiques. A partir d'aquestes bandes, calculeu les distàncies d'enllaç C=O i C=S.

$J \rightarrow J + 1$	$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$	$4 \rightarrow 5$	GHz
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	24.32592	36.48882	48.65164	60.81408	
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	23.73233		47.46240		

## 2.6 Tema Avançat: Nivells d'energia dels rotors

La següent figura presenta una rotació arbitrària des dels eixos  $(x, y, z)$  als eixos etiquetats amb  $(1, 2, 3)$ . Aquesta rotació queda especificada amb el concurs dels anomenats tres angles d'Euler  $(\theta, \phi, \psi)$ . Vol dir açò que podem considerarla com la successió de tres rotacions. La primera d'angle  $\phi$  al voltant de l'eix  $z$ . Aquesta rotació deixa invariant  $z$ , però canvia  $x$  i  $y$ . En particular  $x$  passa a ser l'eix  $\xi$ . La segona rotació d'angle  $\theta$  s'efectua al voltant de l'eix  $\xi$ . Ara és  $\xi$  qui queda invariant, en tant que  $z$  passa a ser  $\zeta$  i l'eix que originàriament era  $y$  passa a ser  $\eta$ . La tercera rotació d'angle  $\psi$  és efectuada al voltant de  $\zeta$ , eix que queda ara invariant (però que reetiquetem com a eix 3), mentre que  $\xi$  passa a ser 1 i  $\eta$  es converteix en 2.

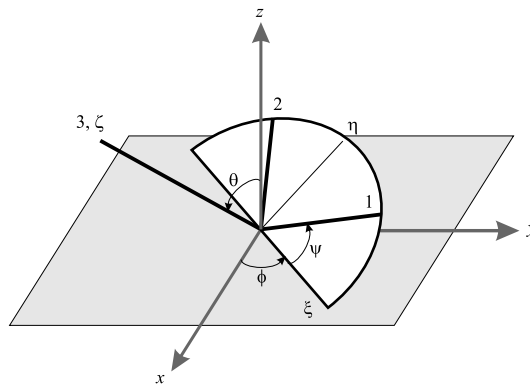


Figura 2.8: Angles d'Euler.

Si un cos efectua una rotació però sols varia la  $\theta$ , la seua velocitat angular serà  $\omega = \dot{\theta} e_{\xi}$ . Si sols varia la  $\phi$ , tindrem  $\omega = \dot{\phi} e_z$ . Finalment, si sols varia  $\psi$ , escriurem  $\omega = \dot{\psi} e_3$ . Una rotació general on es varien els tres angles tindrà una velocitat angular:

$$\omega = \dot{\theta} e_{\xi} + \dot{\phi} e_z + \dot{\psi} e_3. \quad (2.25)$$

Amb ajuda de la Figura (2.8) podem escriure els vectors unitaris segons els eixos  $(\zeta, \eta, \xi)$  en termes del que anomenarem eixos principals  $(1, 2, 3)$ :

$$\begin{aligned} e_{\zeta} &= e_3, \\ e_{\eta} &= e_1 \sin \psi + e_2 \cos \psi, \\ e_{\xi} &= e_1 \cos \psi - e_2 \sin \psi. \end{aligned} \quad (2.26)$$

També des de la figura tenim que

$$e_z = e_\zeta \cos \theta + e_\eta \sin \theta. \quad (2.27)$$

Portant les equacions (2.26) i (2.27) a l'equació (2.25), tenim que:

$$\begin{aligned} \omega &= \dot{\theta}(e_1 \cos \psi - e_2 \sin \psi) \\ &+ \dot{\phi}[e_3 \cos \theta + (e_1 \sin \psi + e_2 \cos \psi) \sin \theta] \\ &+ \dot{\psi} e_3 \\ &= e_1(\dot{\theta} \cos \psi + \dot{\phi} \sin \psi \sin \theta) \\ &+ e_2(-\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\phi} \cos \psi \sin \theta) \\ &+ e_3(\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi}) \\ &= e_1 \omega_1 + e_2 \omega_2 + e_3 \omega_3. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Fixem-nos que les velocitats angulars ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ) representen rotacions al voltant dels tres eixos ortogonals (1, 2, 3). Aleshores, l'energia cinètica  $T$  de rotació vindrà donada per:

$$2T = I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2. \quad (2.29)$$

Tanmateix, cal adonar-se que les coordenades ( $\theta, \phi, \psi$ ) -els angles d'Euler- no són coordenades ortogonals (encara que sí que són independents). La no ortogonalitat provoca l'aparició de termes creuats com ara ( $\dot{\theta}\dot{\psi}$ ).

Les molècules tromposimètriques vénen definides per la condició ( $I_1 = I_2 \neq I_3$ ), amb la qual cosa la seua energia cinètica de rotació presenta la forma:

$$2T = I_1(\omega_1^2 + \omega_2^2) + I_3 \omega_3^2. \quad (2.30)$$

Substituint ara els components  $\omega_i$  pels seus valors en termes dels angles d'Euler i les seues derivades, eq. (2.28), trobem que:

$$\begin{aligned} 2T &= I_1 (\dot{\theta}^2 \cos^2 \psi + \dot{\phi}^2 \sin^2 \psi \sin^2 \theta + 2\dot{\theta}\dot{\phi} \cos \psi \sin \psi \sin \theta) \\ &+ \dot{\theta}^2 \sin^2 \psi + \dot{\phi}^2 \cos^2 \psi \sin^2 \theta - 2\dot{\theta}\dot{\phi} \cos \psi \sin \psi \sin \theta \\ &+ I_3 (\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi})^2 \\ &= I_1 (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + I_3 (\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi})^2. \end{aligned} \quad (2.31)$$

En el moviment de rotació lliure, atès que l'energia potencial  $V$  és zero, la lagrangiana  $\mathcal{L}$  coincideix amb l'energia cinètica  $T$ . Veiem, doncs que la lagrangiana  $\mathcal{L}$  és funció únicament de  $(\theta, \dot{\theta}, \dot{\phi}, \dot{\psi})$ . En altres paraules,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = \dot{p}_\phi = 0 &\rightarrow p_\phi = k_1, \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} = \dot{p}_\psi = 0 &\rightarrow p_\psi = k_2.\end{aligned}\tag{2.32}$$

És a dir, els moments (angulars) conjugats dels angles  $\phi$  i  $\psi$  que representen, respectivament, rotacions al voltant dels eixos  $z$  i  $3$  (vegeu Fig.(2.8)) són dues constants de moviment  $k_1$  i  $k_2$ . També l'energia de rotació és una constant de moviment (en absència de moments de forces externs, el moment angular total, i en conseqüència l'energia de rotació, es conserva).

Podem reescriure l'equació (2.30) d'un trompo simètric en la forma,

$$\begin{aligned}2T &= \frac{L_1^2}{I_1} + \frac{L_2^2}{I_2} + \frac{L_3^2}{I_3} \\ &= \frac{1}{I_1}(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2) + L_3^2\left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right) \\ &= \frac{1}{I_1}L^2 + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)L_3^2,\end{aligned}\tag{2.33}$$

on  $L_i$  és la  $i$ -èssim component del moment angular  $L$ .

Podem considerar la terna de constants de moviment  $(L^2, L_3, L_z)$  o, equivalentment  $(T, L_3, L_z)$ , per a caracteritzar l'estat del trompo simètric en rotació. És costum utilitzar el quadrat del moment angular total  $L^2$ , el component  $z$  de  $L^2$ , segons els eixos fixos, i el component 3 de  $L^2$ , segons els eixos mòbils.

El pas a la descripció mecanoquàntica és ara trivial: atès que  $L_z$  implica únicament variar l'angle  $\phi$  li correspondrà l'operador  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ . Les seues autofuncions són, doncs,  $|M\rangle = e^{iM\phi}$ , on  $M$  és el número quàntic que determina la projecció del moment angular sobre l'eix  $z$  fix del laboratori.

De manera similar,  $L_3$  implica únicament variar l'angle  $\psi$  i li correspondrà l'operador  $\hat{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi}$ . Les seues autofuncions són, doncs,  $|K\rangle = e^{iK\psi}$ , on  $K$  és el número quàntic que determina la projecció del moment angular sobre l'eix molecular.

Anomenem  $J$  al el número quàntic de moment angular total. Com que totes tres,  $L^2$ ,  $L_z$  i  $L_3$ , són constants de moviment, tindran operadors que commuten i les autofuncions podran factoritzar-se:  $|JMK\rangle = \Theta(\theta)e^{iM\phi}e^{iK\psi}$ . En portar aquesta factorització a l'anàleg quàntic de l'equació (2.30) trobaríem que  $\Theta(\theta)$  és una funció hipergeomètrica. No ens cal, però, conèixer l'expressió analítica de  $\Theta(\theta)$  per a determinar els nivells d'energia. En efecte, atès que:

$$\widehat{L}^2|JMK\rangle = J(J+1)\hbar^2|JMK\rangle,$$

i que

$$\widehat{L}_3|JMK\rangle = \Theta(\theta)e^{iM\phi}\widehat{L}_3e^{iK\psi} = K\hbar|JMK\rangle,$$

podem calcular l'energia dels estats estacionaris del trompo simètric de manera senzilla, portant aquestes equacions a l'anàleg quàntic de l'equació (2.33):

$$\begin{aligned} 2\widehat{T}|JMK\rangle &= \frac{\widehat{L}^2}{I_1}|JMK\rangle + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)\widehat{L}_3^2|JMK\rangle \\ &= \left[ J(J+1)\hbar^2\frac{1}{I_1} + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1}\right)\hbar^2K^2 \right] |JMK\rangle. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Així doncs, l'energia dels estats estacionaris ve donada per la fórmula:

$$E_R(J, K) = BJ(J+1) + (C - B)K^2, \quad (2.35)$$

on els valors de  $B$  i  $C$  queden evidenciats en comparar les equacions (2.34) i (2.35).

Una molècula lineal pot considerar-se un cas particular de trompo simètric ( $I_1 = I_2 \neq I_3$ ;  $I_3 = 0$ ). Aleshores l'energia cinètica (és a dir, la lagrangiana) ve donada per:

$$2T = I_1(\omega_1^2 + \omega_2^2) = I_1(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta). \quad (2.36)$$

En aquest cas la lagrangiana és una funció de tres variables:  $\mathcal{L}(\theta, \dot{\theta}, \dot{\phi})$ . Fixem-nos que hi ha prou amb considerar dos angles ( $\theta, \phi$ ) per a definir la rotació (una rotació d'angle  $\psi$  al voltant de l'eix internuclear no representa cap moviment molecular i no contribueix a l'energia, atès que  $I_3 = 0$ ). Aleshores, a més de l'energia cinètica (o, el que és el mateix, del moment angular total) hi ha una altra constant de moviment que podem derivar immediatament des de l'equació (2.36):

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = \dot{p}_\phi = 0 \rightarrow p_\phi \equiv L_z = k. \quad (2.37)$$

La molècula lineal en rotació presenta, doncs, dues constants de moviment ( $L^2, L_z$ ), on  $L_z$  representa la projecció del moment angular total sobre els eixos fixes del laboratori. Els seus autovectors seran funció pròpia simultània d'aquests dos observables, i els escriurem  $|JM\rangle$ . L'energia, equació (2.36), podem reescriure-la en la forma:

$$2E_R = 2T = \frac{L_1^2}{I_1} + \frac{L_2^2}{I_1}, \quad (2.38)$$

atès que  $L_3 = 0$  i que  $I_1 = I_2$ . Si anomenem  $I = I_1$ , i tenim en compte que el moment angular sols presenta dos components diferents de zero ( $L_1$  i  $L_2$ ), reescrivim l'energia en la forma:

$$2E_R = \frac{1}{I} L^2. \quad (2.39)$$

Portant  $\widehat{L}^2|JM\rangle = J(J+1)\hbar^2|JM\rangle$  a l'equació (2.39) obtenim, finalment, el conegut resultat per als estats estacionaris del rotor lineal:

$$E_R(J) = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2. \quad (2.40)$$

A partir de l'equació (2.31), podem també particularitzar el trompo esfèric ( $I_1 = I_2 = I_3$ ):

$$2T = I \left[ \dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta + (\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi})^2 \right], \quad (2.41)$$

equació de la qual podem concloure que, de la mateixa manera que el trompo simètric, el trompo esfèric presenta tres constants de moviment i que, aleshores, els estats estacionaris vindran especificats per tres nombres quàntics  $|JMK\rangle$ , tot i que presentaran una major degeneració. En efecte, atès que podem reescriure l'energia en la forma (vegeu equació (2.33)):

$$2E_R = 2T = \frac{L_1^2}{I} + \frac{L_2^2}{I} + \frac{L_3^2}{I} = \frac{1}{I} L^2. \quad (2.42)$$

Concloem que, igual que les molècules lineals,

$$E_R(J) = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2, \quad (2.43)$$

cosa que vol dir que aquesta és independent del número quàntic  $K$  (i també, com el trompo simètric, ho és de  $M$ ).

### 2.6.1 Regles de selecció

#### Regles per a J

Partint de la conservació de moment angular tenim que, en general,

$$\Delta J = 0 \pm 1. \quad (2.44)$$

Per a molècules lineals hi ha, a més de la conservació del moment angular, una simetria addicional: la funció dona  $Y_{JM}(\theta, \phi)$ , és antisimètrica ( $Y(-\vec{r}) = -Y(\vec{r})$ ) si  $J$  és imparell, i simètrica ( $Y(-\vec{r}) = Y(\vec{r})$ ) si  $J$  és parell. Atès que el moment dipolar és òbviament antisimètric, el producte  $Y_{JM}^* \vec{\mu} Y_{JM}$  és antisimètric, per la qual cosa la integral  $\int Y_{JM}^* \vec{\mu} Y_{JM} dv$  serà zero. Aleshores, la regla de selecció per a molècules lineals queda restringida a:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (2.45)$$

Hi ha també una particularitat en el cas de les molècules tromposimètriques. Escrivim la funció d'ona dels estats estacionaris d'aquestes molècules en la forma  $\Psi = \Theta_{JMK}(\theta)e^{iM\phi}e^{iK\psi}$ , on  $\Theta_{JMK}(\theta)$  és solució de l'equació hipergeomètrica,

$$-\left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{K^2 + M^2}{\sin^2\theta} + \frac{2\cos\theta}{\sin^2\theta} KM\right)\Theta(\theta) = J(J+1)\Theta(\theta). \quad (2.46)$$

Fixem-nos que per a  $K = 0$  aquesta equació es redueix a l'equació diferencial associada de Legendre, l'exponencial amb  $K$  es fa la unitat i, en conseqüència,  $\Psi$  es converteix en un dels harmònics esfèrics  $Y_{JM}(\theta, \phi)$ . En altres paraules, si  $K = 0$  ens trobem en el mateix cas que les molècules lineals, i la regla de selecció queda:

$$\begin{aligned} K = 0 &\rightarrow \Delta J = \pm 1, \\ K \neq 0 &\rightarrow \Delta J = 0 \pm 1. \end{aligned} \quad (2.47)$$

#### Regles per a M i K

Les regles de selecció per a  $M$  deriven directament de la conservació del moment angular i escrivim,

$$\Delta M = 0 \pm 1. \quad (2.48)$$

La regla de selecció per a  $K$  en tromposimètriques és:

$$\Delta K = 0. \quad (2.49)$$



Per a entendre aquest resultat cal tenir en compte que  $K$  representa el número quàntic associat a la projecció del moment angular sobre l'eix principal del trompo. Eix sobre el qual descansa també el moment dipolar. La qüestió que ens preguntem és si la radiació electromagnètica podrà variar el valor de  $K$ . Açò serà possible si hi ha un moment d'un parell de forces que actua sobre el moment angular:  $\vec{M} = d\vec{L}/dt$ . Ara bé, qui pot crear aquest parell és el camp elèctric de la radiació actuant sobre el moment dipolar:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{E}. \quad (2.50)$$

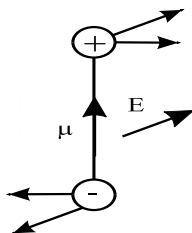


Figura 2.9: Camp elèctric actuant sobre el moment dipolar.

L'equació (2.50) evidencia, i la Figura (2.9) mostra, que  $d\vec{L}$  és perpendicular a  $\vec{\mu}$ . Aleshores, com que resulta que  $\vec{\mu}$  descansa sobre el mateix eix que el component  $K$  del moment angular, concloem que  $d\vec{L}$  és perpendicular a aquest component  $K$  i no podrà variar el seu valor. La regla de selecció per a  $K$  en un tromposimètric  $\Delta K = 0$  resulta, doncs, evident.

La situació en el cas de les molècules trompoesfèriques és particularment restrictiva: la seua alta simetria (esfèrica) provoca que el moment dipolar en qualsevol dels seus estats siga zero, de manera que la interacció dipolar elèctrica és nul·la i, en conseqüència, totes les transicions en l'espectre d'absorció de rotació pura estan prohibides.

L'experimentació demostra, però, que encara que molt febles, les molècules trompoesfèriques sí que presenten espectre d'absorció pura rotacional (podeu consultar l'espectre del  $\text{SiH}_4$  en Hollas[8] p.95). Una explicació d'aquest fenomen la trobem en considerar que la distorsió centrífuga que provoca la mateixa rotació converteix aquest trompoesfèric en un tromposimètric, amb un moment dipolar petit, però no nul, en la direcció de l'eix de rotació.

## 2.7 Apèndixs

### 2.7.1 Energia del rotor elàstic

Assumim que  $r \approx r_e$ , és a dir, que la constant de força  $k$  és molt gran. L'energia del rotor elàstic és,

$$E = \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2}k(r - r_e)^2. \quad (2.51)$$

L'equilibri entre les forces centrífuga i elàstica permet escriure,

$$k(r - r_e) = \frac{L^2}{mr^3} \rightarrow (r - r_e) = \frac{L^2}{kmr^3}. \quad (2.52)$$

Aquesta equació pot també ser escrita,

$$k(r - r_e) = m\omega^2 r \rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{r_e} \left(1 - \frac{m\omega^2}{k}\right), \quad (2.53)$$

de manera que,

$$\frac{1}{r^n} = \frac{1}{r_e^n} \left(1 - \frac{m\omega^2}{k}\right)^n \approx \frac{1}{r_e^n} \left(1 - \frac{nm\omega^2}{k}\right), \quad (2.54)$$

on hem rebutjat els termes dividits per  $k^2$  i potències superiors en  $k$ . Ara reescrivim l'equació (2.51) amb ajuda de les equacions (2.52) i (2.54):

$$\begin{aligned} E &\approx \frac{L^2}{2mr_e^2} \left(1 - \frac{2m\omega^2}{k} \frac{mr_e^4}{mr_e^4}\right) + \frac{1}{2} \frac{1}{k} \frac{L^4}{m^2 r_e^6} \\ &= \frac{L^2}{2mr_e^2} - \frac{L^4}{km^2 r_e^6} \left(1 - \frac{4m\omega^2}{k}\right) + \frac{1}{2} \frac{L^4}{km^2 r_e^6}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Tornem a rebutjar els termes dividits per  $k^n$ ,  $n \geq 2$ , amb la qual cosa tenim finalment que:

$$E \approx \frac{L^2}{2I_0} - \frac{L^4}{2km^2 r_e^6}, \quad (2.56)$$

amb  $I_0 = mr_e^2$ .

L'hamiltonià corresponent a aquesta energia és:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2I_0} \widehat{L}^2 - \frac{1}{2km^2 r_e^6} \widehat{L}^4. \quad (2.57)$$

Com que les autofuncions  $|JM\rangle$  de  $\widehat{L}^2$  són també pròpies de  $\widehat{L}^4$ , conclouem que les autofuncions d'aquest hamiltonià, que modela l'efecte de distorsió centrífuga, seran les mateixes que les del rotor rígid, amb la qual cosa no hi ha modificació de les regles de selecció. L'energia, però, val,

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I_0} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2km^2 r_e^6} J^2(J+1)^2, \quad (2.58)$$

$$\bar{E}_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2.$$

### 2.7.2 Massa Reduïda

A la vista de la Figura (2.10) podem escriure l'energia cinètica en la forma

$$2T = m_1\omega^2 r_1^2 + m_2\omega^2 r_2^2 + m_1 v_{r_1}^2 + m_2 v_{r_2}^2 \quad (2.59)$$

$$= (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)\omega^2 + m_1 v_{r_1}^2 + m_2 v_{r_2}^2 \quad (2.60)$$

$$= I\omega^2 + 2T_r \quad (2.61)$$

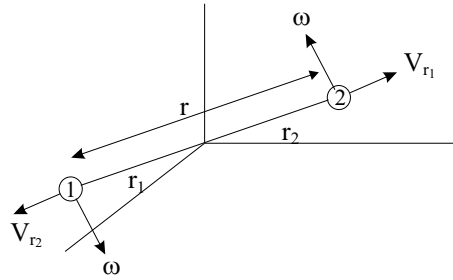


Figura 2.10: Moviments d'una molècula diatòmica.

La condició del centre de massa, equació (2.62),

$$m_1 r_1 = m_2 r_2, \quad (2.62)$$

permet escriure el moment d'inèrcia  $I$  en la forma:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 \frac{m_1^2}{m_2} r_1^2 = (m_1 + \frac{m_1^2}{m_2}) r_1^2. \quad (2.63)$$

La condició del centre de massa, conjuntament amb la identitat  $r = r_1 + r_2$  (vegeu Figura (2.10)), dóna lloc a:

$$r_1 = \frac{m_2}{M} r, \quad (2.64)$$

on  $M = m_1 + m_2$ . Aleshores (2.63) es transforma en:

$$I = \frac{m_2^2}{M^2} \left( m_1 + \frac{m_1^2}{m_2} \right) r^2 = \frac{m_1 m_2}{M} r^2 \equiv \mu r^2. \quad (2.65)$$

on anomenem massa reduïda a  $\mu = \frac{m_1 m_2}{M}$ . De manera anàloga podem escriure l'energia cinètica radial  $T_r$ :

$$2T_r = m_1 v_{r_1}^2 + m_2 v_{r_2}^2 = \mu \dot{r}^2. \quad (2.66)$$

Aleshores, l'energia total vindrà donada per

$$E = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 + \mu \dot{r}^2 + V(r) \quad (2.67)$$

$$= \frac{L^2}{2\mu r^2} + \mu \dot{r}^2 + V(r), \quad (2.68)$$

on  $V(r) = \frac{1}{2} k r^2$  per a un oscil·lador harmònic.

### 2.7.3 Tensor d'inèrcia

Recordem que el moment d'inèrcia d'un sòlid rígid respecte d'un eix de rotació es defineix com la suma dels elements de massa multiplicats pel quadrat de la distància a l'eix de rotació. Així, per a una col·lecció de partícules,

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \quad (2.69)$$

i per a un sòlid,

$$I = \int r^2 dm. \quad (2.70)$$

Si apliquem la fórmula (2.70) al càlcul del moment d'inèrcia d'un disc homogeni que roda sobre un eix perpendicular trobem que  $I_{\perp} = \frac{1}{2} M R^2$ , on  $M$  és la massa del disc i  $R$  el radi. Respecte qualsevol dels seus diàmetres el moment d'inèrcia és diferent:  $I_{\parallel} = \frac{1}{4} M R^2$ .

Ara imaginem el disc sotmès a una rotació obliqua, de manera que la seua velocitat angular la podem considerar formalment com una suma vectorial d'una velocitat angular de rotació perpendicular  $\omega_{\perp}$  i una altra  $\omega_{\parallel}$  en la direcció d'un del seus diàmetres (vegeu la Figura (2.11))

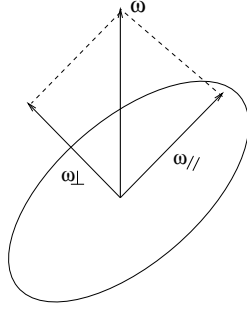


Figura 2.11: Velocitat angular total d'un disc sotmès a rotació obliqua.

Tenim:

$$\vec{\omega} = \omega_{\perp} \vec{u}_{\perp} + \omega_{\parallel} \vec{u}_{\parallel}, \quad (2.71)$$

on  $\vec{u}_{\perp}$ ,  $\vec{u}_{\parallel}$  són vectors unitaris en les direccions paral·lela i perpendicular.

Si un sòlid presenta un moment d'inèrcia  $I$  i roda a una velocitat angular  $\omega$ , diem que presenta un moment angular  $L = I\omega$ . En el cas anterior del disc podem fer el càlcul per components. Aleshores trobem que  $L_{\perp} = I_{\perp}\omega_{\perp}$  i que  $L_{\parallel} = I_{\parallel}\omega_{\parallel}$ , amb la qual cosa:

$$\vec{L} = I_{\perp}\omega_{\perp} \vec{u}_{\perp} + I_{\parallel}\omega_{\parallel} \vec{u}_{\parallel}. \quad (2.72)$$

Com que sabem que  $I_{\perp} \neq I_{\parallel}$ , des de les equacions (2.71) i (2.72) concloem que  $\vec{L}$  i  $\vec{\omega}$  no són paral·lels. En altres paraules, com que en general, els sòlids presenten moments d'inèrcia diferents segons unes o altres direccions, la velocitat angular  $\vec{\omega}$  i el moment angular  $\vec{L}$  d'un sòlid no han d'estar necessàriament alineats. Aleshores, en la fórmula:

$$\vec{L} = I\vec{\omega}, \quad (2.73)$$

la  $I$  no podrà ser, en general, un pur factor multiplicador. Diem que  $I$  és un *tensor* que en actuar sobre el vector  $\vec{\omega}$  dóna lloc al vector  $\vec{L}$  amb mòdul i direcció distinta, en general.

L'expressió (2.72) pot generalitzar-se al cas que  $\vec{\omega}$  presente components en els tres eixos principals moleculars ( $\omega_A, \omega_B, \omega_C$ ):

$$\vec{L} = I_A\omega_A \vec{u}_A + I_B\omega_B \vec{u}_B + I_C\omega_C \vec{u}_C, \quad (2.74)$$

i, anàlogament, l'energia queda

$$2E = I_A\omega_A^2 + I_B\omega_B^2 + I_C\omega_C^2, \quad (2.75)$$

que es pot reescriure de la forma

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_A & \omega_B & \omega_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_A & 0 & 0 \\ 0 & I_B & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_A \\ \omega_B \\ \omega_C \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \vec{\omega}^+ I \vec{\omega}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Si anomenem  $M$  a la matriu ortogonal que porta els eixos principals definits pels vectors unitaris  $(\vec{u}_A, \vec{u}_B, \vec{u}_C)$  sobre els eixos principals  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  i atès que  $M^+M = MM^+ = \mathbf{1}$ , tenim que,

$$E = \frac{1}{2} \vec{\omega}^+ I \vec{\omega} \quad (2.77)$$

$$= \frac{1}{2} \vec{\omega}^+ M^+ M I M^+ M \vec{\omega} \quad (2.78)$$

$$= \frac{1}{2} (M\vec{\omega})^+ (M I M^+) (M\vec{\omega}) \quad (2.79)$$

$$= \frac{1}{2} \vec{w}^+ \mathcal{I} \vec{w}, \quad (2.80)$$

on  $\vec{w}$  és el vector velocitat angular expressat en la base  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  i  $\mathcal{I}$  el tensor d'inèrcia expressat en aquesta mateixa base, en la qual, en general, no presentarà forma diagonal.

Si treballem amb coordenades,  $I$  podrà representar-se com una matriu 3x3 amb elements diagonals  $I_{\alpha\alpha} = \sum_i m_i (r_i^2 - \alpha_i^2)$  i elements extradiagonals  $I_{\alpha\beta} = -\sum_i m_i \alpha_i \beta_i$ , on  $(\alpha, \beta)$  representen coordenades  $(x, y, z)$ . La matriu és, doncs, simètrica i podrà ser diagonalitzada, és a dir, serà possible efectuar una rotació d'eixos que fan zero tots els elements extradiagonals. Els elements de la diagonal, que resulten ser en general no nuls, s'anomenen *moments principals d'inèrcia*  $I_{\alpha\alpha} = \sum_i m_i \alpha_i^2$ , i ens permeten classificar les molècules. Si anomenem  $I_A, I_B, I_C$  els tres moments principals, tenim que pot succeir:

- $I_A = I_B = I_C \rightarrow$  molècules trompoe esfèriques (e.g. CH<sub>4</sub>)
- $I_A = I_B \neq I_C \rightarrow$  molècules tromposimètriques (e.g. CH<sub>3</sub>Br)

- $I_A = I_B \neq I_C, I_C = 0 \rightarrow$  molècules lineals (e.g. FH, N<sub>2</sub>)
- $I_A \neq I_B \neq I_C \rightarrow$  molècules asimètriques (e.g. H<sub>2</sub>O)

L'energia de rotació, que sovint ve escrita  $E = \frac{1}{2}I\omega^2$ , caldrà que, mentre  $I$  no siga assimilable a un pur factor multiplicador, siga escrita en la forma:

$$E = \frac{1}{2} \vec{\omega} I \vec{\omega} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y,z} \omega_i I_{ij} \omega_j. \quad (2.81)$$

Aleshores,

$$I_{ij} = \frac{\partial^2(2E)}{\partial \omega_i \partial \omega_j} = \frac{\partial^2(2E)}{\partial \omega_j \partial \omega_i} = I_{ji}. \quad (2.82)$$

que evidencia el caràcter simètric del tensor  $I$  respecte al canvi de subíndexs.

Si triem els eixos que diagonalitzen  $I$ , tenim, doncs, que:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_A & \omega_B & \omega_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_A & 0 & 0 \\ 0 & I_B & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_A \\ \omega_B \\ \omega_C \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} (I_A \omega_A^2 + I_B \omega_B^2 + I_C \omega_C^2) \\ &= \frac{L_A^2}{2I_A} + \frac{L_B^2}{2I_B} + \frac{L_C^2}{2I_C}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

En una molècula lineal  $I_A = I_B \equiv I, I_C = 0$ . Aleshores l'energia queda:

$$E = \frac{1}{2} I (\omega_A^2 + \omega_B^2) = \frac{1}{2} I \omega^2. \quad (2.84)$$





# Bibliografia

- [1] P. Barchewitz, *Spectroscopie Atomique et Moleculaire II*, Spectroscopie Moleculaire, Masson, Paris, 1971.
- [2] G.M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1962.
- [3] R. Chang<sup>5</sup>, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- [4] P.K. Chattaraj i A.B. Sannigrahi, “A simple group-theoretical derivation of the selection rules for rotational transitions”, *Journal of Chemical Education*, 67(1990)653.
- [5] R.N. Dixon, *Espectroscopia y Estructura*, Alhambra, Madrid, 1967.
- [6] J.D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1988.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1939.
- [8] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley and sons, Chichester 1987.
- [9] H.W. Kroto, *Molecular Rotational Spectra*, Dover, New York, 1992.
- [10] I.N. Levine, *Espectroscopia Molecular*, A.C., Madrid, 1980.
- [11] A. Matamala i J. Planelles, “Algebraic approach to the asymmetric rigid rotor”, *Int. J. Quantum Chem.*, 77 (2000) 704.

---

<sup>5</sup>Aquest llibre presenta a la fi de cada lliçó i amb el títol *Reading assignments*, una o diverses referències d'articles didàctics apareguts al *Journal of Chemical Education* que parlen sobre el tema d'espectroscòpia tractat en la lliçó. Considerem molt instructiu suggerir de manera sistemàtica aquestes lectures o similars als alumnes.

- 
- [12] J. Planelles, *Química Quàntica*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [13] P.S. Sindhu, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New Delhi, 1991.
- [14] J.I. Steinfeld<sup>6</sup>, *Molecules and Radiation*, The M.I.T. Press, Cambridge, 1985.
- [15] C.H. Townes i A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1955.

---

<sup>6</sup>Aquest llibre conté un apèndix, *Appendix E: The literature of spectroscopy*, on es comenten les fonts més importants de l'espectroscòpia.

## Capítol 3

# Espectroscòpia Vibracional

Les transicions entre estats moleculars vibracionals tenen lloc dins el rang de freqüències anomenades *infraroig* (IR), és a dir, radiacions d'energia aproximadament entre 100 i 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Atès que la diferència d'energia entre nivells vibracionals és molt superior a la que hi ha entre nivells rotacionals, la radiació IR pot excitar simultàniament vibracions i rotacions. Per aquest motiu els espectres vibracionals van sempre acompanyats d'una *estructura fina* rotacional que es pot observar amb espectroscopia d'alta resolució.

Hi ha dues maneres de preparar la mostra per a efectuar espectroscòpia IR: una dissolució de la mostra en una cel·la transparent a la radiació IR, o una mostra sòlida en pols mesclada amb KBr i prensada per tal de formar un disc transparent. En les freqüències que absorbeix la mostra, part de la llum és, efectivament, absorbida per aquesta, però alhora també es produeix absorció o dispersió de la llum deguda a la cel·la espectroscòpica i/o el dissolvent. Per a compensar aquest darrer efecte el feix de llum es divideix en dos feixos, un dels quals travessa la mostra i l'altre passa a través d'una cel·la de referència, idèntica a la de la mostra excepte que no conté la pròpia mostra, de manera que actua de *blanc* i, així, la diferència entre la llum emergent de les dues cel·les es correspon amb l'absorció neta de la mostra.

### 3.1 Molècules diatòmiques

Començarem, per simplicitat, amb l'estudi de l'espectre IR de la molècula diatòmica. Separem, en primer lloc, el moviment del centre de massa (translació) de la resta de moviments (rotació i vibració)<sup>1</sup>. Aquests moviments, en el

---

<sup>1</sup>Podeu trobar detalls d'aquesta separació de moviments en la secció (3.3.1).

cas de la molècula diatòmica, no són més que la rotació-vibració d'una massa reduïda<sup>2</sup>,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , ubicada a una distància  $r$  de l'origen de coordenades (vegeu Figura (3.1)).

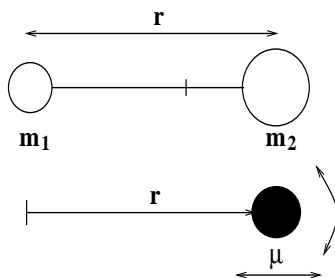


Figura 3.1: Dos visions equivalents d'una molècula diatòmica.

Atès que  $r$  entra de manera natural en la descripció del problema, serà simplificador l'ús de coordenades esfèriques. En aquest sistema de coordenades, l'hamiltonià d'una partícula de massa reduïda  $\mu$ , situada en un punt definit per  $(r, \theta, \phi)$ , contindrà el terme d'energia cinètica  $T$  i el d'energia potencial  $V(r)$ . Aquest potencial no serà funció de  $\theta$  i  $\phi$ , atès que deriva només de la força que manté units els dos nuclis (força originada pel núvol electrònic molecular, el qual va en la direcció  $(r)$  de la línia que uneix aquests dos nuclis). L'hamiltonià serà, doncs, (vegeu la deducció completa en la secció 3.9.2 de QQ [15]):

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \hat{\mathcal{D}}(r) - \frac{\widehat{L}^2(\theta, \phi)}{\hbar^2} \right] + V(r), \quad (3.1)$$

on  $\hat{\mathcal{D}} = \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$  i  $\widehat{L}^2$  és l'operador del moment angular (vegeu la definició de  $\widehat{L}^2$  en la secció 3.5 de QQ [15]). L'equació d'autovalors d'aquest hamiltonià,

$$\hat{\mathcal{H}} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi), \quad (3.2)$$

admet separació de variables. Si escrivim  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{JM}(\theta, \phi)$ , on  $Y_{JM}(\theta, \phi)$  són les autofuncions del moment angular:  $\widehat{L}^2 Y_{JM} = J(J+1) \hbar^2 Y_{JM}$ , aleshores podem reescriure l'equació d'autovalors (3.2):

$$\hat{\mathcal{D}} R Y - \frac{\widehat{L}^2}{\hbar^2} R Y = -\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V] R Y. \quad (3.3)$$

---

<sup>2</sup>Vegeu secció (2.7.2).

Dividint ara els dos membres de la igualtat per  $R(r)Y(\theta, \phi)$  i separant a l'esquerra els termes que depenen de  $r$  i a la dreta els que depenen dels angles, obtenim:

$$\frac{1}{R} \hat{D} R + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = \frac{1}{Y_{JM}} \frac{\widehat{L}^2}{\hbar^2} Y_{JM} = J(J+1), \quad (3.4)$$

de manera que:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + V(r) R = \left( E - \frac{J(J+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 \right) R. \quad (3.5)$$

Atès que  $E$  inclou rotació i vibració, i que l'energia d'un rotor amb moment d'inèrcia  $I = \mu r^2$  és precisament  $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$ , podem dir que el terme entre parèntesis del membre dret de l'equació (3.5) és l'energia vibracional  $E_v$ :

$$\left( E - \frac{J(J+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 \right) = (E - E_J) = (E_J + E_v - E_J) = E_v. \quad (3.6)$$

Aleshores reescrivim (3.5) com:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + V(r) R = E_v R, \quad (3.7)$$

on hi ha una important simplificació respecte de l'equació (3.5): hem assumit que la vibració presenta escassa amplitud, de manera que  $r \approx r_e$  ( $r_e$  és la distància d'equilibri) i, per tant, el terme  $E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$  és constant. Conseqüència d'açò,  $E_v = E - E_J$  és l'autovalor (també constant). En altres paraules, hem rebutjat la interacció rotació-vibració. Aquesta interacció serà un *efecte fi* de l'espectre que escapa al present tractament simplificat i caldria, eventualment, reincorporar-lo, per exemple via teoria de pertorbacions (Per a més detalls acudiu a la secció (3.3.2)).

Atès que hem assumit una escassa amplitud de vibració al voltant de la distància d'equilibri  $r_e$  (distància per a la qual l'energia potencial és mínima), serà una bona aproximació rebutjar el termes més enllà del quadràtic en un desenvolupament en sèrie Taylor del potencial  $V(r)$  al voltant de  $r = r_e$ :

$$V(r) \approx V(r_e) + \left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2. \quad (3.8)$$

Definirem l'origen d'energies amb  $V(r_e) = 0$ . Tanmateix, la condició de mínim de  $V(r)$  en  $r = r_e$  fa que  $\left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_e} = 0$ . Finalment, anomenant  $k$  la segona

derivada l'equació (3.8) queda:

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2. \quad (3.9)$$

Portant l'equació (3.9) a l'equació (3.7), i definint  $\Phi(r)$  de manera que  $R = \frac{\Phi}{r}$ , com que

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \left( \frac{\Phi}{r} \right) \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 \Phi}{dr^2}, \quad (3.10)$$

aleshores obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \Phi = E_v \Phi. \quad (3.11)$$

Anomenant  $q = r - r_e$ , i atès que  $d(r - r_e) = dr$ , reescrivim (3.11) en la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Phi}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2 \Phi = E_v \Phi. \quad (3.12)$$

L'equació anterior és precisament *l'equació d'autovalors de l'oscil·lador harmònic* (vegeu QQ, secció 3.2 [15]). Podem fer el canvi de variables addicional<sup>3</sup>  $\xi = \left( \frac{\mu\omega}{\hbar} \right)^{1/2} q$ , amb  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , que simplifica al màxim l'equació (3.12):

$$\frac{\hbar\omega}{2} \left[ -\frac{d^2 \Phi}{d\xi^2} + \xi^2 \Phi \right] = E_v \Phi. \quad (3.13)$$

Les solucions d'aquesta darrera equació tenen la forma general  $\psi_v(\xi) = N H_v(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ , on  $N$  és una constant de normalització i  $H_v(\xi)$  és l' $v$ -èssim polinomi d'Hermite. D'altra banda, les energies són  $E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$  amb  $v = 0, 1, 2, \dots$ . Amb tot açò, les energies de rotació-vibració queden:

$$E_{J,v} = E_v + E_J = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + hcB J(J+1), \quad (3.14)$$

<sup>3</sup>Escrivim  $\xi = aq$ . Aleshores  $\frac{d}{dq} = a \frac{d}{d\xi}$  i per tant l'eq. 3.12 s'escriu:

$$-\frac{1}{2} \left( \frac{\hbar^2 a^2}{\mu} \right) \frac{d^2 \Phi}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{k}{a^2} \right) \xi^2 \Phi = E_v \Phi.$$

Determiem  $a$  amb la condició  $\frac{\hbar^2 a^2}{\mu} = \frac{k}{a^2}$ :  $a = \left( \frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/4}$ . Substituint en l'equació anterior obtenim finalment:

$$-\frac{d^2 \Phi}{d\xi^2} + \xi^2 \Phi = 2 \left( \frac{a^2}{k} \right) E_v \Phi = \frac{2}{\hbar\omega} E_v \Phi.$$

on  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  i  $B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r_e^2}$ .

La representació de les energies de l'oscil·lador harmònic es pot veure en la Figura (3.2), mentre que les funcions d'ona i probabilitats de transició estan representades en la Figura (3.3).

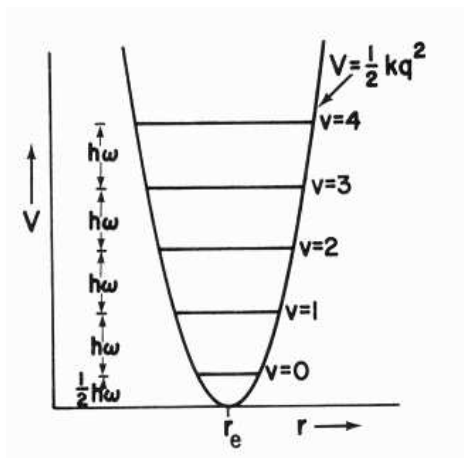


Figura 3.2: Pou de potencial de l'oscil·lador harmònic i nivells d'energia.

El potencial parabòlic de l'oscil·lador harmònic és en realitat una aproximació relativament pobre, ja que ni tan sols possibilita que la molècula diatòmica es dissociï (hauríem d'aplicar una energia infinita per tal de superar el potencial que es requereix per a separar els dos àtoms). A més a més, les molècules presenten corbes de potencial asimètric. Podem obtenir un model que s'aproxime millor a aquests fets (anomenat oscil·lador anarmònic) anant més enllà de l'aproximació quadràtica en el desenvolupament Taylor de l'equació (3.8). La incorporació de l'anharmonicitat, a través del terme cúbic de la sèrie de Taylor, dona lloc a un espaiament energètic entre estats que, en lloc de ser constant (cas d'harmonicitat), s'escurça a mesura que creix el número quàntic. Aquesta anharmonicitat, que també pot ser incorporada *a posteriori* via teoria de pertorbacions [13], modifica l'energia vibracional donant lloc a :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \hbar \omega. \quad (3.15)$$

El segon terme de l'equació (3.15) representa la *correcció d'anharmonicitat* ( $x_e$

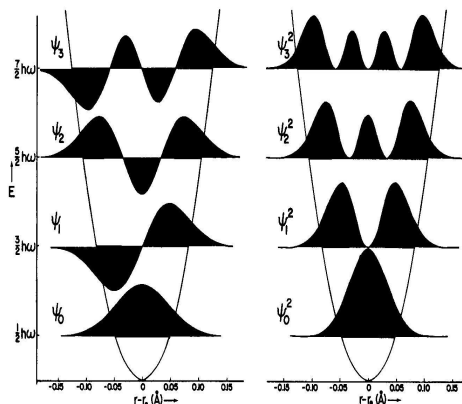


Figura 3.3: Funcions d'ona (esquerra) i distribucions de probabilitat (dreta) de l'oscil·lador harmònic.

és una constant adimensional). A aquest mateix resultat s'aplega assumint el potencial realista de Morse (secció (3.3.3)).

Si fem  $v = 0$  en l'equació (3.15), observem que l'energia vibracional no és zero. A aquesta energia vibracional residual se l'anomena *energia del punt zero*, i representa la mínima energia que pot tenir un sistema. Vol dir açò que l'oscil·lador mai està al fons del pou de potencial (vegeu Figura (3.4)), sinó a una altura  $E_0$ . Aleshores, l'energia que cal aportar perquè l'oscil·lador es dissocie és tan sols:

$$D_0 = D_e - E_0 = D_e - \frac{1}{2} \hbar \omega_e + \frac{1}{4} \hbar \omega_e x_e. \quad (3.16)$$

La població dels nivells vibracionals la podem calcular a partir de la llei de distribució de Maxwell-Boltzmann per a sistemes no degenerats (els nivells vibracionals no estan degenerats):

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.17)$$

on  $n_i$  i  $n_j$  són el nombre de molècules en cadascun dels nivells,  $\Delta E = E_i - E_j$  ( $E_i$  i  $E_j$  són les energies dels nivells vibracionals  $i$  i  $j$ ),  $k$  és la constant de Boltzmann i  $T$  la temperatura.

Si comparem qualsevol nivell vibracional  $v$  amb el nivell fonamental 0, i suposem, per exemple, que les molècules es comporten com un oscil·lador harmònic,



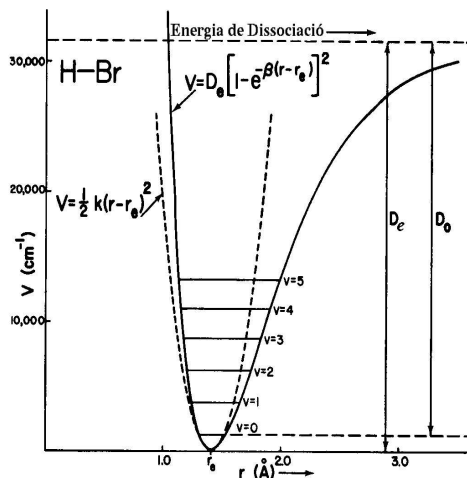


Figura 3.4: Potencial de l'oscil·lador anharmònic.

la distribució és:

$$\frac{n_v}{n_0} = \frac{e^{-(v+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{-(\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{kT}}} = e^{-\frac{v\hbar\omega}{kT}}. \quad (3.18)$$

Introduint valors típics de  $\omega$  en el rang de l'infraroig dins l'equació (3.18) observem que, a temperatura ambient ( $T = 298\text{ K}$ ), la població de qualsevol nivell  $v$  per damunt del nivell fonamental és pràcticament zero. És a dir, *a temperatura ambient només el nivell fonamental està significativament poblat*. Açò comporta que l'espectroscòpia d'absorció vibracional és bàsicament l'espectroscòpia  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ . És fàcil adonar-se que aquest resultat qualitatiu és independent del model (harmònic, anharmònic, etc.) emprat.

### 3.1.1 Regla de selecció vibracional

Com sempre, la regla de selecció deriva del valor no nul del moment de transició

$$\mu_{mn} = \langle \psi_m | \vec{\mu} | \psi_n \rangle. \quad (3.19)$$

Considerem conjuntament les funcions rotovibracionals  $|\psi_m\rangle = |JM\rangle |v\rangle$ . Considerem un component genèric  $\mu_i$ , amb ( $i = x, y, z$ ), que expressem en coordenades esfèriques:  $\mu_i = \mu \cdot F_i(\theta, \phi)$  (equació (2.5)), i tenim en compte que, a diferència del que passa en rotació pura, el mòdul  $\mu$  del moment dipolar

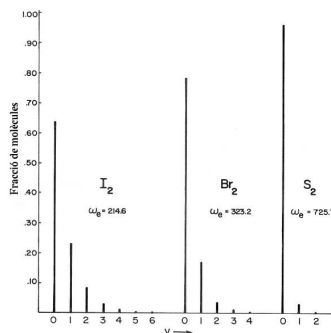


Figura 3.5: Poblacions tèrmiques dels nivells vibracionals de  $I_2$ ,  $Br_2$ , i  $S_2$  a 300 K.

variarà amb la vibració (és a dir, serà funció de la coordenada de vibració  $\xi$ :  $\mu = \mu(\xi)$ ). Aleshores<sup>4</sup>:

$$\mu_{mn}^{(i)} = \left( \frac{\hbar}{\mu \omega} \right)^{1/2} \langle J M | F_i(\theta \phi) | J' M' \rangle \langle v | \mu(\xi) | v' \rangle. \quad (3.22)$$

La primera integral de (3.22) fou estudiada en el capítol 2 i dóna lloc a la regla de selecció rotacional  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0 \pm 1$ . La segona integral, on  $v$  i  $v'$  fan

<sup>4</sup>Deducció de l'equació (3.22):

Escrivim la  $i$ -èssim component del moment dipolar en la forma  $\mu_i = F_i(\theta \phi) \cdot \mu(\xi)$ .

Rebutgem la interacció rotació-vibració, cosa que permet factoritzar la funció d'ona rotovibracional en la forma  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_{JM}(\theta, \phi)$ . La funció  $Y_{JM}(\theta, \phi)$  representa un harmònic esfèric i  $R(r) = \frac{\Phi}{r}$ , on  $\Phi$  és una autofunció de l'oscil·lador harmònic,  $\Phi(\xi) = N_v H_v(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ , amb  $\xi = \left( \frac{\mu \omega}{\hbar} \right)^{1/2} (r - r_e)$ .

Finalment, l'element de volum en coordenades esfèriques és  $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ .

Amb tot açò, el moment de transició,  $\mu_{mn}^{(i)}$ , queda:

$$\mu_{mn}^{(i)} = \int Y_{JM}^* F_i(\theta \phi) Y_{J'M'} \sin \theta d\theta d\phi \int \frac{\Phi_v^*(\xi)}{r} \mu(\xi) \frac{\Phi_{v'}(\xi)}{r} r^2 dr. \quad (3.20)$$

Atès que  $dr = \left( \frac{\hbar}{\mu \omega} \right)^{1/2} d\xi$ , tenim finalment,

$$\mu_{mn}^{(i)} = \left( \frac{\hbar}{\mu \omega} \right)^{1/2} \langle J M | F_i(\theta \phi) | J' M' \rangle \langle v | \mu(\xi) | v' \rangle. \quad (3.21)$$

referència als estats vibracionals de partida i d'arribada, dóna lloc a les regles de selecció vibracionals. Si escrivim  $\mu(\xi)$  en sèrie de Taylor:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{d\xi}\right)_0 \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{d\xi^2}\right)_0 \xi^2 + \dots, \quad (3.23)$$

aleshores la integral de (3.22) és:

$$\langle v|\mu|v' \rangle = \mu_0 \delta_{vv'} + \left(\frac{d\mu}{d\xi}\right)_0 \langle v|\xi|v' \rangle + \dots \quad (3.24)$$

El primer terme de l'equació (3.24) implica no transició vibracional: perquè aquest terme no siga nul s'ha de complir  $v = v'$  (i.e., no es canvia d'estat vibracional). En qualsevol altre cas la delta de Cronecker valdria zero. Així doncs, si  $\mu_0 \neq 0$  i  $\delta_{vv'} \neq 0$ , l'equació (3.22) dóna lloc a les regles de selecció de rotació pura (transicions únicament rotacionals en el rang de microones).

El segon terme ens diu que si  $\left(\frac{d\mu}{d\xi}\right)_0 \neq 0$  podrà haver-hi espectroscòpia rotovibracional (encara que  $\mu_0 = 0$ ). Noteu que les molècules diatòmiques homonuclears, que inevitablement presenten  $\left(\frac{d\mu}{d\xi}\right)_0 = 0$ , no donen lloc a espectroscòpia IR.

Per a la part rotacional ja coneixem les regles de selecció:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (3.25)$$

La part vibracional, per la seua banda, està lligada amb  $\langle v|\xi|v' \rangle$ . Si escrivim  $\xi$  en termes de creadors/aniquiladors (vegeu la secció 3.2 de QQ [15]),  $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$ , és immediata la regla de selecció<sup>5</sup>:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (3.26)$$

---

<sup>5</sup>Obtenció de l'equació (3.26) amb operadors de creació/aniquilació:

La part vibracional de l'equació (3.24) està lligada a  $\langle v|\xi|v' \rangle$ .

Si expressem  $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$  i operem tenim:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \langle v|(b^+ + b)|v' \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle v|b^+|v' \rangle + \langle v|b|v' \rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle v|(v' + 1) \rangle \sqrt{v' + 1} + \langle v|(v' - 1) \rangle \sqrt{v'}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{v,v'+1} \sqrt{v' + 1} + \delta_{v,v'-1} \sqrt{v'}). \end{aligned}$$

Per tal que l'equació anterior siga diferent de zero (i, per extensió, que la transició vibracional estiga permesa) cal que almenys una de les dues deltes de Cronecker siga diferent de zero:

Cal ressaltar que també són possibles transicions amb  $\Delta v = \pm 2 \pm 3 \dots$ , però aquestes deriven dels ordres superiors del desenvolupament en sèrie de Taylor de  $\mu(\xi)$ , motiu pel qual són transicions molt poc intenses. Aquestes transicions s'anomenen *sobretons*.

Hi ha un altre tipus de transicions, anomenades *bandes calentes* ( $\Phi_1 \rightarrow \Phi_2$ ;  $\Phi_2 \rightarrow \Phi_3$ ; etc.) que no ocorren a temperatura ambient, atès que a aquesta temperatura només  $\Phi_0$  està significativament poblat. Si cal fem la mostra, però, són observables en l'espectre aquestes bandes calentes, i no se superposen a la transició  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ , gràcies al fet de l'anharmonicitat, que fa que els estats vibracionals no estiguen exactament equiespaiats.

La forma típica de l'espectre vibracional (amb estructura fina rotacional) deriva de les regles  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta v = 1^6$ , i presenta dues branques (vegeu la Figura (3.6)): una branca *P*, amb senyals de baixa energia, que es correspon amb transicions ( $\Delta J = -1$ ), i una branca *R*, de més alta energia, que es correspon amb transicions ( $\Delta J = +1$ ). Els senyals de cadascuna d'aquestes bandes apareixen en les freqüències donades per les equacions (3.27) i (3.28):

$$R \Rightarrow \bar{\nu}_e + 2B(J+1), \quad (3.27)$$

$$P \Rightarrow \bar{\nu}_e - 2BJ. \quad (3.28)$$

### Exercicis

1. Dibuixeu, amb ajuda del programa *MATHEMATICA*, l'espectre rotacional-vibracional per a una molècula diatòmica, tot partint de les següents dades:

- $\bar{\nu}_e = 2169.81358 \text{ cm}^{-1}$ .
- $\bar{\nu}_e x_e = 13.28831 \text{ cm}^{-1}$ .
- $B_e = 1.93128 \text{ cm}^{-1}$ .

---


$$\begin{aligned} \delta_{v,v'+1} \neq 0 &\Leftrightarrow v = v' + 1, \\ \delta_{v,v'-1} \neq 0 &\Leftrightarrow v = v' - 1. \end{aligned}$$

És a dir, la regla de selecció és:

$$\Delta v = \pm 1.$$

<sup>6</sup>Tot i que la regla és  $\Delta v = \pm 1$ , rebutgem per ara  $\Delta v = -1$  perquè únicament l'estat fonamental està sensiblement poblat, i no té sentit una transició  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{-1}$ .

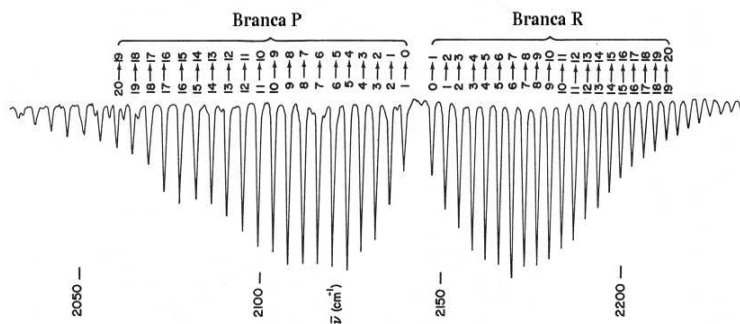


Figura 3.6: Espectre IR d'alta resolució de CO gas.

- $\alpha = 0.01750 \text{ cm}^{-1}$ .
- $T = 300 \text{ K}$ .

Cal tenir present dos aspectes. D'una banda, que la dependència del paràmetre rotacional  $B[v]$  amb el nivell vibracional en què ens trobem ve donada per:

$$B[v] = B_e - \alpha(v + 1/2), \quad (3.29)$$

de l'altra, que la intensitat de les bandes espectrals de molècules lineals pot ser aproximada per la distribució de població dels nivells rotacionals (lei de Maxwell-Boltzmann), substituint la degeneració  $(2J + 1)$  per un factor  $g$ :

$$n_J \propto g e^{-\frac{E_J}{kT}}, \quad (3.30)$$

on  $g = (J + J' + 1)$ ,  $J$  és el nivell rotacional de l'estat vibracional de partida i  $J'$  el de l'estat vibracional d'arribada.

NOTA: Si dibuixeu l'espectre amb bandes lorentzianes, podeu triar  $\Delta\nu_{1/2} = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ .

NOTA 2: Aquest exercici el podeu trobar resolt amb tot detall en la secció (7.3).

2. Comproveu les equacions (3.27) i (3.28).
3. Utilitzant la taula (3.1), prepareu gràfiques de les dades del primer sobretò anàlogues a la Figura (3.7) per a la molècula  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Això és,

representeu les equacions:

$$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J) = 2B_2(2J + 1), \quad (3.31)$$

$$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J + 2) = 2B_0(2J + 3), \quad (3.32)$$

utilitzant els deu primers punts per a cadascun dels gràfics.

J	$v = 0 \rightarrow v = 1$		$v = 0 \rightarrow v = 2$	
	R(J)	P(J)	R(J)	P(J)
0	2147.0831	-	4263.8396	-
1	2150.8579	2139.4281	4267.5445	4256.2196
2	2154.5975	2135.5482	4271.1790	4252.3047
3	2158.3016	2131.6336	4274.7430	4248.3201
4	2161.9700	2127.6844	4278.2365	4244.2659
5	2165.6028	2123.7008	4281.6592	4240.1423
6	2169.1966	2119.6829	4285.0111	4235.9494
7	2172.2850	2115.6309	4288.2918	4231.6874
8	2176.2850	2111.5449	4291.5014	4227.3564
9	2179.7733	2107.4251	4294.6397	4222.9565
10	2183.2251	2103.2715	4297.7065	4218.4880
11	2186.6403	2099.0845	4300.7018	4213.9509
12	2190.0187	2094.8640	4303.6250	4209.3454
13	2193.3601	2090.6103	4306.4764	4204.6716
14	2196.6645	2086.3234	4309.2558	4199.9298
15	2199.9317	2082.0037	4311.9630	4195.1200
16	2203.1616	2077.6511	4314.5978	4190.2424
17	2206.3540	2073.2658	4317.1601	4185.2971
18	2209.5087	2068.8480	4319.6498	4180.2843
19	2212.6256	2064.3979	4322.0666	4175.2041
20	2215.7045	2059.9155	4324.4106	4170.0568

Taula 3.1: Nombres d'ona en el buit per a l'estructura rotacional de les bandes  $v = 0 \rightarrow v = 1$  i  $v = 0 \rightarrow v = 2$  del  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ .

Un ajust per mínims quadrats d'aquestes dades dona els següents pendents i ordenades en l'origen:

Transició	Equació	Pendent ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ordenada en l'origen ( $\text{cm}^{-1}$ )
$0 \rightarrow 1$	(3.31)	3.8070	0.0180
$0 \rightarrow 1$	(3.32)	3.8420	0.0184
$0 \rightarrow 2$	(3.31)	3.7720	0.0180
$0 \rightarrow 2$	(3.32)	3.8420	0.0181

A partir d'aquestes dades, determineu  $B_2$  i  $B_0$  (utilitzeu quatre xifres significatives al llarg dels càlculs si disposeu de calculadora). A partir de  $B_2$  i  $B_0$  determineu  $r_2$  i  $r_0$ .

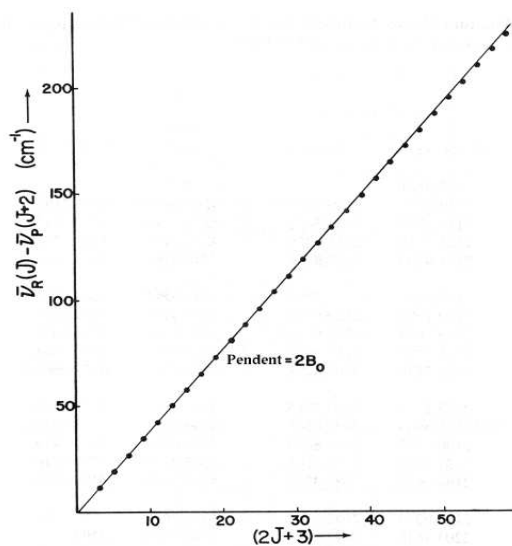


Figura 3.7: Gràfic de l'equació (3.32) per a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ .

- Calculeu la distribució d'intensitats de les línies d'absorció d'un espectre de rotació-vibració a  $T = 100, 300$  i  $1000$  K per a  $B = 10 \text{ cm}^{-1}$ . Ajuda en secció (3.3.4).

## 3.2 Molècules poliatòmiques

L'energia d'un sistema de  $N$  partícules en coordenades cartesianes és suma d'energia cinètica i potencial:

$$2E = \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.33)$$

on amb  $\dot{r}$  signifiquem  $\frac{dr}{dt}$ .

Fem un canvi de variable multiplicant cada coordenada de la partícula  $i$  per  $\sqrt{m_i}$ , i anomenem genèricament  $q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ) les noves coordenades  $q_i = \sqrt{m_i}(\sigma_i - \sigma_i^0)$ , amb  $\sigma_i = x, y, z$  i  $\sigma_i^0$  la corresponent coordenada en la posició d'equilibri nuclear.

Reescrivim ara l'equació (3.33):

$$2E = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_{3N}). \quad (3.34)$$

Desenvolupem  $V(q_1, \dots, q_{3N})$  en sèrie de Taylor fins al terme quadràtic, de manera anàloga a com es va fer amb molècules diatòmiques:

$$V(q_1, \dots, q_{3N}) = V(\vec{0}) + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j. \quad (3.35)$$

Definim l'origen d'energies de manera que el mínim de  $V$ , i.e.  $V(\vec{0})$ , siga zero. A la vegada, la condició de mínim de  $V(q)$  en les coordenades d'equilibri fa que  $\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$ . Anomenem  $\mathbf{V}_{ij} = \mathbf{V}_{ji} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$ . L'energia, equació (3.34), amb el potencial harmònic (3.35) resulta, doncs, expressable en la forma:

$$2E = \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \sum_{ij}^{3N} \mathbf{V}_{ij} q_i q_j. \quad (3.36)$$

Com que la matriu de constants de força ( $\mathbf{V}_{ij}$ ) és simètrica, podrà haver-hi una rotació dels eixos de coordenades (transformació ortogonal de coordenades) amb la qual aquesta matriu resulte diagonal. Una transformació ortogonal ve representada per una matriu ortogonal, que és aquella matriu la inversa de la qual coincideix amb la seua transposada (resultat de canviar files per



columnnes). Per exemple, una rotació d'eixos en el pla ve expressat per la matriu ortogonal:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.37)$$

Anomenem  $\Theta$  la matriu ortogonal que transforma les coordenades  $q_i$ , les quals agrupem en un vector columna  $\mathbf{q}$ , en unes noves coordenades  $Q_i$ , que agrupem en el vector columna  $\mathbf{Q}$ :

$$\mathbf{Q} = \Theta \mathbf{q}. \quad (3.38)$$

Si derivem (3.38) respecte del temps, com que la matriu de transformació de coordenades no és cap funció del temps, tenim que:

$$\dot{\mathbf{Q}} = \Theta \dot{\mathbf{q}}. \quad (3.39)$$

La condició d'ortogonalitat de  $\Theta$ , ( $\Theta^{-1} = \Theta^t$ ), implica que:

$$\Theta \Theta^t = \Theta^t \Theta = \mathbf{I}. \quad (3.40)$$

Si expressem l'energia, equació (3.36), en forma matricial:

$$2E = \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q}^t \mathbf{V} \mathbf{q}, \quad (3.41)$$

i, seguidament, apliquem l'ortogonalització, tenim:

$$2E = \dot{\mathbf{q}}^t \Theta^t \Theta \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q}^t \Theta^t \Theta \mathbf{V} \Theta^t \Theta \mathbf{q} \quad (3.42)$$

$$= \dot{\mathbf{Q}}^t \dot{\mathbf{Q}} + \mathbf{Q}^t \Lambda \mathbf{Q}, \quad (3.43)$$

on  $\Lambda$  és la matriu diagonal  $\Theta \mathbf{V} \Theta^t$ , transformada de  $\mathbf{V}$ .

Com que si  $\Theta \mathbf{V} \Theta^t = \Lambda \Rightarrow \mathbf{V} \Theta^t = \Lambda \Theta^t$ , podem afirmar que els elements diagonals de  $\Lambda$  són els autovalors de  $\mathbf{V}$ , mentre que les columnnes de  $\Theta^t$  són els autovectors.

S'anomenen *modes normals* les coordenades  $Q_i$  que permeten escriure l'energia, equació (3.43), d'aquesta forma tan senzilla. Si efectuem les multiplicacions de matrius l'equació (3.43) queda:

$$2E = \sum_i^{3N} (\dot{Q}_i^2 + \Lambda_i Q_i^2) = \sum_i^{3N} 2E_i. \quad (3.44)$$

Concloem que **aquestes coordenades permeten separar l'energia com a suma d'energies de cada mode normal.**

Si aplicàrem aquest tractament a una molècula diatòmica, veuríem que dels sis modes normals que presenta (3 coordenades per 2 àtoms  $\Rightarrow$  6 modes normals), cinc presenten la constant de força  $\Lambda_i$  igual a zero. L'explicació és simple: l'energia potencial únicament depèn de la distància internuclear  $V(r)$ . Però, per a fixar la posició molecular (centre de masses i orientació respecte dels eixos fixos) queden encara per especificar cinc coordenades addicionals. Com que el potencial no depèn d'elles, la derivada de  $V$  respecte a qualsevol d'aquestes cinc coordenades (o de qualsevol combinació d'aquestes) és zero.

Per al cas d'una molècula poliatòmica no lineal hi ha sis coordenades externes  $q_e$  (entenen per coordenades externes aquelles necessàries per a fixar el centre de masses i l'orientació molecular respecte d'un sistema d'eixos fix) respecte de les quals  $\frac{\partial V}{\partial q_e} = 0$ , així com també és zero qualsevol derivada segon que implique almenys una coordenada externa.

En general es pot calcular el nombre de modes de vibració d'una molècula poliatòmica mitjançant les fórmules següents:

$$\begin{aligned} \text{Molècula lineal} &\Rightarrow \text{n.modes} = 3N - 5. \\ \text{Molècula no lineal} &\Rightarrow \text{n.modes} = 3N - 6. \end{aligned}$$

Si en l'energia total de la molècula, equació (3.44), fem zero (eliminem) les energies cinètiques de les coordenades externes, com que les energies potencials de les coordenades externes són nul·les, el que ens queda és l'expressió particularitzada per a les coordenades internes, és a dir, *l'energia vibracional molecular*:

$$2E_{vib} = \sum_i^{3N-6} 2E_i, \quad (3.45)$$

on  $2E_i = \dot{Q}_i^2 + \Lambda_i Q_i^2$ , i per integració d'aquesta equació,  $Q_i = A_i \sin \sqrt{\Lambda_i}(t + \phi_i)$ , on  $A_i$  és l'amplitud i  $\phi_i$  la fase inicial del mode normal  $Q_i$ . L'equació (3.45) s'estén a  $3N-5$  variables per a molècules lineals.

Els modes normals de vibració (també les translacions i rotacions) formen bases de representacions irreductibles del grup puntual de la molècula, cosa que permet aplicar la maquinària de la teoria de grups de simetria per

al càlcul de les regles de selecció, però d'açò parlarem breument més endavant.

### Exercicis

1. Calculeu els modes normals d'una molècula diatòmica monodimensional formada per dos àtoms de massa unitat ( $m = 1$ ) units per un potencial harmònic amb constant de força unitat ( $k = 1$ ) i distància d'equilibri zero ( $r_e = 0$ ). Solució en secció (3.3.4).
2. Justifica qualitativament que el potencial d'una molècula triatòmica lineal A-B-A és  $V = k_1 (x_1 - 2x_2 + x_3)^2 + k_1 (y_1 - 2y_2 + y_3)^2 + k_2 [(z_2 - z_1 - r_e)^2 + (z_3 - z_2 - r_e)^2]$ . Troba els modes normals de vibració.

#### 3.2.1 Tractament quàntic de la vibració molecular

Com que resulta que l'energia de vibració molecular és una suma d'energies vibracionals associades a variables independents (modes normals), l'hamiltonià suma serà suma d'hamiltonians independents:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^{3N-6} \hat{\mathcal{H}}_i(Q_i), \quad (3.46)$$

amb autovalor suma d'autovalors i amb autofunció producte d'autofuncions de cada hamiltonià individual  $\hat{\mathcal{H}}_i(Q_i)$ . Cada hamiltonià individual no és més que un oscil·lador harmònic de la variable  $Q_i$ , que ja hem resolt en estudiar les molècules diatòmiques, motiu pel qual no abundarem més en el tema.

El càlcul de les regles de selecció, però, es complica un poc més que el cas de diatòmiques. L'ús de la teoria de grups simplifica completament aquest càlcul. Seria recomanable repassar la secció 5.9 dels apunts de teoria de grups [14]. Des d'un punt de vista pràctic fem les següents consideracions:

- Per motius energètics, a temperatura ambient únicament estan poblats els estats fonamentals de cada mode normal.
- La funció de l'estat fonamental, en no ser altra cosa que l'exponencial del quadrat del mode normal (el polinomi d'Hermite  $H_0(Q) = 1$ , de manera

que  $\psi_0(Q) = N e^{-\frac{Q^2}{2}}$ , és totalment simètrica sota qualsevol operació de simetria molecular<sup>7</sup>.

- La primera funció excitada té la mateixa simetria del mode normal (perquè  $H_1(Q) = Q$ ).
- En conseqüència, el mode normal serà actiu en IR (i.e., és possible la transició entre l'estat fonamental i el primer excitat) si la simetria d'algun dels components del moment dipolar és la mateixa que la del mode normal (teoria de grups, secció 5.9 [14]).

D'una manera simplista podem fer el paral·lelisme que  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(x) h(x) dx \neq 0$  si l'integrand,  $f(x) g(x) h(x)$  no canvia de signe en substituir  $x$  per  $-x$  (és parell). Si la mateixa  $f(x)$  ja diem que és parella, caldrà que  $g(x)$  i  $h(x)$  bé siguin les dues parelles o les dues imparelles perquè el seu producte siga parell i la integral no s'anul·le.

Anàlogament, en espectroscòpia Raman hauran de coincidir les simetries d'algun component de la polaritzabilitat (en lloc del moment dipolar) amb la

<sup>7</sup>En el cas de modes normals degenerats l'estat fonamental també és totalment simètric. Per demostrar-ho considerem dos modes  $Q_1$  i  $Q_2$  degenerats, els quals haurien de ser base d'una representació irreductible bidimensional ( $E$ ) del grup de simetria. Considerem l'acció d'una operació  $\hat{R}$  sobre aquests modes normals,

$$\hat{R} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11}Q_1 + R_{12}Q_2 \\ R_{21}Q_1 + R_{22}Q_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} Q'_1 \\ Q'_2 \end{pmatrix}$$

L'estat fonamental vibracional és  $\psi_{0,0} = N e^{Q_1^2 + Q_2^2}$ . Estudiem la simetria de la funció  $f(Q_1, Q_2) = Q_1^2 + Q_2^2$ . Tenim que (vegeu TG p. 35),

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{R^{-1}} f \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} &= f \left[ \hat{R} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} \right] = f \begin{bmatrix} R_{11}Q_1 + R_{12}Q_2 \\ R_{21}Q_1 + R_{22}Q_2 \end{bmatrix} \\ &= (R_{11}Q_1 + R_{12}Q_2)^2 + (R_{21}Q_1 + R_{22}Q_2)^2 \\ &= (R_{11}^2 + R_{21}^2)Q_1^2 + (R_{12}^2 + R_{22}^2)Q_2^2 + 2(R_{11}R_{12} + R_{21}R_{22})Q_1Q_2. \end{aligned}$$

Per ser la matriu  $R$  ortogonal (pot demostrar-se fàcilment que les representacions irreductibles dels grups de simetria són unitàries (TG p.42), aleshores, si la base de representació és real, les operacions de simetria estaran representades per matrius unitàries i reals, és a dir, per matrius ortogonals) tenim que:  $R_{11}^2 + R_{12}^2 = R_{21}^2 + R_{22}^2 = 1$ ,  $R_{11}R_{21} + R_{12}R_{22} = 0$ , amb la qual cosa conclouem que:

$$\hat{R} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix},$$

que implica que  $\psi_{0,0} = N e^{Q_1^2 + Q_2^2}$  és totalment simètrica. Una demostració similar és pot fer per als modes triplement degenerats que apareixen en els grups  $T_d$ ,  $O_h$ , etc.

del mode normal.

Per al cas de modes normals no degenerats (base de representacions irreductibles monodimensionals) la segon funció excitada  $\psi_2 = N(Q^2 - 1)e^{-Q^2/2}$  és totalment simètrica. En efecte, si  $Q$  és base d'una representació irreductible (real)  $\Gamma$  els seus caràcters són  $+1$  o  $-1$ . Els caràcters de la representació  $\Gamma \otimes \Gamma$ , de la qual  $Q^2$  és base, són tots  $1 \times 1 = (-1) \times (-1) = +1$ , és a dir,  $\Gamma \otimes \Gamma$  és la representació irreductible totalment simètrica del grup implicat.

Aquest resultat el podíem haver avançat només mirant la funció que re-escrivim  $\psi_2 = NQ^2e^{-Q^2/2} + Ne^{-Q^2/2}$ . Ens adonem de seguida que els dos sumands han de presentar idèntica simetria (d'altra manera  $\psi_2$  no tindria una simetria definida), cosa que vol dir que  $Q^2$  i l'escalar "1" tenen idèntica simetria. Com els escalars són invariants (i.e., totalment simètrics) conclem que també  $Q^2$  ho és.

El cas de modes normals degenerats és un poc més complex. Considerem el cas de doble degeneració. El cas de triple degeneració és completament anàleg. Si dos modes són degenerats formen base d'una representació irreductible  $E$ . La doble excitació serà base de  $E \otimes E$ . Com  $E$  és bidimensional, aleshores,  $E \otimes E$  serà tetradimensional. Veurem però que el nombre de funcions doblement excitades és tres i que la seva simetria es correspon amb la part simètrica del producte  $E \otimes E$ , que representem  $E \otimes^s E$ .

En efecte, si tenim una doble excitació d'un mode doblement degenerat tenim tres possibilitats:  $(v_1 = 2, v_2 = 0)$ ,  $(v_1 = 1, v_2 = 1)$  i  $(v_1 = 0, v_2 = 2)$ . Els tres estats són degenerats (mateixa energia) i els seus corresponents polinomis d'Hermite són, respectivament,  $H_1 = 2Q_1^2 - 1$ ,  $H_2 = Q_1Q_2$  i  $H_3 = 2Q_2^2 - 1$ . En realitat qualsevol combinació lineal d'aquests polinomis donaria lloc a una funció acceptable del triplet degenerat.

Particularitzem el grup  $C_{3v}$  (haguérem pogut triar qualsevol altre grup de simetria). Considerem les combinacions lineals  $(H_1 + H_3)/4 = Q_1^2 + Q_2^2 - 1$  i  $(H_1 - H_3)/4 = Q_1^2 - Q_2^2$ . Si anem a la taula de caràcters de  $C_{3v}$  veiem que si  $(Q_1, Q_2)$  són base de la representació irreductible  $E$ , aleshores,  $Q_1^2 + Q_2^2$  ho és de la representació  $A_1$  i la parella  $(Q_1^2 - Q_2^2, Q_1Q_2)$  ho són de la representació  $E$ . Si anem a la taula de productes de representacions del grup  $C_{3v}$  (vegeu el primer apèndix del capítol 5) trobem que  $E \otimes E = A_1 \oplus [A_2] \oplus E$ . És a dir, que les tres funcions doblement excitades són base de la part simètrica d'aquest

producte.

El motiu que fa que no aparega la component antisimètrica deriva del caracter commutatiu del producte. En efecte, considerem el producte  $Q_1 \cdot Q_2$  i adaptem-lo a la simetria permutacional. Tenim una part simètrica  $Q_+ = \frac{1}{2}(Q_1 \cdot Q_2 + Q_2 \cdot Q_1)$  i una antisimètrica  $Q_- = \frac{1}{2}(Q_1 \cdot Q_2 - Q_2 \cdot Q_1)$ . En el cas que el producte  $Q_1 \cdot Q_2$  siga commutatiu conloem que  $Q_- = 0$  i  $Q_+ = Q_1 \cdot Q_2$ . En altres paraules, en efectuar una segona potència d'una representació irreductible obtenim una representació reductible que admet una doble i simultània descomposició segons el grup de simetria puntual i segons el grup  $S_2$  de permutacions de dos objectes (vegeu TG secció 8.1). La base de la respresentació és la potencia tensorial  $(xx, xy, yx, yy)$  de la base  $(x, y)$  de partida. Si el producte implicat és commutatiu, i.e., si  $x \cdot y = y \cdot x$ , aleshores  $xy - yx = 0$  amb la qual cosa no hi ha part antisimètrica. O, vist d'un altra manera, en la base  $(xx, xy, yx, yy)$  hi ha una redundància, perquè  $xy = yx$ .

### Exercici

Les primeres transicions registrades en l'espectre vibracional del  $\text{BF}_3$  són:

cm <sup>-1</sup>	IR	Raman
482.0	Fort	Mitjà
719.5	Fort	-
888.0	-	Fort

Determineu a partir d'aquestes dades si la molècula és plana o piramidal. Ajuda en secció (3.3.4).

Per a un major aprofundiment pràctic en les regles de selecció i la seua relació amb la polarització de la llum incident recomanem la lectura de la secció 3.6 de Harris i Bertolucci [6]. També, des de la perspectiva d'un químic, seria molt enriquidora la lectura de la secció 3.9 d'aquest mateix llibre, on s'evidencien les dificultats en l'assignació d'un espectre real, així com la secció 3.11 sobre l'anàlisi de grups funcionals, temes en què la falta de temps no permet entrar, però que assenyallem com a lectura complementària. Farem, però, un breu apunt sobre el concepte d'anàlisi de grups funcionals. Modelem la molècula d'aigua com tres boles unides per molles (vegeu Figura (3.8)), de manera que  $k_1 \gg k_2$  (és molt més fàcil doblar l'angle HOH que estirar l'enllaç O-H).

Podem, d'una manera simplista, pensar que la molècula d'aigua presenta tres vibracions (una per cada molla), dues amb la mateixa freqüència, que serà major que la de la tercera, associada amb  $k_2$ .

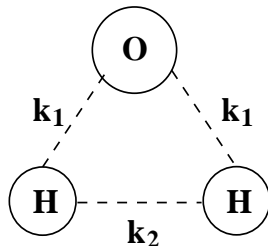


Figura 3.8: Molècula d'aigua en un model de molles.

Els modes normals amb les corresponents freqüències vénen esquematitzats en la Figura (3.9). En aquesta Figura veiem que  $\nu_1 \approx \nu_2$  estan associades a dos modes normals que bàsicament impliquen la contracció/estirament (*stretching*) de l'enllaç OH, mentre que  $\nu_3$  (molt menor que  $\nu_1 \approx \nu_2$ ) està associada al mode normal que fa variar, fonamentalment, l'angle HOH (*bending*). En altres paraules, *moltes transicions*, si bé estrictament es corresponen amb l'excitació d'un mode normal determinat, no és menys cert que *poden qualitativament associar-se a contracció/estirament d'enllaços específics, doblament d'angles, etc.*

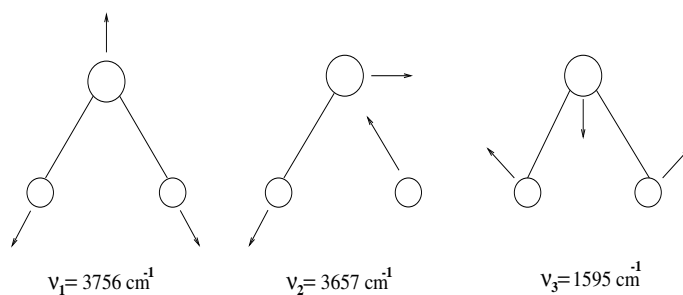


Figura 3.9: Modes normals de vibració de l'aigua amb les seues freqüències.

### 3.2.2 Rotació-vibració en molècules lineals

En estudiar espectroscòpia rotacional es va dir que les molècules amb moment dipolar  $\mu = 0$  no presenten espectroscòpia rotacional. La pregunta és ara si pot haver-hi espectroscòpia vibracional sense estructura fina rotacional. Per a respondre aquesta qüestió estudiarem alguns casos de molècules amb  $\mu = 0$ .

Considerem, en primer lloc, el cas de les molècules diatòmiques amb  $\mu = 0$  (homonuclears). En aquestes,  $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 = 0$ . Vol dir açò que no presenten cap de les dues espectroscòpies.

Anem ara al cas de molècules lineals poliatòmiques i, per a ajudar a fixar idees, considerarem el cas particular del  $\text{CO}_2$ , on podem trobar els dos tipus de modes normals típics de molècules lineals:

1. aquells on el dipol oscil·la paral·lel a l'eix molecular.

Veiem que, tot i que  $\mu = 0$ ,  $\left(\frac{d\mu}{dQ_{\parallel}}\right)_0 \neq 0$ , on  $Q_{\parallel}$  representa el mode normal anomenat *paral·lel*. La banda d'absorció (anomenada banda paral·lela ( $\parallel$ )) es correspon amb un tipus d'oscil·lació idèntica a la vibració d'una molècula diatòmica. Per això, les regles de selecció també són idèntiques:

$$\Delta v = 1, \quad (3.47)$$

$$\Delta J = \pm 1, \quad (3.48)$$

donant lloc a les branques  $P$  i  $R$  que ja trobarem en estudiar molècules diatòmiques.

2. aquells on el dipol oscil·la perpendicularment a l'eix molecular.

Una altra volta constatem que  $\mu = 0$  i que  $\left(\frac{d\mu}{dQ_{\perp}}\right)_0 \neq 0$ . La corresponent banda d'absorció (anomenada *perpendicular* ( $\perp$ )) presenta una regla de selecció diferent:

$$\Delta v = 1, \quad (3.49)$$

$$\Delta J = 0 \pm 1. \quad (3.50)$$

L'origen de la regla  $\Delta J = 0$  podem entendre'l en el sentit que aquest mode de vibració fa perdre a la molècula la simetria *gerade/ungerade* respecte a la inversió que prohibia la transició  $\Delta J = 0$  en molècules diatòmiques.



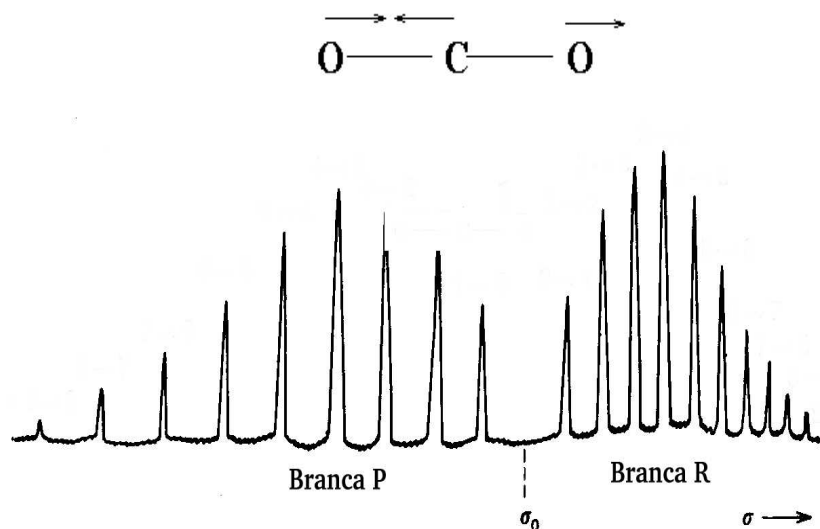


Figura 3.10: Mode de vibració paral·lel del  $\text{CO}_2$  i forma qualitativa de l'espectre d'absorció rotovibracional que origina.

La regla  $\Delta J = 0$  dóna lloc a una tercera branca en l'espectre anomenada *branca Q* i que cal afegir a les ja conegudes branques *R* ( $\Delta J = +1$ ) i *P* ( $\Delta J = -1$ ), tal i com es pot veure en la Figura (3.11).

### 3.2.3 Rotació-vibració en molècules tromposimètriques

En molècules tromposimètriques el moment dipolar està sobre l'eix principal molecular (vegeu Figura (3.12)). En la figura,  $K$  representa la projecció del moment angular sobre aquest eix.

Anomenem banda paral·lela ( $\parallel$ ) aquella que es correspon amb una vibració que produeix un  $\Delta\mu$  en la direcció de  $K$ . Anomenem banda perpendicular ( $\perp$ ) aquella on  $\Delta\mu$  és perpendicular a la direcció de  $K$ .

Les regles de selecció rotacionals per a aquell mode normal on  $\Delta\mu$  va en la mateixa direcció que  $K$  (banda paral·lela) hauran de ser idèntiques a les de rotació pura (equació (2.10)):

$$\begin{aligned} \text{Si } K = 0 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta J = \pm 1, \\ \text{Si } K \neq 0 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0 \pm 1, \end{aligned}$$

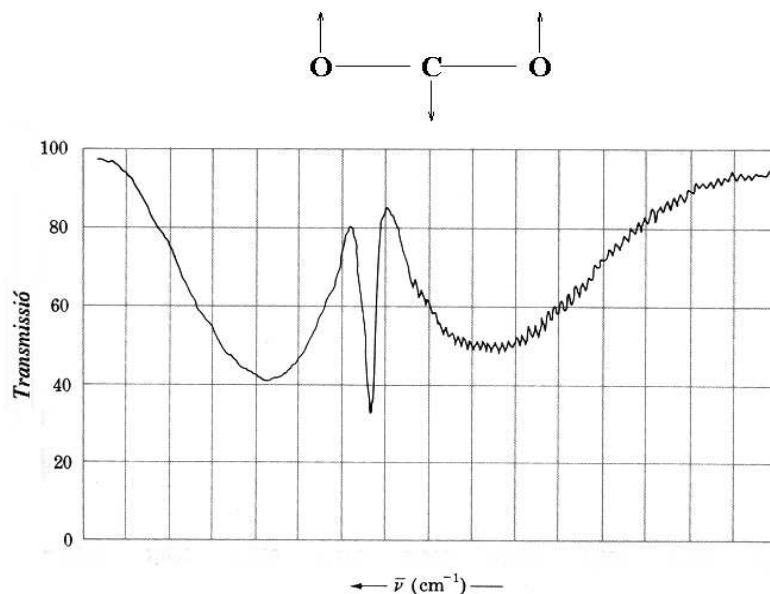


Figura 3.11: Mode de vibració perpendicular del  $\text{CO}_2$  i forma qualitativa de l'espectre d'absorció rotovibracional que origina.

on  $K = 0 \pm 1 \pm 2 \dots \pm J$  és el número quàntic associat al component del moment angular en la direcció de l'eix principal.

Per tant, la banda ( $\parallel$ ) d'una molècula trossimètrica s'assembla a la banda ( $\perp$ ) d'una molècula lineal amb tres branques,  $PQR$ .

En les bandes perpendiculars, en ser  $\Delta\mu$  perpendicular a  $K$ , la radiació electromagnètica sí que pot fer variar el component  $K$  del moment angular. En efecte, un camp  $\vec{E}$  que actua sobre un dipol  $\Delta\vec{\mu}$  produeix un parell de forces que origina un moment, el qual provoca la variació del moment angular:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} \propto \Delta\vec{\mu} \wedge \vec{E}. \quad (3.51)$$

És clar que el producte  $\Delta\vec{\mu} \wedge \vec{E}$  és perpendicular a  $\Delta\vec{\mu}$ . Vol dir açò que el component del moment angular en la direcció  $\Delta\vec{\mu}$  no es veu afectada pel camp. Els components que es veuen afectades i, en conseqüència, varien, són perpen-

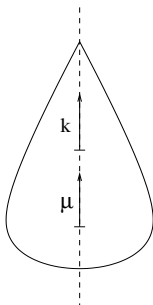


Figura 3.12: Projecció del moment dipolar en una molècula tromposimètrica.

diculars a  $\Delta\vec{\mu}$ . Com que el component  $K$  és perpendicular a  $\Delta\vec{\mu}$  aleshores varia. Concloem, doncs, que  $\Delta K \neq 0$ . Encara més, atenent el principi de conservació del moment angular (recordeu la secció (1.14)), atès que el fotó absorbit presenta moment angular 1, podem afirmar que  $\Delta K = \pm 1$ .

Adicionalment tenim la regla  $\Delta J = 0 \pm 1$  que, unida a  $\Delta K = \pm 1$ , produeix un solapament en bandes perpendiculars, de manera que l'espectre té l'aspecte d'una sola banda i l'anàlisi es fa molt complicada.

### 3.2.4 Rotació-vibració en molècules diatòmiques paramagnètiques ( $\Lambda \neq 0$ )

En el cas de molècules diatòmiques amb moment angular electrònic  $\Lambda \neq 0$ , la regla de selecció rotacional (vegeu secció (2.5)) és  $\Delta J = 0 \pm 1$ . Aquestes molècules únicament tenen un grau de llibertat vibracional que dóna lloc a una banda paral·lela ( $\parallel$ ). La regla de selecció rotacional  $\Delta J = 0$  fa, però, que com al cas de les molècules tromposimètriques, aquesta banda paral·lela incloga una branca  $Q$  entre les branques  $P$  i  $R$ .

### Exercicis

1. En el IR llunyà i a temperatura ambient, les absorcions vibracionals de la molècula  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  apareixen com s'indica en la taula inferior. Suposant aplicable el model de l'oscil·lador anharmònic, on  $\bar{E}_v = \bar{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \bar{\nu}_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$ , es demana:

- Calculeu  $\bar{\nu}_e$  i la constant d'anharmonicitat  $\bar{\nu}_e x_e$ , així com la constant de força  $k_e$ . Compareu amb els valors que s'obtidrien suposant vàlid el model de l'oscil·lador harmònic.
- Estimeu l'energia de dissociació espectroscòpica,  $D_e$  (profunditat total del pou de potencial) i l'energia de dissociació química,  $D_0$ . Calculeu l'energia del punt zero,  $E_0$ , per a tots dos models en Kcal/mol.

$v''-v'$	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	2885.98	5667.98	8346.78	10922.81	13396.19

Ajuda en secció (3.3.4).

2. Les següents dades corresponen a pics (en cm<sup>-1</sup>) de l'espectre IR d'absorció del H<sup>35</sup>Cl en fase gasosa:

FONAMENTAL

3059.32	2981.00	2863.02	2750.13
3045.06	2963.29	2841.58	2725.92
3030.09	2944.90	2819.56	2701.18
3014.41	2925.90	2796.97	2675.94
2998.04	2906.24	2773.82	2650.22

PRIMER SOBRETÒ

5739.29	5706.21	5647.03	5602.05
5723.29	5687.81	5624.81	5577.25

SEGON SOBRETÒ

8412.25	8383.29	8326.10	8278.99
8398.70	8366.02	8303.39	

A partir de les darreres dades, obteniu tota la informació estructural i espectroscòpica que siga possible (constants rotacionals, vibracionals, geometria, etc.).

3. Fent ús de la teoria de grups, assigneu els sis modes normals del formaldehid (vegeu Figura (3.13)) a les distintes espècies de simetria, i digueu quins d'ells seran actius en IR i en Raman. En cadascun dels casos, determineu la direcció del moment de transició per a les vibracions actives en IR i els components de la polaritzabilitat que seran actives en Raman.

Nota: Ajorna la resposta de la part Raman d'aquest problema fins a estudiar el corresponent capítol.

Solució en la secció (3.3.4).

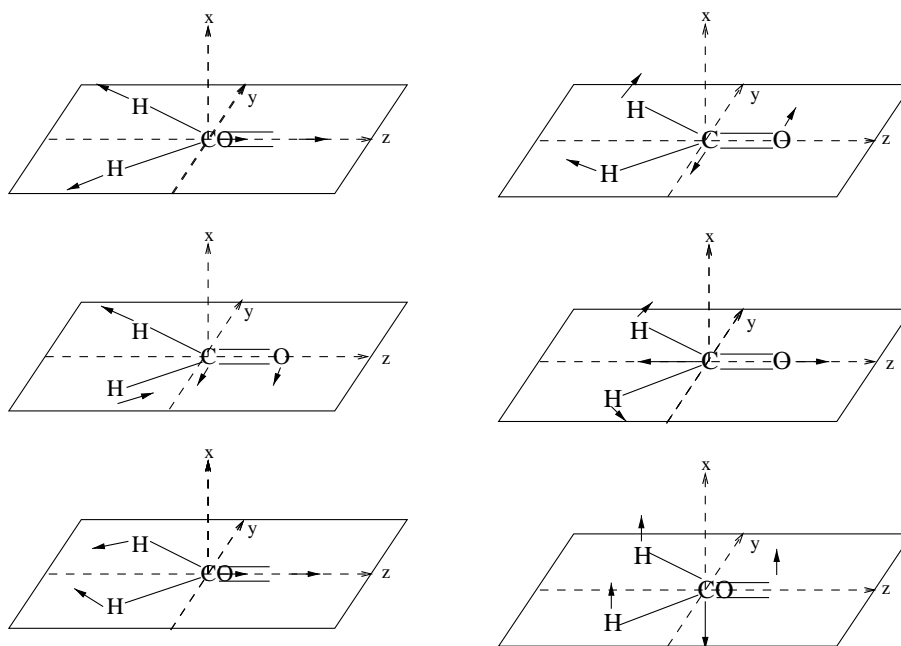


Figura 3.13: Modes normals de vibració del formaldehid.

4. L'estat fonamental de la molècula NO és  $^2\Pi$ . Fes la simplificació  $\alpha = 0$ ;  $B_0 = B_1 = 2 \text{ cm}^{-1}$  i calcula l'espectre IR d'aquesta molècula diatòmica a la temperatura  $T = 300 \text{ K}$ . Ajuda en la secció (3.3.4).

### 3.3 Apèndixs

#### 3.3.1 Separació de translació, rotació i vibració

Considerem un sistema de partícules (una molècula, per exemple) amb posicions  $r'_i$  i velocitats  $v'_i$  respecte del sistema d'eixos fixos del laboratori. El centre de masses, cdm, es defineix:  $Mr'_o = \sum m_i r'_i$ , i, en conseqüència,  $Mv'_o = \sum m_i v'_i$ .

Podem definir un altre sistema d'eixos centrat en el cdm. Respecte a aquest nou sistema les coordenades  $r_i$  de les partícules seran:  $r_i = r'_i - r'_o$ , i les velocitats  $v_i = v'_i - v'_o$ .

L'energia cinètica del sistema de partícules serà:

$$\begin{aligned} 2T &= \sum m_i (v'_i)^2 \\ &= \sum m_i v_i^2 + (\sum m_i) (v'_o)^2 + 2v'_o \sum m_i v_i \\ &= 2T_{int} + 2T_{cdm} + 2v'_o \sum m_i (v'_i - v'_o). \end{aligned}$$

Atès que  $\sum m_i (v'_i - v'_o) = \sum m_i v'_i - Mv'_o = 0$ , tenim que  $2T = 2T_{int} + 2T_{cdm}$  amb la qual cosa hem separat exactament variables i, en conseqüència, els moviments translacionals de la resta de moviments als quals anomenem interns de la molècula.

Podríem pensar que, de la mateixa manera que sobre uns eixos que es mouen amb la molècula és possible separar la translació de la resta de moviments, sobre uns eixos que giren amb la molècula podríem separar la rotació de la resta de moviments que queden als quals anomenem vibracions.

Açò darrer no és cert, excepte d'una manera aproximada. En efecte, en absència de forces externes una molècula conserva, en particular, el seu moment angular  $L = I\omega$ . Però si la molècula vibra, el seu moment d'inèrcia  $I = \sum m_i r_i^2$  no és constant. Açò implica que  $\omega$  tampoc ho serà. Aleshores, l'energia cinètica de rotació  $2T_{rot} = I\omega^2 = L\omega$  no podrà ser tampoc una constant. En altres paraules, hi haurà un intercanvi d'energia cinètica vibracional i rotacional que impedeix la separació exacta de variables i de moviments.

Imaginem, però, un sistema d'eixos que gira amb velocitat angular  $\omega$  respecte del sistema inercial situat en el cdm. Si ara anomenem  $v_i$  la velocitat del nucli  $i$  respecte dels eixos mòbils (el nucli  $i$  l'imaginarem situat en  $r_i$ ), la velocitat real que presenta l'esmentat nucli (la que veuen els eixos inercials situats en el cdm) serà  $v_i$  més la velocitat  $\omega \wedge r_i$  de rotació dels eixos mòbils:  $v_i + \omega \wedge r_i$ . L'energia cinètica serà:

$$\begin{aligned} 2T &= \sum m_i (v_i + \omega \wedge r_i)^2 \\ &= \sum m_i v_i^2 + \sum m_i (\omega \wedge r_i)^2 + 2 \sum m_i v_i (\omega \wedge r_i) \\ &= 2T_{vib} + 2T_{rot} + \Delta. \end{aligned}$$

El valor del terme d'interacció rotació-vibració,

$$\begin{aligned} \Delta &= 2 \sum m_i v_i (\omega \wedge r_i) \\ &= 2\omega \sum m_i (r_i \wedge v_i), \end{aligned}$$

és una funció de  $\omega$ . Caldrà definir la velocitat angular  $\omega$  de rotació dels eixos mòbils de manera que el terme  $\Delta$  siga el més petit possible. Triarem  $\omega$  de manera que:

$$\sum m_i (a_i \wedge v_i) = 0, \quad (3.52)$$

on  $a_i$  és la posició d'equilibri vibracional nuclear.

Aquesta condició dóna lloc a una  $\omega$  (variable) amb la propietat que si en un instant qualsevol traslladarem tots els vectors velocitat  $v_i$  a la seua posició d'equilibri vibracional nuclear, el moment angular molecular seria zero.

Però la justificació real d'aquesta tria rau en el fet que les vibracions moleculars presenten amplituds petites i són ràpides en comparació amb  $\omega$ . Sota aquestes hipòtesis, si definim  $\rho_i = r_i - a_i$ , tenim (perquè les vibracions són ràpides en comparació amb  $\omega$ ) que  $d\rho_i/dt \simeq v_i$ . Per una altra banda (perquè les vibracions presenten amplituds petites)  $|r_i| \simeq |a_i|$ . Aleshores  $d\rho_i/dt$  és quasi paral·lel al desplaçament  $\rho_i$  i, en conseqüència,  $\rho_i \wedge v_i \simeq 0$ . Amb tot açò tenim que:

$$\begin{aligned}
\Delta &= 2\omega \sum m_i (r_i \wedge v_i) \\
&= 2\omega \sum m_i (\rho_i + a_i) \wedge v_i \\
&= 2\omega \sum m_i (\rho_i \wedge v_i) + 2\omega \sum m_i (a_i \wedge v_i) \\
&= 2\omega \sum m_i (\rho_i \wedge v_i) \simeq 0.
\end{aligned}$$

De totes maneres cal no oblidar que es tracta d'una separació aproximada, i que algunes pertorbacions que apareixen en els espectres moleculars són degudes a aquesta interacció que, per motiu del seu origen, és anomenada de Coriolis.

### 3.3.2 Interacció Rotació-Vibració

El pas de l'equació (3.5) a l'equació (3.7) implica l'aproximació  $r \approx r_e$  en l'equació (3.6), de manera que  $\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1)$  representa l'energia de rotació de la molècula diatòmica amb distància internuclear  $r_e$  considerada com un rotor rígid.

Si en lloc de fer aquesta aproximació escrivim  $r = r_e + q$ , on  $q$  representa la separació des de la posició d'equilibri en un instant de la vibració que acompanya la rotació, aproximem<sup>8</sup>

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1/r_e^2}{(1 + q/r_e)^2} \approx \frac{1}{r_e^2} \left(1 - 2\frac{q}{r_e} + 3\frac{q^2}{r_e^2}\right), \quad (3.53)$$

i, en lloc de (3.6), considerem la igualtat:

$$\left(E - \frac{J(J+1)}{2\mu r_e^2} \hbar^2\right) = (E - E_J) = (E_J + E_v - E_J) = E_v, \quad (3.54)$$

aplegaríem a una equació similar a (3.7):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \left[V(r) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \left(2\frac{q}{r_e} - 3\frac{q^2}{r_e^2}\right)\right] R = E_v R. \quad (3.55)$$

<sup>8</sup>L'equació (3.53) la podem derivar expandint en sèrie de Taylor o bé des de l'expansió de  $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_e} \frac{1}{1+q/r_e}$  fins termes en  $q^2$ ,  $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_e} \left(1 - \frac{q}{r_e} + \frac{q^2}{r_e^2} + \dots\right)$ . Aleshores tenim que,

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2} \left(1 - \frac{q}{r_e} + \frac{q^2}{r_e^2}\right)^2 = \frac{1}{r_e^2} \left(1 - 2\frac{q}{r_e} + 3\frac{q^2}{r_e^2}\right)$$

on hem rebutjat el terme  $q^4/r_e^4$  per superar la segona potència en  $q$ .



Atès que el terme  $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \left(2\frac{q}{r_e} - 3\frac{q^2}{r_e^2}\right)$  s'origina de la interacció rotació-vibració, podem considerar-lo un terme menor i avaluar-lo pertorbacionalment. Així doncs, eliminem aquest terme en l'equació (3.55) donant lloc a l'equació (3.7), que resollem com en la secció (3.1), obtenint els estats vibracionals  $\psi_v(\xi) = N H_v(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ , on  $\xi = \left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q$ . Tot seguit afegim, fins primer ordre de pertorbació, el terme eliminat:

$$E^{(1)} = \langle v | H' | v \rangle, \quad (3.56)$$

on

$$\begin{aligned} H' &= -\frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} q + \frac{3J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4} q^2 \\ &= -\frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu r_e^3} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{1/2} \xi + \frac{3J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^4} \frac{\hbar}{\mu\omega} \xi^2 \\ &= -a\xi + b\xi^2. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Aleshores, per a calcular  $E^{(1)}$ , hem de considerar les integrals  $\langle v | \xi | v \rangle$  i  $\langle v | \xi^2 | v \rangle$ .

La coordenada  $\xi$  pot ser escrita, en termes de creadors/aniquiladors, en la forma  $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$  i, aleshores,  $\xi^2 = \frac{1}{2}(b^{+2} + b^2 + b^+b + bb^+)$ . És fàcil, doncs, concloure que<sup>9</sup>:

$$\langle v | \xi | v \rangle = 0, \quad (3.58)$$

$$\langle v | \xi^2 | v \rangle = v + \frac{1}{2}. \quad (3.59)$$

Amb la qual cosa,

$$E^{(1)} = \frac{3\hbar^3}{2\mu^2\omega r_e^4} J(J+1) \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (3.60)$$

<sup>9</sup>Recordant que  $b|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle$ , que  $b^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle$  i que  $\langle v|v'\rangle = \delta_{vv'}$ , és immediat concloure que:

$$\langle v | \frac{1}{2}(b^+ + b) | v \rangle = 0,$$

i que:

$$\langle v | \frac{1}{2}(b^{+2} + b^2 + b^+b + bb^+) | v \rangle = \left(v + \frac{1}{2}\right).$$

En unitats de nombre d'ones  $\overline{E}^{(1)} = \frac{E^{(1)}}{hc}$ . Recordant que  $B_e = \frac{\hbar}{4\pi I_e c}$  tenim finalment:

$$\overline{E}^{(1)} = \frac{12\pi c B_e^2}{\omega} J(J+1)\left(v + \frac{1}{2}\right) = -\alpha J(J+1)\left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (3.61)$$

Amb tot açò l'energia rotovibracional resulta:

$$\overline{E}_{Jv} = B_e J(J+1) - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e, \quad (3.62)$$

que pot agrupar-se en la forma:

$$\overline{E}_{Jv} = \left[ B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right) \right] J(J+1) + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e. \quad (3.63)$$

Hom podria pensar que és un contrasentit definir  $\alpha$  negativa ( $\alpha = -12\pi c B_e^2/\omega$ ). El motiu d'aquesta definició deriva del fet que la inclusió de perturbacions en segon ordre dóna lloc, entre d'altres, a un terme  $a_1 \alpha$ , on  $a_1$  presenta valors en el rang  $(-4, -2)$  per a moltes molècules (vegeu e.g. Kroto[12] p. 119). Aleshores, la definició completa del paràmetre  $\alpha$  és, en realitat:

$$\alpha = -\frac{12\pi c B_e^2}{\omega} (1 + a_1). \quad (3.64)$$

### 3.3.3 El potencial de Morse

Per al cas de molècules diatòmiques Morse proposà l'equació,

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2 \quad (3.65)$$

per al potencial (vegeu Figura (3.4)). El paràmetre  $D_e$  representa l'energia de dissociació tèrmica (en efecte, acudint a l'equació (3.65), comprovem que  $V(r_e) = 0$ ,  $V(\infty) = D_e$ , i aleshores,  $D_e = V(\infty) - V(r_e)$ ). El paràmetre  $\beta$  determina l'amplada a profunditat mitjana<sup>10</sup>. Si substituïm  $V(r)$  en l'hamiltonià complet d'una molècula diatòmica, equació (3.5), obtenim:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2 R = \left( E - \frac{J(J+1)}{2\mu r^2} \hbar^2 \right) R. \quad (3.66)$$

<sup>10</sup>Demostreu que  $\Delta r_{1/2} = -\frac{1}{\beta} [\ln(1 + 1/\sqrt{2}) + \ln(1 - 1/\sqrt{2})]$ .

Es poden obtenir solucions analítiques de l'equació (3.66) per al cas  $J = 0$  si fem la simplificació addicional  $R(r < -r_e) = 0$  (vegeu p. 38 de [11]). Els valors de l'energia que en resulten són:

$$E_v = \hbar\beta\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}(v + 1/2) - \frac{(\hbar\beta)^2}{2\mu}(v + 1/2)^2 \quad (3.67)$$

que, comparant amb (3.15), permeten identificar:

$$\omega = \beta\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} \quad ; \quad \omega x_e = \frac{\hbar\beta^2}{2\mu}. \quad (3.68)$$

El potencial de Morse presenta un nombre finit de nivells. El nivell més alt el podem determinar per la condició de màxim  $\partial E_v/\partial v = 0$ , que ens proporciona el número quàntic  $v_M$  màxim:

$$v_M = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} \quad (\text{redondeig a l'enter superior}). \quad (3.69)$$

### 3.3.4 Ajudes a exercicis

#### Problema 4 pàgina 113

La intensitat de les transicions és proporcional a la població del nivell de partida. Segons la distribució de Maxwell:

$$\frac{N_{vJ}}{N_{00}} = (2J + 1) e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.70)$$

on  $J$  és el número quàntic rotacional de l'estat de partida,  $v$  el número quàntic vibracional de l'estat de partida,  $k$  la constant de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta i  $\Delta E$  la diferència d'energia entre el nivell  $|00\rangle$  i el de partida,  $|vJ\rangle$ ,

$$\Delta E = v\hbar\omega + hcB J(J + 1). \quad (3.71)$$

Atès que la població en qualsevol nivell vibracional diferent del fonamental és rebutjable (vegeu l'equació (3.18)), podem simplificar el càlcul d'intensitats tenint en compte únicament les transicions que parteixen de  $v = 0$ , de manera que les intensitats són proporcionals a:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-hcB J(J+1)/kT}. \quad (3.72)$$

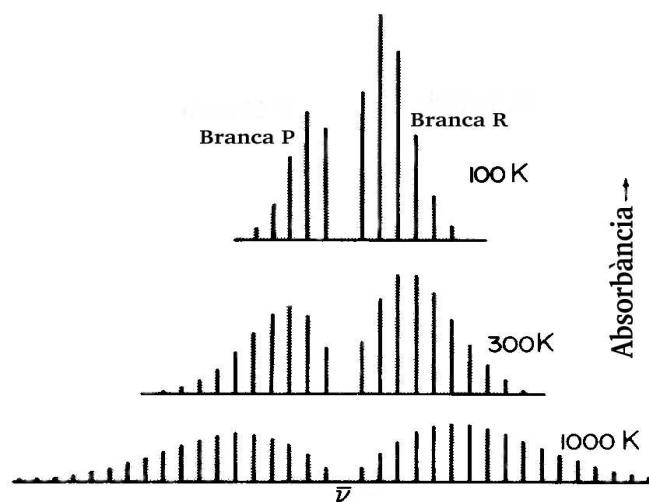


Figura 3.14: Distribució d'intensitats de l'espectre d'absorció de rotació-vibració a 100, 300 i 1000 K per a  $B = 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Amb aquest raonament estem implícitament assumint que la probabilitat de transició per a totes les línies rotacionals de la banda vibracional és la mateixa. Cal remarcar que hi ha una petita dependència d'aquesta probabilitat amb  $J$  i  $\Delta J$  que, per al cas de molècules lineals (que presenten bandes amb branques P i R) pot ser simulada si substituïm, en el càlcul de població del nivell de partida, la degeneració  $(2J + 1)$  per  $(J + J' + 1)$ , on  $J$  correspon al nivell rotacional de partida i  $J'$  al d'arribada[8].

### Problema 1 pàgina 117

Una molècula diatòmica monodimensional formada per dos àtoms de massa unitat ( $m = 1$ ) units per un potencial harmònic amb constant de força unitat ( $k = 1$ ) i distància d'equilibri zero ( $r_e = 0$ ) presenta una energia potencial  $2V = r^2$ . Si anomenem  $x$  i  $y$  les coordenades dels àtoms, aquesta energia potencial podrà ser reescrita en la forma  $2V = (y - x)^2 = x^2 + y^2 - 2xy$ .

Procedim a calcular els modes normals. En primer lloc, determinem la matriu de segones derivades del potencial:  $V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 1$ ,  $V_{yx} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} = -1$ ,

etc. La matriu de segones derivades resulta:

$$V = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.73)$$

Atès que  $V$  és una matriu simètrica hi ha un canvi ortogonal  $\mathcal{O}$  de coordenades, des de  $(x, y)$  a unes noves coordenades  $(t, v)$ ,

$$\begin{bmatrix} t \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} o_{xx} & o_{xy} \\ o_{yx} & o_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}. \quad (3.74)$$

en termes de les quals  $V$  resulta diagonal. És a dir, existeix  $\mathcal{O}$ , amb  $\mathcal{O}^t = \mathcal{O}^{-1}$ , tal que  $\mathcal{O}V\mathcal{O}^t = \Lambda$ .

Procedim a trobar la transformació ortogonal  $\mathcal{O}$  de coordenades que la diagonalitza  $V$ , per a la qual cosa resollem l'equació d'autovalors de  $V$ :

$$\det \begin{bmatrix} 1 - \lambda & -1 \\ -1 & 1 - \lambda \end{bmatrix} = 0. \quad (3.75)$$

Aquesta equació presenta dues solucions:  $\lambda = 0$  i  $\lambda = 2$ . Els autovectors normalitzats associats a aquests autovalors  $\lambda = 0$  i  $\lambda = 2$  són, respectivament,

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \text{ i } \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}. \quad (3.76)$$

En altres paraules, les noves coordenades  $(t, v)$  estan relacionades amb les originals  $(x, y)$  d'acord amb:

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y, \\ v &= -\frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y. \end{aligned} \quad (3.77)$$

En forma matricial podem escriure:

$$\begin{bmatrix} t \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}. \quad (3.78)$$

Una vegada determinat  $\mathcal{O}$  comprovem que retrobem els autovalors de  $V$  en la diagonal de  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \mathcal{O}V\mathcal{O}^t = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}. \quad (3.79)$$

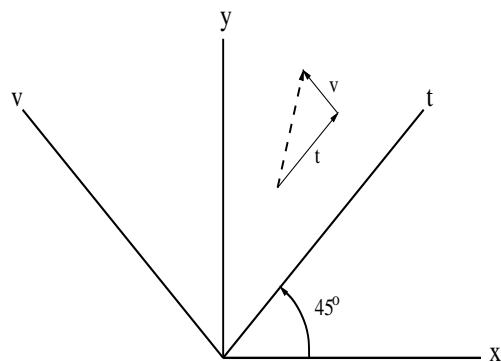


Figura 3.15: Coordenades cartesianes i coordenades normals en una molècula diatòmica monodimensional.

Si ens fixem, la matriu  $\mathcal{O}$  representa una rotació dels eixos coordenats de  $45^\circ$  (vegeu Figura (3.15)), de manera que la nova coordenada  $t$  representa desplaçaments que no fan variar l'energia potencial  $V$ , mentre que  $v$  va en la direcció de màxima variació (vegeu Figura (3.16)).

L'energia de la molècula diatòmica monodimensional en termes de les noves coordenades (modes normals de translació  $t$  i de vibració  $v$ ) és suma d'energies de cada coordenada:  $E = E_t + E_v$ , on  $2E_\alpha = (\dot{\alpha})^2 + \lambda_i \alpha^2$ . Particularitzant tenim:

$$2E_t = (\dot{t})^2 + 0 t^2, \quad (3.80)$$

$$2E_v = (\dot{v})^2 + 2 v^2. \quad (3.81)$$

En absència de forces externes  $E_t$  és constant i, aleshores,  $\dot{t}$  és constant. En altres paraules, anomenant  $\tau$  el temps:  $dt/d\tau = \sqrt{2E_t} \rightarrow t = \sqrt{2E_t} \tau$ . La segona equació és la típica de l'oscil·lador harmònic <sup>11</sup>, de manera que  $v = \sqrt{E_v} \cos \sqrt{2} \tau$ .

La transformació en les coordenades originals evidencia una descripció més

<sup>11</sup>Un oscil·lador harmònic monodimensional amb massa unitat i constant de força  $k = \omega^2$  té com a equació:  $x = x_0 \cos \omega \tau$ . La velocitat  $v$  no és més que la derivada temporal de  $x$ :  $v = \dot{x} = -x_0 \omega \sin \omega \tau$ . Finalment l'energia,  $2E = (\dot{x})^2 + k x^2 = x_0^2 \omega^2 (\sin^2 \omega \tau + \cos^2 \omega \tau) = x_0^2 \omega^2 = k x_0^2$ . Vol dir açò que podem escriure  $x = \sqrt{\frac{2E}{k}} \cos \omega \tau$ .

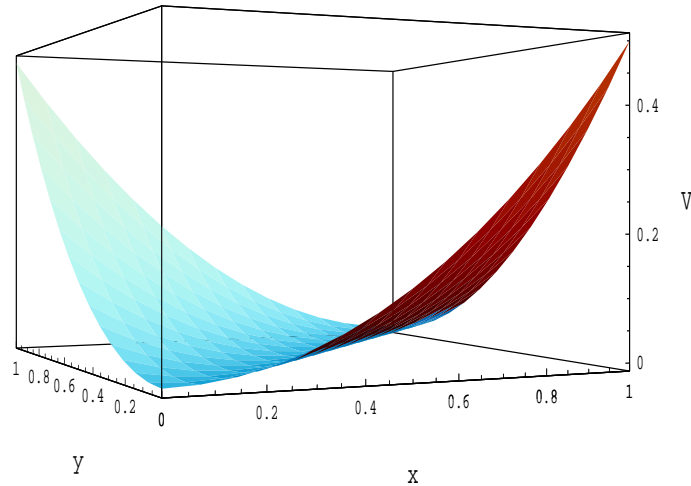


Figura 3.16: Representació de la superfície d'energia potencial  $V = \frac{1}{2}(y-x)^2$ .

complexa del moviment en termes de  $x$  i  $y$ :

$$y = \frac{1}{\sqrt{2}}(t + v) = \sqrt{2E_t} \tau + \sqrt{E_v} \cos \sqrt{2} \tau, \quad (3.82)$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(t - v) = \sqrt{2E_t} \tau - \sqrt{E_v} \cos \sqrt{2} \tau. \quad (3.83)$$

Els modes normals associats a constants de força zero i que no fan variar el centre de masses s'anomenen rotacions, els que estan associats a constants de força zero que fan variar el centre de masses s'anomenen translacions. La resta estan associats a constants de força distintes de zero i s'anomenen modes normals de vibració. Podem adonar-nos que els modes normals de vibració van en fase: tots els nuclis passen a la vegada per la corresponent posició d'equilibri.

En resum, obtenir els modes normals consisteix a fer una rotació del sistema d'eixos coordenats fins a trobar una orientació (eixos propis) en la qual la matriu de les derivades segones de l'energia potencial queda diagonal i les equacions del moviment presenten la forma més simple possible. Les noves coordenades (que són simplement una combinació lineal de les coordenades cartesianes inicials) permeten descriure el complex moviment nuclear com la superposició de moviments simples. Bàsicament, trobar els modes normals representa trobar les coordenades de simetria del sistema, en termes de les quals les equacions i la descripció del moviment presenten la forma més simple possible.

**Problema 3.2.1 pàgina 120**

Per a resoldre l'exercici assumim primer la geometria plana ( $D_{3h}$ ) i calculem l'espectre teòric. A continuació assumim la geometria piramidal ( $C_{3v}$ ) i calculem l'espectre teòric. Finalment, comparem amb les dades experimentals.

Nota: l'espectroscòpia Raman és abordada en el capítol següent. Les transicions Raman són possibles si la integral  $\langle \Psi_0 | \alpha | \Psi_f \rangle$ , on  $\alpha$  és la polaritzabilitat, és diferent de zero. Cal utilitzar aquest resultat per a resoldre el problema. Bàsicament, el paper que fa el moment dipolar en espectroscòpia d'absorció per a la determinació de les regles de selecció, és el que fa la polaritzabilitat en espectroscòpia Raman. La justificació ve donada en el capítol següent.

- Geometria piramidal. Els modes normals resulten ser (comproveu-ho)  $\Gamma_v = 2A_1 \oplus 2E$ . En aquest grup el moment dipolar pertany a  $(A_1 \oplus E)$ . Aleshores, tots els modes són *actius* en IR. La polaritzabilitat pertany a  $(A_1 \oplus E)$ . Aleshores tots els modes són *actius* en Raman. Definitivament, la geometria no pot ser piramidal.
- Els modes normals resulten ser (comproveu-ho)  $A'_1 \oplus A'_2 \oplus 2E'$ . En aquest grup el moment dipolar pertany a  $(A''_2 \oplus E')$  i la polaritzabilitat a  $(A'_1 \oplus E' \oplus E'')$ . Els modes actius en IR són  $A''_2$  i  $E'$  mentre que els modes *actius* en Raman són  $A'_1$  i  $E'$ . És possible la geometria plana. Es poden aventurar les següents assignacions:  $A'_1$  ( $888 \text{ cm}^{-1}$ , *stretching*),  $A'_2$  ( $719 \text{ cm}^{-1}$ , *stretching+bending*),  $E'$  ( $482 \text{ cm}^{-1}$ , *bending*).

**Problema 1 pàgina 125**

Per calcular  $\overline{\nu_e}$  i  $\overline{\nu_e x_e}$  escrivim en primer lloc l'equació d'energies de l'oscil·lador anharmònic, equació (3.15):

$$\overline{E_v} = \overline{\nu_e} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \overline{\nu_e x_e} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.84)$$

Per al punt zero:

$$\overline{E_0} = \frac{1}{2} \overline{\nu_e} - \frac{1}{4} \overline{\nu_e x_e}. \quad (3.85)$$

on  $\Delta \overline{E} = \frac{\Delta E}{hc} = \overline{\nu}$ .



Per tant, la diferència d'energies entre el nivell fonamental i qualsevol altre és:

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_v - \bar{E}_0 \Rightarrow \frac{\Delta \bar{E}}{v} = (\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_e x_e) - \bar{\nu}_e x_e v. \quad (3.86)$$

Si ara representem  $\frac{\Delta \bar{E}}{v}$  davant  $v$ , obtenim una recta amb pendent  $\bar{\nu}_e x_e$  i ordenada en l'origen  $\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_e x_e$ . Podem deduir  $\bar{\nu}_e$  a partir del pendent i l'ordenada en l'origen.

Coneguda  $\bar{\nu}_e$  podem calcular la constant de força  $k_e$ :

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}, \quad (3.87)$$

on  $\mu$  és la massa reduïda del  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ , que calculem tenint en compte que  $^1\text{H} = 1.0078 \text{ u.m.a.}$  i  $^{35}\text{Cl} = 34.96885 \text{ u.m.a.}$

El procediment per a obtenir els resultats amb el model de l'oscil·lador harmònic és semblant, però amb les equacions corresponents a aquest model. Representem  $\Delta \bar{E}$  davant  $v$  i obtenim  $\bar{\nu}_e$  com el factor de proporcionalitat.

Comparant els resultats obtinguts amb un model i l'altre, concloem que hi ha discrepàncies, observant-se que el model de l'oscil·lador anharmonic ens dona una major constant de força. S'observa també que l'espectre teòric obtingut a partir del model d'oscil·lador anharmonic s'ajusta molt millor a l'espectre experimental que no l'espectre teòric de l'oscil·lador harmònic.

Per a l'últim apartat (càlcul d'energies de dissociació), anomenem  $v_m$  l'últim nivell vibracional abans de la dissociació de la molècula (vegeu Figura (3.4)). A causa de la correcció de l'anharmonicitat, la separació energètica entre nivells vibracionals consecutius és menor a mesura que creix el número quàntic  $v$ . En arribar a  $v_m$  tenim que la separació d'aquest amb els següents nivells vibracionals és nul·la (els nivells formen un continu d'energies). Aleshores, s'ha de complir:

$$\bar{\nu}(v_{m+1}) - \bar{\nu}(v_m) = 0. \quad (3.88)$$

Portant l'equació (3.15) a l'equació (3.88) obtenim  $v_m$  en funció de  $\bar{\nu}_e$  i  $x_e$ , paràmetres que ja calculàrem en el primer apartat.

A continuació ja podem calcular  $D_e$ :

$$D_e = \bar{\nu}(v_m). \quad (3.89)$$

Finalment, obtenim  $D_0$  llevant a  $D_e$  l'energia del punt zero:

$$D_0 = D_e - E_0. \quad (3.90)$$

### Problema 3 pàgina 127

El formaldehid correspon al grup de simetria  $C_{2v}$  (vegeu Figura (3.17)), amb un eix  $C_2$  i amb dos plans  $\sigma_v$ .

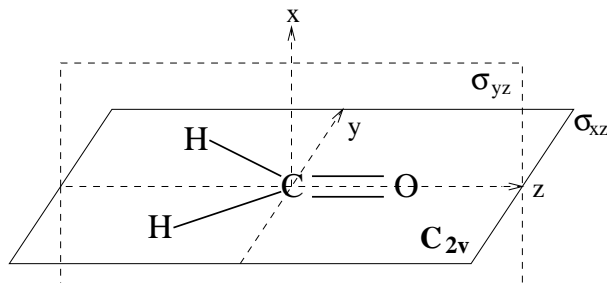


Figura 3.17: Representació del grup puntual per a la molècula de formaldehid.

La taula de caràcters del grup puntual és:

$C_{2v}$	$E$	$c_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

El nombre de modes normals de vibració és  $n = 3N - 6 = 6$ .

Com que totes les representacions irreductibles del grup  $C_{2v}$  són monodimensionals, a cadascuna de les espècies de simetria li correspondrà una de les representacions. Cal recordar que els caràcters indiquen com es transforma la base de la representació sota les operacions de simetria del grup. Aplicant les operacions de simetria als modes normals de vibració, i per comparació amb els caràcters de cada operació, podem assignar les espècies de simetria a què pertanyen els diferents modes normals (vegeu Figura (3.18)).

Un mode normal de vibració serà actiu en IR si  $\vec{M}_{v',v''} = \langle \Psi_{v'} | \hat{\mu} | \Psi_{v''} \rangle \neq 0$ . Aquesta integral és zero si l'integrand no és totalment simètric. En altres paraules, cal que aquest integrand presenti simetria  $A_1$  perquè siga possible la transició.

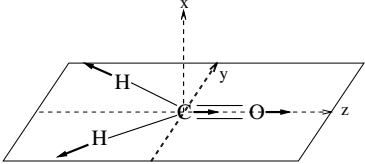
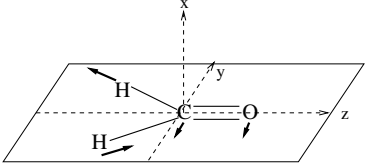
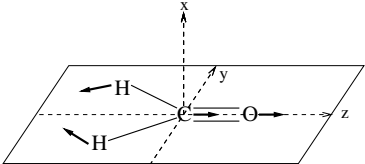
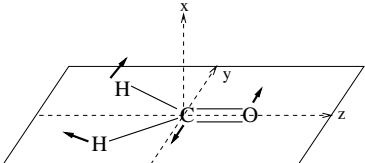
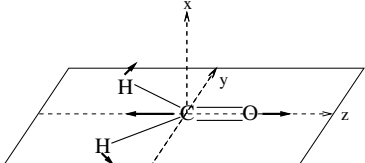
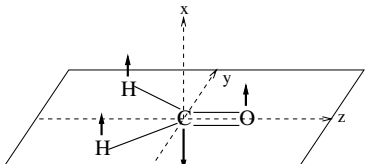
		E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
(I)		1	1	1	1	$A_1$
(II)		1	-1	-1	1	$B_2$
(III)		1	1	1	1	$A_1$
(IV)		1	-1	-1	1	$B_2$
(V)		1	1	1	1	$A_1$
(VI)		1	-1	1	-1	$B_1$

Figura 3.18: Assignació dels modes normals de vibració.

En la taula de caràcters podem veure que les coordenades  $x$ ,  $y$ ,  $z$  del vector moment dipolar  $\vec{\mu}$  són base de la representació  $\Gamma_{\vec{\mu}} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$ .

Com que l'enunciat del problema no especifica la temperatura, assumim temperatura ambient. En altres paraules, considerem la transició des de l'estat fonamental al primer estat excitat de cada mode normal.

El polinomi de l'Hermita corresponent a l'estat fonamental és  $H_0(\xi) = 1$ , i el corresponent al primer estat excitat  $H_1(\xi) = \xi$ . Aleshores concloem que l'estat fonamental és totalment simètric, mentre que el primer estat excitat presenta la mateixa simetria que en el mode normal  $\xi$ .

La integral  $\vec{M} = \langle \Psi_0 | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_1 \rangle$  serà no nul·la si el producte directe  $\Gamma_{\vec{\mu}} \oplus \Gamma_1$  conté la representació irreductible totalment simètrica  $A_1$ . Aleshores, l'espècie de simetria a què pertanya algun dels components de  $\vec{\mu}$  ha de ser la mateixa que la del mode normal considerat.

Un mode normal serà actiu en Raman si la integral  $\langle \Psi_{v'} | \alpha | \Psi_{v''} \rangle \neq 0$  (vegeu secció (4.3)). El tensor de polaritzabilitat  $\alpha$  presenta sis coordenades independents,  $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$ , que es transformen sota les operacions del grup com els productes  $x^2, xy, xz, yz, y^2, z^2$ .

Per tal que  $\vec{M}_{0,1} \neq 0$ , cal que l'espècie de simetria a què pertany algun dels components  $x^2, xy, xz, yz, y^2, z^2$  ha de ser la mateixa que la del mode normal de vibració considerat.

Amb totes aquestes consideracions obtenim la següent taula de resultats:

M.N.V.	Espècie simetria	IR	Raman	Component del $\vec{\mu}$	Component actiu de $\alpha$
I, III, V	$A_1$	+	+	$\mu_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
II, IV	$B_2$	+	+	$\mu_y$	$\alpha_{yz}$
VI	$B_1$	+	+	$\mu_x$	$\alpha_{xz}$

Amb + signifiquem que el mode normal de vibració és actiu.

#### Problema 4 pàgina 127

Has tingut en compte que l'espectre d'aquesta molècula diatòmica paramagnètica presentarà branques P, Q i R?

# Bibliografia

- [1] P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2a edició, Oxford University Press, 1986.
- [2] G.M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [3] R. Chang<sup>12</sup>, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- [4] R.N. Dixon, *Espectroscopia y estructura*, Alhambra, Madrid, 1967.
- [5] J.D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- [6] D.C. Harris i M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1989.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1939.
- [8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945.
- [9] J.M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworth, London, 1982.
- [10] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley and sons, London, 1987.
- [11] I. Infeld, T.E. Hull, "The factorization method", *Rev. Mod. Phys.*, 23(1951)21.

---

<sup>12</sup>Aquest llibre presenta a la fi de cada lliçó, i amb el títol *Reading assignments*, una o diverses referències d'articles didàctics apareguts al *Journal of Chemical Education* que parlen sobre el tema d'espectroscòpia tractat en la lliçó. Considerem molt instructiu suggerir de manera sistemàtica aquestes lectures o similars als alumnes.

- [12] H.W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover, New York, 1992.
- [13] I.N. Levine, *Espectroscopia Molecular*, A.C., Madrid, 1980.
- [14] J. Planelles, *Teoria de Grups de Simetria*, Publicacions Universtitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [15] J. Planelles, *Química Quàntica*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [16] P.S. Sindhu, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New Delhi, 1991.
- [17] E.B. Wilson et al. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw Hill, New York, 1955.

## Capítol 4

# Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman s'observa en ser dispersada la REM incident en una mostra. La llum dispersada presenta sempre una intensitat molt baixa si la comparem amb la llum incident. Molt més feble encara és la intensitat de la llum dispersada amb freqüència diferent a la de la llum incident. És per aquest motiu que malgrat que l'efecte Raman es coneix des de fa més de 50 anys (fou predit per Smekal en 1923, i mostrat experimentalment en 1928 per Raman i Krishnan) la seua utilització com a mètode espectroscòpic ha sigut molt limitada fins a l'adveniment del LÀSER com a font de radiació monocromàtica intensa.

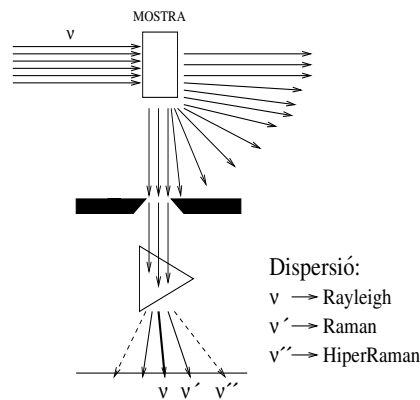


Figura 4.1: Dispersió de la llum incident per part d'una mostra. Dispersió Rayleigh  $\nu$ , dispersió Raman  $\nu'$ , dispersió hiperRaman  $\nu''$ .

La dispersió de llum incident sense canvi en la seua freqüència (*dispersió Rayleigh*) és coneguda des de molt abans que l'efecte Raman. El fenomen és estudiat en tots els texts clàssics de física, on, entre altres característiques, se sol emfatitzar la dependència (inversa) de la dispersió amb la longitud d'ona de la llum incident. En particular, la regió de llum blava dispersa més que la regió de llum roja, motiu que fa que el cel, en un dia no núvol, presente coloració blavosa.

Una primera aproximació qualitativa a la descripció del fenomen de dispersió la podem fer considerant la REM com un feix de fotons que col·lionen amb les molècules de la mostra. Considerem el model d'una molècula massiva  $M$  i un fotó lleuger  $m$  que col·lionen (la massa del fotó en moviment és tan sols  $m = h\nu/c$ ). Si anomenem  $\nu_0$  la freqüència incident, les col·lisions elàstiques dispersaran aquesta mateixa freqüència  $\nu_0$  (dispersió Rayleigh), atès que  $M \gg m$  i que la col·lisió, en ser elàstica, conserva el moment lineal i l'energia cinètica (vegeu secció (4.7.1)).

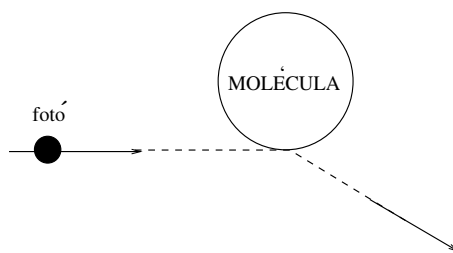


Figura 4.2: Col·lisió elàstica d'un fotó amb una molècula.

En les col·lisions inelàstiques no hi ha conservació d'energia cinètica. Vol dir açò que hi ha un mecanisme d'intercanvi d'energia entre el fotó i la molècula, de manera que la freqüència  $\nu$  del fotó dispersat pot ser menor que la del fotó incident  $\nu < \nu_0$  (Stokes) o major  $\nu > \nu_0$  (anti-Stokes). La molècula tindrà, doncs, una variació energètica (transició entre estats)  $\Delta E = h(\nu - \nu_0)$ . La dispersió de la llum causada per col·lisions inelàstiques és anomenada *dispersió Raman*.

Tot i que la teoria clàssica de la dispersió no és completament satisfactòria (no pot interpretar, per exemple, que les intensitats de les branques Stokes i anti-Stokes siguin diferents) i que més endavant tornarem a aprofundir en el model quàntic, farem, tot seguit, una incursió en el model clàssic per la seua simplicitat en descriure alguns trets essencials del fenomen de la dispersió.



## 4.1 Teoria clàssica de la dispersió

### 4.1.1 Polaritzabilitat

Si considerem els àtoms i les molècules com una col·lecció de partícules carregades, la posició de les quals pot, evidentment, ser alterada per l'aplicació de camps elèctrics externs, veiem de seguida la possibilitat de generar en la matèria moments dipolars induïts pel camp extern. Una vegada apareix el moment dipolar, aquest interacciona amb el camp extern que l'ha generat:  $W = -\vec{\mu}_i \vec{E}$ .

La facilitat que té un àtom o molècula de variar la seua distribució de càrregues per l'acció d'un camp elèctric extern ve mesurada per l'anomenada *polaritzabilitat elèctrica*. Per al cas d'àtoms, que presenten simetria esfèrica, la polaritzabilitat serà la mateixa en qualsevol direcció (isotropia) i podrà ser expressada per una magnitud escalar  $\alpha$  que representa la proporcionalitat entre el camp aplicat  $E$  i el moment dipolar induït  $\mu_i$ :  $\mu_i = \alpha E$ . En el cas de molècules, que presenten menor simetria que els àtoms, la polaritzabilitat no serà la mateixa en totes les direccions. Pensem en la molècula lineal O-C-O. L'aplicació d'un camp perpendicular a l'eix molecular a penes podrà desplaçar càrrega, mentre que l'aplicació d'un camp en la direcció de l'eix podrà produir un moment dipolar induït apreciable. Més encara, l'aplicació d'un camp que forme un angle  $\pi/4$  amb l'eix molecular podem considerarlo com la suma de dos camps de la mateixa intensitat,  $E_{\parallel}$  paral·lel i  $E_{\perp}$  perpendicular a l'eix. Ara bé, atès que hem dit que la molècula presenta anisotropia en la seua polaritzabilitat, els dipols induïts  $\mu_i^{\parallel}$  i  $\mu_i^{\perp}$  presentaran mòduls diferents  $|\mu_i^{\parallel}| \gg |\mu_i^{\perp}|$ , amb la qual cosa, el moment dipolar total,  $\vec{\mu}_i = \mu_i^{\parallel} \vec{i} + \mu_i^{\perp} \vec{j}$ , no estarà alineat amb el camp elèctric extern que l'ha generat. Aleshores, la polaritzabilitat no podrà ser una magnitud escalar. Perquè la fórmula

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (4.1)$$

represente el fenomen observat haurem de considerar que  $\alpha$  és un tensor. Aquesta fórmula expressada en la base de vectors unitaris de l'espai euclidià tridimensional,  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ , presenta la forma d'un producte d'una matriu per un vector,

$$\begin{pmatrix} \mu_{ix} \\ \mu_{iy} \\ \mu_{iz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Per a proporcionar significat físic a la polaritzabilitat considerem ara l'energia  $W$  d'interacció entre el camp i el moment dipolar induït (que, d'ara en avant, simplement representarem  $\mu$ ),

$$W = -\vec{\mu}\vec{E} = - \sum_{i=x,y,z} \mu_i E_i, \quad (4.3)$$

que, amb l'equació (4.2), dóna lloc a

$$W = - \sum_{i,j=x,y,z} \alpha_{ij} E_i E_j, \quad (4.4)$$

amb la qual cosa,

$$\alpha_{ij} = - \frac{\partial^2 W}{\partial E_i \partial E_j}. \quad (4.5)$$

Els components de la polaritzabilitat presenten, doncs, simetria respecte de l'intercanvi d'índexs:

$$\alpha_{ij} = - \frac{\partial^2 W}{\partial E_i \partial E_j} = - \frac{\partial^2 W}{\partial E_j \partial E_i} = \alpha_{ji}. \quad (4.6)$$

La polaritzabilitat, en ser un tensor simètric, podrà diagonalitzar-se. Vol dir açò, podrem triar una orientació dels eixos de manera que els components  $\alpha_{ij}$  amb  $i \neq j$  siguin zero. Les transformacions d'eixos que els mantenen perpendiculars s'anomenen transformacions ortogonals  $\mathcal{O}$ . Aquestes transformacions efectuades sobre una matriu  $A$  produeixen una nova matriu,

$$B = \mathcal{O}^+ A \mathcal{O}, \quad (4.7)$$

on  $\mathcal{O}^+$  és la transposada de la matriu  $\mathcal{O}$ , de manera que  $\mathcal{O}\mathcal{O}^+ = \mathcal{O}^+\mathcal{O} = 1$ . Si la transformació és tal que  $B$  és diagonal, l'equació anterior és equivalent a una equació d'autovalors de la matriu  $A$ . Des de  $B = \mathcal{O}^+ A \mathcal{O}$ , equació (4.7), tenim que

$$\mathcal{O}B = A\mathcal{O}, \quad (4.8)$$

és a dir,

$$\begin{pmatrix} \mathcal{O}_{11} & \mathcal{O}_{12} & \mathcal{O}_{13} \\ \mathcal{O}_{21} & \mathcal{O}_{22} & \mathcal{O}_{23} \\ \mathcal{O}_{31} & \mathcal{O}_{32} & \mathcal{O}_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{O}_{11} & \mathcal{O}_{12} & \mathcal{O}_{13} \\ \mathcal{O}_{21} & \mathcal{O}_{22} & \mathcal{O}_{23} \\ \mathcal{O}_{31} & \mathcal{O}_{32} & \mathcal{O}_{33} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

i, si considerem cada columna  $\mathcal{O}_i$  de  $\mathcal{O}$  com un vector, l'equació (4.9) inclou les tres equacions de valors propis de la matriu  $A$ ,

$$A\mathcal{O}_i = b_i\mathcal{O}_i \quad ; \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.10)$$

Veiem també que els valors diagonals són, precisament, els autovalors de la matriu  $A$ .

Podem dir que la transformació  $\mathcal{O}$  ha canviat la matriu  $A$ . Però no tot el que hi ha en  $A$  ha canviat. A partir que  $\mathcal{O}\mathcal{O}^+ = \mathcal{O}^+\mathcal{O} = 1$ , és immediat comprovar, tenint en compte (4.7), que  $b_1 + b_2 + b_3 = a_{11} + a_{22} + a_{33}$ . La suma dels elements de la diagonal (traça de la matriu) és idèntica en qualsevol orientació d'eixos. Diem que la traça és un invariant. De fet el valor  $\alpha_M = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$  s'anomena polaritzabilitat isotròpica, i és costum descompondre la polaritzabilitat en dues contribucions:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_M & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_M & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_M \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \alpha_{xx} - \alpha_M & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} - \alpha_M & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} - \alpha_M \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

La primera és una matriu escalar  $\alpha_M \mathbf{1}$  i és precisament l'esmentat component isotròpica. Aquest component existeix sempre per a qualsevol àtom o molècula. La segona matriu presenta 5 components linealment independents que es fan zero en una distribució de càrregues amb simetria esfèrica i **no** són quantitats invariants, sinó que es transformen sota operacions de simetria, com els 5 orbitals atòmics  $d^1$ .

Una altra manera de representar aquest tensor és mitjançant un el·lipsoide

---

<sup>1</sup>Els cinc components independents del moment quadrupolar i, en general, els cinc components independents de qualsevol tensor simètric de rang 2 i traça nul·la, es transformen de la mateixa forma. De fet els 5 orbitals atòmics  $d$  poden considerar-se els components d'un tensor d'aquest tipus.

definit per l'equació  $\vec{r}\alpha\vec{r} = 1$ , és a dir,

$$\begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 1. \quad (4.12)$$

Tant la imatge matricial com la geomètrica ajuden a definir els anomenats *eixos principals del tensor*. Aquests eixos hem vist que són aquells en els quals el tensor presenta forma diagonal. En la imatge geomètrica aquests eixos són aquells per als quals l'el·lipsoide és més llarg o més curt, amb un tercer eix perpendicular als altres dos, formant, tots tres, un triedre recte. És recomanable intentar fer la pràctica (7.4), on veiem en un exemple concret la relació entre les representacions matricial i geomètrica del tensor de polaritzabilitat.

#### 4.1.2 Polaritzabilitat en acció

Examinarem ara la interacció d'un camp extern oscil·lant  $E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$  amb el component isotròpic  $\alpha$  de la polaritzabilitat d'una molècula. El moment dipolar induït pel camp,

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (4.13)$$

és un dipol oscil·lant, el qual, d'acord amb les lleis de l'electrodinàmica, és un dipol radiant en la freqüència  $\nu_0$  (vegeu, e.g. Kip[8] pàg. 347).

Si ara imaginem que la molècula presenta algun tipus de moviment intern de vibració, aquest pot causar un canvi periòdic de la polaritzabilitat. Si anomenem  $\xi$  a la coordenada que varia periòdicament tenim que  $\alpha = \alpha(\xi)$  i podem expandir  $\alpha(\xi)$  en sèrie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right)_0 \xi + \dots \quad (4.14)$$

Si anomenem  $\nu_1$  la freqüència del moviment intern,  $\xi = \xi_0 \cos 2\pi\nu_1 t$ , tenim que,

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right)_0 \xi_0 E_0 \cos 2\pi\nu_1 t \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (4.15)$$

Amb l'ajuda de la identitat trigonomètrica,

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)], \quad (4.16)$$

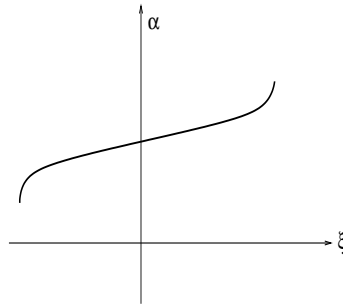


Figura 4.3: Exemple de variació de  $\alpha$  amb la coordenada  $\xi$ . Aquest cas correspon, doncs, a una molècula activa en Raman.

reescrivim l'equació (4.15) en la forma:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right)_0 \xi_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t] \quad (4.17) \\ &= \mu_0 + \mu_+ + \mu_-. \end{aligned}$$

que és la suma de tres dipols radiants que emeten llum en les freqüències  $\nu_0$  (Rayleigh),  $(\nu_0 + \nu)$  i  $(\nu_0 - \nu)$  (Raman).

La intensitat de la llum emergent és proporcional a  $|\mu|^2$ . En la vibració hi ha modes que són actius en Raman perquè  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right)_0 \neq 0$ . Per exemple, dels tres modes normals del  $\text{CO}_2$  n'hi ha un d'actiu i dos d'inactius (vegeu Figura (4.4)).

Considerem ara la rotació d'una molècula lineal. En la Figura (4.5) l'eix  $z$  queda definit per la direcció del camp elèctric extern  $E$  aplicat, l'eix  $z'$  és l'eix principal d'una molècula lineal i l'eix  $y'$  és perpendicular a l'eix principal molecular.

El camp  $E$  el podem descompondre en dos components paral·lel i perpendicular a l'eix molecular:  $E_{z'} = E \cos \theta$  i  $E_{y'} = -E \sin \theta$ . Cadascun d'aquests components actua independentment sobre la molècula polaritzant la seua distribució de càrrega i generant un moment dipolar induït. Generem, doncs, dos moments induïts,

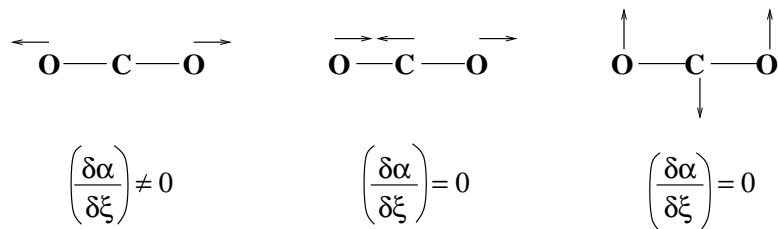


Figura 4.4: Modes normals de vibració del  $\text{CO}_2$  i la seua activitat en Raman.

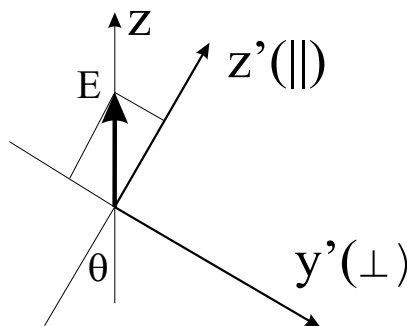


Figura 4.5: Components paral·lel i perpendicular del camp elèctric.

$$\mu_{z'} = \alpha_{\parallel} E_{z'} = \alpha_{\parallel} E \cos \theta \quad (4.18)$$

$$\mu_{y'} = \alpha_{\perp} E_{y'} = -\alpha_{\perp} E \sin \theta. \quad (4.19)$$

Fixem-nos que el factor de proporcionalitat entre camp aplicat i moment dipolar induït és diferent en la direcció de l'eix molecular ( $\alpha_{\parallel}$ ) i en la direcció perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ), perquè mentre en la direcció dels enllaços moleculars és relativament fàcil desplaçar la càrrega, en la direcció perpendicular als enllaços moleculars és, òbviament, molt difícil.

Els moments induïts se sumen vectorialment donant lloc a un moment induït total que presenta components en els eixos  $z$  i  $y$  (direcció paral·lela i perpendicular al camp elèctric extern aplicat).

$$\mu_z = |\mu_{z'}| \cos \theta + |\mu_{y'}| \sin \theta \quad (4.20)$$

$$\mu_y = |\mu_{z'}| \sin \theta - |\mu_{y'}| \cos \theta. \quad (4.21)$$

Substituint (4.18) en (4.20) arribem a que:

$$\mu_z = \alpha_{\parallel} E \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} E \sin^2 \theta \quad (4.22)$$

$$= \alpha_{\parallel} E \frac{1 + \cos 2\theta}{2} + \alpha_{\perp} E \frac{1 - \cos 2\theta}{2} \quad (4.23)$$

$$= \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})E + \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E \cos 2\theta \quad (4.24)$$

$$(4.25)$$

$$\mu_y = \alpha_{\parallel} E \cos \theta \sin \theta - \alpha_{\perp} E \sin \theta \cos \theta \quad (4.26)$$

$$= \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E \sin 2\theta. \quad (4.27)$$

Si resulta que  $\theta = \omega_1 t$  i  $E = E_0 \cos \omega_2 t$ , aleshores,

$$\mu_z = \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})E_0 \cos \omega_2 t \quad (4.28)$$

$$+ \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E_0 \cos \omega_2 t \cos 2\omega_1 t \quad (4.29)$$

$$(4.30)$$

$$\mu_y = \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E_0 \cos \omega_2 t \sin 2\omega_1 t, \quad (4.31)$$

que podem reescriure en la forma:

$$\mu_z = \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})E_0 \cos \omega_2 t \quad (4.32)$$

$$+ \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E_0 \frac{1}{2}[\cos(\omega_2 + 2\omega_1)t + \cos(\omega_2 - 2\omega_1)t] \quad (4.33)$$

$$(4.34)$$

$$\mu_y = \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E_0 \frac{1}{2}[\sin(\omega_2 + 2\omega_1)t + \sin(\omega_2 - 2\omega_1)t], \quad (4.35)$$

i de manera formal,

$$\mu_z = \mu_z^0 + \mu_z^+ + \mu_z^- \quad (4.36)$$

$$\mu_y = \mu_y^+ + \mu_y^-. \quad (4.37)$$

Els components  $\mu^0$  són dipòls que oscil·len, i aleshores radien, a la mateixa freqüència que la radiació incident i són, doncs, responsables de la dispersió Rayleigh. El factor de proporcionalitat entre aquests dipòls i el camp aplicat,  $(\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})$ , mai és zero, cosa que vol dir que la dispersió Rayleigh està sempre present. Els components  $\mu^{\pm}$  oscil·len, i aleshores radien, a distinta freqüència que la radiació incident i són, doncs, responsables de la dispersió Raman. El factor de proporcionalitat entre aquests dipòls i el camp aplicat,  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$  pot ser zero, cosa que vol dir que la dispersió Raman pot no estar present. De fet, les molècules trompoesfèriques, on  $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp}$ , no presenten dispersió Raman. En altres paraules, si la polaritzabilitat és anisòtropa, és a dir, si l'el·lipsoide de polaritzabilitat canvia amb la rotació, hi haurà dispersió Raman. Si és isotropa (no canvia), cas de les molècules trompoesfèriques com ara el  $\text{CH}_4$  on inevitablement  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\xi}\right)_0 = 0$ , no hi haurà espectre Raman de rotació.

## 4.2 Teoria quàntica de la dispersió Raman Rotacional

En teoria quàntica la probabilitat de transició és proporcional al quadrat del moment dipolar de transició  $|\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle|^2$ . En aquest cas  $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ . Si escrivim  $\alpha = \alpha_0 \mathbf{1} + \alpha_{AN}$  tenim que:

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \alpha_{AN} \vec{E}, \quad (4.38)$$

de manera que,

$$\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_0 | \Psi_f \rangle \alpha_0 \vec{E} + \langle \Psi_0 | \alpha_{AN} | \Psi_f \rangle \vec{E}, \quad (4.39)$$

i.e.,

$$\vec{\mu}_{0f} = [\alpha_0 \delta_{0f} + \langle \Psi_0 | \alpha_{AN} | \Psi_f \rangle] \vec{E}. \quad (4.40)$$

La polaritzabilitat  $\alpha_{AN}$  presenta 5 components amb la mateixa simetria que els 5 orbitals atòmics  $d$  ( $\ell = 2$ )<sup>2</sup>. Escrivim  $|\Psi_0 \rangle = |J_0 M_0 \rangle$  i  $|\Psi_f \rangle = |J_1 M_1 \rangle$ . Podem representar els 5 components de  $\alpha_{AN}$  com  $|2 m_i \rangle$ , on  $m_i = 2, 1, 0, -1, -2$ . El producte ( $|J_1 M_1 \rangle |2 m_i \rangle$ ) es pot escriure en un desenvolupament de Clebsch-Gordan (QQ sec. 3.7 [11]):

<sup>2</sup>Vol dir açò que es transformen sota les operacions de simetria igual que els 5 orbitals atòmics  $d$ .



$$|J_1 M_1 \rangle |2 m_i \rangle = \sum_{|J-2|}^{J+2} C(J_1, 2; J) |J (M_1 + m_i) \rangle. \quad (4.41)$$

Ara bé, atès que les funcions  $|JM \rangle$  tenen una paritat  $(-1)^J$  (e.g. els orbitals  $s, d$  són parells, mentre que els orbitals  $p, f$  són imparells, és a dir no canvien/canvien de signe respectivament en canviar  $\vec{r}$  per  $-\vec{r}$ ), els coeficients  $C(J_1, 2; J_1 + 1)$  han de ser zero (una funció parella no pot tenir components imparells, i viceversa).

Aleshores,

$$\begin{aligned} \mu_{0f} &= \sum_{J=J_1+2, J_1, J_1+2} C(J_1, 2; J) \langle J_0 M_0 | J, (M_1 + m_i) \rangle \\ &= \sum_{J=J_1+2, J_1, J_1+2} C(J_1, 2; J) \delta_{M_0, M_1+m_i} \delta_{J_0 J} \end{aligned} \quad (4.42)$$

ens proporciona les regles de selecció per a molècules lineals (una demostració equivalent però més elegant la podeu trobar en la secció 5.9 de TG [12]):

$$\Delta J = 0 \pm 2. \quad (4.43)$$

### 4.3 Teoria quàntica de la dispersió Raman Vibracional

En aquest cas el moment de transició  $\vec{\mu}_{0f}$  ve donat per:

$$\vec{\mu}_{0f} = \langle \Psi_o | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle \equiv \langle v | \vec{\mu} | v' \rangle, \quad (4.44)$$

on  $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ .

Cada component  $i$  ( $i = x, y, z$ ) és suma de tres termes:

$$\langle v | \vec{\mu}_i | v' \rangle = \langle v | \alpha_{ix} | v' \rangle E_x + \langle v | \alpha_{iy} | v' \rangle E_y + \langle v | \alpha_{iz} | v' \rangle E_z. \quad (4.45)$$

Cada integral  $\langle v | \alpha_{ij} | v' \rangle$ , amb  $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi} \right)_0 \xi + \dots$ , i  $\xi$  el mode normal de vibració implicat en la transició, es descompon a la vegada:

$$\langle v | \alpha_{ij} | v' \rangle = \alpha_{ij}^0 \delta_{vv'} + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi} \right)_0 \langle v | \xi | v' \rangle + \dots \quad (4.46)$$

Finalment, en la integral  $\langle v|\xi|v' \rangle$ , podem escriure  $\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^+ + b)$ , on  $b^+$ ,  $b$  són els creadors/aniquiladors de l'oscil·lador harmònic (vegeu QQ sec. 3.2 [11]).

Si la vibració és perfectament harmònica  $|v \rangle$  representa una funció de l'oscil·lador harmònic i  $\langle v|\xi|v' \rangle$  és zero, excepte si  $v = v' \pm 1$ . Si la vibració és anharmònica, aleshores, amb menor intensitat, també apareixeran transicions amb  $\Delta v = \pm 2 \pm 3 \dots$

En molècules diatòmiques sempre succeeix que  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi}\right)_0 \neq 0$  (vegeu Figura (4.6)), per la qual cosa *totes* les diatòmiques són actives en Raman (incloses les homonuclears!).

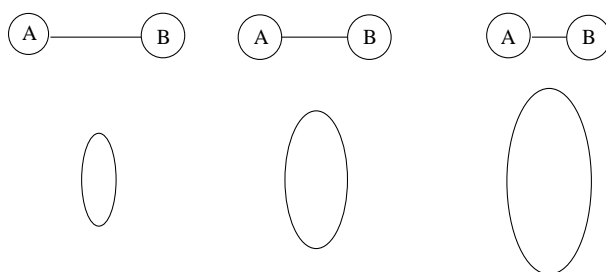


Figura 4.6: Variació del tensor de polaritzabilitat amb la vibració.

Les molècules poliatòmiques també presenten sempre activitat Raman en algun dels seus modes normals, però no hi ha una regla simple, excepte l'ús de la teoria de grups per a determinar el modes no actius.

## 4.4 Regla d'exclusió mútua Vibracional

*En molècules que presenten centre d'inversió, aquells modes normals que són actius en Raman no són en absorció, i viceversa.*

Una explicació simple d'aquesta regla la trobem en comparar les respectives integrals implicades en les transicions:

$$\langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_f \rangle \text{ i } \langle \Psi_0 | \alpha | \Psi_f \rangle, \quad (4.47)$$

i en tenir en compte que qualsevol component de  $\vec{\mu}$  canvia de signe en canviar  $\vec{r}$  per  $-\vec{r}$ , mentre que cap dels components ( $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yy}$ , etc.) de la polaritzabilitat  $\alpha$  canvia. Com que el producte ( $\Psi_0 \Psi_f$ ) és comú a les dues integrals, concloem que si un integrand és parell, l'altre serà imparell, i viceversa. Finalment, sabem que les integrals definides de funcions imparells que integren tot l'espai són zero (vegeu Figura (4.7)). Queda, doncs, justificada la regla.

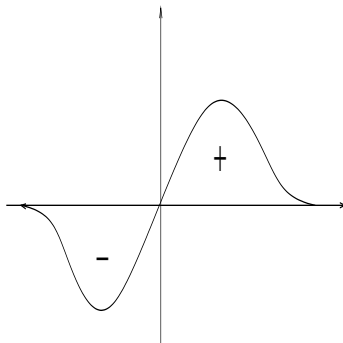


Figura 4.7: Integral d'una funció imparella.

## 4.5 Efectes d'espín nuclear en espectres Rotacionals

S'observa experimentalment que algunes molècules presenten un espectre on sembla com si estigueren absents alguns dels estats rotacionals. Tot i que aquest efecte no és exclusiu de les molècules lineals centrosimètriques, nosaltres ens limitarem a evidenciar-lo en aquest cas<sup>3</sup>. Per a racionalitzar aquesta observació experimental utilitzarem una funció d'ona molecular aproximada en la qual rebutgem la interacció rotació-vibració i acceptem l'aproximació de Born-Oppenheimer, perquè, a efectes de simetria, es comporta com la funció d'ona exacta. Aquesta funció d'ona aproximada és un producte de funcions d'ona de rotació-vibració-electrònica-d'espín nuclear (la funció d'espín electrònic la considerem una part de la funció electrònica total):

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_R \cdot \Psi_N. \quad (4.48)$$

Estudiarem les propietats de simetria de la funció respecte de l'intercanvi de nuclis idèntics. La primera consideració a tenir en compte és que la

<sup>3</sup>L'efecte s'observa en les molècules que presenten operacions de simetria que intercanvien nuclis idèntics (vegeu e.g. p. 69 ss de [15]).

permutació de nuclis idèntics únicament pot ser vista des dels eixos fixos del laboratori (no podem veure aquesta permutació des d'uns eixos soldats als nuclis, atès que aquests acompanyen els nuclis en el seu moviment). I açò implica una primera dificultat a evitar: mentre que les coordenades de  $\Psi_R$  i  $\Psi_v$  són les posicions dels nuclis definides sobre uns eixos *fixos* situats sobre el *cdm* molecular i l'etiquetatge de simetria d'aquestes funcions fa referència a transformacions de les coordenades nuclears efectuades per operacions de simetria definides sobre aquests eixos fixos, les coordenades dels electrons en  $\Psi_e$  estan definides respecte de les coordenades dels nuclis (és a dir, respecte d'uns eixos soldats a l'esquelet molecular, de manera que l'eix  $z$  és l'eix internuclear) i l'etiquetatge de simetria d'aquestes funcions fa referència a transformacions de les coordenades electròniques efectuades per operacions de simetria definides sobre aquests eixos soldats a l'esquelet molecular que, òbviament, no actuen sobre les coordenades nuclears. Però la funció electrònica inclou també les coordenades dels nuclis! Caldrà, doncs, prestar especial atenció al comportament de la funció electrònica respecte la permutació nuclear.

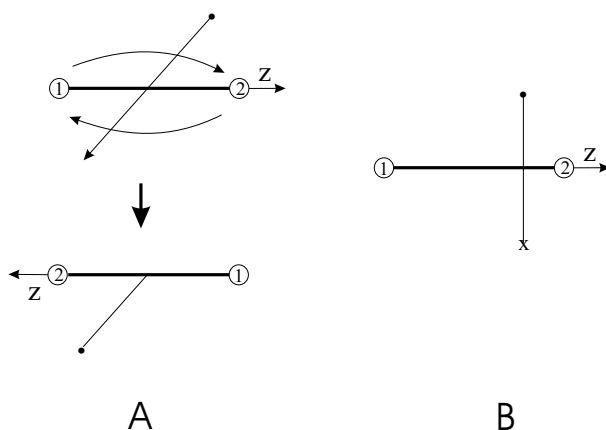


Figura 4.8: Moviments d'una molècula diatòmica.

Com acabem de dir, les operacions de simetria sobre  $\Psi_e$  impliquen, en realitat, moviments relatius d'electrons respecte del nuclis. Per exemple, a la Figura (4.8), podem observar com una inversió vista des dels eixos fixos situats al *cdm* molecular (Figura (4.8A)) equival a una reflexió especular  $\sigma_v$  vista des dels eixos soldats a la molècula (Figura (4.8B)).

Aleshores, si invertim nuclis i electrons a la vegada (que ho podem fer, estant situats als eixos soldats a la molècula, aplicant un  $\sigma_v$ ) i tot seguit invertim únicament les coordenades dels electrons (i.e. efectuem una inversió  $i$  estant situats als eixos soldats a la molècula), aconseguim permutar únicament els nuclis. Escrivim:

$$\mathcal{P}_{Nuclear}\Psi_e = i \sigma_v \Psi_e. \quad (4.49)$$

Aleshores, els estats electrònics  $\Sigma^+$ ,  $\Pi^+$ , ... que són invariants sota  $\sigma_v$ , ho són també respecte de la inversió en el sistema d'eixos fixos, mentre que els estats electrònics  $\Sigma^-$ ,  $\Pi^-$ ,  $\Delta^-$  ... que canvien de signe sota  $\sigma_v$ , canviaran també de signe respecte de la inversió en el sistema d'eixos fixos situats al *cdm* molecular<sup>4</sup>.

Si tot seguit efectuem la inversió de les coordenades dels electrons mentre mantenim els nuclis fixos (és a dir, efectuem la inversió de la funció electrònica respecte dels eixos soldats a l'esquelet molecular), observem que  $\Psi_e$  canvia de signe per a estats electrònics de tipus *u* (*ungerade*), mentre que queda invariant per a estats electrònics de tipus *g* (*gerade*).

L'aplicació consecutiva de les dues operacions (inversió de les coordenades d'electrons i nuclis  $-\sigma_v$ - seguida d'inversió de les coordenades dels electrons  $-i$ -), que equival a permutar les posicions de nuclis idèntics, Equació (4.49), implica, doncs, canviar de signe la funció electrònica per a estats com ara  $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_u^+$ ,  $\Pi_g^+$ ,  $\Pi_u^+$  ... i deixar-la invariant per a estats com ara  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$ ,  $\Pi_g^-$ ,  $\Pi_u^-$ , etc.

Considerem ara la funció vibracional. L'estat vibracional fonamental ( $v = 0$ ) és totalment simètric, aleshores, resulta invariant sota la permutació de nuclis idèntics. En el cas d'estats vibracionals excitats (bandes calentes) caldrà tenir en consideració la simetria d'aquesta funció, ja que, depenent de la simetria del mode normal de vibració, la funció vibracional excitada podria ser no simètrica respecte de la permutació de nuclis idèntics.

---

<sup>4</sup>El grup  $D_{\infty h}$  presenta irreps bidimensionals  $\Pi_g$ ,  $\Delta_u$ , etc. i aquestes irreps no inclouen etiquetes  $\pm$  que indiquen el comportament de la base respecte del  $\sigma_v$ , cosa que no vol dir que nosaltres no pugam triar, entre les possibles bases de cada representació  $\Pi_g$ ,  $\Pi_u$ , etc., un parell de funcions que tinguen un comportament específic respecte  $\sigma_v$  (vegeu p. 53 de Levine [9]).

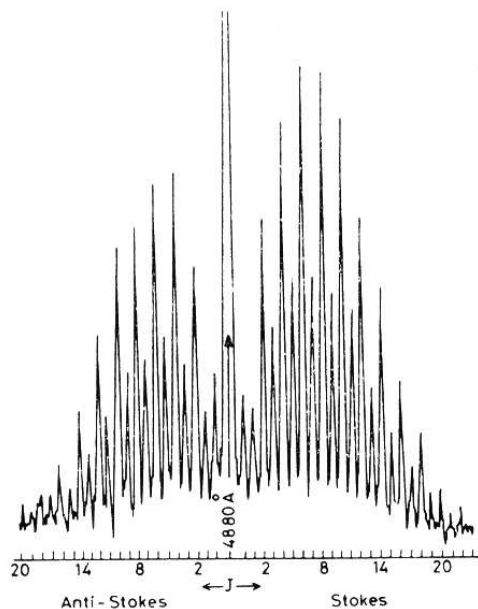
Els estats rotacionals vénen caracteritzats pel nombre quàntic  $J$ , de manera que si  $J$  és parell els estats són invariants sota la inversió (semblant a com ho són els orbitals atòmics  $s, d, g, \dots$  lligats a números quàntics angulars parells  $\ell = 0, 2, 4, \dots$ ). Si  $J$  és imparell els estats canvien de signe amb la inversió (semblant a com ho fan els orbitals atòmics  $p, f, h, \dots$  lligats a números quàntics angulars imparells  $\ell = 1, 3, 5, \dots$ ). Notem que en una molècula lineal centrosimètrica, com ara el  $\text{CO}_2$ , la inversió equival a la permutació dels nuclis idèntics.

Considerem finalment l'espín nuclear d'una molècula diatòmica A-A o, amb major generalitat, el d'una molècula lineal centrosimètrica, com ara A-B-A. D'acord amb el principi de Pauli, si l'espín de A és enter (vol dir açò que A és un bosó) la funció d'ona (incloent-hi l'espín) haurà de ser simètrica respecte de l'intercanvi de nuclis idèntics. Si l'espín de A és fraccionari vol dir que A és un fermió i la funció haurà de ser antisimètrica.

Posem l'exemple del  $\text{H}_2$  (espín nuclear  $I = 1/2$ , estat electrònic  $^1\Sigma_g^+$ ). La funció d'espín nuclear formarà un singulet i un triplet ( $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus [0]$ ). Recordem que el singulet és una funció antisimètrica ( $\alpha\beta - \beta\alpha$ ), mentre que el triplet inclou tres estats simètrics ( $\alpha\alpha, \alpha\beta + \beta\alpha, \beta\beta$ ). Com que la funció nuclear total ha de ser antisimètrica (principi de Pauli per a espins fraccionaris), lligats al singulet estaran els estats rotacionals simètrics ( $J$  parell), mentre que lligats al triplet estaran els estats rotacionals antisimètrics ( $J$  imparell). Aleshores la població dels estats amb  $J$  imparell serà el triple que la població dels estats amb  $J$  parell, i açò es tradueix en les intensitats de l'espectre.

En el cas del  $\text{N}_2$  (espín nuclear  $I = 1$ , estat electrònic  $^1\Sigma_g^+$ ) la funció d'espín deriva de l'acoblament ( $1 \otimes 1 = 2 \oplus [1] \oplus 0$ ). És a dir, forma un singulet i un quintuplet simètrics, i també un triplet antisimètric. Per ser  $I$  enter, la funció total ha de ser simètrica (bosó). Aleshores, en aquest cas, tenim una relació 2 : 1 de població (diferència de població que observem també en l'espectre, vegeu Figura (4.9)), atès que hi ha un singulet més un quintuplet associats a  $J$  parell enfront d'un triplet associat a  $J$  senar.

Un altre cas interessant és l'oxigen  $^{16}\text{O}_2$  ( $I = 0$ ). Com que  $I = 0$  sols hi ha estats d'espín nuclears simètrics (singulet). Per ser  $I$  enter, la funció total ha de ser simètrica. L'estat electrònic és  $^3\Sigma_g^-$ . Vol dir açò que la funció d'ona electrònica serà antisimètrica. En conseqüència, únicament són possibles estats rotacionals amb  $J$  imparell. Vol dir açò que en l'espectre estan *alter-*

Figura 4.9: Espectre Raman de  $^{14}\text{N}_2$ .

*nadament absents* la meitat de les transicions. En el cas del  $\text{CO}_2$ , l'espín del  $^{12}\text{C}$  i  $^{16}\text{O}$  és  $I = 0$  i sols hi ha estats d'espín nuclears simètrics. Com que la funció electrònica és  $^1\Sigma_g^+$ , ara únicament són possibles estats rotacionals amb  $J$  parell.

### Exercicis

1. En un espectrofotòmetre Raman, que utilitza un làser d'Ar de longitud d'ona  $4880 \text{ \AA}$  com a llum d'excitació, s'ha obtingut l'espectre del  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  que es recull en la taula. Calculeu la distància internuclear C-O a partir d'aquestes dades.

20503.52	20500.40	20497.28	20494.16	20491.81
20489.47	20486.35	20483.23	20480.11	(cm <sup>-1</sup> )

## 4.6 Assignació d'un espectre real

Com molt encertadament diu Harris i Bertolucci (p.190 de [5]) l'assignació d'un espectre real de roto-vibració és més difícil del que pot semblar a primera vista: molts dels espectres no presenten tantes bandes intenses com les que podrien predir-se en base al nombre de transicions fonamentals. Podríem dir "bo, comptem les bandes més febles!". El problema és que si comptem les bandes febles trobem que entre fortes i febles hi ha més bandes que les esperables com a fonamentals. El motiu és que les bandes febles inclouen també bandes de combinacions i sobretons. No podem donar un mètode general d'assignació de l'espectre vibracional. Cada molècula representa un cas únic que reclama tots els recursos de l'espectroscopista per a poder fer una assignació definitiva. Aleshores, en lloc de teoritzar sobre com podem assignar un espectre, presentem tot seguit dos casos relativament simples però prou suggerents, per a iniciar-nos en la tasca d'assignació de les bandes de l'espectre vibracional.

### Exercicis

1. Tracteu d'assignar les freqüències fonamentals i els moviments moleculars amb què es corresponen les dades de l'espectre *IR* i *Raman* vibracional de l'acetilè.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Espectre	Estructura	Intensitat	Observacions
3287	IR	Paral·lela	Molt forta	————
1327	IR	Paral·lela	Mitjana	————
729	IR	Perpendicular	Molt forta	————
3374	Raman	Paral·lela	Forta	Polaritzada
1974	Raman	Paral·lela	Molt forta	Polaritzada
612	Raman	Perpendicular	Molt feble	Despolaritzada

NOTA 1: Les bandes on es pot resoldre l'estructura rotacional mostren alternança d'intensitats per a  $J$  parell i imparell.

NOTA 2: Els modes normals  $\Sigma_g^+$  són els únics que donen lloc a bandes polaritzades.

2. Les següents dades corresponen als espectres *IR* i *Raman* vibracional de la molècula de CCl<sub>4</sub>. Tracteu d'assignar les freqüències fonamentals i els moviments moleculars amb què es corresponen. (Algunes bandes *IR* s'han obviat per tal de simplificar l'exercici).



$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espectre	Intensitat	Observacions
305	IR	Molt forta	————
768	IR	Forta	————
797	IR	Forta	————
1546	IR	Forta	————
145	Raman	Molt feble	————
218	Raman	Forta	Fortament despolaritzada
314	Raman	Forta	Fortament despolaritzada
434	Raman	Molt feble	————
$\sim 460$	Raman	Molt forta	Molt fortament polaritzada
762	Raman	Mitjana	Mitjanament despolaritzada
791	Raman	Mitjana	Mitjanament despolaritzada
1539	Raman	Molt feble	Molt dèbilment polaritzada

Cal tenir en compte les següents consideracions:

- Únicament els modes normals totalment simètrics donen lloc a bandes polaritzades.
- El radical CCl vibra a  $844 \text{ cm}^{-1}$ .
- El doblet a  $762\text{-}791 \text{ cm}^{-1}$  està format per dues bandes d'intensitat similar i ha sigut atribuït a una ressonància de Fermi entre la freqüència  $\nu_3$  i una banda de combinació.

## 4.7 Apèndix

### 4.7.1 Col·lisions elàstiques

Una col·lisió elàstica entre una massa  $M$  amb velocitat  $V_0 = 0$  i una massa  $m$  amb velocitat  $v_0$  comporta conservació de moment lineal,

$$mv_0 = MV + mv, \quad (4.50)$$

i d'energia cinètica,

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}mv^2. \quad (4.51)$$

Aquestes dues equacions podem reescriure-les, equivalentment, en la forma:

$$\begin{aligned} m^2(v_0 - v)^2 &= M^2V^2, \\ m(v_0^2 - v^2) &= MV^2, \end{aligned} \quad (4.52)$$

d'on concloem que:

$$v = \frac{m - M}{m + M} v_0. \quad (4.53)$$

Si fem, en l'equació (4.53), que  $M \gg m$ , concloem  $v = -v_0$  i  $V = 0$ .

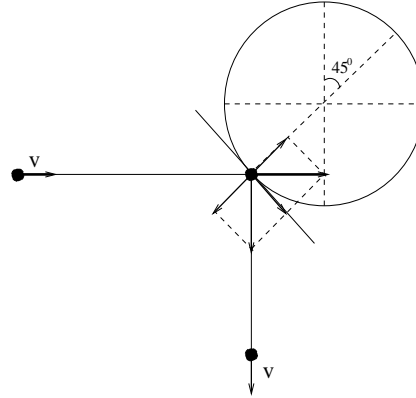


Figura 4.10: col·lisió elàstica amb rebot perpendicular.

# Bibliografia

- [1] C.N. Banwell, *Fundamentos de Espectroscopia Molecular*, Ediciones del Castillo, Madrid, 1977.
- [2] P. Barchewitz, *Spectroscopie Atomique et Moleculaire, II Spectroscopie Moleculaire*, Masson, Paris, 1971.
- [3] R. Chang<sup>5</sup>, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1971.
- [4] J.D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1988.
- [5] D.C. Harris i M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1989.
- [6] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1939.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945.
- [8] A.F. Kip, *Fundamentos de Electricidad y Magnetismo*, McGraw-Hill, Mexico 1972.
- [9] I.N. Levine, *Espectroscopia Molecular*, A.C. Madrid, 1980.
- [10] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1977.
- [11] J. Planelles, *Química Quàntica*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.

---

<sup>5</sup>Aquest llibre presenta a la fi de cada lliçó, i amb el títol *Reading assignments*, una o diverses referències a articles didàctics apareguts al *Journal of Chemical Education* que parlen sobre el tema (l'espectroscòpia) tractada a la lliçó. Considerem molt instructiu suggerir d'una manera sistemàtica aquestes lectures o similars als alumnes.

- [12] J. Planelles, *Teoria de Grups de Simetria*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [13] P.S. Sindhu, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New Delhi, 1991.
- [14] R.S. Tobias, "Raman Spectroscopy in Inorganic Chemistry, I Theory", *Journal of Chemical Education*, 44(1967)2.
- [15] C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1955.
- [16] E.B. Wilson, J.C. Decius i P.C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw Hill, New York, 1955.

## Capítol 5

# Espectroscòpia UV

L'espectroscòpia UV cobreix un interval de freqüències que oscil·la entre  $10^{14.5}$  i  $10^{16}$  Hz. Aquest rang de freqüències produeix trànsits entre estats electrònics. No obstant, cal tenir en compte que els corresponents espectres electrònics estan inevitablement acompanyats d'estructura vibracional (parlem, doncs, d'estats *vibrònics*) i d'estructura rotacional (tot i que aquesta darrera constitueix un efecte tan fi que no se sol tenir en compte<sup>1</sup>).

L'energia dels estats vibrònics inferior i superior ( $v' > v''$ ), en unitats atòmiques, té la forma:

$$\epsilon' = \epsilon'_e + (v' + \frac{1}{2})\omega' - (v' + \frac{1}{2})^2 \omega' x', \quad (5.1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_e + (v'' + \frac{1}{2})\omega'' - (v'' + \frac{1}{2})^2 \omega'' x'', \quad (5.2)$$

on  $\epsilon_e$  representa l'energia de l'estat electrònic,  $v$  el nivell vibracional,  $\omega$  la freqüència de l'oscil·lador associat a l'estat electrònic d'energia  $\epsilon_e$ , i  $x$  la constant d'anharmonicitat.

Aleshores, l'energia d'una transició típica entre estats vibrònics és:

$$\omega_{v',v''} = (\epsilon' - \epsilon'') = \omega + (v' + \frac{1}{2})\omega' - (v' + \frac{1}{2})^2 \omega' x' - (v'' + \frac{1}{2})\omega'' + (v'' + \frac{1}{2})^2 \omega'' x''. \quad (5.3)$$

L'anàlisi d'aquestes transicions (vegeu Figura (5.1)) permet determinar distàncies d'equilibri internuclears i energies de dissociació d'estats excitats d'una molècula.

---

<sup>1</sup>En aquest curs ignorarem l'estructura rotacional per tal de centrar-nos només en les principals característiques d'un espectre electrònic, tot i que els espectroscopis electrònics d'alta resolució sí que donen una estructura rotacional ben resolta, almenys en el cas de molècules diatòmiques. En el cas de poliatòmiques no es pot resoldre, en general.

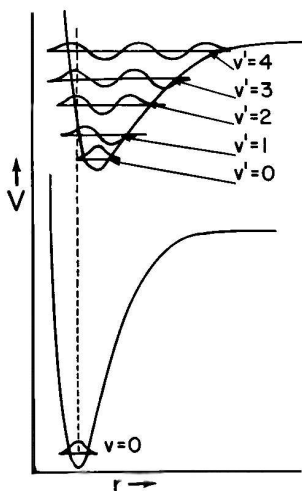


Figura 5.1: Transició entre dos estats vibrònics.

## 5.1 Principi de Franck-Condon i regles de selecció

D'acord amb l'aproximació de Born-Oppenheimer<sup>2</sup>, tenim (vegeu secció 7.1 de QQ [12]):

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(R, r) \Psi_N(R), \quad (5.4)$$

<sup>2</sup>L'Hamiltonià molecular és la suma de l'energia cinètica  $T_N$  dels nuclis més la resta de termes, incloent el de repulsió internuclear que, globalment, anomenem Hamiltonià electrònic  $\hat{\mathcal{H}}_e$ . Escrivim doncs  $(\hat{T}_N + \hat{\mathcal{H}}_e)\Psi(R, r) = E\Psi(R, r)$ . Fixem-nos que si  $T_N = 0$  ens quedem amb  $\hat{\mathcal{H}}_e\Psi_e(R, r) = E_e(R)\Psi_e(R, r)$ , on hem ficat  $E_e(R)$  perquè, en realitat, a l'hora de resoldre aquesta equació d'autovalors fixem primer les coordenades nuclears  $R$  i després ressolem, de manera que tant les autofuncions com els autovalors depenen de les coordenades  $R$ . Si substituïm  $\Psi(R, r)$  per  $\Psi_e(R, r)\Psi_N(R)$ , equació (5.4), en l'equació d'autovalors del sistema molecular tenim que:

$$(\hat{T}_N + \hat{\mathcal{H}}_e)\Psi_e(R, r) \Psi_N(R) \approx E\Psi_e(R, r) \Psi_N(R).$$

Operant en la part esquerra tenim que  $(\hat{T}_N + \hat{\mathcal{H}}_e)\Psi_e(R, r) \Psi_N(R) = \hat{T}_N\Psi_e(R, r) \Psi_N(R) + E_e(R)\Psi_e(R, r) \Psi_N(R)$ . Si ara escrivim  $\hat{T}_N\Psi_e(R, r) \Psi_N(R) \approx \Psi_e(R, r)\hat{T}_N\Psi_N(R)$ , multipliquem per l'esquerra per  $\Psi_e(R, r)^*$  i integrem sobre les coordenades electròniques obtenim:

$$(\hat{T}_N + E_e(R))\Psi_N(R) \approx E\Psi_N(R),$$

que ens diu que l'energia electrònica actua a manera d'energia potencial per al moviment nuclear, cosa que és la base de representacions com ara la Figura 5.1 en la que representem la transició des del primer estat nuclear associat a un estat electrònic fins diversos estats nuclears associats a un estat electrònic més excitat. Sense l'aproximació de Born-Oppenheimer res de tot açò tindria sentit.

on  $R$  representa les coordenades nuclears, i  $r$  les electròniques.

Podem expressar el moment dipolar d'un àtom com a suma del moment dipolar electrònic més el nuclear:

$$\mu = \mu_e + \mu_N. \quad (5.5)$$

D'aquesta manera és possible definir el moment de transició entre dos estats,  $A$  i  $B$ , com:

$$\mu_{AB} = \int \Psi_A(R, r)^* [\mu_e(R, r) + \mu_N(R)] \Psi_B(R, r) dR dr. \quad (5.6)$$

Assumint l'aproximació de Born-Oppenheimer, equació (5.4), reescrivim l'equació (5.6) com:

$$\begin{aligned} \mu_{AB} &= \int \Psi_A^N(R)^* \Psi_B^N(R) \int \Psi_A^e(R, r)^* \mu_e(R, r) \Psi_B^e(R, r) dR dr \\ &+ \int \Psi_A^N(R)^* \mu_N(R) \Psi_B^N(R) dR \int \Psi_A^e(R, r)^* \Psi_B^e(R, r) dr. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Les funcions d'ona d'estats electrònics diferents són ortogonals entre si, de manera que la darrera integral de (5.7),  $\int \Psi_A^e(R, r)^* \Psi_B^e(R, r) dr$ , és igual a zero.

Si definim el moment electrònic de transició mitjançant l'expressió:

$$M(R) = \int \Psi_A^e(R, r)^* \mu_e(R, r) \Psi_B^e(R, r) dr, \quad (5.8)$$

l'equació (5.7) queda:

$$\mu_{AB} = \int \Psi_A^N(R)^* M(R) \Psi_B^N(R) dR. \quad (5.9)$$

Desenvolupem ara  $M(R)$  en sèrie de Taylor:

$$M(R) \cong M(R)_e + \left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_e R. \quad (5.10)$$

on el subíndex  $e$  fa referència a coordenades d'equilibri.

Si succeeix que la transició electrònica està permesa, tenim que  $M(R)_e \neq 0$  és el terme dominant de la sèrie de Taylor, equació (5.10), i podem simplificar encara més aquesta equació rebutjant fins i tot el terme lineal:

$$M(R) \simeq M(R)_e. \quad (5.11)$$

Atès que  $M(R)_e$  és constant, el podem traure fora de la integral en l'equació ((5.9):

$$\mu_{AB} = M(R)_e \int \Psi_A^N(R) \Psi_B^N(R) dR. \quad (5.12)$$

Concloem, doncs, des de l'equació (5.12), que la intensitat d'una transició entre dos estats vibrònics, la qual és proporcional al quadrat del moment de transició, és també proporcional al quadrat del solapament entre les funcions vibracionals dels estats superior i inferior de la transició electrònica:

$$\mu_{AB}^2 \propto \left[ \int \Psi_A^{N*} \Psi_B^N(R) dR \right]^2. \quad (5.13)$$

El terme de la dreta en l'equació (5.13) s'anomena *factor de Franck-Condon*, i representa, com dèiem, el solapament entre funcions d'ona **vibracionals** dels estats superior i inferior de la transició electrònica. Per tant, una transició té lloc més intensament entre estats vibracionals que solapen més.

La interpretació física del factor Franck-Condon està íntimament lligada al fonament de l'aproximació de Born-Oppenheimer: el temps necessari per a vibracions moleculars ( $\approx 10^{-12}$  s) és molt més llarg que el necessari per a transicions electròniques ( $\approx 10^{-15}$  s), de manera que, en una molècula, la transició electrònica té lloc tan ràpidament, en comparació amb el moviment vibracional, que immediatament després d'efectuada la transició els nuclis encara tenen (molt aproximadament) la mateixa posició relativa i velocitat que tenien abans de la transició. Per això també es coneix el *principi de Franck-Condon* com el de la *màxima intensitat de transició vertical*. La Figura (5.2) il·lustra els diferents tipus d'espectres electrònics que es poden obtenir atenent el principi de Franck-Condon.

Com veiem, el principi de Franck-Condon no suposa cap restricció específica per a transicions entre estats vibracionals quan la molècula s'excita electrònicament, de manera que la regla de selecció simplement és:  $\Delta v = 0 \pm 1 \pm 2 \pm 3 \dots$

Fem, tot seguit, una sèrie de consideracions generals que poden ajudar a interpretar els espectres electrònics:

- Si trobem una banda com en la Figura (5.3), l'assignació és immediata: el cap de la banda és la transició  $0 \rightarrow 0$  i podem afirmar que els dos estats que intervenen en la transició presenten distàncies d'equilibri similars.



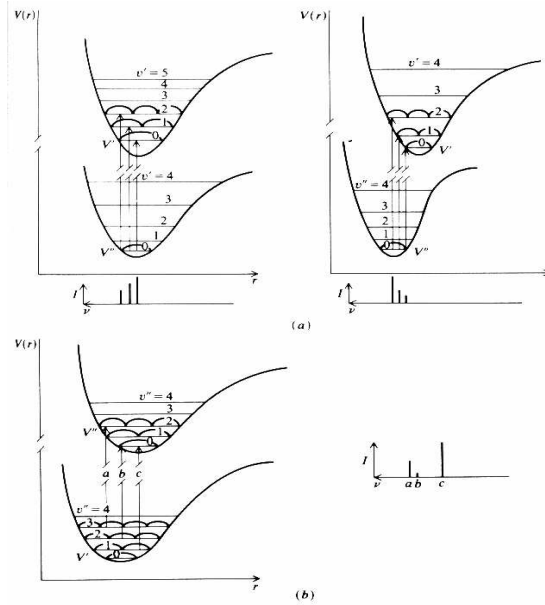


Figura 5.2: Il·lustració de l'aplicació del principi de Franck-Condon a transicions energètiques.

- Per contra, en una banda del tipus de la Figura (5.4) no tenim cap garantia que la primera transició siga la  $0 \rightarrow 0$ . En general, la cua o final de banda (si apareix) acaba en un continu.

Si la transició electrònica no està permesa,  $M(R)_e = 0$ , aleshores deixa de tenir validesa el principi de transició vertical. Però això no vol dir que no aparega la transició, sinó que apareix menys intensa i que no serà vertical. Tenim ara que:

$$M(R) \simeq M(R)_e + \left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_e R, \quad (5.14)$$

Atès que ara  $M(R)_e = 0$ , l'equació (5.14) queda:

$$M(R) \simeq \left(\frac{\partial M}{\partial R}\right)_e R, \quad (5.15)$$

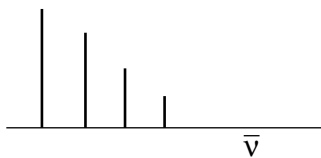


Figura 5.3: Banda que comença amb la transició  $0 \rightarrow 0$ .



Figura 5.4: Banda on no és immediat efectuar l'assignació.

El moment de transició, equació (5.6), és doncs:

$$\mu_{AB} = \left( \frac{\partial M}{\partial R} \right)_e \underbrace{\int \Psi_A^{N*} R \Psi_B^N dR}_{\text{Transició no vertical}} . \quad (5.16)$$

En altres paraules, si hi ha un mode vibracional  $R$  que no siga totalment simètric, de manera que  $\left( \frac{\partial M}{\partial R} \right)_e \neq 0$ , hi haurà transició no vertical.

Podem replantejar aquest problema de la següent manera. Substituïm l'equació (5.8) en l'equació (5.9), de manera que la transició queda:

$$\mu_{AB} = \int \int \Psi_A^{e*} \Psi_A^{N*} \mu_e \Psi_B^e \Psi_B^N dR dr, \quad (5.17)$$

on l'integrand conté 5 factors i la transició és possible si el producte d'aquests conté algun component totalment simètric.

Succeeix que, moltes vegades,  $\int \Psi_A^{e*} \mu_e \Psi_B^e dr \simeq cte$ , en aquest cas podem separar el factor de Franck-Condon,  $S_{AB}^N = \int \Psi_A^{N*} \Psi_B^N dR$ , i considerar la regla de selecció lligada a:

$$\mu_{AB} = S_{AB}^N \int \Psi_A^{e*} \mu_e \Psi_B^e dr. \quad (5.18)$$

### 5.1.1 Algunes regles de selecció

A continuació s'enumeren algunes regles de selecció per a les transicions electròniques que tenen una demostració immediata:

- Conservació de l'espín:  $\Delta S = 0$ .
- Per a molècules amb centre d'inversió:  $g \leftrightarrow u$ .
- Per a molècules lineals (que tenen definit el component  $z$  del moment angular):  $\Delta \Lambda = 0 \pm 1$  (idèntica a la regla per a  $\Delta M$  en rotació pura).

## 5.2 Processos electrònics: diagrames de Jablonski

L'absorció d'un fotó pot provocar una gran varietat de processos electrònics que es poden visualitzar globalment en els anomenats *diagrames de Jablonski* (Figura (5.5)):

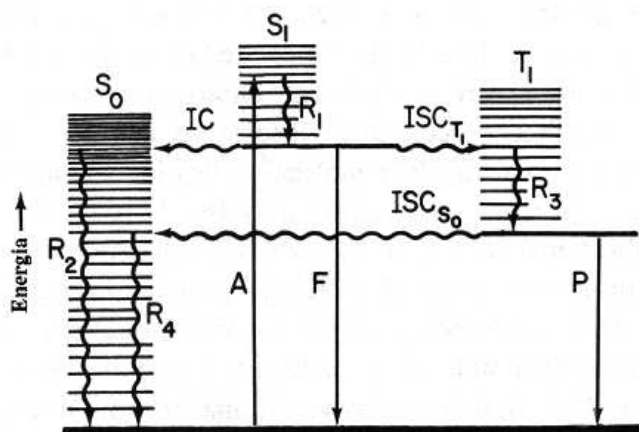


Figura 5.5: Il·lustració dels possibles processos electrònics en un diagrama de Jablonski. Vegeu el codi en la Taula 5.1.

A	→	absorció
F	→	fluorescència
P	→	fosforescència
IC	→	conversió interna
ISC	→	<i>intersystem crossing</i>
R	→	relaxació vibracional
S <sub>0</sub>	→	estat fonamental singulet
S <sub>1</sub>	→	primer estat excitat singulet
T <sub>1</sub>	→	primer estat excitat triplet

Taula 5.1 Codis del processos electrònics en el diagrama de Jablonski de la Figura 5.5.

- La fluorescència és la desexcitació radiativa des del singulet excitat més baix al singulet fonamental:  $S_1 \rightarrow S_0$ . Si l'estat fonamental molecular no és singulet, anomenem fluorescència la desexcitació des de l'estat excitat més estable amb igual multiplicitat d'espín que el fonamental. Aquest procés conserva l'espín i és, per tant, molt ràpid ( $\tau_f \in [10^{-4}, 10^{-8}] s$ ).
- La fosforescència és la desexcitació radiativa des del triplet més estable fins a l'estat fonamental singulet ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Podem parlar en general de fosforescència com la transició radiativa des de l'estat més baix amb multiplicitat d'espín diferent al fonamental. La desexcitació viola la conservació d'espín (cal un mecanisme d'acoblament espín-òrbita per a permetre-la). La fosforescència és més lenta que la fluorescència i el temps de vida mitjana,  $\tau_p$ , depèn de la importància de l'acoblament espín-òrbita:  $\tau_p \in [10^{-2}, 10^{-4}] s$ .

La resta de processos són no radiatius (vegeu la Figura (5.5)):

- La relaxació vibracional ( $R$ ) ocorre en fraccions de temps tan curtes com  $[10^{-9} - 10^{-11}] s$ , i suposa una pèrdua d'energia vibracional per col·lisions amb altres molècules, calfant el medi.
- Els processos isoenergètics de conversió interna ( $IC$ ) són importants en general. Però, de vegades, el solapament entre funcions d'ona vibracionals de  $S_0$  i  $S_1$  pot ser petit. En aquest cas, la conversió interna ( $IC$ ) és molt lenta (improbable) i, en aquests casos, pot ser competitiu el procés alternatiu d'*intersystem crossing*, ( $ISC$ ), que pot ser afavorit per la introducció en el medi d'espècies paramagnètiques o àtoms pesants, que faciliten l'acoblament espín-òrbita.

Cal assenyalar que la terminologia *luminescència* sol aplicar-se a l'emissió de la radiació electromagnètica des de molècules que posseeixen àtoms pesants, on la validesa de separar l'espín de la funció orbital és dubtosa i la classificació de processos *permesos per espín* o *prohibits per espín* comença a perdre el sentit. Per a molècules compostes per àtoms lleugers parlem, contràriament, de fluorescència i fosforescència.

Un últim comentari respecte de fluorescència / fosforescència i, en general, luminescència: podríem pensar en aquests processos com a “contraris” a l'absorció, però, a causa de l'extrema rapidesa dels processos de relaxació vibracional, luminescència i absorció, més semblen imatges especulars (vegeu Figura (5.6)).

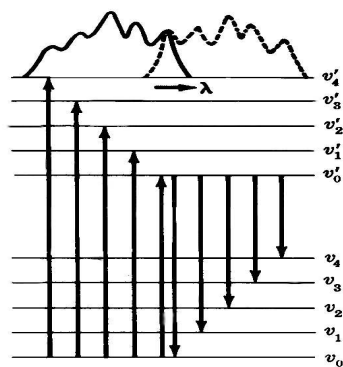


Figura 5.6: Comparació entre un espectre d'absorció i un de luminescència.

### 5.3 Molècules lineals

La commutació de l'hamiltonià electrònic  $\hat{\mathcal{H}}_{elec}$  amb el quadrat del mòdul del moment d'espín total,  $\hat{S}^2$ , la seva component  $z$ ,  $\hat{S}_z$ , i el component  $z$  del moment angular orbital,  $\hat{L}_z$ ,  $[\hat{\mathcal{H}}_{elec}, \hat{S}^2] = [\hat{\mathcal{H}}_{elec}, \hat{S}_z] = [\hat{\mathcal{H}}_{elec}, \hat{L}_z] = 0$  (vegeu seccions 7.2 i 7.3 de QQ [12]), permet considerar aquestes magnituds com a constants de moviment i definir els estats electrònics amb els seus nombres quàntics associats. Així, en primer lloc, considerem la separació de l'espai i l'espín (secció 7.2 de QQ [12]) i parlem de la multiplicitat d'espín de les

funcions electròniques. Per la seua banda, la part espacial és pròpia de  $\hat{L}_z$  (secció 7.3 de QQ [12]), aleshores, el número quàntic  $\Lambda$  associat amb  $\hat{L}_z$  etiqueta els estats i també les energies, encara que aquestes depenen, en realitat, del mòdul  $|\Lambda|$ :  $E = E(|\Lambda|)$ . Açò està íntimament relacionat amb el fet que les representacions irreductibles dels grups de la línia,  $C_{\infty v}$  i  $D_{\infty h}$ , són totes bidimensionals (excepte les  $\Sigma$ , lligades a  $\Lambda = 0$ ).

$$\begin{aligned} C_{\infty v} &\longrightarrow \underbrace{\Sigma^+ \Sigma^-}_{\Lambda=0} \underbrace{\Pi}_{\Lambda=1} \underbrace{\Delta}_{\Lambda=2} \dots \\ D_{\infty h} &\longrightarrow \underbrace{\Sigma_g^+ \Sigma_u^+}_{\Lambda=0} \underbrace{\Sigma_g^- \Sigma_u^-}_{\Lambda=1} \underbrace{\Pi_g \Pi_u}_{\Lambda=1} \underbrace{\Delta_g \Delta_u}_{\Lambda=2} \dots \end{aligned}$$

Els estats electrònics es descriuen, doncs, amb la següent nomenclatura:

$$^{2S+1}\Lambda,$$

on  $S$  representa el número quàntic d'espín i  $\Lambda$  el número quàntic de  $\hat{L}_z$  de la molècula.

L'acoblament de moments angulars permet definir un moment angular total  $\Omega$  (vegeu Figura (5.7)):

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \longleftrightarrow \Omega = \Lambda + S, \dots, |\Lambda - S|, \quad (5.19)$$

on  $\Lambda$  és el número quàntic associat a  $\hat{L}_z$ ,  $\Sigma$  el número quàntic associat a  $\hat{S}_z$  i  $S$  el del moment angular total d'espín (recordeu que  $\Sigma = -S, -(S-1), \dots, (S-1), S$ ).

Concloem, doncs, que en absència d'acoblament espín-òrbita,  $\Lambda$ ,  $S$ ,  $\Sigma$ , i  $\Omega$  són bons nombres quàntics, i que hi ha degeneració  $2S + 1$  per a cada  $\Lambda$  (a banda de la mateixa degeneració  $\pm\Lambda$ ), atès que l'energia no depèn de l'espín, ja que l'hamiltonià electrònic sense acoblament espín-òrbita no inclou termes d'espín.

En presència d'interacció espín-òrbita feble,  $\mathcal{H}'_{SOC} = \xi \Lambda \Sigma$ , hi ha un desdoblament dels estats degenerats amb diferent  $\Omega$ . En efecte, atès que,

$$\Omega^2 = |\Sigma + \Lambda|^2 = \Lambda^2 + \Sigma^2 + 2\Lambda\Sigma, \quad (5.20)$$

l'hamiltonià resulta ser:

$$\mathcal{H}'_{SOC} = \xi \Lambda \Sigma = \frac{1}{2} \xi (\Lambda^2 + \Sigma^2 - \Omega^2), \quad (5.21)$$

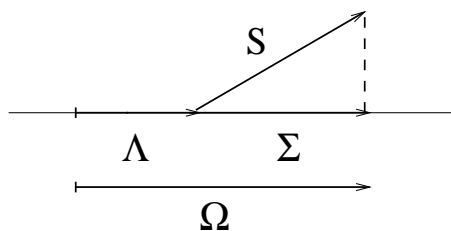


Figura 5.7: Suma de moments angulars.

i proporciona contribucions diferents a l'energia d'estats definits amb els mateixos  $\Lambda$  i  $\Sigma$ , però diferent  $\Omega$ .

Anàlogament amb els àtoms, els estats moleculars en presència d'acoblament espín-òrbita feble s'etiqueten:  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ .

### 5.3.1 Configuracions i estats moleculars

Considerem la molècula de  $H_2$ . Els orbitals moleculars (MOs) de menor energia, formats per combinació lineal dels orbitals atòmics (AOs)  $1s$  en cada H són el  $\sigma_g^+$  que és enllaçant ( $\sigma_g^+ = 1s_A + 1s_B$ ) i el  $\sigma_u^+$  que és anti-enllaçant ( $\sigma_u^+ = 1s_A - 1s_B$ ). La configuració electrònica de l'estat fonamental és  $(\sigma_g^+)^2$  que implica dos electrons assignats a un mateix orbital. La funció d'ona, que pel principi de Pauli ha de ser antisimètrica, serà producte d'una part espacial, autovector de l'hamiltonià electrònic, i una part d'espín. Atès que els dos electrons els assignem al mateix orbital, caldrà que presenten diferent espín. Escrivim la funció d'ona aproximada:

$$\Psi_e = \sigma_g^+(1)\sigma_g^+(2)\alpha(1)\beta(2) \quad (5.22)$$

Aquesta funció és simètrica respecte l'intercanvi de coordenades espacials dels dos electrons però no té una simetria definida en la part d'espín. Amb les funcions  $\alpha$  i  $\beta$  podem fer una combinació simètrica i una antisimètrica:

$$\Psi_S = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \quad (5.23)$$

$$\Psi_A = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (5.24)$$

Aleshores, si la funció total ha de ser antisimètrica, podem dir que una funció (aproximada) amb la simetria adient serà:

$$\Psi_e = \sigma_g^+(1)\sigma_g^+(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)). \quad (5.25)$$

Considerem ara la configuració excitada  $\sigma_g^+(1)\sigma_u^+(2)$ . Aquest producte no té la simetria correcta. Aleshores formem combinacions simètriques i anti-simètriques:

$$\Phi_S = \sigma_g^+(1)\sigma_u^+(2) + \sigma_u^+(1)\sigma_g^+(2) \quad (5.26)$$

$$\Phi_A = \sigma_g^+(1)\sigma_u^+(2) - \sigma_u^+(1)\sigma_g^+(2). \quad (5.27)$$

Com ara els electrons estan assignats a orbitals diferents, podran tenir espín idèntic o diferent. Les possibles funcions d'espín són:

$$\Psi_1 = \alpha(1)\alpha(2) \quad (5.28)$$

$$\Psi_2 = \beta(1)\beta(2) \quad (5.29)$$

$$\Psi_3 = \alpha(1)\beta(2) \quad (5.30)$$

$$\Psi_4 = \alpha(1)\beta(2). \quad (5.31)$$

Les dues primeres són simètriques mentre que  $\Psi_3$  i  $\Psi_4$  no tenen simetria permutacional definida. Podem fer combinacions simètriques i antisimètriques:

$$\Psi_S = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \quad (5.32)$$

$$\Psi_A = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (5.33)$$

Les possibles funcions associades a la configuració excitada  $\sigma_g^+\sigma_u^+$  que donen compliment al principi d'antisimetria són, doncs,

$$\Psi_1 = (\sigma_g^+\sigma_u^+ - \sigma_u^+\sigma_g^+)\alpha\alpha \quad (5.34)$$

$$\Psi_2 = (\sigma_g^+\sigma_u^+ - \sigma_u^+\sigma_g^+)(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (5.35)$$

$$\Psi_3 = (\sigma_g^+\sigma_u^+ - \sigma_u^+\sigma_g^+)\beta\beta \quad (5.36)$$

$$\Psi_4 = (\sigma_g^+\sigma_u^+ + \sigma_u^+\sigma_g^+)(\alpha\beta - \beta\alpha). \quad (5.37)$$

Les tres primeres tenen la mateixa part espacial, mentre que la part d'espín es correspon amb les tres projeccions  $M_S = 1, 0, -1$  d'un espín total  $S = 1$ . La darrera funció està lligada a la parella de nombres quàntics d'espín  $S = M_S = 0$ .



La simetria de la part espacial la calculem  $\sigma_g^+ \otimes \sigma_u^+$ , producte que dóna lloc a la simetria<sup>3</sup>  $\Sigma_u^+$ . El conjunt de les tres funcions  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  diem que formen un triplet, mentre que  $\Psi_4$ , que va a soles, forma un singlet. Aquests multiplets són els anomenats *Termes Electrònics* i, en paral·lisme amb la notació dels termes dels àtoms, els representem  $^3\Sigma_u^+$  i  $^1\Sigma_u^+$ . La regla de Hund ens diu que, en general, el triplet d'una configuració electrònica té menor energia que els singlets associats a aquesta mateixa configuració. A la Figura (5.8) presentem un esquema de les transicions entre els tres termes més estables de l'hidrogen.

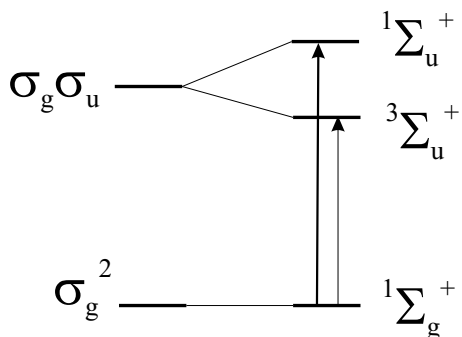


Figura 5.8: Transicions espectroscòpiques entre els termes menys energètics del  $H_2$ .

La transició  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$  està permesa, atès que el moment dipolar té components de simetria  $(\Sigma_u^+, \Pi_u)$ . La transició  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+$  està prohibida per espín, ja que les integrals  $\langle (\alpha\beta - \beta\alpha) | \alpha\alpha \rangle$ ,  $\langle (\alpha\beta - \beta\alpha) | (\alpha\beta + \beta\alpha) \rangle$  i  $\langle (\alpha\beta - \beta\alpha) | \beta\beta \rangle$  són zero.

Abordem ara el càlcul de termes moleculars. Considerem el cas de l'estat fonamental de l' $O_2^+$ ,  $(\sigma_g^+)^2 \dots \pi_u^4 \pi_g$ . De la mateixa manera que succeïa amb els àtoms, les capes tancades són totalment simètriques i hi ha prou a considerar-les obertes per a determinar la simetria del terme. En aquest cas l'estat resulta, evidentment,  $\Pi_g$  i la funció electrònica del darrer electró és  $\alpha$  o  $\beta$ . Tenim, doncs un doblet:  $^2\Pi_g$ .

<sup>3</sup>Cal notar que utilitzem lletres capitals per a referir-nos a la simetria de la funció polieletrònica espacial i lletres minúscules per a referirnos a la simetria dels MOs.

Considerem ara l'estat fonamental de l'O<sub>2</sub>, la configuració electrònica del qual és:  $(\sigma_g^+)^2 \dots \pi_u^4 \pi_g^2$ . Als dos MOs degenerats de simetria  $\pi_g$  podem assignar fins a quatre electrons i en la configuració esmentada en tenen tan sols dos. Podem formar combinacions simètriques i antisimètriques. D'acord amb les Taules de productes de representacions irreduïbles de grups (secció (5.5.1)) tenim que<sup>4</sup>:

$$\Pi_g \otimes \Pi_g = \Sigma_g^+ \oplus [\Sigma_g^-] \oplus \Delta_g, \quad (5.38)$$

on les simetries entre claudàtors corresponen a funcions antisimètriques.

Hem vist més amunt que les funcions d'espín donen lloc a un triplet simètric i un singlet antisimètric. Els termes resultants són, doncs,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_g^-$  i  $^1\Delta_g$ . La regla de Hund ens assenyala  $^3\Sigma_g^-$  com el terme fonamental.

Considerem tot seguit la configuració excitada de l'O<sub>2</sub>  $(\sigma_g^+)^2 \dots \pi_u^3 \pi_g^3$ . En aquest cas hi ha dues capes obertes, cadascuna amb quatre *forats* i tres partícules. Atenent a la simetria forat/partícula, les simetries a què donen lloc són les mateixes que les que deriven de la configuració dels forats  $\dots \pi_u^1 \pi_g^1$ . Per la part espacial  $\Pi_g \otimes \Pi_u = \Sigma_u^+ \oplus \Sigma_u^- \oplus \Delta_u$ . Com ara  $\pi_u$  i  $\pi_g$  són MOs diferents, no hi ha restriccions adicional derivades del principi de Pauli (vegeu QQ[12] secció 6.3) i els termes que resulten són:  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^1\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_u^-$  i  $^3\Delta_u$ . Deixem com a exercici comprovar que el termes que deriven de la configuració excitada  $\pi_u^3 \pi_g^2$  de la molècula d'O<sub>2</sub><sup>+</sup> són  $^4\Pi_u \oplus 3\ ^2\Pi_u \oplus 2\Phi_u$ .

De manera anàloga calculem els termes de molècules no lineals, com ara la molècula d'aigua. L'aigua té simetria  $C_{2v}$ , per aquest motiu els seus MOs vénen etiquetats d'acord amb les irreps d'aquest grup. La configuració electrònica de l'estat fonamental es  $a_1^2 b_1^2 a_1^0$  i dóna lloc al terme  $^1A_1$ , mentre que la configuració excitada  $a_1^2 b_1^1 a_1^1$  dóna lloc a  $^3B_1$  i  $^1B_1$ .

Per acabar, volem indicar uns detalls de nomenclatura habitual en espectroscòpia: el terme fonamental s'etiqueta amb la lletra x. Els estats excitats de la mateixa multiplicitat, en ordre creixent d'energia, s'etiqueten amb les lletres A, B, C, ... Els estats excitats de diferent multiplicitat, en ordre creixent d'energia, s'etiqueten amb les lletres a,b,c, ... (vegeu e.g. Hollas [9] peu pàgina 205).

<sup>4</sup>Per a més detalls vegeu seccions 8.1, 12.1 i 12.2 de TG[13].

### 5.3.2 Regles de selecció

Com sempre, les regles de selecció són aquelles condicions que fan que la integral del moment dipolar,  $\langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle$ , siga distinta de zero. Cal acudir a la teoria de grups per a poder demostrar de manera senzilla (vegeu secció (5.5.2)):

- que:

$$\Delta\Lambda = 0 \pm 1, \quad (5.39)$$

la regla  $\Delta\Lambda = 0$ , que deriva del component  $z$  del moment dipolar, dóna lloc a transicions paral·leles ( $\parallel$ ), mentre que la regla  $\Delta\Lambda = \pm 1$ , que deriva dels components  $(x, y)$  del moment dipolar, dóna lloc a transicions perpendiculars ( $\perp$ ) (vegeu e.g. Steinfeld[16] p. 91).

- que per a transicions entre estats amb  $\Lambda = 0$ , que poden ser  $\Sigma^+$  o  $\Sigma^-$ , són possibles únicament les transicions:

$$(-) \leftrightarrow (-); (+) \leftrightarrow (+), \quad (5.40)$$

- i que per al cas de molècules centrosimètriques, amb estats *gerade/ungerade*, són únicament possibles les transicions:

$$g \leftrightarrow u. \quad (5.41)$$

Finalment, cal considerar l'espín de les molècules. Per a molècules lleugeres, on l'acoblament espín-òrbita és feble, de manera que  $\Sigma$  i  $S$  encara són bons nombres quàntics, trobem les restriccions:

$$\Delta\Sigma = 0, \quad (5.42)$$

$$\Delta S = 0, \quad (5.43)$$

atès que l'operador moment dipolar no conté coordenades d'espín.

Combinades aquestes regles amb la regla per a  $\Delta\Lambda$ , equació (5.39), obtenim la regla per al moment angular total:

$$\Delta\Omega = 0 \pm 1, \quad (5.44)$$

que és l'única regla de selecció aplicable per a molècules amb àtoms pesants, on la interacció espín-òrbita és molt forta i únicament  $\Omega$  és un bon número quàntic.

### 5.3.3 Càlcul d'energies de dissociació: extrapolació de Birge-Sponer

Un procediment senzill per a calcular de manera aproximada energies de dissociació de molècules fent ús de l'espectroscòpia electrònica és l'*extrapolació de Birge-Sponer*.

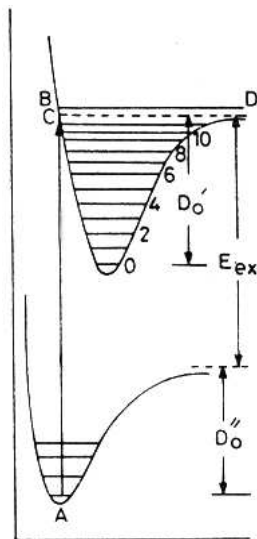


Figura 5.9: Transició vibrònica i energia de dissociació de l'estat electrònic excitat,  $D'_0$ .

La freqüència de transició des de l'estat fonamental electrònic  $\Psi_0$  i vibracional  $v = 0$  a l'estat electrònic excitat  $\Psi_1$  i vibracional  $v$  la podem calcular, dins de l'aproximació de l'oscil·lador anharmònic, a partir de l'equació (5.1):

$$\omega(v) = \omega_e + (v' + \frac{1}{2})\omega_1 - (v' + \frac{1}{2})^2 \omega_1 x_1 - \frac{\omega_0}{2} + \frac{\omega x_0}{4}. \quad (5.45)$$

La diferència entre dos senyals consecutius resulta, doncs,

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{v,v+1} &= \omega(v+1) - \omega(v) \\ &= \omega_1 - 2(v+1)\omega_1 x_1. \end{aligned} \quad (5.46)$$

La diferència  $\Delta\omega_{v,v+1}$  decreix a mesura que  $v$  creix, a causa de l'anharmonicitat. Quan s'aplega al límit de dissociació, tenim una gamma quasi contínua

d'estats, de forma que la separació d'energia entre nivells contigus s'aproxima a zero. En realitat, si representem  $\Delta\omega_{v,v+1}$  per a la fórmula aproximada (5.46), on l'anharmonicitat és introduïda a través d'un únic paràmetre  $x_1$ , observariem que  $\Delta\omega_{v,v+1}$  decreix fins a canviar de signe i, a partir d'ací, creix en valor negatiu. Aquests valors negatius no tenen cap sentit i s'assumeix que allà on hi ha el canvi de signe és el límit de dissociació.

Sovint sols es registra una part de l'espectre. Si només coneixem els primers valors  $\Delta\omega_{v,v+1}$ , podem representar  $\Delta\omega_{v,v+1}$  en funció de  $v$  i extrapolar la corba fins al punt on  $\Delta\omega_{v,v+1} = 0$ . La superfície sota la corba és una molt bona aproximació a la suma de diferències (vegeu Figura (5.10)), que és precisament l'energia de dissociació de l'estat excitat:

$$\sum_{v=0}^{v_M} \Delta\omega_{v,v+1} = \omega_M - \omega_0, \quad (5.47)$$

on  $v_M$  és el número quàntic de l'últim estat vibracional abans de la dissociació.

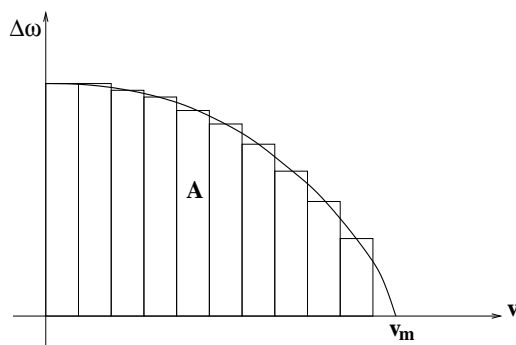


Figura 5.10: Extrapolació de Birge-Sponer per a determinar  $D_0$ .

El valor  $v_M$  el podem determinar també a partir d'igualar a zero l'equació (5.47):

$$v_M = \frac{1}{2x_1} - 1. \quad (5.48)$$

### Exercici

1. Els números d'ona ( $\text{cm}^{-1}$ ) de les transicions des de l'estat fonamental a nivells vibracionals de l'estat electrònic excitat del  $\text{O}_2$  són els següents:

20062.6, 20725.4, 24369, 51988.6, 52579.0, 53143.4, 53679.6, 54177.0, 54641.8, 55078.2, 55460.0, 55803.1, 56107.3, 56360.3, 56570.6.

Quina és l'energia de dissociació de l'estat electrònic excitat?

Ajuda en secció (5.5.5).

### 5.3.4 Anàlisi de l'espectre electrònic: Taules de Deslandres

L'anàlisi de Deslandres consisteix bàsicament a construir tres taules de doble entrada. La primera taula té com a entrades els nombres quàntics de partida  $v''$  i d'arribada  $v'$ , i els valors en la taula són les freqüències de vibració corresponents a les transicions  $v'' \rightarrow v'$  (els valors teòrics d'aquestes transicions vénen donats per l'equació (5.3)).

$v'$	$v''$			
	0	1	2	...
0	$\omega_{00}$	$\omega_{01}$	$\omega_{02}$	...
1	$\omega_{10}$	$\omega_{11}$	$\omega_{12}$	...
2	$\omega_{20}$	$\omega_{21}$	$\omega_{22}$	...
3	$\omega_{30}$	$\omega_{31}$	$\omega_{32}$	...
4	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

La segona taula es construeix a partir de la primera, restant a cada fila l'anterior. Té com a entrades  $(v'_2 - v'_1)$  i  $v''$ . Els valors en la segona taula són les primeres diferències  $\Delta_1$  entre freqüències:

$v'_2 - v'_1$	$v''$			
	0	1	2	...
1-0	$\omega_{10} - \omega_{00}$	$\omega_{11} - \omega_{01}$	$\omega_{12} - \omega_{02}$	...
2-1	$\omega_{20} - \omega_{10}$	$\omega_{21} - \omega_{11}$	$\omega_{22} - \omega_{12}$	...
3-2	$\omega_{30} - \omega_{20}$	$\omega_{31} - \omega_{21}$	$\omega_{32} - \omega_{22}$	...
4-3	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Els valors teòrics per a les primeres diferències calculats a partir de l'equació (5.3) són:

$$\Delta_{ij} = \omega' - 2(i+1)\omega' x'. \quad (5.49)$$

La tercera taula es construeix a partir de la segona, de la mateixa forma que es construeix la segona a partir de la primera, i conté les segones diferències,  $\Delta_2 = \Delta_{i+1,j} - \Delta_{ij}$ .

$(v'_2 - v'_1)_2 - (v'_2 - v'_1)_1$	$v''$			
	0	1	2	...
1-0	$\Delta_{10} - \Delta_{00}$	$\Delta_{11} - \Delta_{01}$	$\Delta_{12} - \Delta_{02}$	...
2-1	$\Delta_{20} - \Delta_{10}$	$\Delta_{21} - \Delta_{11}$	$\Delta_{22} - \Delta_{12}$	...
3-2	$\Delta_{30} - \Delta_{20}$	$\Delta_{31} - \Delta_{21}$	$\Delta_{32} - \Delta_{22}$	...
4-3	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Els valors teòrics per a les segones diferències les podem calcular a partir de l'equació (5.49):

$$\Delta_2 = -2\omega' x'. \quad (5.50)$$

Com veiem, tots els valors en la tercera taula han de ser aproximadament els mateixos. Vol dir açò que podem detectar en les anomalies les possibles assignacions errònies.

### Exercicis

1. Construïu les taules teòriques de Deslandres per als paràmetres  $\bar{\nu} = 30000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}' = 2200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}'' = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}' x' = 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}'' x'' = 30 \text{ cm}^{-1}$ .  
Ajuda en secció (5.5.5).
2. L'espectre vibracional de  $C_2$  en l'estat electrònic fonamental mostra absorció a  $1641.4 \text{ cm}^{-1}$ , amb una constant d'anharmonicitat de  $7.11 \cdot 10^{-3}$ . En un estat excitat, l'absorció té lloc a  $1788.2 \text{ cm}^{-1}$ , amb una constant d'anharmonicitat de  $9.19 \cdot 10^{-3}$ . Trobeu el nombre del nivell vibracional previ a la dissociació i l'energia de dissociació en ambdós estats. L'espectre obtingut mostra que la línia  $\bar{\nu}_{00}$  s'observa a  $19378 \text{ cm}^{-1}$  amb un límit de convergència en  $39231 \text{ cm}^{-1}$ . Si  $C_2$  es dissocia en un àtom en l'estat fonamental i un en l'estat excitat, amb una energia d'excitació reticular de  $10308 \text{ cm}^{-1}$ , calculeu les energies exactes de dissociació en ambdós estats i compareu-les amb les calculades abans. Expliqueu la discrepància.
3. A partir de les següents freqüències de transició entre els nivells vibracionals de l'estat electrònic fonamental i l'excitat, calculeu els paràmetres vibracionals per a ambdós estats. Estimeu l'energia de dissociació,  $D_0$  de l'estat electrònic superior.

$v'$	$v''$						
	0	1	2	3	4	5	6
0	64748.5	62605.2	60488.6	58398.5	56335.0	54298.0	52287.7
1	66227.9	64084.6	61968.0	59877.9	57814.4	55777.4	53767.1
2	67668.5	65525.2	63408.6	61318.5	59255.0	57218.0	55207.7
3	69070.3	66927.0	64810.4	62720.3	60656.8	58619.8	56609.5
4	70433.3	68290.0	66173.4	64083.3	62019.8	59982.8	57972.5
5	71757.5	69614.2	67497.6	65407.5	63344.0	61307.0	59296.7
6	73042.9	70899.6	68783.0	66692.9	64629.4	62592.4	60582.1

Freqüències de les transicions en  $cm^{-1}$ .

## 5.4 Descriptiva UV de molècules poliatòmiques

L'espectroscòpia UV de molècules poliatòmiques és, òbviament, més complexa que la de diatòmiques i presenta una gran utilitat per a l'estudi molecular, la determinació analítica de compostos, etc. La necessitat d'utilitzar amb prou desimboltura la teoria de grups de simetria resulta gairebé imprescindible.

### 5.4.1 Molècules saturades

Si no tenen parells d'electrons solitaris, aquestes molècules presenten transicions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  en la zona més energètica de l'espectre UV. Però la cosa no és, malauradament, tan simple, perquè en aquestes energies, ( $\nu > 50000\text{ cm}^{-1} \equiv 50\text{ kk}^5$ ), trobem un altre tipus de transició anomenada *de Rydberg*.

Els estats de Rydberg de les molècules són aquells en els quals l'electró s'ha promocionat des d'un orbital de valència a un orbital excitat que presenta un número quàntic principal més gran (per exemple, en el cas del  $H_2^+$ , una transició des de l'orbital molecular fonamental  $\sigma^b(1s)$  a un orbital molecular format amb orbitals  $ns$ , amb  $n \geq 2$ ). Els orbitals Rydberg són molt difusos, i l'electró està tan lluny dels nuclis de la molècula que el potencial que experimenta es pot considerar com el d'una càrrega puntual situada al centre de masses, en lloc de la suma dels potencials de dos àtoms lleugerament separats (vegeu Figura (5.11)). Per aquest motiu, els moviments moleculars (rotació i

<sup>5</sup>De vegades s'anomena *kilokayser*, *kk*, a  $10^3\text{ cm}^{-1}$ .



vibració) no són “sentits” en aquests estats i, en conseqüència, les transicions són bandes molt estretes (com si es tractara d'un àtom).

Cal no oblidar que el radi d'un orbital atòmic creix aproximadament proporcional a  $n^2$ . En efecte, recordem el model de Bohr, que iguala forces centrífugues i centrípetes sobre l'electró:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \rightarrow m^2 v^2 r^2 = m e^2 r. \quad (5.51)$$

Per una altra banda, tenim el postulat de Bohr:

$$m^2 v^2 r^2 = L^2 = n^2 \hbar^2, \quad (5.52)$$

d'on concloem, igualant les expressions (5.51) i (5.52) que:

$$r = \frac{\hbar^2}{m e^2} n^2. \quad (5.53)$$

Una imatge pictòrica ens ajudarà a veure el caràcter difús d'un orbital de Rydberg. Anomenem  $r_0$  el radi de l'orbital  $1s$ . El radi de l'orbital  $2s$  val  $r = 4r_0$ . En la Figura (5.11) mostrem com l'electró en un estat Rydberg contempla el *core* molecular molt lluny. Gairebé experimenta un potencial central.

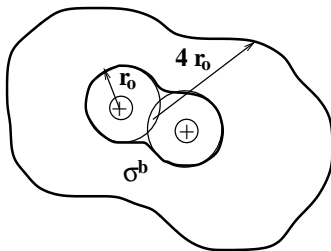


Figura 5.11: Transició de Rydberg.  $r(1s) = r_0$ , però  $r(2s) = 4r_0$ , i l'electró queda tan lluny que experimenta gairebé un potencial central.

Les transicions a estats de Rydberg (la *sèrie Rydberg*) es poden expressar per la següent fórmula empírica:

$$T'_R - T_0'' = I - \frac{R_\infty}{(n - \delta)^2}, \quad (5.54)$$

on:

- $T'_R$  és l'energia de l'estat final,
- $T''_0$  és l'energia de partida,
- $I$  és l'energia d'ionització,
- $R_\infty$  és la constant de Rydberg,
- $\delta$  és l'anomenat *defecte quàntic* o de Rydberg.
- $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Aquestes transicions (e.g.  $\sigma \rightarrow 4s, 5s, \dots$ ) donen lloc a espectres que semblen atòmics per tenir bandes estretes que segueixen sèries, equació (5.54), similars a la sèrie Balmer.

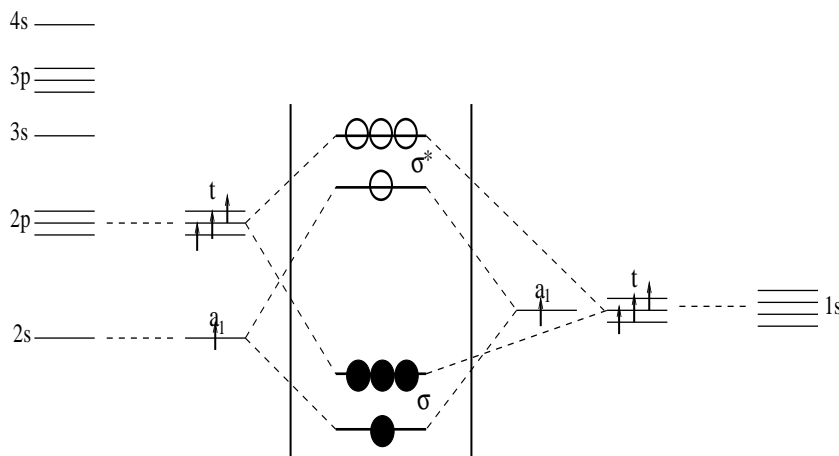
La presència de les transicions Rydberg compliquen l'assignació global de l'espectre per estar energèticament pròximes a les transicions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Per exemple, per al cas de l'espectre del metà, hi ha un sèrie de transicions que no està clar si es tracta de la transició  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , transicions de Rydberg o una mescla. Vegem-ho: calculem, en primer lloc, els orbitals moleculars del metà com a combinació dels orbitals atòmics de l'àtom central, que reetiquetem d'acord amb la simetria molecular ( $T$ ), i els dels àtoms perifèrics amb mateixa simetria (vegeu TG [13], secció 12.3).

Escrivim la taula de caràcters de  $T$ , on afegim els caràcters de la representació reducible  $\Gamma_H$ , de la qual són base els quatre orbitals atòmics  $1s$  dels hidrògens.

$T$	$E$	$4C_3^1$	$4C_3^2$	$3C_2$	
$A_1$	1	1	1	1	$s$
$E$	2	$2 \cos \frac{2\pi}{3}$	$2 \cos \frac{2\pi}{3}$	2	
$T$	3	0	0	-1	$(xyz)$
$\Gamma_H$	4	1	1	0	

La representació  $\Gamma_H$  es pot descompondre com una suma de representacions irreductibles (TG [13], secció 5.3) en la forma  $\Gamma_H = A_1 + T$ . En la mateixa taula de caràcters veiem (part més a la dreta) que els orbitals  $s$  de l'àtom central presenten simetria  $A_1$ , mentre que els orbitals  $p$  presenten simetria  $T$ .

Els orbitals moleculars són combinació dels orbitals de l'àtom central i els dels àtoms perifèrics amb idèntica simetria i energia similar. El diagrama de la Figura (5.12) presenta, d'esquerra a dreta, els orbitals atòmics de l'àtom

Figura 5.12: Diagrama d'orbitals moleculars del  $\text{CH}_4$ .

central, aquests mateixos orbitals reetiquetats segons el grup  $T$ , els orbitals moleculars, els orbitals dels àtoms perifèrics etiquetats segons  $T$  i, finalment, aquests orbitals etiquetats amb nomenclatura habitual. Per a no complicar l'esquema no hem inclòs els orbitals no enllaçants  $3s$ ,  $3p$ ,  $4s$ , ... en la part central de l'esquema.

L'esquema següent (Figura (5.13)) està extret de l'anterior i hem inclòs únicament els orbitals moleculars enllaçants i antienllaçants, però també els no enllaçants provinents de l'àtom central.

El diagrama il·lustra que les transicions als orbitals antienllaçants ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) apareixen mesclades amb la sèrie Rydberg ( $\sigma \rightarrow$  Orbitals Rydberg), cosa que fa difícil l'assignació de transicions en l'espectre (Figura (5.14)).

### 5.4.2 Molècules saturades amb parells d'electrons solitaris

En *molècules saturades amb parells solitaris* (electrons no enllaçants, “ $n$ ” o *non-bonding*), el parell solitari sol ocupar posicions intermèdies entre els orbitals moleculars  $\sigma$  i  $\sigma^*$ . Per exemple, considerem la molècula d'aigua ( $C_{2v}$ ). La construcció del seu diagrama d'orbitals moleculars el podeu trobar en la secció (5.5.3). En la Figura (5.15) representem, en un diagrama qualitatiu d'energies, les tres configuracions electròniques moleculars més estables (centre) i els termes espectroscòpics (dreta) a què donen lloc (TG [13], secció 12.2). Hi ha dibuixades dues transicions (les permeses per espín). La primera transició es

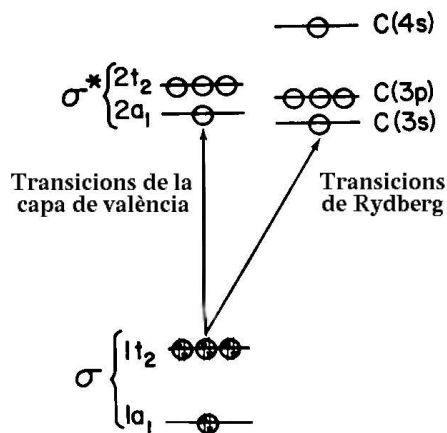


Figura 5.13: Transicions entre orbitals moleculars i transicions Rydberg del  $\text{CH}_4$ .

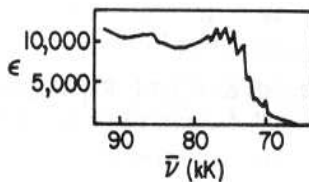
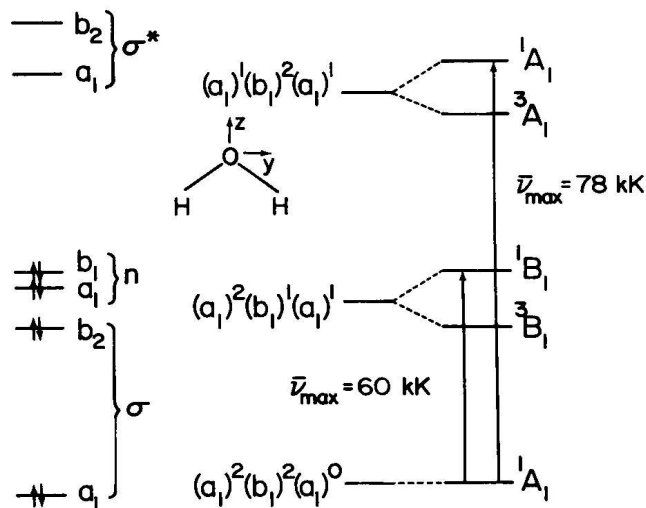


Figura 5.14: Espectre UV del metà.

correspon amb una excitació  $n \rightarrow \sigma^*$  i apareix a 60  $\text{kk}$  (aproximadament 170 nm). La segona, també  $n \rightarrow \sigma^*$ , apareix a 78  $\text{kk}$ . Són, doncs, transicions molt energètiques. Per això, l'aigua, el metanol i altres alcohols simples són utilitzats com a dissolvents per a espectres UV. Precisament perquè no absorbeixen per damunt de 210 nm, cosa que permet prendre dades espectroscòpiques per damunt d'aquesta longitud d'ona sense cap interferència deguda al dissolvent.

Figura 5.15: Transicions  $n \rightarrow \sigma^*$  del  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.4.3 Molècules amb dobles enllaços

Els orbitals  $\pi$  dels hidrocarburs estan energèticament situats entre els orbitals  $\sigma$  i  $\sigma^*$ , de manera que les transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$  estaran a menor energia que les  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . El cas més simple és el de la molècula d'etilè ( $D_{2h}$ ).

Els orbitals moleculars  $\pi/\pi^*$  d'aquesta molècula presenten simetries  $b_{3u}$  i  $b_{2g}$ , respectivament (vegeu secció (5.5.4)).

Les configuracions electròniques fonamental i primera excitada (respectivament) són, doncs,  $\dots (b_{3u})^2$ , que dóna lloc al terme  $^1A_{1g}$  (vegeu la construcció de termes en TG [13], secció 12.2), i  $\dots (b_{3u})(b_{2g})$ , que dóna lloc als termes  $^1B_{1u}$  i  $^3B_{1u}$ .

Aleshores, tenim que les transicions més baixes,  $\pi^2 \rightarrow \pi\pi^*$ , són transicions  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$  i  $^1A_{1g} \rightarrow ^3B_{1u}$ . La segona apareix molt feble perquè és prohibida d'espín, mentre que la primera, permesa per moment dipolar<sup>6</sup> i per espín, és molt intensa.

És interessant notar que, tant el singlet ( $^1B_{1u}$ ) com el triplet ( $^3B_{1u}$ ) excitats de l'etilè presenten una rotació de 90 al voltant de l'enllaç C-C, donant

<sup>6</sup>En la taula de caràcters  $D_{2h}$  podem veure que el moment dipolar presenta una simetria ( $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ ).

lloc a una simetria  $D_{2d}$ . L'ocupació de l'orbital  $\pi^*$  confereix un caràcter d'enllaç C-C simple, de manera que la freqüència vibracional del C = C va des de  $1623 \text{ cm}^{-1}$  en l'estat fonamental,  ${}^1A_{1g}$ , fins a  $850 \text{ cm}^{-1}$  en l'estat excitat,  ${}^1B_{1u}$ .

La conjugació de dobles enllaços fa créixer el nombre d'orbitals  $\pi$  a la vegada que decreix l'espaiat energètic entre orbitals. Com a exemple, comparem l'espectre de l'etilè i del butandiè amb el mètode de Hückel:

$$\text{Etilè: } \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x = \pm 1 \rightarrow \begin{cases} \pi^* = \alpha - \beta \\ \pi = \alpha + \beta \end{cases} \rightarrow \Delta = 2\beta$$

$$\text{Butandiè: } \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

$$\rightarrow \begin{cases} \pi^* = \alpha - 1.618\beta \\ \pi^* = \alpha - 0.618\beta \\ \pi = \alpha + 0.618\beta \\ \pi = \alpha + 1.618\beta \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \Delta_1 = 2.236\beta \\ \Delta_2 = 1.236\beta \end{cases}$$

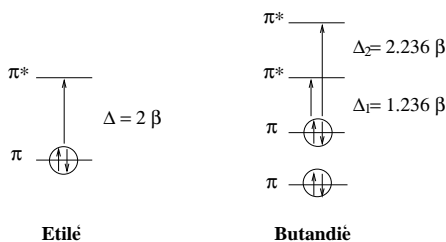


Figura 5.16: Transicions entre orbitals  $\pi$  d'una molècula amb dobles enllaços localitzats i amb dobles enllaços conjugats.

#### 5.4.4 Molècules insaturades amb parells d'electrons solitaris

El típic exemple és el formaldehid<sup>7</sup>, que presenta simetria  $C_{2v}$  (vegeu Figura (5.17)). En la Figura (5.18) representem la zona central del corresponent diagrama d'orbitals moleculars.

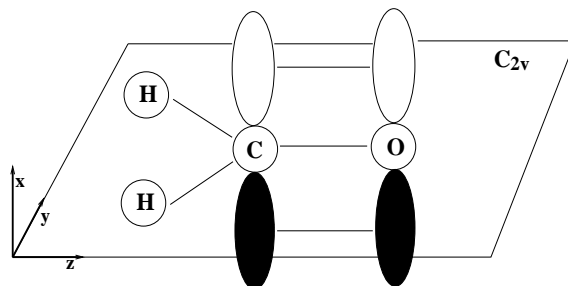


Figura 5.17: Simetria del formaldehid.

En la zona central del diagrama d'orbitals moleculars del  $\text{H}_2\text{CO}$ , els orbitals estan etiquetats a l'esquerra d'acord amb  $C_{2v}$  i a la dreta amb nomenclatura tradicional.

Com es pot veure en la Figura (5.18), la transició més baixa energèticament en aquest cas és  $n \rightarrow \pi^*$ , i implica una transició des de l'estat fonamental,  ${}^1A_1$ , fins a un estat de configuració  $b_1^2 b_2 b_1$  ( ${}^1A_2$  o  ${}^3A_2$ ).

Si tenim en compte que  $\mu(A_1 + B_1 + B_2)$ <sup>8</sup>, comprovem que la transició  $n \rightarrow \pi^*$  està orbitalment prohibida (presenta simetria prohibida d'espai). En general, qualsevol transició  $n \rightarrow \pi^*$  prohibida per simetria espacial, encara que siga permesa d'espín, presenta una dèbil absorció (és el cas de la transició  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ ). La transició  ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_2$  que, a banda de prohibida d'espai, està prohibida per espín, per la qual cosa serà encara molt més feble.

Podem afirmar, aleshores, que les cetones alifàtiques presentaran una dèbil absorció al voltant de 280 nm, deguda a la transició  $n \rightarrow \pi^*$  permesa d'espín i prohibida d'orbital. També presentaran transicions  $n \rightarrow \sigma^*$  i  $\pi \rightarrow \pi^*$ , però aquestes apareixen a major energia.

És molt interessant fer notar que *la posició del màxim* d'absorció de la transició  $n \rightarrow \pi^*$  no varia únicament en funció de l'entorn del grup carbonil, sinó que *canvia amb el dissolvent utilitzat*. Per exemple, la transició  $n \rightarrow \pi^*$  d'acetona en aigua es troba a 264.5 nm, en metanol a 270 nm, en etanol a 272 nm, en cloroform a 277 nm i en hexà a 279 nm. Aquesta variació s'explica en termes d'estabilització del parell solitari en l'estat fonamental per formació de ponts d'hidrogen. A major intensitat dels ponts d'hidrogen, major estabilització.

<sup>7</sup>Podem trobar aquest exemple estudiat amb molt de detall en el Sindhu [15], pàgina 207.

<sup>8</sup>Les coordenades  $(x, y, z)$  del moment dipolar, d'acord amb la taula de caràcters  $C_{2v}$ , presenten simetries  $(B_1, B_2, A_1)$ .

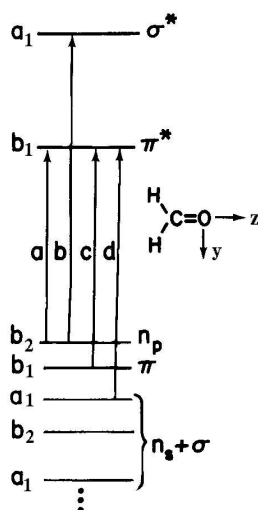


Figura 5.18: Diagrama d'orbitals moleculars del formaldehid.

zació del parell no enllaçant i major energia és necessitada per a efectuar la transició espectroscòpica.

Per a designar l'efecte de l'entorn molecular o del dissolvent sobre la posició i intensitat del màxim d'absorció, hi ha una terminologia usual:

- Efecte hipsocròmic: corriment al blau (augment d'energia).
- Efecte batocròmic: corriment al roig (decreixement d'energia).
- Efecte hipercròmic: augment d'intensitat.
- Efecte hipocròmic: decreixement d'intensitat.
- Cromòfor: grup funcional responsable principal de l'absorció.

És interessant notar que mentre les transicions  $n \rightarrow \pi^*$  presenten un efecte hipsocròmic amb l'increment de la polaritat del dissolvent (per l'estabilització per ponts d'hidrogen del parell solitari,  $n$ ), les transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$  presenten efecte batocròmic per motiu de l'estabilització que pateix l'estat excitat  $\pi^*$  si s'incrementa la polaritat.



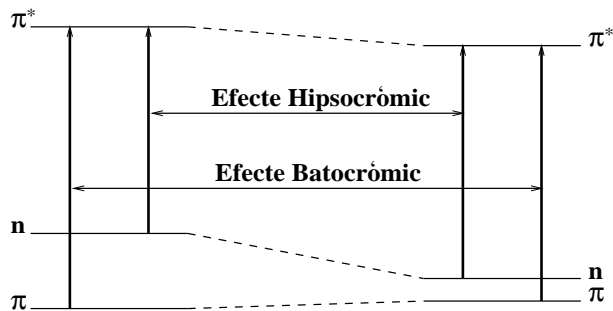


Figura 5.19: Efecte de l'increment de la polaritat del dissolvent sobre els orbitals moleculars  $n$ ,  $\pi$  i  $\pi^*$ .

La Figura (5.19) il·lustra que l'estabilització per pont d'hidrogen és més intensa en l'orbital  $n$  que en el  $\pi^*$ .

#### 5.4.5 Compostos aromàtics

Considerarem el cas del benzè<sup>9</sup> com a model per a estudiar espectres electrònics de compostos aromàtics. De seguida sabem que les transicions menys energètiques són de tipus  $\pi \rightarrow \pi^*$ , perquè els orbitals moleculars  $\pi$  ocupen la zona central del diagrama d'orbitals moleculars (vegeu Figura (5.20)).

La configuració del benzè en l'estat fonamental és:  $\dots (e_{1g})^4$ , cosa que dóna lloc a un terme  ${}^1A_{1g}$ . La configuració del benzè en l'estat excitat de més baixa energia té una configuració:  $\dots (e_{1g})^3 e_{2u}$ , cosa que dóna lloc a diversos termes (l'obtenció de termes s'il·lustra en TG [13], secció 12.2):

$$e_{1g}^3 \equiv e_{1g}^1; e_{1g} \times e_{2u} = b_{1u} + b_{2u} + e_{1u} \Rightarrow \begin{cases} {}^1E_{1u} & {}^1B_{2u} & {}^1B_{1u}, \\ {}^3E_{1u} & {}^3B_{2u} & {}^3B_{1u}. \end{cases}$$

Hi ha, doncs, un conjunt de tres singulets excitats, corresponents a la transició  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que presentaran menor energia que la resta de singulets excitats. Els components del moment dipolar en el grup de simetria  $D_{6h}$  presenten

<sup>9</sup>Podeu trobar una discussió molt completa del benzè en Steinfeld [16], pàgines 272-280, i en el Harris i Bertolucci [6], pàgines 377-379 i 386-399.

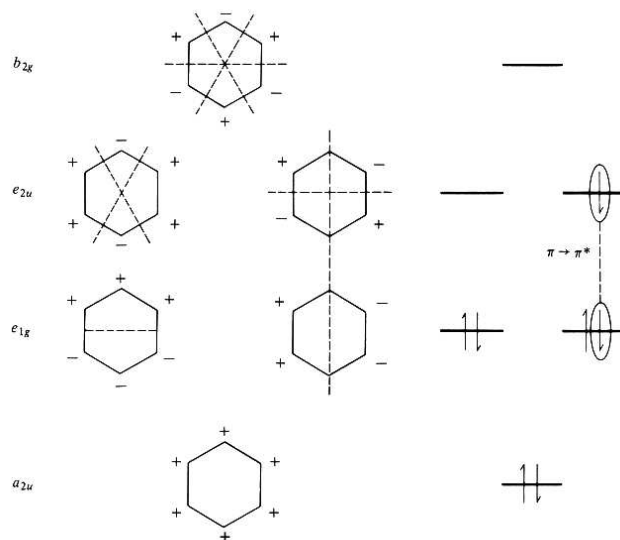


Figura 5.20: Diagrama d'orbitals moleculars del benzè i representació d'aquests.

simetries:

$$\mu_z \in A_{2u}, \quad (5.55)$$

$$\mu_x \in E_{1u}, \quad (5.56)$$

$$\mu_y \in E_{1u}. \quad (5.57)$$

El component  $\mu_z$  dona lloc a transicions amb polarització paral·lela (paral·lela a l'eix principal de simetria, i.e. perpendicular al pla molecular), mentre que les altres dues,  $\mu_x$  i  $\mu_y$ , donen lloc a bandes perpendiculars polaritzades perpendicularment (i.e., dins el pla molecular).

Si calculem les regles de selecció Franck-Condon,  $\langle \Psi_0^e | \mu^e | \Psi_1^e \rangle$ , per a les possibles transicions, obtenim els resultats resumits en la taula (5.1).

A la vista dels resultats, assignem  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$  a la transició més intensa, que apareix en l'espectre a 180 nm (vegeu l'espectre en la Figura (5.21)). Hi ha dues bandes menys intenses que apareixen a 200 i 260 nm, i que probablement correspondran a les transicions permeses per espín i prohibides per simetria

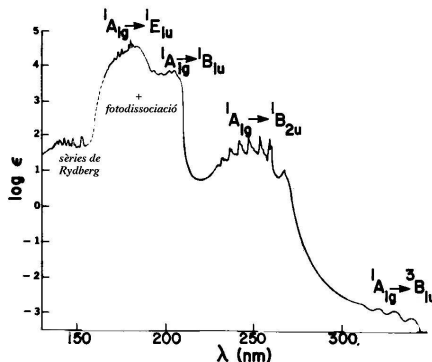


Figura 5.21: Espectre UV del benzè.

Transició	$\langle \Psi_0^e   \mu^e   \Psi_1^e \rangle$	Tipus de transició
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	$A_{1g} \begin{bmatrix} A_{2u} \\ E_{1u} \end{bmatrix} E_{1u} = \begin{bmatrix} E_{1g} \\ \underline{A_{1g}} + A_{2g} + E_{2g} \end{bmatrix}$	permesa
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	$A_{1g} \begin{bmatrix} A_{2u} \\ E_{1u} \end{bmatrix} B_{1u} = \begin{bmatrix} B_{2g} \\ E_{2g} \end{bmatrix}$	prohibida
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	$A_{1g} \begin{bmatrix} A_{2u} \\ E_{1u} \end{bmatrix} B_{2u} = \begin{bmatrix} B_{1g} \\ E_{2g} \end{bmatrix}$	prohibida

Taula 5.1: Regles de selecció Franck-Condon aplicades a transicions del benzè.

espacial,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$  i  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ , l'assignació específica de les quals la farem partint de l'acoblament vibrònic.

Hi ha, finalment, una banda a menor energia (340 nm) i molt menys intensa, que també haurà de ser  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La seua menor energia deriva de l'estabilització de triplets respecte dels singulets (principi de Hund). La seua escassíssima intensitat ( $10^{-3}$ ) fa pensar en una doble prohibició (espai i espín). Podem pensar a assignar a aquest senyal la transició  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1u}$  o, alternativament,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{2u}$ . Partint de l'estructura vibrònica de l'espectre de fosforescència<sup>10</sup>, aquesta resulta ser  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1u}$ .

Assignades les tres transicions  $\pi \rightarrow \pi^*$  (singulet  $\rightarrow$  singulet), les sèries que apareixen a *major energia* podem assignar-les com a sèries Rydberg.

<sup>10</sup>Harris i Bertolucci [6], pàgina 391.

Fem ús ara de l'anàlisi vibrònica per a determinar quina és la banda de 260 nm (i, per exclusió, la de 200 nm).

Considerem que, en l'estat  ${}^1A_{1g}$ , a temperatura ambient l'únic estat vibracional poblat és el fonamental,  $v = 0$ . Aleshores, l'acoblament vibrònic, equació (5.9),

$$M(Q)_e \int \Psi_0^{N*} \Psi_v^N d\tau + \left( \frac{\partial M_e}{\partial Q} \right)_e \int \Psi_0^{N*} Q \Psi_v^N d\tau, \quad (5.58)$$

ens diu que, sempre que  $\frac{\partial M}{\partial Q} \neq 0$ , la transició  $v = 0 \rightarrow v = 1$  serà la principal responsable de la transició electrònica<sup>11</sup>, atès que la integral del terme esquerre de l'equació (5.58) és zero si hi ha transició vibracional ( $\Psi_0 \neq \Psi_v'$ ). Aleshores, considerem la transició amb moment:

$$\int \Psi_e'^* \Psi_0^{N*} \mu \Psi_1^N \Psi_e d\tau, \quad (5.59)$$

on el subíndex  $e$  fa referència a funció electrònica, i els subíndexs 0 i 1 fan referència als nivells vibracionals.

La simetria de l'estat de partida és  ${}^1A_{1g}$ . El moment dipolar, per la seua banda, presenta una simetria  $A_{2u}$  en la direcció  $\parallel$  i  $E_{1u}$  en la direcció  $\perp$ . Aleshores, com cal que l'integrand de l'equació (5.59) siga simètric, podem obtenir:

- una banda polaritzada  $\parallel$ , si l'estat d'arribada,  $(\Psi_1 \Psi_e)$ , és de simetria  $A_{2u}$ ,
- una banda polaritzada  $\perp$ , si  $(\Psi_1 \Psi_e)$  és de simetria  $E_{1u}$ .

Hem d'esbrinar si la funció electrònica d'arribada és  $B_{1u}$  o  $B_{2u}$ .

Pel que fa a la funció vibracional, el benzè presenta 30 modes normals de vibració amb simetries:

$$a_{1g} a_{2g} b_{2g} e_{1g} e_{2g} a_{2u} b_{1u} b_{2u} e_{1u} e_{2u}.$$

De tots aquests, únicament aquells que, multiplicats per  $B_{1u}$  o  $B_{2u}$ , donen lloc a alguna de les simetries de  $\mu$ ,  $A_{2u}$  o  $E_{1u}$ , poden servir com a font de l'acoblament vibrònic. Podem descartar des d'un principi tots els modes de

<sup>11</sup>Si escrivim  $Q$  en termes de creadors/aniquiladors és immediat concloure que  $\langle \Psi_0^{N*} | Q | \Psi_v^N \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{v+1} \delta_{v,v+1} + \sqrt{v} \delta_{v,v-1})$ . El primer delta de Cronecker serà sempre zero. El segon pot no ser zero si  $v - 1 = 0$ , i.e. si  $v = 1$ .

vibració amb simetria  $u$ , atès que el seu producte amb la funció electrònica,  $B_{1u}$  o  $B_{2u}$ , serà necessàriament *gerade* i, per tant, distint de les simetries del moment dipolar. Pel que fa als modes amb simetria  $g$ , la següent taula conté els resultats de multiplicar-los per les possibles funcions electròniques. Marquem amb negreta els productes amb la mateixa simetria que el moment dipolar.

	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{2g}$	$E_{1g}$	$E_{2g}$
$B_{1u}$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	<b><math>A_{2u}</math></b>	$E_{2u}$	<b><math>E_{1u}</math></b>
$B_{2u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_{1u}$	$E_{2u}$	<b><math>E_{1u}</math></b>

Concloem que, de tots els modes amb simetria  $g$ , només els modes  $b_{2g}$  i  $e_{2g}$  poden donar lloc a l'acoblament vibrònic. Si l'acoblament es dona amb  $\Psi_e(b_{1u})$ , hi apareixerà una banda amb polarització paral·lela, originada pel mode  $b_{2g}$ , i una amb polarització perpendicular, originada per  $e_{2g}$ . Si l'acoblament es dona amb  $\Psi_e(b_{2u})$  únicament hi apareix una banda amb polarització perpendicular.

A partir del fet experimental que el benzè no posseeix a 260 nm cap banda  $\parallel$ , concloem que l'assignació de 260 nm cal fer-la a la transició  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ .

#### 5.4.6 Complexos de metalls de transició

La *teoria de camp cristal·lí* afirma que la degeneració que presenten els cinc orbitals atòmics  $d$  d'un metall de transició no coordinat (que presenta *simetria esfèrica*) es trenca quan aquest es coordina octaèdricament, donant lloc a dos nous tipus d'orbitals atòmics, tal i com es pot veure en la Figura (5.22) (vegeu també TG [13], secció 12.3).

Si  $\Delta \approx 0$ , la regla de Hund de màxima multiplicitat fa que els electrons es col·loquen desparellats i amb espins paral·lels (situació *d'espín alt*, vegeu Figura (5.23)). Contràriament, quan els lligands que es coordinen amb el metall de transició provoquen un fort  $\Delta$ , les configuracions més estables poden preferentment els orbitals  $t_{2g}$ , perquè l'energia d'aparellament electrònic,  $P$ , és inferior a  $\Delta$ . S'originen així situacions *d'espín baix* (vegeu Figura (5.23)).

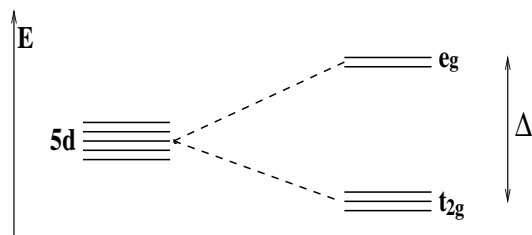


Figura 5.22: Orbitals atòmics d'un metall de transició en simetria esfèrica (esquerra) i octaèdrica (dreta).  $\Delta$  és l'energia d'estabilització del camp cristal·lí.



Figura 5.23: Exemple d'espín alt (esquerra) i espín baix (dreta) d'un metall  $d^5$  en simetria octaèdrica.

### Transicions electròniques

Una primera conclusió que podem extraure amb el model (simplista) orbitalic del camp cristal·lí és que, tot i que les transicions  $t_{2g} \rightarrow e_g$  conserven l'espín, són *transicions prohibides*, atès que la simetria dels orbitals de partida i d'arribada és  $g$ , mentre que el moment dipolar presenta simetria  $u$ .

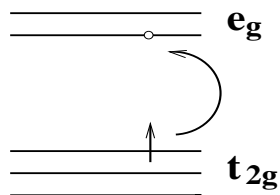


Figura 5.24: Transició electrònica d'un metall de transició: els orbitals d'eixida i d'arribada tenen la mateixa simetria, *gerade*.

El fet que en realitat es donen transicions és degut a l'existència de vibracions moleculars no totalment simètriques que acoblen amb la transició

electrònica, de manera que cal calcular el moment de transició no sols amb la funció electrònica, sinó amb la funció vibrònica completa:

$$\vec{\mu} = \int \Psi_e'^* \Psi_{v=0}'^* \vec{\mu} \Psi_{v=1} \Psi_e d\tau. \quad (5.60)$$

Per a una correcta interpretació de l'espectre no podem limitar-nos a un model orbitalic, sinó que cal calcular les energies dels diversos estats electrònics que s'originen a partir d'una configuració  $d^n$  donada en presència del camp generat pels lligands (vegeu, e.g. TG [13], secció 12.2).

### L'espectre $d \rightarrow d$

L'objecte d'aquest apartat és evidenciar que, fins i tot el més simple dels espectres d'aquest tipus, l'absorció del complex color morat  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ , que correspon a un complex  $d^1$ , presenta remarcables complicacions.

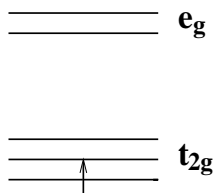


Figura 5.25: Configuració electrònica d'un complex octaèdric de  $\text{Ti}^{+3}$ .

L'àtom aïllat presenta una configuració  $d^1$ , la qual dona lloc al terme  ${}^2D$ . En presència d'un camp octaèdric la configuració fonamental és  $t_{2g}^1$  i dona lloc al terme  ${}^2T_{2g}$ . La configuració excitada,  $e_g^1$ , produeix finalment el terme  ${}^2E_g$ .

La transició  $d \rightarrow d$  és, doncs,  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ . Si anem a l'espectre, però, no trobem una banda simètrica nítida, sinó una espècie de superposició de dues de diferent intensitat (vegeu Figura (5.26)).

L'explicació d'aquest fet experimental és l'anomenat *efecte Jahn-Teller*, que evidencia que qualsevol molècula no lineal<sup>12</sup> en un estat degenerat sofreix

<sup>12</sup>Per a molècules lineals hi ha també un efecte semblant anomenat de Renner-Teller, vegeu Herzberg [8], pàgina 26 i ss.

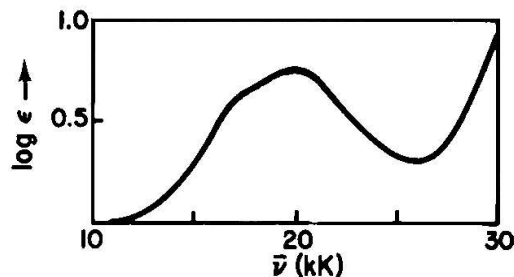


Figura 5.26: Espectre de la transició  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  del  $\text{Ti}^{+3}$ .

una distorsió que, en trencar la degeneració, simultàniament estabilitza l'energia de l'estat més baix (vegeu teoria de grups de simetria [13], pàgines 150-154).

Per al cas concret del  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ , una distorsió que passe d'octaedre a bipiràmide ocasiona una reducció de simetria  $O_h \rightarrow D_{4h}$  (sobre reduccions de simetria mireu, e.g. TG [13], secció 11). La taula següent recull el desdoblament de simetries en baixar des de  $O_h$  a  $D_{4h}$ . En particular, l'estat triplement degenerat  $T_{2g}$  dona lloc a un estat no degenerat  $B_{2g}$ , que resulta estabilitzat, i un parell d'estats degenerats  $E_g$ , que queden desestabilitzats.

$$\begin{array}{ccc} O_h & \rightarrow & D_{4h} \\ \hline t_{2g} & \rightarrow & e_g + b_{2g} \\ e_g & \rightarrow & a_{1g} + b_{1g} \end{array}$$

Així, per al cas del  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ , la reducció de simetria fa que l'espectre que en simetria  $O_h$  presentaria una única banda passe a tenir-ne tres: dues en el visible, i molt solapades, i una altra a una freqüència molt menor (IR), com il·lustra la figura adjunta.

#### 5.4.7 Transicions amb transferència de càrrega

En la regió d'alta energia de la majoria de complexos de metalls de transició hi ha bandes intenses atribuïdes a transicions entre orbitals localitzats en l'àtom central i orbitals localitzats en els lligands. Aquestes transicions se solen anomenar *de transferència de càrrega* perquè, en portar electrons del metall fins



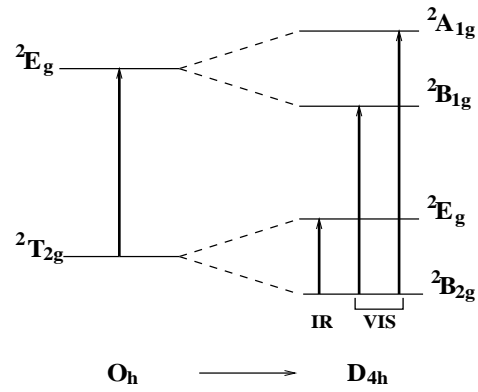


Figura 5.27: Transicions  $d \rightarrow d$  en simetria  $O_h$  i  $D_{4h}$  per al  $Ti^{+3}$ .

a orbitals del lligand, o viceversa, estan oxidant o reduint el metall (respectivament).

Podeu trobar una extensa discussió sobre aquest tòpic en Lever [10].

## 5.5 Apèndixs

### 5.5.1 Propietats del producte de representacions irreduïbles

*Regles generals*

$$\begin{aligned}
 A \times A = A, B \times B = A, A \times B = B, A \times E = E, B \times E = E, A \times T = T, \\
 B \times T = T, g \times g = g, u \times u = g, ' \times ' = ', '' \times '' = ', ' \times '' = '', \\
 A \times E_1 = E_1, A \times E_2 = E_2, B \times E_1 = E_2, B \times E_2 = E_1,
 \end{aligned}$$

excepte els grups  $D_2$  i  $D_{2h}$  on

$$B_1 \times B_2 = B_3, B_2 \times B_3 = B_1, B_3 \times B_1 = B_2.$$

*Subíndexs d' A i B*

$$1 \times 1 = 1, 2 \times 2 = 1, 1 \times 2 = 2, \text{ excepte els grups } D_2 \text{ i } D_{2h} \text{ on}$$

$$1 \times 2 = 3, 2 \times 3 = 1, 1 \times 3 = 2.$$

*Representacions doblement degenerades*

per a  $C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}, S_6, O, O_h, T, T_d, T_h$ :

$$\begin{aligned}
 E_1 \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + [A_2] + E_2, \\
 E_1 \times E_2 = B_1 + B_2 + E_1,
 \end{aligned}$$

per a  $C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, D_{4h}, S_4$ :

$$E \times E = A_1 + [A_2] + B_1 + B_2.$$

Els grups de les llistes anteriors que presenten símbols  $A, B$  o  $E$  sense subíndexs, cal entendre  $A_1 = A_2 = A$ , etc.

Per als Grups  $D_5, C_{5v}, D_{5d}$ :

$$E_i \times E_i = A_1 + [A_2] + E_j.$$

*Representacions triplement degenerades*

per a  $T_d, O, O_h$ :

$$\begin{aligned} E \times T_1 &= E \times T_2 = T_1 + T_2, \\ T_1 \times T_1 &= T_2 \times T_2 = A_1 + E + [T_1] + T_2, \\ T_1 \times T_2 &= A_2 + E + T_1 + T_2, \end{aligned}$$

per a  $T, T_h$  cal remoure els subíndexos 1 i 2 de  $A$  i  $T$ :

*Molècules lineals ( $C_{\infty v}$  i  $D_{\infty h}$ )*

$$\begin{aligned} \Sigma^+ \times \Sigma^+ &= \Sigma^- \times \Sigma^- = \Sigma^+, \quad \Sigma^+ \times \Sigma^- = \Sigma^-, \\ \Sigma^+ \times \Pi &= \Sigma^- \times \Pi = \Pi; \quad \Sigma^+ \times \Delta = \Sigma^- \times \Delta = \Delta; \text{ etc.}, \\ \Pi \times \Pi &= \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta, \\ \Delta \times \Delta &= \Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Gamma, \\ \Pi \times \Delta &= \Pi + \Phi. \end{aligned}$$

*Grup de l'esfera ( $K_h$ )*

$$[D_j \times D_j]^- = D_{2j-1} + D_{2j-3} + \dots + D_1.$$

**5.5.2 Regles de selecció en molècules lineals**

Cal cercar sota quines condicions el moment de transició,  $\langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle$ , presenta un integrand amb algun component totalment simètric. Per a determinar açò cal conèixer les propietats de simetria dels factors individuals.

En el cas de molècules no centrosimètriques, com ara el CO, cal acudir al grup de simetria  $C_{\infty v}$ . En aquest grup, el component  $z$  del moment dipolar apareix en la taula de caràcters en la representació totalment simètrica  $\Sigma^+$  i, conjuntament, els altres dos components,  $x$  i  $y$ , apareixen en la representació  $\Pi$ . Per al cas de molècules lineals centrosimètriques, grup  $D_{\infty h}$ , com ara el  $\text{CO}_2$ , a més a més, el moment dipolar és *ungerade*, motiu pel qual les representacions en  $D_{\infty h}$  són  $\Sigma_u^+$ ,  $\Pi_u$ .

Considerem primer el component  $z$ : com que  $\mu_z$  presenta simetria  $\Sigma^+$ , cal que el producte  $(\Psi_1 \cdot \Psi_2)$  presente aquesta mateixa simetria si volem que el triple producte siga de simetria  $\Sigma^+$  (vegeu secció 5.7 de TG [13]). Perquè  $(\Psi_1 \cdot \Psi_2)$  presenten simetria  $\Sigma^+$  caldrà també que les dues funcions,  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$ , tinguen la mateixa simetria entre si, cosa que es tradueix en  $\Delta\Lambda = 0$ .

Els altres dos components del moment dipolar presenten simetria  $\Pi$ . Caldrà, doncs, que el producte  $(\Psi_1 \cdot \Psi_2)$  siga de simetria  $\Pi$ . Açò ho podem aconseguir multiplicant  $\Sigma \otimes \Pi$ , o bé  $\Pi \otimes \Delta$ , o bé  $\Delta \otimes \Phi$ , etc. (vegeu, e.g., taules de productes de representacions, apèndix III de [8]), és a dir, amb una transició que comporte  $\Delta\Lambda = \pm 1$ .

Globalment, doncs,

$$\Delta\Lambda = 0 \pm 1. \quad (5.61)$$

Entre les transicions permeses per al component  $z$  del moment dipolar ( $\Delta\Lambda = 0$ ) hi ha la transició  $\Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 0$ , que va d'estats  $\Sigma^+$ ,  $\Sigma^-$  a aquests mateixos estats. Atès que  $\mu_z$  té simetria  $\Sigma^+$ , caldrà que el producte  $(\Psi_1 \cdot \Psi_2)$  presente aquesta mateixa simetria. Vol dir açò que  $\Psi_0$  i  $\Psi_1$  han de presentar l'una la mateixa simetria que l'altra. En conseqüència, **queda prohibida la transició  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$** . Tenim com a possibles transicions:

$$(-) \leftrightarrow (-); (+) \leftrightarrow (+). \quad (5.62)$$

Finalment, per al cas de molècules centrosimètriques, atès que el moment dipolar és *ungerade* ( $u$ ), caldrà que el producte  $(\Psi_1 \cdot \Psi_2)$  siga també *ungerade*. En conseqüència,  $\Psi_0$  i  $\Psi_1$  han de tenir diferent simetria  $g/u$ , i les transicions permeses són:

$$g \leftrightarrow u. \quad (5.63)$$

### 5.5.3 Construcció dels MO's de l'aigua

Construïm els orbitals moleculars de l'aigua com a combinació lineal dels orbitals atòmics de l'oxigen (àtom central) i els orbitals dels hidrògens (àtoms perifèrics) d'igual simetria i energia similar. Escrivim, en primer lloc, la taula de caràcters del grup  $C_{2v}$ , on afegim els caràcters de la representació reductible  $\Gamma_H$ , de la qual són base els dos orbitals atòmics  $1s$  dels hidrògens.

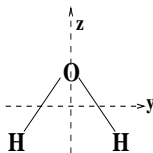


Figura 5.28: Definició dels eixos en relació amb la taula de caràcters de l'aigua.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$
$\Gamma_H$	2	0	0	2	

La descomposició de  $\Gamma_H$  com a suma de representacions irreductibles,  $\Gamma_H = A_1 + B_2$ , l'hem calculada acudint a la fórmula de descomposició de representacions reductibles com a suma d'irreductibles (vegeu secció 5.3 de TG [13]). De la mateixa taula de caràcters (a la dreta) inferim la simetria dels orbitals de l'oxigen en el grup  $C_{2v}$ :  $p_z(A_1)$ ,  $p_x(B_1)$ ,  $p_y(B_2)$  i l'orbital  $s$ , que és totalment simètric, també ha de pertànyer a  $A_1$ .

Els orbitals moleculars els representem en el diagrama de la Figura (5.29). A l'esquerra hi ha els orbitals de l'àtom d'oxigen lliure. En ubicar l'oxigen en un camp de simetria  $C_{2v}$ , els tres orbitals  $p$ , inicialment degenerats, deixen de ser-ho (segona columna de l'esquema). En el centre hi ha els orbitals moleculars i a la dreta els orbitals dels àtoms externs amb etiquetatge de  $C_{2v}$  i tradicional. L'ordenació energètica dels orbitals moleculars és qualitativa i la podem trobar en Levine [11], pàgina 476, i Harris-Bertolucci [6], pàgina 370.<sup>13</sup>

<sup>13</sup>Atkins, però, dóna una altra ordenació, [1] pàgina 268:  $a_1 < b_2 < b_1 < a_1 < b_2 < a_1$ . Probablement les bases emprades en un i altre càlcul hauran sigut distintes.

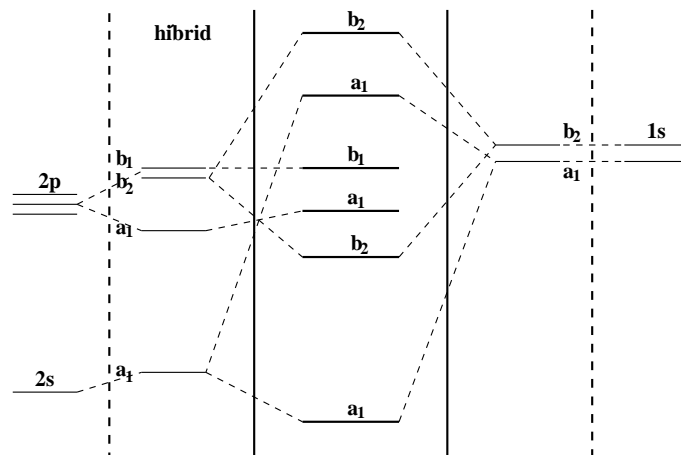


Figura 5.29: Diagrama d'orbitals moleculars per a la molècula d'aigua.

Finalment, en la Figura (5.30), indiquem la forma dels orbitals moleculars, dibuixant els orbitals que van a combinar-se (sumar-se).

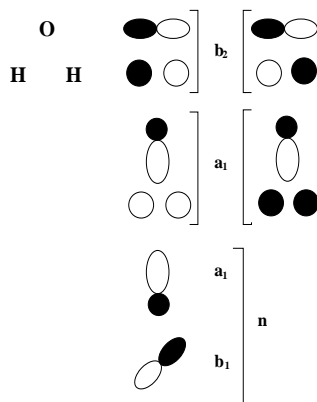


Figura 5.30: Representació dels orbitals atòmics dels components de l'aigua.

### 5.5.4 MOs $\pi$ de l'etilè

Definim els eixos moleculars d'acord amb la figura adjunta:

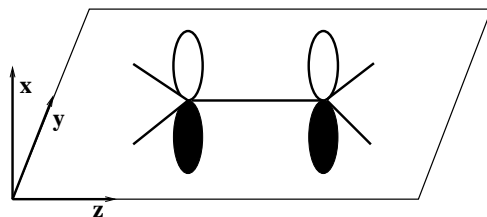


Figura 5.31: Representació dels orbitals atòmics  $p_z$  dels carbonis de l'etilè.

Utilitzem els dos orbitals atòmics  $p_z$  dels carbonis com a base de representació del grup de simetria puntual molecular ( $D_{2h}$ ). És immediat determinar els caràcters d'aquesta representació:

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{p_z}$	2	-2	0	0	0	0	2	-2

així com la descomposició de  $\Gamma_{p_z}$  com a suma de representacions irreductibles de  $D_{2h}$ .

$$\Gamma = B_{2g} + B_{3u}.$$

En la Figura (5.32) representem aquests dos orbitals.

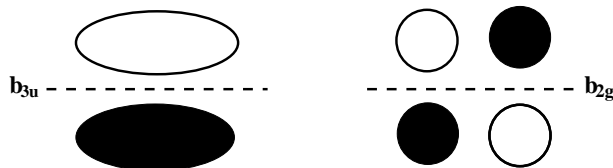


Figura 5.32: Orbitals moleculars de l'etilè.

### 5.5.5 Ajudes a exercicis

#### Problema 1 pàgina 183

La configuració electrònica fonamental del  $O_2$ ,  $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2$ , dóna lloc als termes  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$ . La configuració excitada  $\sigma_g^2 \pi_g^3 \pi_u^3$  dóna lloc als termes  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^1\Delta_u$ . L'estat fonamental és  $^3\Sigma_g^-$ . La primera transició no prohibida poblaria l'estat  $^3\Sigma_u^-$ . La resta de transicions de l'estat fonamental a qualsevol altre estat associat amb aquestes dues configuracions està prohibida.

Considerem que el conjunt de línies registrades entre 51988.6 i 56570.6  $cm^{-1}$  corresponen a la banda  $^3\Sigma_p^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$  i que les línies observades cap a 2000  $cm^{-1}$ , poques i irregulars, es corresponen amb transicions prohibides. Estudiem la transició no prohibida. Cal fer una extrapolació de Birge-Sponer amb l'equació (5.46), on representem  $\Delta\nu$  davant  $v$ . La següent taula recull les dades necessàries per a la representació:

$\nu_v$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $cm^{-1}$ )	$v$
51988.6		
52579.0	590.4	1
53143.4	564.4	2
53679.6	536.2	3
54177.0	497.4	4
54641.8	464.8	5
55078.2	436.2	6
55460.0	381.8	7
55803.1	343.1	8
56107.3	304.1	9
56360.3	253.0	10
56570.6	210.3	11

Representant aquestes dades i fent un ajust per mínims quadrats obtenim una recta amb els resultats que es donen a continuació:

$$\begin{aligned}
 \text{Pendent} &= -38.49 \\
 \text{Punt de tall en abscisses} &\approx 17 \\
 \text{Ordenada en l'origen} &= 647.48 \text{ cm}^{-1} \\
 \text{Coeficient de correlació} &= 0.993
 \end{aligned}$$



Si identifiquem l'energia de dissociació amb l'àrea del triangle que forma la recta de l'ajust en el primer quadrant (àrea que podem calcular com la d'un triangle on coneixem base i altura):

$$D_0 = \frac{1}{2} 17 \cdot 647.48 = 5503.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Si en lloc d'un ajust lineal fem un ajust parabòlic ( $r=0.999$ ) l'energia de dissociació resulta  $D_0 = 5199.2 \text{ cm}^{-1}$ .

### Problema 1 pàgina 185

Per tal de calcular les freqüències a què apareixen les transicions, cal basarse en l'equació (5.3), substituint els valors de  $v'$  i  $v''$  (nivells vibracionals d'arribada i de partida, respectivament). Obtindreu així expressions en funció de  $\bar{\nu}_e$ ,  $\bar{\nu}'$ ,  $\bar{\nu}''$  i  $x'$ . Cadascuna d'aquestes expressions representa la freqüència a què apareix una transició vibrònica.

Freqüències de les transicions,  $\text{cm}^{-1}$ .

$v'$	$v''$					
	0	1	2	3	4	5
0						
1						
2						
3						
4						
5						

El primer ordre de diferències ( $\Delta_1$ ) es calcula restant per files a la freqüència de cada transició la freqüència de la immediatament anterior. Obtindreu d'aquesta manera expressions en funció de  $\bar{\nu}'$  i  $x'$ . Aquestes equacions representen la separació entre senyals de transicions en l'espectre, separació que decreix en augmentar  $v'$  per efecte de l'anharmonicitat.

Diferències de primer ordre de freqüències,  $\Delta_1 \text{ cm}^{-1}$ .

$v'_2 - v'_1$	$v''$					
	0	1	2	3	4	5
1-0						
2-1						
3-2						
4-3						
5-4						

El segon ordre de diferències ( $\Delta_2$ ) es calcula restant separacions consecutives entre transicions. Obtindreu sempre l'expressió  $-2x'\bar{\nu}'$ , que és la quantitat constant en què decreix la separació entre transicions electròniques a mesura que incrementem el nivell vibracional,  $v'$ , en una unitat. Aquest procés està automatitzat en la primera part de la pràctica (7.5).

Diferències de segon ordre de freqüències,  $\Delta_2 \text{ cm}^{-1}$ .

$(v'_2 - v'_1)_2 - (v'_2 - v'_1)_1$	$v''$					
	0	1	2	3	4	5
1-0	-40	-40	-40	-40	-40	-40
2-1	-40	-40	-40	-40	-40	-40
3-2	-40	-40	-40	-40	-40	-40
4-3	-40	-40	-40	-40	-40	-40
5-4	-40	-40	-40	-40	-40	-40

# Bibliografia

- [1] P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2a edició, Oxford University Press, 1986.
- [2] G.M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1962.
- [3] R.N. Dixon, *Espectroscopia y Estructura*, Alhambra, Madrid, 1967.
- [4] A.G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman and Hall, London, 1968.
- [5] J.D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1988.
- [6] D.C. Harris i M. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1989.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1939. 1988.
- [8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966. 1988.
- [9] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley and sons, Chichester, 1987.
- [10] A.B.P. Lever, *J.Chem.Edu.*, 51(1974)612.
- [11] I.N. Levine, *Espectroscopia Molecular*, A.C., Madrid, 1980.
- [12] J. Planelles, *Química Quàntica*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.

- [13] J. Planelles, *Teoria de Grups de Simetria*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [14] S.E. Schwartz, "Textbook errors, The Franck-Condon principle and duration of electronic transition", *J.Chem.Education*, 50(1973)608.
- [15] P.S. Sindhu, *Molecular Spectroscopy*, McGraw Hill, New Delhi, 1991.
- [16] J.I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, The M.I.T. Press, Cambridge, 1985.

## Capítol 6

# Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear

### 6.1 Aspectes clàssics

#### 6.1.1 La precessió de Larmor

L'origen de la Ressonància Magnètica Nuclear (MNR) ve lligada a l'existència de moments magnètics nuclears. Des d'un punt de vista clàssic, tot corrent elèctric a una espira d'àrea  $\vec{S}$  produeix un moment magnètic  $\vec{\mu} = i\vec{S}$ , on  $i$  és la intensitat de corrent. Aquest dipol magnètic es pot escriure en termes del moment angular  $\vec{L}$  de les càrregues que recorren l'espina en la forma:

$$\vec{\mu} = \beta\vec{L}, \quad (6.1)$$

on  $\beta$  és un factor de proporcionalitat, funció de la càrrega i la massa de les partícules portadores de la càrrega ( $\beta = \frac{e}{2m}$  per a una partícula de càrrega  $e$  i una massa  $m$  en òrbita tancada<sup>1</sup>).

En presència d'un camp magnètic  $\vec{B}$ , l'esmentat moment magnètic  $\vec{\mu}$  es veu sotmès a un parell de forces que tracten d'alinear-lo amb el camp  $\vec{B}$ . El moment del parell de forces és (vegeu e.g. Kip[3] p. 144 i ss):

$$\vec{M} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}. \quad (6.2)$$

---

<sup>1</sup>Vegeu secció (6.5.1).

Aquest moment, en actuar sobre el dipol, per a alinear-lo amb el camp, provoca la variació del seu moment angular. D'acord amb la segona llei de la mecànica:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt}. \quad (6.3)$$

Amb les equacions (6.1), (6.2) i (6.3) concloem que:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \beta \vec{L} \wedge \vec{B}, \quad (6.4)$$

cosa que vol dir que  $d\vec{L}$  és perpendicular a  $\vec{L}$  i a  $\vec{B}$ , com indica la Figura (6.1).

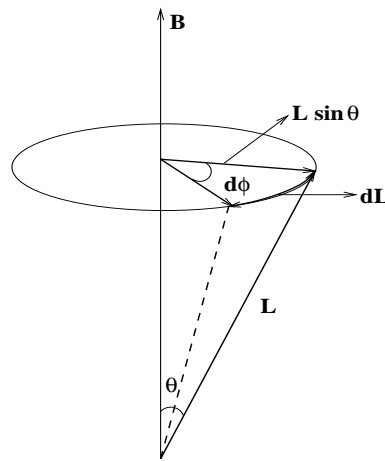


Figura 6.1: Moment angular en un camp magnètic.

Aquesta mateixa figura mostra també que el mòdul  $|d\vec{L}|$  presenta un valor  $|d\vec{L}| = |\vec{L}| \sin \theta d\phi$ . És a dir, que  $\frac{d|\vec{L}|}{dt} = |\vec{L}| \sin \theta \frac{d\phi}{dt} = |\vec{L}| \omega \sin \theta$ , igualtat que comparada amb l'equació (6.4):

$$\begin{aligned} \frac{d|\vec{L}|}{dt} &= |\vec{L}| \omega \sin \theta \\ &= \beta |\vec{L}| |\vec{B}| \sin \theta, \end{aligned}$$

dóna lloc a,

$$\omega = \beta |\vec{B}|. \quad (6.5)$$

Pot ser sorprenent que el moment que tracta de posar  $\vec{\mu}$  paral·lel a  $\vec{B}$  no ho aconsegueix sinó que provoca un moviment de precessió (*precessió de Larmor*) de  $\vec{\mu}$  al voltant de  $\vec{B}$  amb freqüència  $\omega = \beta|\vec{B}|$ , equació (6.5).

### 6.1.2 Efecte d'un camp de radiofreqüències perpendicular

Sobre un dipol  $\vec{\mu}$  que gira amb una freqüència  $\omega_0$  al voltant d'un camp  $B_z^0$  apliquem un segon camp magnètic oscil·lant  $2B_x \cos \omega t$ .

Considerem la identitat:

$$2B_x \cos \omega t = \underbrace{B_x \cos \omega t + B_y \sin \omega t}_{B_+} + \underbrace{B_x \cos \omega t - B_y \sin \omega t}_{B_-}. \quad (6.6)$$

Aquesta identitat permet ser llegida en el sentit que el camp oscil·lant aplicat en la direcció  $x$  pot considerar-se formalment com la suma de dos camps polaritzats circularment (vegeu Figura (6.2)).

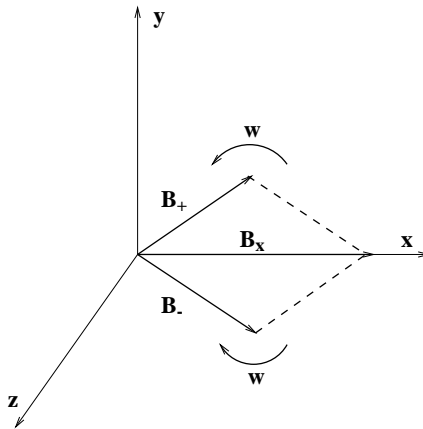


Figura 6.2: Camp  $B_x$  com a suma de dos camps polaritzats circularment.

Considerem ara quina és l'acció d'un camp  $B_{\perp}$  que gira en el pla  $xy$  a diferent velocitat angular  $\omega$  que la velocitat angular  $\omega_0$  a què gira el dipol  $\vec{\mu}$  (vegeu Figura (6.3)).





dipol ha canviat des de  $(\mu_z B_\perp)$  fins a  $(-\mu_z B_\perp)$ , a causa de la variació del component  $z$  de  $\vec{\mu}$  que canvia de signe. Vol dir açò que el dipol ha emès energia. El procés contrari implica l'absorció d'energia.

En resum, l'aplicació d'un segon camp oscil·lant  $B_x$  perpendicular a  $B_z^0$  origina absorcions i/o emissions d'energia per part del dipol magnètic (és a dir, origina espectroscòpia).

## 6.2 Aspectes macroscòpics

El compost sota estudi es dissol en un dissolvent apropiat ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , acetonitril, etc.) i s'afegeix al voltant d'un 5% d'un compost de referència (usualment tetrametilsilà, TMS), encara que la mostra també pot ser sòlida (fins i tot gas, encara que no és freqüent). Hi ha un camp  $B_0$  permanentment aplicat que defineix la direcció  $z$ . Perpendicularment s'aplica un camp de radiofreqüències i la magnitud macroscòpica que es mesura és la variació de la magnetització de la mostra.

Quan dotem la mostra d'una magnetització  $M$  hi ha diversos mecanismes de relaxació, com ara la interacció amb l'entorn (relaxació espín-xarxa) o amb altres nuclis (relaxació espín-espín), que fan decaure la magnetització del nucli ressonants al seu valor d'equilibri  $M_0$ .

La variació de la magnetització de la mostra depèn, doncs, de dos efectes contraposats: l'acció dels camps (del camp fix  $B_0$  i del de radiofreqüències  $B_x$ ) i els fenòmens de relaxació. La plasmació matemàtica d'aquests efectes constitueixen les anomenades *equacions de Bloch*, la resolució de les quals ens proporciona la variació de cada component de la magnetització en funció del temps. L'estudi de les equacions de Bloch cau fora dels objectius del curs, però recomanem acudir al llibre de Harris[2], que presenta una fàcil i amena lectura, així com un complement de gran interès.

Els experiments clàssics de NMR s'anomenen CW (*continuous wave*): s'en-gega una radiofreqüència constant (que és al voltant de 60 MHz per a l'espectroscòpia  $^1\text{H}$ -NMR) i, mitjançant un canvi lent de la intensitat del bobinatge dels electroimants de l'aparell de NMR, es varia el camp magnètic  $B_0$  cercant les ressonàncies dels nuclis amb la radiofreqüència.

L'alternativa consisteix a fixar el camp i variar la radiofreqüència, però açò presenta dificultats tècniques i no s'utilitza excepte, potser, en experiments de doble ressonància.

Avui en dia, però, el més freqüent és l'anomenada espectroscòpia de transformada de Fourier. En aquesta tècnica, en lloc de recórrer lentament l'espectre a la recerca de ressonàncies, mantenim fix el camp extern i apliquem a la mostra una pulsació de radiofreqüència molt intensa i de curta durada ( $1 - 50 \mu\text{sec}$ ).

El temps que dura el pols ha de ser molt més petit que la vida mitjana de relaxació del sistema d'espins. La freqüència mitjana del pols  $\omega_e$  es tria pròxima a la freqüència de ressonància dels nuclis d'interès i es recull el senyal (interferograma) que deixa la mostra, en emetre radiofreqüències, a mesura que retorna a la seua magnetització d'equilibri. Aquest interferograma  $f(t)$  és Fourier-tranformat a  $F(\nu)$ . En esquema, la transformada de Fourier  $F(\nu)$  és una successió de deltes de Dirac en les posicions de ressonància<sup>2</sup>. Aquesta versió més simple de l'experiment (decaïment després d'un pols de radiofreqüència) s'anomena FID (*free induction decay*), però hi ha altres experiments de multipolsos específics per a mesurar temps de relaxació espín-xarxa o espín-espín, així com combinacions amb desacoblaments provocats per pulsacions selectives que donen lloc a la NMR-2D. Tot i que precisament les tècniques de multipolsos són el present de la NMR, i que conèixer NMR és comprendre i interpretar-les, la brevetat així com el caràcter introductor del curs limita que tan sols fem una incursió en el concepte de transformada de Fourier com a tècnica que permet passar del rang temporal al rang de freqüències. Recomanem, però, la lectura del llibre de Harris[2], així com també assenyalaríem l'article, de caire didàctic, de Benn i Günther[1] com a complements formatius en NMR.

### 6.2.1 L'espectre i la seua transformada temporal

Un espectre és, aproximadament, un conjunt de deltes de Dirac en el domini de freqüències. Cada delta està ubicada a una freqüència de ressonància. En l'espectre real les deltes són, en realitat, corbes lorentzianes (vegeu secció

---

<sup>2</sup>En la secció (6.5.2) podeu trobar una aproximació elemental a la transformada de Fourier la seua relació amb els espectres de MNR.

(1.11)). La transformada de Fourier de cada delta és una funció cosinoïdal. La transformada de l'espectre (funció suma de deltes) és, doncs, una suma de funcions cosinoïdals (interferograma).

### Exercicis

1. Construïu un espectre amb senyals d'igual intensitat a  $10^3$ ,  $2 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^3$ ,  $7 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$ ,  $9 \cdot 10^3$  MHz. Suposeu que les corbes són lorentzianes:

$$f(x, h) = a^2 h / [a^2 + (x - x_0)^2].$$

Aquesta és una funció centrada en  $x_0$ , d'altura (intensitat)  $h$  i amplada que està relacionada amb el valor  $a$ . Agafeu  $h = 1$  i  $a = 100$  en tots els casos.

2. Fourier-transformeu aquest espectre. Vol dir açò que calculeu  $f(t) = \sum_{i=1}^6 \frac{h_i}{2\pi} \cos 2\pi\omega_i t$ . Recordeu que les intensitats són  $h_i = 1$  per a totes les transicions, i que  $\omega_i$  són les posicions dels senyals en el rang de freqüències. Podeu imitar un FID si multipliqueu l'interferograma  $f(t)$  per una funció d'amortiment  $e^{-t/\tau}$  (agafeu  $\tau = 0.0025$ ) que simula la relaxació cap a la magnetització d'equilibri.

Compareu els resultats amb els de la pràctica de la secció (7.6.1).

3. Mostreu que la duració de la pulsació de radiofreqüències determina el seu rang de freqüències. Comproveu que  $\tau = 10 \mu\text{sec}$  dona un rang de  $10^5 \text{ Hz}$ . Compareu els vostres resultats amb els de la secció (6.5.5).

## 6.3 Aspectes quàntics

En l'apartat (6.1.1) hem mostrat que hi ha una relació entre el moment angular orbital  $\vec{L}$  d'una càrrega en moviment i el moment magnètic  $\vec{\mu}$  que origina l'esmentat moviment orbital de la càrrega:  $\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \vec{L}$ . Per al cas de l'electró, que presenta càrrega negativa,  $\vec{\mu}$  i  $\vec{L}$  estan en sentit contrari. Per als nuclis, que presenten càrrega positiva,  $\vec{\mu}$  i  $\vec{L}$  van en el mateix sentit.

Si anomenem  $I$  el número quàntic de moment angular sabem que (QQ [4], sec. 3.5):

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar. \quad (6.7)$$

Els moments angulars de les partícules subatòmiques no deriven únicament dels moviments orbitàlics. Aquestes partícules presenten addicionalment un moviment angular intrínsec d'espín que se suma al moment angular orbital donant lloc a un moment angular total. La relació entre els moments angulars no clàssics i els moments magnètics associats no és exactament la mateixa que entre les corresponents magnituds clàssiques, equació (6.1) (vegeu QQ sec. 3.6), sinó que cal afegir un factor  $g$  addicional:

$$\vec{\mu} = g_n\beta_n\vec{I}. \quad (6.8)$$

En la notació afegim el subíndex  $n$  per a indicar que ens referim a nuclis. Si no s'afegeix subíndex ens referirem a electrons, seguint la notació usual en NMR.

De vegades  $g_n$  no és un pur factor numèric sinó que és un tensor que permet que  $\vec{\mu}$  i  $\vec{I}$  no siguin colineals<sup>3</sup>. L'estudi de factors  $g_n$  anisotròpics (tensorials) cau fora del marc de les presents notes i enviem el lector interessat a consultar, per exemple, el capítol 4 de Poole i Farach[5].

En presència d'un camp magnètic  $\vec{B}$  uniforme, el moment magnètic  $\vec{\mu}$  presenta una interacció energètica camp-dipol,

$$E = -\mu_z B. \quad (6.9)$$

Amb l'equació (6.8), l'hamiltonià corresponent a l'energia expressada per l'equació (6.9) queda:

$$\hat{\mathcal{H}} = -g_n\beta_n B \hat{I}_z. \quad (6.10)$$

Abans de l'aplicació de  $B$  els estats  $|IM_I\rangle$  corresponents a les distintes possibles projeccions del moment angular  $\vec{I}$  estan degenerades. Després de l'aplicació del camp, tot i que els estats  $|IM_I\rangle$  continuen sent funcions pròpies de l'hamiltonià, es trenca la degeneració:

$$\hat{\mathcal{H}}|IM_I\rangle = -g_n\beta_n\hbar B M_I |IM_I\rangle; \quad M_I = I, I-1, \dots, -I. \quad (6.11)$$

Per al cas del protó ( $I = 1/2$ ) hi ha dos estats ( $|+\rangle$  i  $|-\rangle$ ) separats energèticament una distància  $\Delta$  (vegeu Figura (6.5)):

<sup>3</sup>En la secció (6.5.3) podeu trobar una justificació d'aquest caràcter tensorial.

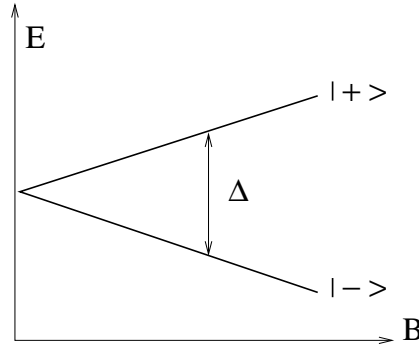


Figura 6.5: Estats d'un protó en presència d'un camp magnètic B.

$$\Delta = g_n \beta_n \hbar B. \quad (6.12)$$

Pot haver-hi espectroscòpia si apliquem una radiació electromagnètica (és la seua part magnètica la que provocarà les transicions en aquest cas). El valor  $\Delta$  fa que la condició de ressonància estiga en el rang de les radiofreqüències. Considerarem el cas (habitual en els aparells de MNR) que el camp oscil·lant de radiofreqüències s'aplique en direcció perpendicular al camp extern  $\vec{B}$ . Etiquetem amb  $x$  aquesta direcció ( $\vec{B}$  marca la direcció  $z$ ), de manera que escrivim:

$$B_x = B_x^0 \cos \omega t. \quad (6.13)$$

La transició entre dos estats  $m$  i  $n$  ve determinada pel valor del coeficient  $c(t)$  (secció (1.6)),

$$c(t) = \int_0^t e^{i\omega_{mn}t} \mathcal{H}'_{mn} dt \quad (6.14)$$

on,

$$\mathcal{H}'_{mn} = \int_v \Psi_m^* (-\hat{\mu}_x B_x^0) \Psi_n \cos \omega t dv. \quad (6.15)$$

Si tenim en compte que,

$$\hat{\mu}_x = g_n \beta_n \hat{I}_x, \quad (6.16)$$

i que, en termes de creadors i aniquiladors,  $\hat{I}_x$  pot ser expressat<sup>4</sup>:

<sup>4</sup>Vegeu secció (6.5.4). Per a més detalls podeu acudir a QQ [4], sec. 3.5.

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-), \quad (6.17)$$

el coeficient  $c(t)$  ve donat per:

$$c(t) = \underbrace{\int_v \Psi_m^*(\hat{I}_+ + \hat{I}_-)\Psi_n dv}_{\text{regla de selecció}} B_x^0 g_n \beta_n \underbrace{\int_0^t e^{i\omega_{mn}t} 2 \cos \omega t dt}_{\text{condició de ressonància}}. \quad (6.18)$$

Atès que (vegeu QQ [4], sec. 6.2 problema 1):

$$\hat{I}_\pm |IM_I\rangle \propto |IM_{I\pm 1}\rangle, \quad (6.19)$$

les regles de selecció per a NMR són (a partir de les equacions (6.18) i (6.19)):

$$\begin{cases} \Delta I = 0, \\ \Delta M_I = \pm 1. \end{cases} \quad (6.20)$$

### 6.3.1 Desplaçament químic

A partir de les equacions (6.12) i (6.20) se segueix que tots els protons d'una molècula podran efectuar espectroscòpia de NMR, però tots presentaran un mateix i únic senyal situat a una freqüència determinada, funció del camp extern aplicat  $B$ . Aleshores aquesta espectroscòpia no tindrà cap utilitat pràctica per a la determinació de l'estructura molecular. Afortunadament, aquest no és el cas, perquè els nuclis d'una molècula es troben immersos en entorns químics diferents i els núvols electrònics que els envolten en cada entorn químic –que són, al cap i a la fi, distintes distribucions de càrrega en moviment– generen, en cada entorn, apantallaments diferents sobre el camp extern. Com a conseqüència, cada nucli sofreix un camp local diferent en funció de l'entorn on està situat. Si anomenem  $\sigma$  la constant de pantalla, l'equació (6.10) ha de ser modificada en la forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = -g_n \beta_n B(1 - \sigma)\hat{I}_z. \quad (6.21)$$

Els valors de  $\sigma$  per al cas dels protons en molècules orgàniques estan al voltant de  $10^{-5}$ .

Si considerem l'equació (6.21) en lloc de l'equació (6.10) ja podem entendre per què, per exemple, la molècula d'etanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , que presenta tres

entorns químics diferents per al protons, dona lloc a tres senyals d'intensitat 1 : 2 : 3. Si  $\sigma$  fóra nul·la (o idèntica per a tots els protons de l'etanol) hi apareixeria un únic senyal amb intensitat 6.

El desplaçament entre dos senyals corresponents a entorns químics diferents, A i B, serà, amb l'equació (6.12),

$$\Delta = \Delta E_A - \Delta E_B = g_n \beta_n \hbar B_0 [(1 - \sigma_a) - (1 - \sigma_b)] = \nu_0 (\sigma_a - \sigma_b) \quad (6.22)$$

Usualment es defineix *el desplaçament químic*  $\delta_{AB}$ ,

$$\delta_{AB} = (\sigma_a - \sigma_b) \cdot 10^6 \text{ ppm}. \quad (6.23)$$

Si tenim en compte que  $\sigma_i$  és de l'ordre de  $10^{-5}$ , podem escriure que:

$$\frac{B_A - B_B}{B_A} = \frac{\sigma_b - \sigma_a}{1 - \sigma_a} \approx \sigma_b - \sigma_a, \quad (6.24)$$

i escriure el desplaçament químic  $\delta_i$  d'un nucli  $i$  respecte d'un compost de referència (TMS, habitualment) segons:

$$\delta_i = \frac{B_{ref} - B_i}{B_{ref}} 10^6 \text{ ppm}. \quad (6.25)$$

De vegades també es defineix,

$$\tau_i = 10 - \delta_i. \quad (6.26)$$

### 6.3.2 Interacció dipolar

Un altre efecte que enriqueix l'espectre de MNR deriva de la interacció entre els dipols magnètics. Considerem dos nuclis,  $a$  i  $b$ . El dipol magnètic del nucli  $a$  genera un camp en la posició  $b$  que interacciona amb el mateix dipol magnètic de  $b$  (i viceversa). Expressar la interacció entre dos dipols magnètics a través del núvol electrònic molecular no és gens trivial: el camp generat pel nucli  $a$  en la posició  $b$ ,  $B_a$ , serà funció del moment angular  $I_a$ , però no necessàriament estarà alineat amb  $\vec{B}_a$ , de manera que, sense entrar en més detalls, escriurem:

$$B_a = \mathbf{T} I_a, \quad (6.27)$$

on  $\mathbf{T}$  és una magnitud tensorial que permet que  $\vec{\mu}_a$  i  $\vec{B}_a$  no siguin colineals.

Aquest camp interacciona amb el moment  $I_b$  (amb el seu moment magnètic associat), de manera que escrivim:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{I}_a \mathbf{j} \hat{I}_b, \quad (6.28)$$

on  $\mathbf{j}$  és una magnitud tensorial que recull tots els efectes lligats a aquesta interacció.

No és una mala aproximació, en la majoria del casos, considerar  $\mathbf{j}$  com un pur factor multiplicador  $j$  (*interacció dipolar isotròpica*). Aleshores,

$$\hat{\mathcal{H}}' = j \hat{I}_a \hat{I}_b = j(\hat{I}_x^a \hat{I}_x^b + \hat{I}_y^a \hat{I}_y^b + \hat{I}_z^a \hat{I}_z^b). \quad (6.29)$$

En termes de creadors/aniquiladors ( $\hat{I}_\pm^{a/b} = \hat{I}_x^{a/b} \pm i\hat{I}_y^{a/b}$ ), l'equació (6.29) queda finalment:

$$\hat{\mathcal{H}}' = j \left[ \hat{I}_z^a \hat{I}_z^b + \frac{1}{2}(\hat{I}_+^a \hat{I}_-^b + \hat{I}_-^a \hat{I}_+^b) \right]. \quad (6.30)$$

## 6.4 Alguns espectres

### 6.4.1 Sistema de dos protons

L'hamiltonià complet d'un sistema de dos protons en presència d'un camp magnètic extern  $B$  el podem escriure:

$$\hat{\mathcal{H}} = -g_n \beta_n B \left[ (1 - \sigma_a) \hat{I}_z^a + (1 - \sigma_b) \hat{I}_z^b \right] + j \left[ \hat{I}_z^a \hat{I}_z^b + \frac{1}{2}(\hat{I}_+^a \hat{I}_-^b + \hat{I}_-^a \hat{I}_+^b) \right]. \quad (6.31)$$

Atès que cada protó tan sols presenta dos possibles estats ( $|+ \rangle$  i  $|-\rangle$ ), la base completa d'estats per al sistema de dos protons serà:

$$|++ \rangle \quad |+- \rangle \quad |-+ \rangle \quad |-- \rangle. \quad (6.32)$$

La presència d'interacció dipolar farà que els elements d'aquesta base no en siguin propis, sinó que els autovectors seran combinacions lineals seues.

Per a determinar els autovalors i autovectors caldrà, prèviament, calcular els elements de matriu  $\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle$ , on  $\Psi_i$ ,  $\Psi_j$  són elements de la base,



equació (6.32), i  $\hat{\mathcal{H}}$  és l'hamiltonià, equació (6.31). Es deixa com a exercici (secció (7.6.2)) comprovar que, anomenant  $k = g_n \beta_n \hbar B$ , la matriu que resulta és:

$$\mathbf{H} = \frac{k}{2}(1 - \sigma_a)\mathbf{M}_1 + \frac{k}{2}(1 - \sigma_b)\mathbf{M}_2 + \frac{j}{4}\mathbf{M}_3 + \frac{j}{2}\mathbf{M}_4, \quad (6.33)$$

on,

$$\mathbf{M}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}; \mathbf{M}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}; \quad (6.34)$$

$$\mathbf{M}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \mathbf{M}_4 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad (6.35)$$

La diagonalització de  $\mathbf{H}$  donarà lloc a autovectors,

$$v_i = a_i |++\rangle + b_i |+-\rangle + c_i |-+\rangle + d_i |--\rangle = \sum_{j=1}^4 \alpha_{ij} |\Psi_j\rangle \quad (6.36)$$

i a autovalors  $E_i, i = 1, 2, 3, 4$ .

Les regles de selecció, equació (6.20), sols permeten transicions amb  $\Delta M = \pm 1$ . Vol dir açò que seran zero les integrals associades a transicions, com ara  $|+-\rangle \rightarrow |-+\rangle, |++\rangle \rightarrow |--\rangle$ , i que seran possiblement no nul·les les integrals associades a transicions que deixen invariant l'espín d'un dels nuclis, com ara  $|+-\rangle \rightarrow |--\rangle, |++\rangle \rightarrow |+-\rangle$ , etc.

La integral de transició  $P_{01} = \langle v_0 | I_x | v_1 \rangle = 1/2 \langle v_0 | (I_+ + I_-) | v_1 \rangle$ , particularitzada al sistema de 2 espins serà, escrivint cada vector com indica l'equació (6.36),

$$P_{01} = \frac{1}{2} \sum_{j,k}^4 \alpha_{0j} \langle \Psi_j | \left[ (I_+^a + I_+^b) + (I_-^a + I_-^b) \right] | \Psi_k \rangle \alpha_{1k}. \quad (6.37)$$

Efectuant les operacions, després de substituir cada vector  $|\Psi_i\rangle$  per l'element  $|\cdot\cdot\rangle$  corresponent,  $\alpha_{0j}, \alpha_{1k}$  pels seus valors concrets  $(a_0, b_0, \dots, d_1)$ ,

s'aplega (comproveu-ho!) al fet que:

$$P_{01} = (a_0 + d_0)(b_1 + c_1) + (b_0 + c_0)(a_1 + d_1). \quad (6.38)$$

Podem reproduir un espectre teòric de línies, associant la posició de cada línia a la diferència d'autovalors  $|E_1 - E_0|$  i l'altura al valor  $|P_{01}|$ , equació (6.38). Si en lloc d'una línia, dibuixem una corba lorentziana centrada en  $|E_1 - E_0|$ , d'altura  $|P_{01}|$  i una amplada arbitrària  $a$ , podem simular l'espectre experimental.

En la Pràctica que podeu trobar en la secció (7.6.2), s'estudien diverses simulacions de l'espectre de dos protons. Els resultats es mostren en les figures adjuntes.

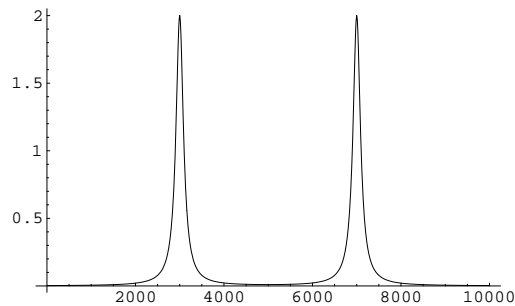


Figura 6.6: Espectre sense acoblament ( $J = 0$ ) amb distinta pantalla ( $a \neq b$ ).

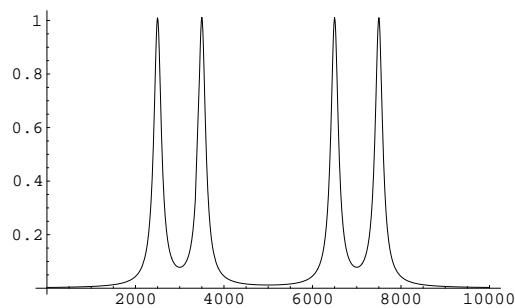


Figura 6.7: Espectre on hi ha acoblament diagonal i distinta pantalla ( $a \neq b$ ).

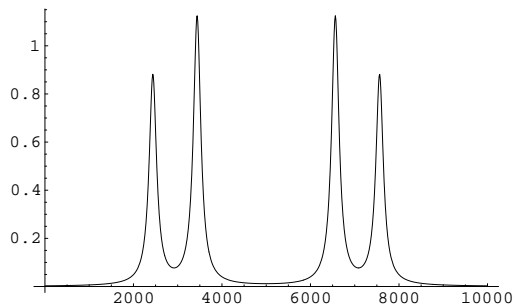


Figura 6.8: Cas general: ( $J \neq 0$ ) i ( $a \neq b$ ).

### 6.4.2 Sistema de tres protons

En la pràctica de la secció (7.6.3) estudiem el cas de tres protons en presència d'un camp. L'hamiltonià és en aquest cas:

$$\hat{\mathcal{H}} = k \left[ (1 - \sigma_a) \hat{I}_z^a + (1 - \sigma_b) \hat{I}_z^b + (1 - \sigma_c) \hat{I}_z^c \right] + j_{ab} \hat{I}_a \hat{I}_b + j_{ac} \hat{I}_a \hat{I}_c + j_{bc} \hat{I}_b \hat{I}_c. \quad (6.39)$$

En la pràctica considerem tan sols no nuls els termes diagonals de la matriu representació de  $\hat{\mathcal{H}}$  en la base  $\{|+++ \rangle, |++- \rangle, \dots, |-- - \rangle\}$ . Rebutjar els termes extradiagonals porta com a conseqüència que els elements  $|\dots \rangle$  de l'esmentada base seran vectors propis de l'hamiltonià. Presentem en les dues figures adjuntes alguns dels resultats.

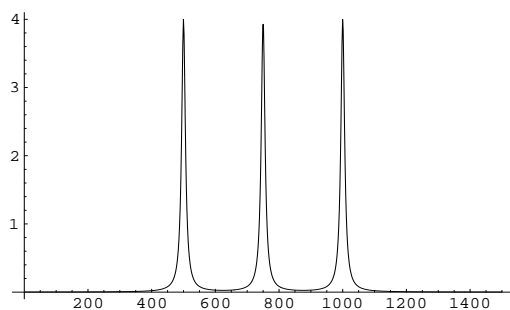


Figura 6.9: Espectre de tres protons sense acoblament ( $J = 0$ ) amb distinta pantalla ( $a \neq b \neq c$ ).

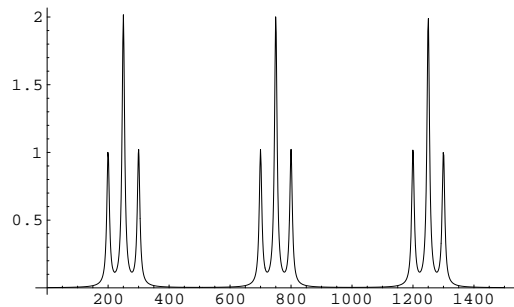


Figura 6.10: Espectre on l'acoblament és equivalent ( $J_{ab} = J_{ac} = J_{bc}$ ), i tenim distinta pantalla ( $a \neq b \neq c$ ).

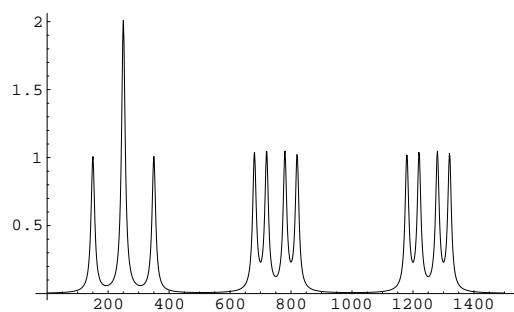


Figura 6.11:  $J_{ab} = J_{ac} \neq J_{bc}$  i distinta pantalla ( $a \neq b \neq c$ ).

S'encoratja el lector perquè realitzi ell mateix les dues pràctiques si vol assolir una visió precisa dels factors que determinen la forma de l'espectre NMR. Almenys es recomana mirar i executar els programes de simulació en les distintes situacions que s'hi proposen.

### 6.4.3 Comentari final

L'ordenació dels resultats que deriven del tractament quàntic, albirat en les dues seccions anteriors, justifiquen tota la sèrie de regles empíriques que utilitza la química orgànica en MNR per a la determinació estructural. Per al cas de l'etanol,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , presentem l'espectre en distints graus de resolució en les Figures (6.12) i (6.13).

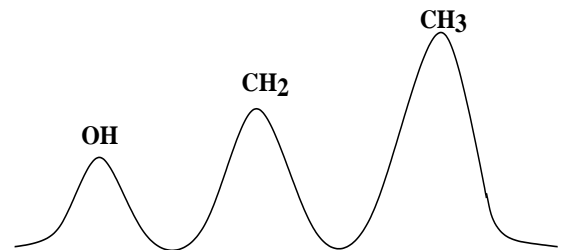


Figura 6.12: Espectre MNR de baixa resolució de l'etanol.

La diferència d'espectres, en medi aquós i no aquós, deriva del fet que traces de  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  catalitzen el ràpid intercanvi de protons del grup hidroxil entre distintes molècules d'etanol, desacoblant la interacció espín-espín entre aquest protó i els protons del fragment veí  $\text{CH}_2$ .

Aquest exemple l'hem introduït amb l'única finalitat de suggerir la immensa riquesa de la NMR. Tanmateix, cal dir que el present capítol dedicat a NMR no vol sinó servir de porta a un posterior i personal aprofundiment en el tema, que el lector haurà de fer si vol tenir un coneixement en profunditat d'aquesta eina, cada dia més utilitzada.

### Exercicis

- Un sistema d'espins AX dona línies d'absorció a 29.6, 34.3, 391.1 i 395.8 Hz, totes elles a freqüències més altes que el senyal del TMS, en un instrument que opera a una freqüència de 40 MHz. Es demana:
  - Doneu els valors de delta per als dos tipus de protons.
  - A quina separació en hertzs es donaria la ressonància en un instrument que operara a 60 MHz?
  - Calculeu la constant d'acoblament entre ambdós nuclis,  $J_{AX}$ . Esquematzieu l'espectre teòric que tindríem amb cadascun dels instruments.
- Calculeu i dibuixeu l'espectre RMN protònic del  $\text{HC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  a 60 MHz, utilitzant els següents desplaçaments (en ppm), i les constants d'acoblament protònic (en Hz):  $\delta(\text{CH}_3) = 1.37$ ;  $\delta(\text{CH}_2) = 3.72$ ;  $\delta(\text{CH}) = 5.30$ ;  $J(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 7.0$ . Doneu també les intensitats relatives de totes les línies.

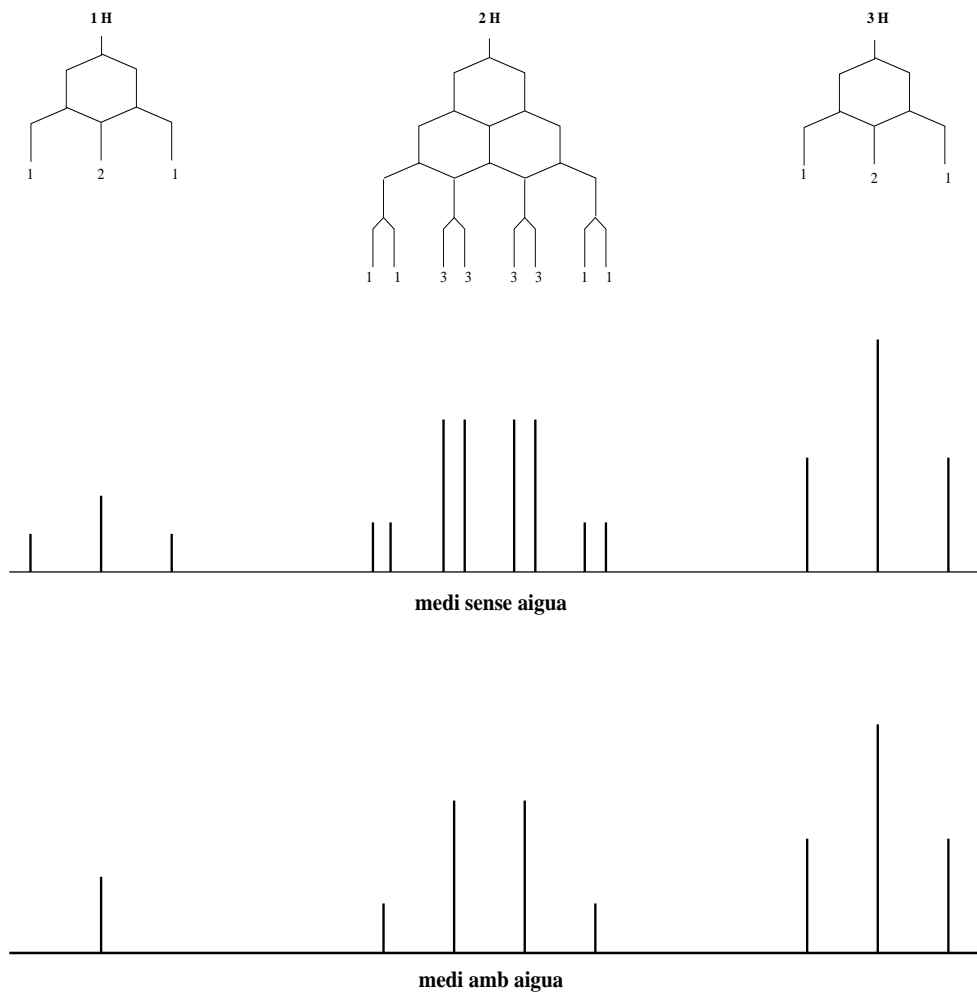


Figura 6.13: Espectres MNR qualitius d'alta resolució de l'etanol en medi no aquós i aquós, respectivament.

3. L'espectre de  $^1\text{H}$ -RMN que es mostra en la Figura (6.14) es correspon amb la part etilènica de la metilisopropilcetona. Interpreteu l'espectre tenint en compte que ha sigut obtingut amb alta resolució, i que els pics marcats amb \* corresponen a impureses.

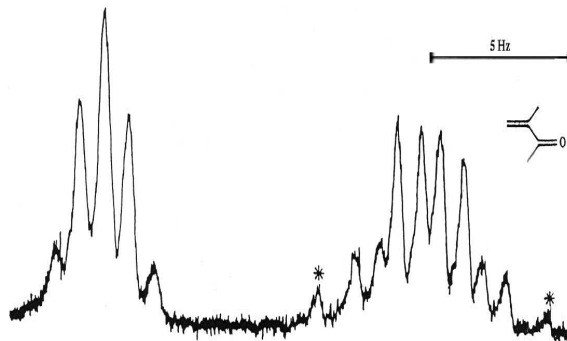


Figura 6.14: Espectre de la part etilènica de la metilisopropilcetona.

## 6.5 Apèndixs

### 6.5.1 $\beta = \frac{e}{2m}$ per a una partícula de càrrega $e$ i massa $m$ circulant en òrbita tancada

Imaginem una partícula carregada que efectua una òrbita circular de radi  $r$ . Formalment hi ha un corrent elèctric amb intensitat:

$$i = \frac{e}{\tau}, \quad (6.40)$$

on  $e$  és la càrrega de la partícula i  $\tau$  el temps en què efectua una volta completa.

Si anomenem  $v$  la seua velocitat, tenim que:

$$v = \frac{2\pi r}{\tau}, \quad (6.41)$$

de manera que:

$$i = \frac{ev}{2\pi r}. \quad (6.42)$$

Un corrent d'intensitat  $i$  per una espira circular de radi  $r$  (i àrea  $S = \pi r^2$ ) produeix un moment magnètic,

$$\vec{\mu} = i\vec{S}. \quad (6.43)$$

Si substituïm l'àrea en funció del radi i la intensitat segons l'equació (6.42), tenim que:

$$\vec{\mu} = \frac{evr}{2}\vec{n}, \quad (6.44)$$

on  $\vec{n}$  és un vector unitari en la direcció  $\vec{S}$ .

Multiplicant i dividint l'equació (6.44) per la massa de la partícula carregada i recordant que el moment angular és  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = mvr \vec{n}$  (la darrera igualtat deriva del fet que hem considerat una òrbita circular), tenim, finalment, que:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{L}. \quad (6.45)$$

## 6.5.2 Transformada de Fourier

### Definició

Donada una funció  $f(t)$  definim la seua transformada de Fourier  $F(\omega)$ :

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{i\omega t} dt. \quad (6.46)$$

Si  $F(\omega)$ ,  $f(t)$  són reals,

$$F(\omega) = \text{Re} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t dt. \quad (6.47)$$

### El delta de Dirac i la seua transformada de Fourier

Definim la funció  $\delta_n(\omega) = \frac{\sin n\omega}{\pi\omega}$ . El límit  $n \rightarrow \infty$  d'aquesta funció coincideix amb el delta de Dirac:

$$\delta(\omega) = \lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n(\omega). \quad (6.48)$$

La funció  $\delta_n(\omega)$  es pot escriure en forma d'una integral si ens adonem que:

$$\int_{-n}^n e^{i\omega t} dt = \frac{1}{i\omega} [e^{i\omega t}]_{-n}^n = \frac{2 \sin n\omega}{\omega}. \quad (6.49)$$



Aleshores:

$$\delta_n(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-n}^n e^{i\omega t} dt, \quad (6.50)$$

i, en conseqüència,

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt. \quad (6.51)$$

Finalment, si substituïm  $\omega$  per  $\omega - \omega_0$  tenim,

$$\delta(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_0 t} e^{i\omega t} dt. \quad (6.52)$$

És a dir, la transformada de Fourier d'una ona monocromàtica plana  $f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\omega_0 t}$  és, precisament, un delta de Dirac centrat en la freqüència  $\omega_0$ .

Si el nostre senyal és una superposició d'ones monocromàtiques planes,

$$f(t) = \sum_n a_n \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\omega_n t}, \quad (6.53)$$

la seua transformada serà una suma de deltes de Dirac:

$$F(\omega) = \sum_n a_n \delta(\omega - \omega_n). \quad (6.54)$$

## Lorentzianes i la seua transformada de Fourier

Imaginem que mitjançant una polsació pobleu un estat excitat  $|\alpha\rangle$  (vegeu Figura (6.15)). Aleshores hi ha una emissió espontània de manera que:

$$-\frac{dN}{dt} = kN \rightarrow N_t = N_0 e^{-kt}. \quad (6.55)$$

En desexcitar-se s'emet un fotó (per nucli que es desexcita) que és una REM d'intensitat  $I = I_0 \cos \omega_0 t$ . La intensitat total és proporcional al nombre  $N_t$  de nuclis que poden emetre:

$$I(t) = A \cos \omega_0 t e^{-kt}, \quad (6.56)$$

$$I(t < 0) = 0. \quad (6.57)$$

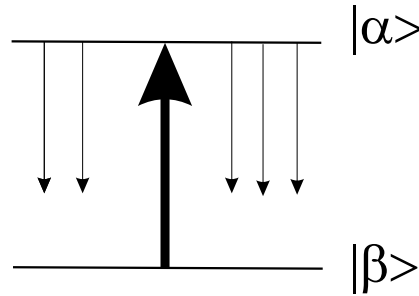


Figura 6.15: Població d'un estat excitat i emissió espontània.

La seua transformada de Fourier serà:

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} A \cos \omega_0 t e^{-kt} \cos \omega t dt \quad (6.58)$$

$$= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} [\cos(\omega + \omega_0)t + \cos(\omega - \omega_0)t] e^{-kt} dt. \quad (6.59)$$

Com que<sup>5</sup>:

$$\int_0^{\infty} \cos ax e^{-kx} dx = \frac{k}{a^2 + k^2}, \quad (6.62)$$

si  $a = \omega + \omega_0$ , aleshores el denominador de  $\frac{k}{a^2 + k^2}$  és molt major que el numerador i aquesta contribució a la intensitat és sempre rebutjable. Tanmateix, si  $a = \omega - \omega_0$  el denominador de  $\frac{k}{a^2 + k^2}$  és molt major que el numerador i aquesta contribució a la intensitat és rebutjable excepte en les rodalies de  $a = 0$ , és a dir, en la condició aproximada de ressonància  $\omega \approx \omega_0$ . En resum, la intensitat  $I(\omega)$  resulta ser una Lorentziana centrada en  $\omega_0$ :

<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \cos ax e^{-kx} dx &= \frac{1}{2} \left\{ \int_0^{\infty} e^{iax} e^{-kx} dx + \int_0^{\infty} e^{-iax} e^{-kx} dx \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{k - ia} + \frac{1}{k + ia} \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{k + ia}{k^2 + a^2} + \frac{k - ia}{k^2 + a^2} \right\} \quad (6.60) \end{aligned}$$

$$= \frac{k}{k^2 + a^2}. \quad (6.61)$$

$$I(\omega) = \frac{A}{\sqrt{8\pi}} \frac{k}{k^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \quad (6.63)$$

Si la intensitat  $I(t)$  és el resultat d'una mescla de fotons de distinta freqüència (interferograma),

$$I(t) = \sum A_i \cos \omega_i t e^{-k_i t}, \quad (6.64)$$

aleshores, la transformada és una sèrie de Lorentzianes centrades a les distintes freqüències de ressonància:

$$I(\omega) = \sum \frac{A_i}{\sqrt{8\pi}} \frac{k_i}{k_i^2 + (\omega - \omega_i)^2}. \quad (6.65)$$

### Sèrie i transformada de Fourier

Amb una certa similitud al desenvolupament de funcions en sèrie de Taylor, en el qual les funcions s'escriuen com una expansió en la base completa dels polinomis, les funcions periòdiques en l'interval  $(-L, L)$  poden ser expressades en la base completa de funcions trigonomètriques. Aquesta expansió s'anomena sèrie de Fourier:

$$f(x) = a_0 + \sum_n \left\{ a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right\}. \quad (6.66)$$

Considerem l'equació (6.66) com l'expansió de  $f(x)$  en la base ortonormal:

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2L}}, \frac{1}{\sqrt{L}} \cos \frac{n\pi x}{L}, \frac{1}{\sqrt{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, n = 1, 2, \dots, \infty \right\}. \quad (6.67)$$

Els coeficients vindran donats pel producte escalar de  $f(x)$  i cadascuna de les funcions de la base (vegeu QQ [4], Tema 1 problemes 13, 15 i corol·lari 11 del postulat 3). Cal adornar-se que els coeficients en l'equació (6.66) inclouen també el factor de normalització de les funcions de la base. Aleshores,

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{\sqrt{2L}} \int_{-L}^L f(x) \frac{1}{\sqrt{2L}} dx \\ &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^L f(x) dx. \end{aligned} \quad (6.68)$$

Anàlogament:

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (6.69)$$

i,

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \sin \frac{n\pi x}{L} dx. \quad (6.70)$$

Anomenem  $\omega_n = \frac{n\pi}{L}$  i  $\Delta\omega = \frac{\pi}{L}$ . Aleshores,  $\omega_n = n\Delta\omega$ . Suposem que  $f(x)$  és quadràticament integrable, i.e.  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx < \infty$ . Calculem el límit,  $L \rightarrow \infty$ , del desenvolupament de Fourier:

- De l'equació (6.68) concloem que, en aquest cas,  $a_0 = 0$ .
- Escrivim ara el terme següent del desenvolupament de  $f(x)$ :

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \omega_n x = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n x \Delta\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n x \Delta\omega). \quad (6.71)$$

La darrera igualtat deriva del fet que  $\cos 0 = 1$ , i que el coeficient  $a_0$  de la funció constant acabem de demostrar que val zero.

- Considerem ara la igualtat aproximada (vegeu Figura (6.16)):

$$\sum_{n=0}^N f(n\Delta x) \approx \frac{1}{\Delta x} \int_0^{N\Delta x} f(x) dx. \quad (6.72)$$

- L'equació (6.72) permet escriure que:

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \omega_n x = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n x \Delta\omega) \approx \frac{1}{\Delta\omega} \int_0^{\infty} a(\omega) \cos \omega x dx. \quad (6.73)$$

Si substituïm  $a(\omega)$  pel seu valor, equació (6.69), i recordem que  $\Delta\omega = \pi/L$ , tenim:

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \omega_n x \approx \frac{L}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t dt \right] \cos \omega x d\omega. \quad (6.74)$$

Anàlogament,

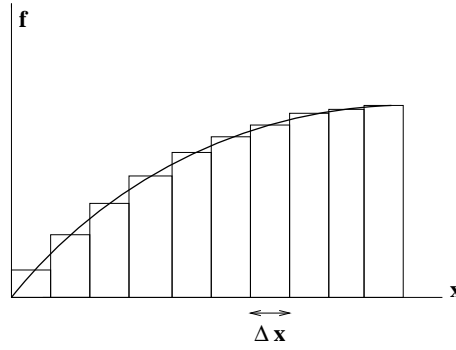


Figura 6.16: Aproximació d'una suma per una integral.

$$\sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin \omega_n x \approx \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t \sin \omega x d\omega dt. \quad (6.75)$$

- Des de les equacions (6.66), (6.74) i (6.75) inferim que:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [\tilde{a}_{\omega} \cos \omega x + \tilde{b}_{\omega} \sin \omega x] d\omega \quad (6.76)$$

on,

$$\tilde{a}_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t dt = \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \equiv \operatorname{Re} \sqrt{2\pi} c(\omega), \quad (6.77)$$

$$\tilde{b}_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t dt = \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \equiv \operatorname{Im} \sqrt{2\pi} c(\omega). \quad (6.78)$$

Atès que  $\operatorname{Re}(a + ib)(c - id) = ac + bd$ , concloem que:

$$f(x) = \operatorname{Re} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} c(\omega) e^{-i\omega x} d\omega. \quad (6.79)$$

amb,

$$c(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt. \quad (6.80)$$

Diem que la funció  $c(\omega)$  dels coeficients en l'expansió (6.79) és la transformada de Fourier de  $f(x)$ .

### 6.5.3 $g_n$ no és un pur factor multiplicador

En general, no hi ha una teoria de l'estructura nuclear que prediga els valors dels factors  $g_n$ . Aquests coeficients els considerarem experimentals. De vegades,  $g_n$  no és un pur factor numèric sinó que és un tensor. Un exemple ens permetrà comprendre l'origen del caràcter tensorial. Considerem un electró no lliure amb moment angular  $\vec{L}$  i espín  $\vec{S}$ . El factor  $g$  que relaciona moments angulars orbitals i moments magnètics és la unitat, mentre que el factor que relaciona moments angulars no clàssics d'espín i els seus moments magnètics associats val  $g = 2$  (vegeu QQ [4], sec. 3.6). Aleshores tenim que:

$$\mu_S = -2\beta\hbar\sqrt{S(S+1)}, \quad (6.81)$$

$$\mu_L = -\beta\hbar\sqrt{L(L+1)}. \quad (6.82)$$

Concloem, vegeu Figura (6.17), que  $\vec{\mu}$  i el moment angular total  $\vec{J}$  no seran colineals.

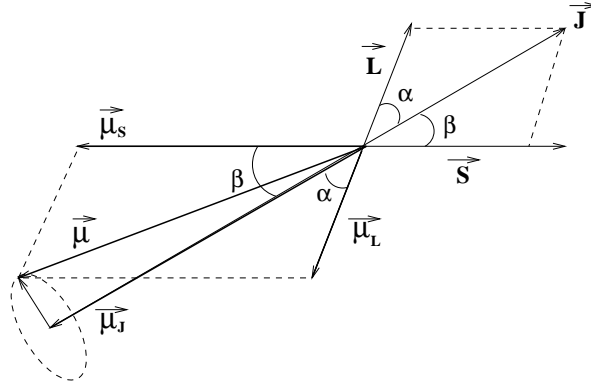


Figura 6.17: Moments angulars i moments magnètics associats.

Anomenem  $\mu_J$  el component de  $\vec{\mu}$  colineal amb  $\vec{J}$  i escrivim:

$$\mu_J = -g_J\beta\hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (6.83)$$

Aquest component es pot expressar en termes de  $\mu_L$  i  $\mu_S$ , vegeu Figura (6.17),

$$\mu_J = \mu_L \cos \alpha_1 + \mu_S \cos \alpha_2. \quad (6.84)$$

De la mateixa Figura inferim (teorema del cosinus) que:

$$|\vec{S}|^2 = |\vec{J}|^2 + |\vec{L}|^2 - 2|\vec{J}||\vec{L}| \cos \alpha_1, \quad (6.85)$$

$$|\vec{L}|^2 = |\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 - 2|\vec{J}||\vec{S}| \cos \alpha_2. \quad (6.86)$$

Si tenim en compte que  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ , des de les equacions (6.85) i (6.86) calculem  $\cos \alpha_1$  i  $\cos \alpha_2$ :

$$\cos \alpha_1 = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}}, \quad (6.87)$$

$$\cos \alpha_2 = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}, \quad (6.88)$$

que, portats conjuntament amb les equacions (6.81), (6.82) i (6.83) a l'equació (6.84), permet escriure:

$$\begin{aligned} & -g_J \beta \hbar \sqrt{J(J+1)} = \\ & = -\beta \hbar \sqrt{J(J+1)} \left\{ \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + 2 \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right\}, \end{aligned} \quad (6.89)$$

d'on inferim el valor de  $g_J$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (6.90)$$

En resum, hem mostrat que el factor  $g$  pot presentar valors no necessàriament enters, equació (6.90), i que pot tenir també caràcter tensorial (no alineament entre  $\vec{J}$  i  $\vec{\mu}$ ).

#### 6.5.4 Operadors de creació del moment angular

El moment angular ve determinat en mecànica quàntica mitjançant dos operadors que commuten, el quadrat del seu mòdul  $\hat{I}^2$  i un component, habitualment el  $z$ ,  $\hat{I}_z$ . Els altres components,  $\hat{I}_x$  i  $\hat{I}_y$  commuten amb  $\hat{I}^2$  però no amb  $\hat{I}_z$ . En unitats atòmiques els commutadors són:

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z, \quad (6.91)$$

$$[\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x, \quad (6.92)$$

$$[\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y. \quad (6.93)$$

Podem definir els anomenats operadors de creació  $\hat{I}_+$  i aniquilació  $\hat{I}_-$ ,

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y, \quad (6.94)$$

$$\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y. \quad (6.95)$$

De seguida comprovem que  $[\hat{I}^2, \hat{I}_\pm] = 0$ . Demostrem tot seguit que  $\hat{I}_\pm |I, M\rangle = a_\pm |I, M \pm 1\rangle$ , on  $|I, M\rangle$  es un estat propi del moment angular etiquetat pels nombres quàntics  $I$  i  $M$ , i  $a_\pm$  és una constant. Ho demostrarem per a  $\hat{I}_+$ , deixant al lector la demostració (similar) per a  $\hat{I}_-$ . Escrivim:

$$\hat{I}_z(\hat{I}_+ |I, M\rangle) = (\hat{I}_z \hat{I}_x + i\hat{I}_z \hat{I}_y) |I, M\rangle \quad (6.96)$$

$$= (\hat{I}_x \hat{I}_z + i\hat{I}_y \hat{I}_z + (i)(-i)\hat{I}_x) |I, M\rangle \quad (6.97)$$

$$= [(\hat{I}_x + i\hat{I}_y)\hat{I}_z + (\hat{I}_x + i\hat{I}_y)] |I, M\rangle \quad (6.98)$$

$$= \hat{I}_+(\hat{I}_z + 1) |I, M\rangle \quad (6.99)$$

$$= (M + 1) [\hat{I}_+ |I, M\rangle] \quad (6.100)$$

$$\rightarrow \hat{I}_+ |I, M\rangle = a |I, M + 1\rangle. \quad (6.101)$$

on hem assumit unitats atòmiques, i.e. hem fet  $\hbar = 1$ .

Demostrem ara que  $\hat{I}_-$  és l'operador adjunt<sup>6</sup> de  $\hat{I}_+$ . De manera similar es pot demostrar que  $\hat{I}_+$  és l'adjunt de  $\hat{I}_-$ . Escrivim:

$$\int \psi_1^* \hat{I}_+ \Psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \hat{I}_x \Psi_2 d\tau + i \int \psi_1^* \hat{I}_y \Psi_2 d\tau \quad (6.102)$$

$$= \int (\hat{I}_x \psi_1)^* \Psi_2 d\tau + \int (-i\hat{I}_y \psi_1)^* \Psi_2 d\tau \quad (6.103)$$

$$= \int [(\hat{I}_x - i\hat{I}_y) \psi_1]^* \Psi_2 d\tau \quad (6.104)$$

$$= \int (\hat{I}_- \psi_1)^* \Psi_2 d\tau. \quad (6.105)$$

Ara calcularem el valor de la constant  $a_\pm$  (calcularem  $a_+$  i deixem al lector el càlcul d' $a_-$ ). Suposem que  $\Psi_1$  és pròpia de la parella  $(\hat{I}^2, \hat{I}_z)$  i que  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  estan normalitzades. Escrivim:

<sup>6</sup>Recordem que l'adjunt de l'operador  $\hat{A}$  és un altre operador, que representem per  $\hat{A}^+$ , i que té la propietat que  $\int \psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau = \int (\hat{A}^+ \Psi_1)^* \Psi_2 d\tau$ .



$$\hat{I}_+ \Psi_1 = a_+ \Psi_2, \quad (6.106)$$

aleshores també:

$$(\hat{I}_+ \Psi_1)^* = a_+^* \Psi_2^*. \quad (6.107)$$

Multipliquem els membres drets de (6.106) i (6.107) i integrem:

$$|a_+|^2 \int \Psi_2^* \Psi_2 d\tau = \int (\hat{I}_+ \Psi_1)^* \hat{I}_+ \Psi_1 d\tau \quad (6.108)$$

$$= \int \Psi_1^* \hat{I}_- \hat{I}_+ \Psi_1 d\tau. \quad (6.109)$$

Tenim en compte que:

$$\hat{I}_- \hat{I}_+ = (\hat{I}_x - i\hat{I}_y)(\hat{I}_x + i\hat{I}_y) \quad (6.110)$$

$$= \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + i(\hat{I}_x \hat{I}_y - \hat{I}_y \hat{I}_x) \quad (6.111)$$

$$= \hat{I}^2 - \hat{I}_z^2. \quad (6.112)$$

Aleshores, des de (6.108), inferim que:

$$|a_+|^2 \int \Psi_2^* \Psi_2 d\tau = (I(I+1) - M^2 - M) \int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau, \quad (6.113)$$

amb la qual cosa

$$a_+ = \sqrt{(I(I+1) - M^2 - M)} \quad (6.114)$$

Anàlogament,

$$a_- = \sqrt{(I(I+1) - M^2 + M)} \quad (6.115)$$

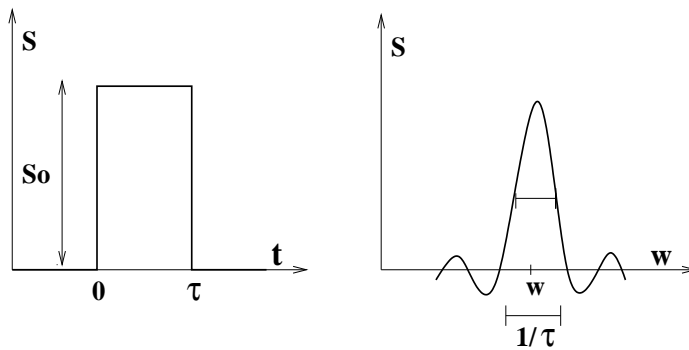
Finalment, si  $I = 1/2$  i  $M = \pm 1/2$ , des de (6.114) i (6.115) concloem que  $a_{\pm} = 1$ .

### 6.5.5 Ajudes a exercicis

#### Problema 3 pàgina 221

Definim

$$S(t) = \begin{cases} S_0 & \text{si } t \in (0, \tau), \\ 0 & \text{en altre cas.} \end{cases}$$



La part real de la transformada de Fourier de  $S(t)$  és,

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \cos \omega t dt = \frac{S_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\tau} \cos \omega t dt \approx \frac{S_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin \omega \tau}{\omega}.$$

En la figura veiem que  $S(\omega)$  és apreciablement no-zero des de  $\omega\tau = -\pi$  fins a  $\omega\tau = \pi$ , cosa que dóna un rang  $\Delta\omega \approx 2\pi/\tau$ . Aleshores si  $\tau = 10^{-5} \text{ sec.}$ ,  $\Delta\omega$  val  $2\pi \cdot 10^5 \text{ Hz}$ .

# Bibliografia

- [1] R. Benn i H. Günther, “Modern pulse methods in high-resolution NMR spectroscopy”, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 22(1983)350.
- [2] R.K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A physicochemical view*, Longman Scientific and Technical, Hong Kong, 1991.
- [3] A.F. Kip, *Fundamentos de Electricidad y Magnetismo*, McGraw Hill, Mèxico, 1972.
- [4] J. Planelles, *Química Quàntica*, Publicacions Universitat Jaume I, Castelló, 1996.
- [5] C.P. Poole i H.A. Farach, *Teoria de la Resonancia Magnética*, Reverté, Barcelona, 1976.



## Capítol 7

# Pràctiques de simulació amb ordinador

### 7.1 Pràctica 1

Simuleu un espectre d'absorció. Construïu-lo com a suma de bandes lorentzianes a partir de les dades següents:

	Banda 1	Banda 2	Banda 3
$y_{max}$	0,95	0,13	0,74
$\Delta\nu$	32	60,3	41,2
$\nu_0$	392	458	519

Tot seguit imagineu que l'espectre construït és un espectre experimental. Deconvuleu-lo fent la suposició que l'espectre està format per bandes gaussianes.

#### Construcció de l'espectre amb corbes lorentzianes.

En un full Excel calculeu les bandes (absorbància vs.  $\nu$ ) introduint les dades del problema ( $y_{max}$ ,  $\Delta\nu$ ,  $\nu_0$ ) en la fórmula de la lorentziana,

$$y = \frac{y_{max}}{1 + 4\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}}$$

Els resultats del full de càlcul que incloem tot seguit, vénen representats en la Figura (7.1).

$\nu$	A (banda 1)	A (banda 2)	A (banda 3)	A (suma)
300	0,027889908	0,004567419	0,006490112	0,038947439
310	0,034842407	0,005180064	0,007119915	0,047142386
320	0,044705882	0,005922558	0,007845686	0,058474126
330	0,059317073	0,006833561	0,008687876	0,074838510
340	0,082162162	0,007966881	0,009672660	0,099801703
350	0,120396040	0,009398927	0,010833966	0,140628933
360	0,190000000	0,011240623	0,012216378	0,213457001
370	0,328648649	0,013656838	0,013879399	0,356184886
380	0,608000000	0,016898691	0,015903807	0,640802498
390	0,935384615	0,021357752	0,018401393	0,975143761
400	0,760000000	0,027655582	0,021530247	0,809185829
410	0,419310345	0,036779364	0,025519481	0,481609190
420	0,233846154	0,050221757	0,030710547	0,314778458
430	0,143058824	0,069799973	0,037628862	0,250487659
440	0,095000000	0,095840039	0,047113194	0,237953234
450	0,067182320	0,121449324	0,060560193	0,249191837
460	0,049836066	0,129430463	0,080409079	0,259675607
470	0,038359621	0,112222602	0,111145624	0,261727847
480	0,030400000	0,084832029	0,161423284	0,276655313
490	0,024665314	0,061133756	0,248171588	0,333970657
500	0,020402685	0,044209476	0,399850260	0,464462421
510	0,017150917	0,032707498	0,621391483	0,671249898
520	0,014615385	0,024862690	0,738260297	0,777738372
530	0,012601036	0,019394795	0,575814875	0,607810706
540	0,010974729	0,015481800	0,362885273	0,389341802
550	0,009643140	0,012607771	0,226674944	0,248925855
560	0,008539326	0,010445743	0,149155679	0,168140748
570	0,007614277	0,008784117	0,103798027	0,120196421
580	0,006831461	0,007482603	0,075753710	0,090067774
590	0,006163203	0,006445905	0,057457587	0,070066696
600	0,005588235	0,005607782	0,044954934	0,056150952

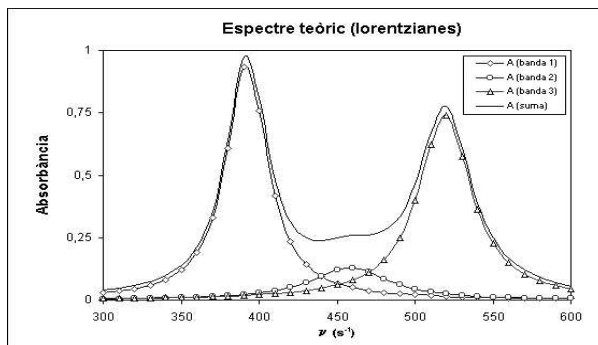


Figura 7.1: Espectre suma de bandes lorentzianes.

## Deconvulació d'un espectre d'absorció com suma de bandes gaussianes.

Utilitzem l'opció Solver de l'Excel per ajustar l'espectre experimental a una suma de gaussianes. Recordem que la fórmula de la gaussiana és:

$$y = y_{max} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}\right)$$

Els valors inicials que utilitzem per a l'ajust,

	Banda 1	Banda 2	Banda 3
$y_{max}$	1	1	1
$\sigma$	30	30	30
$\nu_0$	390	460	520

els triem a partir d'una anàlisi qualitativa de les dades experimentals. Els valors òptims que ens proporciona el Solver són:

	Banda 1	Banda 2	Banda 3
$y_{max}$	0,895508624	0,262221377	0,707963512
$\sigma$	23,94834314	30,38010556	31,20307243
$\nu_0$	391,5593469	451,9965953	519,1057676

Els resultats del corresponent full de càlcul, que incloem a continuació, vénen representats en la Figura (7.2).

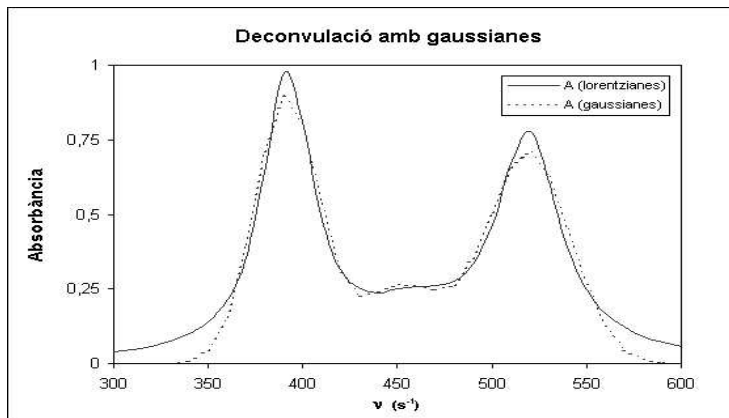


Figura 7.2: Espectre experimental (lorentzianes) i la seua deconvulació en bandes gaussianes.

$\nu$	A (lorentz)	A (banda 1)	A (banda 2)	A (banda 3)	A (Gauss)	error $\Delta^2$
300	0,03894744	4,0183E-07	3,52833E-12	2,72923E-22	4,01834E-07	0,00151687
310	0,04714239	8,2218E-06	8,53011E-11	2,21873E-20	8,22187E-06	0,00222163
320	0,05847413	0,0001187	1,66046E-09	1,46878E-18	0,000118699	0,00340536
330	0,07483851	0,00120912	2,60252E-08	7,91769E-17	0,001209146	0,00542128
340	0,0998017	0,00869059	3,28435E-07	3,47559E-15	0,008690914	0,00830118
350	0,14062893	0,04407383	3,33729E-06	1,24236E-13	0,044077163	0,00932224
360	0,213457	0,15771192	2,73042E-05	3,61623E-12	0,157739223	0,00310447
370	0,35618489	0,39819916	0,000179868	8,57142E-11	0,398379032	0,00178035
380	0,6408025	0,70939519	0,000954045	1,65439E-09	0,710349232	0,00483675
390	0,97514376	0,89171935	0,004074494	2,60023E-08	0,895793873	0,0062964
400	0,80918583	0,79089751	0,014010983	3,32794E-07	0,804908829	1,8293E-05
410	0,48160919	0,49495338	0,038793015	3,46838E-06	0,53374986	0,00271865
420	0,31477846	0,21855484	0,086482548	2,94352E-05	0,305066827	9,4316E-05
430	0,25048766	0,06809397	0,15523635	0,000203421	0,223533739	0,00072651
440	0,23795323	0,01496956	0,224361519	0,001144761	0,240475836	6,3635E-06
450	0,24919184	0,00232199	0,261091856	0,005245919	0,26865977	0,000379
460	0,25967561	0,00025414	0,24464046	0,019575692	0,264470288	2,2989E-05
470	0,26172785	1,9626E-05	0,184566659	0,059484169	0,244070453	0,00031178
480	0,27665531	1,0694E-06	0,112116161	0,147188686	0,259305917	0,000301
490	0,33397066	4,1114E-08	0,054836938	0,296576147	0,351413126	0,00030424
500	0,46446242	1,1153E-09	0,021595744	0,486616428	0,508212174	0,00191404
510	0,6712499	2,1349E-11	0,006847833	0,650168721	0,657016554	0,00020259
520	0,77773837	2,8833E-13	0,001748349	0,707382212	0,709130561	0,00470703
530	0,60781071	2,7476E-15	0,000359412	0,626716248	0,627075661	0,00037114
540	0,3893418	1,8475E-17	5,94906E-05	0,45214375	0,45220324	0,00395156
550	0,24892586	8,7649E-20	7,92854E-06	0,265626174	0,265634102	0,00027917
560	0,16814075	2,9341E-22	8,50801E-07	0,127073198	0,127074048	0,00168647
570	0,12019642	6,9303E-25	7,35111E-08	0,049502349	0,049502423	0,00499764
580	0,09006777	1,155E-27	5,11409E-09	0,015703137	0,015703142	0,0055301
590	0,0700667	1,3582E-30	2,86466E-10	0,004056353	0,004056354	0,00435737
600	0,05615095	1,1269E-33	1,29202E-11	0,000853245	0,000853245	0,00305784
suma:						0,08214462

## 7.2 Pràctica 2

Intenteu reproduir amb ajuda del programa *MATHEMATICA* les Figures (2.4) i (2.3), que corresponen a l'espectre rotacional d'una molècula diatòmica que té una constant rotacional de  $hcB = 8 \cdot 10^{-23} J$ . La temperatura és de 298 K.

NOTA: Dibuixeu l'espectre amb funcions lorentzianes,

$$y = \frac{y_{max}}{1 + 4 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}}.$$

Per a fer el dibuix considereu que  $y_{max} = n[J]$  (on  $n[J]$  representa la població de l'estat  $J$ ) i que  $\frac{\Delta\nu^2}{4} \equiv aa = 5.000$ , de manera que la lorentziana queda:

$$y = \frac{aa n[J]}{aa + (\nu - \nu_0)^2}.$$



## Solució

Amb el següent codi de *MATHEMATICA* es dibuixa l'espectre rotacional teòric d'una molècula diatòmica. Els nivells d'energia rotacional es calculen mitjançant la següent expressió, on s'ha rebutjat el terme de distorsió centrífuga:

$$E(J) = hcB J(J + 1),$$

amb la qual cosa la freqüència de transició (en  $\text{cm}^{-1}$ ) resulta,

$$\bar{\nu}_0 = 2B(J + 1).$$

Cal recordar que les transicions d'absorció rotacional de molècules diatòmiques estan restringides per la regla de selecció  $\Delta J = +1$  i que la intensitat d'una banda espectral corresponent a una determinada transició des d'un nivell d'energia  $E$  depèn de la població de l'esmentat nivell (podem fer ús de la distribució del Boltzman per tal d'establir-ne les intensitats).

(\* Neteja preliminar de variables \*)

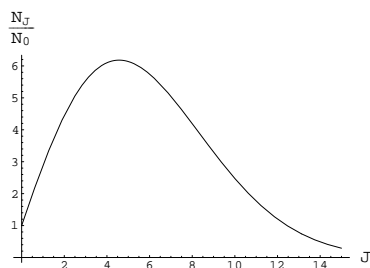
```
Off[General::spell, General::spell1]
ClearAll["Global`*"];
```

(\* Definició dels paràmetres \*)

```
k=1.38066*10^(-23);
T=298;
hcB=8*10^(-23); h=6.62618*10^(-34); c=2.99792*10^(10);
```

(\* Determinació de la població relativa dels nivells espectrals \*)

```
n[J_]:= (2*J+1)*Exp[-hcB*J*(J+1)/(k*T)];
Plot[n[J],{J,0,15},AxesLabel->{"J","NJ/N0"}];
```



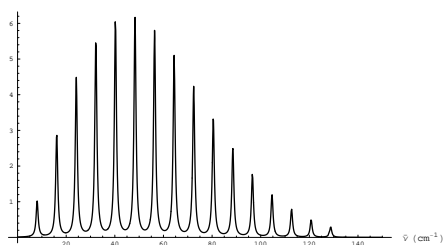
(\*Dibuix de les 15 primeres transicions de l'espectre amb lorentzianes \*)

```

ν0[J_]:=2 hcB (J+1) / hc;
loren[J_,ν_]:=aa*n[J]/(aa+(ν-ν0[J])^2);

(* D'acord amb l'enunciat assignem el valor 5000 a la variable aa*)
aa=0.5;
f[x_]=0;
For[i=1,i≤15,i++,
aux=loren[i,x];
f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,150},PlotRange → All, AxesLabel → {"ν (cm-1)",""}]

```



### 7.3 Pràctica 3

Dibuixeu, amb ajuda del programa *MATHEMATICA*, l'espectre roto-vibracional d'una molècula diatòmica per a la qual:

- $\bar{\nu}_e = 2169.81358 \text{ cm}^{-1}$ .
- $\bar{\nu}_e x_e = 13.28831 \text{ cm}^{-1}$ .
- $B_e = 1.93128 \text{ cm}^{-1}$ .
- $\alpha = 0.01750 \text{ cm}^{-1}$ .
- $T = 300 \text{ K}$ .

Cal tenir present dos aspectes. Per una banda, que la dependència del paràmetre rotacional  $B[v]$  amb el nivell vibracional en què ens trobem ve donada per:

$$B[v] = B_e - \alpha(v + 1/2), \quad (7.1)$$

per una altra, que la intensitat de les bandes espectrals, per al cas de molècules lineals, pot ser aproximada per la distribució de població dels nivells rotacionals (lleï de Maxwell-Boltzman) en la qual substituïm la degeneració  $(2J+1)$  per un factor  $g$ :

$$n_J \propto g e^{-\frac{E_J}{kT}}, \quad (7.2)$$

on  $g = (J + J' + 1)$  és el factor de degeneració, amb  $J$  el nivell rotacional de l'estat vibracional de partida i  $J'$  el de l'estat vibracional d'arribada.

NOTA: Dibuixeu l'espectre amb bandes lorentzianes d'amplada  $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ cm}^{-1}$ .

Solució:

Els nivells d'energia de rotació-vibració d'una molècula diatòmica poden ser calculats mitjançant la següent expressió:

$$E(J, v) = hc\bar{\nu}_e(v + 1/2) - hc\bar{\nu}_e x_e(v + 1/2)^2 + hcB[v]J(J + 1),$$

on s'ha rebutjat el terme de la distorsió centrífuga,  $D$ .

Cal tenir en compte que el paràmetre rotacional  $B[v]$  depèn del nivell vibracional en el qual ens trobem. Aquesta dependència pot ser escrita, d'acord amb l'enunciat, mitjançant l'expressió:

$$B[v] = B_e - \alpha(v + 1/2).$$

L'objectiu d'aquest programa és representar les transicions del tipus rotacional-vibracional  $J_{0,[0]} \rightarrow J_{1,[1]}$ , que tenen lloc entre l'estat fonamental  $[0]$  i el primer estat vibracional excitat  $[1]$ . Aquestes transicions es troben restringides per la regla de selecció:

$$\Delta J = J_1 - J_0 = \pm 1,$$

condició que origina les branques P i R que es troben presents en l'espectre rotacional-vibracional de les molècules diatòmiques.

Branca P:  $\Delta J = -1$ .

Branca R:  $\Delta J = +1$ .

Nota: per comoditat la unitat d'energia utilitzada és  $\text{cm}^{-1}$ , aleshores, la constant de Boltzman a utilitzar és  $k = \frac{1}{1.4387} \text{ cm}^{-1}$ .

```
(* Neteja preliminar de variables *)
Off[General::spell, General::spell1]
ClearAll["Global*"];
```

```
(* Definició de paràmetres vibracionals i rotacionals *)
w=2169.81358;
wx=13.28831;
α=0.0175044;
Be=1.93128087;
T=300;
```

(\* Implementació de fórmules. Anomenem w00 al centre de l'espectre, és a dir, a la posició d'una (hipotètica) transició vibracional pura des de  $J_{0,[0]} = 0$  fins a  $J_{1,[1]} = 0$ . Anomenem w0[J] i w1[J] a les energies rotacionals en l'estat vibracional fonamental i primer excitat, respectivament\*)

```
B[v_]:=Be-α(v + 1/2);
w00=w-2wx;
w0[J_]:=B[0]J(J+1);
w1[J_]:=B[1]J(J+1);
```

```
(* Branca P (J=-1)*)
```

(\* En una banda de rotació-vibració, la variació de la intensitat de les línies en funció de J ve donada fonamentalment per la distribució tèrmica dels nivells rotacionals de l'estat vibracional de partida, és a dir, en una primera aproximació podem admetre que la intensitat presenta la següent relació de proporcionalitat:

$$N_J / N_{J_0} \propto (2J+1) \cdot \text{Exp}[-BJ(J+1)/(KT)];$$

Admetre aquesta aproximació implica assumir que la probabilitat de transició és la mateixa per a totes les línies d'una banda. No obstant això, cal remarcar que existeix una petita dependència de J i  $\Delta J$  que, per al cas de molècules lineals (és a dir, quan només apareixen les branques P i R), pot ser simulada substituint la degeneració (2J+1) en la llei de distribució de Maxwell-Boltzman per  $g=J+J'+1$ , on J' es correspon amb el nivell rotacional de l'estat vibracional excitat. Aleshores, seguint aquesta regla, la degeneració per a la branca P serà igual a 2J \*)

(\*Anomenem pf0[J,-,1] a la posició de la transició i pymax[J,-,1] a la seua intensitat. Definim les llistes f0 i ymax com llistes buides en les quals inclourem les posicions i les intensitats dels senyals de la branca P, respectivament. \*)

```

pf0[J,-,1]:=w00+w1[J-1]-w0[J];
pymax[J,-,1]:=(2J) Exp[-1.4387 w0[J]/T];
f0={};
ymax={};

```

(\* Recordem que la primera transició anirà des de  $J=1$  del nivell vibracional fonamental a  $J=0$  del nivell vibracional excitat \*)

```

For[J=1,J<20,J++,AppendTo[f0,pf0[J,-,1]]];
For[J=1,J<20,J++,AppendTo[ymax,pymax[J,-,1]]];

```

(\* Branca R ( $J_1-J_0=+1$ ). Anomenem  $rf0[J,-,1]$  a la posició de la transició i  $rymax[J,-,1]$  a la seua intensitat. Incloem, respectivament, en les llistes  $f0$  i  $ymax$  les posicions i les intensitats dels senyals de la branca R. \*)

```

rf0[J,-,1]:=w00+w1[J+1]-w0[J];

```

(\* Tinguem present que, per a la branca R, el factor de degeneració  $g$ , escrit en termes de  $J_0$  ( $J$  de l'estat vibracional fonamental), és igual a  $2J_0+2$  \*)

```

rymax[J,-,1]:=(2J+2)Exp[-1.4387 w0[J]/T];

```

(\* En aquest cas, la primera transició arranca del nivell  $J_0=0$  de l'estat vibracional fonamental i arriba al nivell rotacional  $J_1=1$  de l'estat vibracional excitat \*)

```

For[J=0,J<20,J++,AppendTo[f0,rf0[J,1]]];
For[J=0,J<20,J++,AppendTo[ymax,rymax[J,1]]];

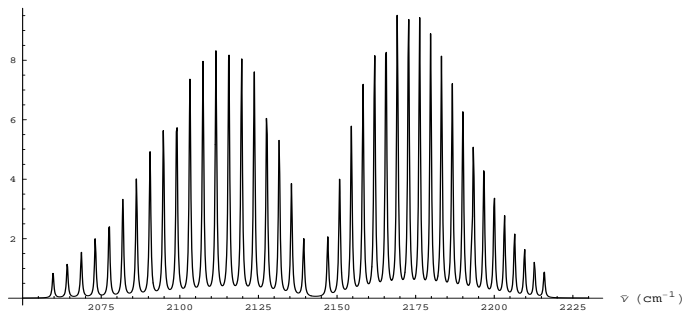
```

(\* Dibuíxem l'espectre amb lorentzianes. D'acord amb l'enunciat, l'amplada de les bandes lorentzianes les assumim idèntiques entre si i iguals a  $fm=0.3$  \*)

```

fm=0.3;
loren[i,-,f_-]:=ymax[[i]]/(1+((f-f0[[i]])/fm)^2);
f[x_-]=0;
For[i=1,i<Length[f0],i++,aux=loren[i,x];f[x_-]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,2050,2230},PlotRange->All]

```



## 7.4 Pràctica 4

Considerem el següent tensor de polaritzabilitat:

$$\alpha = \frac{1}{100} \begin{pmatrix} 10 & 1 & 2 \\ 1 & 5 & 3 \\ 2 & 3 & 5 \end{pmatrix}.$$

Construïu la seua representació geomètrica -és a dir, l'el·lipsoide de polaritzabilitat associat-. Realitzeu una transformació ortogonal per tal d'obtenir els eixos principals del tensor.

Nota: Podeu ajudar-vos amb el programa *MATHEMATICA* per tal d'aconseguir representacions geomètriques com les que es presenten a continuació. Entre les figures adjuntes hi ha les representacions tridimensionals de l'el·lipsoide de polaritzabilitat, que podeu construir amb l'opció *ContourPlot3D*. També podeu fer representacions bidimensionals, com ara l'equació que represente la intersecció de l'el·lipsoide i el pla  $y = 0$ .

Solució:

El següent codi *Mathematica* relaciona les representacions matricial i geomètrica del tensor de polaritzabilitat.

La polaritzabilitat es pot representar mitjançant un tensor simètric que, per ser simètric, pot diagonalitzar-se mitjançant una transformació ortogonal,

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}.$$

També pot representar-se mitjançant un el·lipsoide definit per  $\vec{r}\alpha\vec{r} = 1$ , i.e.,

$$(x \ y \ z) \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 1.$$

Tenint en compte la simetria del tensor ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ;  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ ;  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ), obtenim l'equació que implementarem en el programa:

$$f[x, y, z] := x^2 \alpha_{xx} + y^2 \alpha_{yy} + z^2 \alpha_{zz} + 2xy \alpha_{xy} + 2xz \alpha_{xz} + 2yz \alpha_{yz}.$$

Ambdues imatges de la polaritzabilitat ens permeten definir els “eixos principals”, que són aquells en els quals el tensor presenta forma diagonal i al llarg dels quals està orientat l'el·lipsoide.

(\* Neteja preliminar de variables \*)  
ClearAll[“Global[\*]”];

(\* Definició del tensor: representació matricial \*)  
t=1/100 \* {{10, 1, 2}, {1, 5, 3}, {2, 3, 5}};  
MatrixForm[t]

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{10} & \frac{1}{100} & \frac{1}{50} \\ \frac{1}{100} & \frac{2}{3} & \frac{1}{50} \\ \frac{1}{50} & \frac{1}{100} & \frac{1}{20} \end{pmatrix}$$

(\* Definició del tensor: representació geomètrica bidimensional. Per a representar el tensor en dues dimensions fem un tall pel pla  $y = 0$  \*)  
f[x\_, y\_] := x^2 \* t[[1, 1]] + y^2 \* t[[2, 2]] + z^2 \* t[[3, 3]] + 2 \* x \* y \* t[[1, 2]] + 2 \* x \* z \* t[[1, 3]] + 2 \* y \* z \* t[[2, 3]] - 1 /. y -> 0  
sol=f[x, y]

$$-1 + \frac{x^2}{10} + \frac{xz}{25} + \frac{z^2}{20}$$

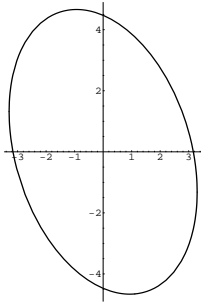
(\* Per tal de representar la funció, eliminem la variable “z”, obtenint les dues equacions, dependents de “x”, que defineixen l'el·lipsoide \*)  
sol2=Solve[sol==0,z];  
z1[x\_]=sol2[[1,1,2]]  
z2[x\_]=sol2[[2,1,2]]

$$\frac{1}{5} (-2x - \sqrt{2} \sqrt{250 - 23x^2})$$

$$\frac{1}{5} (-2x + \sqrt{2} \sqrt{250 - 23x^2})$$

(\* El rang de variació de la “x” ve donat per aquells valors que donen solucions reals en l’equació de segon grau \*)

```
lim =  $\sqrt{250/23}/N$ ;
u = Plot[z1[x], {x, -lim, lim}, AspectRatio -> 1];
dos = Plot[z2[x], {x, -lim, lim}, AspectRatio -> 1];
Show[u, dos, AspectRatio -> GoldenRatio];
```



(\* Diagonalització del tensor. L’opció “Chop” substitueix per zero nombres que en valor absolut són més petits que  $10^{-10}$ . \*)

```
diag = Eigenvalues[t]//N//Chop
```

```
{0.113833, 0.0668491, 0.0193176}
```

(\* Representació del tensor en la seua forma diagonal \*)

```
t = {{diag[[1]], 0, 0}, {0, diag[[2]], 0}, {0, 0, diag[[3]]}};
MatrixForm[t]
```

$$\begin{pmatrix} 0.113833 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0668491 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0193176 \end{pmatrix}$$

(\* Representació geomètrica en dues dimensions del tensor diagonalitzat

\*) sol = f[x, z]

$$-1 + 0.113833x^2 + 0.0193176z^2$$

```
sol2 = Solve[sol == 0, z];
```

```
z1[x_] = sol2[[1, 1, 2]];
z2[x_] = sol2[[2, 1, 2]]
```

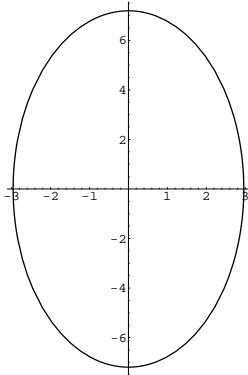
$$7.19488 \sqrt{1 - 0.113833x^2}$$



```

lim =  $\sqrt{1/0.113834}/N$ ;
u = Plot[z1[x], {x, -lim, lim}, AspectRatio  $\rightarrow$  1];
dos = Plot[z2[x], {x, -lim, lim}, AspectRatio  $\rightarrow$  1];
Show[u, dos, AspectRatio  $\rightarrow$  GoldenRatio];

```



(\* Alternativa més simple: representació geomètrica en tres dimensions \*)

```

f[x_, y_, z_] := x^2 * t[[1, 1]] + y^2 * t[[2, 2]] + z^2 * t[[3, 3]] + 2 * x * y * t[[1, 1]]
+ 2 * x * y * z * t[[1, 3]] + 2 * y * z * t[[2, 3]] - 1;
t = 1/100 * {{10, 1, 2}, {1, 5, 3}, {2, 3, 5}};
MatrixForm[t]

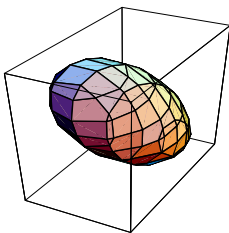
```

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{10} & \frac{1}{100} & \frac{1}{50} \\ \frac{1}{100} & \frac{2}{100} & \frac{3}{50} \\ \frac{1}{50} & \frac{3}{100} & \frac{1}{20} \end{pmatrix}$$

```

<<Graphics'ContourPlot3D'
ContourPlot3D[f[x, y, z], {x, -6, 6}, {y, -6, 6}, {z, -6, 6}, AspectRatio  $\rightarrow$  1]

```

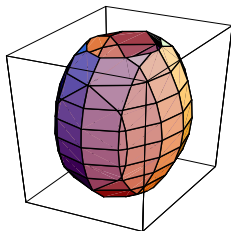


(\* Diagonalització del tensor \*)

```
sol=Eigenvalues[t]/N//Chop;
```

```
t={{sol[[1]], 0, 0},{0, sol[[2]], 0},{0, 0, sol[[3]]}};
```

```
ContourPlot3D[f[x, y, z], {x, -6, 6}, {y, -6, 6}, {z, -6, 6}, AspectRatio -> 1];
```



## 7.5 Pràctica 5

Calculeu les taules de Deslandres a partir de les dades de l'espectre vibrònic d'una molècula de  $CO$ :

$$\bar{\nu}' = 1518.2 \text{ cm}^{-1}; \bar{\nu}' x' = 19.4 \text{ cm}^{-1}; \bar{\nu}'' = 2169.8136 \text{ cm}^{-1};$$

$$\bar{\nu}'' x'' = 13.28831 \text{ cm}^{-1}; \epsilon' - \epsilon'' = 65075.8 \text{ cm}^{-1}.$$

A continuació, recupereu les constants vibracionals  $\bar{\nu}'$ ,  $\bar{\nu}''$ ,  $\bar{\nu}'x'$  i  $\bar{\nu}''x''$  a partir de les taules de Deslandres construïdes.

Solució:

Amb el següent codi *MATHEMATICA* es calculen les taules de Deslandres a partir de les dades de l'espectre vibrònic per a una molècula diatòmica. L'estructura fina rotacional no s'ha tingut en compte.

El codi permet alhora recuperar els paràmetres de vibració per a l'estat fonamental i l'excitat, partint de les taules de Deslandres i fent un ajust per mínims quadrats atenent la següent condició:

$$G_2 - G_1 = \bar{\nu} - 2\bar{\nu}x(v + 1),$$

on  $G_2 - G_1$  és la separació entre dos nivells vibracionals successius en  $\text{cm}^{-1}$ .

Resulta útil recordar l'expressió de l'energia per als diferents nivells vibrònics:

- Per a l'estat fonamental (equació (5.1)):

$$\bar{E}(v_2, L_2) = \epsilon_2 + \bar{\nu}_2 (v_2 + 1/2) - \bar{\nu}_2 x_2 (v_2 + 1/2)^2.$$

- Per a l'estat excitat (equació (5.2)):

$$\bar{E}(v_1, L_1) = \epsilon_1 + \bar{\nu}_1 (v_1 + 1/2) - \bar{\nu}_1 x_1 (v_1 + 1/2)^2.$$

En conseqüència, l'energia corresponent a una transició d'emissió:  $(v_1, L_1) \rightarrow (v_2, L_2)$ , ve donada per (equació (5.3)):

$$T[v_{1-}, v_{2-}] = \bar{E}(v_1, L_1) - \bar{E}(v_2, L_2).$$

(\* Neteja preliminar de variables \*)

```
Off[General::spell, General::spell1];
Off[Set::write];
Off[SetDelayed::write];
ClearAll["Global*"];
```

(\* Definim els paràmetres espectroscòpics, expressats en  $cm^{-1}$ . Cal notar que els paràmetres etiquetats amb 1 i 2 es corresponen amb l'estat electrònic excitat i fonamental, respectivament i que hem triat un origen en l'escala d'energies de manera que  $\epsilon = 0$ . \*)

```
w1=1518.2;
w1x1=19.40;
w2=2169.8136;
w2x2=13.28831;
Te1=65075.8;
Te2=0;
```

(\* Definim una funció  $T[v_1, v_2]$ , a partir de la qual es calcula la taula de Deslandres.  $T[v_1, v_2]$  és l'energia de la transició  $(v_1, L_1) \rightarrow (v_2, L_2)$ , expressada en nombre d'ones. \*)

```
T[v1_,v2_]:=Te1+w1 (v1+0.5)-w1x1 (v1+0.5)^2- Te2-w2 (v2+0.5)+
w2x2 (v2+0.5)^2;
```

(\* Càlcul de la taula de Deslandres \*)

```
deslandres=Table[T[v1,v2],{v1,0,6},{v2,0,6}];
```

```
Print[" "];
```

```
Print[" Taula de Deslandres: freqüències de transicions"]:
```

```
Print[TableForm[deslandres, TableSpacing -> {1,1},
TableHeadings -> {{{"0", "1", "2", "3", "4", "5", "6"},
{" 0", " 1", " 2", " 3", " 4", " 5", " 6"}}}];
```

(\* Calculem les diferències entre files partint de la taula anterior. Les diferències s'efectuen mantenint constant v2. \*)

```
upper=Table[T[v1+1,v2]-T[v1,v2],{v1,0,5},{v2,0,6}];
```

```
Print[" "];
```

```
Print[" Taula de Deslandres: primeres diferències entre files"]:
```

```
Print[TableForm[upper,TableSpacing -> {1,1},
TableHeadings -> {{{"10", "21", "32", "43", "54", "65"},
{" 0", " 1", " 2", " 3", " 4", " 5", " 6"}}}];
```

(\* En ser aquest un programa de simulació, els resultats reflecteixen una situació ideal, en la qual les diferències primeres entre files són exactament les mateixes. \*)

(\*Càlcul de les primeres diferències entre columnes. v1 és ara constant.\*)

```
lower=Table[T[v1,v2]-T[v1,v2+1],{v1,0,6},{v2,0,5}];
```

```
Print[" "];
```

```
Print[" Taula de Deslandres: primeres diferències entre columnes"]:
```

```
Print[TableForm[lower,TableSpacing -> {1,1},
TableHeadings -> {{{"0", "1", "2", "3", "4", "5", "6"},
{" 10", " 21", " 32", " 43", " 54", " 65"}}}];
```

(\* Anàlogament amb el que passa en les diferències entre files, les diferències entre columnes són idèntiques en aquest problema. \*)

```
upper2=Table[upper[[v1+1,v2]]-upper[[v1,v2]],{v1,1,5},{v2,1,7}];
```

```
Print[" "];
Print["          Taula de Deslandres: segones diferències entre files"];
Print[TableForm[upper2,TableSpacing → {1,1},
                TableHeadings → {{“10”, “21”, “32”, “43”, “54”},
                                   {“ 0”, “ 1”, “ 2”, “ 3”, “ 4”, “ 5”, “ 6”}}]];

```

```
lower2=Table[lower[[v1,v2+1]]-lower[[v1,v2]],{v1,1,7},{v2,1,5}];
Print[" "];
Print["          Taula de Deslandres: segones diferències entre columnes"];
Print[TableForm[lower2,TableSpacing → {1,1},
                TableHeadings → {{“0”, “1”, “2”, “3”, “4”, “5”, “6”},
                                   {“ 10”, “ 21”, “ 32”, “ 43”, “ 54”}}]];

```

(\* Càlcul dels paràmetres de vibració per a l'estat fonamental i l'excitat:  
w1, w1x1, w2, w2x2 \*)

```
lista1={};
lista2={};
Print["          Ajusts lineals"];
For[i=0,i≤5,i++,
    For[v2=0,v2 ≤ 5,v2++,
        AppendTo[lista1,{i+1,upper[[i+1,v2+1]]}]];
    ListPlot[lista1, PlotStyle → PointSize[.02]]

For[j=0,j ≤ 5,j++,
    For[v1=0,v1 ≤ 5,v1++,
        AppendTo[lista2,{j+1,lower[[v1+1,j+1]]}]];
    ListPlot[lista2, PlotStyle → PointSize[.02]]

```

```
<< Statistics'LinearRegression'
linea1=Regress[lista1,{1,x},x];
func1=Fit[lista1,{1,x},x];
Print["Paràmetres vibracionals calculats a partir de les taules de primeres
diferències"]; Print["          w1=",func1[[1]]]
Print["          w1x1=", -func1[[2,1]]/2]

```

```
linea2=Regress[lista2,{1,x},x];
func2=Fit[lista2,{1,x},x];
Print["          w2=",func2[[1]]]
Print["          w2x2=", -func2[[2,1]]/2]

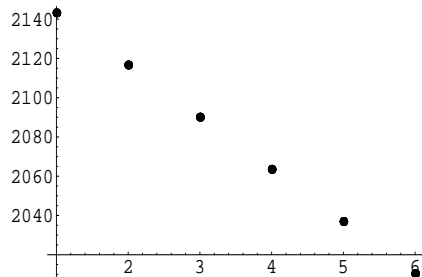
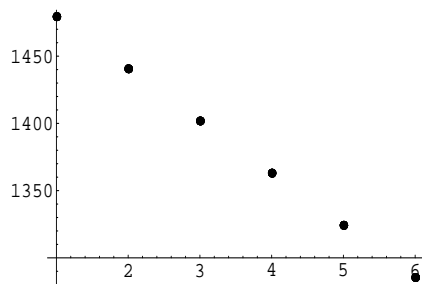
```



Taules de Deslandres: segones diferències entre columnes

	10	21	32	43	54
0	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766
1	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766
2	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766
3	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766
4	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766
5	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766
6	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766	-26.5766

Ajusts lineals



Paràmetres vibracionals calculats a partir de les taules de primeres diferències

$$\begin{aligned}
 w_1 &= 1518.2 \\
 w_{1 \times 1} &= 19.4 \\
 w_2 &= 2169.81 \\
 w_{2 \times 2} &= 13.2883
 \end{aligned}$$

## 7.6 Pràctiques 6

### 7.6.1 Pràctica 6.1

Construïu un espectre amb senyals d'igual intensitat a  $10^3$ ,  $2 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^3$ ,  $7 \cdot 10^3$ ,  $8 \cdot 10^3$ ,  $9 \cdot 10^3$  MHz. Supposeu que les corbes són lorentzianes:

$$f(x, h) = a^2 h / [a^2 + (x - x_0)^2].$$

Aquesta funció,  $f(x, h)$ , està centrada en  $x_0$ , presenta una altura (intensitat)  $h$  i una amplada que està relacionada amb el valor  $a$ . Agafeu  $h = 1$  i  $a = 100$  en tots els casos.

Fourier-transformeu aquest espectre. Vol dir açò que calculeu  $f(t) = \sum_{i=1}^6 \frac{h_i}{2\pi} \cos 2\pi\omega_i t$ . Recordeu que les intensitats són  $h_i = 1$  per a totes les transicions, i que  $\omega_i$  són les posicions dels senyals en el rang de freqüències. Podeu imitar un FID si multipliqueu l'interferograma  $f(t)$  per una funció d'amortiment  $e^{-t/\tau}$  (agafeu  $\tau = 0.0025$ ) que simula la relaxació cap a la magnetització d'equilibri.

Solució:

En RMN, el senyal del FID es arreplegat per l'instrument i la seua transformada de Fourier s'encarrega de dibuixar l'espectre en l'escala de freqüències. El següent codi *MATHEMATICA* treballa a l'inrevés: simula l'interferograma a partir de l'espectre. Allò que és important és veure com estan relacionats els registres en l'escala temporal i en l'escala de freqüències.

Per a un temps  $t$ (s), el senyal FID es simula per la funció  $\sum_{i=1}^n \frac{h_i}{2\pi} \cos(2\pi \omega_i t)$ , on  $h_i$  representa la intensitat de la transició, i  $\omega_i$  les posicions dels senyals en el rang de freqüències.

Per tal de descriure l'amortiment de la intensitat d'un moviment ondulatori amb el pas del temps, l'interferograma,  $f(t)$ , es multiplica per la funció  $e^{-\frac{t}{\tau}}$ . Aquest darrer factor simula la relaxació cap a la magnetització d'equilibri.

(\* Neteja preliminar de variables \*)

```
Off[General::spell, General::spell1];
```

```
Off[Set::write];
```

```
Off[SetDelayed::write];
```

```
ClearAll["Global*"];
```



(\* Paràmetres: la llista “w” recull les freqüències de les transicions, i “h” la seua intensitat relativa. L’amplada mitjana de tots els pics ve donada per un valor constant “a” \*)

```
w={1000,2000,3000,7000,8000,9000};
```

```
h={1,1,1,1,1};
```

```
a=100;
```

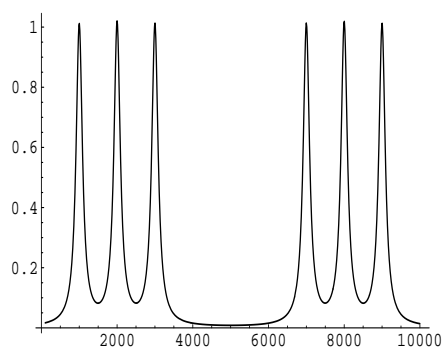
(\* Dibuixem l’espectre teòric amb lorentzianes \*)

```
loren[i_,f_]:=a^2h[[i]]/(a^2+(f-w[[i]])^2);
```

```
f[x_]=0;
```

```
For[i=1,i<=Length[w],i++,aux=loren[i,x];f[x]=f[x]+aux];
```

```
Plot[f[x],{x,100,10000},PlotRange->All];
```

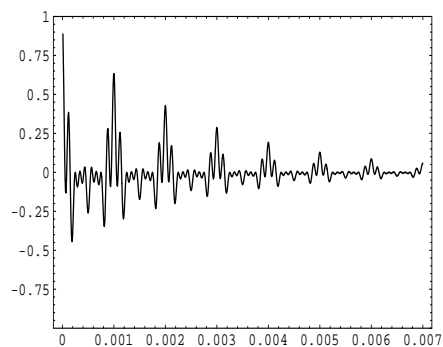


(\* Generació del FID. Es pot descriure per mitjà de la funció  $g[t]=f(t)e^{-\frac{t}{\tau}}$ , on  $\tau = 0.0025$  \*)

```
g[t_]:=E^(-t/tau) Sum[(h[[i]]/(2 Pi)) Cos[2 Pi w[[i]] t],{i,1,Length[w]}];
```

```
tau=0.0025;
```

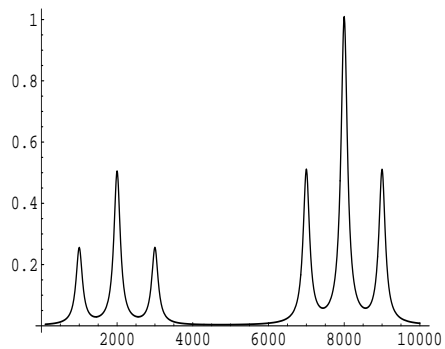
```
Plot[g[t],{t,0.00001,0.007},PlotRange->{-1,1},Frame->True,Axes->False];
```



Tot seguit fem la simulació d'un espectre amb senyals d'intensitats proporcionals a  $\{1,2,1,2,4,2\}$ , situats en les posicions  $10^3, 2 \cdot 10^3, 3 \cdot 10^3, 7 \cdot 10^3, 8 \cdot 10^3, 9 \cdot 10^3$  MHz.

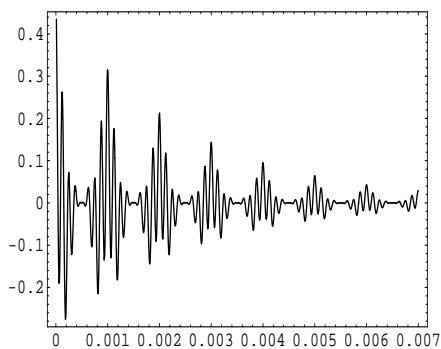
```
ClearAll["Global`*"];
w={1000,2000,3000,7000,8000,9000};
h=1/4*{1,2,1,2,4,2};
a=100;

loren[i_,f_]:=a^2h[[i]]/(a^2+(f-w[[i]])^2);
f[x_]=0;
For[i=1,i<=Length[w],i++,aux=loren[i,x];f[x]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,100,10000},PlotRange->All];
```



(\* Generació del FID. \*)

```
g[t_]=E^(-t/tau) Sum[(h[[i]]/(2 Pi)) Cos[2 Pi w[[i]] t],{i,1,Length[w]}];
tau=0.0025;
Plot[g[t],{t,0.00001,0.007},PlotRange->All,Frame->True,Axes->False];
```



### 7.6.2 Pràctica 6.2

Estudieu l'espectre RMN d'un sistema de dos protons,  $a$ ,  $b$ , per als següents casos:

1. Absència d'acoblament ( $J = 0$ ) i mateixa pantalla ( $a = b$ ).
2. Acoblament ( $J \neq 0$ ) i mateixa pantalla ( $a = b$ ).
3. Absència d'acoblament ( $J = 0$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ).
4. Acoblament diagonal ( $J \neq 0$ , amb  $J$  petit) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ).
5. Acoblament diagonal ( $J \neq 0$ , amb  $J$  gran) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ).
6. Acoblament ( $J \neq 0$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ).
7. Acoblament ( $J \neq 0$ , amb  $J$  gran) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ).

Solució:

A continuació es presenta un programa *MATHEMATICA* que fa la simulació dels diferents espectres de ressonància magnètica nuclear que podeu trobar per a un sistema de dos protons en entorns químics iguals o diferents i amb presència o absència d'acoblament dipolar.

L'hamiltonià complet per a un sistema de dos protons en presència d'un camp magnètic extern ve donat per l'expressió:

$$\hat{\mathcal{H}} = k(1 - \sigma_a) \hat{I}_z^a + k(1 - \sigma_b) \hat{I}_z^b + j \hat{I}_z^a \hat{I}_z^b + \frac{j}{2} (\hat{I}_+^a \hat{I}_-^b + \hat{I}_-^a \hat{I}_+^b),$$

on  $k = -g_n \beta_n \hbar B$ ,  $\sigma_a$  i  $\sigma_b$  són les corresponents constants de pantalla i  $j$  és un factor multiplicatiu (aproximació dipolar isotròpica).

Per determinar els elements de matriu  $\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle$  en la base de vectors  $| A_i B_i \rangle = \{ | ++ \rangle, | +- \rangle, | -+ \rangle, | -- \rangle \}$ , cal tenir present les següents integrals, què, escrites en forma matricial, vénen recollides en les equacions (6.34) i (6.35):

$$\begin{array}{ll} M1 & \langle A1 B1 | \hat{I}_z^a | A2 B2 \rangle = A/2 \delta(A1, A2) \delta(B1, B2) \\ M2 & \langle A1 B1 | \hat{I}_z^b | A2 B2 \rangle = B/2 \delta(A1, A2) \delta(B1, B2) \\ M3 & \langle A1 B1 | \hat{I}_z^a \hat{I}_z^b | A2 B2 \rangle = A/2 B/2 \delta(A1, A2) \delta(B1, B2) \\ M4a & \langle A1 B1 | \hat{I}_+^a \hat{I}_-^b | A2 B2 \rangle = \delta(A1, A2 + 1) \delta(B1, B2 - 1) \\ M4b & \langle A1 B1 | \hat{I}_-^a \hat{I}_+^b | A2 B2 \rangle = \delta(A1, A2 - 1) \delta(B1, B2 + 1) \\ M4 & = M4a + M4b \end{array}$$

(\* Neteja preliminar de variables \*)

ClearAll["Global\*"];

(\* Definició de matrius components de l'hamiltonià: M1, M2, M3 i M4 \*)

M1= $\frac{1}{2}$ { {1,0,0,0}, {0,1,0,0}, {0,0,-1,0}, {0,0,0,-1} };

M2= $\frac{1}{2}$ { {1,0,0,0}, {0,-1,0,0}, {0,0,1,0}, {0,0,0,-1} };

M3= $\frac{1}{4}$ { {1,0,0,0}, {0,-1,0,0}, {0,0,-1,0}, {0,0,0,1} };

M4={ {0,0,0,0}, {0,0,1,0}, {0,1,0,0}, {0,0,0,0} };

MatrixForm[M1]

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

MatrixForm[M2]

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

MatrixForm[M3]

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$$

MatrixForm[M4]

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(\* La diagonalització de  $M=k(1-a)M1+k(1-b)M2+jM3+\frac{j}{2}M4$ , on ara a i b representen les constants de pantalla, dóna lloc a autovectors de la forma:

$$v_i = a_i|++\rangle + b_i|+-\rangle + c_i| -+\rangle + d_i|--\rangle$$

Tenint en compte les regles de selecció, que sols permeten transicions amb  $\Delta M=\pm 1$ , podem calcular la intensitat de la transició  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ :

$$P_{01} = \langle v_0 | I_x | v_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle v_0 | I_+ + I_- | v_1 \rangle,$$

que particularitzada per al sistema de dos espins dóna lloc a:

$$\begin{aligned} P_{01} &= (a_0 \langle ++ | + b_0 \langle +- | + c_0 \langle -+ | + d_0 \langle -- |) \\ &\quad [(I_+^a + I_+^b) + (I_-^a + I_-^b)] \\ &\quad (a_1 | ++ \rangle + b_1 | +- \rangle + c_1 | -+ \rangle + d_1 | -- \rangle) \\ &= 0 + a_0 b_1 + a_0 c_1 + 0 + b_0 a_1 + b_0 d_1 + c_0 a_1 + c_0 d_1 + d_0 b_1 + d_0 c_1 \\ &= (a_0 + d_0)(b_1 + c_1) + (b_0 + c_0)(a_1 + d_1) \end{aligned}$$

Associant la posició de cada línia amb la diferència d'autovalors  $|E_1 - E_0|$ , i l'alçada amb el valor  $|P_{01}|$ , dibuixem l'espectre amb lorentzianes d'amplada mitjana "aa" \*)

(\* Cas 1: no acoblament (j=0) i mateixa pantalla (a=b) \*)

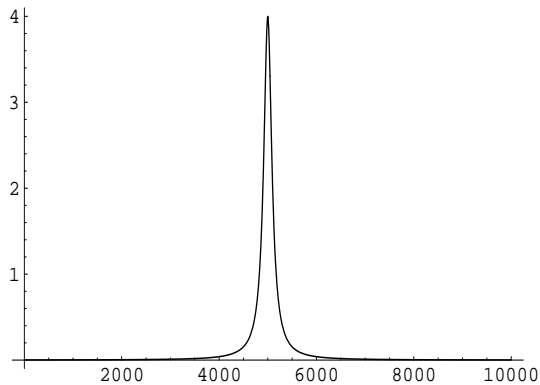
```
k=10; a=0.5; b=0.5; j=0; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3 + 1/2 M4;
sol=Eigensystem[M]
```

```
{{-5., 5., 0., 0.},
{{0., 0., 0., 1.}, {1., 0., 0., 0.}, {0., 0., 1., 0.}, {0., 1., 0., 0.}}}
```

```
frec=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]]) (sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]])
    (sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]]) (sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
    frec[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]]; ];
w={}; s={};
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    If[int[[i,j]]2 > 10-6,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,1000 frec[[i,j]]]; Continue]];
Print["w= ",w]; Print["s= ",s];
```

```
w={5000., 5000., 5000., 5000. }
s={1., 1., 1., 1. }

aa=100;
loren[i_,f_]:=aa^2 s[[i]]/(aa^2+(f-w[[i]])^2);
f[x_]=0;
For[i=1, i<= Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,10000},PlotRange -> All]
```



(\* Cas 2: acoblament ( $j \neq 0$ ) i mateixa pantalla ( $a=b$ ) \*)

```
ClearAll[M, k, a, b, j, sol];
k=5; a=0.3; b=0.3; j=10; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3 +  $\frac{j}{2}$ M4;
sol=Eigensystem[M]
```

```
{{-7.5, 6., 2.5, -1.}, {{0., 0.707107, -0.707107, 0.}, {1., 0., 0., 0.},
{0., 0.707107, 0.707107, 0.}, {0., 0., 0., 1.}}
```

```
frec=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]]) (sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]])
    (sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]]) (sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
    frec[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]]; ];
w={}; s={};
For[i=1, i<=4, i++,
```

```

For[j=i+1, j<=4, j++,
  If[int[[i,j]]2 > 10-6,
    AppendTo[s,int[[i,j]]];
    AppendTo[w,1000 freq[[i,j]]]; Continue]];
Print["w= ",w]; Print["s= ",s];

```

```

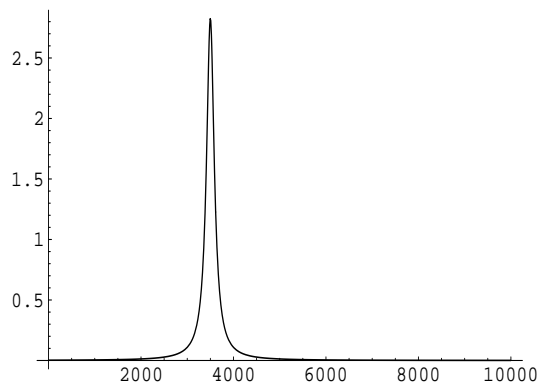
w={3500., 3500.}
s={1.41421, 1.41421}

```

```

aa=100;
loren[i_,f_]:=aa2 s[[i]]/(aa2+(f-w[[i]])2);
f[x_]=0;
For[i=1, i<= Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,10000},PlotRange -> All]

```



(\* Cas 3: no acoblament ( $j=0$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ) \*)

```

ClearAll[M, k, a, b, j, sol];
k=10; a=0.3; b=0.7; j=0; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3 +  $\frac{j}{2}$ M4;
sol=Eigensystem[M]

```

```

{{-5., 5., -2., 2.},
 {0., 0., 0., 1.}, {1., 0., 0., 0.}, {0., 0., 1., 0.}, {0., 1., 0., 0.}}

```

```

freq=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,

```

```

int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]]) (sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]])
(sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]]) (sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
frec[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]]; ];
w={}; s={};
For[i=1, i<4, i++,
  For[j=i+1, j<4, j++,
    If[int[[i,j]]2 > 10-6,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,1000 frec[[i,j]]]; Continue]];
Print["w= ",w]; Print["s= ",s];

```

```

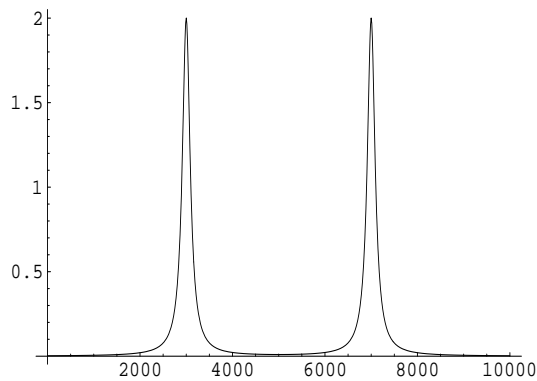
w={3000., 7000., 7000., 3000. }
s={1., 1., 1., 1. }

```

```

aa=100;
loren[i_,f_]:=aa2 s[[i]]/(aa2+(f-w[[i]])2);
f[x_]=0;
For[i=1, i< Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,10000},PlotRange -> All]

```



(\*Cas 4a: acoblament diagonal (j=0) i distinta pantalla (a≠b)\*)  
 (\* En aquest cas fem j≠0 i j petit, però NO incloem M4 \*)

```

ClearAll[M, k, a, b, j, sol];
k=10; a=0.3; b=0.7; j=1; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3;
sol=Eigensystem[M]

```

```

{{5.25, -4.75, -2.25, 1.75},
 {{1., 0., 0., 0.}, {0., 0., 0., 1.}, {0., 0., 1., 0.}, {0., 1., 0., 0.}}}

```



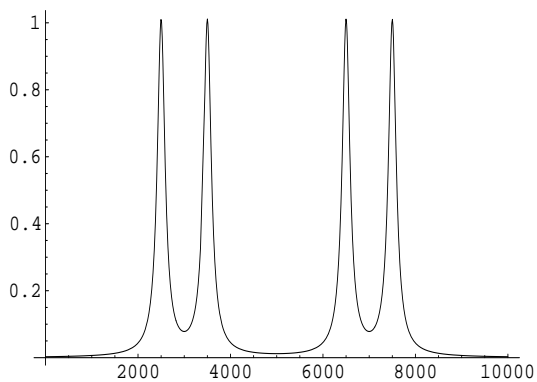
```

frec=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]])(sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]]
      (sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]])(sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
    frec[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]]; ];
w={}; s={};
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    If[int[[i,j]]2 > 10-6,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,1000 frec[[i,j]]];, Continue]];
Print["w= ",w]; Print["s= ",s];

w={7500., 3500., 2500., 6500. }
s={1., 1., 1., 1. }

aa=100;
loren[i_,f_]:=aa2 s[[i]]/(aa2+(f-w[[i]])2);
f[x_]=0;
For[i=1, i<= Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,10000},PlotRange -> All]

```



(\* Cas 4b: acoblament diagonal i distinta pantalla ( $a \neq b$ ) \*)  
 (\* En aquest cas fem  $j \neq 0$  i  $j$  gran, però NO incloem M4 \*)

```

ClearAll[M, k, a, b, j, sol];
k=10; a=0.3; b=0.7; j=5; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3 +  $\frac{1}{2}$ M4;

```

```

sol=Eigensystem[M]

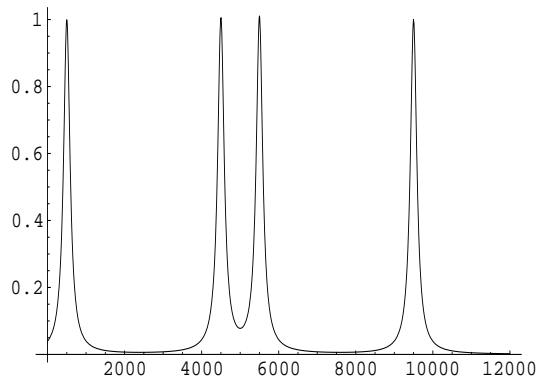
{{6.25, -3.75, -3.25, 0.75},
 {{1., 0., 0., 0.}, {0., 0., 0., 1.}, {0., 0., 1., 0.}, {0., 1., 0., 0.}}}

frec=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]])(sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]])
    (sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]])(sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
  frec[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]]; ];
w={}; s={};
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    If[int[[i,j]]2 > 10-6,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,1000 frec[[i,j]]];, Continue]];
Print["w= ",w]; Print["s= ",s];

w={9500., 5500., 500., 4500. }
s={1., 1., 1., 1. }

aa=100;
loren[i_,f_]:=aa2 s[[i]]/(aa2+(f-w[[i]])2);
f[x_]=0;
For[i=1, i<= Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,12000},PlotRange -> All]

```



(\* Cas general: acoblament ( $j \neq 0$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b$ ) \*)

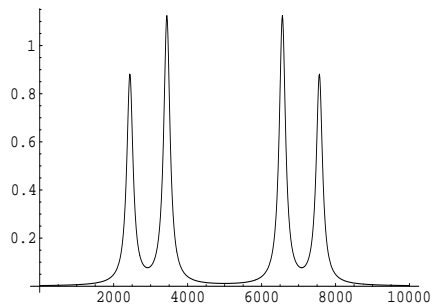
```

ClearAll[M, k, a, b, j, sol];
k=10; a=0.3; b=0.7; j=1; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3 +  $\frac{j}{2}$ M4;
sol=Eigensystem[M]
{{5.25, -4.75, -2.31155, 1.81155}, {{1., 0., 0., 0.}, {0., 0., 0., 1.},
{0., 0.122183, -0.992508, 0.}, {0., -0.992508, -0.122183, 0.}}}

freq=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i≤4, i++,
  For[j=i+1, j≤4, j++,
    int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]]) (sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]])
    (sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]]) (sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
    freq[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]];
  w={}; s={};
  For[i=1, i≤4, i++,
    For[j=i+1, j≤4, j++,
      If[int[[i,j]]2 > 10-6,
        AppendTo[s,int[[i,j]]];
        AppendTo[w,1000 freq[[i,j]]];, Continue]];
  Print["w= ",w]; Print["s= ",s];

w={7561.55, 3438.45, 2438., 6561.55 }
s={-0.870324, -1.11469, -0.870324, -1.11469 }
s=(-1)s; aa=100;
loren[i_,f_]:=aa2 s[[i]]/(aa2+(f-w[[i]])2);
f[x_]=0;
For[i=1, i≤ Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,10000},PlotRange → All]

```



(\* Cas límit: acoblament gran i distinta pantalla ( $a \neq b$ ) \*)

```

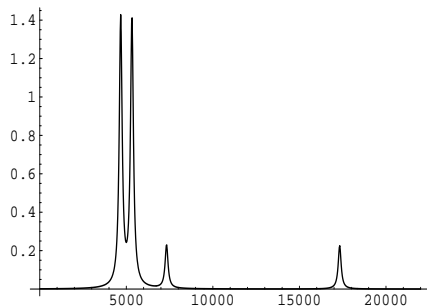
ClearAll[M, k, a, b, j, sol];
k=10; a=0.3; b=0.7; j=12; M=k(1-a) M1 + k(1-b)M2 + j M3 +  $\frac{j}{2}$ M4;
sol=Eigensystem[M]
{{-9.32456, 8., 3.32456, -2.}, {{0., 0.58471, -0.811242, 0.}, {1., 0., 0., 0.},
{0., -0.811242, -0.58471, 0.}, {0., 0., 0., 1.}}}

frec=Table[0,{i,4},{j,4}];
int=Table[0,{i,4},{j,4}];
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    int[[i,j]]=(sol[[2,i,1]]+sol[[2,i,4]]) (sol[[2,j,2]]+sol[[2,j,3]])
    (sol[[2,i,2]]+sol[[2,i,3]]) (sol[[2,j,1]]+sol[[2,j,4]]);
  frec[[i,j]]=Abs[sol[[1,i]]-sol[[1,j]]];
w={}; s={};
For[i=1, i<=4, i++,
  For[j=i+1, j<=4, j++,
    If[int[[i,j]]2 > 10-6,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,1000 frec[[i,j]]];, Continue]];
Print["w= ",w]; Print["s= ",s];

w={17324.6, 7324.56, 4675.44, 5324.56 }
s={-0.226532, -0.226532, -1.39595, -1.39595 }

s=(-1)s; aa=100;
loren[i_,f_]:=aa2 s[[i]]/(aa2+(f-w[[i]])2);
f[x_]=0;
For[i=1, i<= Length[w], i++, aux=loren[i,x]; f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,22000},PlotRange -> All]

```



### 7.6.3 Pràctica 6.3

Estudieu l'espectre RMN d'un sistema de tres protons,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , per als següents casos:

1. Absència d'acoblament ( $J = 0$ ) i mateixa pantalla ( $a = b = c$ ).
2. Absència d'acoblament ( $J = 0$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b \neq c$ ).
3. Acoblament equivalent ( $J_{ab} = J_{ac} = J_{bc}$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b \neq c$ ).
4. Acoblament parcialment equivalent ( $J_{ab} = J_{ac} \neq J_{bc}$ ) i distinta pantalla ( $a \neq b \neq c$ ).

Solució:

L'hamiltonià d'un sistema de tres espins és, en general,

$$\hat{\mathcal{H}} = k \left[ (1 - \sigma_a) \hat{I}_z^a + (1 - \sigma_b) \hat{I}_z^b + (1 - \sigma_c) \hat{I}_z^c \right] + J_{ab} \hat{I}_a \hat{I}_b + J_{ac} \hat{I}_a \hat{I}_c + J_{bc} \hat{I}_b \hat{I}_c.$$

on, anomenant  $\alpha$  i  $\beta$  a qualsevol dels nuclis  $\{a, b, c\}$ , tenim que:

$$\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta = \hat{I}_z^\alpha \hat{I}_z^\beta + \hat{I}_y^\alpha \hat{I}_y^\beta + \hat{I}_x^\alpha \hat{I}_x^\beta.$$

Si ara escrivim els components  $x$  i  $y$  en termes d'operadors creadors i aniquiladors:

$$\hat{I}_x = \frac{\hat{I}_- + \hat{I}_+}{2}$$

$$\hat{I}_y = \frac{\hat{I}_- - \hat{I}_+}{2}$$

aleshores podem reescriure el producte de parells de moments angulars com:

$$\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta = \underbrace{\hat{I}_z^\alpha \hat{I}_z^\beta}_{diagonal} + \frac{1}{2} \underbrace{\left( \hat{I}_+^\alpha \hat{I}_-^\beta + \hat{I}_-^\alpha \hat{I}_+^\beta \right)}_{extradiagonal}.$$

En primera aproximació considerem únicament els termes diagonals de la matriu (pertorbacions de primer ordre) i rebutjem els extradiagonals (pertorbacions de segon ordre). D'aquesta manera, l'hamiltonià,

$$\hat{\mathcal{H}} = k \left[ (1 - \sigma_a) \hat{I}_z^a + (1 - \sigma_b) \hat{I}_z^b + (1 - \sigma_c) \hat{I}_z^c \right] + J_{ab} \hat{I}_z^a \hat{I}_z^b + J_{ac} \hat{I}_z^a \hat{I}_z^c + J_{bc} \hat{I}_z^b \hat{I}_z^c,$$

és diagonal en la base:

$\{|+++ \rangle, |++- \rangle, |+-+ \rangle, |-++ \rangle, |+-- \rangle, |--+ \rangle, |--+ \rangle, |--- \rangle\}$ ,

amb autovalors:

$$\frac{1}{2} k (a + b + c) + \frac{1}{4} (J_{ab} + J_{ac} + J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (a + b - c) + \frac{1}{4} (J_{ab} - J_{ac} - J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (a - b + c) + \frac{1}{4} (-J_{ab} + J_{ac} - J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (-a + b + c) + \frac{1}{4} (-J_{ab} - J_{ac} + J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (a - b - c) + \frac{1}{4} (-J_{ab} - J_{ac} + J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (-a + b - c) + \frac{1}{4} (-J_{ab} + J_{ac} - J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (-a - b + c) + \frac{1}{4} (J_{ab} - J_{ac} - J_{bc})$$

$$\frac{1}{2} k (-a - b - c) + \frac{1}{4} (J_{ab} + J_{ac} + J_{bc})$$

on anomenem  $a, b, c$  als factors  $(1 - \sigma_a), (1 - \sigma_b), (1 - \sigma_c)$ , respectivament.

La regla de selecció és  $\Delta M = \pm 1$ . Aleshores, les transicions permeses (amb igual intensitat) són les marcades en la següent taula:

	$ +++ \rangle$	$ ++- \rangle$	$ +-+ \rangle$	$ -++ \rangle$	$ +-- \rangle$	$ --+ \rangle$	$ --- \rangle$
$ +++ \rangle$		X	X	X			
$ ++- \rangle$	X				X	X	
$ +-+ \rangle$	X				X		X
$ -++ \rangle$	X					X	
$ +-- \rangle$		X	X				X
$ --+ \rangle$		X		X			X
$ --- \rangle$			X	X	X	X	X

Amb aquest bagatge, podem implementar un codi escrit en *MATHEMATICA* que represente els espectres d'un sistema de tres protons.

```
(* Neteja preliminar de variables *)
ClearAll["Global*"];
```

```
(* Matriu d'autovalors *)
```

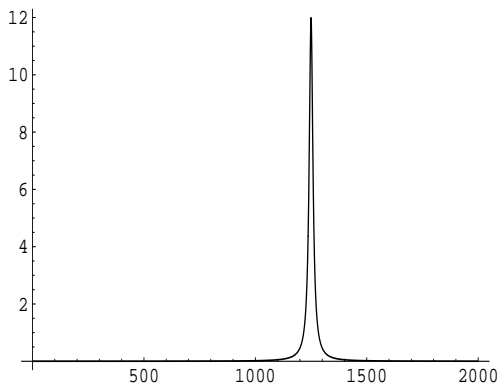
```
ener={ $\frac{1}{2}(a+b+c)+\frac{1}{4}(Jab+Jac+Jbc)$ ,  $\frac{1}{2}(a+b-c)+\frac{1}{4}(Jab-Jac-Jbc)$ ,
 $\frac{1}{2}(a-b+c)+\frac{1}{4}(-Jab+Jac-Jbc)$ ,  $\frac{1}{2}(-a+b+c)+\frac{1}{4}(-Jab-Jac+Jbc)$ ,
 $\frac{1}{2}(a-b-c)+\frac{1}{4}(-Jab-Jac+Jbc)$ ,  $\frac{1}{2}(-a+b-c)+\frac{1}{4}(-Jab+Jac-Jbc)$ ,
 $\frac{1}{2}(-a-b+c)+\frac{1}{4}(Jab-Jac-Jbc)$ ,  $\frac{1}{2}(-a-b-c)+\frac{1}{4}(Jab+Jac+Jbc)$ };
```

```
(* Matriu d'intensitats d'absorció de les transicions. *)
```

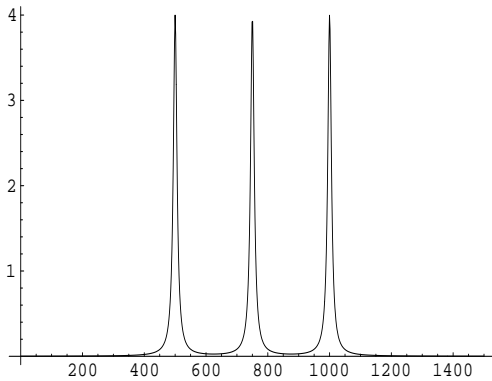
```
int={{0,1,1,1,0,0,0,0},{0,0,0,0,1,1,0,0},{0,0,0,0,1,0,1,0},
{0,0,0,0,0,1,1,0},{0,0,0,0,0,0,1,1},{0,0,0,0,0,0,1,1},{0,0,0,0,0,0,1,1}};
```

```
(* Cas de no acoblament, J=0, i mateixa pantalla, a=b=c *)
```

```
ClearAll[k,a,b,c,Jab,Jbc,aa];
k=250; a=0.5; b=0.5; c=0.5; Jab=0; Jac=0; Jbc=0;
w={}; s={};
For[i=1,i<=8,i++,
  For[j=i+1,j<=8,j++,
    If[int[[i,j]]> 10-3,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,10 Abs[ener[[j]]-ener[[i]]]; Continue]]];
aa=10;
loren[i_,f_]:=aa^2 s[[i]]/(aa^2+(f-w[[i]])^2);
f[x_]=0;
For[i=1,i<=Length[w],i++,aux=loren[i,x];f[x]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,2000}, PlotRange -> All]
```

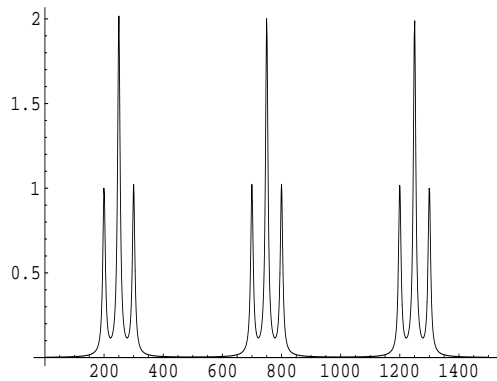


```
(* Cas de no acoblament, J=0, i distinta pantalla, a≠b≠c *)
ClearAll[k,a,b,c,Jab,Jbc,aa];
k=250; a=0.2; b=0.3; c=0.4; Jab=0; Jac=0; Jbc=0;
w={}; s={};
For[i=1,i<=8,i++,
  For[j=i+1,j<=8,j++,
    If[int[[i,j]]> 10-3,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,10 Abs[ener[[j]]-ener[[i]]];, Continue]]];
aa=7;
loren[i_,f_]:=aa^2 s[[i]]/(aa^2+(f-w[[i]])^2);
f[x_]=0;
For[i=1,i<=Length[w],i++,aux=loren[i,x];f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,1500}, PlotRange → All]
```



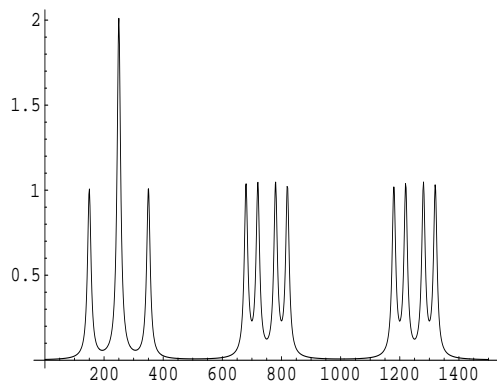
```
(* Cas d'acoblament equivalent, Jab=Jac=Jbc, i distinta pantalla, a≠b≠c *)
ClearAll[k,a,b,c,Jab,Jbc,aa];
k=250; a=0.1; b=0.3; c=0.5; Jab=5; Jac=5; Jbc=5;
w={}; s={};
For[i=1,i<=8,i++,
  For[j=i+1,j<=8,j++,
    If[int[[i,j]]> 10-3,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,10 Abs[ener[[j]]-ener[[i]]];, Continue]]];
aa=5;
loren[i_,f_]:=aa^2 s[[i]]/(aa^2+(f-w[[i]])^2);
f[x_]=0;
For[i=1,i<=Length[w],i++,aux=loren[i,x];f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,1500}, PlotRange → All]
```





(\* Cas d'acoblament parcialment equivalent,  $J_{ab}=J_{ac}\neq J_{bc}$ , i distinta pantalla,  $a\neq b\neq c$  \*)

```
ClearAll[k,a,b,c,Jab,Jbc,aa];
k=250; a=0.1; b=0.3; c=0.5; Jab=10; Jac=10; Jbc=4;
w={}; s={};
For[i=1,i<=8,i++,
  For[j=i+1,j<=8,j++,
    If[int[[i,j]]> 10-3,
      AppendTo[s,int[[i,j]]];
      AppendTo[w,10 Abs[ener[[j]]-ener[[i]]];, Continue]]];
aa=7;
loren[i_,f_]:=aa^2 s[[i]]/(aa^2+(f-w[[i]])^2);
f[x_]=0;
For[i=1,i<=Length[w],i++,aux=loren[i,x];f[x_]=f[x]+aux];
Plot[f[x],{x,0,1500}, PlotRange -> All]
```





## Capítol 8

# Qüestions i problemes d'autoavaluació

### 8.1 Qüestions

Qüestions que s'han de fer sense llibres. Es pot fer ús, però, de les taules de caràcters i de productes d'irreps.

1. L'hamiltonià d'interacció dipolar elèctrica,  $\mathcal{H}' = -\vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon} = -\mu_z \varepsilon = -\mu \varepsilon \cos \theta$ , és funció de l'orientació ( $\theta$ ) de la molècula respecte de camp elèctric  $\varepsilon$  de la REM. La probabilitat de transició  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_f$  és proporcional a  $|\langle 0 | \mathcal{H}' | f \rangle|^2$ . L'orientació de les molècules d'un gas és completament aleatòria.

Calculeu la mitjana de la probabilitat de transició per a totes les orientacions possibles (és a dir, calcula el valor mitjà sobre una superfície esfèrica) i demostreu que aquest valor mitjà és 1/3 del màxim valor possible (corresponent a  $\theta = 0$ ). [Recordeu que aquest és el motiu del factor 1/3 en la *Fermi's Golden Rule*.]

2. La línia espectral del  ${}^{48}\text{Ti}^{+8}$  és observada a 706.5 nm en una estrella llunyana i a 654.2 nm en la Terra. L'amplada a meitat d'alçada de la banda observada en l'estrella és de 0.0618 nm. Determineu la velocitat i temperatura de l'esmentada estrella.  $\text{PA}(\text{Ti}) = 48 \text{ gr/mol}$ ;  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . En aquesta qüestió cal que dedueu les equacions que utilitzeu.
3. Tenint en compte la llei de Planck del cos negre,  $u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}$ , demostreu que  $\frac{A_{0l}}{B_{0l}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ , on  $A_{0l}$ ,  $B_{0l}$  són els coeficients d'Einstein d'emissió espontània i estimulada.
4. Imagineu un estat excitat que en un temps  $t = 0$  presenta una població  $N_0$  i que decau per emissió espontània (amb una cinètica de primer ordre:

$N_t = N_0 e^{-t/\tau}$ . D'acord amb el principi de Heisenberg  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ , on els increments tenen sentit de desviació quadràtica:  $\Delta t = \sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}$ .

(a) Demostreu que  $\Delta t = \tau$ . Ajuda  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ .

La forma natural de la banda és una corba lorentziana  $y = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}$ . L'amplada mitjana, que la representem  $\Delta\nu_{1/2}$ , es defineix com el valor  $\Delta\nu$  si  $y = y_{max}/2$ . Vam demostrar a classe que  $\Delta\nu_{1/2}$  representa l'incertesa  $\Delta E$  en l'energia de l'estat excitat (fixeu-vos que si  $\Delta\nu_{1/2} = 0$ , aleshores, la banda és un delta de Dirac).

(b) Demostreu que  $b = \pm \Delta\nu_{1/2}$ .

(c) Una molècula experimenta transicions espectroscòpiques entre l'estat fonamental i dos estats excitats, A\* i B\*. El temps de vida mitjana d'A\* és de 10 s, i el de B\* de 0.1 s. Calculeu l'incertesa dels nivells d'energia excitats (en Jouls) les amplades naturals (en Hertz) de les línies espectroscòpiques associades.

5. (a) Enumereu els factors de què depèn la intensitat d'absorció en Espectroscòpia.  
 (b) Quin és el nombre màxim d'estats estacionaris que pot presentar una molècula?  
 (c) Definiu: Absorbància, Transmittància i coeficient d'extinció molar.
6. Hi ha 3 flascons no etiquetats amb tres gasos diferents ( $CS_2$ ,  $SiH_4$  i  $HCN$ ). Fent ús tan sols de tècniques d'espectroscòpia rotacional indiqueu com podríeu determinar quin és el gas que ocupa cada flascó.
7. (a) Classifiqueu les molècules poliatómiques d'acord amb els moments principals del tensor d'inèrcia. Poseu dos exemples de cada tipus. (b) El  $SiH_4$  presenta un espectre de microones extremadament poc intens. Justifiqueu aquest resultat experimental.
8. Considereu les molècules:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  i  $NH_3$ . Indiqueu quines presenten espectre d'absorció en microones. Considereu les molècules:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$  i  $N_2$ . Indiqueu quines presenten espectre d'absorció en IR. Considereu les molècules:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CH_3$  i  $SF_6$ . Indiqueu quines presenten espectre Raman rotacional pur. Indiqueu el criteri utilitzat per a fer la selecció.
9. Si les vibracions moleculars foren completament harmòniques no s'observarien els sobretons ni les bandes calentes. (a) Calculeu les regles de selecció de l'oscil·lador harmònic monodimensional (podeu utilitzar els operadors de creació i aniquilació) i, a partir d'aquest resultat, justifiqueu la no observació de sobretons. (b) Perquè no s'observarien les bandes calentes?
10. (a) Què és una coordenada normal de vibració?  
 La molècula lineal  $AB_2$  presenta 3 bandes fortes en IR ( 600, 1300 i 2200  $cm^{-1}$ ):

- (b) Determineu la seua ordenació (ABB o BAB). Raoneu la resposta.  
 (c) Indiqueu (i raoneu) el nombre de bandes que presentarà en Raman.
11. Considereu les deformacions la molècula de  $CO_2$  que no trenquen la seua linearitat. Anomenau  $x_1$ ,  $x_2$  i  $x_3$  a les coordenades dels àtoms i  $r_e$  a la distància  $C - O$  d'equilibri. Considereu l'energia potencial  $V = 1/2 k [(x_2 - x_1 + r_e)^2 + (x_3 - x_2 + r_e)^2]$ . Calculeu els modes normals de vibració d'estirament d'enllaç en termes de  $x_1$ ,  $x_2$  i  $x_3$ .  
 Quins serien actius en IR? Quins serien actius en Raman?
12. En el llibre de Levine de *FisicoQuímica* hi ha enunciat un problema que pregunta quina espècie, entre  $O_2$ ,  $O_2^+$  i  $O_2^-$ , presenta major constant de força vibracional en l'estat electrònic fonamental. La resposta la proporciona a través del diagrama d'orbitals moleculars que proporciona diferent ordre d'enllaç en les diferents espècies, tot argumentant que a major ordre d'enllaç, major energia de dissociació i, aleshores, major constant  $k_e$  de força vibracional. Però nosaltres sabem que la constant de força és la segona derivada, en la posició d'equilibri nuclear, de l'energia electrònica respecte la separació internuclear, cosa que sembla no estar correlacionada amb l'energia de dissociació.

Considereu la funció de Morse  $E(r) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$ , que representa una bona aproximació a l'energia electrònica d'una molècula diatòmica, on  $r$  és la distància internuclear,  $r_e$  aquesta mateixa en la posició d'equilibri, i  $a$  és un paràmetre que determina com és d'estreta l'esmentada funció.

- Demostreu que  $D$  representa l'energia de dissociació.
  - Determineu la constant de força d'una funció Morse i discutiu breument la validesa del plantejament fet per Levine en aquest problema.
13. Expliqueu i justifiqueu la forma dels espectres Raman de l' $N_2$  (espín nuclear  $I = 1$ ) i de l' $O_2$  (espín nuclear  $I = 0$ ).
14. (1) Si en la progressió  $0 \rightarrow v$  d'una transició electrònica d'una molècula diatòmica el màxim d'intensitat apareix en la banda  $0 \rightarrow 4$ , podem deduir que (justifiqueu la tria que heu fet):
- a) no es compleix el principi de Frank-Condon
  - b) la distància d'enllaç en l'estat excitat és igual a la de l'estat fonamental
  - c) l'energia de dissociació de la molècula és major de  $40 \text{ Kcal/mol}$
  - d) la distància d'enllaç en l'estat excitat és un poc major que la de l'estat fonamental.
- (2) L'espectre UV de l'acetona dissolta amb un dissolvent orgànic presenta dues bandes principals amb màxims a  $1.800 \text{ \AA}$  (molt intensa) i  $2.750 \text{ \AA}$  (molt feble). La posició del màxim de la transició més feble canvia en funció del dissolvent utilitzat. Aquestes bandes poden assignar-se, respectivament, a les transicions

(justifiqueu la tria que heu fet):

- a)  $\pi \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$
- b)  $\pi \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \sigma^*$
- c)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  i  $\pi \rightarrow \pi^*$
- d)  $n \rightarrow \sigma^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$

15. Considereu la configuració electrònica fonamental i primera excitada de la molècula d' $O_2$ . Determineu els termes espectroscòpics que aquestes configuracions generen. Indiqueu quines d'entre les transicions des de l'estat fonamental a qualsevol altre dels estats excitats que heu determinat estan prohibides i quines no.
16. Escriviu la configuració electrònica fonamental i primera excitada del  $CH \equiv CH$ . Determineu els termes espectroscòpics a què donen lloc i indiqueu les transicions permeses i prohibides entre termes de derivens d'una i de l'altra configuració.
17. El primer estat excitat d'una molècula presenta una vida mitjana  $\tau$ . La seua desexcitació consisteix a tornar a l'estat fonamental emetent una REM d'intensitat  $I(t) = Re I_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-t/\tau}$ , on  $\omega_0 = \frac{E_1 - E_0}{h}$  i  $t \geq 0$ . Calculeu la forma del senyal enregistrat a l'espectre (Intensitat vs. freqüència). Dibuixeu qualitativament  $I(t)$  i  $I(\omega)$ .
18. Escriviu l'hamiltonià general d'un sistema de dos protons interactuants en entorns químics diferents i presència d'un camp magnètic extern  $B_0$ . Particularitzeu el cas en que els dos protons siguin equivalents. Deduïu, en aquest cas particular, els autovalors i autofuncions del sistema. Dibuixeu l'espectre qualitatiu a què dona lloc, justificant les transicions en base a les regles de selecció.

## 8.2 Problemes

Problemes que s'han de fer amb llibres, taules de caràcters i de productes d'irreps.

1. Considereu l'indicador àcid-base  $InH \rightleftharpoons In^- + H^+$  de concentració  $c$ . Anomenem  $A$  a l'absorbància de l' $InH$  (pH molt àcid),  $A''$  a l'absorbància de l' $In^-$  (pH molt bàsic) i  $A'$  a l'absorbància dels dos (pH moderats). (a) Anomenem  $\varepsilon_{InH}$  el coeficient d'extinció molar de l' $InH$  i  $\varepsilon_{In^-}$  el coeficient d'extinció molar de l' $In^-$ . Deduïu la llei de Beer per a la mescla absorbent. Demostreu el caràcter additiu de les absorbàncies. (b) Anomenem  $\alpha$  el grau de dissociació de l'indicador. Demostreu que  $\alpha = \frac{A' - A}{A'' - A}$ . (c) Demostreu que per a la dissolució d'indicador,  $pH = pK_a + \log \frac{A' - A}{A'' - A}$ , on  $K_a$  és la constant d'acidesa de l'indicador. (d) Calculeu el  $pK_a$  de l'indicador a partir dels valors de les transmittàncies a diferents pHs:  $T(pH = 0) = 0.8$ ,  $T(pH = 14) = 0.2$  i  $T(pH = 5) = 0.5$ .

2. A 330 nm el  $Fe(CN)_6^{3-}$  (aq.) presenta un coeficient d'extinció molar  $\epsilon = 800 \text{ lt. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , i el  $Fe(CN)_6^{4-}$  (aq.) un coeficient  $\epsilon = 320 \text{ lt. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . La reducció de  $Fe(CN)_6^{3-}$  a  $Fe(CN)_6^{4-}$  és seguida espectrofotomètricament en una cel·la de longitud 1 cm. La concentració inicial de  $Fe(CN)_6^{3-}$  és  $10^{-3}M$  i la del  $Fe(CN)_6^{4-}$  zero. Al cap de 340 sec. l'absorbància és 0.701. Calculeu el percentatge de  $Fe(CN)_6^{3-}$  que ha reaccionat.
3. Les bandes d'absorció de moltes molècules en dissolució presenten una amplada de banda a meitat d'alçada ( $\epsilon = 1/2 \epsilon_{max}$ ) d'aproximadament  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Calculeu, suponent una forma triangular per a la banda, el coeficient d'absorció integrat per a una banda en què: a)  $\epsilon_{max} = 10^4 M^{-1}\text{cm}^{-1}$ , b)  $\epsilon_{max} = 5 \cdot 10^2 M^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Calculeu la força d'oscil·lador de les transicions associades.
4. L'espectre d'absorció del  $SO_2$  presenta una banda que comença a  $\lambda = 250 \text{ nm}$  i acaba a  $\lambda = 320 \text{ nm}$ . El màxim de la banda d'absorció presenta una alçada  $\epsilon = 250 \text{ lt. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Considereu aquesta banda com un triangle per a calcular l'àrea  $\mathcal{A} = \int \epsilon d\bar{\nu}$  sota la banda. Calculeu la força d'oscil·lador i indiqueu si es tracta d'una transició prohibida o no.

Nota: Fixeu-vos que  $\mathcal{A}$  representa una integració sobre una variable independent que és el nombre d'ones  $\bar{\nu}$  i no la longitud d'ona  $\lambda$ !

5. Calculeu (en sistema MKS) el moment de transició  $\mu(\Psi_0 \rightarrow \Psi_1)$ , els coeficients d'Einstein  $B_{01}, B_{10}, A_{10}$  i el temps de vida mitjana de l'estat  $\Psi_1$  d'una partícula (un electró) en una caixa monodimensional de longitud  $\pi \text{ \AA}$ .
6. L'espectre rotacional del  $^1H^{19}F$  presenta absorcions a les següents posicions ( $\text{cm}^{-1}$ ):  
 204.62   244.93   285.01   324.65   363.92   402.83   441.13   478.94  
 (a) Assigneu les transicions (b) Calculeu la longitud d'enllaç del  $^1H^{19}F$  (cal tenir en compte l'efecte de distorsió centrífuga). (c) Calculeu la constant rotacional del  $^2H^{19}F$ .  
 Dades:  $Mr(^1H) = 1.007825$ ,  $Mr(^2H) = 2.014102$  i  $Mr(^{19}F) = 18.998403$ .
7. Les dades que hi ha tot seguit ( $\text{m}^{-1}$ ) corresponen a un o més fragments de l'espectre de microones del  $^{12}C^{32}S$ :

490.233	817.010	980.375	1307.040	1470.336
1633.600	1796.830	1960.020	2123.180	

A partir d'aquestes dades, (a) assigneu l'espectre del  $^{12}C^{32}S$ , (b) calculeu la constant rotacional i la de distorsió centrífuga, (c) calculeu el moment d'inèrcia del  $^{12}C^{34}S$ .

Dades:  $Mr(^{12}C) = 12.000000$ ,  $Mr(^{32}S) = 31.972072$ ,  $Mr(^{34}S) = 33.967868$ .

8. L'espectre de rotació-vibració de l'HBr ve donat a la Taula ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ). Calculeu  $B_0, B_1$  i  $r_0/r_1$ .

2675,36	2662,6	2649,38	2635,52	2621,35	2606,61
2591,23	2575,55	2542,56	2525,51	2507,86	2489,63
2471,36	2452,48	2433,18	2413,3		

9. A partir de les dades següents, corresponents a un fragment de l'espectre de rotació-vibració de  $^1\text{H}^{127}\text{I}$ ,

$\bar{\nu}(cm^{-1})$	2254.257	2242.087	2216.723
Intensitat relativa	1.86	1.0	0.93

i sabent que un sobretó apareix centrat a  $4381.04\text{ cm}^{-1}$ , (a) Assigneu cadascuna de les línies (b) Escriviu l'expressió de l'energia de les tres transicions (c) Calculeu la distància internuclear a l'estat fonamental, excitat i la distància internuclear d'equilibri en Å (d) Calculeu la temperatura Kelvin a que estava la mostra quan va ser enregistrat l'espectre (e) Calculeu la constant de força (N/m) i l'energia de dissociació molecular ( $cm^{-1}$ ).

Nota: recordeu que la intensitat a l'espectre és proporcional a  $\frac{J+J'+1}{2J+1}P(J)$ , on  $P(J)$  és la probabilitat de l'estat  $J$  de partida i  $J'$  és l'estat d'arribada.

10. El  $C_2N_2$  és una molècula lineal ( $D_{\infty h}$ ) que presenta el següent espectre

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Tipus de transició	Intensitat
226	IR $\perp$	Fort
618	IR $\perp$	Feble
732	IR $\parallel$	Fort
2096	IR $\perp$	Feble
2149	IR $\parallel$	Molt Fort
2562	IR $\perp$	Fort
506	Raman	Fort
842	Raman	Mitjà
1026	Raman	Feble
2322	Raman	Molt Fort

- Calculeu els modes normals de vibració del  $C_2N_2$ . Indiqueu quins són actius in IR i en Raman.
  - Identifiqueu les transicions fonamentals de cada mode normal en l'espectre experimental. Ordeneu els fonamentals per la freqüència, i.e.,  $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3 \dots$ . Raoneu l'ordenació.
  - Assigneu la resta de l'espectre experimental. Raoneu l'assignació.
11. S'han trobat les següents bandes a l'espectre de vibració IR i Raman d'una molècula triatòmica:



$\nu(\text{cm}^{-1})$	IR/Raman	estat	intensitat	característiques
397	IR	gas	F	PQR
656	Raman	líquid	F	polaritzada
796	Raman	líquid	D	polaritzada
878	IR	gas	mD	contorn no definit
1523	IR	gas	F	PR
2184	IR	gas	D	PR

Discutiïu la interpretació d'aquestes dades en relació a la simetria, linealitat, etc., de la molècula.

- La transició més baixa no prohibida del CO s'observa a 64.7 kK, i és assignada al trànsit  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ . Les dues transicions següents no prohibides s'assignen -en tots dos casos- a transits  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$  i s'observen a 86.9 i 91.9 kK. Construïu el diagrama d'orbitals moleculars del CO i mostreu aquestes transicions com salts d'electrons entre orbitals. Demostreu que no són prohibides. Feu un diagrama d'estats (calculeu cada terme espectroscòpic a partir de la corresponent configuració electrònica) i mostreu aquestes transicions. Demostreu que no són prohibides.
- En l'espectre electrònic de la molècula de sodi apareix un sistema de bandes en el verd, en què s'ha determinat la banda 0 - 0 a  $20.265 \text{ cm}^{-1}$ . D'altra banda se sap que l'energia de dissociació de l'estat excitat corresponent és de  $8.06 \text{ Kcal/mol}$  i que els productes de la dissociació són un àtom normal (estat  $3^2S_{1/2}$ ) i un altre excitat (estat  $3^2P_{1/2}$ ). Tenint en compte que les línies del doblet groc del sodi ( $3^2S \rightarrow 3^2P$ ) apareixen a  $5.890$  i  $5.896 \text{ \AA}$ , calculeu l'energia de dissociació en  $\text{Kcal/mol}$ , de la molècula de sodi en el seu estat fonamental. (Recordeu que  $1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$ .)

### 8.3 Solucions als problemes

Problema 1:  $pK_a = 5.29$ .

Problema 2: 21%.

Problema 3: 0.2156 i 0.0108 (adimensional).

Problema 4:  $f = 4.7 \cdot 10^{-3}$  (prohibida).

Problema 5:  $\mu = 9.07 \cdot 10^{-30} \text{ cm}$ ,  $B_{01} = B_{10} = 1.39 \cdot 10^{20} \text{ J}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$ ,

$A = 1.82 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ .

Problema 6:  $r_{1H^{19}F} = 0.925 \text{ \AA}$ ,  $B_{2H^{19}F} = 1080.8 \text{ m}^{-1}$ .

Problema 7:  $B = 81.71 \text{ m}^{-1}$ ,  $D = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ ,  $I = 3.48 \cdot 10^{-46} \text{ Kg m}^2$ .

Problema 8:  $r_0/r_1 = 0.986$

Problema 9:  $r_0 = 1.6266 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1.6481 \text{ \AA}$ ,  $r_e = 1.6162 \text{ \AA}$ ,  $T = 255 \text{ K}$ ,

$k = 311.3 \text{ N/m}$ ,  $D_0 = 32.95 \text{ cm}^{-1}$ .

Problema 10:

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Tipus de transició	simetria mode
226	IR $\perp$	$\Pi_u$ ( $\nu_5$ )
618	IR $\perp$	$\nu_3 - \nu_5$
732	IR $\parallel$	$\nu_4 + \nu_5$
2096	IR $\perp$	$\nu_1 - \nu_5$
2149	IR $\parallel$	$\Sigma_u^+$ ( $\nu_2$ )
2562	IR $\perp$	$\nu_1 + \nu_5$
506	Raman	$\Pi_g$ ( $\nu_4$ )
842	Raman	$\Sigma_g^+$ ( $\nu_3$ )
1026	Raman	$\nu_4^2$
2322	Raman	$\Sigma_g^+$ ( $\nu_1$ )

Problema 11: Com que hi ha bandes PR, la molècula serà lineal. Com que no hi ha cap coincidència entre Raman i IR, probablement la molècula serà centresimètrica. Aleshores la molècula serà ABA i presentarà un mode simètric  $\Sigma_g^+$  actiu en Raman (però no en IR) i altres dos modes  $\Sigma_u^+$  i  $\Pi_u$  actius en IR (però no en Raman).

$\nu(cm^{-1})$	IR/Raman	estat	intensitat	característiques	
397	IR	gas	F	PQR	$\Pi_u$
656	Raman	líquid	F	polaritzada	$\Sigma_g^+$
796	Raman	líquid	D	polaritzada	$\Pi_u^2$
878	IR	gas	mD	contorn no definit	$\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$
1523	IR	gas	F	PR	$\Sigma_u^+$
2184	IR	gas	D	PR	$\Sigma_u^+ + \Sigma_g^+$

Problema 13:  $D_0 = 17.45 \text{ Kcal/mol}$ .

## 8.4 Solucions a algunes de les qüestions seleccionades

Qüestió 2:  $T = 8.4 \cdot 10^5 \text{ K}$ .

Qüestió 4c:  $A^*$  ( $\Delta E = 5.2 \cdot 10^{-36} \text{ J}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 0.008 \text{ s}^{-1}$ );  $B^*$  ( $\Delta E = 5.2 \cdot 10^{-34} \text{ J}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 0.796 \text{ s}^{-1}$ )

Qüestió 5b: Un, l'estat fonamental.

Qüestió 10b: ABB

Qüestió 15: la configuració fonamental  $\sigma_g^2 \pi_g^4 \pi_u^2$  dona lloc als termes  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Delta_g$ ,  $^3\Sigma_g^-$ . La configuració excitada  $\sigma_g^2 \pi_g^3 \pi_u^3$  dona lloc als termes  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Sigma_u^-$ ,  $^1\Delta_u$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_u^-$ ,  $^3\Delta_u$ . La única transició permesa és la  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$ .

## Constants físiques

Magnitud	símbol	vàlua MKS
velocitat de la llum	$c$	$299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$ exactament
permeabilitat del buit	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7}\text{ J s}^2\text{ C}^{-2}\text{ m}^{-1}$ exactament
permitivitat del buit	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}$	$8.854187816 \times 10^{-12}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$
constant de Plank	$h$	$6.6260755(40) \times 10^{-34}\text{ J s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1.05457266(63) \times 10^{-34}\text{ J s}$
càrrega del protó	$e$	$1.60217733(49) \times 10^{-19}\text{ C}$
massa de l'electró	$m_e$	$9.1093897(54) \times 10^{-31}\text{ kg}$
massa del protó	$m_p$	$1.6726231(10) \times 10^{-27}\text{ kg}$
massa del neutró	$m_n$	$1.6749286(10) \times 10^{-27}\text{ kg}$
número d'Avogadro	$N_A$	$6.0221367(36) \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
constant de Boltzmann	$k$	$1.380658(12) \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$
radi de Bohr	$a_0$	$5.29177249(24) \times 10^{-11}\text{ m}^{-1}$
Hartree	$E_h$	$4.3597482(26) \times 10^{-18}\text{ J}$
constant de Rydberg	$Ry = E_h/2$	$2.1798741(13) \times 10^{-18}\text{ J}$
	$R_\infty = Ry/hc$	$1.0973731 \times 10^7\text{ m}^{-1}$
magnetó de Bohr	$\mu_B$	$9.2740154(31) \times 10^{-24}\text{ J T}^{-1}$
magnetó nuclear	$\mu_N = \frac{m_e}{m_p}\mu_B$	$5.0507866(17) \times 10^{-27}\text{ J T}^{-1}$
moment magnètic de l'electró	$\mu_e$	$9.2847701(31) \times 10^{-24}\text{ J T}^{-1}$
moment magnètic del protó	$\mu_p$	$1.41060761(47) \times 10^{-26}\text{ J T}^{-1}$
factor $g$ de Lande per a l'electró	$g_e$	$2.002319304386(20)$

## Factors de conversió entre unitats d'energia

	$J$	$\text{kJ/mol}$	$\text{kcal/mol}$	$\text{eV}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{MHz}$	$\text{Hartree}$
$J$	1	$6.022137 \times 10^{20}$	$1.439325 \times 10^{20}$	$6.241506 \times 10^{18}$	$5.034112 \times 10^{22}$	$1.509189 \times 10^{27}$	$2.293710 \times 10^{17}$
$\text{kJ/mol}$		1	$2.390057 \times 10^{-1}$	$1.036427 \times 10^{-2}$	$8.359346 \times 10^1$	$2.506069 \times 10^6$	$3.808798 \times 10^{-4}$
$\text{kcal/mol}$			1	$4.336411 \times 10^{-2}$	$3.497550 \times 10^2$	$1.048539 \times 10^7$	$1.593601 \times 10^{-3}$
$\text{eV}$				1	$8.065541 \times 10^3$	$2.417988 \times 10^8$	$3.674931 \times 10^{-2}$
$\text{cm}^{-1}$					1	$2.997925 \times 10^4$	$4.556335 \times 10^{-6}$
$\text{MHz}$						1	$1.519830 \times 10^{-10}$
$\text{Hartree}$							1

Altres unitats d'energia, utilitzades sobre tot en UV, són:

el kilokayser ( $1\text{ kk} = 10^3\text{ cm}^{-1}$ ),

i el Rydberg ( $1\text{ Ry} = \frac{1}{2}\text{ Hartree}$ ).

El Rydberg representa l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen.

# Índex alfabètic

- absorbància, 24, 35, 69, 245, 284, 286, 287
- absorció, espectre, 2, 5, 6, 35, 36, 82, 91, 121, 122, 132, 173, 245, 247, 284, 287
- acoblament  $jj$ , 45, 46
- acoblament  $\hat{L}\hat{S}$ , 47, 70, 83, 172, 174, 179
- adjunt, operador, 240
- amplada natural de banda, 5, 16, 26, **29**, 30, 33, 35
- angles d'Euler, 85, 86
- anharmonicitat, 105, 107, 110, 123, 124, 136, 137, 165, 180, 183, 208
- aniquilació, operador, 28, 40, 52, 53, 109, 129, 154, 195, 222, 224, 240, 277, 284
- anti-Stokes, 144
- àtom d'hidrogen, 9, **40**, 47, 48, 63, 70
- àtoms polieletrònics, **44**, 45
- autovector, 9, 89, 115, 133, 175, 224, 225, 268
- banda
  - calenta, 110, 157, 284
  - gaussiana, 5, 33, 34, **36**, **37**, 38, 62, 69, 245, 247
  - lorentziana, 5, 32, 34–38, 69, 83, 111, 218, 219, 226, **233**, 235, **245**, 246–248, 250, 251, 253, 264, 265, 269, 284
  - paral·lela, 120, 121, 123
  - perpendicular, 120–123
- Beer, llei, 4, **23**, 24, **25**, 26, 29, 68, 286
- Birge-Sponer, extrapolació, **179**, 181, 207
- Bloch, equacions, 217
- Bohr, condició de ressonància, 3, 16, 29, 30
- Boltzmann, factor, 77, 106, 251
- Born-Oppenheimer, 155, 166, 168
- branques en bandes (P,Q,R), 110, 120–123, 131, 140, 251–253
- camp buit (*vacuum field*), 49
- camp cristal·lí, 197
- coeficient d'extinció, 4, 24, 29, 284, 286, 287
- coeficients
  - d'Einstein, **20**, 23, 25, 30, 35, 283, 287
  - de Clebsch-Gordan, 64, 75, 152
- configuració electrònica, 45, 46, **175**, 176–178, 188–190, 193, 197–199, 207, 286, 289, 290
- constant
  - d'anharmonicitat, 105, 124, 165, 183
  - de força, 78, 92, 114, 116, 117, 124, 131, 134–137, 285, 288
  - de moviment, 81, 87, 88
  - Hooke, 84
  - rotacional, 76, 80, 83, 124, 248, 287
- conversió interna, 171, 172
- coordenada i moment conjugat de la REM, 52
- Coriolis, força, 128
- creació, operador, 28, 40, 52, 53, 109, 129, 154, 195, 222, 224, **240**, 277, 284
- cromòfor, 192

- deconvulació, 5, **36**, 37, 245, 247  
densitat de radiació, 4, 20  
densitat òptica, 24  
Deslandres, **182**, 183, 258–263  
desplaçament químic, **222**, 223, 229  
dipol magnètic, 17, 44, 49, 65, 213, 217, 223  
dipolar  
  interacció, 14, 16, 17, 38, 43, 53, 66, 91, **223**, 224, 267, 283  
dispersió, espectre, 2, 5, 143, 144, 152  
dissociació, energia, 106, 124, 130, 137, 165, **179**, 180, 181, 183, 208, 285, 288, 289  
distorció centrífuga, 73, **78**, 79, 80, 91, 93, 249, 251, 287  
efecte  
  batocròmic, 192  
  Doppler, 5, 33, 35, 36, **59**, 60, 61  
  hipsocròmic, 192  
  Jahn-Teller, 199  
  Renner-Teller, 199  
el·lipsoide de polaritzabilitat, 147, 148, 152, 254, 255  
electrònic  
  estat, 73, 82, 158, 165, 180, 181, 183, 259, 285  
  terme, 45–47, 176, 199, 207  
electrodinàmica quàntica, 13, 20, 48, 70  
emissió  
  espectre, 2, 5, 6  
  espontània, 3, 4, 20–22, 29–31, 36, 48, 53, 54, 233, 234, 283  
  estimulada, 21, 22, 31, 54  
entorn químic, 222, 223, 267, 286  
espín  
  nuclear, 158, 285  
  espectres rotacionals, **155**, 158  
estacionari, estat, 3, 9–13, 20, 21, 23, 30, 49, 52, **53**, 88–90, 284  
estat electrònic excitat, 180  
Fermi, *golden rule*, 3, **17**, 20, 22, **54**, 283  
FID, 218, 219, 264–266  
fluorescència, 42, 48, 49, 171, 172  
fosforescència, 42, 171, 172, 195  
fotó, 3, 4, 6, 16, 19–22, 25, 42–44, 48–50, 52–54, **64**, 65, 66, 123, 144, 171, 234, 235  
Fourier, transformada, 218, 219, **232**, 233–236, 238, 242, 264  
Franck-Condon, **166**, 168–170, 194, **195**  
grade/ungerade, 63, 64, 75, 120, 157, 179, 196, 198, 202, 203  
harmònic esfèric, 74, 75, 90, 108  
harmònic, oscil·lador, **40**, 51, 52, 94, 104–106, 108, 117, 124, 134, 137, 154, 284  
Hermite, polinomi, 104, 117, 138  
inèrcia  
  tensor, 79, 96, 284  
infraroig, 6, 7, 73, 76, 101, 106, 109, 110, 118, 123–125, 136, 138, 160, 200, 285, 288, 290  
irreduïbles, producte de representacions, 177, **201**  
Jablonski, diagrama, **171**  
kilokaiser, kk, 184, 289  
lagrangiana, 87, 88  
Landé, factor  $g$ , 220, 238, 239  
Laporte, regla, 40, 42, 45  
Larmor, precessió, 213, 215, 216  
llum polaritzada, 64–66  
luminescència, 172, 173  
magnetó  
   $\beta$  de Bohr, 213  
   $\beta$  nuclear, 220  
magnetització, 217–219, 264  
massa reduïda, 79, **93**, 94, 102, 136  
Maxwell, equacions, 51, 56, 57, 62, 63  
microones, 6, 48, 73, 76, 80, 83, 84, 109, 284, 287  
modes normals, 49, 115–121, 125, 132, 134–136, 138–140, 149, 150, 153, 154, 157, 160, 161, 196, 285, 288  
moment  
  angular, **43**, 44, 45, 63–66, 73, 74, 81–83, 87–91, 95, 102, 121–

- 123, 126, 127, 170, 173, 174,  
179, 213, 214, 219, 220, 223,  
232, 238–240, 277
- dipolar, 14, 29, 44, 45, 73, 74, 76,  
90, 91, 108, 118, 120, 121, 123,  
135, 136, 138, 145, 146, 148–  
150, 152, 166, 176, 178, 179,  
189, 190, 194, 196, 198, 202,  
203
- induït, 145, 146, 148–150
- inèrcia, 73, 79–81, 84, 93–96, 103,  
287
- principal, 79, 81, 96, 284
- magnètic, 213, 219, 220, 224, 232,  
238, 239
- transició, 2, 4, 23, 35, **38**, 40, 44,  
45, 74–76, 108, 125, 153, 166,  
167, 170, 198, 202
- Morse, potencial, 105, 130, 285
- NMR, 213, 217, 218, 220, 222, 227–  
229, 264, 267, 277
- nombre d'ocupació, 49
- ortogonal
- coordenada, 86
  - transformació, 96, 114, 132, 147
- oscil·lador, força, 4, 27, 28, 29, 35
- paramagnètiques, molècules, **81**, **123**,  
140
- paritat, 40–42, 45, 65, 153
- partícula en la caixa, 11, **38**, 287
- pertorbacions, teoria, 2, **9**, 10, 103, 105,  
129
- població, de nivells, 4, 21–23, 30, 31,  
34, 36, 77, 78, 84, 106, 107,  
111, 131, 158, 234, 248, 249,  
251, 283, 288
- polaritzabilitat, 118, 125, 136, 140, **145**,  
146, 147, **148**, 152, 154, 155,  
254, 255
- tensor, 145, 148, 254
- pulsació, 218, 219
- punt zero, energia, 49, 50, 105, 124,  
136, 137
- radiofreqüència, **215**, 217–219, 221
- Raman, 2, 5, 6, 48, 118, 125, 135, 136,  
140, **143**, 144, 149, 150, **152**,  
**153**, 154, 159, 160, 284, 285,  
288, 290
- Rayleigh, 143, 144, 149, 152
- regla
- exclusió mutua vibracional, **154**
- regla de selecció, 13, 16, 28, 31, **38**,  
40–42, **43**, **44**, 53, 54, **63**, 64–  
66, 70, 74–76, 79, 80, 82, **90**,  
91, 93, **108**, 109, 117, 118,  
120, 121, 123, 135, 153, **166**,  
169, **170**, **178**, 179, 194, **195**,  
**202**, 222, 225, 249, 251, 268,  
278, 284, 286
- REM, 2, 3, 22, 25, 31, **50**, 51, 52, 143,  
144, 234, 283, 286
- rotació, 6, 73
- rotació-vibració, interacció, **128**
- rotor
- elàstic, **78**, 79, **92**
  - rígid, 73, 80, 84, 128
- semiclàssic, tractament, 2, 3, **13**, 20,  
22, 34, 48–50
- sobretons, 110, 111, 160, 284, 288
- Stokes, 144
- substitució isotòpica, 80, 84
- transició
- monofotònica, 16, 43, 44, 53
  - no radiativa, 42, 172
  - probabilitat, 2, 3, 7, 16, 18–22, 25,  
42, 53, 54, 104, 131, 152, 252,  
283
  - Rydberg, 184–187
  - vertical, 168, 169
- transmitància, 24, 284, 286
- triplet, estat, 42, 158, 171, 172, 176,  
177, 189, 194
- trompoasimètric, 80, 97
- trompoesfèric, 80, 89, 91, 96, 152
- tromposimètric, 80, **81**, 82, 86–91, 96,  
**121**, 122, 123
- vibrònic, estat, 165, 167, 259