

Índex

1	Interacció radiació-matèria: espectroscòpia	1
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	Coefficients d'Einstein	20
1.8.1	Càlcul teòric del coeficient B_{0l}	22
1.9	Força d'oscil·lador. Llei de Beer	23
1.9.1	Punt de vista macroscòpic: llei de Beer	23
1.9.2	Punt de vista microscòpic: llei de Beer	25
1.9.3	Combinació microscòpic/macroscòpic	26
1.10	Relacions entre magnituds espectroscòpiques	28
1.11	Amplada natural de banda	29
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	36
1.13	Moment de transició i regles de selecció	38
1.13.1	Regles de selecció de la partícula en la caixa	38
1.13.2	Oscil·lador harmònic	40

1.13.3	Àtom d'hidrogen	40
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	44
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	56
1.17.3	Integració de l'equació (1.101)	58
1.17.4	Efecte Doppler	59
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
2	Espectroscòpia de Rotació Pura	73
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	79
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
3	Espectroscòpia Vibracional	101

3.1	Molècules diatòmiques	101
3.1.1	Regla de selecció vibracional	108
3.2	Molècules poliatòmiques	114
3.2.1	Tractament quàntic de la vibració molecular	117
3.2.2	Rotació-vibració en molècules lineals	120
3.2.3	Rotació-vibració en molècules tromposimètriques	121
3.2.4	Rotació-vibració en molècules diatòmiques paramagnètiques ($\Lambda \neq 0$)	123
3.3	Apèndixs	125
3.3.1	Separació de translació, rotació i vibració	125
3.3.2	Interacció Rotació-Vibració	128
3.3.3	El potencial de Morse	130
3.3.4	Ajudes a exercicis	131
4	Espectroscòpia Raman	143
4.1	Teoria clàssica de la dispersió	145
4.1.1	Polaritzabilitat	145
4.1.2	Polaritzabilitat en acció	148
4.2	Teoria quàntica de la dispersió Raman Rotacional	152
4.3	Teoria quàntica de la dispersió Raman Vibracional	153
4.4	Regla d'exclusió mútua Vibracional	154
4.5	Efectes d'espín nuclear en espectres Rotacionals	155
4.6	Assignació d'un espectre real	160
4.7	Apèndix	161
4.7.1	Col·lisions elàstiques	161
5	Espectroscòpia UV	165
5.1	Principi de Franck-Condon i regles de selecció	166
5.1.1	Algunes regles de selecció	170
5.2	Processos electrònics: diagrames de Jablonski	171
5.3	Molècules lineals	173
5.3.1	Configuracions i estats moleculars	175
5.3.2	Regles de selecció	178

5.3.3	Càlcul d'energies de dissociació: extrapolació de Birge-Sponer	179
5.3.4	Anàlisi de l'espectre electrònic: Taules de Deslandres . . .	182
5.4	Descriptiva UV de molècules poliatòmiques	184
5.4.1	Molècules saturades	184
5.4.2	Molècules saturades amb parells d'electrons solitaris . . .	188
5.4.3	Molècules amb dobles enllaços	189
5.4.4	Molècules insaturades amb parells d'electrons solitaris . .	190
5.4.5	Compostos aromàtics	193
5.4.6	Complexos de metalls de transició	197
5.4.7	Transicions amb transferència de càrrega	200
5.5	Apèndixs	201
5.5.1	Propietats del producte de representacions irreduïbles . . .	201
5.5.2	Regles de selecció en molècules lineals	202
5.5.3	Construcció dels MO's de l'aigua	204
5.5.4	MOs π de l'etilè	206
5.5.5	Ajudes a exercicis	207
6	Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear	213
6.1	Aspectes clàssics	213
6.1.1	La precessió de Larmor	213
6.1.2	Efecte d'un camp de radiofreqüències perpendicular . . .	215
6.2	Aspectes macroscòpics	217
6.2.1	L'espectre i la seua transformada temporal	218
6.3	Aspectes quàntics	219
6.3.1	Desplaçament químic	222
6.3.2	Interacció dipolar	223
6.4	Alguns espectres	224
6.4.1	Sistema de dos protons	224
6.4.2	Sistema de tres protons	227
6.4.3	Comentari final	228
6.5	Apèndixs	231
6.5.1	$\beta = \frac{e}{2m}$ per a una partícula de càrrega e i massa m circulant en òrbita tancada	231

6.5.2	Transformada de Fourier	232
6.5.3	\mathbf{g}_n no és un pur factor multiplicador	238
6.5.4	Operadors de creació del moment angular	239
6.5.5	Ajudes a exercicis	241
7	Pràctiques de simulació amb ordinador	245
7.1	Pràctica 1	245
7.2	Pràctica 2	248
7.3	Pràctica 3	250
7.4	Pràctica 4	254
7.5	Pràctica 5	258
7.6	Pràctiques 6	264
7.6.1	Pràctica 6.1	264
7.6.2	Pràctica 6.2	267
7.6.3	Pràctica 6.3	277
8	Qüestions i problemes d'autoavaluació	283
8.1	Qüestions	283
8.2	Problemes	286
8.3	Solucions als problemes	289
8.4	Solucions a algunes de les qüestions seleccionades	290