



Apunts de Química Quàntica i Espectroscòpia

tr11n4t.github.io

Versió 0.0.1



El contingut està disponible sota la llicència **Atribució-CompartirIgual 4.0** si no s'indica el contrari (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.ca>).

Su pregunta de si se podrá estudiar en catalan, perdone que se lo diga, es tonta. Encuéntrame, primero, unos profesores que puedan enseñar la química nuclear en catalan. Seamos serios...

Adolfo Suarez

Índex

I	Química Quàntica	1
1	Fonaments de la mecànica quàntica	3
1.1	Introducció	3
1.2	Dualitat ona-partícula	4
1.3	Funcions d'onda	10
1.4	Operadors	12
1.4.1	Notació de Dirac	13
1.4.2	Operadors hermitians	13
1.5	Observables	17
1.6	Mesures	19
1.6.1	Resultat d'una mesura	19
1.6.2	Col·lapse de la funció d'ona	21
1.6.3	Commutadors	21
1.6.4	Principi d'incertesa de Heisenberg	24
1.7	Evolució temporal	26
2	Aplicació a sistemes model	29
2.1	Introducció	29
2.2	La partícula en una caixa	29
2.3	L'oscil·lador harmònic	33
2.3.1	L'oscil·lador harmònic clàssic	33
2.3.2	L'oscil·lador harmònic quàntic	34
2.4	Moviment en dues o més dimensions	36
2.5	El problema de dos cossos	39
3	Moment angular	43
3.1	Introducció	43
3.2	Moment angular orbital	43
3.3	Definició general de moment angular	45
3.4	Autofuncions del moment angular orbital	46
3.5	El rotor rígid de dues partícules	49
3.6	L'espín de l'electró	51
3.7	Suma de moments angulars	53
4	Àtoms hidrogenoides	55
4.1	Introducció	55
4.2	Partícula sotmesa a una força central	55
4.3	Orbitals i energies dels àtoms hidrogenoides	57
4.4	Unitats atòmiques	60
5	Mètodes aproximats	63
5.1	Introducció	63
5.2	Mètodes variacionals	63
5.2.1	Principi variacional	63
5.2.2	Mètode variacional lineal	65
5.2.3	Exemple per a dues funcions de base	67
5.3	Teoria de pertorbacions	69

6	Àtoms polieletrònics	73
6.1	Principi d'exclusió de Pauli	73
6.1.1	Bescanvi de partícules idèntiques	73
6.1.2	Principi d'antisimetria	76
6.1.3	Determinants de Slater	76
6.2	El mètode de Hartree-Fock	77
6.3	La taula periòdica	80
6.4	Termes espectrals atòmics	82
6.5	Nivells espectrals	88
6.6	Interacció espín-òrbita	89
7	Introducció a l'estudi de molècules	93
7.1	Introducció	93
7.2	Aproximació de Born-Oppenheimer	93
7.3	Corbes d'energia potencial	96
7.4	La molècula-ió d'hidrogen	99
7.4.1	Tractament exacte del hamiltonià electrònic	99
7.4.2	Tractament aproximat del hamiltonià electrònic	104
7.5	La molècula d'hidrogen	107
7.5.1	Mètode d'orbitals moleculars (OM)	107
7.5.2	Mètode de l'enllaç de valència (EV)	110
7.5.3	Comparativa i millora dels mètodes OM i EV	110
8	Simetria molecular	113
8.1	Elements i operacions de simetria	113
8.1.1	Producte d'operacions de simetria	116
8.2	Classificació de les molècules per simetria	117
II	Espectroscòpia	123
9	Característiques generals de l'espectroscòpia	125
9.1	Concepte d'espectroscòpia	125
9.2	Coeficients d'Einstein	128
9.3	Moments dipolars de transició	130
9.4	Regles de selecció	133
9.5	Forma i amplada de les ratlles espectrals	134
9.6	Comparació amb dades experimentals	139
10	Espectres de rotació de molècules diatòmiques	145
10.1	Introducció	145
10.2	Rotacions i moment dipolar	146
10.3	Espectroscòpia del rotor rígid	147
10.4	Espectroscòpia del rotor no rígid	151
10.5	L'efecte Stark	152
10.6	Espectroscòpia Raman	153
11	Espectres de rotació de molècules poliatòmiques	157
11.1	Mecànica clàssica de la rotació de sòlids rígids	157
11.2	Mecànica quàntica de la rotació de sòlids rígids	160
11.2.1	Operadors de moment angular	160
11.2.2	Operador hamiltonià	162
11.3	Rotors lineals	163
11.4	Rotors esfèrics	165
11.5	Rotors simètrics	166
11.6	Rotors asimètrics	169
11.7	Distorsió centrífuga	170
11.8	Substitució isotòpica	171

12 Espectres de vibració de molècules diatòmiques	173
12.1 Aproximació harmònica	173
12.2 Aproximació anharmònica	176
12.3 Espectres de vibració-rotació	180
12.3.1 Espectres d'infrarojos	180
12.3.2 Espectres Raman	184
13 Espectres de vibració de molècules poliatòmiques	187
13.1 Mecànica clàssica de la vibració	187
13.2 Mecànica quàntica de la vibració	190
13.3 Transicions espectroscòpiques vibracionals	191
13.4 Espectres de vibració-rotació	195
13.5 Simetria i vibracions moleculars	198
13.5.1 Representacions d'operacions de simetria	198
13.5.2 Simetria i modes actius	198
13.5.3 Classificació dels modes normals	203
14 Enllaç i espectroscòpia electrònica de molècules diatòmiques	207
14.1 Transicions electròniques	207
14.2 L'enllaç en molècules diatòmiques	210
14.2.1 Configuracions electròniques	210
14.2.2 Molècules diatòmiques homonuclears	211
14.2.3 Molècules diatòmiques heteronuclears	213
14.3 Termes electrònics per a molècules diatòmiques	214
14.4 Regles de selecció electròniques	218
14.5 Regles de selecció rotacionals i vibracionals	219
14.6 Estructura vibracional dels espectres electrònics	220
15 Enllaç i espectroscòpia electrònica de molècules poliatòmiques	227
15.1 Termes electrònics	227
15.2 Regles de selecció electròniques	230
15.3 Grups cromòfors	231
15.4 El destí dels estats excitats	232

Apèndixs

235

A Matemàtiques (recordatori)	237
A.1 Nombres complexos	237
A.2 Sumatoris	237
B Simetria (suplement)	239
B.1 Representacions irreductibles (RI)	239
B.2 Representacions reductibles	241
B.3 Regles de selecció vibracional	245
B.4 Taules de caràcters	247

Bibliografia

251

Part I

Química Quàntica

Capítol 1

Fonaments de la mecànica quàntica

1.1 Introducció

|1> Entendre la química requereix entendre el comportament de nuclis i d'electrons.

Nuclis i electrons, com a components de les molècules, són els protagonistes de les reaccions químiques. Per exemple, en les reaccions redox, un electró es transfereix d'una molècula a una altra.

|2> L'estudi dels nuclis i dels electrons ha de fer-se mitjançant la mecànica quàntica.

|2.1> La mecànica és la branca de la física que estudia el moviment del cossos.

|2.2> Els cossos macroscòpics poden estudiar-se mitjançant la *mecànica clàssica*.

Per a estudiar el moviment dels cossos macroscòpics, com ara una pilota de futbol o un planeta, hom pot utilitzar la mecànica clàssica, els fonaments de la qual són les *Lleis del moviment de Newton*.

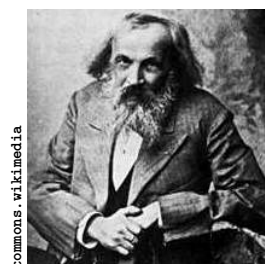
|2.3> Els cossos microscòpics han d'estudiar-se mitjançant la *mecànica quàntica*.

La mecànica clàssica dona resultats incorrectes quan s'aplica a nuclis i, sobretot, a electrons. Per a estudiar el moviment de nuclis i electrons amb exactitud cal emprar la mecànica quàntica.

|3> Un exemple: la mecànica quàntica és necessària per a entendre la taula periòdica.

|3.1> La taula periòdica és el descobriment més important de la química.

La taula periòdica dels elements, descoberta per Dmitri Mendeleev, és probablement el descobriment més important de la química.



Dmitri Mendeleev

|3.2> Els elements d'un grup s'assemblen molt.

La utilitat de la taula periòdica rau en el fet que els elements d'un *grup* (columna) tenen propietats químiques molt semblants, cosa que facilita força l'estudi de la química.

|3.3> La configuració electrònica d'un element determina a quin grup pertany.

L'assignació d'un element al seu grup es fa mitjançant la seua configuració electrònica. Per exemple, la configuració electrònica dels elements del grup dels metalls alcalins és la següent:

Li	$1s^2 2s^1$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
...	...

Veiem que tots tenen la subcapa més externa del tipus s^1 .

|3.4> La configuració electrònica requereix conceptes mecanoquàntics.

Conceptes que pertanyen a la mecànica quàntica i sense cap equivalent en mecànica clàssica, com ara els nombres quàntics o el *principi d'exclusió de Pauli*, són imprescindibles per a obtindre la configuració electrònica d'un element.

No es pot entendre la taula periòdica sense la mecànica quàntica. Tampoc la química.

I		II																		III	IV	V	VI	VII	VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
1s	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			</

Figura 1.1: Taula periòdica dels elements.

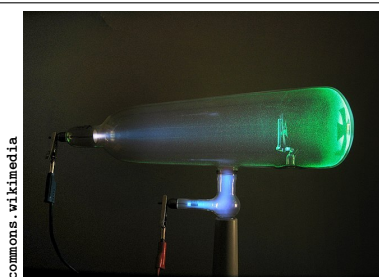


Figura 1.2: Tub de Crookes en funcionament.

|4) L'aplicació de la mecànica quàntica a la química és la *química quàntica*.

1.2 Dualitat ona-partícula

|1) Els electrons es van descobrir estudiant els raigs catòdics.

|1.1) Els raigs catòdics es generen en un tub de Crookes.

Un tub de Crookes, figura 1.2, és un recipient de vidre dins el qual s'ha fet el buit. El tub conté dos elèctrodes metàl·lics, un a cada extrem. En aplicar una diferència de potencial molt gran entre els elèctrodes, el càtode emet una mena de raigs: els *raigs catòdics*.

Els raigs catòdics no són visibles, però en impactar contra la paret del tub de Crookes emeten llum (verda) per fluorescència.

|1.2) Els raigs catòdics es mouen en línia recta.

Dins el tub de Crookes, els raigs catòdics es mouen en línia recta del càtode cap a l'ànode, i projecten ombres dels objectes interposats en la seva trajectòria.

|1.3) Els camps elèctrics o magnètics desvien els raigs catòdics.

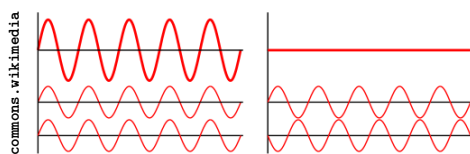


Figura 1.3: Interferència constructiva (esquerra) o destructiva (dreta) de dues ones superposades.

La trajectòria es corba en presència de camps elèctrics o magnètics, cosa que indica la presència de components amb càrrega elèctrica en els raigs catòdics. A més, pel sentit de la curvatura, aquesta càrrega ha de ser negativa.



|1.4) Els raigs catòdics són feixos de electrons.

El comportament observat és consistent amb la hipòtesi (proposada per J. J. Thomson el 1897) que els raigs catòdics són feixos de partícules amb càrrega negativa i que es mouen seguint unes trajectòries que obeeixen la mecànica clàssica.

Aquestes partícules es van anomenar *electrons*.

|1.5) Els electrons són partícules subatòmiques.

Robert Millikan, el 1909, va mesurar la càrrega i la massa de l'electró mitjançant el famós *experiment de la gota d'oli*. La massa d'un electró és unes 1800 vegades més petita que la massa d'un àtom d'hidrogen. És, per tant, una partícula subatòmica (la primera que es va descobrir).

|1.6) Tots els àtoms tenen electrons idèntics.

Les propietats dels raigs catòdics no depenen del material amb què està fabricat el càtode, cosa que implica que els àtoms de tots els elements estan compostos per electrons, i que els electrons de qualsevol àtom de qualsevol element són idèntics.

|2) Els electrons no sempre obeeixen la mecànica clàssica.

|2.1) Com a components dels raigs catòdics, sembla que obeeixen la mecànica clàssica.

|2.2) Com a components dels àtoms, no obeeixen la mecànica clàssica.

Si els electrons dels raigs catòdics segueixen la mecànica clàssica, hom pensaria que els electrons també la seguiran quan formen part d'un àtom. Malgrat tot, els intents de modelar l'àtom com una mena de sistema solar microscòpic, amb els electrons voltant el nucli d'acord amb la mecànica clàssica, van fracassar completament. Semblava que la mecànica clàssica no era aplicable dins l'àtom.

|3) I si els raigs catòdics fossin ones?

|3.1) Un *fenomen corpuscular* s'explica mitjançant feixos de partícules.

Semblava que els raigs catòdics eren feixos d'electrons, i per tant un fenomen corpuscular.

|3.2) Un *fenomen ondulatori* s'explica mitjançant ones.

|3.3) Són realment els raigs catòdics un fenomen corpuscular?

Els raigs catòdics generats per un tub de Crookes es mouen en línia recta i projecten ombres dels objectes interposats en la seva trajectòria.

La llum emesa per una bombeta també es mou en línia recta i projecta ombres. Sabem que la llum és un fenomen ondulatori. I si els raigs catòdics també ho fossin? Si aquest fos el cas, la mecànica clàssica no podria aplicar-se'ls, com tampoc no pot aplicar-se a la llum.

|4) Les ones produeixen patrons d'interferència, les partícules impactes individuals.

|4.1) Un fenomen ondulatori és descrit mitjançant una funció d'ona Ψ .

|4.1.1) La funció d'ona depèn de la posició i del temps.

|4.1.2) La intensitat d'un fenomen ondulatori és igual a $|\Psi|^2$.

|4.2) Dues ones superposades experimenten *interferència*.

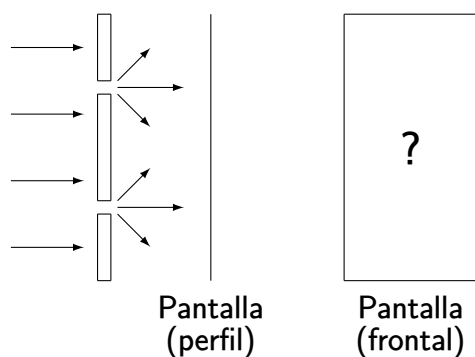


Figura 1.4: Experiment de Young o de les *dues esclletes*, utilitzat per a detectar fenòmens ondulatoris.

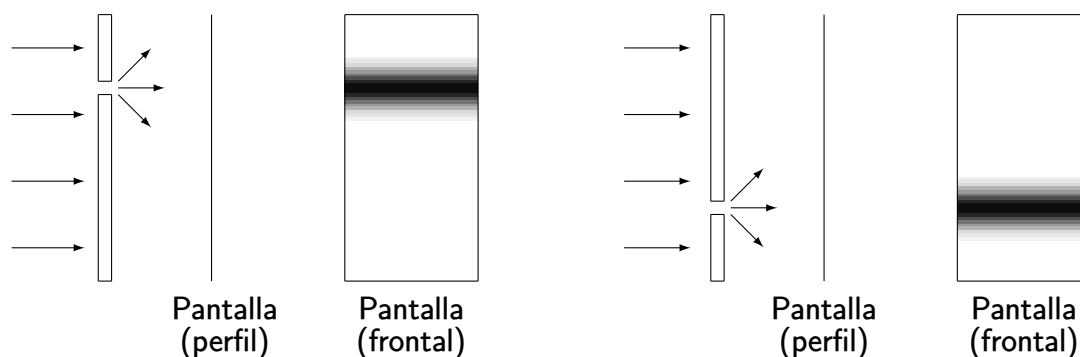


Figura 1.5: Experiment de les dues esclletes per a ones, tapant primer una esclleta i després l'altra.

|4.2.1) L'ona resultant és la suma de les dues ones superposades.

Quan dues o més ones coincideixen al mateix temps en el mateix lloc es produeix *interferència*, és a dir, el fenomen estudiat passa a ser descrit per una ona resultant que és la suma de les ones inicials.

|4.2.2) La interferència pot ser *constructiva* o *destructiva*.

Com les funcions d'ona poden ser positives (crestes) o negatives (valls), l'ona resultant d'una interferència pot tindre una magnitud més gran o més petita que les ones inicials.

Si les crestes de les ones superposades coincideixen, tindrà lloc una *interferència constructiva* (figura 1.3, esquerra). En canvi, si les crestes d'una ona coincideixen amb les valls de l'altra, es produirà una *interferència destructiva* (figura 1.3, dreta) i l'ona resultant serà zero.

|4.3) Si un fenomen manifesta interferència, aleshores és un fenomen ondulatori.

|4.4) L'experiment de Young detecta l'existència d'interferència.

|4.4.1) També s'anomena *l'experiment de la doble esclleta*.

El fenomen estudiat es fa passar a través d'una placa foradada per dues esclletes, i el resultat s'enregistra en una pantalla detectora, l'anàlisi de la qual permet decidir si hi ha hagut interferència o no (figura 1.4).

|4.4.2) Utilitzat en el segle XIX per esbrinar la naturalesa de la llum.

|4.5) Per a fenòmens ondulatoris, l'experiment de Young mostra interferència.

|4.5.1) Tapant una de les dues esclletes, no es produeix interferència.

Si tapem una de les esclletes, el fenomen s'enregistra únicament d'enfront de l'esclleta oberta, i no apareix interferència de cap mena (figura 1.5).

|4.5.2) En obrir les dues esclletes, apareix interferència.

L'ona que surt d'una esclleta es superposa amb l'ona que surt de l'altra, cosa que causa l'aparició d'un patró d'interferència en la pantalla (figura 1.6). Calen dues ones perquè es produísca interferència. Si

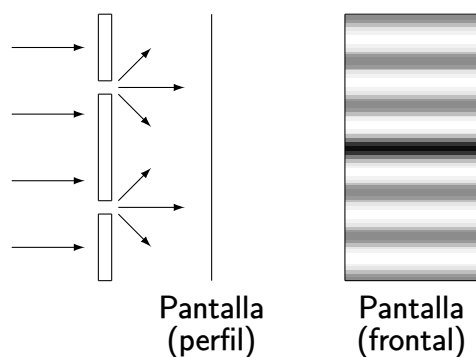


Figura 1.6: Experiment de les dues escletxes per a ones, amb les dues escletxes obertes.

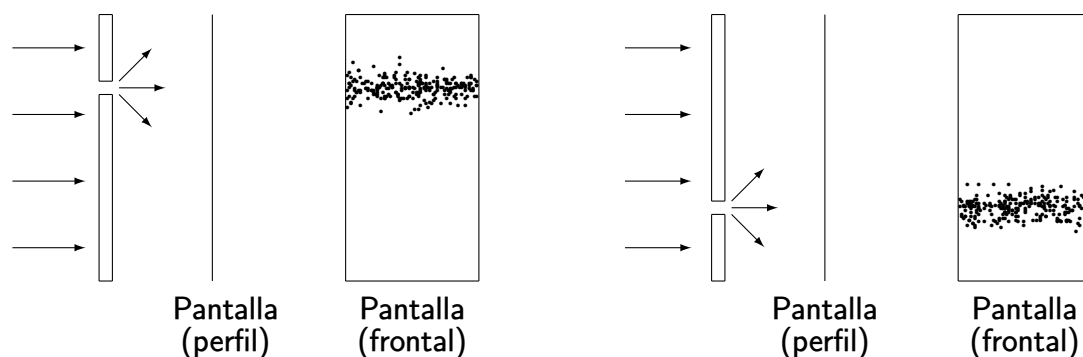


Figura 1.7: Experiment de les dues escletxes per a partícules, tapant primer una escletxa i després l'altra.

tapem una escletxa, l'ona que travessa l'altra no pot interferir amb res.

[4.6) Per a fenòmens corpusculars, l'experiment de Young **no** mostra interferència.

[4.6.1) Tapant una de les dues escletxes, no es produeix interferència.

Com passava amb les ones, amb només una escletxa oberta no es produeix interferència (figura 1.7).

[4.6.2) En obrir les dues escletxes, **tampoc** no apareix interferència.

Encara que les dues escletxes estiguin obertes, no es produeix interferència, com s'il·lustra en la figura 1.8.

[4.6.3) Es poden identificar els impactes de cada partícula sobre la pantalla.

Apart de l'absència d'interferència, els fenòmens corpusculars permeten identificar el lloc on cada partícula ha impactat la pantalla, cosa que no passa amb els fenòmens ondulatoris.

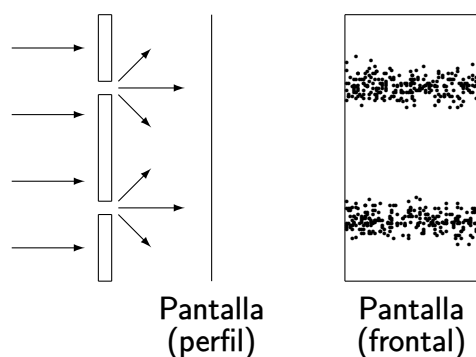


Figura 1.8: Experiment de les dues escletxes per a partícules, amb les dues escletxes obertes.

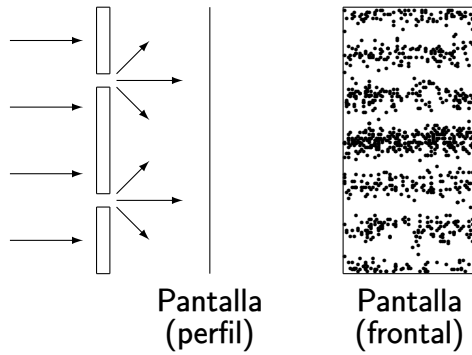


Figura 1.9: Experiment de les dues esclatxes per a electrons, amb les dues esclatxes obertes.

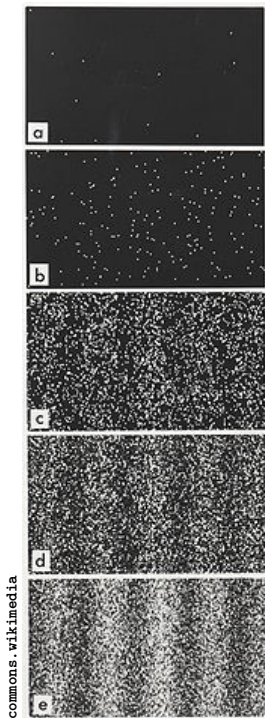


Figura 1.10: Experiment de les dues esclatxes realitzat[3] llançant els electrons un per un. Nombre d'electrons: 10 (a), 200 (b), 6000 (c), 40000 (d), 140000 (e).

|4.7> Les ones mostren interferència, les partícules deixen impactes individuals.

Resumint el comportament dels fenòmens ondulatoris i corpusculars en l'experiment de les dues esclatxes, podem dir que els fenòmens ondulatoris produeixen sobre la pantalla el patró de franges clares i obscures característic de la interferència, però no s'observa l'impacte individual de cap partícula. Els fenòmens corpusculars es comporten exactament a l'inrevés: no hi ha interferència però s'observen els impactes de les partícules que componen el feix.

|5> Els electrons *també* són ones.

|5.1> Els electrons produeixen patrons d'interferència i impactes individuals.

En fer l'experiment de les dues esclatxes amb electrons obtenim el resultat esquematitzat en la figura 1.9: es veu clarament el patró d'interferència en la pantalla, però també hi trobem els impactes individuals.

|5.2> Sembla que cada electró 'travessa' les dues esclatxes alhora.

|5.2.1> Travessa cada electró la placa per *només* una esclatxa?

Hom podria pensar que un electró determinat travessa la placa per una de les dues esclatxes i que, una vegada travessada la placa, es produeix alguna mena d'interferència amb un altre electró procedent de l'altra esclatxa.

Dit d'una altra manera, si calen dues ones per a tindre interferència, caldran també dos electrons?

|5.2.2> Si llancem els electrons un per un, es manté la interferència.

Per resoldre la qüestió anterior, es va repetir l'experiment de les dues esclatxes però, en comptes d'utilitzar un raig d'electrons, es van llançar els electrons un per un. El resultat es pot veure en la figura 1.10, i demostra que, quan s'han llançat un gran nombre d'electrons, emergeix el patró

d'interferència.

|5.2.3) Un electró interfereix amb si mateix.

Si quan llancem els electrons un per un continua havent-hi interferència, la conclusió indefugible és que un electró interfereix amb si mateix.

|5.2.4) Un electró ha de passar necessàriament per les dues escletxes alhora.

Si un únic electró interfereix amb si mateix, això vol dir que un únic electró es comporta com una ona a l'hora de travessar les escletxes, i, com a ona, ha de travessar les dues escletxes alhora, ja que si només travessara una escletxa no hi hauria interferència.

|5.2.5) En arribar a la pantalla, els electrons tornen a ser partícules.

En arribar a la pantalla, els electrons (un per un o formant part d'un raig) deixen la marca del seu impacte, cosa que resulta més lògica si considerem que els electrons, quan impacten en la pantalla, són partícules.

|5.3) Els electrons, de vegades són ones, de vegades són partícules.

La conclusió que podem treure de tot plegat és que de vegades els electrons es comporten com a ones (quan travessen la placa per les dues escletxes alhora), i de vegades com a partícules (quan deixen impactes individuals en la pantalla).

Vídeos didàctics sobre aquest comportament poden trobar-se en la bibliografia[4, 5].

|6) Totes les partícules experimenten la *dualitat ona-partícula*.

Aquest comportament tan peculiar dels electrons (de vegades ones, de vegades partícules) s'anomena *dualitat ona-partícula*, i és una hipòtesi que va proposar Louis de Broglie el 1924, i que afecta no només als electrons sinó a qualsevol partícula.

Dualitat ona-partícula (de Broglie). Totes les partícules es comporten de vegades com si fossin fenòmens ondulatoris, i de vegades com si fossin fenòmens corpusculars.

Una partícula de massa m que es mou a una velocitat v té associada una ona amb longitud d'ona igual a

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

on h és la constant de Planck.



commons.wikimedia

Louis de Broglie

|6.1) La dualitat ona-partícula és poc important per a cossos o partícules grans.

|6.1.1) Els electrons tenen comportament dual. També els nuclis (però menys).

Atès que la longitud d'ona de de Broglie és inversament proporcional a la massa, resulta que la dualitat ona-partícula serà més pronunciada en partícules petites que en grans. És molt important en electrons, menys important en nuclis, i pràcticament inexistent en una pilota de futbol.

|6.1.2) Els cossos macroscòpics *no* tenen comportament dual.

Podem quantificar-ho amb un exemple: una partícula de massa 1 gram que es mogui a una velocitat de 1 cm/s tindrà una longitud d'ona de 10^{-26} cm, tan insignificant que no és possible observar-la. Açò és degut al valor tan petit que té la constant de Planck, que fa que la dualitat ona-partícula no es manifeste per a cossos macroscòpics.

|6.2) De què estan fetes les ones de de Broglie? De probabilitat.

|6.2.1) Els impactes dels electrons semblen aleatoris.

Si estudiem els resultats mostrats en la figura 1.10, observem que el patró d'interferència no apareix fins que no s'han llançat un nombre molt gran d'electrons. Al principi, sembla que els electrons van distribuïnt-se aleatòriament.

|6.2.2) Les ones de de Broglie ens donen una *densitat de probabilitat*.

Les ones de de Broglie quantifiquen la *densitat de probabilitat* de trobar l'electró en un lloc. En particular, si Ψ és una ona de de Broglie, el valor de $|\Psi|^2$ en un punt és proporcional a la probabilitat de trobar l'electró en eixe punt.

|6.2.3) El comportament dels electrons és estadístic.

No podem saber el comportament d'un electró concret (on impactarà), però podem fer un estudi estadístic d'un conjunt molt gran d'electrons (on estaran les franges d'interferència).

|7> La llum és una ona, però també un feix de partícules.

|7.1> L'experiment de les dues escletxes ens diu que *la llum és una ona*.

L'experiment de les dues escletxes es va dissenyar originàriament (per Young) per esbrinar si la llum era un fenomen ondulatori o no. El resultat va demostrar l'existència d'interferència (figura 1.6), i per tant que la llum era un fenomen ondulatori.

|7.2> Amb llum molt esmorteïda, però, observem *impactes individuals*.

Ara bé, si repetim l'experiment de les dues escletxes amb llum de molt baixa intensitat, el resultat s'assembla més al de la figura 1.10 que al de la 1.6: hi ha patró d'interferència però s'observen impactes individuals.

|7.3> La llum també és un feix de *fotons*.

|7.3.1> La llum experimenta la dualitat ona-partícula

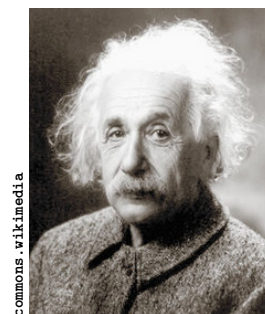
La conclusió és que la llum (i la radiació electromagnètica en general) experimenta també la dualitat ona-partícula: a més de ser un fenomen ondulatori, també pot interpretar-se com un feix de partícules.

|7.3.2> Quina mena de 'partícules' componen la llum? Els *fotons*.

Aquestes 'partícules de llum' es van anomenar *fotons* i són certament molt peculiars: no tenen massa i sempre es mouen a la velocitat de la llum. L'energia de cada fotó (E) es proporcional a la freqüència de la llum ν ,

$$E = h\nu,$$

on h és la constant de Planck. Aquesta proporcionalitat la va proposar Albert Einstein el 1905 per explicar l'*efecte fotoelèctric*.



Albert Einstein

1.3 Funcions d'onda

|1> Descrivim l'estat d'un sistema amb una *funció d'ona*.

Postulat I de la mecànica quàntica. L'estat d'un sistema ve descrit *completament* per una **funció d'ona** Ψ que depèn de les coordenades de les partícules del sistema i del temps.

Tota la informació que podem obtenir del sistema està continguda en la funció d'ona.

|2> La descripció que dona Ψ és completa, però no ens deixa saber-ho tot.

No podem saber-ho *tot* sobre el sistema, però allò que podem saber hem d'extraure-ho de la funció d'ona.

No obstant això, *la descripció que dona la mecànica quàntica és completa*. Ho il·lustrarem amb un exemple: en l'experiment de les dues escletxes, en quin punt exacte de la pantalla detectora impactarà l'electró? Sabem (vegeu §1.2|6.2.2) que la probabilitat que impacte en un punt és proporcional al valor de $|\Psi|^2$ en eixe punt. Hom podria pensar que, en començar l'experiment, el lloc d'impacte de l'electró queda determinat, però que la descripció que dona la mecànica quàntica és encara deficient i no permet predir el punt exacte. En realitat, la mecànica quàntica ens diu, no només que ella no pot predir el punt d'impacte exacte, sinó que cap teoria més avançada podrà predir-ho mai.

|3> La funció d'ona Ψ és, en general, una *funció complexa*.

S'aconsella de repassar les propietats dels nombres complexos, un resum de les quals podeu trobar en §A.1.

|4> Representarem el conjunt de coordenades amb $\tau \equiv x_1 y_1 z_1 \cdots x_n y_n z_n$.

Utilitzarem el símbol τ per designar el conjunt de les coordenades de totes les partícules del sistema,

$$\tau \equiv x_1 y_1 z_1 \cdots x_n y_n z_n. \quad (1.1)$$

Per tant, atès que la funció d'ona depèn de les coordenades i del temps, escriurem que

$$\Psi = \Psi(\tau, t). \quad (1.2)$$

|5> Farem servir integrals múltiples definides entre funcions d'ona.

Integrals múltiples definides. Per a dues funcions d'ona Ψ_i i Ψ_j , el símbol

$$\int \cdots \int_D \Psi_i^* \Psi_j d\tau$$

representa una integral múltiple *definida* calculada sobre un *domini* D . El domini D és el conjunt dels valors acceptables de les coordenades de les partícules del sistema.

Per simplicitat ens referirem a l'anterior integral amb la notació

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau,$$

on només farem servir un símbol d'integral i tampoc no especificarem el domini D .

És important no confondre el símbol $\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau$ amb una *integral indefinida*. Il·lustrem breument, per al cas d'una partícula en una dimensió, la diferència entre integrals definides i indefinides:

$$\begin{aligned} \int e^x dx &= e^x + C, & \text{Integral indefinida} \\ \int_a^b e^x dx &= e^b - e^a, & \text{Integral definida} \end{aligned}$$

La integral indefinida és una funció d' x , mentre que la definida és una constant.

|6) La funció d'ona ha de ser *contínua*, *unívoca* i *de quadrat integrable*.

Per a ser matemàticament adequada, la funció d'ona ha de complir tres condicions.

1. Ha de ser *contínua*, amb derivades parcials ($\frac{\partial}{\partial x}, \dots$) també contínues.
2. Ha de ser *unívoca*, és a dir, que a cada punt del espai (τ) i del temps (t) li ha de correspondre un únic valor.
3. Ha de ser *de quadrat integrable*, la qual cosa vol dir que la integral *definida* per a tot l'espai del quadrat del seu mòdul ha de ser més gran que zero però finita:

$$0 < \int |\Psi|^2 d\tau = \int \Psi^* \Psi d\tau < \infty$$

(com hem explicat en §1.3|5), aquesta integral és definida).

|7) Les funcions d'ona es poden normalitzar.

|7.1) Una funció d'ona Ψ està normalitzada si $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$.

|7.2) Ψ es pot normalitzar multiplicant-la per $1/\sqrt{\int |\Psi|^2 d\tau}$.

Si una funció d'ona Ψ (que ha de ser de quadrat integrable) no està normalitzada, sempre podem obtenir-ne una de normalitzada multiplicant-la per una constant c apropiada:

$$\Psi' = c\Psi, \quad c = \frac{1}{\sqrt{\int |\Psi|^2 d\tau}}$$

(com $\int |\Psi|^2 d\tau$ és una integral definida, c és una constant). Comprovem que Ψ' sí que està normalitzada:

$$\int |\Psi'|^2 d\tau = \int |c\Psi|^2 d\tau = c^2 \int |\Psi|^2 d\tau = 1.$$

La constant c s'anomena la *constant de normalització* de Ψ .

|8) Un *orbital* és una funció d'ona tridimensional.

Els anomenats *orbitals* (per exemple, els de l'àtom d'hidrogen) no són altra cosa que funcions d'ona tridimensionals, on τ representa la posició d'un únic electró.

1.4 Operadors

|1> Un operador \hat{O} transforma Ψ_i en Ψ_f .

Operador. Un *operador* és una operació matemàtica que transforma qualsevol funció d'ona en una altra de diferent. Per exemple, un operador \hat{O} , en aplicar-lo a una funció d'ona Ψ_i , la transforma en altra funció d'ona Ψ_f ,

$$\Psi_i \xrightarrow{\hat{O}} \Psi_f.$$

Podem escriure-ho de manera més compacta com

$$\hat{O}\Psi_i = \Psi_f.$$

Simbolitzarem els operadors mitjançant una lletra majúscula amb el símbol de l'accent circumflex ($\hat{}$) al damunt.

Posarem un exemple. Considerem l'operador derivada primera,

$$\hat{O} \equiv \frac{d}{dx}$$

i la funció d'ona $\Psi_i = \sin(nx)$. Aleshores, $\Psi_f = n \cos(nx)$,

$$\hat{O}\Psi_i = \frac{d}{dx} \sin(nx) = n \cos(nx).$$

|2> El producte d'operadors és un altre operador.

Producte d'operadors. Si \hat{O} i \hat{P} són dos operadors, el seu producte s'escriu com $\hat{O}\hat{P}$ i equival a l'aplicació successiva de, primer \hat{P} , i després \hat{O} :

$$\hat{O}\hat{P}\Psi \equiv \hat{O}(\hat{P}\Psi).$$

De manera similar,

$$\begin{aligned} \hat{O}^2 &\equiv \hat{O}\hat{O} \\ \hat{O}^3 &\equiv \hat{O}\hat{O}\hat{O} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Cal anar amb compte perquè el producte d'operadors no sempre compleix la propietat commutativa, i sovint trobem que

$$\hat{O}\hat{P} \neq \hat{P}\hat{O}.$$

|3> Un *operador lineal* transforma una combinació lineal en combinació lineal de transformacions.

Operador lineal. Un operador \hat{L} és *lineal* si compleix la següent condició,

$$\hat{L}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots) = c_1\hat{L}\Psi_1 + c_2\hat{L}\Psi_2 + \dots,$$

on c_i són constants i Ψ_i funcions d'ona.

És a dir, que un operador lineal transforma una combinació lineal de funcions d'ona en una combinació lineal de les funcions d'ona transformades individualment.

L'operador derivada primera que hem vist abans, d/dx , és un operador lineal.

1.4.1 Notació de Dirac

|1) Un bra per un ket ens dona un braketa.

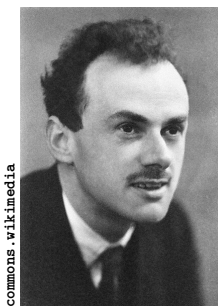
En mecànica quàntica s'utilitza la *notació de Dirac* per a simplificar les integrals que hi apareixen.

Notació de Dirac. La notació de Dirac és fonamenta en la següent equivalència:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \equiv \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau,$$

on

- $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$ s'anomena *braket*.
- $|\Psi_j\rangle$ s'anomena *ket* i equival a Ψ_j .
- $\langle \Psi_i |$ s'anomena *bra* i equival a Ψ_i^* .



Paul Dirac

El nom 'braket' s'explica perquè, en anglès, els brackets són signes de puntuació que apareixen en parells, com ara els parèntesis o els claudàtors. La integral en l'anterior definició és, com hem explicat en §1.3|5), una integral definida.

|2) Si el ket és un operador que actua sobre Ψ , $|\hat{O}\Psi\rangle \equiv \hat{O}|\Psi\rangle$.

Si el ket que apareix en un braketa és el resultat d'operar amb un operador \hat{O} sobre una funció d'ona Ψ_j , la notació de Dirac utilitza la següent abreviatura,

$$|\hat{O}\Psi_j\rangle \equiv \hat{O}|\Psi_j\rangle.$$

Aplicat a brackets, tindrem les següents equivalències,

$$\langle \Psi_i | \hat{O}\Psi_j \rangle \equiv \langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle \equiv \int \Psi_i^* (\hat{O}\Psi_j) d\tau.$$

|3) És més còmode expressar certes equivalències amb la notació de Dirac.

|3.1) Si Ψ està normalitzada, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

Segons la definició §1.3|7) de funció d'ona normalitzada:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi d\tau = \int |\Psi|^2 d\tau = 1.$$

|3.2) $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle^*$.

Per a demostrar-ho, comencem pel final i arribem al principi:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle^* &= \left(\int \Psi_j^* \Psi_i d\tau \right)^* = \int (\Psi_j^*)^* \Psi_i^* d\tau = \int \Psi_j \Psi_i^* d\tau \\ &= \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle. \end{aligned}$$

1.4.2 Operadors hermitians

|1) Un operador hermitià \hat{A} compleix que $\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^*$.

Ens interessarà sobretot un tipus d'operador lineal anomenat *hermitià*.

Operador hermitià (o hermític). Un operador lineal \hat{A} és *hermitià* si per a dues funcions d'ona qualsevol Ψ_i i Ψ_j compleix que

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^*.$$

Fixeu-vos-hi: si intercanviem Ψ_i i Ψ_j , el braketa passa a ser el conjugat del braketa original.

|2) Els operadors hermitians tenen *autofuncions* i *autovalors*.

Autofunció i autovalor. Siga \hat{A} un operador hermitià. Direm que una funció d'ona Ψ és una *autofunció* d' \hat{A} si compleix que

$$\hat{A}\Psi = a\Psi,$$

on a és una constant que s'anomena *autovalor*.

Algunes observacions.

- Les autofuncions i els autovalors poden anomenar-se també *funcions pròpies* i *valors propis*.
- La relació $\hat{A}\Psi = a\Psi$ és l'*equació d'autovalors* de l'operador hermitià \hat{A} .
- Pot haver-hi més d'una autofunció, i sovint n'hi ha infinites,

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i, \quad i = 1, \dots$$

- Si Ψ és una autofunció d' \hat{A} amb autovalor a , aleshores Ψ també serà autofunció d' \hat{A}^2 amb autovalor a^2 . Segons §1.4|2),

$$\hat{A}^2\Psi = \hat{A}(\hat{A}\Psi) = \hat{A}(a\Psi) = a\hat{A}\Psi = aa\Psi = a^2\Psi.$$

De manera similar, $\hat{A}^n\Psi = a^n\Psi$.

[3] Les autofuncions i els autovalors poden ser *degenerats*.

Abans de continuar amb les propietats de les autofuncions i els autovalors, repassarem breument la definició d'*independència lineal*.

Independència lineal. Diem que un conjunt de n funcions $\{\Psi_1, \dots, \Psi_n\}$ són *linealment independents* si la relació

$$c_1\Psi_1 + \dots + c_n\Psi_n = 0$$

només es compleix quan tots els coeficients c_i valen zero,

$$c_1 = \dots = c_n = 0.$$

Si alguns coeficients c_i diferents de zero fan complir la relació, direm, per contra, que les funcions són *linealment dependents*.

Expliquem ara la degeneració d'autofuncions i autovalors.

Autofunció i autovalor degenerat. Sigui $\{\Psi_1, \dots, \Psi_n\}$ un conjunt (amb $n > 1$) de funcions *linealment independents* que, a més a més, són autofuncions d'un operador hermitià \hat{A} amb el *mateix* autovalor a ,

$$\begin{aligned} \hat{A}\Psi_1 &= a\Psi_1 \\ &\vdots \\ \hat{A}\Psi_n &= a\Psi_n. \end{aligned}$$

Diem aleshores que a és un *autovalor degenerat*, i que Ψ_1, \dots, Ψ_n són *autofuncions degenerades*.

El nombre n de autofuncions degenerades corresponent a a s'anomena *grau de degeneració*.

[3.1] Alerta! Si Ψ és una autofunció, $c\Psi$ també ho és.

Suposem que Ψ és una autofunció d' \hat{A} , $\hat{A}\Psi = a\Psi$. Aleshores, si multipliquem Ψ per una constant c ,

$$\Psi' = c\Psi,$$

la funció Ψ' també és una autofunció d' \hat{A} ,

$$\hat{A}\Psi' = \hat{A}(c\Psi) = c\hat{A}\Psi = ca\Psi = a(c\Psi) = a\Psi'.$$

Ara bé, això no vol dir que a sigui un autovalor degenerat, ja que Ψ i $c\Psi$ són linealment *dependents*.

|3.2> Si Ψ_i i Ψ_j són autofuncions *degenerades*, $c_i\Psi_i + c_j\Psi_j$ també és autofunció.

Suposem que Ψ_i i Ψ_j són dues autofuncions degenerades d' \hat{A} .

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi_i &= a\Psi_i \\ \hat{A}\Psi_j &= a\Psi_j.\end{aligned}$$

Aleshores, qualsevol combinació lineal de Ψ_i i Ψ_j ,

$$\Psi' = c_i\Psi_i + c_j\Psi_j,$$

també serà autofunció d' \hat{A} amb el mateix autovalor,

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi' &= \hat{A}(c_i\Psi_i + c_j\Psi_j) \\ &= c_i\hat{A}\Psi_i + c_j\hat{A}\Psi_j = c_ia\Psi_i + c_ja\Psi_j = a(c_i\Psi_i + c_j\Psi_j) \\ &= a\Psi' .\end{aligned}$$

No obstant això, cal advertir que encara que ara tenim tres funcions amb el mateix autovalor a , només dues de les tres són linealment independents. És a dir, el *grau de degeneració* continuarà sent 2.

|4> Els autovalors són nombres *reals*.

Els autovalors d'un operador hermitià són nombres reals. La demostració no és gaire difícil. Suposem que Ψ_i és una funció pròpia d' \hat{A} amb autovalor a_i ,

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i.$$

Segons la definició d'operador hermitià donada en §1.4.2|1> podem escriure

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle^* ,$$

o, d'acord amb la notació de Dirac,

$$\langle \Psi_i | \hat{A} \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | \hat{A} \Psi_i \rangle^* ,$$

que, atès que Ψ_i és una autofunció d' \hat{A} amb autovalor a_i , ens donarà

$$\langle \Psi_i | a_i \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | a_i \Psi_i \rangle^* .$$

Com els brakets són integrals i a_i és una constant, podem traure-la fora dels brakets,

$$a_i \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = a_i^* \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle^* .$$

Ara bé, segons §1.4.1|3.2>, ha de complir-se que

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle^* ,$$

és a dir,

$$a_i = a_i^* .$$

Un nombre que és igual al seu complex conjugat ha de ser necessàriament real. Concloem doncs que els autovalors d'un operador hermitià són reals.

|5> Les autofuncions són *ortogonals*.

Funcions d'ona ortogonals. Dues funcions d'ona Ψ_i i Ψ_j són *ortogonals* si compleixen que

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 .$$

|5.1> Les autofuncions no degenerades són ortogonals.

Si tenim dues autofuncions Ψ_i i Ψ_j d'un operador hermitià \hat{A} ,

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi_i &= a_i\Psi_i \\ \hat{A}\Psi_j &= a_j\Psi_j,\end{aligned}$$

i els autovalors són diferents ($a_i \neq a_j$), aleshores les autofuncions són ortogonals. Ho demostrem a continuació.

Partim de la definició d'operador hermitià donada en §1.4.2|1),

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^*,$$

o, d'acord amb la notació de Dirac,

$$\langle \Psi_i | \hat{A} \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} \Psi_i \rangle^*.$$

Com Ψ_i i Ψ_j són autofuncions tindrem que

$$\langle \Psi_i | a_j \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | a_i \Psi_i \rangle^*.$$

Ara traiem els autovalors a_i i a_j dels brackets,

$$a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = a_i^* \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle^*.$$

El autovalor a_i és real, és a dir, $a_i^* = a_i$,

$$a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = a_i \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle^*.$$

D'altra banda, segons §1.4.1|3.2), ha de complir-se que

$$\langle \Psi_j | \Psi_i \rangle^* = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle,$$

és a dir,

$$a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = a_i \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle,$$

relació que podem reordenar com

$$(a_j - a_i) \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0.$$

Atès que $a_i \neq a_j$, concloem que $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0$, i per tant, que Ψ_i y Ψ_j són ortogonals.

|5.2) Les autofuncions degenerades poden fer-se ortogonals.

Suposem que tenim dues autofuncions degenerades Ψ_i i Ψ_j d'un operador \hat{A} ,

$$\begin{aligned} \hat{A} \Psi_i &= a \Psi_i \\ \hat{A} \Psi_j &= a \Psi_j. \end{aligned}$$

A diferència del cas no degenerat que hem vist abans, pot ser que les funcions Ψ_i i Ψ_j no siguin ortogonals. Malgrat això, sempre podem substituir una d'elles (per exemple, Ψ_j) per una altra funció

$$\tilde{\Psi}_j = \Psi_i + c \Psi_j$$

que, segons §1.4.2|3.2) serà autofunció d' \hat{A} amb autovalor a . És fàcil trobar el valor del coeficient c que fa que $\tilde{\Psi}_j$ sigui ortogonal a Ψ_i . Primer forcem $\tilde{\Psi}_j$ a ser ortogonal a Ψ_i :

$$\langle \Psi_i | \tilde{\Psi}_j \rangle = 0,$$

després hi substituïm la definició de $\tilde{\Psi}_j$,

$$\langle \Psi_i | (\Psi_i + c \Psi_j) \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle + c \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0,$$

i finalment aïllem c ,

$$c = -\frac{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}.$$

|6) Si normalitzem les autofuncions, seran ortonormals.

Hem vist que les autofuncions d'un operador hermitià són (o, en el cas degenerat, poden fer-se) ortogonals entre si. Si a més a més les autofuncions estan normalitzades, direm que són *ortonormals*,

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij},$$

on el símbol δ_{ij} representa la *delta de Kronecker*,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}.$$

|7) Les autofuncions formen un conjunt complet.

Conjunt complet. Les autofuncions normalitzades Ψ_i de qualsevol operador hermitià constitueixen un *conjunt complet*, és a dir, que qualsevol funció d'ona Ψ pot expressar-se com a combinació lineal d'aquestes autofuncions,

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i.$$

La demostració, que no és fàcil, pot trobar-se en llibres avançats[8] de mecànica quàntica.

Abans de continuar, es recomana de llegir el resum de l'ús de sumatoris que podeu trobar en §A.2.

[7.1] Els coeficients c_i de $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ són iguals a $\langle \Psi_i | \Psi \rangle$.

Per a una funció d'ona $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ qualsevol, els coeficients c_i són iguals a

$$c_i = \langle \Psi_i | \Psi \rangle.$$

La demostració és fàcil, ja que les Ψ_i són autofuncions d'un operador hermitià, i per tant ortonormals.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \Psi \rangle &= \left\langle \Psi_i \left| \sum_j c_j \Psi_j \right. \right\rangle = \sum_j c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_j c_j \delta_{ij} = \underbrace{c_i \delta_{ii}}_{j=i} + \sum_{j \neq i} c_j \delta_{ij} = c_i. \end{aligned}$$

[7.2] Si $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$, $\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i |c_i|^2$.

Per a una funció d'ona $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$, el braket $\langle \Psi | \Psi \rangle$ es pot calcular fàcilment,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_i c_i \Psi_i \left| \sum_j c_j \Psi_j \right. \right\rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i \left(\sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} \right) = \sum_i \left(\underbrace{c_i^* c_i \delta_{ii}}_{j=i} + \sum_{j \neq i} c_i^* c_j \delta_{ij} \right) \\ &= \sum_i c_i^* c_i = \sum_i |c_i|^2. \end{aligned}$$

[7.3] Si $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ està normalitzada, $\sum_i |c_i|^2 = 1$.

Segons hem vist en §1.4.1[3.1], una funció d'ona normalitzada ha de complir la següent condició,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1.$$

Per tant, segons §1.4.2[7.2], per a una funció d'ona normalitzada $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ tindrem que

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i |c_i|^2 = 1.$$

1.5 Observables

[1] Un *observable* és una propietat física del sistema que es pot mesurar.

Exemples d'observables són la posició d'una partícula, la seva velocitat, el moment dipolar d'una molècula, la seva energia.

Com a excepció, la massa i la càrrega d'una partícula, encara que puguin ser mesurades, es consideren *paràmetres*, ja que el seu valor és constant.

[2] La mecànica quàntica assigna un operador hermitià a cada observable.

Postulat II de la mecànica quàntica. A cada observable A se li associa un operador hermitià \hat{A} de manera que les propietats físiques de l'observable es poden deduir de les propietats matemàtiques de l'operador.

[2.1] Hi ha una 'recepta' per a construir l'operador d'un observable.

Recepta per a operadors.

- Els operadors corresponents a les coordenades cartesianes són

$$\hat{x} \equiv x, \quad \hat{y} \equiv y, \quad \dots \quad (1.3)$$

- Els operadors corresponents als components del moment lineal són

$$\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \dots \quad (1.4)$$

on $i = \sqrt{-1}$ i $\hbar \equiv h/2\pi$ és la *constant de Planck reduïda*, 'h tallada', o 'h-barra'.

- Per a qualsevol altre observable, l'operador s'obté de la següent manera.
 1. S'escriu l'expressió clàssica del observable en funció de les coordenades cartesianes (x, y, \dots) i dels moments lineals (p_x, p_y, \dots) .
 2. Se substitueix cada coordenada cartesiana i cada component del moment lineal pel corresponent operador $(x \rightarrow \hat{x}, p_x \rightarrow \hat{p}_x, \dots)$.
 3. Finalment, se simplifica tenint en compte les Eqs. (1.3) i (1.4).

Per conveni, els símbols dels operadors $\hat{x}, \dots, \hat{p}_z$ s'escriuen amb lletra minúscula, i tots els demés amb lletra majúscula.

Il·lustrarem la construcció d'operadors amb uns quants exemples.

[2.2] L'operador energia cinètica per a una partícula és $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

Construïrem l'operador energia cinètica (que se sol representar per \hat{T}) per a una partícula unidimensional amb massa m .

1. L'expressió clàssica és

$$T = \frac{p_x^2}{2m}.$$

2. Fem la substitució $p_x \rightarrow \hat{p}_x$,

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}.$$

3. Simplifiquem utilitzant $\hat{p}_x^2 = \hat{p}_x \cdot \hat{p}_x$ i $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \partial/\partial x$,

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

[2.3] L'operador energia potencial de l'oscil·lador harmònic és $\hat{V} = \frac{1}{2}kx^2$.

Construïrem ara l'operador energia potencial (que se sol representar per \hat{V}) per a l'oscil·lador harmònic.

1. L'expressió clàssica és

$$V = \frac{1}{2}kx^2.$$

2. Fem la substitució $x \rightarrow \hat{x}$,

$$\hat{V} = \frac{1}{2}k\hat{x}^2.$$

3. Simplifiquem utilitzant $\hat{x} \equiv x$,

$$\hat{V} = \frac{1}{2}kx^2.$$

Queda clar que si l'expressió clàssica d'un observable depèn només de les coordenades cartesianes i no dels components del moment lineal, aleshores l'operador és igual a l'expressió clàssica.

[2.4] L'operador més important és el *Hamiltonià*, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.

L'operador més important és el corresponent a l'energia total del sistema. S'anomena *operador Hamiltonià* i es representa pel símbol \hat{H} . És igual a la suma dels operadors *energia cinètica* (\hat{T}) i *energia potencial* (\hat{V}) del sistema,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}.$$

1.6 Mesures

1.6.1 Resultat d'una mesura

1) Com a resultat d'una mesura, només podem obtenir un autovalor.

Postulat III de la mecànica quàntica. Els únics valors que poden obtenir's quan es mesura l'observable A són els autovalors de l'operador \hat{A} corresponent a A .

|1.1) Exemple: només certes freqüències apareixen en els espectres.

El postulat III explica que en l'espectre d'emissió de, per exemple, l'àtom d'hidrogen, només es detecta llum de freqüències que compleixen que

$$\nu = \frac{|E_f - E_i|}{h},$$

on E_i i E_f són les energies de l'estat inicial i final de la transició, i que, segons el postulat III, han de ser autovalors de l'operador energia (*Hamiltonià*) de l'àtom d'hidrogen.

|1.2) No sempre podem saber quin autovalor obtindrem.

El postulat III ens diu que sempre obtindrem un dels autovalors de l'operador \hat{A} , però no aclareix quin de tots. En general, no sempre ho podrem saber.

2) Podem saber la mitjana d'una sèrie de mesures.

Postulat IV de la mecànica quàntica. Per a un sistema descrit per la funció d'ona normalitzada Ψ , el valor esperat (o mitjana) d'una sèrie de mesures de l'observable A és

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle,$$

on \hat{A} és l'operador corresponent a A .

|2.1) Si $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$ i $\hat{A} \Psi_i = a_i \Psi_i$, aleshores $\langle A \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i$.

Suposem que, tal com hem vist en §1.4.2|7), una funció d'ona normalitzada Ψ l'hem expressada com a combinació lineal de les autofuncions de l'operador \hat{A} ,

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i, \quad \hat{A} \Psi_i = a_i \Psi_i.$$

Aplicant el postulat IV, podem obtenir el valor esperat de l'observable A a partir dels autovalors d' \hat{A} i dels coeficients de la combinació lineal,

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_i c_i \Psi_i \left| \hat{A} \right| \sum_j c_j \Psi_j \right\rangle \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | a_j | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j a_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i \left(\sum_j c_i^* c_j a_j \delta_{ij} \right) \\ &= \sum_i \left(\underbrace{c_i^* c_i a_i}_{j=i} + \sum_{j \neq i} c_i^* c_j a_j \delta_{ij} \right) \\ &= \sum_i c_i^* c_i a_i = \sum_i |c_i|^2 a_i. \end{aligned}$$

3) Podem saber la probabilitat d'obtenir un autovalor en una mesura.

La mecànica quàntica ens diu que podem obtenir com a resultat d'una mesura (els autovalors, postulat III), i pot dir-nos la mitjana d'una sèrie de mesures (postulat IV), però *no sempre pot predir* el resultat de cada una de les mesures, a tot estirar ens pot donar la probabilitat d'obtenir un dels autovalors.

Probabilitat d'un autovalor. La probabilitat $P(a_i)$ d'obtenir l'autovalor a_i en mesurar l'observable A en un sistema descrit per la funció d'ona normalitzada Ψ és

$$P(a_i) = |\langle \Psi_i | \Psi \rangle|^2,$$

on Ψ_i és l'autofunció normalitzada corresponent a a_i .

Aquesta conclusió *no* és un postulat de la mecànica quàntica, sinó que pot demostrar-se a partir dels postulats III i IV. Per simplificar, assumirem que els autovalors no estan degenerats.

|3.1> Si $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$, la probabilitat $P(a_i)$ és igual a $|c_i|^2$.

Suposem que la funció d'ona normalitzada Ψ ve expressada com a combinació lineal de les autofuncions de l'operador \hat{A} ,

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i.$$

En aquest cas, per §1.4.2|7.1), podem concloure que

$$P(a_i) = |\langle \Psi_i | \Psi \rangle|^2 = |c_i|^2.$$

|3.2> Si $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$, el valor esperat és $\langle A \rangle = \sum_i P(a_i) a_i$.

Suposem que la funció d'ona normalitzada Ψ ve expressada com a combinació lineal de les autofuncions de l'operador \hat{A} ,

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i.$$

En aquest cas, per §1.6.1|2.1) i §1.6.1|3.1), podem concloure que

$$\langle A \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i = \sum_i P(a_i) a_i.$$

|3.3> Si Ψ és l'autofunció Ψ_i , segur que obtenim a_i .

Si la funció d'ona del sistema és una de les autofuncions de l'operador \hat{A} , aleshores en mesurar l'observable A obtindrem amb probabilitat 1 (certesa) l'autovalor corresponent. Per exemple, si $\Psi = \Psi_i$, la probabilitat d'obtenir el valor j -èsim és

$$P(a_j) = |\langle \Psi_j | \Psi \rangle|^2 = |\langle \Psi_j | \Psi_i \rangle|^2 = |\delta_{ji}|^2,$$

de manera que

$$P(a_j) = \begin{cases} 1 & \text{si } j = i \\ 0 & \text{si } j \neq i \end{cases}$$

|3.4> Si Ψ no està normalitzada, $\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$.

Si la funció Ψ no està normalitzada, podem normalitzar-la, o, equivalentment, aplicar les formules:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ P(a_i) &= \frac{|\langle \Psi_i | \Psi \rangle|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \end{aligned}$$

i, en el cas particular que

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i, \quad \hat{A} \Psi_i = a_i \Psi_i,$$

les formules seran

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\sum_i |c_i|^2 a_i}{\sum_i |c_i|^2} \\ P(a_i) &= \frac{|c_i|^2}{\sum_i |c_i|^2}. \end{aligned}$$

|3.5> $|\Psi|^2$ és una *densitat de probabilitat*.

La naturalesa probabilística del procés de mesura ens permet fer una interpretació física de la funció d'ona del sistema. Ho il·lustrarem per a una partícula unidimensional.

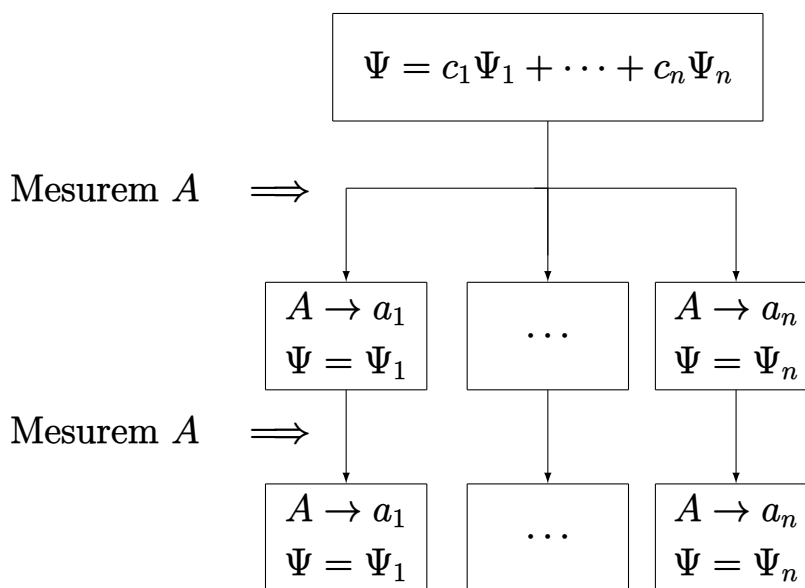


Figura 1.11: Dos mesures successives de l'observable A . Ψ és la funció d'ona que descriu el sistema i Ψ_i ($i = 1, \dots, n$) és l'autofunció d' \hat{A} corresponent a a_i (suposem que no hi ha degeneració). Després de la primera mesura s'obté un dels autovalors d' A (no podem predir quin), per exemple el a_i , i Ψ col·lapsa a Ψ_i . Si tornem a mesurar A de forma immediata, ara sí podem predir el resultat: a_i (vegeu §1.6.1|3.3)).

Densitat de probabilitat. El quadrat del mòdul de la funció d'ona (normalitzada), $|\Psi(x)|^2$, és la densitat de probabilitat del sistema. És a dir, que la quantitat

$$|\Psi(x)|^2 dx$$

representa la probabilitat que la partícula es trobe entre x i $x + dx$.

|3.5.1) La probabilitat de trobar la partícula en x és proporcional a $|\Psi|^2$.

|3.5.2) Per a un interval, integrem.

La probabilitat que la partícula es trobe entre a i b serà

$$\int_a^b |\Psi(x)|^2 dx.$$

1.6.2 Col·lapse de la funció d'ona

|1) Alerta! Mesurar un observable modifica el sistema.

Postulat V de la mecànica quàntica. Si en mesurar l'observable A s'obté l'autovalor a_i , aleshores immediatament després de la mesura la funció d'ona del sistema serà igual a Ψ_i , l'autofunció corresponent a a_i .

|2) Mesurar causa el *col·lapse* o *reducció* de la funció d'ona.

El postulat V implica que el fet de mesurar modifica la funció d'ona que descriu el sistema. És produeix un canvi sobtat de la funció d'ona immediatament després de la mesura, canvi que s'anomena *col·lapse* o *reducció* de la funció d'ona. Ho il·lustrem en la figura 1.11.

1.6.3 Commutadors

|1) L'ordre d'aplicació de dos operadors pot ser important ($\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$).

El resultat d'aplicar successivament dos operadors \hat{A} i \hat{B} a una determinada funció d'ona Ψ pot dependre de l'ordre d'aplicació dels operadors. Pot donar-se el cas que

$$\hat{A}\hat{B}\Psi \equiv \hat{A}(\hat{B}\Psi) \neq \hat{B}(\hat{A}\Psi) \equiv \hat{B}\hat{A}\Psi,$$

és a dir, que pot ser que

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}.$$

La mecànica quàntica ho sistematitza mitjançant el concepte de *commutador*.

|2> Un *commutador* $[\hat{A}, \hat{B}]$ ens diu si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$.

Commutador. El *commutador* de dos operadors \hat{A} i \hat{B} es defineix com

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$

Si el commutador $[\hat{A}, \hat{B}]$ és zero, es compleix que $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ i es diu que els operadors \hat{A} i \hat{B} *commuten*.

|3> Els operadors de les coordenades cartesianes commuten.

Considerem els operadors de les coordenades cartesianes \hat{x} i \hat{y} . És fàcil veure que commuten. Per a qualsevol funció d'ona Ψ ,

$$[\hat{x}, \hat{y}]\Psi = \hat{x}\hat{y}\Psi - \hat{y}\hat{x}\Psi.$$

Ara bé, segons hem vist en §1.5|2.1), els operadors \hat{x} i \hat{y} són iguals respectivament a x i y

$$[\hat{x}, \hat{y}]\Psi = xy\Psi - yx\Psi = (xy - yx)\Psi = 0,$$

on hem pres en compte que $xy = yx$. Com el resultat és valid per a qualsevol Ψ , tindrem que

$$[\hat{x}, \hat{y}] = 0.$$

|4> Els operadors \hat{x} i \hat{p}_x **no** commuten: $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$.

Estudiarem ara la commutació entre la posició (\hat{x}) i el moment lineal (\hat{p}_x) per a la coordenada x . Segons §1.5|2.1), $\hat{x} \equiv x$ i $\hat{p}_x \equiv -i\hbar\partial/\partial x$, així que el commutador valdrà

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x]\Psi &= \hat{x}\hat{p}_x\Psi - \hat{p}_x\hat{x}\Psi = x(-i\hbar)\frac{\partial\Psi}{\partial x} - (-i\hbar)\frac{\partial(x\Psi)}{\partial x} \\ &= -i\hbar x\frac{\partial\Psi}{\partial x} + i\hbar\frac{\partial(x\Psi)}{\partial x}. \end{aligned}$$

Ara bé, la derivada del producte $x\Psi$ és

$$\frac{\partial(x\Psi)}{\partial x} = 1 \cdot \Psi + x \cdot \frac{\partial\Psi}{\partial x} = \Psi + x\frac{\partial\Psi}{\partial x},$$

de manera que

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\Psi = -i\hbar x\frac{\partial\Psi}{\partial x} + i\hbar\Psi + i\hbar x\frac{\partial\Psi}{\partial x} = i\hbar\Psi.$$

Com el resultat ha de ser vàlid per a qualsevol Ψ , tindrem que

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar.$$

|5> Si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ i **no** hi ha degeneració, les autofuncions seran comunes.

Si dos operadors hermitians \hat{A} i \hat{B} commuten i **no hi ha degeneració**, aleshores totes les autofuncions de l'un també són autofuncions de l'altre. Ho demostrarem.

Si Ψ és autofunció de \hat{A} tindrem que

$$\hat{A}\Psi = a\Psi.$$

Ara multipliquem els dos costats de l'equació per \hat{B} ,

$$\hat{B}\hat{A}\Psi = \hat{B}a\Psi,$$

apliquem la relació de commutació $\hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B}$,

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}a\Psi,$$

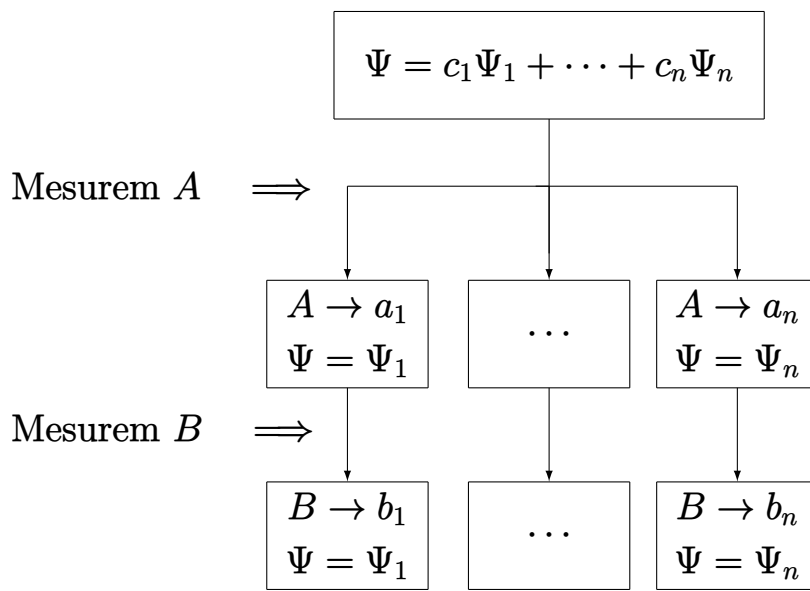


Figura 1.12: Mesura de l'observable A seguida immediatament de la mesura de l'observable B , quan els respectius operadors \hat{A} i \hat{B} commuten. Ψ és la funció d'ona que descriu el sistema i Ψ_i ($i = 1, \dots, n$) és l'autofunció d' \hat{A} corresponent a a_i (suposem que no hi ha degeneració).

i per la linealitat de \hat{B} ,

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = a\hat{B}\Psi,$$

relació que podem escriure com

$$\hat{A}(\hat{B}\Psi) = a(\hat{B}\Psi).$$

És a dir, $\hat{B}\Psi$ també és autofunció d' \hat{A} i amb *el mateix* autovalor a .

En resum, tenim que

$$\begin{aligned} \hat{A}\Psi &= a\Psi \\ \hat{A}(\hat{B}\Psi) &= a(\hat{B}\Psi), \end{aligned}$$

i com que, per hipòtesi, no pot haver-hi degeneració, concloem, segons §1.4.2|3), que $\hat{B}\Psi$ i Ψ han de ser linealment *dependents*:

$$c_1(\hat{B}\Psi) + c_2\Psi = 0, \quad c_1 \neq 0, c_2 \neq 0.$$

Podem reescriure aquesta relació com

$$\hat{B}\Psi = -\frac{c_2}{c_1}\Psi,$$

que resulta ser l'equació d'autovalors de \hat{B} . Per estètica, podem designar l'autovalor $-c_2/c_1$ amb el símbol b , i obtenim finalment

$$\hat{B}\Psi = b\Psi.$$

Concloem que Ψ , a més de ser autofunció d' \hat{A} , també és autofunció de \hat{B} i amb autovalor b .

És a dir, totes les autofuncions d' \hat{A} també són autofuncions de \hat{B} .

[6) En el cas degenerat, si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ es pot trobar un conjunt complet d'autofuncions comunes.

En el cas de dos operadors \hat{A} i \hat{B} que commuten però que presenten degeneració, es pot demostrar[9] que existeix un conjunt complet d'autofuncions comunes als dos operadors.

[7) Si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, els seus observables és poden mesurar exactament i simultània.

Suposem que \hat{A} i \hat{B} commuten i que mesurem A i B de manera simultània. Per 'de manera simultània' volem dir que primer mesurem un d'ells (el A , per exemple) i que *immediatament* després mesurem l'altre (B).

Suposem que al mesurar A obtenim l'autovalor a_i . Segons el postulat V que hem vist en §1.6.2|1), immediatament després d'aquesta mesura la funció d'ona del sistema serà igual a Ψ_i , l'autofunció de \hat{A} corresponent a a_i .

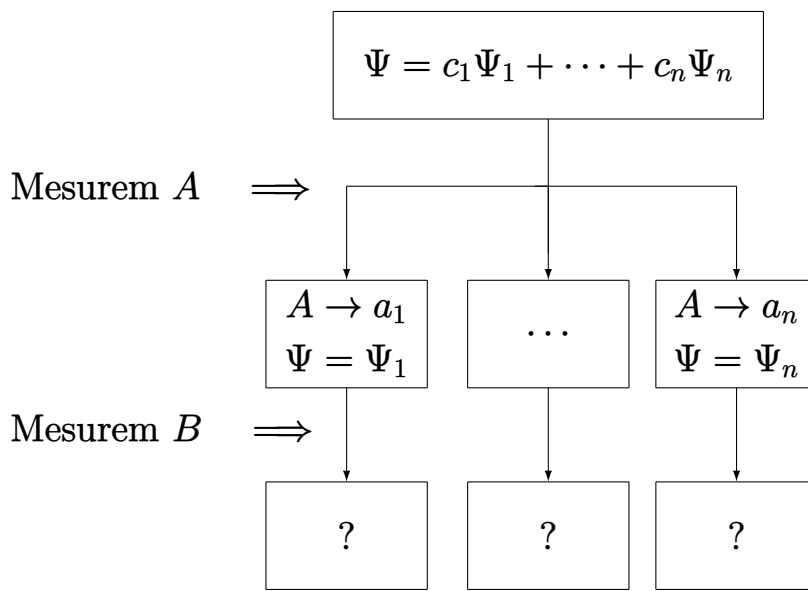


Figura 1.13: Mesura de l'observable A seguida immediatament de la mesura de l'observable B , quan els respectius operadors \hat{A} i \hat{B} **no** commuten. Ψ és la funció d'ona que descriu el sistema i Ψ_i ($i = 1, \dots, n$) és l'autofunció d' \hat{A} corresponent a a_i (suposem que no hi ha degeneració).

Com que Ψ_i també és autofunció de \hat{B} , si ara mesurem B , el valor que obtindrem ha de ser necessàriament igual a b_i (vegeu §1.6.1|3.3)). És a dir, una vegada hem mesurat A , el valor de B queda fixat i podem saber *exactament* el seu valor, fins i tot *abans* de mesurar-lo.

Això és el que volem dir amb “és possible mesurar els observables A i B de manera simultània i amb exactitud.” Tot plegat s'il·lustra en la figura 1.12.

|8) Si $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, els seus observables **no es poden mesurar exactament i simultània.**

Si els operadors \hat{A} i \hat{B} no commuten no és possible, en canvi, mesurar els observables A i B simultàniament i exacta. En aquest cas, després de mesurar A i del corresponent col·lapse de la funció d'ona a Ψ_i , com que aquesta no és autofunció de \hat{B} , no és possible predir amb certesa quin autovalor obtindrem al mesurar B . Vegeu la figura 1.13.

Aquestes restriccions en la mesura simultània d'observables són quantificades pel *principi d'incertesa* de Heisenberg.

1.6.4 Principi d'incertesa de Heisenberg

|1) No podem fer més d'una mesura d' A sobre el mateix sistema.

Suposem que tenim un sistema descrit per la funció d'ona Ψ i que volem fer una sèrie de N mesures de l'observable A . En la pràctica, això no és possible, ja que, segons el postulat V, després de fer la primera mesura la funció d'ona col·lapsarà a una altra funció diferent de Ψ : el nostre sistema haurà canviat després de la primera mesura, i ja no serà el mateix, sinó un altre de diferent.

|2) Podem, però, fer una única mesura d' A sobre una sèrie de còpies del sistema original.

Ara bé, el que sí que podem fer és mesurar l'observable A una única vegada sobre cada sistema d'una sèrie de N còpies idèntiques al sistema original, cadascuna d'elles descrita per la mateixa funció d'ona Ψ .

D'aquesta manera obtindrem N mesures de l'observable A , on cada mesura s'ha fet sobre un sistema diferent, còpia del sistema original.

|3) La mitjana i desviació estàndard d'unes mesures es poden calcular de Ψ .

Suposem que hem fet una sèrie de mesures com hem descrit en §1.6.4|2): una mesura d' A sobre cada còpia idèntica del sistema original. La mecànica quàntica ens permet obtindre els valor de la *mitjana* $\langle A \rangle$ i la *desviació estàndard* σ_A a partir de la funció d'ona del sistema Ψ (recordeu que les còpies tenen la mateixa funció d'ona que l'original).

Mitjana i desviació estàndard. La *mitjana* $\langle A \rangle$ i la *desviació estàndard* σ_A de la mesura de l'observable A en un sistema descrit per la funció d'ona normalitzada Ψ són

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \\ \sigma_A &= \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \sqrt{\langle \Psi | (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 | \Psi \rangle}\end{aligned}$$

La mitjana ens la dóna el postulat IV. El símbol $\langle A^2 \rangle$ representa el valor esperat o mitjana de l'operador \hat{A}^2 . Recordem que la desviació estàndard mostra quanta variació o dispersió hi ha respecte la mitjana.

4) A la desviació estàndard se l'anomena *incertesa*, $\Delta A \equiv \sigma_A$.

En l'estudi de la mecànica quàntica, a la desviació estàndard se l'anomena *incertesa*, i se la representa pel símbol $\Delta A \equiv \sigma_A$.

Podem escriure el resultat de la mesura de l'observable A com

$$\langle A \rangle \pm \Delta A.$$

Hem de tindre clar, però, que ΔA no és un error experimental causat per un aparell de mesura imprecís o un becari maldestre: la mecànica quàntica limita el nostre coneixement del sistema.

5) La incertesa ΔA d'una autofunció de l'operador \hat{A} és nul·la.

Suposem que Ψ és una autofunció normalitzada de l'operador \hat{A} ,

$$\hat{A}\Psi = a\Psi.$$

És fàcil demostrar que la incertesa ΔA de Ψ és nul·la. Calculem-la:

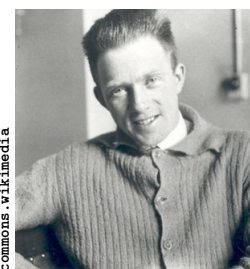
$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | a | \Psi \rangle = a \langle \Psi | \Psi \rangle = a \\ \langle A^2 \rangle &= \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | a^2 | \Psi \rangle = a^2 \langle \Psi | \Psi \rangle = a^2 \\ \Delta A &= \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = 0.\end{aligned}$$

6) El *principi d'incertesa* de Heisenberg relaciona la incertesa de dos observables.

Principi d'incertesa de Heisenberg. Dos observables A i B poden mesurar-se exactament i simultània únicament si els respectius operadors \hat{A} i \hat{B} commuten. Quantitativament,

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \Psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \Psi \rangle|,$$

on Ψ és la funció d'ona normalitzada del sistema.



Werner Heisenberg

El principi d'incertesa *no* és un postulat de la mecànica quàntica, ja que pot deduir-se[2] matemàticament a partir dels postulats que hem vist.

7) No podem determinar la trajectòria d'una partícula, $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$.

7.1) Per a \hat{x} i \hat{p}_x , $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$.

Hem vist en §1.6.3|4) que el commutador per als operadors \hat{x} i \hat{p}_x és igual a $i\hbar$, de manera que podem particularitzar el principi d'incertesa per a aquests operadors com

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} |\langle \Psi | [\hat{x}, \hat{p}_x] | \Psi \rangle| = \frac{1}{2} |\langle \Psi | i\hbar | \Psi \rangle|.$$

Ara bé, com

$$|i| = \sqrt{(i^*)i} = \sqrt{(-i)i} = \sqrt{-i^2} = 1$$

i Ψ està normalitzada tindrem que

$$|\langle \Psi | i\hbar | \Psi \rangle| = |i\hbar \langle \Psi | \Psi \rangle| = |i\hbar| = |i| \hbar = \hbar,$$

és a dir

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

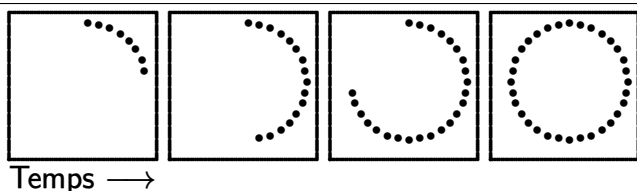


Figura 1.14: Seguiment de la trajectòria d'una partícula clàssica.

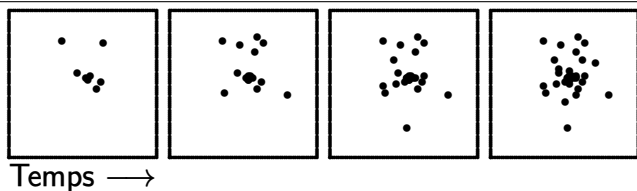


Figura 1.15: No és pot seguir la trajectòria d'una partícula quàntica.

[7.2] No podem determinar la trajectòria d'una partícula.

Si mesurem la posició d'una partícula amb molta precisió, aleshores Δx serà molt petit, però Δp_x (la incertesa per al moment lineal) ha de ser molt gran,

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x}.$$

En canvi, si mesurem p_x amb molta precisió, x tindrà una incertesa molt gran. És a dir, podem mesurar amb molta precisió la posició o el moment lineal, però no els dos alhora.

La conseqüència és que en mecànica quàntica no podem parlar de trajectòries, ja que, per determinar una trajectòria, necessitem valors precisos d'ambdós la posició i la velocitat ($v_x = p_x/m$).

[7.3] En mecànica clàssica, podem traçar una trajectòria punt a punt.

Si el moviment de l'electró al voltant del nucli estiguera governat per la mecànica clàssica, l'electró és mouria en òrbites circulars o el·líptiques, i seria possible seguir la seva trajectòria mesurant la posició de l'electró a intervals regulars de temps, com s'il·lustra en la figura 1.14.

[7.4] En mecànica quàntica, no podem traçar una trajectòria punt a punt.

Podria pensar-se que, encara que l'electró és una partícula quàntica, és possible seguir la seva trajectòria mesurant la posició de l'electró a intervals regulars de temps. Malgrat tot, això és absurd, perquè aleshores, si férem els intervals de temps molt i molt petits, podríem calcular la velocitat exactament ($v = \Delta x / \Delta t$), i això violaria el principi d'incertesa.

Per entendre aquesta impossibilitat, pensem que, per poder 'veure' un electró, hem d'il·luminar-lo prèviament, igual que fem quan utilitzem un flaix per fer una fotografia. El problema és que l'electró és tan petit que aquesta il·luminació alteraria la trajectòria, de manera que només podríem fer una mesura. Açò és una conseqüència del postulat V (mesurar provoca el col·lapse de la funció d'ona).

Aleshores substituïm aquest àtom alterat per una còpia idèntica de l'àtom original (amb la mateixa funció d'ona), i fem una altra mesura de la posició, i així una i altra vegada. Ho il·lustrem en la figura 1.15, on veiem que no hi ha trajectòria, i que com a molt podem obtindre una distribució estadística de la posició de l'electró en l'àtom.

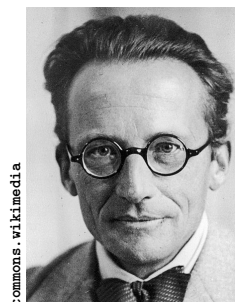
1.7 Evolució temporal

[1] L'evolució temporal de la funció d'ona la determina l'operador hamiltonià.

Postulat VI de la mecànica quàntica. La funció d'ona $\Psi(\tau, t)$ d'un sistema evoluciona en el temps segons l'equació de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\tau, t),$$

on \hat{H} és l'operador hamiltonià (operador energia total) del sistema.



Erwin Schrödinger

|2) Podem obtindre Ψ a temps t per integració de l'equació de Schrödinger.

A partir de la funció d'ona a temps zero podem obtindre la funció d'ona corresponent a qualsevol temps futur per integració de l'equació de Schrödinger.

Capítol 2

Aplicació a sistemes model

2.1 Introducció

|1) En una molècula pot haver-hi quatre tipus de moviment.

El objectiu bàsic del present curs és estudiar el moviment de les molècules i els seus components (electrons i nuclis) d'acord amb la mecànica quàntica. Aquests moviments es poden reduir a quatre tipus.

- **Translació** del *centre de masses* de la molècula.
- **Rotació** de la molècula al voltant del centre de masses, però mantenint-la *rígida* (és a dir, sense que cap distància internuclear canviï).
- **Vibració** de la molècula, cosa que fa canviar les distàncies internuclears.
- **Moviment del electrons**. Com que els enllaços estan formats per electrons, aquest tipus de moviment pot implicar la ruptura o formació d'enllaços.

|2) L'operador hamiltonià \hat{H} té un paper central.

Si volem estudiar qualsevol sistema mitjançant la mecànica quàntica, el primer pas és obtenir les autofuncions i autovalors de l'operador hamiltonià \hat{H} . Explicuem perquè a continuació.

|3) L'energia total és un observable important.

L'operador hamiltonià \hat{H} correspon a l'observable *energia total*, és a dir, a la suma de l'energia cinètica i l'energia potencial,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}.$$

L'energia total és un observable de gran interès químic. Per exemple, la freqüència a què es produeix una transició espectroscòpica (absorció) és

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h},$$

on E_f és l'energia total (autovalor) de l'estat final i E_i la de l'estat inicial.

|4) Altres observables d'interès commuten amb el Hamiltonià.

Pot haver-hi altres observables d'interès que commuten amb el hamiltonià, com ara, en àtoms, l'operador *moment angular*. Com que els operadors que commuten comparteixen autofuncions, això vol dir que les autofuncions del hamiltonià també ho seran d'aquests operadors.

|5) El hamiltonià controla l'evolució temporal del sistema.

El postulat VI de la mecànica quàntica que hem vist en §1.7 ens diu que l'operador hamiltonià controla l'evolució temporal del sistema. Podem doncs aprofitar les autofuncions i autovalors del hamiltonià per estudiar el comportament futur del nostre sistema.

2.2 La partícula en una caixa

|1) Situem la partícula en una *caixa unidimensional*.

Situem la partícula en una *caixa unidimensional* al llarg de, per exemple, l'eix X . La posició de la partícula estarà limitada:

$$0 \leq x \leq L,$$

on L és la longitud de la caixa.

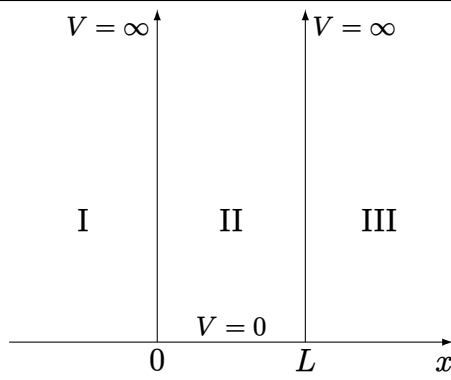


Figura 2.1: Pou de potencial infinit que confina una partícula unidimensional entre 0 i L .

|2> Confinem la partícula amb un pou de potencial infinit.

Podem impedir que la partícula s'escape de la caixa amb un pou de potencial, com il·lustrem en la figura 2.1. Mentre que dins la caixa el potencial és zero, fora és $+\infty$, cosa que fa que sortir de la caixa sigui, energèticament, infinitament desfavorable.

En tocar la paret, la partícula experimenta una força de repulsió infinita que la fa recular. Aquesta força, en separar-se la partícula de la paret, deixa d'actuar.

Matemàticament, el potencial podem expressar-lo com

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 & (\text{regió I}) \\ 0, & 0 \leq x \leq L & (\text{regió II}) \\ \infty, & x > L & (\text{regió III}) \end{cases}, \quad (2.1)$$

on L és la longitud de la caixa.

|3> L'operador hamiltonià és $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.

L'operador hamiltonià \hat{H} correspon a l'observable energia total, és a dir, a la suma de l'energia cinètica i la potencial. L'operador energia cinètica és

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2},$$

on m és la massa de la partícula. Per obtindre el hamiltonià, afegirem a \hat{T} l'operador energia potencial,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (2.2)$$

on $V(x)$ és el pou de potencial donat per l'Eq. (2.1).

|4> Hem d'obtindre les autofuncions i autovalors de \hat{H} .

Per obtindre les autofuncions i autovalors de \hat{H} hem de resoldre l'equació d'autovalors de \hat{H} ,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

|5> Les autofuncions han de valdre zero fora de la caixa.

Per a qualsevol funció d'ona normalitzada, el valor esperat de l'energia és

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 V dx \\ &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \int_{-\infty}^0 |\Psi|^2 \infty dx + \int_0^L |\Psi|^2 0 dx + \int_L^{\infty} |\Psi|^2 \infty dx. \end{aligned}$$

Fora de la caixa la funció d'ona ha de valdre zero, perquè si no el valor esperat de l'energia seria infinit.

|6> *Condicions de contorn:* les autofuncions han de valdre zero en les parets.

Ara bé, com que les funcions d'ona ha de ser contínues, resulta que també ha de ser zero en les parets de la caixa, és a dir,

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0.$$

Les dos igualtats de la relació anterior constitueixen les *condicions de contorn* del problema.

Condicions de contorn. La resolució de les equacions diferencials que apareixen en mecànica quàntica (i en altres camps) requereix una descripció del limit exterior del problema estudiat. Aquesta descripció es fa mitjançant les *condicions de contorn*, és a dir, un conjunt de relacions matemàtiques que han de complir les solucions al problema en el seu limit exterior.

|7> Les solucions són del tipus $\Psi = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)$ i $E = \alpha^2 \hbar^2 / 2m$.

Una vegada aclarit que les autofuncions han de ser zero fora de la caixa, ens centrarem en el seu comportament dins la caixa. Com que el potencial val zero dins la caixa, el hamiltonià de l'Eq. (2.2) només tindrà el component de l'energia cinètica, i l'equació d'autovalors de \hat{H} quedarà com

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E \Psi,$$

que podem reescriure com

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi. \quad (2.3)$$

Segons l'última relació, la derivada segona de Ψ ha de ser proporcional a Ψ . Això ens recorda el *sinus*, perquè la derivada segona del sinus és proporcional al sinus (el *cosinus*, també). Sembla doncs raonable escriure la solució com

$$\Psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x),$$

on A , B i α són constants a determinar. Calculem ara la derivada segona d'aquesta Ψ ,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} &= \frac{d^2 [A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)]}{dx^2} \\ &= \frac{d[\alpha A \cos(\alpha x) - \alpha B \sin(\alpha x)]}{dx} \\ &= [-\alpha^2 A \sin(\alpha x) - \alpha^2 B \cos(\alpha x)] \\ &= -\alpha^2 [A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)], \end{aligned}$$

és a dir,

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\alpha^2 \Psi.$$

Comparant aquesta relació amb l'Eq. (2.3), veiem que

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = \alpha^2,$$

de manera que Ψ sí és autofunció, amb autovalor

$$E = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m}. \quad (2.4)$$

|8> Imposants les condicions de contorn obtenim $B = 0$ i $\alpha = \frac{n\pi}{L}$, $n = 1, 2, \dots$

Podem fixar el valor de B i α imposant les condicions de contorn que hem vist en §2.2|6>,

$$\Psi(0) = A \sin(\alpha 0) + B \cos(\alpha 0) = 0.$$

Com que $\sin 0 = 0$ i $\cos 0 = 1$, tindrem que

$$B = 0,$$

és a dir,

$$\Psi(x) = A \sin(\alpha x). \quad (2.5)$$

Per altra banda, la segona condició de contorn de §2.2|6> ens diu que

$$\Psi(L) = A \sin(\alpha L) = 0,$$

relació que només es complirà si

$$\alpha L = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots$$

(aclarim que un valor de $n = 0$ no és acceptable, ja que faria que $\alpha = 0$, i per tant que Ψ fos nul·la). Finalment, aïllem α ,

$$\alpha = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

|9) Les autofuncions *normalitzades* són $\Psi = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$, $n = 1, 2, \dots$.

Si combinen les Eqs. (2.5) i (2.6) tindrem

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

Podem obtenir la constant A forçant la normalització de Ψ_n ,

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1.$$

El resultat és

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}.$$

La funció d'ona normalitzada queda com

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

|10) Els autovalors són $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$, $n = 1, 2, \dots$

Substituïm el valor d' α donat per l'Eq. (2.6) en l'expressió dels autovalors, Eq. (2.4),

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

|10.1) Els nombres quàntics etiqueten els estats.

El nombre enter n és el que s'anomena un *nombre quàntic*.

Nombre quàntic. Els nombres quàntics s'utilitzen en mecànica quàntica per a etiquetar les autofuncions i autovalors d'un sistema. Frequentment són nombres enters o semienters, i apareixen com a conseqüència d'imposar les condicions de contorn.

|10.2) La partícula en una caixa il·lustra la *quantificació de l'energia*.

La mecànica quàntica deu el seu nom a la propietat anomenada *quantificació de l'energia*, propietat que es manifesta en la majoria dels sistemes quàntics.

Quantificació de l'energia. Només per a alguns valors de l'energia és possible construir autofuncions que compleixen les condicions de contorn.

Per a la partícula en una caixa, com hem vist, només les energies donades per l'Eq (2.7) són compatibles amb autofuncions que siguin zero en les parets de la caixa.

|10.3) L'*energia del punt zero* **no** és zero.

Energia del punt zero. L'*energia del punt zero* és l'energia més baixa que pot tindre un sistema mecanoquàntic.

Estat fonamental. L'*estat fonamental* és l'estat amb l'energia més baixa d'un sistema mecanoquàntic. Òbviament, l'energia de l'estat fonamental és l'*energia del punt zero*.

Estat excitat. Un *estat excitat* és qualsevol estat d'un sistema mecanoquàntic amb una energia més gran que la del estat fonamental.

En aquestes definicions, quan parlem d'*estat* es referim a estats descrits per autofuncions del hamiltonià. Per a la partícula en una caixa, l'estat fonamental correspon a $n = 1$, i la seva energia és

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}.$$

Hom pensaria que, atès que la partícula en una caixa només té energia cinètica (l'energia potencial és zero dins la caixa), hauria d'haver un estat amb energia zero, que seria la partícula *immòbil*. Malgrat tot, però, l'energia del punt zero (E_1) és major que zero.

|10.4) Si la caixa és molt gran, tindrem una *partícula lliure*.

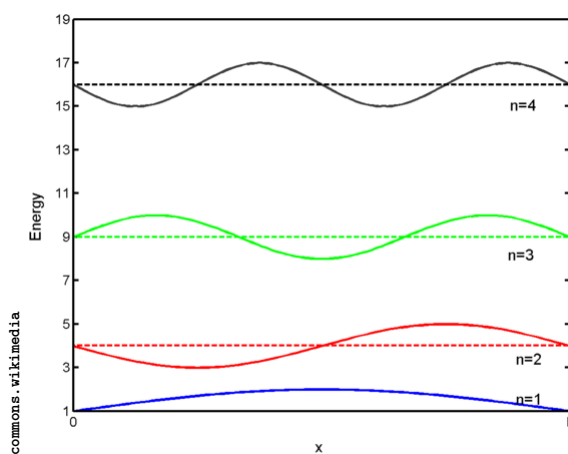


Figura 2.2: Gràfica d'algunes autofuncions de la partícula en una caixa unidimensional. Per claredat, les autofuncions estan desplaçades verticalment amb una quantia proporcional a la seva energia.

Partícula lliure. Una *partícula lliure* es mou per l'espai sense estar sotmesa a cap potencial. Podem imaginar-la com una partícula en una caixa *infinitament* gran.

La partícula lliure no experimenta la *quantificació de l'energia* que hem vist en §2.2|10.2), és a dir, qualsevol energia és acceptable. Ho demostrarem.

Calculem primer la diferència d'energia entre dos estats consecutius de la partícula en una caixa,

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2}. \quad (2.8)$$

Veiem que la diferència *no* és zero, cosa que és conseqüència de la quantificació de l'energia. Ara bé, si la caixa és molt gran, aquesta diferència serà negligible,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \Delta E_n = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} = 0.$$

Que la diferència sigui zero implica que qualsevol energia és possible.

|10.5) Si la massa és molt gran, tindrem una *partícula clàssica*.

Si la massa és molt gran, la partícula tindrà un comportament *clàssic*, és a dir, que no experimentarà la *quantificació de l'energia* que hem vist en §2.2|10.2), i per tant qualsevol energia serà acceptable. És fàcil de demostrar: segons l'Eq. (2.8),

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \Delta E_n = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} = 0.$$

|11) Les autofuncions poden presentar *nodes*.

En la figura 2.2 es mostren algunes autofuncions de la partícula en una caixa.

La naturalesa oscil · lant d'aquestes autofuncions fa que mostren *nodes*.

Node. Un *node* és un punt on una autofunció és zero. La probabilitat de trobar la partícula en un node és nul · la.

2.3 L'oscil · lador harmònic

2.3.1 L'oscil · lador harmònic clàssic

|1) En un oscil · lador harmònic, la força és proporcional al desplaçament.

Oscil · lador harmònic clàssic. Un *oscil · lador harmònic clàssic* és una partícula de massa m que experimenta una força igual a

$$F = -kx,$$

on x és el desplaçament respecte a l'origen i k és la *constant de força* de l'oscil · lador.

commons.wikimedia



Un exemple d'un oscil · lador harmònic *clàssic* seria un cos que penja d'una molla.

L'aplicació de la *segona llei de Newton* i la resolució de l'equació diferencial corresponent ens permet obtenir els resultats següents.

|2> La freqüència d'oscil·lació ν depèn de k i de m .

La freqüència d'oscil·lació ν d'un oscil·lador harmònic és proporcional a l'arrel de la constant de força, i inversament proporcional a l'arrel de la massa de la partícula

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

|3> El desplaçament és una funció sinusoidal del temps.

El desplaçament de la partícula té una dependència sinusoidal amb el temps,

$$x = A \sin(2\pi\nu t + b),$$

on A és l'*amplitud* (valor màxim del desplaçament) i b una constant d'integració relacionada amb el desplaçament inicial de l'oscil·lador.

|4> L'energia potencial és $V = \frac{1}{2}kx^2$.

L'energia potencial de l'oscil·lador harmònic és una paràbola,

$$V = \frac{1}{2}kx^2.$$

Atès que la força és dV/dx canviat de signe, és fàcil comprovar que

$$F = -\frac{dV}{dx} = -\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2}kx^2 \right) = -kx,$$

relació que, com hem vist en §2.3.1|1>, correspon a la força d'un oscil·lador harmònic.

2.3.2 L'oscil·lador harmònic quàntic

|1> L'operador hamiltonià és $\hat{H} = \hat{T} + \frac{1}{2}kx^2$.

L'operador hamiltonià per a l'oscil·lador harmònic unidimensional és la suma dels operadors energia cinètica \hat{T} i energia potencial \hat{V} ,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2.$$

La part d'energia cinètica és idèntica a la de la partícula en una caixa, mentre que la part d'energia potencial la traiem de l'expressió clàssica que hem vist en §2.3.1|4>.

A continuació estudiarem els autovalors E_v i les autofuncions Ψ_v del Hamiltonià \hat{H} ,

$$\hat{H}\Psi_v = E_v\Psi_v.$$

|2> Els autovalors són $E_v = h\nu(v + 1/2)$, $v = 0, 1, \dots$.

Els autovalors de l'oscil·lador harmònic vénen donats per la següent expressió,

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, \dots,$$

on ν és la freqüència de l'oscil·lador clàssic que hem vist en §2.3.1|2>, i v és un *nombre quàntic* que ha de ser un enter (positiu o zero).

|2.1> Per a complir les condicions de contorn, v ha de ser enter.

Les *condicions de contorn* de l'oscil·lador harmònic són les següents: les autofuncions han de ser zero a l'infinit (perquè si no, no serien de quadrat integrable). En imposar aquestes condicions de contorn, trobem que el nombre quàntic v ha de ser enter (positiu o zero).

|2.2> La diferència d'energia entre dos estat consecutius és $\Delta E = h\nu$.

La diferència d'energia entre dos estats consecutius és constant

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu.$$

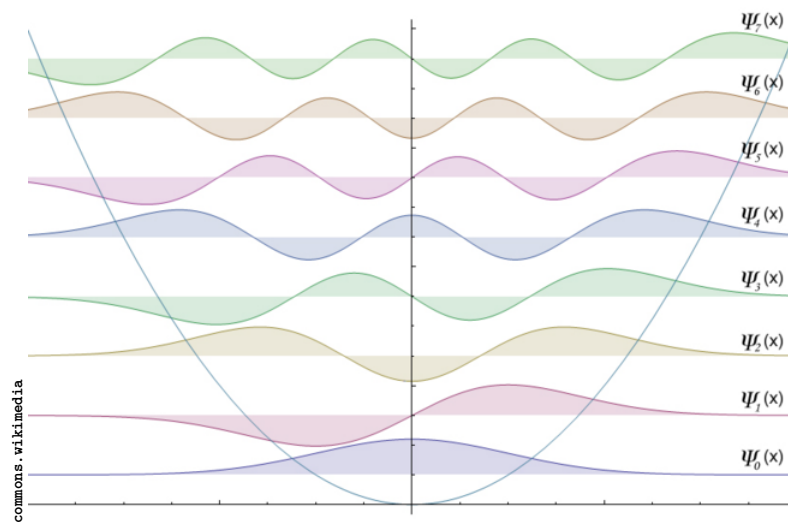


Figura 2.3: Gràfica d'algunes autofuncions de l'oscil·lador harmònic. L'eix vertical representa l'energia E_v de les autofuncions. Per claredat, les autofuncions estan desplaçades verticalment amb una quantia proporcional a la seva energia. La paràbola és l'energia potencial $V = \frac{1}{2}kx^2$.

|2.3) L'energia del punt zero és $E_0 = h\nu/2$.

Segons la definició que hem vist en §2.2|10.3), l'energia del punt zero serà la de l'estat fonamental,

$$E_0 = h\nu \left(0 + \frac{1}{2}\right) = \frac{h\nu}{2}.$$

Aquest valor distint de zero contrasta amb el valor mínim possible de l'energia en un oscil·lador clàssic: amplitud zero, amb ambdues l'energia cinètica i l'energia potencial nul·les.

|3) Les autofuncions són *no nul·les* en la zona clàssicament no permesa.

|3.1) Les autofuncions són un *polinomi d'Hermite* per una *gaussiana*.

Les autofuncions d'un oscil·lador harmònic tenen la següent expressió,

$$\Psi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} H_v(x\sqrt{\alpha}) e^{-\alpha x^2/2}, \quad v = 0, 1, \dots,$$

on

$$\alpha = \frac{2\pi\nu m}{\hbar},$$

i on H_v representa un *polinomi d'Hermite*,

$$\begin{aligned} H_0(t) &= 1 \\ H_1(t) &= 2t \\ H_n(t) &= 2tH_{n-1}(t) - 2(n-1)H_{n-2}(t), \quad n = 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Aplicant aquesta relació podem calcular seqüencialment el polinomis d'Hermite:

$$\begin{aligned} H_2(t) &= 2tH_1(t) - 2 \cdot 1 \cdot H_0(t) = 4t^2 - 2 \\ H_3(t) &= 2tH_2(t) - 2 \cdot 2 \cdot H_1(t) = 8t^3 - 12t \\ &\dots \end{aligned}$$

|3.2) Les autofuncions són *no nul·les* per a $|x| > A$.

En la figura 2.3 es mostra la representació d'algunes autofuncions de l'oscil·lador harmònic. Noteu que el nombre de *nodes* és igual al valor del nombre quàntic v .

En la figura 2.3 s'ha dibuixat també l'energia potencial $V = \frac{1}{2}kx^2$ (paràbola). Noteu, però, una cosa curiosa: fora de la paràbola, les autofuncions són *no nul·les* i podrem trobar-hi l'oscil·lador. Això, clàssicament, és impossible, ja que implicaria que

$$|x| > A,$$

i es trobaríem davant l'absurd de tindre un desplaçament $|x|$ més gran que la amplitud (desplaçament màxim) A .

|4) Afegir una constant a l'energia potencial no canvia la física del sistema.

Suposem que l'energia potencial d'un sistema ve descrita per la funció V , i que creem una nova energia potencial V' per addició d'una constant K a V :

$$V' = V + K.$$

(la constant K no té res a veure amb la constant de força de l'oscil·lador harmònic). És obvi que els hamiltonians

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ \hat{H}' &= \hat{T} + \hat{V}'\end{aligned}$$

estan relacionats entre ells per

$$\hat{H}' = \hat{H} + K.$$

Si Ψ_n i E_n són les autofuncions i autovalors del hamiltonià \hat{H} ,

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n,$$

resulta que les funcions Ψ_n també són autofuncions del hamiltonià $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}'$, però amb autovalor $E'_n = E_n + K$:

$$\hat{H}'\Psi_n = (\hat{H} + K)\Psi_n = (E_n + K)\Psi_n = E'_n\Psi_n$$

A més a més, la diferència d'energia entre dos estats no depèn de la constant K :

$$E'_n - E'_m = E_n - E_m.$$

Això és el que volem dir amb “afegir una constant a l'energia potencial no canvia la física del sistema”.

2.4 Moviment en dues o més dimensions

|1) Podem expressar \hat{T} mitjançant l'operador laplaciana ∇^2 .

Operador laplaciana (laplaciana) ∇^2 . En coordenades cartesianes, l'operador laplaciana és equivalent a la suma dels operadors corresponents a les derivades segones,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \dots$$

L'operador laplaciana s'utilitza sobretot per simplificar l'escriptura de l'operador energia cinètica \hat{T} en sistemes de més d'una dimensió. Per exemple, per a un sistema bidimensional en el pla XY , \hat{T} pot abreuja-se com

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

|2) Les autofuncions de $\hat{A}(x) + \hat{B}(y)$ són el producte de les d' \hat{A} i les d' \hat{B} .

Operador hermitians independents. Direm que dos (o més) operadors hermitians són independents si depenen de coordenades diferents.

Suma d'operador hermitians independents. Siguen \hat{A} i \hat{B} dos operadors hermitians que depenen respectivament de dos coordenades diferents x i y ,

$$\hat{A} = \hat{A}(x)$$

$$\hat{B} = \hat{B}(y),$$

i que tenen autofuncions i autovalors respectius Ψ_a i Ψ_b i a i b ,

$$\hat{A}\Psi_a = a\Psi_a \quad (2.9)$$

$$\hat{B}\Psi_b = b\Psi_b. \quad (2.10)$$

Aleshores les autofuncions i autovalors de l'operador suma $\hat{A} + \hat{B}$ prenen la forma

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = (a + b)\Psi_a\Psi_b.$$

La demostració és simple.

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = \hat{A}\Psi_a\Psi_b + \hat{B}\Psi_a\Psi_b.$$

Ara bé, com \hat{A} depèn d' x i \hat{B} de y , Ψ_a dependrà de x i Ψ_b de y ,

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = \hat{A}(x)\Psi_a(x)\Psi_b(y) + \hat{B}(y)\Psi_a(x)\Psi_b(y).$$

Atès que A i B són operador hermitians (i per tant lineals), tindrem que

$$\hat{A}(x)\Psi_a(x)\Psi_b(y) = \Psi_b(y)\hat{A}(x)\Psi_a(x)$$

$$\hat{B}(y)\Psi_a(x)\Psi_b(y) = \Psi_a(x)\hat{B}(y)\Psi_b(y),$$

resultat que ens permet escriure

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = \Psi_b\hat{A}\Psi_a + \Psi_a\hat{B}\Psi_b.$$

Si ara tenim en compte les Eqs. (2.9)–(2.10) tindrem que

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = \Psi_b a\Psi_a + \Psi_a b\Psi_b.$$

Ara reordenem

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = a\Psi_a\Psi_b + b\Psi_a\Psi_b,$$

i traiem factor comú,

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi_a\Psi_b = (a + b)\Psi_a\Psi_b.$$

|3) La partícula en una caixa bidimensional pot presentar degeneració.

|3.1) Dins una caixa bidimensional $L_x \times L_y$ el potencial és zero; fora, infinit.

Podem confinar una partícula en una caixa bidimensional mitjançant un pou bidimensional de potencial infinit, de manera anàloga a com ho vam fer en §2.2|2) per a la caixa unidimensional,

$$V(x, y) = \begin{cases} \infty, & \text{fora de la caixa} \\ 0, & \text{dins la caixa} \end{cases}$$

Aquesta forma de l'energia potencial fa que les autofuncions també siguin nul·les fora de la caixa, exactament igual com en el cas unidimensional.

|3.2) \hat{H} és la suma dels hamiltonians de dos caixes unidimensionals.

|3.2.1) Per a una caixa bidimensional, $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$.

Una caixa bidimensional en el pla XY té el següent hamiltonià,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y)$$

Si ens restringim a la regió de dins la caixa (on $V = 0$) i prenem en compte la definició del laplacà donada en §2.4|1), tindrem que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

Aquest hamiltonià es pot descompondre en una suma de dos hamiltonians *independents*, un per la coordenada x i l'altre per la coordenada y ,

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y, \quad (2.11)$$

on

$$\begin{aligned} \hat{H}_x &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \hat{H}_y &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \end{aligned}$$

|3.2.2> \hat{H}_x és el hamiltonià d'una caixa unidimensional sobre l'eix x .

Com hem vist en §2.2, \hat{H}_x és el hamiltonià d'una caixa unidimensional sobre l'eix x . Si la longitud de la caixa és L_x , segons §2.2|10) i §2.2|9), les seves autofuncions i autovalors seran

$$\begin{aligned} \hat{H}_x \Psi_{x,n_x} &= E_{x,n_x} \Psi_{x,n_x}, \quad n_x = 1, 2, \dots \\ E_{x,n_x} &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8mL_x^2} \\ \Psi_{x,n_x}(x) &= \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right). \end{aligned}$$

|3.2.3> \hat{H}_y és el hamiltonià d'una caixa unidimensional sobre l'eix y .

De manera similar,

$$\begin{aligned} \hat{H}_y \Psi_{y,n_y} &= E_{y,n_y} \Psi_{y,n_y}, \quad n_y = 1, 2, \dots \\ E_{y,n_y} &= \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mL_y^2} \\ \Psi_{y,n_y}(y) &= \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right). \end{aligned}$$

|3.3> Les autofuncions de $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$ són el producte $\Psi_{x,n_x} \Psi_{y,n_y}$.

Com el hamiltonià de la caixa bidimensional és la suma de dos hamiltonians independents, Eq. (2.11), tindrem, segons hem vist en §2.4|2), que les autofuncions seran el producte de les autofuncions de \hat{H}_x i \hat{H}_y ,

$$\begin{aligned} \Psi_{n_x,n_y}(x,y) &= \Psi_{x,n_x}(x) \Psi_{y,n_y}(y), \quad n_x, n_y = 1, 2, \dots \\ &= \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right). \end{aligned}$$

Noteu que ara necessitem dos nombres quàntics (n_x i n_y) per especificar un estat.

En la figura 2.4 il·lustrem l'autofunció $\Psi_{4,4}$ d'una caixa bidimensional amb $L_x = L_y = 1$. En el cas bidimensional el nodes no són punts, són línies.

|3.4> Els autovalors de $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$ són la suma $E_{x,n_x} + E_{y,n_y}$.

De manera similar, i també segons §2.4|2), els autovalors del hamiltonià de la caixa bidimensional seran la suma dels autovalors de \hat{H}_x i de \hat{H}_y ,

$$\begin{aligned} E_{n_x,n_y} &= E_{n_x} + E_{n_y}, \quad n_x, n_y = 1, 2, \dots \\ &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8mL_x^2} + \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mL_y^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \end{aligned}$$

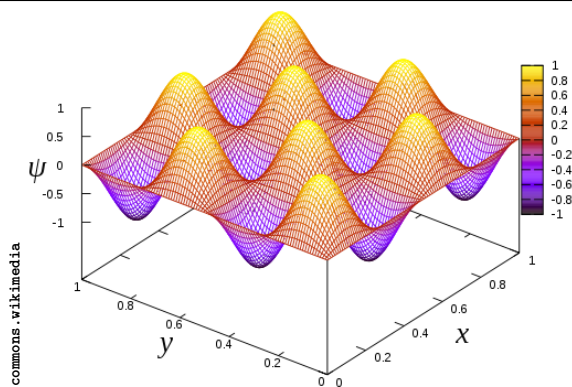


Figura 2.4: Autofunció ($n_x = n_y = 4$) per a una partícula en una caixa bidimensional amb $L_x = L_y = 1$.

|3.4.1) Per a una caixa quadrada, hi ha *degeneració*.

Considerem ara una caixa bidimensional quadrada, és a dir, amb $L_x = L_y = L$. Els autovalors del hamiltonià seran

$$\begin{aligned} E_{n_x, n_y} &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{L^2} \right) \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad n_x, n_y = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

És fàcil veure que aquest sistema presentarà degeneració. Per exemple,

$$E_{1,2} = E_{2,1}$$

(compte que les autofuncions corresponents són diferents, $\Psi_{1,2} \neq \Psi_{2,1}$).

|3.4.2) En sistemes amb *simetria*, potser trobem degeneració.

L'existència de degeneració en la caixa quadrada *no* és una casualitat. La caixa quadrada té una certa simetria (el dos costats són iguals). Quan tinguem un sistema amb simetria, probablement hi trobarem degeneració.

|3.4.3) Pot haver-hi degeneració *accidental*.

Malgrat tot, a vegades trobem degeneració en sistemes sense cap simetria aparent. Per exemple, en una *caixa rectangular* amb $L_y = 2L_x$, tindrem que

$$E_{2,2} = E_{1,4}$$

(comproveu-ho!). En casos com aquest parlem de *degeneració accidental*.

|4) La partícula en una caixa tridimensional serveix com a model d'un gas ideal.

Un *gas ideal* està format per partícules puntuals sense atracció ni repulsió entre elles. Pot estudiar-se prenent com a model una partícula en una caixa tridimensional, les autofuncions i autovalors de la qual poden obtindre's de manera anàloga a com hem fet per a la caixa bidimensional.

2.5 El problema de dos cossos

|1) *Problema de dos cossos*: dues partícules interactuants i aïllades.

Problema de dos cossos (partícules). L'estudi d'un sistema compost per dues partícules puntuals que només interactuen l'una amb l'altra, sense cap força externa, s'anomena *problema de dos cossos*.

L'energia potencial d'un sistema d'aquest tipus depèn només de la posició relativa de les dues partícules,

$$V \equiv V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1),$$

on \vec{r}_1 i \vec{r}_2 són les posicions de les dues partícules.

Un exemple de problema de dos cossos seria l'àtom d'hidrogen, que té dues partícules (un electró i un nucli).

L'operador hamiltonià per al problema de dos cossos és el següent,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1).$$

on m_1 i m_2 són les masses respectives de les partícules.

|2> Farem servir la *posició relativa* (\vec{r}) i la del *centre de masses* (\vec{R}).

Un problema de dos cossos pot resoldre's més fàcilment utilitzant les coordenades del *centre de masses*,

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2},$$

i les anomenades *coordenades relatives* (o *internes*),

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1.$$

La relació entre les coordenades cartesianes de $\vec{R} \equiv (X, Y, Z)$ i $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ i les coordenades cartesianes de $\vec{r}_1 \equiv (x_1, y_1, z_1)$ i $\vec{r}_2 \equiv (x_2, y_2, z_2)$ és la següent,

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2} \\ Y &= \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2} \\ Z &= \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2} \\ x &= x_2 - x_1 \\ y &= y_2 - y_1 \\ z &= z_2 - z_1. \end{aligned}$$

|3> Farem servir la *massa total* (M) i la *massa reduïda* (μ).

Dos conceptes molt útils en l'estudi del problema de dos cossos són els de *massa total* M i *massa reduïda* μ , que definim a continuació.

Massa total i massa reduïda. Per a un sistema de dues partícules amb masses m_1 i m_2 , la *massa total* (M) i la *massa reduïda* es defineixen com:

$$\begin{aligned} M &= m_1 + m_2 \\ \mu &= \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned}$$

És fàcil veure que la massa reduïda compleix la següent relació,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

|4> Canvi de (\vec{r}_1, \vec{r}_2) a (\vec{R}, \vec{r}): $\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_r^2$.

Utilitzant les coordenades \vec{R} i \vec{r} , i les masses M i μ , és pot demostrar que els laplacians poden reescriure's en les noves coordenades com

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_r^2. \quad (2.12)$$

|5> \hat{H} és una suma de dos operadors *independents*: $\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_r$.

Si combinem l'expressió del hamiltonià del problema de dos cossos donada en §2.5|1> amb l'Eq. (2.12) obtindrem

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 \right) + V(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_r^2 \right) + V(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\vec{r}). \end{aligned}$$

Podem descompondre aquest hamiltonià en suma de dos hamiltonians,

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_r,$$

amb

$$\begin{aligned}\hat{H}_R &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 \\ \hat{H}_r &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\vec{r}).\end{aligned}$$

Els hamiltonians \hat{H}_R i \hat{H}_r són dos hamiltonians *independents*, ja que depenen de coordenades diferents: \hat{H}_R depèn només de \vec{R} , i \hat{H}_r només de \vec{r} .

|6> Les autofuncions de \hat{H} són $\Psi = \Psi_R \Psi_r$, els autovalors $E = E_R + E_r$.

Les autofuncions i autovalors de \hat{H}_R i \hat{H}_r han de complir les següents equacions,

$$\begin{aligned}\hat{H}_R \Psi_R &= E_R \Psi_R \\ \hat{H}_r \Psi_r &= E_r \Psi_r\end{aligned}$$

Per al operador suma $\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_r$ tindrem

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Com que \hat{H}_R i \hat{H}_r són independents, ha de complir-se, segons §2.4|2>, que

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_R \Psi_r \\ E &= E_R + E_r.\end{aligned}$$

|7> Ara tenim dos parts *independents*: *centre de masses* i *partícula reduïda*.

Hem aconseguit descompondre un problema de dues partícules en dos problemes *independents* d'una partícula: el *centre de masses* (amb massa M i posició \vec{R}), i una *partícula reduïda* (amb massa μ i posició \vec{r}).

|8> El centre de masses és una *partícula lliure*.

El problema de la partícula amb massa M i posició \vec{R} representa el moviment del centre de masses del sistema. El seu hamiltonià,

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2,$$

és equivalent al d'una *partícula lliure* (no té energia potencial), i la seva solució l'hem estudiat en §2.2|10.4>.

|9> Només ens falta resoldre la *partícula reduïda*.

El segon problema representa una partícula reduïda de massa μ i posició \vec{r} . El seu hamiltonià és

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\vec{r}),$$

i representa el moviment d'una partícula de massa μ sotmesa a un potencial V que depèn de \vec{r} . Si som capaços de trobar les seves autofuncions i autovalors tindrem la solució completa al problema de dos cossos.

Farem servir aquest hamiltonià més endavant, però per simplificar, eliminarem el subíndex r de \hat{H}_r i ∇_r^2 ,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r}).$$

Capítol 3

Moment angular

3.1 Introducció

|1> L'estudi de la rotació molecular requereix l'ús del moment angular.

L'estudi experimental de la rotació molecular es fa mitjançant l'*espectroscòpia de microones*. Per interpretar les dades experimentals utilitzarem conceptes relacionats amb el moment angular.

|2> Els estats atòmics s'etiqueten amb nombres quàntics del moment angular.

Els estats electrònics de sistemes com ara àtoms i molècules diatòmiques s'etiqueten utilitzant nombres quàntics relacionats amb el moment angular. Com a exemple tenim el nombres quàntics l i m utilitzats en l'àtom d'hidrogen.

3.2 Moment angular orbital

|1> La *posició* l'expressem amb un vector \vec{r} .

Podem especificar la *posició* d'una partícula en l'espai tridimensional mitjançant un vector \vec{r} ,

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k},$$

on \vec{i} , \vec{j} i \vec{k} són vectors unitaris coincidents amb els tres eixos cartesianes, i x , y , z les seves coordenades cartesianes.

|2> La *velocitat* és la derivada de \vec{r} respecte del temps.

La *velocitat* \vec{v} de la partícula és la derivada de la posició respecte del temps,

$$\vec{v} \equiv \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{dx}{dt}\vec{i} + \frac{dy}{dt}\vec{j} + \frac{dz}{dt}\vec{k} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k}.$$

|3> El *moment lineal* és la massa per la velocitat, $\vec{p} = m\vec{v}$.

El *moment lineal* \vec{p} és el producte de la massa de la partícula m per la seva velocitat \vec{v} ,

$$\vec{p} \equiv m\vec{v} = mv_x\vec{i} + mv_y\vec{j} + mv_z\vec{k} = p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k}.$$

|4> El *moment angular orbital* és $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$.

Moment angular orbital (\vec{L}). El vector *moment angular orbital* \vec{L} d'una partícula és el producte vectorial entre la posició de la partícula i el seu moment lineal,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

El moment angular orbital és l'anàleg rotacional del moment lineal (vegeu taula 3.1).

Insistim en adjectivar \vec{L} com a moment angular *orbital* perquè és conseqüència de la rotació d'una partícula al voltant d'un punt o d'un eix, com per exemple les *òrbites* que segueixen els planetes del sistema solar. Més endavant veurem altres tipus de moment angular.

Taula 3.1: Equivalència simbòlica entre moviment lineal i moviment de rotació. L'expressió del *moment d'inèrcia* depèn de la forma del cos en rotació.

Moviment lineal	Moviment de rotació
Massa (m)	Moment d'inèrcia (I)
Posició (x)	Angle (ϕ)
Velocitat ($v = \frac{dx}{dt}$)	Velocitat angular ($\omega = \frac{d\phi}{dt}$)
Moment lineal ($p = mv$)	Moment angular ($L = \ \vec{L}\ = I\omega$)
E. cinètica ($T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2$)	E. cinètica ($T = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2I}L^2$)

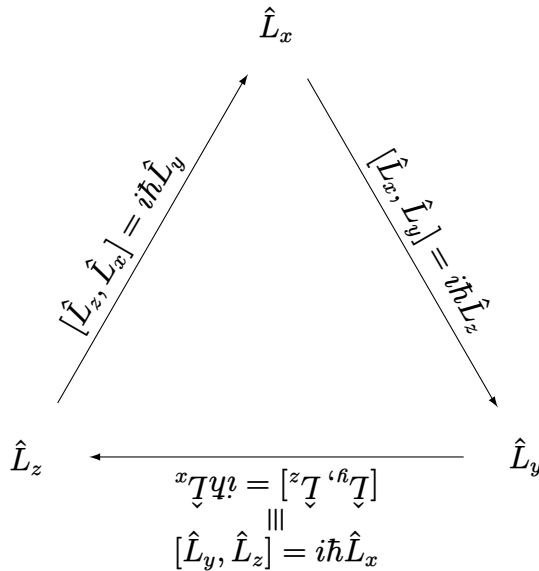


Figura 3.1: Regla mnemotècnica per als commutadors entre components del moment angular orbital. A cada costat del triangle li correspon un commutador, el primer operador del qual és l'operador del vèrtex d'on ix la fletxa, mentre que el segon operador és el situat a la punta de la fletxa. El commutador és igual a $i\hbar$ multiplicat per l'operador corresponent al vèrtex oposat del triangle. Les fletxes s'han de dibuixar en el sentit de les busques del rellotge.

|5> Podem expressar \vec{L} com un determinant 3×3 .

El moment angular pot expressar-se com el següent determinant,

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}.$$

Avaluant el determinant obtindrem els components del vector $\vec{L} = L_x\vec{i} + L_y\vec{j} + L_z\vec{k}$,

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x. \end{aligned}$$

|6> L'operador moment angular és un vector: $\hat{\vec{L}} = \hat{L}_x\vec{i} + \hat{L}_y\vec{j} + \hat{L}_z\vec{k}$.

|7> De l'expressió clàssica L_x , L_y , i L_z obtenim \hat{L}_x , \hat{L}_y , i \hat{L}_z .

Ens interessen els operadors corresponents als components de \vec{L} . Els obtindrem mitjançant el postulat II de la mecànica quàntica explicat en §1.5|2>.

- Partim de l'expressió clàssica de L_x , L_y i L_z que hem vist en §3.2|5>.
- Fem les substitucions $x \rightarrow \hat{x}$, $p_x \rightarrow \hat{p}_x$, ... ,

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \end{aligned}$$

|8> Els operadors \hat{L}_x , \hat{L}_y i \hat{L}_z *no* commuten entre si.

Els operadors \hat{L}_x , \hat{L}_y i \hat{L}_z no commuten entre si. Es pot demostrar que els commutadors corresponents tenen les següents expressions,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y. \end{aligned}$$

La figura 3.1 ens pot ajudar a recordar-los.

3.3 Definició general de moment angular

|1> Si $\hat{\vec{J}}$ commuta com ho fa $\hat{\vec{L}}$, aleshores és un moment angular.

Hem vist en §3.2|8> els commutadors entre els components del moment angular orbital \vec{L} . Podem prendre aquestes relacions com a definició de moment angular.[9]

Definició general de moment angular. Es considera que un vector en l'espai tridimensional

$$\vec{J} = J_x \vec{i} + J_y \vec{j} + J_z \vec{k}$$

representa un *moment angular* si els commutadors entre els seus components compleixen les següents relacions,

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z \quad (3.1)$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x \quad (3.2)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y. \quad (3.3)$$

|2> L'operador \hat{J}^2 commuta amb cadascun dels tres operadors \hat{J}_x , \hat{J}_y i \hat{J}_z .

Un operador molt útil és l'operador *quadrat del mòdul del moment angular*,

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2.$$

A partir de l'expressió dels commutadors entre components de $\hat{\vec{J}}$, Eqs (3.1)–(3.3), es pot demostrar[6] que l'operador \hat{J}^2 commuta amb cadascun dels operadors \hat{J}_x , \hat{J}_y i \hat{J}_z ,

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0.$$

|3> Podem especificar simultàniament \hat{J}^2 i un de \hat{J}_x , \hat{J}_y o \hat{J}_z .

|3.1> Si $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, **no** podem mesurar A i B exactament i simultània.

Sabem pels postulats de la mecànica quàntica que, si dos operadors hermitians no commuten, aleshores els respectius observables *no* es poden mesurar exactament i simultània.

|3.2> **No** podem mesurar exactament i simultània J_x , J_y , o J_z .

Segons hem vist en §3.3|1>, \hat{J}_x , \hat{J}_y i \hat{J}_z no commuten entre si, cosa que implica que no podem mesurar exactament i simultània els tres components J_x , J_y , o J_z , ni tampoc dos dels tres.

|3.3> Podem mesurar exactament i simultània \hat{J}^2 i un de J_x , J_y , o J_z .

Segons hem vist en §3.3|2>, \hat{J}^2 commuta amb tots tres \hat{J}_x , \hat{J}_y i \hat{J}_z , i això vol dir que podem mesurar exactament i simultània J^2 i un (només un) qualsevol de J_x , J_y , o J_z .

|3.4> Per tradició, en estudiar el moment angular, especificarem J^2 i J_z .

|4> Autovalors de \hat{J}^2 i de \hat{J}_z sense l'expressió del operadors!

Un dels principals avantatges de l'ús de la definició general de moment angular donada en §3.3|1> és que les relacions de commutació de \vec{J} ens permeten de conèixer els autovalors de \hat{J}^2 i \hat{J}_z encara que no coneguem les expressions de \hat{J}^2 i \hat{J}_z .

Sembla impossible, però la tècnica dels *operadors escala*[6] ens permet demostrar que, per a qualsevol moment angular que compleixi les Eqs. (3.1)–(3.3), els autovalors de \hat{J}^2 i \hat{J}_z han d'estar d'acord amb el següent enunciat:

Autovalors dels operadors de moment angular. Els autovalors dels operadors \hat{J}^2 i \hat{J}_z de qualsevol moment angular han de complir les següents equacions d'autovalors,

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 Y &= j(j+1)\hbar^2 Y, \quad j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\} \\ \hat{J}_z Y &= m_j \hbar Y, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j.\end{aligned}$$

Farem algunes observacions.

- Com els operadors \hat{J}^2 i \hat{J}_z commuten, cadascuna de les autofuncions de \hat{J}^2 (que hem simbolitzat per Y) també serà autofunció de \hat{J}_z .
- El nombre quàntic j ha de ser un nombre *enter o semienter positiu*. Sovint hi trobem més d'un valor per a j , encara que no necessàriament tots els enters o semienters estan permesos.
- Les autofuncions comunes Y no les podrem saber sense l'expressió de \hat{J}^2 i \hat{J}_z .

3.4 Autofuncions del moment angular orbital

|1> \hat{L}_z i \hat{L}^2 commuten i han de compartir autofuncions.

El moment angular orbital compleix la definició general de moment angular, de manera que, segons §3.3|2>, els operadors \hat{L}_z i \hat{L}^2 commuten, cosa que implica, pels fonaments de la mecànica quàntica, que una autofunció de \hat{L}^2 també serà autofunció de \hat{L}_z (i a l'inrevés),

$$\begin{aligned}\hat{L}_z Y &= bY \\ \hat{L}^2 Y &= cY.\end{aligned}$$

Compte, però, que els autovalors b i c són *diferents*. A més a més, han d'estar d'acord amb els autovalors de la definició general de \hat{J}_z i \hat{J}^2 que hem vist en §3.3|4>, és a dir,

$$\begin{aligned}c &\equiv l(l+1)\hbar^2, \quad l \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\} \\ b &\equiv m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.\end{aligned}$$

|2> Utilitzarem *coordenades esfèriques*.

|2.1> Els postulats de la mecànica quàntica ens donen \hat{L}_x , \hat{L}_y , i \hat{L}_z .

Si substituïm les equivalències $\hat{x} \equiv x$, $\hat{p}_x \equiv -i\hbar\partial/\partial x$, ... (vegeu el postulat II de la mecànica quàntica explicat en §1.5|2>) en l'expressió dels operadors \hat{L}_x , \hat{L}_y , i \hat{L}_z que hem vist en §3.2|7> obtenim

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).\end{aligned}$$

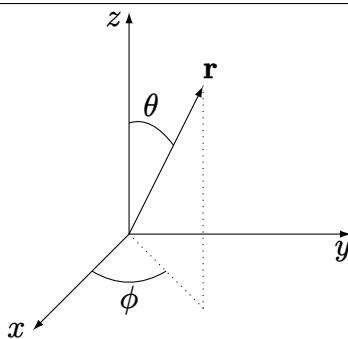
Veiem que tots tres operadors venen donats en coordenades cartesianes.

|2.2> \hat{L} és més simple en *coordenades esfèriques*.

El procediment per trobar les autofuncions de \hat{L}_z i \hat{L}^2 és més senzill si utilitzem *coordenades esfèriques* en comptes de coordenades cartesianes.

La posició d'un punt en l'espai pot especificar-se utilitzant les coordenades cartesianes x , y i z . De manera equivalent, la posició del mateix punt també pot expressar-se mitjançant les anomenades *coordenades esfèriques*, tal com il·lustrem en la figura 3.2.

|2.3> Podem passar de cartesianes a esfèriques, i a l'inrevés.

**Figura 3.2:** Sistema de coordenades esfèriques.

Les relacions per canviar de coordenades cartesianes a esfèriques són les següents,

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \phi &= \arctan \frac{y}{x}. \end{aligned}$$

D'altra banda, la transformació inversa és

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned}$$

|2.4) Necessitem \hat{L}^2 i \hat{L}_z en coordenades esfèriques.

Per treballar en coordenades esfèriques, hem d'expressar els operadors \hat{L}_z i \hat{L}^2 en aquestes coordenades. Es pot fer utilitzant la *regla de la cadena*. Les expressions finals són[6]

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \end{aligned}$$

|2.5) Més endavant necessitem el laplacià en coordenades esfèriques.

Un altre operador que ens interessa tindre en coordenades esfèriques, i que necessitem més endavant, és l'operador laplacià (vegeu §2.4|1)). Es pot demostrar[6] que aquest operador, en coordenades esfèriques, té la següent expressió,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2.$$

|3) En coordenades esfèriques, \hat{L}_z i \hat{L}^2 depenen només de θ i ϕ .

Un avantatge important de les expressions de \hat{L}_z i \hat{L}^2 vistes en §3.4|2.4) és que ara \hat{L}_z depèn només de ϕ i \hat{L}^2 de θ i ϕ . La dependència en r no apareix enlloc. És a dir, hem passat d'un problema tridimensional (en x , y i z) a un problema bidimensional (en θ i ϕ). Òbviament, les autofuncions de \hat{L}^2 i \hat{L}_z dependran només de θ i ϕ :

$$Y = Y(\theta, \phi).$$

|4) Substituïm \hat{L}_z^2 en \hat{L}^2 .

Podem millorar l'expressió de \hat{L}^2 donada en §3.4|2.4) si relacionem la derivada segona $\partial^2/\partial \phi^2$ amb \hat{L}_z ,

$$\hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2},$$

d'on podem aïllar $\partial^2/\partial \phi^2$,

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = -\frac{1}{\hbar^2} \hat{L}_z^2,$$

cosa que ens permet escriure finalment

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z^2.\end{aligned}$$

|5> Obtenim les equacions d'autovalors.

Els nostre objectiu és obtenir les autofuncions Y que hem vist en §3.4|1>. Hi substituïm les expressions de \hat{L}_z i \hat{L}^2 en coordenades esfèriques que hem deduït en §3.4|4>,

$$\begin{aligned}-i\hbar \frac{\partial Y}{\partial \phi} &= bY \\ -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z^2 Y &= cY.\end{aligned}$$

Ara bé, com segons l'Eq. (3.4) s'ha de complir que $\hat{L}_z Y = bY$, tindrem que

$$-i\hbar \frac{\partial Y}{\partial \phi} = bY \quad (3.4)$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{b^2}{\sin^2 \theta} Y = cY. \quad (3.5)$$

|6> Provarem si $Y(\theta, \phi) = S(\theta)T(\phi)$ és autofunció.

Provarem, com a possible autofunció, una funció que sigui el producte d'un factor S que depengui de θ i d'un altre factor T que depengui de ϕ ,

$$Y(\theta, \phi) = S(\theta)T(\phi).$$

Substituïm aquesta funció en les Eqs. (3.4) i (3.5), i, després de certes manipulacions, arribem al següent parell d'equacions

$$-i\hbar \frac{dT}{d\phi} = bT \quad (3.6)$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{d^2 S}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{dS}{d\theta} \right) + \frac{b^2}{\sin^2 \theta} S = cS. \quad (3.7)$$

Hem aconseguit reduir la resolució del problema a la solució independent de dues equacions. La primera equació depèn només de ϕ i la seva solució és T , mentre que la segona depèn només de θ i la seva solució és S . Si som capaços de resoldre-les, la solució que estem provant, $Y = ST$, serà la bona.

|7> La part T és $T_m(\phi) = (1/\sqrt{2\pi})e^{im\phi}$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

La resolució de l'Eq. (3.6) ens dona la funció T i l'autovalor b ,

$$\begin{aligned}b &= m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ T_m(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi},\end{aligned}$$

on l'enter m és un *nombre quàntic*. Podem expressar l'exponencial complexa d'una altra manera mitjançant la fórmula d'Euler,

$$e^{im\phi} = \cos m\phi + i \sin m\phi.$$

|8> S és proporcional a una funció associada de Legendre.

La funció $S(\theta)$ s'obté resolent l'Eq. (3.7) que hem vist en §3.4|6>. El procés de resolució és una mica complicat[6], així que ens limitarem a donar l'expressió de S i de c (c són els autovalors de \hat{L}^2),

$$\begin{aligned}c &= l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ S_{l,m}(\theta) &= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad |m| \leq l,\end{aligned}$$

Taula 3.2: Funcions $S_{l,m}(\theta)$ per a $0 \leq l \leq 3$.

$S_{0,0}$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$
$S_{1,0}$	$\frac{1}{2}\sqrt{6} \cos \theta$
$S_{1,\pm 1}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3} \sin \theta$
$S_{2,0}$	$\frac{1}{4}\sqrt{10}(3 \cos^2 \theta - 1)$
$S_{2,\pm 1}$	$\frac{1}{2}\sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$
$S_{2,\pm 2}$	$\frac{1}{4}\sqrt{15} \sin^2 \theta$
$S_{3,0}$	$\frac{3}{4}\sqrt{14}(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta)$
$S_{3,\pm 1}$	$\frac{1}{8}\sqrt{42} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
$S_{3,\pm 2}$	$\frac{1}{4}\sqrt{105} \sin^2 \theta \cos \theta$
$S_{3,\pm 3}$	$\frac{1}{8}\sqrt{70} \sin^3 \theta$

on $P_l^{|m|}$ són les anomenades *funcions associades de Legendre*,

$$P_l^{|m|}(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l.$$

Noteu que apareix un nou *nombre quàntic* l , que ha de ser més gran o igual que $|m|$.

Donem alguns exemples de la forma de les funcions $S_{l,m}$ en la taula 3.2.

|9) Les autofuncions $Y_l^m(\theta, \phi)$ s'anomenen *harmònics esfèrics*.

Com sí hem estat capaços de trobar les funcions S i T , concloem que la funció

$$Y_l^m(\theta, \phi) = S_{l,m}(\theta)T_m(\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

que hem proposat en §3.4|6) és acceptable com autofunció comuna de \hat{L}_z i \hat{L}^2 ,

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_l^m &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m, \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y_l^m &= m\hbar Y_l^m, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{aligned}$$

Les funcions Y_l^m s'anomenen *harmònics esfèrics*. Els autovalors de \hat{L}^2 i \hat{L}_z estan d'acord amb la definició general del moment angular que hem vist en §3.3|4).

3.5 El rotor rígid de dues partícules

|1) Rotor rígid de dues partícules: dues partícules en rotació a distància constant.

Com exemple tindríem un molècula diatòmica, que en primera aproximació, i si no rota molt de pressa, podem considerar rígida.

|2) El rotor rígid de dues partícules és un problema de dos cossos.

|2.1) És un cas particular del *problema de dos cossos*.

El rotor rígid de dues partícules és un cas particular del *problema de dos cossos* que hem estudiat §2.5, i que vam separar en dos components: el *centre de masses* (que es mou com una partícula lliure), i una *partícula reduïda* (que haurem de resoldre per a cada cas particular).

|2.2) La partícula reduïda, millor en coordenades esfèriques.

El hamiltonià de la partícula reduïda el varem veure en §2.5|9), però és convenient reescriure'l en coordenades esfèriques. Per fer això, expressem \vec{r} en aquestes coordenades,

$$\vec{r} = (r, \theta, \phi),$$

de manera que el potencial quedaria com

$$V(\vec{r}) = V(r, \theta, \phi).$$

Ara substituïm l'expressió de l'*operador laplacià* ∇^2 en coordenades esfèriques (vegeu §3.4|2.5)) en el hamiltonià de la partícula reduïda i obtenim finalment

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \right] + V(r, \theta, \phi).$$

|2.3> L'energia potencial és zero.

Un rotor rígid no té energia potencial, només té energia cinètica, de manera que podem considerar que és un problema de dos cossos com el definit en §2.5|1>, però amb la particularitat que el potencial és nul,

$$V(r, \theta, \phi) = 0,$$

cosa que ens simplifica el hamiltonià de la partícula reduïda vist en §3.5|2.2> a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \right].$$

|2.4> La funció d'ona no dependrà de r .

En coordenades esfèriques, les funcions d'ona que descriuen el sistema només dependran de θ i de ϕ , però no de r , ja que r és constant i no té sentit considerar-la una coordenada variable,

$$\Psi \equiv \Psi(\theta, \phi).$$

Ara bé, si Ψ no depèn de r , les següents derivades seran nul·les,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \Psi(\theta, \phi) &= 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(\theta, \phi) &= 0. \end{aligned}$$

Això implica que

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \right] \Psi = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 \Psi,$$

és a dir,

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2.$$

|2.5> L'operador hamiltonià és $\hat{H} = (1/2I) \hat{L}^2$, on I és el *moment d'inèrcia*.

Per a aquest sistema, la quantitat μr^2 correspon al *moment d'inèrcia* I .

$$I = \mu r^2,$$

de manera que l'operador hamiltonià per al rotor rígid quedarà finalment com

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2.$$

Vegeu la taula 3.1 per a una equivalència simbòlica entre moviments lineals i angulars.

|3> Les autofuncions de \hat{H} són els harmònics esfèrics Y_l^m .

Com, per al rotor rígid, el moment d'inèrcia I és constant, tindrem que el hamiltonià és proporcional a \hat{L}^2 , cosa que fa que les autofuncions de \hat{L}^2 (els harmònics esfèrics que hem vist en §3.4|9>) també siguin autofuncions de \hat{H} . Ho comprovarem:

$$\hat{H}Y_l^m = \frac{1}{2I} \hat{L}^2 Y_l^m = \frac{1}{2I} l(l+1) \hbar^2 Y_l^m = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I} Y_l^m.$$

|4> Els autovalors de \hat{H} són $E_l = l(l+1) \hbar^2 / (2I)$, i estan degenerats.

Hem vist que

$$\hat{H}Y_l^m = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I} Y_l^m,$$

és a dir, que l'autovalor corresponent a Y_l^m és

$$E_l = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I}.$$

Noteu que els autovalors no depenen del nombre quàntic m , cosa que provoca *degeneració*. El grau de degeneració és $2l+1$ (per a un determinat l , hi ha $2l+1$ possibles valors de m : $-l, -l+1, \dots, l-1, l$).

3.6 L'espín de l'electró

1) Stern i Gerlach van trobar un nou moment angular: el d'espín (\vec{S}).

1.1) Una carrega en moviment genera un camp magnètic.

Una càrrega elèctrica en moviment (com ara un electró) genera un camp magnètic, camp que pot ser detectat i mesurat.

1.2) El camp magnètic causat per la rotació és proporcional al moment angular.

1.3) Sabem que els electrons tenen un *moment angular orbital* \vec{L} .

Sabem que, en un àtom, els electrons tenen un moment angular que resulta de la seva rotació al voltant del nucli i que hem estudiat en §3.2: és el que anomenem *moment angular orbital* i que hem representat per \vec{L} .

1.4) Stern i Gerlach: els àtoms amb $\vec{L} = 0$ generen camp magnètic!

En àtoms amb $\vec{L} = 0$, com ara l'àtom d'hidrogen, no hauria de detectar-se cap camp magnètic. Malgrat tot, Stern i Gerlach, en 1920, van demostrar que aquests àtoms mostraven un camp magnètic.

1.5) Explicació: hi ha d'haver un moment angular distint de \vec{L} , el d'espín \vec{S} .

L'experiment de Stern i Gerlach ens diu que ha d'haver un altre moment angular distint de \vec{L} . Aquest nou moment angular s'anomena *moment angular d'espín* i es representa pel símbol \vec{S} .

1.6) Per a un electró, \vec{S} només té dues orientacions possibles.

Per a un únic electró, \vec{S} només mostrava dues orientacions, és a dir, només *dos* valors són possibles per al component S_z . Un vídeo il·lustratiu sobre l'experiment de Stern i Gerlach pot trobar-se en la bibliografia[13].

2) El *moment angular d'espín* és un efecte relativista.

2.1) És \vec{S} causat per la rotació de l'electró sobre si mateix?

Podríem pensar que l'electró és una petita esfera que, a més d'orbitar al voltant del nucli, gira sobre si mateix, tal com fa la Terra, que té un moviment de translació al voltant de Sol i un altre de rotació sobre el seu propi eix.

Aquest hipotètic moviment de rotació de l'electró podria ser l'origen del misteriós moment angular d'espín. De fet, la paraula *espín* ve de l'anglès "spin", que significa *gir*.

Malgrat tot, l'explicació no pot ser tan simple: per justificar la magnitud de \vec{S} , la superfície de l'electró hauria de moure's a una velocitat superior a la de la llum, cosa que està prohibida per la *teoria de la relativitat*.

2.2) No elucubrarem: l'electró té un moment angular d'espín, intrínsec.

Evitem elucubrar sobre l'origen de \vec{S} , i ens limitarem a acceptar-ho: un electró (qualsevol electró) té un *moment angular d'espín* intrínsec (per intrínsec volem dir que un electró el té pel fet de ser un electró, no es necessita cap altra condició). que només pot orientar-se de dues maneres respecte a un camp magnètic extern.

2.3) La mecànica quàntica *relativista* prediu l'existència de l'espín.

En aquest curs ens hem dedicat, i ens dedicarem, a estudiar la versió *no relativista* de la mecànica quàntica, versió que, com hem vist, no pot explicar l'espín.

Per altra banda, la *mecànica quàntica relativista*, tal com va demostrar Dirac el 1928, sí prediu i pot explicar l'espín. La formidable complexitat d'aquesta teoria, però, aconsella no entrar massa en detalls. El que farem és afegir l'espín a la mecànica quàntica no relativista com un postulat addicional.

3) En mecànica quàntica *no relativista*, l'espín s'inclou com un postulat.

Postulat VII de la mecànica quàntica. Un electró té un *moment angular d'espín* intrínsec representat per un vector \vec{S} amb components S_x , S_y i S_z , on cada component és un observable amb dos possibles autovalors: $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

Els operadors \hat{S}_x , \hat{S}_y i \hat{S}_z commuten amb tots els operadors associats a observables "clàssics", però no commuten entre ells.

Per observables “clàssics” volem dir observables que trobem, a més d'en mecànica quàntica, en mecànica clàssica: energia cinètica T , moment angular orbital L , etc. (l'expressió de l'operador corresponent a un observable clàssic l'obtenim mitjançant la recepta que hem vist en §1.5|2.1)).

|4) El moment angular d'espín és un moment angular.

|4.1) S_x , S_y i S_z commuten d'acord amb la definició general.

Es pot demostrar[7] que els components del moment angular d'espín commuten d'acord a la definició general que hem donat en §3.3|1),

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar \hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar \hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar \hat{S}_y. \end{aligned}$$

|4.2) \vec{S} compleix la definició general de moment angular.

Pel que hem dit en §3.6|4.1), és obvi que l'espín compleix la definició general de moment angular.

|5) Els nombres quàntics que quantifiquen S^2 i S_z són: $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$.

Com \vec{S} compleix la definició general de moment angular, els autovalors de S^2 i S_z han d'estar restringits per les relacions que hem vist en §3.3|4). Ara bé, com segons l'experiment de Stern i Gerlach només hi ha dues orientacions possibles per a S_z , arribem a

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Xi &= s(s+1)\hbar^2 \Xi, \quad s = \frac{1}{2} \\ \hat{S}_z \Xi &= m_s \hbar \Xi, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

El nombre quàntic s correspon a \hat{S}^2 i només pot valdre $1/2$, mentre que el nombre quàntic m_s correspon a \hat{S}_z i pot valdre $\pm 1/2$.

El símbol Ξ representa les autofuncions comunes de \hat{S}^2 i \hat{S}_z , funcions que tractarem a continuació.

|6) Hi ha dues autofuncions comunes de \hat{S}^2 i \hat{S}_z : α i β .

|6.1) \hat{S}_z només té dues autofuncions: α ($m_s = +1/2$) i β ($m_s = -1/2$).

Atès que m_s només pot valdre $+1/2$ o $-1/2$, deduïm que només pot haver-hi dues autofuncions comunes per als operadors \hat{S}^2 i \hat{S}_z . A l'autofunció corresponent a $m_s = +1/2$ l'anomenarem α , i a l'altra β ,

$$\Xi = \begin{cases} \alpha & \text{si } m_s = +\frac{1}{2} \\ \beta & \text{si } m_s = -\frac{1}{2} \end{cases}.$$

|6.2) Les autofuncions α i β són ortonormals.

Atès que α i β són autofuncions dels operadors hermitians \hat{S}_z i \hat{S}^2 , sabem que han de ser ortonormals.

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= 1 \\ \langle \beta | \beta \rangle &= 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= 0 \\ \langle \beta | \alpha \rangle &= 0. \end{aligned}$$

|6.3) Podem suposar que α i β depenen d'una variable d'espín σ .

Quina és l'expressió d' α i de β ? No la podem saber sense endinsar-nos en mecànica quàntica *relativista*. Ara bé, per als objectius d'aquest curs, ens serà suficient assumir que ambdues α i β depenen d'una *variable d'espín* σ ,

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \alpha(\sigma) \\ \beta &\equiv \beta(\sigma). \end{aligned}$$

L'ús d'aquesta variable d'espín σ ens permet escriure els brackets entre les funcions α i β en la forma habitual, és a dir, com a integrals sobre σ ,

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \equiv \int \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = 1$$

$$\langle \beta | \beta \rangle \equiv \int \beta^*(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle \equiv \int \alpha^*(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = 0$$

$$\langle \beta | \alpha \rangle \equiv \int \beta^*(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = 0.$$

[6.4] Necessitem 4 coordenades per a un electró amb espín: $\vec{x} = \{\vec{r}, \sigma\}$.

Si incloem σ , necessitem quatre coordenades per estudiar un electró: les tres coordenades espacials $\vec{r} = (x, y, z)$, i, a més a més, la variable d'espín σ . Ens referirem al conjunt d'aquestes quatre coordenades pel signe \vec{x} ,

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \sigma\} \equiv \{x, y, z, \sigma\}.$$

[6.5] Els operadors “clàssics” no depenen de σ .

Els operadors “clàssics” que hem esmentat en el Postulat VII no depenen de la variable d'espín σ . Els operador \hat{S}^2 i \hat{S}_z , en canvi, sí que en depenen.

[6.6] Un *espín-orbital* té una part espacial i una d'espín: $\Psi(\vec{x}) = \psi(\vec{r}) \Xi(\sigma)$.

Sabem que un *orbital* ψ és una funció d'ona per a un únic electró,

$$\psi = \psi(\vec{r}).$$

Podem incloure-hi la dependència en la variable d'espín mitjançant el concepte de *espín-orbital*.

Espín-orbital. Un *espín-orbital* Ψ és el producte entre un *orbital espacial* $\psi = \psi(\vec{r})$ (que depèn només de \vec{r}) i una autofunció d'espín $\Xi(\sigma)$ (que pot ser l' α o la β),

$$\Psi(\vec{x}) = \psi(\vec{r}) \Xi(\sigma).$$

L'operador \hat{A} d'un observable “clàssic” (és a dir, que no depengui de la variable d'espín σ) actua sobre un espín-orbital com si la part d'espín fossi una constant,

$$\hat{A}\psi \Xi = \Xi \hat{A}\psi, \quad \hat{A} \neq \hat{A}(\sigma).$$

[6.7] Utilitzarem la notació $\bar{\psi} \equiv \psi(\vec{r}) \beta(\sigma)$.

Per indicar que un espín-orbital és de tipus β , podem posar una barra sobre el símbol de l'espín-orbital i estalviar-nos la β ,

$$\bar{\psi} \equiv \psi(\vec{r}) \beta(\sigma).$$

Per a un espín-orbital de tipus α , no s'ha de posar la barra,

$$\psi \equiv \psi(\vec{r}) \alpha(\sigma).$$

3.7 Suma de moments angulars

[1] Suma \vec{J} de dos moments angulars *independents*: $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$.

Volem estudiar la suma de dos moments angulars *independents* \vec{J}_1 i \vec{J}_2 ,

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2. \quad (3.8)$$

Per independents volem dir que depenen de coordenades diferents, com per exemple la suma de moments angulars d'electrons diferents, o la suma de \vec{L} (que depèn de x, y, z) i \vec{S} (que depèn de la variable d'espín σ).

[2] La suma $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ compleix la definició general de moment angular.

Per a \vec{J}_1 i \vec{J}_2 independents, pot demostrar-se[6] que la suma \vec{J} compleix la definició general de moment angular que hem vist en §3.3[1], i per tant \hat{J}^2 i \hat{J}_z han de seguir les relacions esmentades en §3.3[4].

[3] El nombre quàntic (j) de \hat{J}^2 va de $|j_1 - j_2|$ a $j_1 + j_2$.

Es pot demostrar el següent[6].

Taula 3.3: Taula resum dels diferent tipus de moment angular.

Tipus	Autofuncions i autovalors	Nombres quàntics
General ($\hat{\vec{J}}$)	$\hat{J}^2 Y = j(j+1)\hbar^2 Y$ $\hat{J}_z Y = m_j \hbar Y$	$j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\}$ $m_j = -j, -j+1, \dots, j$
Orbital ($\hat{\vec{L}}$)	$\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$ $\hat{L}_z Y_l^m = m \hbar Y_l^m$	$l = 0, 1, 2, \dots$ $m = -l, -l+1, \dots, l$
Espín ($\hat{\vec{S}}$)	$\hat{S}^2 \Xi = s(s+1)\hbar^2 \Xi$ $\hat{S}_z \Xi = m_s \hbar \Xi$	$s = \frac{1}{2}$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$
$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$	$\hat{J}^2 Y_{j_1 j_2}^{j m_j} = j(j+1)\hbar^2 Y_{j_1 j_2}^{j m_j}$ $\hat{J}_z Y_{j_1 j_2}^{j m_j} = m_j \hbar Y_{j_1 j_2}^{j m_j}$	$j = j_1 - j_2 , \dots, j_1 + j_2$ $m_j = -j, -j+1, \dots, j$

Suma de dos moments angulars independents. Si

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

és la suma de dos moments angulars independents \vec{J}_1 i \vec{J}_2 amb respectives equacions d'autovalors

$$\begin{aligned}\hat{J}_1^2 Y_1 &= j_1(j_1+1)\hbar^2 Y_1 \\ \hat{J}_2^2 Y_2 &= j_2(j_2+1)\hbar^2 Y_2,\end{aligned}$$

aleshores les equacions d'autovalors de \hat{J}^2 i \hat{J}_z són les següents:

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 Y &= j(j+1)\hbar^2 Y, \quad j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 \\ \hat{J}_z Y &= m_j \hbar Y, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j,\end{aligned}$$

on Y (no confondre amb un harmònic esfèric) representa les autofuncions comunes de \hat{J}^2 i \hat{J}_z .

|4) Els operadors \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 i \hat{J}_z commuten entre si.

És fàcil demostrar que els quatre operadors \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 i \hat{J}_z commuten entre si,

$$\begin{aligned}[\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2] &= 0, & [\hat{J}_1^2, \hat{J}_z] &= 0, & [\hat{J}_1^2, \hat{J}^2] &= 0 \\ [\hat{J}_2^2, \hat{J}_z] &= 0, & [\hat{J}_2^2, \hat{J}^2] &= 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{J}^2] &= 0.\end{aligned}\tag{3.9}$$

|5) Els observables \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 i \hat{J}_z poden mesurar-se exactament i simultània.

Com els operadors \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 i \hat{J}_z commuten entre si, tindran autofuncions comunes i els corresponents observables podran mesurar-se exactament i simultània. Això vol dir que podrem utilitzar els quatre nombres quàntics j_1 , j_2 , j y m_j per especificar les autofuncions comunes del sistema corresponent a la suma de \vec{J}_1 i \vec{J}_2 ,

$$Y \equiv Y_{j_1 j_2}^{j m_j}.\tag{3.10}$$

|6) Resumim tots els tipus de moment angular en una taula

La taula 3.3 mostra el resum de tots el operadors de moment angular que hem vist en aquest tema.

Capítol 4

Àtoms hidrogenoides

4.1 Introducció

|1> Un *àtom hidrogenoide* conté un nucli i un electró.

L'àtom d'hidrogen H és un àtom neutre amb un electró i un nucli. Tots els àtoms (neutres o no) amb només un electró i un nucli s'anomenen *àtoms hidrogenoides*. Com exemples tenim He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...

|2> El hamiltonià és $\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en}$.

L'operador hamiltonià d'un àtom hidrogenoide és

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en},$$

on \hat{T}_n , \hat{T}_e , i \hat{V}_{en} són respectivament l'energia cinètica del nucli, l'energia cinètica de l'electró, i l'energia potencial d'atracció electró-nucli,

$$\begin{aligned}\hat{T}_n &= -\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla_n^2 \\ \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 \\ \hat{V}_{en} &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{r}_e - \vec{r}_n\|},\end{aligned}$$

on m_n i m_e són les masses del nucli i de l'electró, e la càrrega de l'electró, Z el nombre atòmic del nucli, i ϵ_0 la permitivitat del buit. Tot plegat fa

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_n}\nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\|\vec{r}_e - \vec{r}_n\|}.$$

4.2 Partícula sotmesa a una força central

|1> Un *àtom hidrogenoide* és un problema de dos cossos.

Si comparem el hamiltonià d'un àtom hidrogenoide que hem vist en §4.1|2> amb el hamiltonià del problema de dos cossos estudiat en 2.5, concloem que *l'àtom d'hidrogen és un problema de dos cossos*, problema que vam poder separar en dos components: el *centre de masses* (que es mou com una partícula lliure), i una *partícula reduïda* (que haurem de resoldre per al cas particular de l'àtom d'hidrogen).

|2> Una *força central* sempre apunta al centre.

Partícula sotmesa a una força central. Una partícula està sotmesa a una *força central* si la força apunta sempre a un punt fix de l'espai (el *centre*) i la magnitud de la força depèn només de la distància de la partícula al centre.

L'energia potencial de la partícula també depèn només de la distància r al centre,

$$V \equiv V(r).$$

Exemples de problemes de dos cossos amb forces centrals són la força gravitatòria entre el Sol i un planeta, i la força de Coulomb entre el nucli i l'electró d'un àtom hidrogenoide.

|3> El potencial de la partícula reduïda només depèn de r .

En §3.5|2.2> hem vist l'operador hamiltonià de la partícula reduïda, partícula que està sotmesa a un potencial $V = V(r, \theta, \phi)$. Per a un àtom hidrogenoide, i d'acord amb §4.1|2>, aquest potencial només dependrà de $r = \|\vec{r}\|$, i el hamiltonià quedarà com

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r).$$

|4> Els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z commuten entre si.

Varem veure en el tema 3 que els operadors \hat{L}^2 i \hat{L}_z commuten. És fàcil demostrar que \hat{H} també commuta amb \hat{L}^2 i amb \hat{L}_z . Tenim doncs que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0,$$

cosa que implica que els observables corresponents a \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z poden mesurar-se exactament i simultània.

|5> Els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z comparteixen autofuncions.

Si els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z commuten entre si, han de compartir autofuncions. Sabem que les autofuncions de \hat{L}^2 i \hat{L}_z són els harmònics esfèrics, que depenen només de les coordenades θ i ϕ ,

$$Y_l^m \equiv Y_l^m(\theta, \phi).$$

Ara bé, les autofuncions comunes de \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z han de dependre de totes tres coordenades esfèriques r , θ i ϕ ,

$$\Psi \equiv \Psi(r, \theta, \phi).$$

Podem resoldre la contradicció escrivint Ψ com el producte de una *factor radial* $R \equiv R(r)$ i un harmònic esfèric,

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi).$$

Aquesta Ψ continua sent autofunció de \hat{L}^2 i \hat{L}_z . Ho demostrarem per a \hat{L}^2 ,

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi &= \hat{L}^2 R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = R \hat{L}^2 Y_l^m \quad (\hat{L} \text{ no depèn de } r) \\ &= R l(l+1) \hbar^2 Y_l^m = l(l+1) \hbar^2 R Y_l^m \\ &= l(l+1) \hbar^2 \Psi. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Ens faltaria trobar l'expressió del factor radial R , cosa que farem a continuació.

|6> El problema pot separar-se en una part *angular* i una altra *radial*.

Provem la funció $\Psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ com a autofunció del hamiltonià que hem vist en §4.2|3>,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 R Y_l^m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R Y_l^m}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2 R Y_l^m}{2\mu r^2} + V(r) R Y_l^m = E R Y_l^m.$$

Com Y_l^m no depèn de r tindrem que

$$\begin{aligned} \frac{\partial R Y_l^m}{\partial r} &= Y_l^m \frac{\partial R}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 R Y_l^m}{\partial r^2} &= Y_l^m \frac{\partial^2 R}{\partial r^2}, \end{aligned}$$

cosa que ens permet escriure

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} Y_l^m \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2 R Y_l^m}{2\mu r^2} + V(r) R Y_l^m = E R Y_l^m.$$

Ara bé, per l'Eq. (4.1) tenim que

$$\hat{L}^2 R Y_l^m = l(l+1) \hbar^2 R Y_l^m,$$

i si hi substituïm aquesta relació tindrem

$$-\frac{\hbar^2 Y_l^m}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1) \hbar^2 R Y_l^m}{2\mu r^2} + V(r) R Y_l^m = E R Y_l^m$$

Finalment, dividim els dos costats de l'equació per Y_l^m ,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R + V(r)R = ER \quad (4.2)$$

(no cal utilitzar derivades parcials, ja que l'única coordenada que hi apareix ara és la r).

Hem aconseguit separar el problema tridimensional d'una força central en dos problemes, un *angular*, la solució del qual ja coneixem (els harmònics esfèrics), i un altre *radial*, Eq. (4.2), que estudiarem a continuació.

4.3 Orbitals i energies dels àtoms hidrogenoides

|1> La llei de Coulomb ens dona l'energia potencial de la part radial.

Per a un àtom hidrogenoide de càrrega nuclear Z , l'energia d'atracció entre l'electró i el nucli ve donada per

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

on e és la càrrega de l'electró i ϵ_0 la permitivitat del buit.

Ara inserim aquest potencial en l'Eq. (4.2) que hem vist abans (equació radial),

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER.$$

La resolució d'aquesta equació ens donarà tant els autovalors de l'energia com el factor radial $R(r)$.

|2> La massa reduïda és molt similar a la massa de l'electró.

Per a un àtom hidrogenoide, la massa reduïda és

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n},$$

on m_e és la massa de l'electró i m_n la massa del nucli. Com la massa del nucli és molt més gran que la de l'electró tindrem que

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n} \approx \frac{m_e m_n}{m_n} = m_e.$$

És a dir, la massa reduïda de l'electró és pràcticament igual a la seva massa. D'ara endavant, i per simplificar, considerarem que $\mu = m_e$ i només utilitzarem m_e .

|3> Els autovalors depenen del nombre quàntic principal.

|3.1> Hi ha dos tipus d'estats: lligats i no lligats.

L'àtom d'hidrogen té estats de dos tipus, *lligats* i *no lligats*. En els estats lligats, l'electró orbita al voltant del nucli com si fos un planeta orbitant el Sol. D'altra banda, en els estats no lligats, l'electró s'assembla més a un cometa amb trajectòria hiperbòlica que fa una única visita al sistema solar i desapareix per sempre més.

Els estats lligats tenen energia negativa, mentre que els no lligats la tenen positiva.

En química ens interessen sobretot els estats lligats.

|3.2> L'energia d'un estat lligat és negativa.

Per a estat lligats, l'autovalor de l'energia (que és negativa) depèn d'un nombre quàntic n anomenat *nombre quàntic principal*,

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

on a_0 és el *radi de Bohr*,

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}.$$

El nombre quàntic n ix d'imposar la condició de contorn que força la funció d'ona a ser zero a l'infinit.

[4] El factor radial depèn dels nombres quàntics n i l , $R \equiv R_{n,l}(r)$.

El factor radial per a estats lligats depèn dels nombres quàntics n i l ,

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \quad n > l$$

amb

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

i on L_{n+l}^{2l+1} són els *polinomis associats de Laguerre*.

Noteu que el nombre quàntic n ha de ser més gran que l .

[5] Les autofuncions (o orbitals) són $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l} Y_l^m$.

Les autofuncions del hamiltonià dels àtoms hidrogenoides solen anomenar-se *orbitals* i vénen donades per el producte d'un factor radial $R_{n,l}$ i un harmònic esfèric Y_l^m ,

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi).$$

[6] Necessitem tres nombres quàntics: n , l i m .

[6.1] Cada orbital ha de etiquetar-se amb tres nombres quàntics: n , l i m .

Com hem vist, necessitem tres nombres quàntics per especificar un orbital en un àtom hidrogenoide: n (nombre quàntic *principal*), l (nombre quàntic *angular, orbital* o *azimutal*) i m (nombre quàntic *magnètic*).

Aquests nombres quàntics estan sotmesos a les següents restriccions,

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{aligned}$$

[6.2] Podem especificar l amb una lletra

El valor del nombre l pot especificar-se amb una lletra. Donem l'equivalència en la taula següent,

Lletra	s	p	d	f	g	h	i	k	...
l	0	1	2	3	4	5	6	7	...

El valor d' n s'escriu davant de la lletra corresponent a l , mentre que el valor d' m s'afegeix com a subíndex darrere (cosa que no cal per a orbitals s). Per exemple, un orbital $1s$ tindrà $n = 1$ i $l = 0$, un orbital $2s$ tindrà $n = 2$ i $l = 0$, i un orbital $2p_1$ tindrà $n = 2$, $l = 1$ i $m = 1$.

[6.3] Hi ha degeneració: l'energia depèn només de n .

Com hem vist en §4.3|3.2), l'energia d'un orbital depèn exclusivament de n , de manera que tots els orbitals amb el mateix n estaran degenerats. En particular, el grau de degeneració és igual a n^2 .

[6.4] Per a l'espín podem afegir un altre nombre quàntic m_s .

Si volem incloure l'espín en l'estudi d'un àtom hidrogenoide, ho podem fer mitjançant un quart nombre quàntic: m_s , el nombre quàntic del component S_z . L'energia no depèn d'aquest nombre quàntic.

[7] Els orbitals són funcions complexes. Ens interessa una versió real.

Els orbitals dels àtoms hidrogenoides són funcions complexes degut al factor $e^{im\phi}$ dels harmònics esfèrics. És possible, però, combinar els orbitals corresponents a m i $-m$ per obtenir dos orbitals equivalents, però reals.

Per exemple, per a orbitals $2p$, podem utilitzar els orbitals $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ en comptes de $2p_1$, $2p_0$ i $2p_{-1}$,

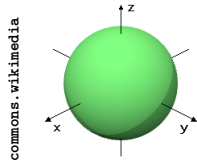
$$\begin{aligned} \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_1} + \Psi_{2p_{-1}}) \\ \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{2p_1} - \Psi_{2p_{-1}}) \\ \Psi_{2p_z} &= \Psi_{2p_0}. \end{aligned}$$

És fàcil comprovar que aquestes combinacions són reals. Segons l'expressió dels orbitals que hem vist en §4.3|5) i recordant la definició dels harmònics esfèrics en §3.4|9) tenim que

$$\begin{aligned} \Psi_{n,l,m} &= R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = R_{n,l}(r) S_{l,|m|}(\theta) T_m(\phi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) S_{l,|m|}(\theta) e^{im\phi}, \end{aligned}$$

Taula 4.1: Orbitals reals del àtoms hidrogenoides per a $1 \leq n \leq 3$.

Ψ_{1s}	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
Ψ_{2s}	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
Ψ_{2p_z}	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
Ψ_{2p_x}	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi$
Ψ_{2p_y}	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi$
Ψ_{3s}	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
Ψ_{3p_z}	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
Ψ_{3p_x}	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \phi$
Ψ_{3p_y}	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \sin \phi$
$\Psi_{3d_{z^2}}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$\Psi_{3d_{xz}}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
$\Psi_{3d_{yz}}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
$\Psi_{3d_{x^2-y^2}}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
$\Psi_{3d_{xy}}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

**Figura 4.1:** Representació de l'orbital 1s.

de manera que

$$\begin{aligned}\Psi_{2p_1} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{2,1}(r) S_{1,1}(\theta) e^{i\phi} \\ \Psi_{2p_{-1}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{2,1}(r) S_{1,1}(\theta) e^{-i\phi}.\end{aligned}$$

Ara bé, com

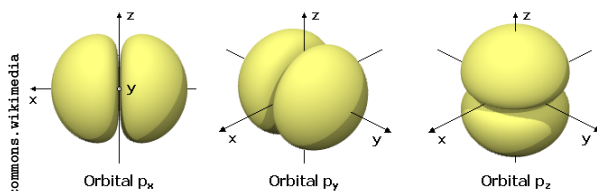
$$\begin{aligned}e^{i\phi} &= \cos \phi + i \sin \phi \\ e^{-i\phi} &= \cos \phi - i \sin \phi,\end{aligned}$$

concloem que Ψ_{2p_x} i Ψ_{2p_y} són reals.

Noteu que els orbitals Ψ_{2p_x} i Ψ_{2p_y} també són autofuncions del hamiltonià, ja que s'han obtingut per combinació lineal d'orbitals degenerats (vegeu §1.4.2|3.2)).

|8) Alguns exemples d'orbitals reals.

En la taula 4.1 apareix una mostra de les expressions d'alguns orbitals reals. El nom que reben, per exemple $2p_x$, és degut al fet que $r \sin \theta \cos \phi$ és equivalent a x en coordenades cartesianes. En les figures 4.1–4.3 representem alguns d'aquests orbitals.

**Figura 4.2:** Representació dels orbitals 2p.

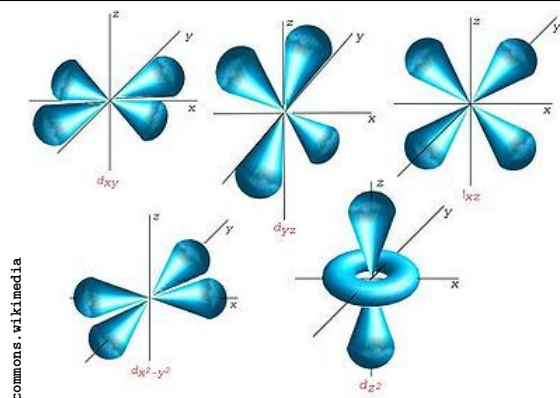


Figura 4.3: Representació dels orbitals 3d.

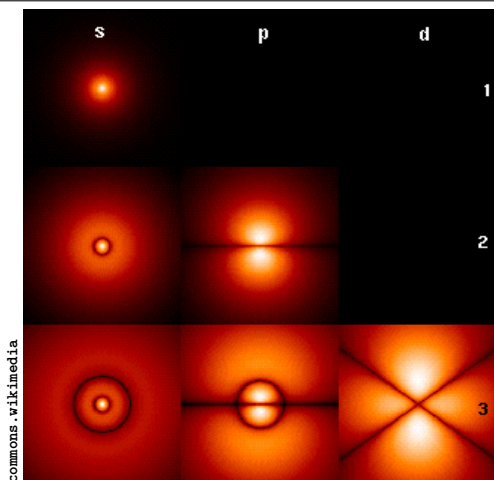


Figura 4.4: Densitat de probabilitat d'alguns orbitals de l'àtom d'hidrogen sobre el pla XZ. A la dreta de cada fila indiquem el nombre quàntic n , i damunt de cada columna el nombre l . En tots els casos, $m = 0$.

[9] Podem representar la densitat de probabilitat, $|\Psi_{n,l,m}|^2$.

La densitat de probabilitat per a un orbital $\Psi_{n,l,m}$ ve donada per,

$$|\Psi_{n,l,m}|^2.$$

En la figura 4.4 il·lustrem la densitat de probabilitat per a alguns orbitals.

4.4 Unitats atòmiques

[1] En mecànica quàntica s'utilitzen les *unitats atòmiques*.

En mecànica quàntica sol utilitzar-se un sistema d'unitats anomenades *unitats atòmiques*.

Unitats atòmiques (ua). El sistema d'unitats atòmiques es defineix de manera que en aquestes unitats les constants següents valen 1,

1. La càrrega de l'electró (e)
2. La massa de l'electró (m_e)
3. La constant de Planck reduïda (\hbar)
4. La constant de la llei de Coulomb ($\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$)
5. El radi de Bohr ($a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$)

[2] L'ús de les unitats atòmiques simplifica les expressions.

El principal avantatge d'aquestes unitats és que simplifica molt les expressions que apareixen en mecànica quàntica. Per exemple, en el sistema internacional, l'operador hamiltonià d'un àtom hidrogenoide és

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}.$$

En unitats atòmiques, l'expressió és molt més simple,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}.$$

Taula 4.2: Equivalència d’algunes unitats atòmiques en el sistema internacional.

Longitud	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$	$5.291772108(18) \times 10^{-11} \text{ m}$
Massa	m_e	$9.1093826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Càrrega	e	$1.60217653(14) \times 10^{-19} \text{ C}$
Moment angular	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.05457168(18) \times 10^{-34} \text{ J s}$
Energia	E_h	$4.35974417(75) \times 10^{-18} \text{ J}$
Constant de la llei de Coulomb	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$8.9875516 \times 10^9 \text{ C}^{-2} \text{ N m}^2$

|3) La unitat d’energia és el Hartree (E_h).

La unitat d’energia en unitats atòmiques s’anomena *hartree* (símbol E_h). D’acord amb l’expressió dels autovalors de l’àtom d’hidrogen que hem vist en §4.3|3.2), l’energia de l’estat fonamental de l’àtom d’hidrogen és $-\frac{1}{2} E_h$.

En la taula 4.2 mostrem l’equivalència en el sistema internacional d’algunes unitats atòmiques d’ús freqüent.

Capítol 5

Mètodes aproximats

5.1 Introducció

|1) Per a àtoms i molècules polieletròniques, no tenim solucions exactes.

Fins ara hem pogut trobar les autofuncions i autovalors de tots els sistemes que hem estudiat, com ara l'àtom d'hidrogen.

Malauradament, per a àtoms i molècules amb més d'un electró, ningú no ha estat capaç de trobar-ne les autofuncions i autovalors exactes.

|2) Haurem d'utilitzar *mètodes aproximats*.

Per a estudiar sistemes sense solució coneguda, haurem d'utilitzar *mètodes aproximats*. N'estudiarem dos, el *mètode variacional* i la *teoria de pertorbacions*.

|3) La qualitat dels mètodes aproximats pot incrementar-se.

No cal ser excessivament pessimista: encara que aproximats, podem incrementar la precisió d'aquests mètodes tant com vulguem (bé, tant com ens ho permetin els mitjans computacionals de què disposem).

5.2 Mètodes variacionals

5.2.1 Principi variacional

|1) Utilitzarem una *funció de prova* ξ per aproximar una autofunció.

Funció de prova (ξ). El mètode variacional fa servir una funció d'ona anomenada *funció de prova* (símbol: ξ) que depèn d'un cert nombre de *paràmetres*. Aquests paràmetres s'optimitzaran per fer que la funció de prova s'aproxime tant com sigui possible a l'autofunció de l'estat fonamental del hamiltonià del sistema (\hat{H}).

Posarem un exemple:

$$\xi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2,$$

on ϕ_1 i ϕ_2 són dues funcions fixes i c_1 i c_2 són els paràmetres a optimitzar.

|2) $E[\xi]$ és el valor esperat de l'energia de ξ .

Utilitzarem el símbol $E[\xi]$ per referir-nos al *valor esperat de l'energia*. Segons els postulats de la mecànica quàntica, aquest valor esperat serà

$$E[\xi] = \frac{\langle \xi | \hat{H} | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle}.$$

|3) *Principi variacional*: la millor funció de prova és la de menor energia.

Principi variacional. Cap funció de prova pot tindre una energia més baixa que la de l'estat fonamental. Per a una funció de prova ξ , el valor $E[\xi]$ és un límit superior a l'energia de l'estat fonamental (l'autovalor E_0),

$$E[\xi] \geq E_0.$$

La igualtat en aquesta relació només es produirà quan ξ sigui l'autofunció de l'estat fonamental (Ψ_0),

$$E[\Psi_0] = E_0.$$

Utilitat del principi variacional: si utilitzem dues funcions de prova ξ i ξ' per aproximar l'estat fonamental del hamiltonià d'un sistema, la millor de les dues aproximacions serà aquella que done l'energia més baixa.

Per demostrar el principi variacional, escriurem la funció de prova com una combinació lineal de les autofuncions de \hat{H} ,

$$\xi = \sum_i c_i \Psi_i.$$

(Sabem, per les propietats dels operadors hermitians, que qualsevol funció d'ona pot escriure's com a combinació lineal de les autofuncions d'un operador hermitià com \hat{H} . Consulteu §1.4.2[7].)

Amb aquesta expressió per a ξ , i d'acord amb §1.6.1, $E[\xi]$ quedaria com

$$E[\xi] = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2}. \quad (5.1)$$

L'estat fonamental és el que té menor energia, de manera que per a qualsevol estat (fonamental o no), s'ha de complir que

$$E_i \geq E_0, \quad (5.2)$$

on la igualtat només es produirà (assumint absència de degeneració) per a l'estat fonamental, $i = 0$. Si prenem en compte aquesta desigualtat obtindrem que

$$E[\xi] = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \geq \frac{\sum_i |c_i|^2 E_0}{\sum_i |c_i|^2} = \frac{E_0 \sum_i |c_i|^2}{\sum_i |c_i|^2} = E_0.$$

La igualtat només es produirà quan la funció de prova sigui l'estat fonamental, $\xi = \Psi_0$. Ho demostrem a continuació. Si

$$E[\xi] = E_0,$$

tindrem que

$$\frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} = E_0,$$

de manera que

$$\sum_i |c_i|^2 E_i = \sum_i |c_i|^2 E_0,$$

o

$$\begin{aligned} \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0) &= 0 \\ \underbrace{|c_0|^2 (E_0 - E_0)}_{i=0} + \sum_{i \neq 0} |c_i|^2 (E_i - E_0) &= 0 \\ \sum_{i \neq 0} \overbrace{|c_i|^2}^{\geq 0} \overbrace{(E_i - E_0)}^{> 0} &= 0, \end{aligned}$$

cosa que, per l'Eq. (5.2), implica necessàriament que

$$c_1 = c_2 = c_3 = \dots = 0,$$

és a dir,

$$\xi = \sum_{i=0} c_i \Psi_i = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots = c_0 \Psi_0.$$

Si, a més a més, requerim que ξ estiga normalitzada, c_0 ha de valdre 1, cosa que demostra que $\xi = \Psi_0$.

[4) Una funció de prova mediocre pot donar una energia excel·lent.

És possible obtenir una energia bastant precisa a partir d'una funció de prova no massa bona. Per exemple, suposem que prenem com a funció de prova l'autofunció de l'estat fonamental, però contaminada amb un 10% del primer estat excitat.

$$\xi = \Psi_0 + 0.1 \Psi_1.$$

Hom esperaria que l'energia de l'estat fonamental aproximada amb $E[\xi]$ també estaria contaminada amb un 10% de l'energia del primer estat excitat. Sorprenentment, però, la qualitat del resultat és molt més bona, com veiem a continuació.

D'acord amb l'Eq. (5.1), l'energia corresponent a aquesta ξ és

$$E[\xi] = \frac{E_0 + 0.01E_1}{1 + 0.01},$$

i d'ací deduïm que

$$E[\xi] \approx 0.99E_0 + 0.01E_1.$$

És a dir, la contaminació amb l'energia del primer estat excitat és només d'un 1%.

Compte que aquesta qualitat extraordinària no és produïda per a altres observables distints de l'energia, ja que l'Eq. (5.1) només és aplicable si Ψ_0 i Ψ_1 són autofuncions del hamiltonià del sistema.

5.2.2 Mètode variacional lineal

|1> En el mètode variacional lineal, ξ és una *funció variacional lineal*.

Una variant del mètode variacional és l'anomenat *mètode variacional lineal*, on la funció de prova és una *funció variacional lineal*, que definim a continuació.

Funció variacional lineal. Una *funció variacional lineal* és una funció de prova que s'expressa com una combinació lineal de unes funcions ϕ_i ,

$$\xi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i.$$

Les funcions ϕ_i s'anomenen *funcions de base*, i els nombres c_i *coeficients*.

Observacions:

- Per simplificar, suposarem que la funció de prova ξ és real, cosa que implica que tant les funcions de base ϕ_i com els coeficients c_i són reals.
- Les funcions de base no necessàriament han de ser ortonormals ni ser les autofuncions de \hat{H} (de fet, les autofuncions de \hat{H} són desconegudes i estem utilitzant el mètode variacional per tal de trobar-les).
- El conjunt de funcions de base $\{\phi_i\}_{i=1}^n$ s'anomena *base*. Abans de començar a fer un càlcul variacional, hem de triar una base adequada al nostre problema.
- Per trobar la millor funció de prova hem de *optimitzar* els coeficients, cosa que vol dir que hem trobar el conjunt de coeficients c_i que fan que la energia de ξ sigui mínima.

|2> Necessitarem les *integrals de superposició* S_{ij} i les del hamiltonià H_{ij} .

El mètode variacional lineal requereix les següents integrals o bracetos,

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle \\ H_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle. \end{aligned}$$

Una vegada fixada la base, S_{ij} i H_{ij} són constants que es podem calcular abans de començar l'optimització. Compte, que en general $S_{ij} \neq \delta_{ij}$.

|3> Avaluem $E[\xi]$ per a una funció de prova lineal.

Substituïm la funció variacional lineal que hem definit en §5.2.2|1> en $E[\xi]$,

$$\begin{aligned} E[\xi] &= \frac{\langle \xi | \hat{H} | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} = \frac{\langle \sum_{i=1}^n c_i \phi_i | \hat{H} | \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \rangle}{\langle \sum_{i=1}^n c_i \phi_i | \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle}, \end{aligned}$$

o, utilitzant les definicions de S_{ij} i H_{ij} ,

$$W \equiv E[\xi] = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij}}$$

(per simplificar, d'ara endavant utilitzarem el símbol W per referir-nos a $E[\xi]$).

|4> Hem de trobar el mínim: $\frac{\partial W}{\partial c_k} = 0$, $k = 1, \dots, n$,

Els coeficients c_k s'obtenen per minimització de W , cosa que podem fer igualant a zero les derivades parcials de W respecte a cada c_k ,

$$\frac{\partial W}{\partial c_k} = 0, \quad k = 1, \dots, n,$$

i resolent el sistema d'equacions resultant (hem utilitzat el subíndex k perquè i i j apareixen en la definició de W). Després d'unes quantes manipulacions[6], s'arriba al següent sistema d'equacions lineals,

$$\sum_{j=1}^n (H_{kj} - W S_{kj}) c_j = 0, \quad k = 1, \dots, n. \quad (5.3)$$

|5> Tenim un sistema d'equacions lineals *homogènies*.

És convenient escriure el sistema de equacions lineal que acabem de veure d'una manera més explícita, per tal de facilitar-ne la comprensió:

$$\begin{array}{ccccccc} (H_{11} - W S_{11})c_1 & + & \dots & + & (H_{1j} - W S_{1j})c_j & + & \dots & + & (H_{1n} - W S_{1n})c_n & = & 0 \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots & & \dots & & \dots \\ (H_{k1} - W S_{k1})c_1 & + & \dots & + & (H_{kj} - W S_{kj})c_j & + & \dots & + & (H_{kn} - W S_{kn})c_n & = & 0 \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots & & \dots & & \dots \\ (H_{n1} - W S_{n1})c_1 & + & \dots & + & (H_{nj} - W S_{nj})c_j & + & \dots & + & (H_{nn} - W S_{nn})c_n & = & 0 \end{array}$$

Les incògnites d'aquest sistema són els coeficients c_i . Les quantitats H_{ij} i S_{ij} són constants i conegudes.

|5.1> És un sistema d'equacions lineals *homogènies*.

Aquest sistema de equacions lineals és de tipus *homogeni*, ja que la part dreta de totes equacions és zero.

|5.2> La *solució trivial* no té cap interès físic.

Un sistema de equacions lineals homogènies sempre té, pel cap baix, un solució, l'anomenada *solució trivial*,

$$c_1 = \dots = c_n = 0.$$

Aquesta solució, però, no té cap interès físic. Hem d'intentar trobar-ne d'altres.

|5.3> Hi hauran altres solucions només si el *determinant secular* és zero.

Un sistema de equacions lineals homogènies tindrà solucions diferents de la trivial únicament si el determinant de la matriu de coeficients és zero, és a dir,

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - W S_{11}) & \dots & (H_{1j} - W S_{1j}) & \dots & (H_{1n} - W S_{1n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (H_{k1} - W S_{k1}) & \dots & (H_{kj} - W S_{kj}) & \dots & (H_{kn} - W S_{kn}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (H_{n1} - W S_{n1}) & \dots & (H_{nj} - W S_{nj}) & \dots & (H_{nn} - W S_{nn}) \end{vmatrix} = 0.$$

Aquest determinant s'anomena *determinant secular*, i l'equació que resulta d'igualar-lo a zero és l'*equació secular* (la incògnita en aquesta equació és W).

|5.3.1> Un determinant secular nul implica dependència lineal.

La conseqüència de fer el determinant secular igual a zero és que el convertim en un sistema d'equacions indeterminat, és a dir, que com a mínim una de les equacions és combinació lineal de la resta.

|5.4> L'*equació secular* té n solucions W_i , que aproximen les energies.

L'expansió del determinant secular dóna un polinomi en W d'ordre n , de manera que al resoldre l'equació secular obtindrem n arrels, arrels que faran que el determinant secular sigui zero. Aquestes arrels les simbolitzarem, per ordre de energia,

$$W_1, W_2, \dots, W_n.$$

Es pot demostrar que W_i és una aproximació i, alhora, un límit superior a l'energia de l'estat i -èsim,

$$E_i \leq W_i.$$

|5.5> Podem obtindre les autofuncions del sistema de equacions lineals.

|5.5.1) Substituïm cada W_i en el sistema d'equacions homogènies.

Una vegada tenim les n solucions de l'equació secular, podem substituir cadascuna d'elles en el sistema d'equacions lineal homogènies que hem vist en §5.2.2|5).

|5.5.2) Del sistema substituït, eliminem una equació.

El sistema substituït esmentat abans és, com hem vist en §5.2.2|5.3.1), indeterminat, de manera que com a mínim una de les seves equacions serà combinació lineal de la resta, i no ens queda altre remei que eliminar-la.

|5.5.3) Afegim l'equació de normalització ...

Ara bé, si eliminem una equació, tindrem n incògnites però només $n - 1$ equacions. L'equació que ens falta la podem treure de la condició de normalització,

$$\langle \xi | \xi \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij} = 1.$$

|5.5.4) ... i obtenim les autofuncions aproximades.

Finalment, la resolució d'aquest sistema d'equacions ens donarà els coeficients c_i , coeficients que proporcionen una aproximació a l'autofunció d'un estat. Per exemple, si substituïm la arrel W_j , obtindrem el conjunt de coeficients $\{c_i^j\}_{i=1}^n$, de manera que Ψ_j , l'autofunció de l'estat j -èsim, podem aproximar-la com

$$\tilde{\Psi}_j = \sum_{i=1}^n c_i^j \phi_i \approx \Psi_j.$$

Es pot demostrar que, per a estats diferents, $\tilde{\Psi}_i$ i $\tilde{\Psi}_j$ són ortogonals,

$$\langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{\Psi}_j \rangle = 0, \quad i \neq j.$$

5.2.3 Exemple per a dues funcions de base

|1) La funció de prova serà: $\xi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$.

|2) Només dues funcions de base (reals i normalitzades).

Particularitzarem el mètode variacional lineal per al cas de només dues funcions de base, ϕ_1 i ϕ_2 . Per simplicitat, assumirem que les dues funcions són reals, cosa que implica que

$$\begin{aligned} H_{12} &= H_{21} \\ S_{12} &= S_{21}. \end{aligned}$$

A més a més, assumirem que tant ϕ_1 i ϕ_2 estan normalitzades,

$$S_{11} = S_{22} = 1.$$

|3) Assumim un sistema simètric: $H_{11} = H_{22}$.

Per simplificar la resolució del problema, assumirem també que l'operador \hat{H} i les funcions ϕ_1 i ϕ_2 tenen una certa simetria que es manifesta en la següent relació,

$$H_{11} = H_{22}.$$

|4) Escrivim l'equació secular.

Començarem per escriure l'equació secular que hem vist en §5.2.2|5.3) per al cas de dues funcions de base,

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - WS_{11}) & (H_{12} - WS_{12}) \\ (H_{21} - WS_{21}) & (H_{22} - WS_{22}) \end{vmatrix} = 0.$$

Ara bé, les suposicions que hem fet sobre les funcions ϕ_1 i ϕ_2 i sobre la simetria del problema ens permeten simplificar aquesta equació,

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - W) & (H_{12} - WS_{12}) \\ (H_{12} - WS_{12}) & (H_{11} - W) \end{vmatrix} = 0.$$

|5> Resolent l'equació secular obtenim aproximacions als autovalors.

Comencem expandint el determinant secular,

$$(H_{11} - W)^2 = (H_{12} - WS_{12})^2.$$

Ara fem l'arrel quadrada dels dos costats de l'equació,

$$H_{11} - W = \pm(H_{12} - WS_{12}).$$

Cadascun dels dos signes correspon a una de les dues solucions (W_1 i W_2) de l'equació secular,

$$\begin{aligned} H_{11} - W_2 &= H_{12} - W_2 S_{12} \\ H_{11} - W_1 &= -H_{12} + W_1 S_{12}. \end{aligned}$$

Resolent aquestes dues equacions obtindrem una aproximació (i alhora un límit superior) als autovalors de l'estat fonamental i del primer estat excitat,

$$\begin{aligned} E_1 &< W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \\ E_2 &< W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \end{aligned}$$

(per simplificar, hem suposat que el valor de les integrals H_{11} , H_{12} i S_{12} fa que l'energia de W_1 sigui menor que la de W_2 . Compte que, depenent del problema, l'ordre energètic pot ser l'invers).

|6> El sistema d'equacions homogènies ens dona les autofuncions aproximades.

Per obtenir una aproximació a les autofuncions corresponents als estats amb energies W_1 i W_2 haurem de resoldre el sistema de equacions lineal homogènies que hem vist en §5.2.2|5>, sistema que aplicat al nostre problema queda com

$$\begin{aligned} (H_{11} - W)c_1 + (H_{12} - WS_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{12} - WS_{12})c_1 + (H_{11} - W)c_2 &= 0. \end{aligned}$$

Per trobar una solució no trivial seguim el procediment habitual per a sistemes homogenis. Primer descartem una de les dues equacions (per exemple, la segona) i ens centrem en l'altra,

$$(H_{11} - W)c_1 + (H_{12} - WS_{12})c_2 = 0.$$

Estudiarem primer l'estat fonamental. Substituïm $W_1 = (H_{11} + H_{12})/(1 + S_{12})$ (l'energia corresponent a l'estat fonamental) en W , cosa que ens dona

$$\left(H_{11} - \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}\right)c_1 + \left(H_{12} - \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}S_{12}\right)c_2 = 0.$$

Ara multipliquem els dos costats de l'equació per $1 + S_{12}$,

$$(H_{11}[1 + S_{12}] - [H_{11} + H_{12}])c_1 + (H_{12}[1 + S_{12}] - [H_{11} + H_{12}]S_{12})c_2 = 0,$$

expandim,

$$(H_{11} + H_{11}S_{12} - H_{11} - H_{12})c_1 + (H_{12} + H_{12}S_{12} - H_{11}S_{12} - H_{12}S_{12})c_2 = 0,$$

simplifiquem,

$$(H_{11}S_{12} - H_{12})c_1 + (H_{12} - H_{11}S_{12})c_2 = 0,$$

canviem de costat el segon terme,

$$(H_{11}S_{12} - H_{12})c_1 = (H_{11}S_{12} - H_{12})c_2,$$

i concloem que

$$c_1 = c_2.$$

L'autofunció aproximada de l'estat fonamental serà doncs

$$\tilde{\Psi}_1 = c_1(\phi_1 + \phi_2).$$

El valor de c_1 podem fixar-lo per normalització,

$$\begin{aligned}\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle &= \langle c_1(\phi_1 + \phi_2) | c_1(\phi_1 + \phi_2) \rangle \\ &= c_1^2 (\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + 2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle) \\ &= c_1^2 (2 + 2S_{12}) = 1,\end{aligned}$$

és a dir,

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$$

Per al primer estat excitat repetiríem tot el procés, però substituïm W per W_2 en comptes de per W_1 . L'expressió final d'ambdues autofuncions normalitzades és la següent,

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}(\phi_1 + \phi_2) \\ \tilde{\Psi}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}(\phi_1 - \phi_2).\end{aligned}$$

5.3 Teoria de pertorbacions

|1) Descomponem \hat{H} en una part 'fàcil' i una pertorbació, $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$.

|1.1) El hamiltonià 'pertorbat' \hat{H} que volem estudiar és 'difícil'.

Suposem que volem estudiar un hamiltonià \hat{H} 'difícil', és a dir, que les seves autofuncions i autovalors,

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i,$$

no les coneixem.

Aquest \hat{H} l'anomenarem *hamiltonià pertorbat*.

|1.2) Disposem d'un hamiltonià 'no pertorbat' \hat{H}^0 , paregut a \hat{H} , però 'fàcil'.

Suposem a més que disposem d'un altre hamiltonià \hat{H}^0 , paregut a \hat{H} , però més fàcil, és a dir, que *sí* coneixem les seves autofuncions i autovalors,

$$\hat{H}^0\Psi_j^0 = E_j^0\Psi_j^0.$$

Aquest operador s'anomena *hamiltonià no pertorbat*.

|1.3) A la diferència entre \hat{H} i \hat{H}^0 se l'anomena *pertorbació*, $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$.

Podem escriure el hamiltonià \hat{H} com a suma del hamiltonià no pertorbat \hat{H}^0 y una pertorbació \hat{H}' ,

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'.$$

Per obtenir bons resultats, la magnitud de la pertorbació \hat{H}' ha de ser petita comparada amb \hat{H} .

|1.4) La *teoria de pertorbacions* ens dóna E_i i Ψ_i a partir de $\{E_j^0\}$ i $\{\Psi_j^0\}$.

Com veurem a continuació, la *teoria de pertorbacions* ens dóna els autovalors E_i i les autofuncions Ψ_i de \hat{H} a partir del conjunt d'autovalors $\{E_j^0\}$ i autofuncions $\{\Psi_j^0\}$ del hamiltonià no pertorbat \hat{H}^0 .

Ens limitarem a estudiar el cas no degenerat.

|2) Autofuncions i autovalors s'escriuen com a suma de correccions.

En la teoria de pertorbacions, els autovalors i les autofuncions de \hat{H} s'aproximen com a suma de *correccions*,

$$\begin{aligned}\Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \dots \\ E_i &= E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots\end{aligned}$$

$E_i^{(k)}$ i $\Psi_i^{(k)}$ són les correccions respectives d'ordre k a l'autovalor i a l'autofunció.

Com més correccions afegim, més exacte serà el resultat.

|3> La correcció d'ordre zero és $E_i^{(0)} = E_i^0$ i $\Psi_i^{(0)} = \Psi_i^0$.

La correcció d'ordre zero és $E_i^{(0)} = E_i^0$ i $\Psi_i^{(0)} = \Psi_i^0$, on E_i^0 i Ψ_i^0 són respectivament l'autovalor i l'autofunció del hamiltonià no pertorbat \hat{H}^0 .

|4> Utilitzarem sobretot les correccions de primer ordre.

Les correccions més utilitzades són les de primer ordre,

$$\begin{aligned} E_i^{(1)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ \Psi_i^{(1)} &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Psi_j^{(0)}. \end{aligned}$$

|5> També utilitzarem la correcció de segon ordre a l'energia.

La correcció de segon ordre a l'energia ve donada per la següent expressió,

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle.$$

Si ara hi substituïm la correcció de primer ordre $\Psi_i^{(1)}$ que hem vist en §5.3|4> obtenim

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| \hat{H}' \left| \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \Psi_j^{(0)} \right. \right\rangle \\ &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_j^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}. \end{aligned}$$

|6> Ho il·lustrarem per a l'àtom d'heli.

Il·lustrarem la convergència de la teoria de pertorbacions per a l'àtom d'heli.

El hamiltonià de l'heli (suposant massa infinita per al nucli, cosa que fa que la seva energia cinètica sigui zero) és (en unitat atòmiques)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

on ∇_i^2 és el laplacià per a l'electró i -èsim, r_i és la distància de l'electró i -èsim al nucli, i r_{12} és la distància entre els dos electrons.

Definim el hamiltonià no pertorbat com

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2},$$

i la pertorbació com

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}}.$$

El hamiltonià no pertorbat es pot escriure com a suma de dos hamiltonians independents,

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0,$$

on

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^0 &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} \\ \hat{H}_2^0 &= -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2}, \end{aligned}$$

on tant \hat{H}_1^0 com \hat{H}_2^0 són hamiltonians del catió hidrogenoide He^+ , de manera que, pel que hem vist en §2.4|2>, les solucions per al hamiltonià no pertorbat \hat{H}^0 són conegudes (les autofuncions són el producte de dos orbitals del He^+ , els autovalors la suma de les energies dels orbitals corresponents).

La sèrie de correccions que dóna la teoria de pertorbacions és la següent,

$$\begin{aligned}
 E_0^{(0)} &= -3.9994 E_h \\
 E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= -2.7496 E_h \\
 E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} &= -2.9072 E_h \\
 E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} &= -2.9028 E_h \\
 E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots + E_0^{(13)} &= -2.90372433 E_h \\
 E_0 &= -2.90372438 E_h.
 \end{aligned}$$

L'últim valor, E_0 , representa el valor exacte, obtingut mitjançant mètodes variacionals.

Capítol 6

Àtoms polieletrònics

6.1 Principi d'exclusió de Pauli

6.1.1 Bescanvi de partícules idèntiques

|1> L'àtom d'heli té dos electrons.

Considerem com exemple el hamiltonià de l'àtom d'heli en unitats atòmiques, assumint massa nuclear infinita (és a dir, que l'energia cinètica del nucli serà zero, per la qual cosa no la incloem)

$$\hat{H}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

on el subíndex 1 es refereix al primer electró i el subíndex 2 al segon, de manera que r_1 i r_2 són les distàncies dels respectius electrons al nucli, i r_{12} la distància entre els electrons.

Recordeu, com vam veure en §3.6|6.4), que descrivim els electrons amb quatre coordenades (3 espacials més la variable d'espín),

$$\begin{aligned}\vec{x}_1 &= \{\vec{r}_1, \sigma_1\} \equiv \{x_1, y_1, z_1, \sigma_1\} \\ \vec{x}_2 &= \{\vec{r}_2, \sigma_2\} \equiv \{x_2, y_2, z_2, \sigma_2\}.\end{aligned}$$

|2> Els dos electrons de l'heli són **idèntics**.

Els dos electrons de l'àtom d'heli són **idèntics**. Això implica que, malgrat que utilitzem subíndexs per distingir-los matemàticament, físicament no els podem distingir. Per exemple, no podem mesurar la posició de l'electró 1, com a molt podem mesurar la posició d'un electró, que pot ser l'1 o el 2.

|3> El **bescanvi** d'electrons no modifica el hamiltonià.

L'expressió del hamiltonià de l'heli que hem vist en §6.1.1|1> ens permet concloure que el **bescanvi** o intercanvi dels dos electrons no el modifica, és a dir,

$$\hat{H}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \hat{H}(\vec{x}_1, \vec{x}_2).$$

|4> Fem el bescanvi amb un **operador de bescanvi** \hat{P}_{12} .

Operador de bescanvi (o intercanvi). L'acció de l'operador de *bescanvi* \hat{P}_{12} sobre una funció d'ona $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ és el bescanvi de les coordenades \vec{x}_1 i \vec{x}_2 .

$$\hat{P}_{12}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1).$$

Pot demostrar-se que \hat{P}_{12} és hermitià.

|5> \hat{P}_{12} i \hat{H} **commuten**.

És fàcil veure que l'operador de bescanvi \hat{P}_{12} i el hamiltonià de l'heli que hem vist en §6.1.1|1> commuten. Considerem una funció $\Psi = \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ qualsevol, i actuem sobre ella amb $\hat{P}_{12}\hat{H}$,

$$\hat{P}_{12}\hat{H}\Psi = \hat{P}_{12}[\hat{H}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)].$$

Ara bé, l'efecte de \hat{P}_{12} és bescanviar \vec{x}_1 i \vec{x}_2 ,

$$\hat{P}_{12}\hat{H}\Psi = \hat{H}(\vec{x}_2, \vec{x}_1)\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1).$$

Però com el bescanvi d'electrons no modifica el hamiltonià,

$$\hat{H} = \hat{H}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \hat{H}(\vec{x}_2, \vec{x}_1),$$

tindrem que

$$\hat{P}_{12}\hat{H}\Psi = \hat{H}\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1).$$

D'altra banda, per la definició de \hat{P}_{12} sabem que

$$\hat{P}_{12}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1),$$

podem escriure finalment

$$\hat{P}_{12}\hat{H}\Psi = \hat{H}[\hat{P}_{12}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)] = \hat{H}\hat{P}_{12}\Psi.$$

Com Ψ pot ser qualsevol funció d'ona, tindrem que

$$\hat{P}_{12}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_{12},$$

és a dir,

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = 0.$$

[6] Podem generalitzar \hat{P}_{12} per a més de dues partícules.

L'operador \hat{P}_{12} pot generalitzar-se per a sistemes amb més de dues partícules. Parlarem del bescanvi de les partícules i -èsima i j -èsima,

$$\hat{P}_{i,j}\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N).$$

[7] \hat{P}_{ij} ens permet definir un *sistema de partícules idèntiques*.

Hem vist que l'àtom d'heli té dos electrons idèntics, i que \hat{P}_{12} commuta amb el hamiltonià \hat{H} . La generalització a qualsevol observable ens dóna la definició de *sistema de partícules idèntiques*.

Sistema de partícules idèntiques. Les partícules d'un sistema són idèntiques si, per a qualsevol observable A , el corresponent operador \hat{A} commuta amb qualsevol operador de bescanvi de dues partícules,

$$[\hat{A}, \hat{P}_{ij}] = 0, \quad \forall i, j.$$

[8] \hat{P}_{ij} només té dos autovalors, $p = \pm 1$.

Trobarem ara els autovalors d'un operador de bescanvi \hat{P}_{ij} . Comencem escrivint l'equació d'autovalors,

$$\hat{P}_{ij}\Psi = p\Psi,$$

on p és un dels autovalors que estem buscant. Ara multipliquem els dos costats per \hat{P}_{ij} ,

$$\hat{P}_{ij}^2\Psi = p^2\Psi. \tag{6.1}$$

D'altra banda, atès que l'acció de \hat{P}_{ij} és bescanviar les partícules i -èsima i j -èsima, tindrem que

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2\Psi &= \hat{P}_{ij}\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots) \\ &= \hat{P}_{ij}[\hat{P}_{ij}\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots)] \\ &= \hat{P}_{ij}\Psi(\dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots) \\ &= \Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots) = \Psi. \end{aligned}$$

Ara combinem aquest resultat amb l'Eq. (6.1),

$$\Psi = p^2\Psi.$$

Sistema de partícules idèntiques

\Downarrow

$$[\hat{A}, \hat{P}_{ij}] = 0$$

\Downarrow

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi &= a\Psi \\ \hat{P}_{ij}\Psi &= p\Psi\end{aligned}$$

\Downarrow

Ψ simètrica o antisimètrica

Figura 6.1: En un sistema de partícules idèntiques, qualsevol observable \hat{A} ha de commutar amb qualsevol operador de bescanvi \hat{P}_{ij} , cosa que implica que \hat{A} i \hat{P}_{ij} han de compartir autofuncions, cosa que implica que les autofuncions d' \hat{A} han de ser simètriques o antisimètriques.

Deduïm que

$$p^2 = 1,$$

i que

$$p = \pm 1.$$

Per tant,

$$\hat{P}_{ij}\Psi = p\Psi, \quad p = \pm 1.$$

Alerta! El fet que p només pugui prendre dos valors no implica que \hat{P}_{ij} només tinga dos autofuncions. Poden haver-hi moltes, d'autofuncions, que comparteixen el mateix valor de p , és a dir, que estan degenerades respecte a \hat{P}_{ij} .

9) Les autofuncions són *simètriques* o *antisimètriques*.

Funcions simètriques i antisimètriques. Les autofuncions de l'operador \hat{P}_{ij} es classifiquen d'acord amb el seu autovalor p : *simètriques* per a $p = +1$, o *antisimètriques* per a $p = -1$.

D'acord amb l'equació d'autovalors que acabem de veure, podem escriure que

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots) = \pm \Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots),$$

on el signe $+$ correspon al cas simètric i $-$ al antisimètric. En actuar amb \hat{P}_{ij} sobre Ψ obtenim

$$\Psi(\dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots) = \pm \Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots).$$

Concloem que una funció simètrica no canvia en res si bescanviem les partícules i -èsima i j -èsima, mentre que una funció antisimètrica canvia de signe,

$$\Psi(\dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots) = \begin{cases} \Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots), & \text{Simètrica} \\ -\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots), & \text{Antisimètrica} \end{cases}$$

10) Les autofuncions d'un sistema de partícules idèntiques han de ser o *simètriques* o *antisimètriques*.

Com hem vist en §1.6.3, dos operadors hermitians que commuten comparteixen autofuncions. Atès que, d'acord amb la definició de sistema de partícules idèntiques que hem vist en §6.1.1[7], l'operador de qualsevol observable del sistema commuta amb qualsevol operador de bescanvi, hem de concloure que les autofuncions de qualsevol observable d'un sistema de partícules idèntiques *han de ser simètriques o antisimètriques* respecte al bescanvi de dues de les partícules. Ho esquematitzem en la figura 6.1.

|11> Simètriques per a alguns bescanvis i antisimètriques per a altres? No.

Si el sistema té més de dues partícules idèntiques, podríem preguntar-nos si les funcions d'ona del sistema poden ser simètriques per a alguns bescanvis i antisimètriques per a altres. La resposta és que no, que les funcions d'ona, o són simètriques per a tots els bescanvis, o són antisimètriques per a tots els bescanvis.

Podem entendre-ho si pensem que si el bescanvi d'un parell de partícules fora simètric i el d'un altre parell antisimètric, aleshores les partícules no serien idèntiques. Es pot fer una demostració rigorosa mitjançant la teoria de grups.

6.1.2 Principi d'antisimetria

|1> Els electrons tenen espín semienter.

Fermions i bosons. Les partícules subatòmiques poden classificar-se d'acord amb el valor del seu nombre quàntic d'espín s : *fermions* per a s semienter, o *bosons* per a s enter.

Els electrons, els protons i els neutrons són fermions. Els fotons són bosons.

|2> Principi d'antisimetria: els electrons són antisimètrics.

Hem vist en §6.1.1|11> que les funcions d'ona d'un sistema de partícules idèntiques han de ser totalment simètriques o totalment antisimètriques. Passa que, de les dues possibilitats, només una està permesa, segons ens diu el *principi d'antisimetria de Pauli*.

Postulat VIII de la mecànica quàntica (principi d'antisimetria de Pauli). La funció d'ona d'un sistema de partícules idèntiques ha de ser *antisimètrica* respecte al bescanvi de partícules si les partícules són *fermions*, però *simètrica* si són *bosons*.



Wolfgang Pauli

El principi d'antisimetria pot demostrar-se mitjançant la mecànica quàntica relativista. En mecànica quàntica no relativista, el principi d'antisimetria s'afegeix com un postulat addicional.

|3> Dos fermions no poden ser al mateix 'lloc'.

Dos electrons i i j no poden ocupar el mateix lloc, és a dir, les seves coordenades \vec{x}_i i \vec{x}_j han de ser diferents. La demostració és fàcil. Per l'antisimetria de la funció d'ona,

$$\Psi(\dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots).$$

Si ara forcem que $\vec{x}_i = \vec{x}_j$, obtenim

$$\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_i, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_i, \dots),$$

i

$$2\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_i, \dots) = 0,$$

és a dir,

$$\Psi(\dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_i, \dots) = 0.$$

Això implica que la probabilitat que les coordenades de l'electró j siguin iguals a les de l'electró i és zero. Aquest fenomen s'anomena *repulsió de Pauli*.

Noteu que \vec{x} inclou tant les coordenades espacials \vec{r} com la d'espín σ . És a dir, que la repulsió de Pauli només apareix si els dos electrons que s'hi acosten tenen el mateix espín (els dos α o els dos β).

La repulsió de Pauli fa que els cossos materials 'xoquen' en comptes de travessar-se, i, en química, és imprescindible per explicar l'estructura de la taula periòdica.

6.1.3 Determinants de Slater

|1> Amb N electrons i N orbitals, podem construir un *determinant de Slater*.

Per a un sistema de N partícules idèntiques (amb coordenades $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$), i a partir d'un conjunt de N espín-orbitals $\{\psi_i\}_{i=1}^N$, definim el corresponent *determinant de Slater* Φ com,

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \dots & \psi_j(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{x}_i) & \dots & \psi_j(\vec{x}_i) & \dots & \psi_N(\vec{x}_i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \dots & \psi_j(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix},$$

on $1/\sqrt{N!}$ és un factor de normalització.

[2] Un determinant de Slater és antisimètric.

És fàcil veure que el determinant de Slater Φ és antisimètric: el bescanvi de les partícules k -èsima i l -èsima és equivalent al bescanvi de les files k -èsima i l -èsima del determinant, i, en qualsevol determinant, el bescanvi de dues files (o dues columnes) qualsevol canvia el signe del determinant.

[3] Hi ha una notació abreujada ...

El determinant Φ mostrat en l'Eq. (6.1.3) pot escriure's en forma abreujada com

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_j(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(i) & \dots & \psi_j(i) & \dots & \psi_N(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N) & \dots & \psi_j(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix},$$

[4] ... i una altra de més abreujada: $\Phi = |\psi_1 \dots \psi_j \dots \psi_N|$.

[5] En un determinant de Slater, no pot haver-hi dos espín-orbitals iguals.

Si, en un determinant de Slater com el que hem vist en §6.1.3[1], dos dels espín-orbitals són iguals, el determinant tindrà dues columnes iguals i per tant serà igual a zero. Això és el fonament del *principi d'exclusió* de Pauli.

Principi d'exclusió (Pauli). Dos electrons no poden ocupar el mateix espín-orbital.

El principi d'exclusió és crucial en l'obtenció de les configuracions electròniques dels àtoms, i per tant responsable en gran part de l'estructura de la taula periòdica.

[6] Una funció d'ona s'escriu com una combinació lineal de determinants.

[6.1] Per a partícules *interactuant*s, un determinant **no** és autofunció.

Per a sistemes de partícules idèntiques *interactuant*s (açò és, que s'atrauen o es repel·leixen, com els electrons en àtoms i molècules), els determinants de Slater no són autofuncions del hamiltonià.

[6.2] *Interacció de configuracions*: combinació lineal de determinants.

Ara bé, podem construir una funció de prova ξ com a combinació lineal d'un conjunt de determinants de Slater $\{\Phi_i\}$,

$$\xi = \sum_i c_i \Phi_i,$$

i després calcular els coeficients c_i mitjançant el *mètode variacional lineal* vist en §5.2.2, on els determinants de Slater fan el paper de funcions de base. Aquest procediment s'anomena *interacció de configuracions*.

6.2 El mètode de Hartree-Fock

[1] El hamiltonià atòmic conté *repulsió interelectrònica*.

L'operador hamiltonià d'un àtom de N electrons pot escriure's com una suma de components,

$$\hat{H} = \overbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}_i) \right)}^{\hat{H}^0} + \overbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}}^{\hat{V}_{ee}} + \dots$$

on \hat{H}^0 representa el hamiltonià d'un *sistema de N electrons independents* i V_{ee} la *repulsió interelectrònica* entre ells. Assumim massa infinita del nucli, cosa que ens permet negligir la seua energia cinètica. Els punts suspensius representen diverses contribucions com ara correccions relativistes o camps magnètics.

|1.1> Per a àtoms, $v(\vec{r}) = -Z/r$.

Per a un àtom de nombre atòmic Z , el potencial v que apareix en l'expressió de \hat{H}^0 representa l'atracció entre un electró i el nucli,

$$v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}.$$

Per a molècules veurem que v conté més d'un nucli.

|1.2> La repulsió intereletrònica \hat{V}_{ee} complica *molt* el problema.

Si el terme de repulsió intereletrònica \hat{V}_{ee} no existís, les autofuncions dels hamiltonians atòmics i moleculars serien determinants de Slater, construïts, per a àtoms, amb orbitals d'àtoms hidrogenoides. Malauradament no és així, cosa que complica molt l'obtenció de les autofuncions atòmiques i moleculars.

No obstant això, encara que no és exacte, es poden aproximar aquestes autofuncions mitjançant un únic determinant de Slater, cosa en què es basa l'anomenat *mètode de Hartree-Fock* que estudiarem a continuació.

|2> Mètode Hartree-Fock: el determinant de *mínima* energia.

|2.1> S'aplica el mètode variacional a una ξ que és un determinant.

Mètode de Hartree-Fock. El *mètode de Hartree-Fock* és un mètode variacional que fa servir una funció de prova ξ restringida a ser un determinant de Slater construït a partir de N *espín-orbitals* ortonormals,

$$\xi = |\psi_1 \cdots \psi_i \cdots \psi_N|, \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Els orbitals $\{\psi_i\}$ que donen el determinant de mínima energia s'anomenen *orbitals de Hartree-Fock*.

|2.2> És una aproximació: un únic determinant no és suficient.

El mètode de Hartree-Fock no és exacte: una autofunció del hamiltonià d'un àtom o molècula no pot escriure's com un únic determinant de Slater (una excepció serien els sistemes amb només un electró, on únic determinant sí que dona el resultat exacte).

|3> Els *orbitals de Hartree-Fock* són les autofuncions de l'*operador de Fock*.

Pot demostrar-se que els orbitals de Hartree-Fock són autofuncions d'un operador hermitià anomenat *operador de Fock*, \hat{F} ,

$$\hat{F}\psi_i = E_i\psi_i.$$

L'operador de Fock \hat{F} és un operador hermitià monoelectrònic, és a dir, que depèn de les coordenades d'un únic electró. Té la següent expressió,

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \sum_{i=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i),$$

on \hat{J}_i és l'*operador de Coulomb* i \hat{K}_i l'*operador de bescanvi* (no confondre amb els operadors de bescanvi \hat{P}_{ij} que hem vist en §6.1.1),

$$\begin{aligned} \hat{J}_i\psi_j(\vec{r}) &= \left[\int \frac{\psi_i^*(\vec{x}')\psi_i(\vec{x}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{x}' \right] \psi_j(\vec{r}) \\ \hat{K}_i\psi_j(\vec{r}) &= \left[\int \frac{\psi_i^*(\vec{x}')\psi_j(\vec{x}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{x}' \right] \psi_i(\vec{r}). \end{aligned}$$

|3.1> L'operador de Fock és 'artificial'.

L'operador de Fock \hat{F} és un operador artificial, és a dir, que l'utilitzem per la seva utilitat matemàtica, encara que no tingui associat cap observable.

|3.2> L'operador de Fock depèn de les seves autofuncions!

Una cosa curiosa de l'expressió de l'operador de Fock és que depèn (a través de les definicions de \hat{J}_i i \hat{K}_i) de les seves autofuncions ψ_i .

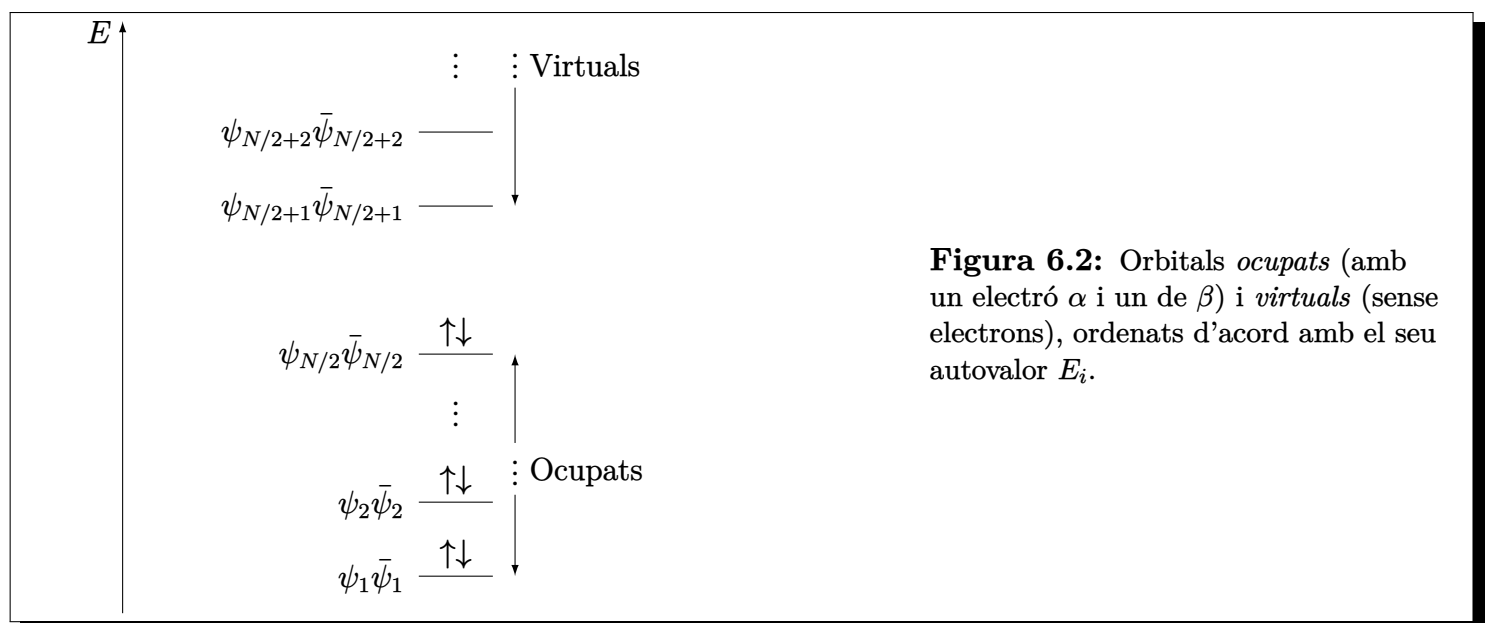


Figura 6.2: Orbitals *ocupats* (amb un electró α i un de β) i *virtuals* (sense electrons), ordenats d'acord amb el seu autovalor E_i .

3.3) Els N orbitals de menor energia són els orbitals *ocupats*.

L'operador de Fock té infinits orbitals. Els N orbitals de menor energia són els que s'utilitzen per estudiar l'estat fonamental. S'anomenen orbitals *ocupats* (vegeu la figura 6.2).

Els orbitals ocupats són els que s'utilitzen per construir el determinant de Hartree-Fock.

3.4) Els orbitals no ocupats s'anomenen *virtuals*.

L'operador de Fock té un nombre infinit de autofuncions, però només necessitem N (els ocupats) per a l'estat fonamental. Els orbitals restants no contribueixen a l'operador de Fock. Se'ls anomena *orbitals virtuals*, i poden tindre utilitat per a estats excitats (vegeu la figura 6.2).

4) Per a un nombre parell d'electrons, tindrem un sistema en *capa tancada*.

Una variant simplificada del mètode Hartree-Fock s'utilitza en sistemes amb un nombre parell d'electrons quan tots els electrons estan aparellats, és a dir, que el determinant de Slater es construeix amb només $N/2$ orbitals espacials doblement ocupats (és a dir, per cada orbital espacial tindrem un orbital α i un altre β),

$$\Phi = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_i\bar{\psi}_i \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}|.$$

Un sistema d'aquestes característiques és un sistema en *capa tancada*. El mètode Hartree-Fock aplicat a sistemes en capa tancada s'anomena, en anglès, *Restricted Hartree-Fock* (RHF), i té l'avantatge que només necessita la mitat d'orbitals espacials.

5) En àtoms, s'utilitza l'*aproximació del camp central*.

Per a àtoms sol utilitzar-se una variant simplificada del mètode de Hartree-Fock anomenada *aproximació del camp central*, on els orbitals s'escriuen com el producte d'un factor radial (que depèn únicament de r) i d'un harmònic esfèric,

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi).$$

La forma d'aquests orbitals es la mateixa que la dels orbitals de l'àtom d'hidrogen (vegeu §4.2|6)).

6) L'aproximació de Hartree-Fock és el primer pas. Podem anar més lluny.

6.1) L'error del mètode de Hartree-Fock és l'*energia de correlació*.

El mètode de Hartree-Fock és un mètode aproximat. L'error de l'energia Hartree-Fock s'anomena *energia de correlació*.

Energia de correlació. L'energia de correlació E_c és la diferència entre l'energia exacta E i l'energia Hartree-Fock E_{HF} ,

$$E_c = E - E_{HF}.$$

L'energia de correlació sempre és negativa, o, a tot estirar, zero. Això és degut a que l'energia Hartree-Fock E_{HF} és una aproximació a l'energia exacta E , i per tant, d'acord amb el principi variacional,

$$E_{HF} \geq E,$$

de manera que

$$0 \geq E - E_{HF} = E_c.$$

En el cas de sistemes amb només un electró (com l'àtom d'hidrogen), en no haver-hi repulsió interelectrònica, l'energia de correlació és zero.

[6.2] La *interacció de configuracions* utilitza més d'un determinant de Slater.

Si volem més qualitat que la que ens dóna el mètode Hartree-Fock, podem utilitzar el mètode d'*interacció de configuracions* que hem vist en §6.1.3|6.2): construïm una funció de prova ξ com una combinació lineal de determinants de Slater Φ_i ,

$$\xi = \sum_i c_i \Phi_i.$$

Els coeficients c_i es calculen pel mètode variacional, mentre que els determinants Φ_i es construeixen a partir dels orbitals Hartree-Fock, tant ocupats com virtuals.

6.3 La taula periòdica

[1] Estudiarem els àtoms polieletrònics amb el mètode Hartree-Fock.

[2] El orbitals Hartree-Fock són molt pareguts als dels àtoms hidrogenoides.

Hem vist en §6.2|5) que, en un càlcul Hartree-Fock per a àtoms polieletrònics, un orbital s'expressa com el producte d'un factor radial i un harmònic esfèric,

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi).$$

Aquesta forma també és la que tenen els orbitals dels àtoms hidrogenoides, i resulta que els respectius factors radials són molt pareguts (en forma, nombre quàntic, nombre de nodes).

Això fa que moltes de les propietats dels orbitals dels àtoms hidrogenoides també siguin vàlides per als orbitals dels àtoms polieletrònics. En particular, per a orbitals d'àtoms polieletrònics utilitzarem la mateixa nomenclatura dels àtoms hidrogenoides: $1s$, $2s$, $2p$, ...

[3] Les *configuracions electròniques* s'estructuren en *capes* i *subcapes*.

Repassarem a continuació tres conceptes molt útils per descriure l'estructura electrònica dels àtoms.

Capa. Conjunt d'orbitals d'un àtom amb el mateix nombre quàntic n .

Subcapa. Conjunt d'orbitals d'un àtom amb els mateixos nombres quàntics n i l .

Configuració electrònica. Conjunt d'orbitals ocupats d'un àtom, indicat com el nombre d'orbitals ocupats en cada subcapa no buida.

Per exemple la configuració electrònica de l'estat fonamental del carboni és

$$1s^2 2s^2 2p^2,$$

i té dues capes ($1s^2$ i $2s^2 2p^2$) i tres subcapes ($1s^2$, $2s^2$ i $2p^2$).

[4] La notació gràfica indica el determinant de Slater utilitzat.

La típica notació gràfica utilitzada pels llibres de química elemental posa vectors cap amunt (\uparrow , per a $m_s = +1/2$) o cap avall (\downarrow , per a $m_s = -1/2$) en una determinada casella, la posició de la qual ens dóna el valor de m_l (m_l creix d'esquerra a dreta). Per exemple, un electró $2p$ amb $m_l = -1$ i $m_s = 1/2$ es representaria com

$$m_l = -1, m_s = +1/2 \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ccc} m_l = -1 & 0 & 1 \\ \uparrow & & \end{array}.$$

A un estat atòmic especificat d'aquesta manera li correspon un determinant de Slater. Per exemple, per a l'àtom de carboni, la notació

$$\begin{array}{ccc} 1s^2 & 2s^2 & 2p^2 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \quad \uparrow \quad \end{array}$$

vol dir que estem utilitzant el següent determinant de Slater,

$$|\Psi_{1s} \bar{\Psi}_{1s} \Psi_{2s} \bar{\Psi}_{2s} \Psi_{2p-1} \Psi_{2p0}|.$$

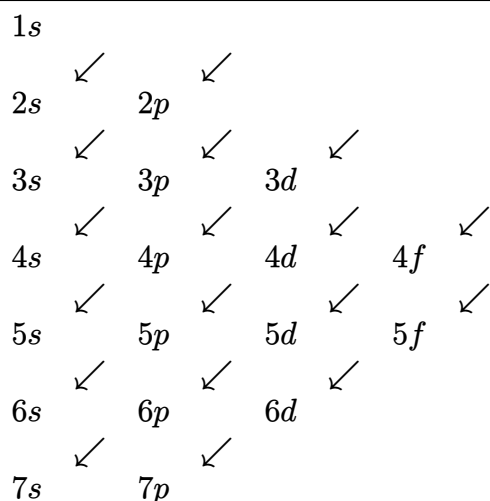


Figura 6.3: Ordre d'ocupació de les subcapes atòmiques, segons les fletxes en diagonal.

5) El *principi d'Aufbau* ens diu l'ordre d'ocupació de les subcapes.

La configuració electrònica es determina mitjançant el *principi d'Aufbau* (o de construcció), que ens diu que els orbitals s'omplien per ordre de menor a major energia.

Per a l'àtom d'hidrogen, els orbitals amb el mateix nombre quàntic n estan degenerats, però això no és cert en àtoms polieletrònics, on orbitals en subcapes diferents tenen energia distinta. L'ordre energètic de les diverses subcapes és el següent,

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \quad \dots$$

Aquesta seqüència és fàcil de recordar amb l'ajut de la figura 6.3.

Originàriament, el principi d'Aufbau era una regla empírica. El mètode de Hartree-Fock el confirma, i selecciona els *orbitals ocupats* per ordre d'energia.

6) *Apantallament* i *penetració* expliquen el principi d'Aufbau.

Una cosa una mica inesperada de l'ordre d'ocupació del principi d'Aufbau és que un orbital $4s$ s'ompli abans que un $3d$. Raonarem perquè a continuació,

6.1) La *densitat electrònica* ens diu quin electrons penetren més.

Podem estudiar la distribució d'un electró en un orbital Ψ mitjançant la seva *densitat radial*, definida matemàticament com

$$P(r) = r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi.$$

La probabilitat de trobar un electró a una distància r del nucli es proporcional a $P(r)$. La figura 6.4 ens mostra la distribució radial d'alguns orbitals de l'àtom d'hidrogen.

Direm que un orbital 'penetra' més si està més a prop del nucli que un altre electró. Per exemple, observant la figura 6.4, podem concloure que l'orbital $3s$ penetra més que el $3p$, ja que el $3s$ presenta un màxim, encara que petit, molt a prop del nucli. L'orbital $3d$, en canvi, penetra menys que el $3p$, perquè el seu únic màxim és lluny del nucli.

6.2) Els orbitals que penetren més estan menys apantallats.

Un electró en un àtom polieletrònic, a més d'experimentar l'atracció del nucli, està sotmès també a la repulsió dels altres electrons.

La càrrega nuclear que un electró 'sent' ve disminuïda per tots els electrons que es troben situats entre l'electró i el nucli. És el que s'anomena *apantallament* de la càrrega nuclear per els altres electrons.

La magnitud de l'apantallament depèn de la *penetració* de cadascun dels orbitals. Com hem vist, els orbitals de tipus s són els que més penetren, i per tant experimentaran molt poc apantallament.

6.3) Els orbitals menys apantallats tenen una energia més baixa.

Els orbitals menys apantallats tenen una energia més baixa, ja que poden gaudir de la plenitud de l'atracció nuclear sense ser molestats pels altres electrons. Per això, l'energia dels orbitals $4s$ és inferior a la dels $3d$, cosa que fa que aquells s'ocupen abans.

En la figura 6.5 s'esquematitzen les energies dels orbitals d'un àtom polieletrònic. En l'àtom d'hidrogen, tots els orbitals d'una capa (per exemple, $3s$, $3p$ i $3d$) tenen la mateixa energia (vegeu §4.3|6.3)). En àtoms

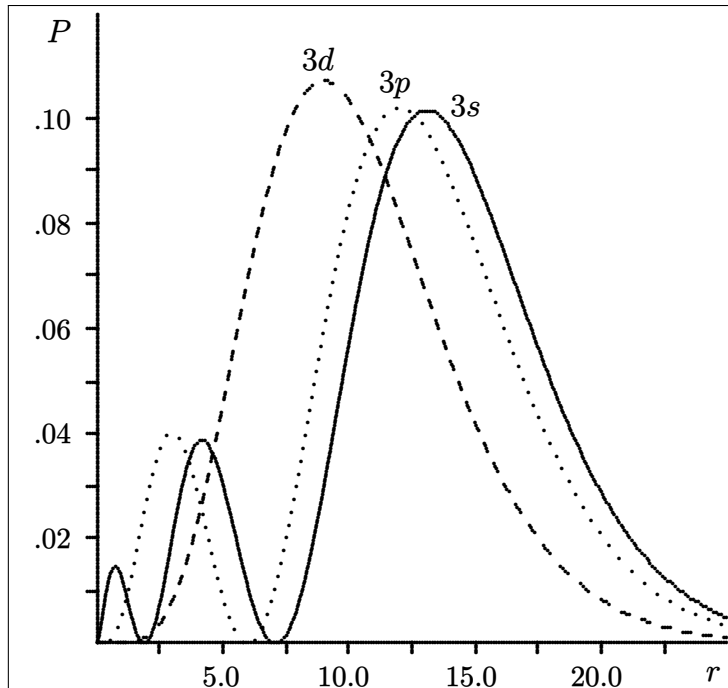


Figura 6.4: Densitat radial d'alguns orbitals de l'àtom d'hidrogen (dades en u.a.).

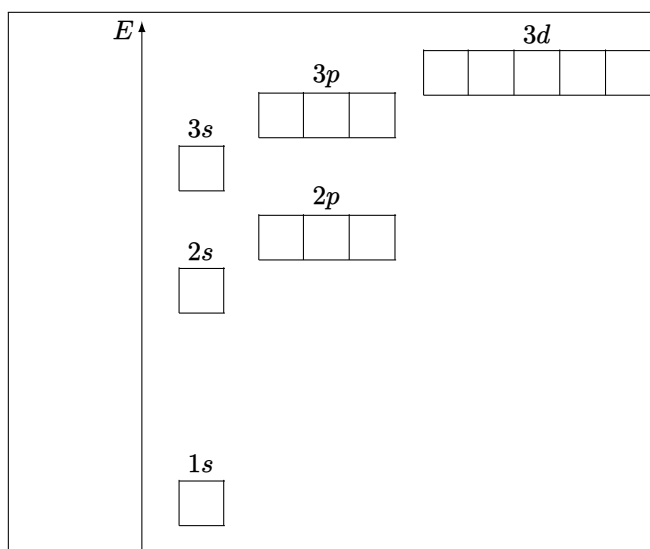


Figura 6.5: Esquema aproximat de les energies dels orbitals d'un àtom polieletrònic. Els orbitals 4s, que no s'han dibuixat, tindrien una energia inferior a la dels 3d.

polieletrònics, però, aquesta degeneració es trenca com a conseqüència de la repulsió intereletrònica. L'ordre d'ocupació coincideix aproximadament amb l'ordre energètic dels orbitals, encara que, per als elements de transició, on la diferència d'energia entre orbitals s i d és molt petita, poden produir-se excepcions.

6.4 Termes espectrals atòmics

[1] Una configuració electrònica pot tindre més d'un estat.

En general, una configuració electrònica representa a més d'un estat. Per exemple, la configuració electrònica de l'estat fonamental de l'hidrogen, $1s^1$, té dos estats,



i



Una altre exemple seria l'àtom de carboni, la configuració electrònica fonamental del qual ($1s^2 2s^2 2p^2$) té 15 estats amb energies distribuïdes en tres conjunts degenerats, com s'il·lustra en la figura 6.6. Aquesta

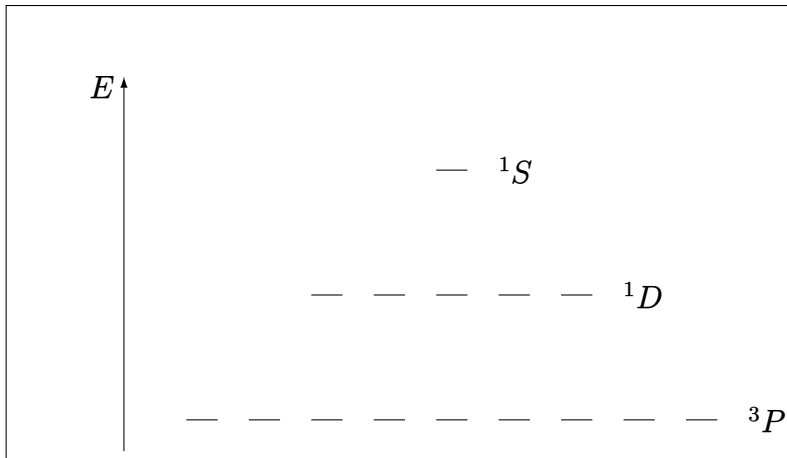


Figura 6.6: Esquema de la distribució de l'energia dels estats corresponents a la configuració electrònica $1s^2 2s^2 2p^2$ (fonamental) de l'àtom de carboni.

distribució tan peculiar pot explicar-se, com veurem a continuació, amb l'ajut dels operadors de moment angular

|2) Necessitem el moment angular orbital i d'espín totals.

Per a un sistema de N electrons, definirem el *moment angular orbital total* $\hat{\vec{L}}$ i el *moment angular d'espín total* $\hat{\vec{S}}$ com la suma dels respectius moments corresponents als electrons individuals ($\hat{\vec{l}}_i$ i $\hat{\vec{s}}_i$),

$$\begin{aligned}\hat{\vec{L}} &= \sum_i^N \hat{\vec{l}}_i \\ \hat{\vec{S}} &= \sum_i^N \hat{\vec{s}}_i.\end{aligned}$$

|3) Els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 i \hat{S}_z commuten entre ells.

Pot demostrar-se que, per a àtoms, els operadors vectors $\hat{\vec{L}}$ i $\hat{\vec{S}}$ commuten amb el hamiltonià atòmic no relativista $\hat{H} \equiv \hat{H}^0 + \hat{V}_{ee}$, de manera que els cinc operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 y \hat{S}_z commutaran entre ells i, per tant, compartiran autofuncions,

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{L}^2\Psi &= L(L+1)\Psi \\ \hat{L}_z\Psi &= M_L\Psi, \quad M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L \\ \hat{S}^2\Psi &= S(S+1)\Psi \\ \hat{S}_z\Psi &= M_S\Psi, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S.\end{aligned}$$

Noteu l'expressió dels autovalors (en unitats atòmiques) dels operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 y \hat{S}_z , típica dels operadors de moment angular.

|4) Terme atòmic: estats degenerats amb mateix L i S .

Pot demostrar-se que tots els estats atòmics *degenerats* que surtin de la mateixa configuració electrònica i que tinguin la mateixa energia (per a $\hat{H} \equiv \hat{H}^0 + \hat{V}_{ee}$) han de tindre necessàriament els mateixos valors dels nombres quàntics L i S . El conjunt d'aquests estats degenerats s'anomena *terme espectral atòmic*.

Terme espectral atòmic. Conjunt d'estats atòmics procedents de la mateixa configuració electrònica que tenen la mateixa energia i els mateixos valors de L i de S .

|4.1) Un terme té $(2L+1)(2S+1)$ estats degenerats.

Atès que M_L pot tindre $2L+1$ valors diferents (de $-L$ fins a L en increments d'1), i que M_S pot prendre $2S+1$ valors (de $-S$ fins a S en increments d'1), deduïm que un terme tindrà $(2L+1)(2S+1)$ estats, tots ells degenerats.

|5) Notació: per exemple, per a $L=2$ i $S=1$, el terme és 3D .

|5.1) S'utilitza una lletra majúscula per especificar el valor de L .

En comptes d'especificar el valor de L per a un terme atòmic, sol utilitzar-se una lletra, l'equivalència de la qual és la següent,

Taula 6.1: Termes resultants de configuracions electròniques per a electrons no equivalents.

<i>ss</i>	$^1S, ^3S$
<i>sp</i>	$^1P, ^3P$
<i>sd</i>	$^1D, ^3D$
<i>pp</i>	$^1D, ^3D, ^1P, ^3P, ^1S, ^3S$

Taula 6.2: Termes resultants de configuracions electròniques per a electrons equivalents (els nombres entre parèntesis ens indiquen les vegades que apareix eixe terme).

s^2, p^6, d^{10}	1S
p, p^5	2P
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

Lletra	S	P	D	F	G	H	I	K	L	...
<i>L</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...

Noteu que l'equivalència és la mateixa que vam utilitzar per al nombre quàntic l en els orbitals dels àtoms hidrogenoides, però en majúscules.

[5.2) Per a S , donarem la *multiplicitat*: $2S + 1$ (singlet, doblet, triplet, ...).

Per a S , en comptes del seu valor, es dona l'anomenada *multiplicitat*, definida per la quantitat $2S + 1$. La multiplicitat indica el nombre de valors diferents que pot tindre M_S . Si un terme té multiplicitat 1 direm que és un *singlet*, si té multiplicitat 2 que és un *doblet*, si té multiplicitat 3 que és un *triplet*, ...

[5.3) Un exemple: per a $L = 2$ i $S = 1$, el símbol del terme és 3D .

El símbol que s'utilitza per referir-se a un terme el construïm a partir de la lletra per a L i amb la multiplicitat com a superíndex, però situada *davant* de la lletra. Per exemple, per a un terme amb $L = 2$ i $S = 1$ el símbol és

$^3D.$

[6) Quins termes té una configuració electrònica?

Necessitem saber quins termes espectroscòpics té una determinada configuració electrònica. El procediment que s'utilitza per obtindre'ls depèn del tipus de configuració: podem tindre *electrons no equivalents* (en subcapes diferents, per exemple, $2p^13p^1$) i *electrons equivalents* (en la mateixa subcapa, per exemple, $2p^2$). El procediment que s'ha d'aplicar en cada cas s'il·lustra en els exemples 6.1 i 6.2.

[7) Els resultats per a moltes configuracions està tabulat

Els termes de les configuracions més freqüents es presenten en la taula 6.1 (electrons no equivalents) i en la taula 6.2 (electrons equivalents).

Observant les taules, podem traure les següents conclusions.

- Les subcapes completes o *tancades* (s^2, p^6, d^{10}, \dots) donen lloc a un únic terme 1S amb $L = 0$ y $S = 0$. Per això, en obtindre els termes d'una configuració, podem ignorar les subcapes completes. Si totes les subcapes d'una configuració estan completes, l'únic terme serà un 1S .
- Els termes de dues subcapes *complementàries* són iguals (diem que dues subcapes són complementàries si una subcapa té N electrons i a l'altra li falten N electrons per a ser completa o tancada). Per exemple, les subcapes p^2 i p^4 són complementàries i tenen els mateixos termes.

Exemple 6.1 (no equivalents): Obtingueu els termes espectrals atòmics de la configuració electrònica $2p^1 3p^1$.

Resposta: Els electrons estan en subcapes diferents ($2p$ i $3p$) i per tant es tracta d'*electrons no equivalents*. El procediment per a obtenir els termes es basa en trobar tots els valors possibles dels nombres quàntics L i S , sense aplicar cap restricció, i després combinar-los:

- Començarem sumant el moment angular orbital L de cadascun dels dos electrons. Com els dos són de tipus p , ambdós tenen un nombre quàntic l igual a 1. Segons §3.7|3), els valors possibles del nombre quàntic L de la suma aniran de $|1 - 1|$ fins a $1 + 1$ en increments d'una unitat,

$$L = 0, 1, 2.$$

- Després sumem el moment angular d'espín S . Per a qualsevol electró, el nombre quàntic d'espín s és igual a $1/2$, de manera que els valors possibles d'el nombre quàntic S de la suma aniran de $|1/2 - 1/2|$ fins a $1/2 + 1/2$ en increments d'una unitat,

$$S = 0, 1.$$

- Finalment, obtenim totes les combinacions possibles dels valors d' L i d' S :

	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$
$S = 0$	1S	1P	1D
$S = 1$	3S	3P	3D

Obtenim sis termes: $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$.

En cas de tindre més de dos electrons no equivalents, aplicariem repetidament el procés anterior.

Exemple 6.2 (equivalents): Obtingueu els termes espectrals atòmics de la configuració electrònica $2p^2$.

Resposta: Els electrons estan en la mateixa subcapa i per tant es tracta d'*electrons equivalents*. El procediment que expliquem a continuació per a obtenir el termes aprofita tant per a electrons equivalents com per a no equivalents, però és més laboriós que el que hem vist abans en l'exemple 6.1 (vàlid únicament per al cas no equivalent) perquè hem d'aplicar certes restriccions.

El procediment requereix l'obtenció de tots els valors possibles dels nombres quàntics M_L (corresponent a \hat{L}_z) i M_S (corresponents a \hat{S}_z). Tant l'un com l'altre representen la suma dels nombres quàntics m_{l_i} i m_{s_i} de cada electró individual,

$$M_L = \sum_{i=1}^N m_{l_i}$$

$$M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}.$$

A l'hora d'obtenir els valors permesos de m_{l_i} i m_{s_i} hem de tindre en compte el següent:

- El principi d'exclusió de Pauli prohibeix estats com aquest,

$\uparrow\uparrow$		
--------------------	--	--

(vegeu la notació gràfica explicada en §6.3|4)).

- Alguns estats poden representar-se de més d'una manera, per la qual cosa hem d'anar amb cura de no comptar-los més d'una vegada. Per exemple, els dos diagrames següents representen el mateix estat,

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array} \equiv \begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow\uparrow & & \\ \hline \end{array}.$$

Podem veure l'equivalència si els reescrivim com a determinants de Slater,

$$|2p_{-1} \overline{2p_{-1}}| = -|\overline{2p_{-1}} 2p_{-1}|.$$

Per l'antisimetria dels determinants, el bescanvi de dues columnes (orbitals) deixa inalterat el determinant i únicament canvia el seu signe.

- Els següents diagrames representen estats diferents,

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \\ \hline \end{array} \neq \begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array},$$

ja que els determinants corresponents no són equivalents,

$$|2p_{-1} \overline{2p_0}| \neq |\overline{2p_{-1}} 2p_0|.$$

Tenint en compte les restriccions anteriors, construïm una taula amb tots els estats possibles per a la configuració $2p^2$, cosa que ens dóna els valors corresponents de $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ i $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$.

Estat	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0
$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow\downarrow & \\ \hline \end{array}$	0	1/2	0	-1/2	0	0
$\begin{array}{ c c c } \hline & & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	1	1/2	1	-1/2	2	0
$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & & \uparrow \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	1	1/2	0	1
$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & & \downarrow \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	1	-1/2	0	0
$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & & \uparrow \\ \hline \end{array}$	-1	-1/2	1	1/2	0	0
$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & & \downarrow \\ \hline \end{array}$	-1	-1/2	1	-1/2	0	-1
$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	0	1/2	-1	1
$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \downarrow & \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	0	-1/2	-1	0
$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$	-1	-1/2	0	1/2	-1	0
$\begin{array}{ c c c } \hline \downarrow & \downarrow & \\ \hline \end{array}$	-1	-1/2	0	-1/2	-1	-1
$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	0	1/2	1	1/2	1	1
$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$	0	1/2	1	-1/2	1	0
$\begin{array}{ c c c } \hline & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	0	-1/2	1	1/2	1	0
$\begin{array}{ c c c } \hline & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$	0	-1/2	1	-1/2	1	-1

Una vegada tenim tots els valors de M_L i M_S corresponents a la configuració electrònica, podem obtenir els valors de L i S permesos. Això és possible gràcies a les següents relacions,

$$\begin{aligned} M_L &= -L, -L+1, \dots, L-1, L \\ M_S &= -S, -S+1, \dots, S-1, S. \end{aligned}$$

Per trobar el primer terme de la configuració, igualem L al màxim de M_L en valor absolut, i, d'entre els estats que tenen eixe $|M_L|$, igualem S al màxim de M_S en valor absolut:

$$\begin{aligned} L &= \max |M_L| = 2 \quad (\text{tots els estats}) \\ S &= \max |M_S| = 0 \quad (\text{estats amb } |M_L| = 2) \end{aligned}$$

Concloem que ha d'haver un terme amb $L = 2$ i $S = 0$, és a dir, un terme 1D .

Un terme 1D té cinc estats:

$$\begin{array}{c|ccccc} M_L & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \hline M_S & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Per evitar contar aquests cinc estats una altra vegada, els ratllem:

Estat	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
$\uparrow\downarrow$ 	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0
 $\uparrow\downarrow$ 	0	1/2	0	-1/2	0	0
 $\uparrow\downarrow$	1	1/2	1	-1/2	2	0
\uparrow \uparrow	-1	1/2	1	1/2	0	1
\uparrow \downarrow	-1	1/2	1	-1/2	0	0
\downarrow \uparrow	-1	-1/2	1	1/2	0	0
\downarrow \downarrow	-1	-1/2	1	-1/2	0	-1
\uparrow \uparrow 	-1	1/2	0	1/2	-1	1
\uparrow \downarrow 	-1	1/2	0	-1/2	-1	0
\downarrow \uparrow 	-1	-1/2	0	1/2	-1	0
\downarrow \downarrow 	-1	-1/2	0	-1/2	-1	-1
 \uparrow \uparrow	0	1/2	1	1/2	1	1
 \uparrow \downarrow	0	1/2	1	-1/2	1	0
 \downarrow \uparrow	0	-1/2	1	1/2	1	0
 \downarrow \downarrow	0	-1/2	1	-1/2	1	-1

Important: De vegades tenim diversos estats compatibles amb uns determinats valors de M_L i M_S . Per exemple, en la taula veiem dos estats amb $M_L = 1$ i $M_S = 0$. En casos així, només s'ha de ratllar un dels estats (quin? tant se val!).

Per trobar el següent terme, repetim el procediment anterior, però sense comptar els estats que hem ratllat:

$$\begin{aligned} L &= \max |M_L| = 1 \quad (\text{tots els estats}) \\ S &= \max |M_S| = 1 \quad (\text{estats amb } |M_L| = 1) \end{aligned}$$

Concloem que ha d'haver un terme amb $L = 1$ i $S = 1$, és a dir, un terme 3P , amb nou estats (corresponents a la combinació de $M_L = -1, 0, 1$ amb $M_S = -1, 0, 1$). Ratllem aquests nou estats de la taula, però ara amb

doble ratlla.

Estat	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
$\uparrow\downarrow$	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0
	0	1/2	0	-1/2	0	0
	1	1/2	1	-1/2	2	0
\uparrow	-1	1/2	1	1/2	0	1
\downarrow	-1	1/2	1	-1/2	0	0
\downarrow	-1	-1/2	1	1/2	0	0
\downarrow	-1	-1/2	1	-1/2	0	-1
\uparrow	-1	1/2	0	1/2	-1	1
\uparrow	-1	1/2	0	-1/2	-1	0
\downarrow	-1	-1/2	0	1/2	-1	0
\downarrow	-1	-1/2	0	-1/2	-1	-1
	0	1/2	1	1/2	1	1
	0	1/2	1	-1/2	1	0
	0	-1/2	1	1/2	1	0
	0	-1/2	1	-1/2	1	-1

Ara només queda un estat amb $L = 0$ i $S = 0$ que correspon a un terme 1S .

Resumint, $2p^2$ té tres termes: 1D , 3P i 1S , cosa que està d'acord amb el que hem vist abans en la figura 6.6.

6.5 Nivells espectrals

[1] El *moment angular electrònic total* $\hat{\vec{J}}$ és la suma de $\hat{\vec{L}}$ i $\hat{\vec{S}}$.

El *moment angular electrònic total* es defineix com la suma dels moments angulars orbital i d'espín totals,

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}.$$

[2] Per a àtoms, \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z , \hat{J}^2 , \hat{J}_z commuten entre ells.

Hem vist en §6.4[3] que els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 i \hat{S}_z commuten entre ells. Pot demostrar-se que, en un model no relativista, els operadors \hat{J}^2 i \hat{J}_z commuten amb els cinc anteriors i també entre ells. Concloem que tots set operadors comparteixen autofuncions,

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{L}^2\Psi &= L(L+1)\Psi \\ \hat{L}_z\Psi &= M_L\Psi, \quad M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L \\ \hat{S}^2\Psi &= S(S+1)\Psi \\ \hat{S}_z\Psi &= M_S\Psi, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S \\ \hat{J}^2\Psi &= J(J+1)\Psi, \quad J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S \\ \hat{J}_z\Psi &= M_J\Psi, \quad M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J.\end{aligned}$$

Com es tracta d'una suma de moments angulars independents, els possibles valors de J vénen donats per §3.7[3].

[3] *Nivell*: estats d'un terme amb el mateix J .

El nombre quàntic J s'utilitza per definir els anomenats *nivells espectrals atòmics*.

Nivell espectral atòmic. Conjunts d'estats d'un terme amb el mateix valor de J .

[3.1] Símbol d'un nivell: afegim J al terme.

El símbol d'un nivell s'obté afegint J darrere del símbol del terme i com a subíndex. Per exemple, un terme 3P té tres nivells amb $J = 0, 1, 2$,

$$^3P \rightarrow ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$$

(per a un terme 3P , $L = 1$ i $S = 1$, de manera que $J = |1 - 1|, \dots, 1 + 1 = 0, 1, 2$).

[3.2] Un nivell té $2J + 1$ estats degenerats.

Un nivell té $2J + 1$, corresponents als possibles valors de M_J ,

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J.$$

En absència de camps magnètics, tots els estats d'un nivell estan degenerats.

[4] En el cas no relativista, tots els nivells d'un terme tenen la mateixa energia.

Per al hamiltonià no relativista $\hat{H} \equiv \hat{H}^0 + \hat{V}_{ee}$, tots els nivells d'un terme tenen la mateixa energia. Si afegim correccions relativistes, com ara la *interacció espín-òrbita* que estudiarem a continuació, aquesta degeneració es trenca.

6.6 Interacció espín-òrbita

[1] La interacció entre el camp magnètic de \vec{L} i el de \vec{S} és un efecte relativista.

L'anomenada *interacció espín-òrbita* (o *acoblament espín-òrbita*) és un efecte relativista que representa la interacció entre el camp magnètic generat pel moment angular orbital i el moment magnètic de l'espín de l'electró.

[2] S'afegeix una pertorbació \hat{H}_{SO} que trenca la degeneració entre nivells.

La interacció espín-òrbita s'afegeix com una correcció (pertorbació) \hat{H}_{SO} al hamiltonià no relativista. Per a àtoms no massa pesants, la magnitud d'aquesta correcció és petita i pot tractar-se mitjançant la teoria de pertorbacions.

L'efecte de \hat{H}_{SO} és trencar la degeneració dels nivells d'un terme.

[3] Per a un àtom hidrogenoide, $\hat{H}_{SO} = \varepsilon(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$.

Per a un àtom hidrogenoide, la interacció espín-òrbita té la següent expressió,

$$\hat{H}_{SO} = \varepsilon(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}},$$

on ε és una funció que depèn de r , la distància al nucli. Com aquesta correcció és petita, podem aproximar la seva contribució a l'energia total amb la teoria de pertorbacions. La pertorbació de primer ordre és,

$$E_{SO} = \langle \Psi^{\text{nr}} | \hat{H}_{SO} | \Psi^{\text{nr}} \rangle,$$

on Ψ^{nr} és l'autofunció del hamiltonià no relativista $\hat{H}^0 + \hat{V}_{ee}$.

[4] El producte escalar $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$ pot expressar-se d'un altra manera.

El producte $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$ pot expressar-se d'una manera més convenient tenint en compte la definició de $\hat{\vec{J}}$,

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{J}} = (\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}) \cdot (\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}) \\ &= \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{S}} + \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} + \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}}, \end{aligned}$$

i, com $\hat{\vec{L}}$ i $\hat{\vec{S}}$ commuten,

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}},$$

d'on deduïm que

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2).$$

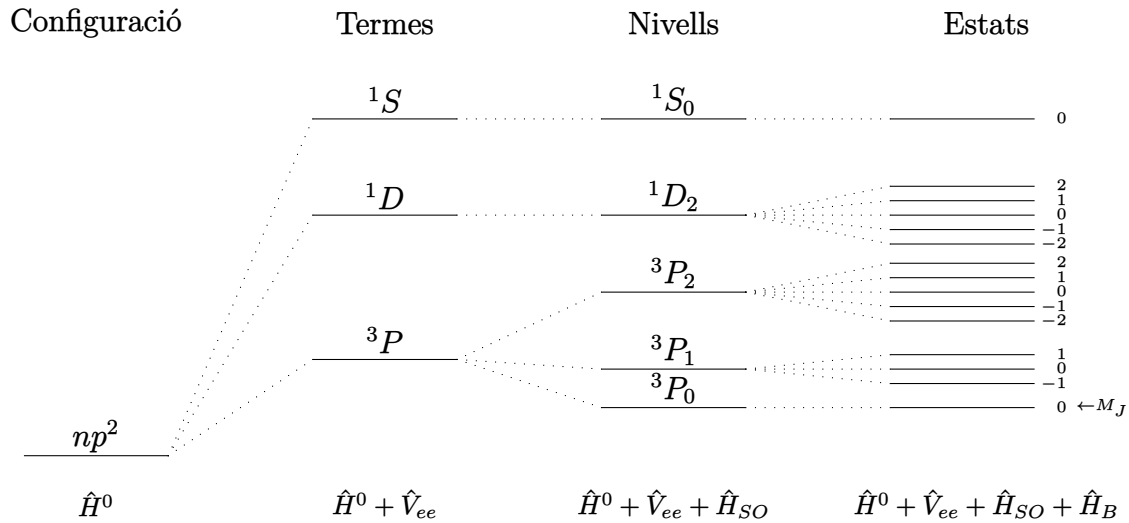


Figura 6.7: Representació esquemàtica (no està feta a escala) de les energies dels termes, nivells i estats d'una configuració electrònica $2p^2$.

[5] Per a àtoms polieletrònics, donarem l'expressió aproximada de l'energia.

Per a àtoms polieletrònics, la interacció espín-òrbita és més complicada que per a àtoms hidrogenoides. Ens limitarem a donar l'expressió aproximada de l'energia,

$$E_{SO} \approx \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$

on A és una constant, amb el mateix valor per a tots els nivells d'un mateix terme. Compte que A pot ser positiva o negativa.

[6] La dependència de l'energia en J causa l'estructura fina.

En tenir en compte la interacció espín-òrbita, l'energia dels nivells d'un terme comença a dependre, com hem vist, del nombre quàntic J , la qual cosa fa que els nivells deixen de ser degenerats.

Aquest desdoblament de l'energia dels nivells causa l'anomenada *estructura fina* dels espectres atòmics.

[7] Un camp magnètic trenca la degeneració dels estats d'un nivell.

Els estats d'un nivell corresponents a diferents valors de M_J estan degenerats. Aquesta degeneració pot trencar-se si apliquem un camp magnètic.

Si B és el mòdul del camp magnètic aplicat, la correcció \hat{H}_B que ha d'afegir-se al hamiltonià atòmic i la corresponent correcció energètica E_B són les següents

$$\begin{aligned}\hat{H}_B &= \beta_e B (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \\ E_B &= \beta_e g B M_J,\end{aligned}$$

on β_e és el *magnetó de Bohr*,

$$\beta_e = \frac{1}{2} \text{u.a.},$$

i g és el *factor de Landé*,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

[8] Les contribucions a \hat{H} van trencant la degeneració: termes, nivells, estats.

En la figura 6.7 representem esquemàticament el desdoblament d'una configuració electrònica en termes, nivells i estats a mesura que afegim contribucions al hamiltonià atòmic, l'expressió del qual hem vist en §6.2[1].

[9] Les regles de Hund ens permeten trobar els termes i nivells de menor energia.

Per predir quin dels termes i nivell procedents d'una configuració electrònica tenen la menor energia s'utilitza un conjunt de regles empíriques anomenades *regles de Hund*.

Regles de Hund.

1. El terme amb la màxima multiplicitat serà el de menor energia.
2. Si hi ha més d'un terme amb multiplicitat màxima, aleshores el de menor energia serà el que tinga un L més gran.
3. Per a l'energia dels nivells:
 - Si l'ocupació de la subcapa és inferior a la mitat, el nivell més estable és el de menor J (A positiva).
 - Si l'ocupació de la subcapa és superior a la mitat, el nivell més estable és el de major J (A negativa).

Noteu que si l'ocupació de la subcapa és exactament la mitat, el terme de menor energia (màxima multiplicitat) té $L = 0$, i per tant només hi ha un nivell.

Capítol 7

Introducció a l'estudi de molècules

7.1 Introducció

|1> El hamiltonià molecular té cinc components.

Una molècula està composta d'electrons i nuclis. Si exclouem les correccions relativistes, el hamiltonià molecular, en unitats atòmiques, té la següent expressió,

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}}_{\hat{V}_{nn}} - \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}}}_{\hat{V}_{ne}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}},$$

on els subíndexs i i j es refereixen a electrons i els a i b a nuclis. (Com la massa dels electrons és 1 en unitats atòmiques, no hi ha apareix.) \hat{H} té cinc components, dos d'energia cinètica (dels electrons, \hat{T}_e , i dels nuclis, \hat{T}_n), i tres d'energia potencial (repulsió nucli-nucli \hat{V}_{nn} , repulsió electró-electró \hat{V}_{ee} , i atracció nucli-electró \hat{V}_{ne}).

|2> Les autofuncions *no* es poden obtenir exactament.

Utilitzarem el símbol τ_e per referir-nos al conjunt de coordenades electròniques, i τ_n per al conjunt de les coordenades nuclears.

Les autofuncions del hamiltonià molecular \hat{H} , que dependran tant de les coordenades electròniques com de les nuclears, s'obtidran resolent la següent equació,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \Psi \equiv \Psi(\tau_n, \tau_e).$$

No és possible resoldre exactament aquesta equació. Part del problema és que el moviment dels electrons i dels nuclis està acoblat degut al terme \hat{V}_{ne} . Ara bé, existeix un procediment molt precís, l'anomenada *aproximació de Born-Oppenheimer*, que ens permet, en certa manera, desacoblar el nuclis dels electrons. L'estudiarem a continuació.

7.2 Aproximació de Born-Oppenheimer



M. Born



J. R. Oppenheimer

|1> Com es veuen els electrons i els nuclis entre ells?

Els nuclis són molt més pesants que els electrons, cosa que fa que els primers es moguin molt més lentament que els segons. Com a conseqüència, els nuclis, des del punt de vista dels electrons, sembla que estiguin parats. D'altra banda, els electrons, des del punt de vista dels nuclis, més que partícules amb una posició concreta, semblen les distribucions de càrrega (com 'núvols' de càrrega) que corresponen a la mitjana de les posicions electròniques.

|2> Electrons: un *hamiltonià electrònic* \hat{H}_{e,τ_n} (fictici).

Hamiltonià electrònic $\hat{H}_{e,\tau_n} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$. Per a una determinada posició dels nuclis τ_n , el *hamiltonià electrònic* d'una molècula es defineix com

$$\hat{H}_{e,\tau_n} = \overbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}^{\hat{T}_e} + \overbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}^{\hat{V}_{ee}} - \overbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}}}^{\hat{V}_{ne}}.$$

[2.1] \hat{H}_{e,τ_n} representa un sistema *fictici*.

Aquest hamiltonià representa un sistema *fictici* compost només pels electrons de la molècula, considerant que els nuclis estan immòbils (i per tant no tenen energia cinètica i la repulsió nucli-nucli és una constant).

[2.2] Per cada τ_n tindrem un \hat{H}_{e,τ_n} diferent.

Atès que les distàncies nucli-electró r_{ai} depenen de les coordenades nuclears τ_n , tindrem que \hat{H}_{e,τ_n} , més que un operador, representa un conjunt *infinit* d'operadors, un per cada posició diferent dels nuclis.

[2.3] Els nuclis *no* compten com partícules del sistema.

Alerta! El hamiltonià electrònic és un sistema fictici compost només pels electrons de la molècula, $\hat{H}_{e,\tau_n} = \hat{H}_{e,\tau_n}(\tau_e)$. Els nuclis no compten com a partícules del sistema electrònic. La contribució dels nuclis al hamiltonià electrònic és únicament generar el potencial d'atracció nucli-electró \hat{V}_{ne} .

[2.4] Autofuncions i autovalors: $\Psi_{e,\tau_n}(\tau_e)$ i E_{e,τ_n} .

Les autofuncions i autovalors del hamiltonià electrònic els simbolitzarem respectivament per $\Psi_{e,\tau_n}(\tau_e)$ i per E_{e,τ_n} ,

$$\hat{H}_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n} = E_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n}.$$

Les funcions $\Psi_{e,\tau_n}(\tau_e)$ les anomenarem *funcions electròniques* i són funcions de les coordenades electròniques τ_e . Els autovalors E_{e,τ_n} els anomenarem *energies electròniques*.

Compte que, com passava amb el hamiltonià electrònic \hat{H}_{e,τ_n} , per cada valor de les coordenades nuclears τ_n tindrem autofuncions $\Psi_{e,\tau_n}(\tau_e)$ i autovalors E_{e,τ_n} diferents.

[3] Reescrivim \hat{H} amb el hamiltonià electrònic.

Podem, utilitzant la definició de hamiltonià electrònic \hat{H}_{e,τ_n} , reescriure el hamiltonià molecular que hem vist en §7.1[1],

$$\hat{H} = \overbrace{-\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}^{\hat{T}_n} + \overbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}}^{\hat{V}_{nn}} + \hat{H}_{e,\tau_n}.$$

[4] Nuclis: un *hamiltonià nuclear* \hat{H}_n (fictici).

[4.1] El 'núvol' crea un potencial sobre el nuclis: E_{e,τ_n} .

Si, com hem esmentat abans, els nuclis veuen els electrons com un núvol de càrrega, hom podria pensar que l'efecte d'aquest núvol podria encloure's dins un terme d'energia potencial igual a la energia electrònica E_{e,τ_n} que hem vist en §7.2[2.4]. Aquesta hipòtesi pot justificar-se considerant que, si poguérem mesurar l'energia dels electrons (i només dels electrons), obtindríem l'autovalor del hamiltonià electrònic, E_{e,τ_n} .

[4.2] *Hamiltonià nuclear*: substituïm \hat{H}_{e,τ_n} per E_{e,τ_n} .

Hamiltonià nuclear \hat{H}_n . El *hamiltonià nuclear* d'una molècula s'obté quan, en el hamiltonià molecular \hat{H} , la part del hamiltonià electrònic \hat{H}_{e,τ_n} és substituïda per l'energia electrònica E_{e,τ_n} ,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_{e,\tau_n} \rightarrow \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_{e,\tau_n} = \hat{H}_n.$$

El hamiltonià nuclear \hat{H}_n representa també, com el hamiltonià electrònic, un sistema fictici. Malgrat tot, pel raonament que hem fet en §7.2[4.1], veurem més endavant que ens ajudarà a aproximar amb molta precisió les autofuncions i autovalors del hamiltonià molecular.

Fixeu-vos que el hamiltonià nuclear no depèn de les coordenades electròniques, i que l'única contribució dels electrons és a través de l'energia electrònica E_{e,τ_n} ,

|4.3> El potencial per als nuclis serà $U(\tau_n) = \hat{V}_{nn} + E_{e,\tau_n}$.

El potencial total a què estaran sotmesos els nuclis en el hamiltonià nuclear serà la suma de l'energia de repulsió nucli-nucli \hat{V}_{nn} i del potencial del núvol electrònic E_{e,τ_n} que acabem de conjecturar,

$$U(\tau_n) = \overbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}}^{\hat{V}_{nn}} + \overbrace{E_{e,\tau_n}}^{\text{Núvol } e^-}.$$

|4.4> Podem reescriure el hamiltonià nuclear amb $U(\tau_n)$.

Podem reescriure el hamiltonià nuclear \hat{H}_n com a suma de l'energia cinètica dels nuclis \hat{T}_n i l'energia potencial $U(\tau_n)$,

$$\hat{H}_n = \overbrace{-\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}^{\hat{T}_n} + \overbrace{U(\tau_n)}^{\hat{V}_{nn} + E_{e,\tau_n}}.$$

|4.5> Les *funcions nuclears* són les autofuncions de \hat{H}_n .

La resolució de l'equació d'autovalors de \hat{H}_n ,

$$\hat{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n,$$

ens donarà les corresponents autofuncions Ψ_n i autovalors E_n . Les autofuncions, que només depenen de les coordenades nuclears,

$$\Psi_n = \Psi_n(\tau_n),$$

s'anomenen *funcions nuclears*.

|5> Aproximació de Born-Oppenheimer: $E \approx E_n$.

Resumint el que hem exposat fins ara, tenim tres hamiltonians (molecular \hat{H} , electrònic \hat{H}_{e,τ_n} i nuclear \hat{H}_n), les equacions d'autovalors dels quals escrivim a continuació,

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi &= E \Psi \\ \hat{H}_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n} &= E_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n} \\ \hat{H}_n \Psi_n &= E_n \Psi_n. \end{aligned}$$

Aproximació de Born-Oppenheimer. L'aproximació de Born-Oppenheimer aproxima els autovalors E i les autofuncions Ψ del hamiltonià molecular com

$$\begin{aligned} E &\approx E_n \\ \Psi &\approx \Psi_n \Psi_{e,\tau_n}, \end{aligned}$$

on E_n i Ψ_n són els autovalors i autofuncions del hamiltonià nuclear, i Ψ_{e,τ_n} les autofuncions del hamiltonià electrònic.

Farem algunes observacions.

- E_n conté també l'energia dels electrons, ja que el terme E_{e,τ_n} està inclòs en \hat{H}_n .
- L'aproximació es pot justificar rigorosament[14].
- Més endavant donarem dades que n'il·lustraran la gran qualitat.
- Com més pesants siguin els nuclis, més bona serà l'aproximació.

|6> Hem de resoldre moltes vegades la part electrònica.

L'ús de l'aproximació de Born-Oppenheimer pot resumir-se en els següents punts.

1. Per a cada posició dels nuclis τ_n , resollem l'equació electrònica

$$\hat{H}_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n} = E_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n}$$

(bé, en la pràctica la resollem només per a algunes posicions dels nuclis, i per a la resta interpolem).

2. Amb tots els valors de E_{e,τ_n} , construïm el potencial al què estan sotmesos els nuclis,

$$U(\tau_n) = \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + E_{e,\tau_n}.$$

3. Amb $U(\tau_n)$, construïm el hamiltonià nuclear

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + U(\tau_n).$$

4. Resolem l'equació d'autovalors de \hat{H}_n ,

$$\hat{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n,$$

5. Aproximem l'energia total de la molècula com l'autovalor E_n ,

$$E \approx E_n.$$

6. Aproximem l'autofunció total de la molècula com el producte de l'autofunció nuclear i l'electrònica,

$$\Psi(\tau_n, \tau_e) \approx \Psi_n(\tau_n) \Psi_{e,\tau_n}(\tau_e).$$

L'aproximació de Born-Oppenheimer dona uns resultats molt bons (ho quantificarem més endavant) i s'utilitza en la gran majoria dels càlculs mecanoquàntics moleculars.

7.3 Corbes d'energia potencial

|1> $U(\tau_n)$ s'anomena *hipersuperfície d'energia potencial*.

Hipersuperfície (corba) d'energia potencial. La funció $U(\tau_n)$ del hamiltonià nuclear s'anomena *hipersuperfície d'energia potencial*, i representa, en l'aproximació de Born-Oppenheimer, l'energia potencial a què estan sotmesos els nuclis de la molècula.

En el cas particular d'una molècula diatòmica, parlem de *corba d'energia potencial*.

|2> Cas particular, diatòmiques: *corba d'energia potencial*.

|2.1> E_{e,τ_n} depèn només de R , la *distància internuclear*.

En molècules diatòmiques, l'energia electrònica depèn només de R , la distància internuclear. L'orientació de la molècula o l'origen de coordenades triat no influirà en E_{e,τ_n} ,

$$E_{e,\tau_n} = E_e(R).$$

L'energia electrònica ha de calcular-se per a tots els valors de R .

|2.2> El potencial nuclear U dependrà només de R .

Com a conseqüència, l'energia potencial a què estan sotmesos els nuclis dependrà només de la distància internuclear R ,

$$U(\tau_n) \equiv U(R) = \frac{Z_a Z_b}{R} + E_{e,\tau_n}.$$

|2.3> $U(R)$ és la *corba d'energia potencial*.

La funció

$$U(R) = \frac{Z_a Z_b}{R} + E_e(R)$$

d'una molècula diatòmica s'anomena *corba d'energia potencial*. En la figura 7.1 mostrem la corba corresponent a la molècula d'hidrogen H_2 . Observem el següent:

- En el límit $R \rightarrow 0$, la corba tendeix a l'infinit degut al component $Z_a Z_b / R$.
- Per a $R \rightarrow \infty$, U s'acosta a $-1.0 E_h$, que és l'energia de la molècula dissociada, és a dir, l'energia de dos àtoms d'hidrogen en l'estat fonamental.

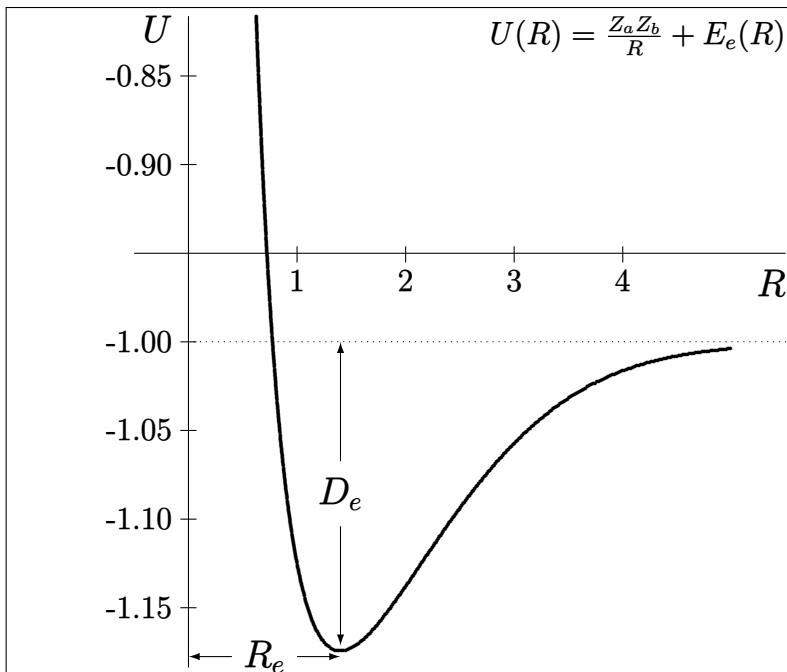


Figura 7.1: Corba d'energia potencial per a la molècula d'hidrogen H_2 (U i R en u.a.).

|2.4> $U(R)$ ens dona les *constants espectroscòpiques*.

Hem vist que la corba d'energia potencial de l'hidrogen presenta un mínim. La distància R_e a què es produeix aquest mínim s'anomena *distància d'equilibri* i ens dóna una mesura de la longitud de l'enllaç de la molècula. Podem trobar-lo igualant la derivada primera d' U a zero,

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_e} = 0.$$

La profunditat del mínim correspon a l'*energia de dissociació* D_e ,

$$D_e = U(\infty) - U(R_e).$$

L'energia de dissociació ens dóna una mesura de l'energia de l'enllaç de la molècula.

Tant R_e com D_e són dues de les anomenades *constants espectroscòpiques* d'una molècula diatòmica, constants que tenen utilitat en l'estudi dels espectres de les molècules diatòmiques. Una altra constant espectroscòpica d'interès és la *frequència vibracional d'equilibri* ν_e ,

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U''(R_e)}{\mu}},$$

on $U''(R_e)$ és la derivada segona d' U en el punt $R = R_e$, i μ la massa reduïda dels dos nuclis de la molècula diatòmica,

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}.$$

|3> Obtindrem els autovalors i autofuncions del hamiltonià nuclear.

|3.1> $U(R)$ és part del hamiltonià nuclear.

Podem, utilitzant la corba d'energia potencial $U(R)$, escriure el hamiltonià nuclear d'una molècula diatòmica com

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + U(R),$$

on els subíndexs a i b es refereixen a cadascun dels dos nuclis de la molècula. Compte que, com que cap de les masses implicades és la d'un electró, no utilitzarem unitats atòmiques.

|3.2> Els autovalors de \hat{H}_n ens donen l'energia de la molècula.

Ara haurem de trobar les autofuncions i els autovalors del hamiltonià nuclear,

$$\hat{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n.$$

Recordem que, segons l'aproximació de Born-Oppenheimer §7.2|5>, E_n aproxima l'energia total de la molècula, $E \approx E_n$.

|3.3> \hat{H}_n és el hamiltonià d'un *problema de dos cossos*.

El hamiltonià nuclear correspon a un *problema de dos cossos* (vegeu §2.5): dues partícules amb una energia potencial que depèn únicament de les posicions relatives de les partícules. Un problema d'aquest tipus pot separar-se en dos problemes independents d'una partícula: el moviment de translació del *centre de masses* i el moviment d'una partícula *reduïda*,

$$\begin{aligned}\Psi_n &= \Psi_{\text{tr}} \Psi_{\text{red}} \\ E_n &= E_{\text{tr}} + E_{\text{red}},\end{aligned}$$

on 'tr' es refereix a la translació del centre de masses, i 'red' a la partícula reduïda.

Ψ_{tr} i E_{tr} corresponen al moviment del centre de masses com a partícula lliure, problema de solucions conegudes. Només ens falta estudiar el moviment de la partícula reduïda.

|3.4> La partícula *reduïda* és un problema del tipus *força central*.

|3.4.1> Ψ_{red} i E_{red} corresponen al moviment relatiu dels nuclis.

Segons vam veure en §2.5, Ψ_{red} i E_{red} s'han d'obtenir per resolució de la següent equació per al moviment relatiu dels nuclis (partícula reduïda),

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \Psi_{\text{red}} = E_{\text{red}} \Psi_{\text{red}},$$

on ∇^2 ha d'escriure's en coordenades relatives, i μ és la massa reduïda.

|3.4.2> El potencial nuclear $U(R)$ donarà lloc a una *força central*.

El potencial $U(R)$ depèn únicament de la distància R a l'origen, i per tant pertany a la classe de sistemes d'una partícula sotmesa a una *força central*. Vam veure en §4.2 que, per a sistemes d'aquest tipus, les autofuncions vénen donades per el producte d'un factor radial $P(R)$ per un harmònic esfèric,

$$\Psi_{\text{red}} = P(R) Y_J^M(\theta, \phi)$$

(compte que, per tradició, per a molècules diatòmiques s'utilitza la notació Y_J^M en comptes de Y_l^m).

|3.5> La part radial pot aproximar-se com un *oscil · lador harmònic*.

|3.5.1> El *factor radial* $P(R)$ s'obté resolent l'equació radial.

Tal com vam veure en §4.2 per als àtoms hidrogenoides, el factor radial $P(R)$ s'obté resolent la següent *equació radial*,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 P}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dP}{dR} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} P + U(R)P = E_{\text{red}} P,$$

on J és el nombre quàntic associat a l'operador \hat{L}^2 .

|3.5.2> $U(R)$ pot aproximar-se com un *oscil · lador harmònic*.

Per resoldre l'equació radial, sol utilitzar-se una versió aproximada del potencial $U(R)$ en comptes de l'expressió exacta. Comencem fent una expansió en sèrie de Taylor al voltant del punt $R = R_e$,

$$U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \dots$$

on $U'(R_e)$ és la derivada primera d' U en $R = R_e$, $U''(R_e)$ la derivada segona, etcètera. Ara bé, un estat enllaçat presenta un mínim en R_e , de manera que $U'(R_e) = 0$. Si negligim els termes posteriors al de segon ordre tindrem l'aproximació

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2.$$

Aquesta expressió aproxima el potencial $U(R)$ com una paràbola centrada en $R = R_e$, i correspon per tant al potencial d'un *oscil · lador harmònic* amb constant de força $k = U''(R_e)$ i desplaçament $x = R - R_e$. Com vam avisar en §2.3.2[4], afegir una constant $U(R_e)$ al potencial no canvia les autofuncions d'un oscil · lador harmònic, però la constant s'ha de sumar als autovalors.

|3.5.3) E_{red} té tres components: electrònic, vibracional i rotacional.

Després de les aproximacions que hem fet, es pot demostrar[6] que el valor d' E_{red} resulta ser la suma de tres contribucions:

$$U(R_e) = \frac{Z_a Z_b}{R_e} + E_e(R_e)$$

(que conté l'*energia electrònica*), l'energia d'un *oscil·lador harmònic* (§2.3.2|2)), i l'energia d'un *rotor rígid* (§3.5|4)). És a dir,

$$E_{\text{red}} \approx U(R_e) + (v + \frac{1}{2})h\nu_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad v, J = 0, 1, \dots$$

on J el nombre quàntic del rotor rígid, v és el nombre quàntic de l'oscil·lador harmònic, i ν_e la *frequència vibracional d'equilibri* que hem vist en §7.3|2.4),

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U''(R_e)}{\mu}}.$$

|3.6) L'energia molecular té quatre components.

Resumint tot el que hem vist, podem aproximar l'energia total de la molècula com una suma de quatre components.

Energia total d'una molècula. En l'aproximació de Born-Oppenheimer, l'*energia total* d'una molècula pot aproximar-se com una suma de quatre energies (*translació* del centre de masses, *rotacional*, *vibracional* i *electrònica*):

$$E \approx E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}.$$

En el cas particular de molècules diatòmiques, les expressions dels quatre components són

$$\begin{aligned} E_{\text{tr}} &= \text{Energia de translació del c.m.} \\ E_{\text{rot}} &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ E_{\text{vib}} &= (v + \frac{1}{2})h\nu_e, \quad v = 0, 1, 2, \dots \\ E_{\text{elec}} &= U(R_e) = \frac{Z_a Z_b}{R_e} + E_e(R_e). \end{aligned}$$

|3.7) Ψ és el producte de quatre factors.

També es pot demostrar[19] un resultat relacionat amb l'anterior: les autofuncions del hamiltonià molecular es podem aproximar com el producte de quatre factors.

Autofuncions del hamiltonià molecular. En l'aproximació de Born-Oppenheimer, les autofuncions del hamiltonià molecular es poden aproximar com un producte de quatre factors:

$$\Psi \approx \Psi_{\text{tr}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{e, \tau_n},$$

on cadascun dels factors representa respectivament la *translació* del centre de masses, la *rotació* de la molècula al voltant del centre de masses, la *vibració* molecular, i el *moviment electrònic*.

7.4 La molècula-ió d'hidrogen

7.4.1 Tractament exacte del hamiltonià electrònic

|1) El hamiltonià electrònic de l' H_2^+ pot tractar-se exactament.

El hamiltonià electrònic que s'obté en aplicar l'aproximació de Born-Oppenheimer al H_2^+ és molt simple, ja que depèn només d'un electró, de manera que les seves autofuncions i autovalors poden obtindre's exactament.

|2> El hamiltonià electrònic \hat{H}_e de l' H_2^+ només té un electró.

La molècula-ió d'hidrogen H_2^+ és la més petita de les molècules, amb dos nuclis i un electró. Hi aplicarem l'aproximació de Born-Oppenheimer, i ens centrarem en el hamiltonià electrònic, que només té un electró,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b},$$

on r_a i r_b representen les distàncies de l'electró als nuclis a i b , i $-\frac{1}{2}\nabla^2$ és l'operador energia cinètica de l'electró. Noteu l'absència de repulsió interelectrònica, ja que la molècula només té un electró.

|3> Utilitzarem *coordenades el · líptiques*: ξ , η i ϕ .

El H_2^+ és més fàcil de tractar en les anomenades *coordenades el · líptiques* ξ , η i ϕ . Imaginem que l'eix internuclear coincideix amb l'eix Z , i que els dos nuclis d'hidrogen estan situats a la mateixa distància de l'origen de coordenades, un en la part positiva de l'eix Z , i l'altre en la part negativa. Les coordenades ξ i η es defineixen de la següent manera,

$$\begin{aligned}\xi &\equiv \frac{r_a + r_b}{R} \\ \eta &\equiv \frac{r_a - r_b}{R},\end{aligned}$$

on R és la distància internuclear. La coordenada ϕ és la mateixa que s'utilitza en coordenades esfèriques, i representa l'angle de rotació al voltant de l'eix Z .

|4> \hat{L}^2 *no commuta* amb \hat{H}_e .

A diferència del cas de l'àtom d'hidrogen, l'operador \hat{L}^2 *no commuta* amb el hamiltonià electrònic de l' H_2^+ ,

$$[\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0.$$

Per a molècules diatòmiques, l'operador \hat{L}^2 ja no l'utilitzarem.

|5> \hat{L}_z *sí commuta* amb \hat{H}_e .

D'altra banda, l'operador component Z del moment angular, l'expressió del qual és la mateixa tant en coordenades esfèriques (vegeu §3.4|2.4)) com en coordenades el · líptiques,

$$\hat{L}_z = -i\frac{\partial}{\partial\phi}$$

(hem utilitzat unitats atòmiques) *sí commuta* amb \hat{H}_e ,

$$[\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0.$$

Concloem que \hat{H}_e i \hat{L}_z han de compartir autofuncions.

|6> Ja coneixem les autofuncions i autovalors de \hat{L}_z .

Recordem l'expressió de les autofuncions i autovalors de L_z (vegeu §3.4|7)),

$$\hat{L}_z T_m = m T_m, \quad T_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

|7> Els *orbitals moleculars* són el producte de tres factors: $\Psi_e = M(\xi)N(\eta)T_m(\phi)$.

L'ús de coordenades el · líptiques permet escriure les autofuncions del hamiltonià electrònic com un producte de tres factors, on cadascun d'ells depèn d'una coordenada diferent,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad \Psi_e = M(\xi)N(\eta)T_m(\phi).$$

Noteu que, com \hat{L}_z només depèn de ϕ , i el factor $M(\xi)N(\eta)$ és constant des del punt de vista de \hat{L}_z , Ψ_e també és autofunció d'aquest operador,

$$\hat{L}_z \Psi_e = m \Psi_e.$$

En analogia amb el cas atòmic, a les funcions Ψ_e se les anomena *orbitals moleculars*.

|8> L'energia del orbitals, E_e , no depèn del signe de m .

L'autovalor E_e corresponent a Ψ_e no depèn del signe de m , només del seu valor absolut $|m|$.

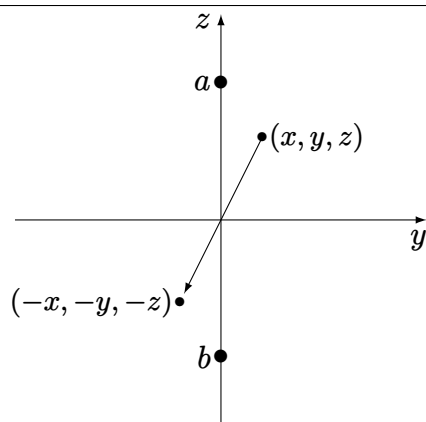


Figura 7.2: Inversió de les coordenades del punt (x, y, z) a través del centre de l'enllaç per donar el punt $(-x, -y, -z)$.

|9) S'utilitza el símbol $\lambda = |m|$.

En la notació estàndard per a molècules diatòmiques, el valor absolut de m s'anomena λ ,

$$\lambda = |m|.$$

|10) Els orbitals amb $\lambda \neq 0$ són doblement degenerats.

Com l'autovalor E_e del hamiltonià electrònic \hat{H}_e no depèn de signe de m , resulta evident que tots els orbitals amb $\lambda = |m| \neq 0$ seran doblement degenerats.

|11) Els orbitals moleculars poden ser *gerade* o *ungerade*.

|11.1) Hi ha simetria d'*inversió a través del centre de l'enllaç*.

Els orbitals de l' H_2^+ poden ser classificats pel seu comportament respecte a la operació de simetria d'*inversió a través del centre de l'enllaç*, operació que representarem per l'operador \hat{O}_I i que il·lustrem en la figura 7.2. Recordem que els dos nuclis estan situats sobre l'eix Z a una distància igual de l'origen. En coordenades cartesianes, l'efecte de l'operador \hat{O}_I sobre un orbital és canviar el signe de les tres coordenades,

$$\hat{O}_I \Psi(x, y, z) = \Psi(-x, -y, -z).$$

|11.2) Si apliquem \hat{O}_I dues vegades, ens quedem igual.

Es pot demostrar que \hat{O}_I és hermitià i que no modifica el hamiltonià electrònic, cosa que implica que commuta amb ell. A més a més, si l'apliquem dues vegades sobre el mateix orbital, l'orbital queda inalterat,

$$\hat{O}_I \hat{O}_I \Psi(x, y, z) = \hat{O}_I \Psi(-x, -y, -z) = \Psi(x, y, z).$$

|11.3) Els orbitals poden ser *parells* o *imparells* (*gerade* o *ungerade*).

A partir de les propietats de l'operador \hat{O}_I concloem que els orbitals de l' H_2^+ han de ser *parells* o *imparells* respecte a la inversió a través del centre de l'enllaç (la demostració és anàloga a la que vam fer per demostrar que les funcions d'ona d'un sistema de partícules idèntiques han de ser simètriques o antisimètriques respecte al bescanvi de partícules). Una funció parella queda inalterada després d'una inversió, mentre que una funció imparella canvia de signe,

$$\Psi(x, y, z) = \begin{cases} \Psi(-x, -y, -z), & \text{parell (gerade)} \\ -\Psi(-x, -y, -z), & \text{imparell (ungerade)} \end{cases}.$$

A un estat parell se l'anomena "gerade", mentre que d'un estat imparell direm que és "ungerade" (les paraules alemanyes "gerade" i "ungerade" signifiquen respectivament parell i imparell).

|12) Els orbitals moleculars també poden ser *enllaçants* o *antienllaçants*.

|12.1) Hi ha simetria de *reflexió sobre un pla perpendicular a l'enllaç*.

Els orbitals de l' H_2^+ també poden ser classificats pel seu comportament davant l'operació de simetria de *reflexió sobre un pla perpendicular a l'enllaç i situat en el seu centre*, operació que representarem per l'operador \hat{O}_R i que il·lustrem en la figura 7.3.

En coordenades cartesianes, l'efecte de \hat{O}_R sobre un orbital és canviar el signe de la coordenada z ,

$$\hat{O}_R \Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, -z).$$

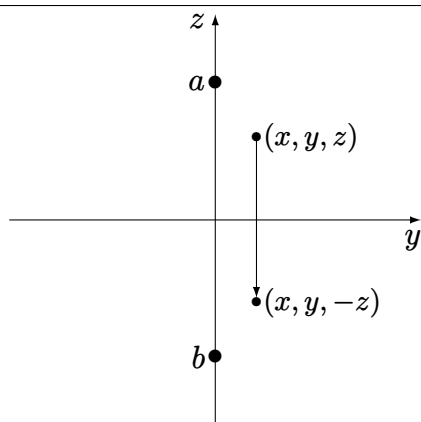


Figura 7.3: Reflexió de les coordenades del punt (x, y, z) sobre un pla perpendicular a l'enllaç i situat en el seu centre, reflexió que dona el punt $(x, y, -z)$.

[12.2] Si apliquem \hat{O}_R dues vegades, ens quedem igual.

Es pot demostrar que l'operador \hat{O}_R és hermitià, i que no modifica el hamiltonià electrònic, cosa que implica que commuta amb ell. A més a més, si l'apliquem dues vegades sobre el mateix orbital, l'orbital queda inalterat,

$$\hat{O}_R \hat{O}_R \Psi(x, y, z) = \hat{O}_R \Psi(x, y, -z) = \Psi(x, y, z).$$

[12.3] Els orbitals poden ser *enllaçants* o *antienllaçants*.

Per les propietats d' \hat{O}_R , i raonant de manera anàloga a com hem fet per \hat{O}_I , es pot demostrar que un orbital molecular de l' H_2^+ , o bé queda inalterat quan actuem sobre ell amb \hat{O}_R , o bé canvia de signe. En el primer cas direm que es tracta d'un orbital *enllaçant*, mentre que en el segon cas parlarem d'un orbital *antienllaçant*,

$$\Psi(x, y, z) = \begin{cases} \Psi(x, y, -z), & \text{enllaçant} \\ -\Psi(x, y, -z), & \text{antienllaçant} \end{cases}.$$

[12.4] Els orbitals antienllaçants tenen un *pla nodal* enmig de l'enllaç.

Atès que un orbital antienllaçant té signes distints a un costat i a l'altre del pla de reflexió, deduïm que el valor de l'orbital ha de ser exactament zero sobre el pla. És a dir, un orbital antienllaçant té un *pla nodal* que coincideix amb el pla de reflexió.

La presència del pla nodal dificulta la formació d'un enllaç químic (absència d'electrons entre els nuclis), i per això aquests orbitals s'anomenen *antienllaçants*.

[13] Notació per als orbitals que recorda la dels orbitals atòmics.

[13.1] S'utilitza una lletra per a especificar el valor de λ .

Per etiquetar els diversos estats (orbitals) s'utilitza un procediment que recorda el dels àtoms hidrogenoides. El valor de λ s'especifica amb una lletra grega segons la següent equivalència.

Lletra	σ	π	δ	ϕ	γ	...
λ	0	1	2	3	4	...

Noteu que la seqüència $\sigma, \pi, \delta, \phi, \gamma \dots$ és l'equivalent de la seqüència $s, p, d, f, g \dots$ dels orbitals atòmics, però expressada en lletres gregues.

[13.2] Després de la lletra posem la paritat com a subíndex: g, u .

Després de la lletra grega posem un subíndex que indica la paritat: subíndex g per a un estat gerade (parell), o subíndex u per a un estat ungerade (imparell).

[13.3] Davant de la lletra posem l'ordre energètic: $1\sigma_g, 2\sigma_g, \dots$

Davant de la lletra per a λ posem un número que indica l'ordre energètic. Per exemple, l'estat σ_g de menor energia s'etiqueta com $1\sigma_g$, el següent estat de tipus σ_g com $2\sigma_g$, i així successivament.

[13.4] Per a orbitals antienllaçants, afegim un asterisc al darrere: $1\sigma_u^*$.

Per distingir entre orbitals enllaçants i antienllaçants, al símbol d'un orbital antienllaçant se li afegeix un asterisc, com a superíndex i després de la lletra per a λ .

Per exemple, l'estat fonamental de l' H_2^+ és enllaçant i el simbolitzem com $1\sigma_g$, mentre que el primer estat excitat és antienllaçant i el representem com $1\sigma_u^*$.

[14] El límit d'àtoms units té $R = 0$. El d'àtoms separats, $R \rightarrow \infty$.

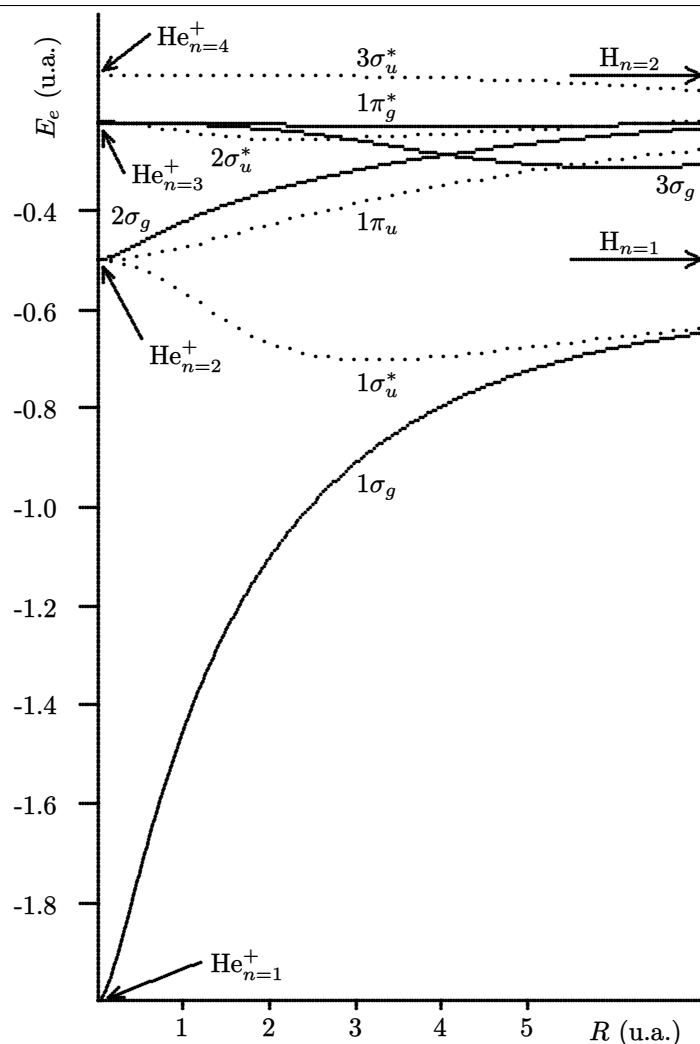


Figura 7.4: Dependència de l'energia electrònica E_e amb la distància internuclear R per a alguns estats de l' H_2^+ (dades obtingudes de Ref. [20]).

Límit d'àtoms units o separats. El límit d'àtoms units d'una molècula diatòmica és l'àtom resultant quan la distància internuclear R s'anul·la. El límit d'àtoms separats és el parell d'àtoms en què es dissocia la molècula en el límit $R \rightarrow \infty$.

En el cas de l' H_2^+ , el límit d'àtoms units és el catió He^+ , mentre que el límit d'àtoms separats és el sistema format per un àtom d'hidrogen i un protó ($\text{H} + \text{H}^+$) separats per una distància infinita.

La dependència de l'energia electrònica E_e amb la distància internuclear R per a alguns estats de l' H_2^+ es mostra en la figura 7.4. Farem algunes observacions:

- Les fletxes marcades amb els símbols $\text{He}_{n=*}^+$ apunten a l'energia del límit d'àtoms units. Recordeu que l' He^+ és un àtom hidrogenoide, i per tant, com varem veure en §4.3|3.2), l'energia dels seus estats depèn únicament del nombre quàntic principal n .
- Anàlogament, les fletxes marcades amb els símbols $\text{H}_{n=*}$ apunten a l'energia del límit d'àtoms separats. L'energia d'aquest límit és igual a l'energia d'un àtom d'hidrogen, ja que l'energia potencial d'un protó aïllat és nul·la.
- Encara que no s'aprecia bé en la figura, el límit d'àtoms separats és [21] $\text{H}_{n=1}$ per als estats $1\sigma_g$ i $1\sigma_u^*$, i $\text{H}_{n=2}$ per a la resta d'estats representats.

|15) Cada estat de l' H_2^+ té la seva corba d'energia potencial.

L'energia potencial a què estan sotmesos els nuclis és la suma de l'energia de repulsió nuclear $1/R$ més l'energia electrònica $E_e(R)$,

$$U(R) = \frac{1}{R} + E_e(R).$$

En la figura 7.5 es mostren les corbes d'energia potencial per a alguns estats de l' H_2^+ .

|15.1) Els orbitals antienllaçants dissocien espontàniament.

Com hem vist en §7.4.1|12.4), els orbitals antienllaçants presenten un pla nodal que fa que la densitat electrònica sigui zero a la meitat de l'enllaç. És fàcil entendre perquè estats d'aquest tipus no presenten

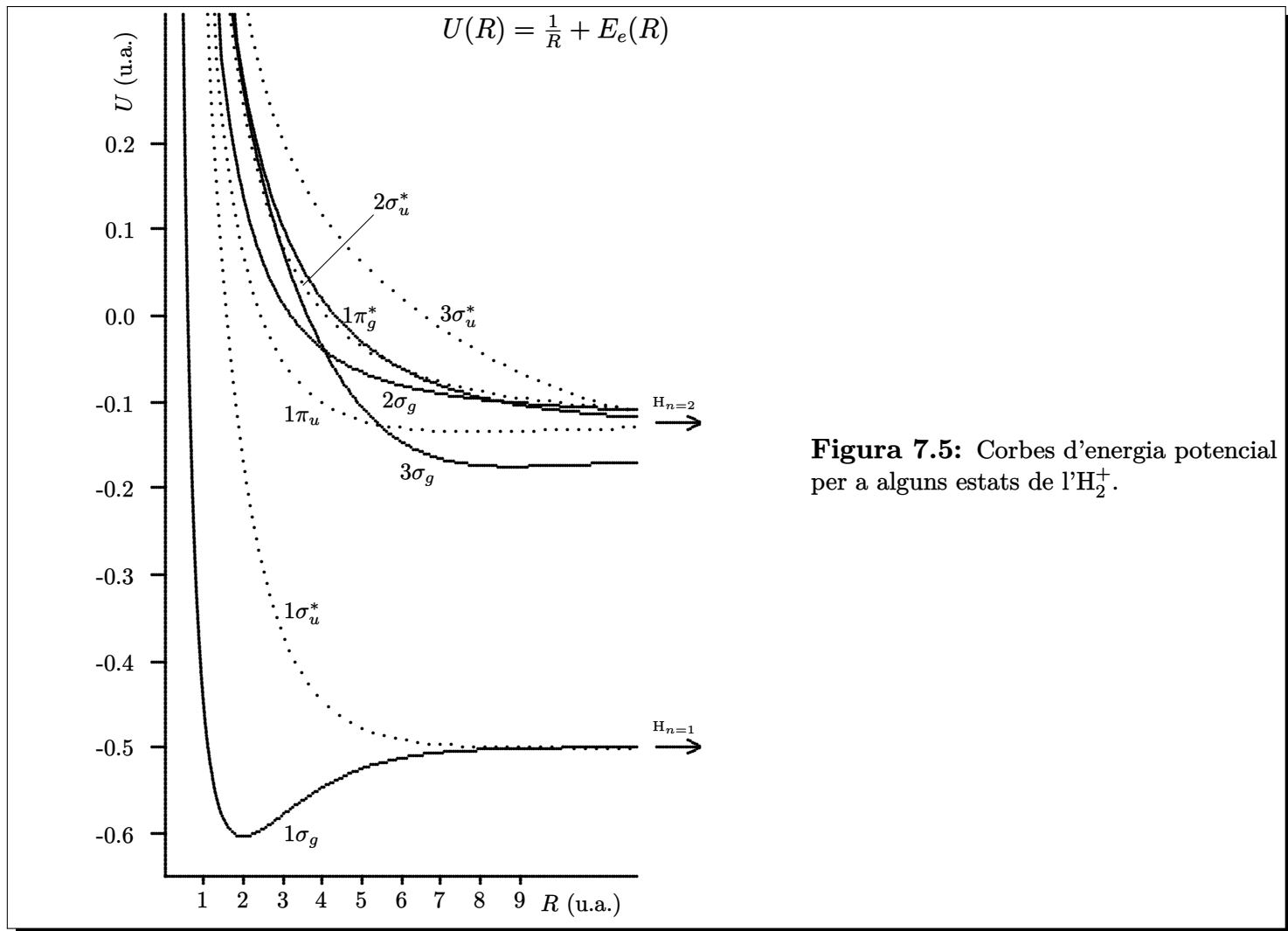


Figura 7.5: Corbes d'energia potencial per a alguns estats de l' H_2^+ .

Taula 7.1: Algunes dades (en unitats atòmiques) per a l'estat fonamental de l' H_2^+ .

R_e	1.9972
$U(\infty)$	-0.50000
$U(R_e)$	-0.60263
$D_e = U(\infty) - U(R_e)$	0.10263
D_e (experimental)	0.10248

enllaç: la distribució dels electrons no pot contrarestar la repulsió dels nuclis, i la molècula es dissocia.

Ho comprovem en la figura 7.5, on podem veure que les corbes dels estats antienllaçants no tenen mínims, cosa que implica que la distància R a la qual la molècula és més estable és $R \rightarrow \infty$, és a dir, la molècula dissociada. Val a dir també que, en aquesta molècula, amb dos protons però només un electró, no necessàriament tots els orbitals enllaçants formen enllaç: l' $1\sigma_g$ té un mínim prou fondo, $3\sigma_g$ i $1\pi_u$ presenten mínims apenes distingibles (una corba que és per sota del límit d'àtoms separats en un determinat interval ha de tindre un mínim en eixe interval), però la resta d'orbitals enllaçants no tenen mínim.

|16> L'aproximació de Born-Oppenheimer és molt bona!

En la taula 7.1 es presenten algunes dades tretes de la corba d'energia potencial de l'estat fonamental de l' H_2^+ . Podem comprovar que l'error en l'energia de dissociació és de només un 0.15%, i com que l'única aproximació que s'ha fet és la de Born-Oppenheimer, concloem que aquesta aproximació és *molt* bona. A més a més, els resultats seran encara millors per a àtoms més pesants que l'hidrogen.

7.4.2 Tractament aproximat del hamiltonià electrònic

|1> Ens interessa, també, fer un tractament aproximat del H_2^+ .

|2> Podem expressar un orbital molecular com una CLOA.

Per a molècules de més d'un electró no és possible obtindre els orbitals moleculars exactes, i hem d'utilitzar tractaments aproximats. El més popular és l'anomenat *mètode CLOA* o *Combinació Lineal d'Orbitals Atòmics*.

En aquesta aproximació, els orbitals moleculars Ψ s'escriuen com una combinació lineal,

$$\Psi = \sum_k c_k \phi_k,$$

on la funció ϕ_k és un orbital atòmic corresponent a algun àtom de la molècula. Els coeficients c_k s'obtenen aplicant el mètode variacional.

|3) Aplicarem el mètode CLOA a l' H_2^+ .

|3.1) Per a l'estat fonamental, utilitzarem dos orbitals atòmics $1s$.

Estudiarem l'estat fonamental de l' H_2^+ . Atès que l'estat fonamental és de tipus σ , haurem d'utilitzar orbitals amb $m \equiv \lambda = 0$. La forma més simple serà amb dos orbitals atòmics de tipus $1s$, un centrat en l'àtom a i l'altre en l'àtom b ,

$$\Psi = c_a \phi_{1s,a} + c_b \phi_{1s,b}.$$

|3.2) Fem dependre els orbitals atòmics d'una càrrega nuclear efectiva ζ .

Els orbitals atòmics normalitzats tenen la forma

$$\begin{aligned}\phi_{1s,a} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2} e^{-\zeta r_a} \\ \phi_{1s,b} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2} e^{-\zeta r_b}.\end{aligned}$$

El paràmetre ζ fa el paper de *càrrega nuclear efectiva*. Per a l'àtom d'hidrogen val 1, però per a l' H_2^+ pot tindre un valor diferent, i podem considerar-lo com un paràmetre a optimitzar.

|3.3) Els coeficients c_a i c_b els obtindrem pel *mètode variacional*.

Els coeficients de l'orbital molecular CLOA de §7.4.2|3.1) els obtindrem pel mètode variacional. Els detalls, per a dos funcions de base, els vam veure en §5.2.3. Ens limitarem a donar els resultats.

Per a les energies, el mètode variacional ens dóna una aproximació (límit superior) a les energies de l'estat fonamental i del primer estat excitat,

$$\begin{aligned}W_1 &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \\ W_2 &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}},\end{aligned}$$

on H_{aa} , H_{ab} i S_{ab} són integrals,

$$\begin{aligned}H_{aa} &= \langle \phi_{1s,a} | \hat{H}_e | \phi_{1s,a} \rangle = \langle \phi_{1s,b} | \hat{H}_e | \phi_{1s,b} \rangle \\ H_{ab} &= \langle \phi_{1s,a} | \hat{H}_e | \phi_{1s,b} \rangle = \langle \phi_{1s,b} | \hat{H}_e | \phi_{1s,a} \rangle \\ S_{ab} &= \langle \phi_{1s,a} | \phi_{1s,b} \rangle = \langle \phi_{1s,b} | \phi_{1s,a} \rangle,\end{aligned}$$

i \hat{H}_e és el hamiltonià electrònic de l' H_2^+ . Pel signe de les integrals, resulta que $W_1 < W_2$, és a dir, que W_1 correspon a l'estat fonamental i W_2 al primer estat excitat.

Per als orbitals tenim

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\phi_{1s,a} + \phi_{1s,b}), \quad 1\sigma_g \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\phi_{1s,a} - \phi_{1s,b}), \quad 1\sigma_u^*,\end{aligned}$$

on la funció Ψ_1 correspon a l'estat fonamental $1\sigma_g$ i Ψ_2 al primer estat excitat $1\sigma_u^*$.

|3.4) El mètode CLOA dóna bons resultats.

Mostrem en la taula 7.2 alguns resultats calculats amb el mètode CLOA per a l' H_2^+ . Les dos primeres files corresponen a l'orbital Ψ_1 que hem vist en §7.4.2|3.3), amb la càrrega nuclear efectiva ζ igual a 1, o optimitzada fins obtenir l'energia més baixa.

La tercera fila de la taula 7.2 dóna resultats corresponents a un orbital molecular *híbrid*, que combina no només orbitals $1s$, sinó també orbitals atòmics $2p_0$,

$$\Psi = (c_s \phi_{1s,a} + c_p \phi_{2p_0,a}) + (c_s \phi_{1s,b} + c_p \phi_{2p_0,b})$$

Taula 7.2: Algunes dades calculades amb el mètode CLOA per a l'estat fonamental de l' H_2^+ . Els valors de referència corresponen a la resolució exacta del hamiltonià electrònic.

Mètode	R_e	D_e
CLOA $1s_a, 1s_b$ ($\zeta = 1$)	2.49	0.0647
CLOA $1s_a, 1s_b$ (ζ optimitzat)	2.00	0.0867
CLOA $1s_a, 2p_{0,a}, 1s_b, 2p_{0,b}$ (ζ optimitzats)	2.01	0.1003
Referència	1.9972	0.1026

$$\sigma_g = 1s_a + 1s_b$$

$$\sigma_u^* = 1s_a - 1s_b$$

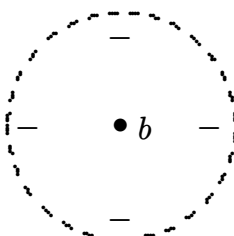
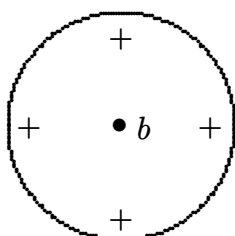
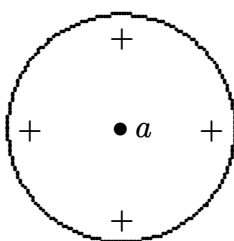
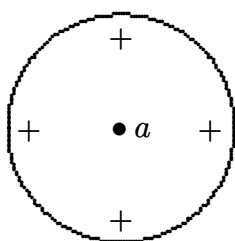


Figura 7.6: Mètode CLOA per a orbitals atòmics de tipus s . El nuclis estan enfilats en l'eix Z . El traç continu i els signes $+$ representen valors positius de l'orbital, mentre que el traç discontinu i els signes $-$ representen valors negatius. El símbol \odot representa el centre de l'enllaç. Hem deixat de banda el factor de normalització dels orbitals moleculars.

En aquesta CLOA, per simetria, els coeficients c_s i c_p són iguals per als dos nuclis. L'orbital $2p_0$ té $m = 0$, de manera que $\lambda \equiv |m| = 0$, i per tant és adequat per a l'estat fonamental $1\sigma_g$.

Podem concloure, de les dades de la taula 7.2, que si utilitzem suficients orbitals atòmics, el mètode CLOA pot reproduir sense problema els resultats de referència.

[4] Podem obtindre orbitals moleculars σ combinant orbitals atòmics s .

Els orbitals Ψ_1 i Ψ_2 que hem vist en §7.4.2|3.3> corresponen respectivament als estats $1\sigma_g$ i $1\sigma_u^*$. Per a orbitals atòmics de tipus s , $\lambda = |m| = 0$, cosa que fa que al combinar-los obtinguem orbitals moleculars de tipus σ . És fàcil comprovar, amb l'ajut de la figura 7.6, que el primer és gerade i enllaçant, mentre que el segon és ungerade i antienllaçant.

Observant la figura 7.6, veiem que la inversió de l'orbital σ_g a través del centre de l'enllaç el deixa inalterat (gerade), i que la reflexió sobre un pla que talla l'enllaç per la meitat també el deixa inalterat (enllaçant). D'altra banda, aquestes dues operacions canvien el signe de l'orbital σ_u^* , cosa que confirma que es tracta d'un orbital ungerade i antienllaçant.

[5] També podem obtindre orbitals moleculars σ combinant orbitals atòmics p_z .

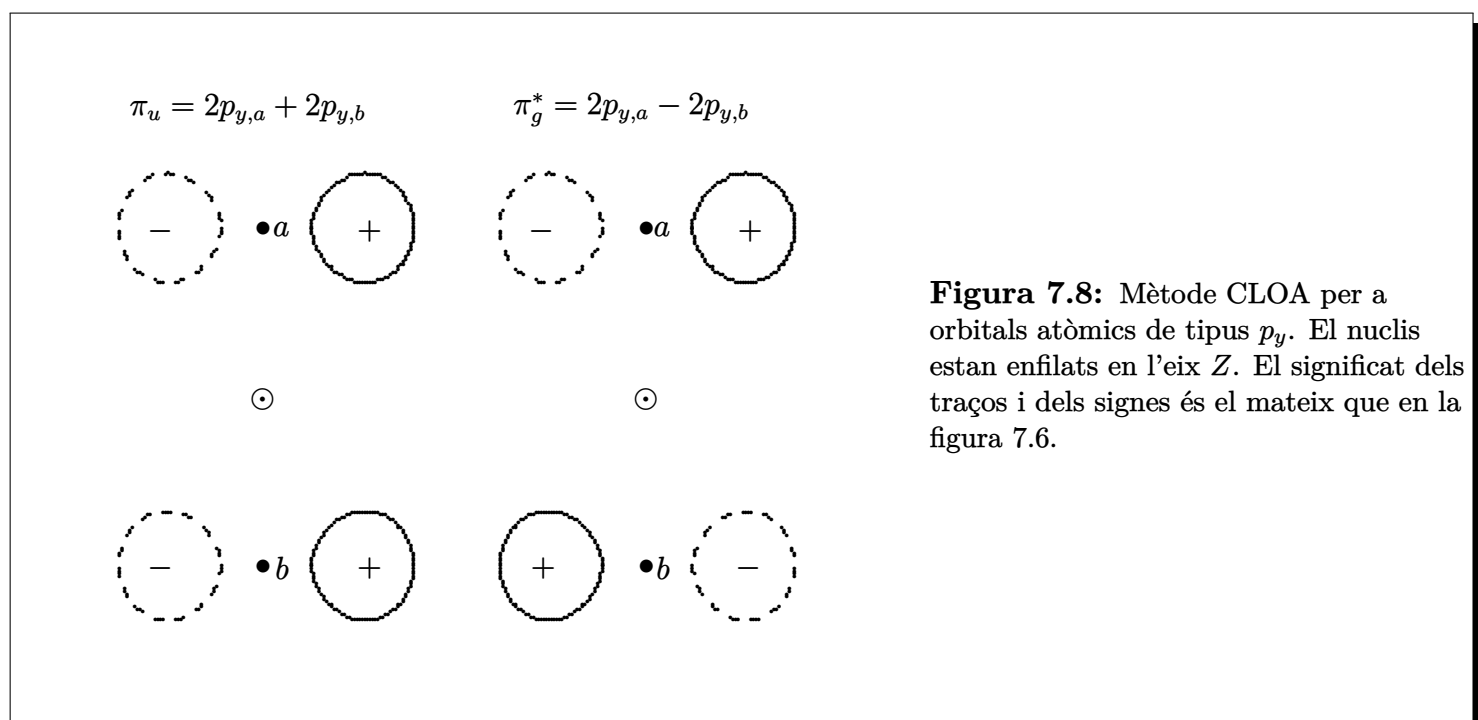
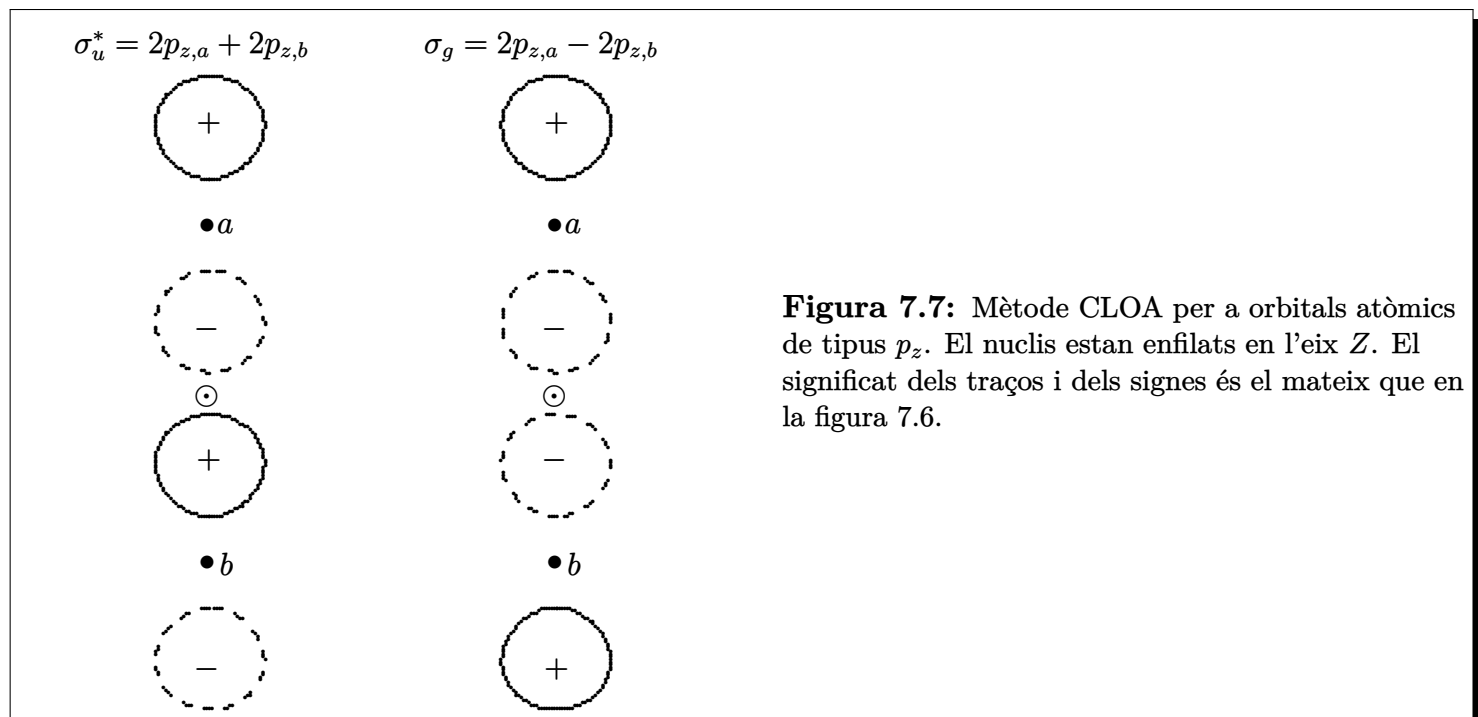
Podem utilitzar orbitals atòmics de tipus $2p_z$ per construir orbitals moleculars. Per a orbitals $2p_z \equiv 2p_0$ tindrem que $\lambda = |m| = 0$, cosa que fa que al combinar-los obtinguem orbitals moleculars del tipus σ .

En la figura 7.7 s'il·lustra la combinació de dos orbitals $2p_z$ per construir dos orbitals moleculars, un σ_u^* i l'altre σ_g . Comproveu-ne la simetria!

[6] Podem obtindre orbitals moleculars π combinant orbitals atòmics p_x i p_y .

Finalment, en la figura 7.8 construïm orbitals moleculars a partir d'orbitals atòmics $2p_y$. Els orbitals moleculars resultants seran de tipus π , ja que per a orbitals $2p_y$ tenim que $\lambda = |m| = 1$. Comproveu el seu comportament respecte a la inversió i la reflexió.

Per a orbitals $2p_x$, el procediment seria molt semblant, però amb els orbitals orientats perpendicularment al pla del paper.



7.5 La molècula d'hidrogen

7.5.1 Mètode d'orbitals moleculars (OM)

[1] El *mètode d'orbitals moleculars* (OM) és equivalent al de *Hartree-Fock*.

[1.1] En molècules amb més d'un electró, cal utilitzar mètodes aproximats.

Per a molècules amb més d'un electró, no és possible trobar exactament les autofuncions del hamiltonià electrònic, i cal utilitzar mètodes aproximats.

[1.2] El mètode aproximat de Hartree-Fock és un dels més populars.

Un dels procediments més utilitzat en estudis moleculars és el mètode de Hartree-Fock, que ja hem explicat per a àtoms. Per a molècules, el mètode de Hartree-Fock es pot resumir en els següents punts.

- Els electrons ocupen orbitals moleculars distribuïts per tota la molècula, i s'escriuen com una CLOA (combinació lineal d'orbitals atòmics), tal com vam veure en §7.4.2[2].
- Amb els orbitals ocupats construïm un determinant de Slater, igual que vam fer per a àtoms.
- Els coeficients de la CLOA els obtindrem aplicant un procediment variacional, fins trobar el conjunt de coeficients que donen el determinant amb l'energia més baixa.

[1.3] El mètode de Hartree-Fock equival al mètode OM.

Per raons històriques, el mètode de Hartree-Fock, quan s'aplica a l'estudi de l'enllaç, s'anomena *mètode d'orbitals moleculars* (OM). Ha de quedar clar, però, que el mètode de Hartree-Fock i el mètode d'orbitals moleculars són la mateixa cosa.

[2] El hamiltonià electrònic té dos nuclis i dos electrons.

La molècula d'hidrogen està composta per dos electrons i dos nuclis d'hidrogen. El seu hamiltonià electrònic és

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}},$$

on els subíndexs 1 i 2 es refereixen als electrons i els a i b als nuclis.

[3] Per a l' H_2 , utilitzarem orbitals moleculars del tipus σ_g .

Il·lustrarem el mètode OM per a la molècula d'hidrogen H_2 utilitzant una forma simple per als dos orbitals moleculars, una forma del tipus CLOA σ_g com la que hem vist en §7.4.2[3.1] per a l' H_2^+ ,

$$\sigma_g(\vec{r}_i) \equiv \sigma_g(i) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}[(1s_a(i) + 1s_b(i))], \quad (7.1)$$

on $1s_a$ y $1s_b$ són dos orbitals atòmics de tipus $1s$, cadascun d'ells centrats en un dels nuclis d'hidrogen,

$$\begin{aligned} 1s_a(\vec{r}_i) \equiv 1s_a(i) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2} e^{-\zeta r_{ai}} \\ 1s_b(\vec{r}_i) \equiv 1s_b(i) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{3/2} e^{-\zeta r_{bi}}, \end{aligned}$$

i on ζ és un paràmetre a optimitzar que representa la *càrrega nuclear efectiva*. S_{ab} és

$$S_{ab} = \langle 1s_a | 1s_b \rangle.$$

Noteu que, com que només utilitzem dos orbitals atòmics i es tracta d'un problema simètric (els dos nuclis són del mateix tipus), no cal que calculem els coeficients de la CLOA,

$$c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}.$$

[4] L'aproximació a l'autofunció serà el determinant $|\sigma_g \bar{\sigma}_g|$.

Com a aproximació a l'autofunció de l'estat fonamental utilitzarem un determinant de Slater construït amb dos espín-orbitals σ_g , un de tipus α , l'altre de tipus β ,

$$\Psi_{\text{OM}}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1)\alpha(1) & \sigma_g(1)\beta(1) \\ \sigma_g(2)\alpha(2) & \sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Aquesta funció d'ona correspon a la versió '*restricted*' (electrons aparellats en orbitals α i β amb la mateixa part espacial) del mètode Hartree-Fock.

[5] Només necessitem la part espacial: $\sigma_g(1)\sigma_g(2)$.

Si traiem les funcions σ_g del determinant anterior tindrem

$$\Psi_{\text{OM}}(1, 2) = \sigma_g(1)\sigma_g(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g(1)\sigma_g(2)|\alpha\beta|.$$

Ara hem de calcular el valor esperat de l'energia per a Ψ ,

$$\begin{aligned} E_e &= \frac{\langle \Psi_{\text{OM}} | \hat{H}_e | \Psi_{\text{OM}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{OM}} | \Psi_{\text{OM}} \rangle} \\ &= \frac{\overbrace{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \alpha\beta \rangle}^{\text{bra}} \hat{H}_e \overbrace{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \alpha\beta \rangle}^{\text{ket}}}{\overbrace{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \alpha\beta \rangle}^{\text{bra}} \overbrace{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \alpha\beta \rangle}^{\text{ket}}} \\ &= \frac{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \hat{H}_e | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle}{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle} \frac{\langle |\alpha\beta| | |\alpha\beta| \rangle}{\langle |\alpha\beta| | |\alpha\beta| \rangle} \\ &= \frac{\langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \hat{H}_e | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle}{\langle \sigma_g(1) | \sigma_g(1) \rangle \langle \sigma_g(2) | \sigma_g(2) \rangle} \\ &= \langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \hat{H}_e | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle, \end{aligned}$$

on hem separat la part espacial i la part d'espín en brackets diferents, i hem utilitzat el fet que els orbitals σ_g estan normalitzats.

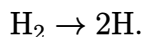
La conclusió que traiem és que l'energia electrònica només depèn de la part espacial

$$\sigma_g(1)\sigma_g(2).$$

6) El mètode OM *no* dissocia correctament.

6.1) L' H_2 ha de dissociar-se en dos àtoms d'hidrogen.

Sabem, per evidència experimental, que la molècula d'hidrogen, en dissociar-se (a distància internuclear infinita), dóna lloc a dos àtoms d'hidrogen, ambdós en l'estat fonamental $1s$,



6.2) La funció OM té dos components: *iònic* i *covalent*.

Per estudiar el comportament dissociatiu del mètode OM, descompondrem la funció d'ona (només la part espacial) en una part *iònica* i una altra *covalent*. Segons l'Eq. (7.1),

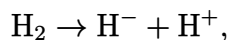
$$\begin{aligned}\sigma_g(1)\sigma_g(2) &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} \left[\overbrace{1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)}^{\text{Iònic}} + \right. \\ &\quad \left. \overbrace{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)}^{\text{Covalent}} \right] \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} [\Phi_{\text{iònic}}(1, 2) + \Phi_{\text{covalent}}(1, 2)],\end{aligned}$$

on

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{iònic}}(1, 2) &= 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2) \\ \Phi_{\text{covalent}}(1, 2) &= 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)\end{aligned}$$

6.3) $\Phi_{\text{iònic}}$ implica enllaç iònic.

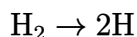
La part $\Phi_{\text{iònic}}$ correspon a dos electrons en un nucli i cap en l'altre, cosa que dóna lloc a un anió hidrur H^- i a un protó H^+ , i implica enllaç iònic. Si depengués només d'aquest component, la dissociació de la molècula d'hidrogen seria



cosa que *no* és correcta.

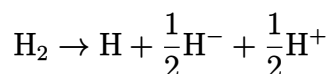
6.4) Φ_{covalent} implica enllaç covalent.

Per altra banda, la part Φ_{covalent} correspon a un electró sobre cada nucli, però de forma compartida (ara en un nucli, adés en l'altre), la qual cosa implica enllaç covalent. Si depengués només d'aquest component, la dissociació de la molècula d'hidrogen seria correcta,



6.5) El mètode OM *no* dissocia l' H_2 en dos àtoms d'H.

Si utilitzem el mètode OM per estudiar la dissociació de la molècula d'hidrogen, com que cada component $\Phi_{\text{iònic}}$ i Φ_{covalent} contribueix en una 50% a la funció d'ona (part espacial), tindrem un 50% de probabilitat d'obtindre un anió hidrur i un protó, i un altre 50% de probabilitat d'obtindre dos àtoms d'hidrogen. Simbòlicament,



6.6) L'energia en el límit de dissociació *no* serà $2E_{\text{H}}$.

L'energia del mètode OM en el límit de dissociació (distància internuclear infinita) serà doncs

$$E_{\text{OM}}(\infty) = E_{\text{H}} + \frac{1}{2}E_{\text{H}^-} \neq 2E_{\text{H}},$$

on E_{H} i E_{H^-} són les energies respectives de l'àtom d'hidrogen i del seu hidrur (l'energia de l' H^+ és zero ja que no té cap electró). L'energia correcta hauria de ser $2E_{\text{H}}$.

Taula 7.3: Distància d'equilibri R_e i energia potencial nuclear $U(R_e)$ calculades amb el mètode OM (en unitats atòmiques) per a l'estat fonamental de l'H₂.

Mètode	R_e	$U(R_e)$
OM	1.383	−1.128
Referència	1.400	−1.175

Taula 7.4: Distància d'equilibri R_e i energia potencial nuclear $U(R_e)$ calculades amb els mètodes OM i EV (en unitats atòmiques) per a l'estat fonamental de l'H₂.

Mètode	R_e	$U(R_e)$
OM	1.383	−1.128
EV	1.39	−1.139
Referència	1.40	−1.175

|7> Per al H₂, els resultats no són excessivament bons.

En la taula 7.3 il·lustrem la qualitat del mètode OM. Els resultats han estat calculats amb l'orbital molecular σ_g donat per l'Eq (7.1) amb el coeficient ζ optimitzat fins obtenir l'energia més baixa possible.

7.5.2 Mètode de l'enllaç de valència (EV)

|1> Un *enllaç covalent* és un parell d'electrons compartits.

El concepte d'*enllaç covalent* va ser proposat per Lewis.

Enllaç covalent. Un enllaç covalent és un parell d'electrons compartits entre dos àtoms.

El *mètode de l'enllaç de valència* (EV), desenvolupat per Linus Pauling, estudia l'enllaç covalent des del punt de vist quàntic. Ho aplicarem al l'enllaç covalent més simple, el de la molècula d'hidrogen H₂.

|2> Per a l'H₂, el mètode EV posa un electró en cada nucli.

La funció d'ona utilitzada pel mètode EV situa l'electró 1 sobre el nucli a i l'electró 2 sobre el nucli b (o a l'inrevés),

$$\Psi_{\text{EV}} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)] ,$$

on $1s_a$ i $1s_b$ són el mateixos orbitals atòmics que van utilitzar en §7.5.1|3> per al mètode OM, i

$$S_{ab} = \langle 1s_a | 1s_b \rangle .$$

La funció d'ona Ψ_{EV} constitueix la descripció quàntica d'un enllaç covalent.

|3> EV *no* té termes iònics: dissociarà correctament.

Si comparem la funció d'ona EV amb l'OM que hem vist en §7.5.1|6.2>, veiem que l'EV no té termes iònics,

$$\Psi_{\text{EV}} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} \Phi_{\text{covalent}}(1, 2).$$

L'absència de termes iònics fa que el mètode EV dissocie correctament.

|4> Per a l'H₂, EV és un mica millors que OM.

En la taula 7.4 comparem els mètodes OM i EV per a la molècula d'hidrogen. El mètode EV és una mica millor, tot i que la qualitat tampoc és excessiva.

7.5.3 Comparativa i millora dels mètodes OM i EV

|1> Els mètodes OM i EV són diferents. Els compararem.

|1.1> OM té $\Phi_{\text{iònic}}$ i Φ_{covalent} . EV, només Φ_{covalent} .

Segons §7.5.1|6.2>, la funció d'ona OM té un terme iònic i un terme covalent, i cadascun d'ells contribueix un 50% a la funció d'ona total.

D'altra banda, i com hem vist en §7.5.2|3>, la funció d'ona EV només té terme covalent.

Taula 7.5: Distància d'equilibri R_e i energia potencial nuclear $U(R_e)$ calculades amb els mètodes OM, EV i la corresponent millora (OM+ o EV+) (en unitats atòmiques) per a l'estat fonamental de l' H_2 .

Mètode	R_e	$U(R_e)$
OM	1.38	-1.1282
EV	1.39	-1.1389
EV+/OM+	1.43	-1.1478
Referència	1.40	-1.1745

|1.2) El mètode OM no dissocia bé. El EV, sí.

El mètode OM dissocia incorrectament donant una superposició d'ió hidrur i protó (procedents del terme iònic) més dos àtoms d'hidrogen (procedents del terme covalent).

Per contra, el mètode EV, com que no té terme iònic, dissocia correctament per donar dos àtoms d'hidrogen.

|2) Millorem EV afegint-hi un poc de component iònic.

|2.1) Si la molècula no està dissociada, és millor una mica de terme iònic.

La funció EV no té termes iònics, i això és correcte a distàncies molt grans, quan la molècula dissocia. D'altra banda, per a distàncies d'enllaç semblants a la distància d'equilibri R_e , no és inversemblant imaginar que, en un instant concret, els dos electrons es situen a prop d'un dels nuclis, de manera que una funció d'ona amb una mica de caràcter iònic seria més adient que no una covalent pura.

Podem doncs millorar la funció EV afegint-li el terme iònic de manera controlada mitjançant el paràmetre (que s'ha d'optimitzar) τ ,

$$\Psi_{EV+}(1, 2) = \Phi_{\text{covalent}}(1, 2) + \tau \Phi_{\text{iònic}}(1, 2).$$

A aquesta funció EV millorada l'anomenarem EV+ (compte que no està normalitzada).

|2.2) Per a $\tau = 0$, EV+ equival al mètode EV.

El mètode EV+ amb $\tau = 0$ és equivalent al mètode EV. L'única diferència entre elles és que l'expressió d'EV que hem vist abans estava normalitzada, mentre que EV+ no ho està.

|2.3) Per a $\tau = 1$, EV+ equival al mètode OM.

El mètode EV+ amb $\tau = 1$ és equivalent al mètode OM. L'única diferència entre elles és que l'expressió d'OM que hem vist abans estava normalitzada, mentre que EV+ no ho està.

|3) Millorar OM afegint-hi més determinants de Slater.

La funció d'ona OM pot millorar-se mitjançant la tècnica d'*interacció de configuracions* que hem explicat en §6.2|6.2), que expressa la funció d'ona com una combinació lineal de més d'un determinant de Slater, corresponents no només a l'estat fonamental sinó també a estats excitats. Per exemple, podem escriure la funció d'ona com

$$\Psi_{OM+}(1, 2) = c_1 |\sigma_g \bar{\sigma}_g| + c_2 |\sigma_u^* \bar{\sigma}_u^*|,$$

on els orbitals σ_g i σ_u^* són

$$\begin{aligned} \sigma_g(i) &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (1s_a(i) + 1s_b(i)) \\ \sigma_u^*(i) &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (1s_a(i) - 1s_b(i)). \end{aligned}$$

A aquesta funció OM millorada l'anomenarem OM+.

|4) Les millores a EV i OM (EV+ i OM+) són equivalents.

Es pot demostrar que les millores a EV i OM (respectivament, EV+ i OM+) són equivalents,

$$\Psi_{EV+} \equiv \Psi_{OM+}.$$

|5) OM+ i EV+ són millors que EV i OM.

La taula 7.5 mostra alguns resultats calculats amb els mètodes OM i EV i les respectives millores. Noteu com l'energia U està per damunt del valor de referència, cosa que és deguda al principi variacional. R_e , en canvi, pot oscil·lar amunt i avall del seu valor de referència.

|6) Podem afegir més determinants a OM+.

Com hem dit en §7.5.3|3), la funció millorada OM+ és un exemple mínim de la tècnica d'*interacció de configuracions*. Podem afegir-hi més determinants, la qual cosa augmentarà la qualitat del tractament. En el

Orbital Atòmic	\Rightarrow	$\phi_i = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, \dots$
Orbital Molecular (CLOA)	\Rightarrow	$\psi_j = \sum_i c_i \phi_i$
Determinant de Slater	\Rightarrow	$\Phi_k = \psi_1 \cdots \psi_j \cdots \psi_N $
Interacció de Configuracions	\Rightarrow	$\Psi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Phi_k$

Figura 7.9: Jerarquia de conceptes utilitzada per a les autofuncions del hamiltonià molecular.

hipotètic límit d'infinit determinants, obtindríem resultats exactes. La jerarquia de conceptes que utilitza la interacció de configuracions ve esquematitzada en la figura 7.9, que comentem a continuació.

- Fem servir *orbitals atòmics* (ϕ_i) centrats en els nuclis de la molècula i similars als utilitzats en l'estudi dels àtoms.
- Obtenim *orbitals moleculars* (ψ_j) per combinació lineal d'orbitals atòmics (CLOA). Són funcions monoelectròniques distribuïdes per tota o una gran part de la molècula.
- Construïm *determinants de Slater* (Φ_k) a partir dels orbitals moleculars. Els determinants són multielectrònics (depenen de les coordenades dels N electrons de la molècula) i antisimètrics. El determinant de energia més baixa ens el dona el *mètode de Hartree-Fock* (aproximat).
- Una autofunció Ψ del hamiltonià electrònic de la molècula pot aproximar-se amb gran precisió mitjançant una *interacció de configuracions*, que escriu Ψ com una combinació lineal de determinants de Slater, cosa que fa que també siga multielectrònica (N electrons) i antisimètrica. Si la combinació lineal continguera un nombre infinit de determinants obtindríem el resultat exacte. En la pràctica ens veiem forçats a utilitzar-ne només un nombre finit.

Capítol 8

Simetria molecular

8.1 Elements i operacions de simetria

|1> Una *operació de simetria* deixa un cos indistingible de l'original.

Operació de simetria. Una *operació de simetria* és una transformació d'un cos que preserva les distàncies entre dos punts qualsevol del cos i el deixa en una posició indistingible de l'original.

|1.1> Un 'cos' és la distribució de nuclis de la molècula.

En el context de la química quàntica, per 'cos' volem dir la distribució dels nuclis que resulta en aplicar l'aproximació de Born-Oppenheimer a una molècula.

|1.2> Una operació de simetria no canvia el hamiltonià electrònic.

Com la distribució dels nuclis determina el hamiltonià electrònic, concloem que una operació de simetria deixa inalterat el hamiltonià electrònic.

|1.3> Ho il·lustrarem per al trifluorur de bor BF_3 .

Il·lustrarem el concepte d'operació de simetria per a la molècula de trifluorur de bor BF_3 . Aquesta molècula és plana, amb el bor al centre d'un triangle equilàter, i un àtom de fluor en cadascuns dels vèrtexs. Suposem ara que fem la següent operació de simetria sobre el BF_3 : rotació de 120° en sentit horari (sentit de les busques del rellotge) al voltant d'un eix que travessa perpendicularment el pla de la molècula per l'àtom de bor,



Noteu que hem afegits subíndexs als àtoms de fluor per facilitar-ne la comprensió, però que en realitat els tres àtoms de fluor són idèntics i no es poden distingir.

|2> Per definir una operació de simetria necessitem un *element de simetria*.

Les operacions de simetria es defineixen mitjançant *elements de simetria*.

Element de simetria. Un *element de simetria* és una entitat geomètrica (punt, eix, pla) respecte a la qual s'efectua una operació de simetria.

En l'exemple que hem vist en §8.1|1.3> per al BF_3 , l'eix al voltant del qual hem fet la rotació de 120° és un element de simetria.

|3> Hi ha quatre tipus d'elements de simetria.

Els elements de simetria que podem trobar en una molècula han de ser d'un dels quatre tipus següents.

|3.1> C_n representa un *eix de rotació* d'ordre n .

Eix de rotació C_n . Diem que un eix és un *eix de rotació C_n* si una rotació de $360^\circ/n$ al voltant de l'eix deixa la molècula indistingible de l'original.

|3.1.1> També pot dir-se *eix de rotació pròpia*.

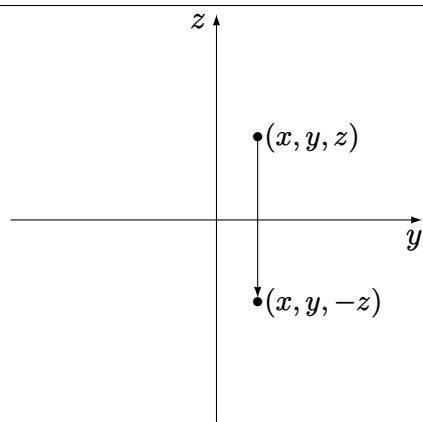


Figura 8.1: Reflexió d'un punt (x, y, z) sobre el pla XY per donar el punt $(x, y, -z)$.

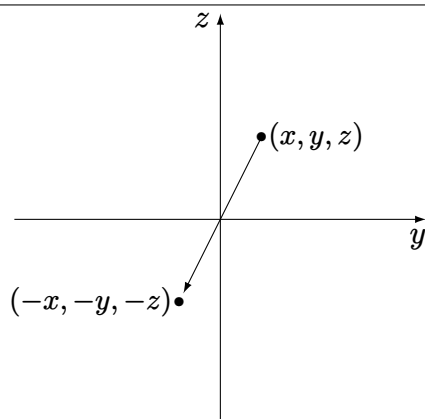


Figura 8.2: Inversió d'un punt (x, y, z) sobre l'origen de coordenades per donar el punt $(-x, -y, -z)$.

|3.1.2> Per a un eix C_n , n s'anomena l'*ordre* de l'eix.

|3.1.3> Una molècula pot tindre més d'un eix de rotació.

|3.1.4> L'eix de rotació amb l'ordre màxim s'anomena *eix principal*.

|3.1.5> Exemple: el BF_3 té un C_3 (principal) i tres C_2 .

La molècula de BF_3 que hem vist en §8.1|1.3> té un eix de rotació C_3 perpendicular al pla molecular (l'eix principal), i també té 3 eixos de rotació C_2 situats sobre el pla molecular, on cadascun d'ells travessa un dels àtoms de fluor i l'àtom de bor.

|3.2> Un *pla de reflexió* de reflexió es representa per σ .

|3.2.1> La reflexió en un pla és com la reflexió en un espill.

La reflexió d'un cos en un pla mou cada punt del cos a l'altre costat del pla de manera que les posicions inicial i final del punt són a la mateixa distància del pla. Tot plegat sembla la reflexió d'un objecte en un espill. Ho il·lustrem en la figura 8.1.

Pla de reflexió. Diem que un pla és un *pla de reflexió* si la reflexió de la molècula en el pla la deixa indistingible de l'original.

|3.2.2> Simbolitzarem un pla de reflexió amb la lletra σ .

Podem afegir un subíndex a la σ per distingir entre tipus de plans de reflexió.

|3.2.3> Pla de reflexió perpendicular a l'eix principal: σ_h .

|3.2.4> Pla de reflexió que conté l'eix principal: σ_v .

|3.2.5> Exemple: el BF_3 té un σ_h i tres σ_v .

La molècula de BF_3 que hem vist en §8.1|1.3> té un pla σ_h (el pla molecular) i tres plans σ_v perpendiculars al pla molecular, cadascun d'ells contenint un dels àtoms de fluor i l'àtom de bor.

|3.3> Un *centre d'inversió* es representa per i .

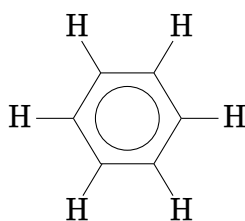
|3.3.1> Un centre d'inversió mou un punt de (x, y, z) a $(-x, -y, -z)$.

La inversió d'un cos sobre un punt (centre) transforma cada punt del cos segons l'esquema de la figura 8.2 (la figura il·lustra el cas on el centre està en l'origen de coordenades, però no té perquè ser així).

Centre d'inversió (i). Diem que un punt és un *centre d'inversió* (i) si la inversió de la molècula sobre el punt la deixa indistingible de l'original.

|3.3.2) Exemple: el benzè té un centre d'inversió.

Un exemple de molècula amb centre d'inversió és el benzè, que en té un al bell mig de l'anell,



|3.4) S_n representa un eix de rotació-reflexió d'ordre n .

Eix de rotació-reflexió S_n . Diem que un eix és un *eix de rotació-reflexió* S_n si una rotació de $360^\circ/n$ al voltant de l'eix seguida d'una reflexió sobre un pla perpendicular a l'eix deixa la molècula indistingible de l'original.

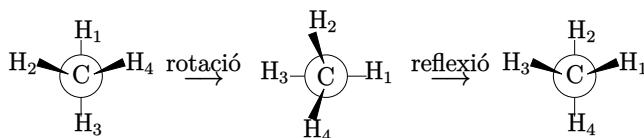
Un eix S_n també pot definir-se fent primer la reflexió i després la rotació.

|3.4.1) També pot dir-se eix de rotació impròpia.

|3.4.2) Per a un eix S_n , n s'anomena l'ordre de l'eix.

|3.4.3) Exemple: el metà CH_4 té un S_4 .

Un exemple de molècula amb un eix S_4 és el metà (CH_4). Una rotació de $360^\circ/4 = 90^\circ$ al voltant d'un eix perpendicular al paper seguida d'una reflexió sobre el pla del paper deixa el metà indistingible de l'original,



(els subíndexs dels àtoms d'hidrogen s'han afegit només per claredat).

Es recomana visitar la pàgina web "Symmetry resources"[23], que permet visualitzar de manera interactiva l'efecte d'una rotació-reflexió sobre diverses molècules.

|3.4.4) Alerta! Un eix S_n no implica eix C_n o pla σ_h .

Compte, que l'existència d'un eix S_n en una molècula no vol dir que la molècula també tingui un C_n , o un σ_h perpendicular al S_n .

Per exemple, el metà té un S_4 però no té ni un C_4 , ni un pla perpendicular al S_4 .

|3.4.5) Un eix S_1 equival a un pla de reflexió σ .

Un eix S_1 és equivalent a un pla de reflexió σ ,

$$S_1 \equiv \sigma,$$

ja que una de rotació de $360^\circ/1$ seguida d'una reflexió és simplement una reflexió.

|3.4.6) Un eix S_2 equival a un centre d'inversió i .

Un eix S_2 és equivalent a un centre d'inversió i ,

$$S_2 \equiv i.$$

La demostració és fàcil. Imaginem que l'eix coincideix amb l'eix Z , cosa que fa que una rotació de $360^\circ/2 = 180^\circ$ al voltant de l'eix (eix Z) canvie els signes de les coordenades x i y de qualsevol punt, mentre que una reflexió sobre un pla perpendicular a l'eix (pla XY) canvia només el signe de z ,

$$(x, y, z) \xrightarrow{\text{rotació}} (-x, -y, z) \xrightarrow{\text{reflexió}} (-x, -y, -z).$$

Aquest resultat és equivalent a la definició de centre d'inversió que hem vist en la figura 8.2.

Important: qualsevol eix que passe per un centre d'inversió i (no cal que coincidisca amb l'eix Z) és un eix S_2 .

[3.4.7] Una molècula amb un eix S_n és òpticament *inactiva*.

Es pot demostrar[6] que una molècula amb un eix S_n no pot tindre activitat òptica.

[4] Operacions de simetria i elements de simetria *no* són el mateix.

[4.1] A l'element de simetria R li correspon l'operació de simetria \hat{R} .

Encara que relacionats, elements de simetria i operacions de simetria no són la mateixa cosa. Per exemple, un eix de rotació no és el mateix que una rotació al voltant d'aquest eix.

Si R és un element de simetria, utilitzarem el símbol \hat{R} per referir-nos a la corresponent operació de simetria. \hat{R} transforma el punt (x, y, z) en el punt (x', y', z') , cosa que escriurem simbòlicament com

$$\hat{R}(x, y, z) \longrightarrow (x', y', z').$$

[4.2] En molècules podem trobar \hat{C}_n , $\hat{\sigma}$, \hat{i} i \hat{S}_n .

L'equivalència entre els elements de simetria que hem vist abans i les corresponents operacions de simetria són

$$\begin{aligned} C_n &\rightarrow \hat{C}_n \\ \sigma, \sigma_h, \sigma_v &\rightarrow \hat{\sigma}, \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_v \\ i &\rightarrow \hat{i} \\ S_n &\rightarrow \hat{S}_n. \end{aligned}$$

[5] Necessitarem també l'operació identitat \hat{E} , que no fa res.

L'estudi de la simetria molecular aconsella la introducció d'una operació de simetria que no fa res: l'operació identitat \hat{E} .

Operació identitat (\hat{E}). L'efecte de l'operació identitat sobre qualsevol punt de l'espai (x, y, z) és deixar-lo inalterat,

$$\hat{E}(x, y, z) \longrightarrow (x, y, z).$$

Totes les molècules tenen una operació identitat.

8.1.1 Producte d'operacions de simetria

[1] El producte de dues operacions és la seva aplicació successiva.

Producte d'operacions de simetria. El producte de dues operacions de simetria \hat{R} i \hat{S} és l'aplicació successiva de les dues operacions a tots els punts del cos, primer la \hat{S} , i després la \hat{R} .

El producte de \hat{R} i \hat{S} és també una operació de simetria que simbolitzarem per $\hat{R}\hat{S}$. Si

$$\hat{S}(x, y, z) \longrightarrow (x', y', z')$$

i

$$\hat{R}(x', y', z') \longrightarrow (x'', y'', z''),$$

aleshores

$$\hat{R}\hat{S}(x, y, z) \longrightarrow (x'', y'', z'').$$

[2] Les operacions de simetria no sempre commuten.

[2.1] En general, les operacions de simetria no commuten, $\hat{R}\hat{S} \neq \hat{S}\hat{R}$.

[2.2] Algunes operacions de simetria, però, sí commuten: $\hat{C}_n\hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h\hat{C}_n$.

Un cas particular de dues operacions de simetria que sí commuten són la rotació al voltant d'un eix C_n i una reflexió respecte a un pla σ_h perpendicular a l'eix,

$$\hat{C}_n\hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h\hat{C}_n.$$

|3) El producte de dues rotacions és una altra rotació.

Com exemple de producte d'operacions de simetria considerem l'operació \hat{C}_3 del BF_3 ,

$$\begin{aligned}\hat{C}_3\hat{C}_3 &\equiv \hat{C}_3^2 \\ \hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3 &\equiv \hat{C}_3^3 = \hat{E},\end{aligned}$$

on \hat{C}_3^2 equival a una rotació de 240° al voltant de l'eix C_3 , i \hat{C}_3^3 equival a no fer res (\hat{E} , o una rotació de 360° al voltant de C_3).

|4) El producte de dues reflexions és \hat{E} , $\hat{\sigma}\hat{\sigma} = \hat{E}$.

Per a qualsevol pla de reflexió, l'aplicació consecutiva de dues reflexions torna qualsevol punt al seu lloc original,

$$\hat{\sigma}\hat{\sigma} = \hat{E}.$$

|5) El producte de dues inversions és \hat{E} , $\hat{i}\hat{i} = \hat{E}$.

De manera semblant, per a un centre d'inversió,

$$\hat{i}\hat{i} = \hat{E}.$$

8.2 Classificació de les molècules per simetria

|1) La simetria d'una molècula ens permet assignar-la a un *grup puntual*.**|1.1) El conjunt d'operacions de simetria d'una molècula és un *grup*.**

En matemàtiques, un *grup* és un conjunt d'elements (en el nostre cas, les operacions de simetria d'una molècula) que compleix una serie de propietats.

No entrarem en detalls.

|1.2) Per molècules utilitzarem *grups puntuals*.

Sempre hi ha, com a mínim, un punt de l'espai que cap operació de simetria de la molècula fa canviar de posició.

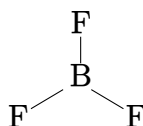
Per això, a aquesta mena de grups se'ls anomena *grups puntuals*.

|1.3) Cada molècula pertany a un *grup puntual*.

El conjunt d'elements de simetria que té una molècula ens permet classificar-la com pertanyent a un determinat *grup puntual*.

|1.4) Exemple: el BF_3 pertany al grup \mathcal{D}_{3h} .

Per exemple, el trifluorur de bor



pertany a un grup anomenat \mathcal{D}_{3h} .

|1.5) Hi ha molta informació de cada grup puntual.

L'avantatge de classificar les molècules en grups puntuals és que, si sabem el grup al que pertany una molècula, disposem de molta informació sobre les seves propietats de simetria.

Per exemple, dir que el BF_3 pertany al grup \mathcal{D}_{3h} implica dir que aquesta molècula té un eix de rotació C_3 , un pla σ_h , tres plans σ_v i tres eixos C_2 perpendiculars a l'eix C_3 .

|2) Classificarem les molècules amb un *diagrama de flux*.

Podem esbrinar a quin grup pertany una molècula utilitzant el diagrama de flux que apareix en la figura 8.3. Es recomana visitar la pàgina web "Symmetry resources"[23], que permet practicar l'ús del diagrama de flux sobre diverses molècules.

|3) Els grups \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_s i \mathcal{C}_i no tenen cap C_n .**|3.1) Els grups sense eixos de rotació poden tindre un σ o un i .**

Una molècula sense eixos de rotació pot tindre un *pla de reflexió* σ o un *centre d'inversió* i .

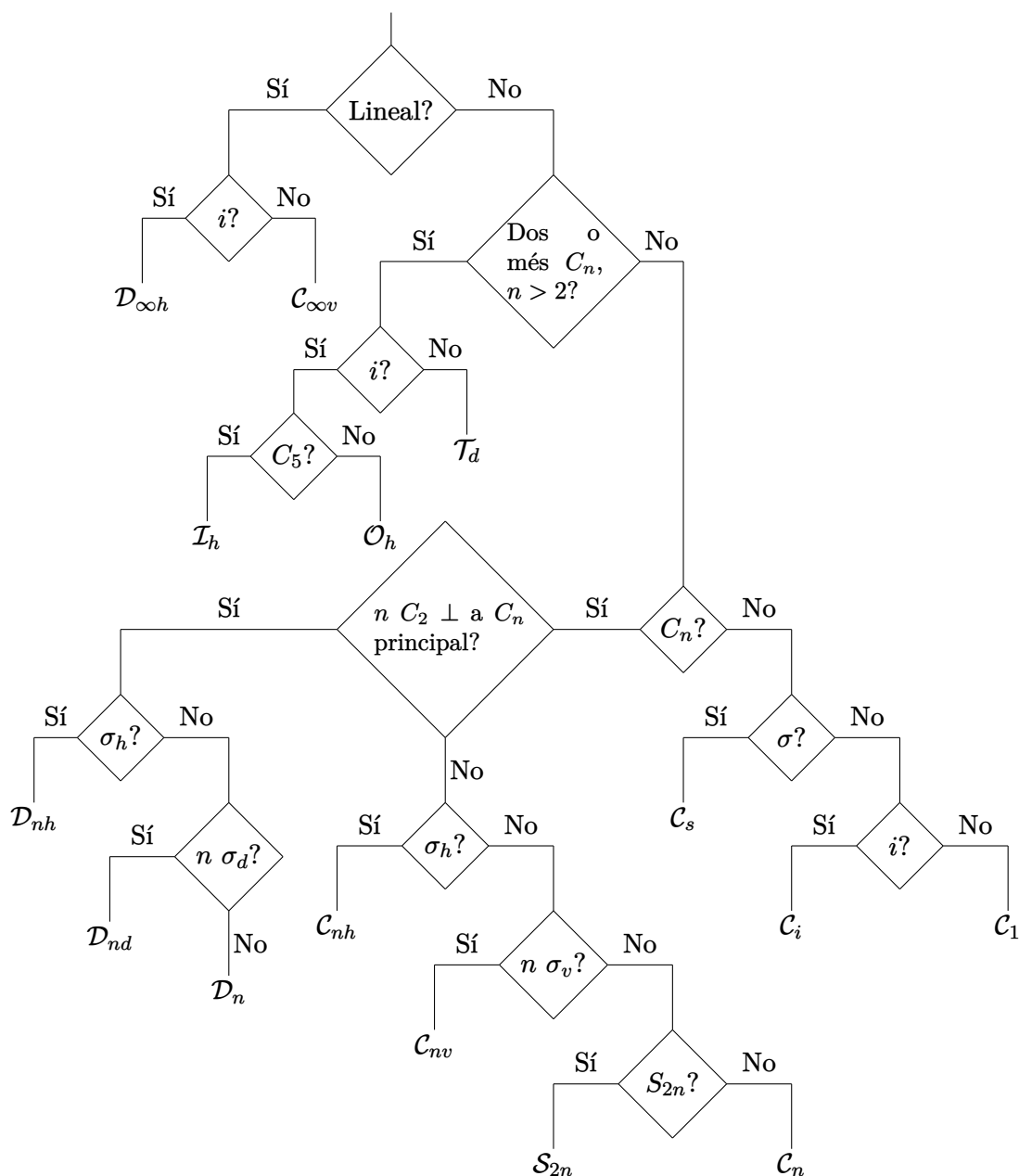
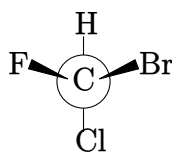


Figura 8.3: Diagrama de flux per determinar el grup puntual d'una molècula.

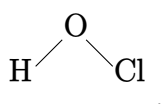
|3.2) El grup C_1 no té cap simetria.

El grup C_1 no té cap element de simetria. Un exemple de molècula pertanyent a aquest grup és la següent,



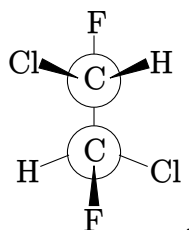
|3.3) El grup C_s només té un pla de reflexió.

L'únic element de simetria de les molècules del grup C_s és un *pla de reflexió* σ . Com exemple, tenim la molècula de l'àcid hipoclorós (HOCl).



|3.4) El grup C_i només té un centre d'inversió.

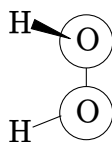
L'únic element de simetria del grup C_i és un *centre d'inversió* i . Com exemple tenim la conformació alternada de la següent molècula,



|4) Els grups C_n , C_{nh} , C_{nv} i S_n tenen un C_n amb $n \geq 2$ (només un).

|4.1) El grup C_n només té un C_n .

L'únic element de simetria que té un grup C_n és un eix de rotació C_n . El peròxid d'hidrogen (H_2O_2),



és un exemple de molècula que pertany a un grup d'aquest tipus, el C_2 . L'eix C_2 està situat sobre el paper i és perpendicular a l'enllaç O – O.

|4.2) El grup C_{nh} té un C_n i un σ_h .

|4.2.1) A més de l'eix C_n , té un pla de reflexió σ_h .

|4.2.2) També té un eix S_n ($\hat{S}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h$).

|4.2.3) Si n és parell, també tindrà un *centre d'inversió*.

Si n és parell, $n/2$ rotacions \hat{C}_n són equivalents a una rotació \hat{C}_2 :

$$\frac{n}{2} \times \frac{360^\circ}{n} = 180^\circ.$$

És a dir, que el grup tindrà una rotació \hat{C}_2 ,

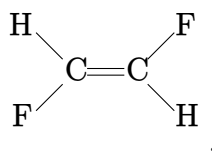
$$\hat{C}_n^{n/2} \equiv \hat{C}_2.$$

Ara bé, com el grup té un pla $\hat{\sigma}_h$, les molècules d'aquest grup també tindran un eix S_2 atès que

$$\hat{C}_2 \hat{\sigma}_h \equiv \hat{S}_2.$$

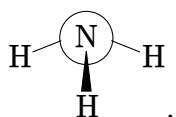
Però com, segons §8.1|3.4.6), $S_2 \equiv i$, aleshores, per a n parell, la molècula tindrà *centre d'inversió*.

|4.2.4) Exemple: el *trans* CHF = CHF pertany al grup C_{2h} .



|4.3) El grup C_{nv} té un C_n i n σ_v .

Les molècules del grup C_{nv} tenen un eix de rotació C_n i n plans de reflexió σ_v (plans que contenen l'eix C_n). Com exemple tenim la molècula d'amoniac, que pertany al grup C_{3v} ,



|4.4) El grup S_{2n} té un eix de rotació-reflexió d'ordre S_{2n} .

És difícil trobar exemples de molècules d'aquest grup.

|5> Grups \mathcal{D}_n , \mathcal{D}_{nh} i \mathcal{D}_{nd} : un eix C_n i n eixos C_2 (perpendiculars al C_n).

|5.1> El grup \mathcal{D}_n només té el C_n i els n C_2 perpendiculars al C_n .

És difícil trobar exemples de molècules d'aquest grup.

|5.2> El grup \mathcal{D}_{nh} té, a més a més, un pla de reflexió σ_h .

|5.2.1> La presència del pla σ_h implica l'existència de n plans σ_v .

Es pot demostrar que el producte de $\hat{\sigma}_h$ i \hat{C}_2 es equivalent a una reflexió $\hat{\sigma}_v$ en un pla perpendicular a σ_h i que conté l'eix C_2 ,

$$\hat{\sigma}_h \hat{C}_2 \equiv \hat{\sigma}_v.$$

Això fa que per cada eix C_2 tinguem un pla σ_v , cosa que dóna un total de n plans σ_v perpendiculars al σ_h .

|5.2.2> Si n és parell, la molècula també té un centre d'inversió i .

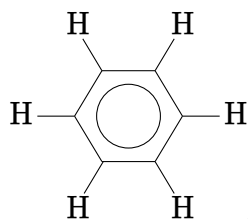
Si n és parell, com $\hat{C}_n^{n/2} \equiv \hat{C}_2$ i la molècula té un pla σ_h , concloem que també ha de tindre un centre d'inversió,

$$\hat{\sigma}_h \hat{C}_n^{n/2} \equiv \hat{\sigma}_h \hat{C}_2 \equiv \hat{S}_2 \equiv \hat{i}$$

(vegeu la discussió en §8.2|4.2.3)).

|5.2.3> Exemple: la molècula de benzè pertany al grup \mathcal{D}_{6h} .

Com exemple tenim el benzè, que pertany al grup \mathcal{D}_{6h} ,



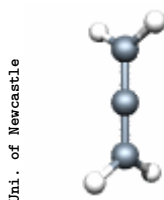
|5.3> El grup \mathcal{D}_{nd} té, a més a més, n plans de reflexió diedres (σ_d).

|5.3.1> Els plans diedres σ_d són a la bisectriu de dos eixos C_2 consecutius.

Aquest grup té, a més de l'eix C_n i dels n eixos C_2 , un conjunt de n plans *diagonals* o *diedres* (σ_d), situats cadascun d'ells a la bisectriu de dos eixos C_2 consecutius.

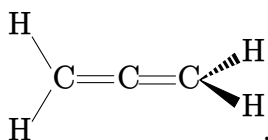
|5.3.2> L'eix C_n és també un eix S_{2n} .

|5.3.3> Exemple: la molècula d'al·lè ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$) pertany al grup \mathcal{D}_{2d} .



Univ. of Newcastle

Un exemple el tindriem en la molècula d'al·lè ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$), que pertany al grup \mathcal{D}_{2d} ,

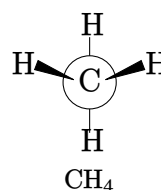


Les posicions dels plans diedres i dels n (2) eixos C_2 de l'al·lè poden veure's amb l'ajut de la figura 8.4.

|6> Els grups \mathcal{T}_d , \mathcal{O}_h i \mathcal{I}_h tenen més d'un eix C_n ($n > 2$).

|6.1> El grup \mathcal{T}_d no té centre d'inversió.

La molècula de metà (CH_4) pertany a aquest grup. Entre d'altres elements de simetria, el metà té quatre eixos C_3 (cadascun d'ells travessa un dels hidrògens i el carboni). No té, en canvi, centre d'inversió.



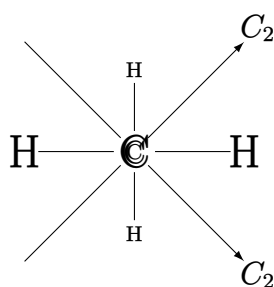
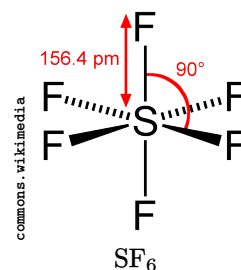


Figura 8.4: Elements de simetria de la molècula d'al·lè ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$). Els tres àtoms de carboni estan alineats amb l'observador i enfilats en l'eix C_n principal. Mostrem els dos eixos C_2 , que travessen, ambdós, l'àtom central de carboni. Els plans diedres estan situats en la bisectriu dels dos eixos C_2 , i cadascun d'ells conté els dos àtoms d'hidrogen enllaçats a un dels carbonis terminals.

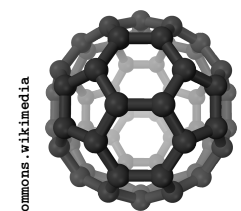
[6.2] El grup \mathcal{O}_h té centre d'inversió, però no té eix de rotació C_5 .

Un exemple de molècula que pertany al grup \mathcal{O}_h és l'hexafluorur de sofre (SF_6). Entre d'altres elements de simetria, el SF_6 té tres eixos C_4 i també un centre d'inversió. No té, en canvi, cap eix C_5 .



[6.3] El grup \mathcal{I}_h té centre d'inversió, i també eix de rotació C_5 .

El *buckminsterful·lerè* (C_{60} , no confondre amb un eix de rotació d'ordre 60) pertany a aquest grup. Entre d'altres elements de simetria, el C_{60} té eixos C_5 i també centre d'inversió.



Bucksminsterful · lerè

7) Els grups C_∞ i $\mathcal{D}_{\infty,h}$ corresponen a molècules lineals.

7.1) Les molècules lineals tenen un eix de rotació d'ordre infinit (C_∞).

En una molècula lineal, una rotació infinitesimal al voltant de l'eix de la molècula la deixa inalterada, per la qual cosa podem considerar que la molècula té un eix de rotació d'ordre infinit (C_∞).

7.2) Una molècula lineal amb centre d'inversió pertany al grup $\mathcal{D}_{\infty h}$.

Com exemple tindrem les molècules diatòmiques homonuclears.

7.3) Una molècula lineal *sense* centre d'inversió pertany al grup $C_{\infty v}$.

Com exemple tindrem les molècules diatòmiques heteronuclears.

Part II

Espectroscòpia

Capítol 9

Característiques generals de l'espectroscòpia

9.1 Concepte d'espectroscòpia

- 1) Què és l'espectroscòpia? L'estudi de la interacció entre radiació electromagnètica i matèria.
- 2) Què és la radiació electromagnètica? Pot ser dues coses, ona i partícula.

|2.1) Dualitat ona-partícula: ona i partícula.

La radiació electromagnètica experimenta l'anomenada *dualitat ona-partícula*, és a dir, que segons per a què és més fàcil d'entendre si es considera que és un *fenomen ondulatori*, mentre que per a altres coses és més convenient considerar-la un *fenomen corpuscular*.

|2.2) Com a *ona* amb components elèctrics i magnètics.

Radiació electromagnètica (ona). La radiació electromagnètica és una forma d'energia (*energia radiant*) que es mou per l'espai com una ona. L'ona està composta per dos vectors perpendiculars: un camp elèctric \vec{E} i un camp magnètic \vec{B} .

Vegeu la figura 9.1.

|2.2.1) Quantifiquem una ona amb la seua freqüència i longitud d'ona.

Freqüència (ν) i longitud d'ona (λ). La *freqüència* d'una ona (ν) és el nombre d'oscil·lacions completes que fa per unitat de temps. La *longitud d'ona* (λ) és la longitud d'una oscil·lació completa, és a dir, la distància entre dues crestes (o dues valls) consecutives.

Els dos conceptes s'il·lustren en la figura 9.2. En el Sistema Internacional, les unitats de λ i ν són respectivament metre (m) i hertz ($\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$).

|2.2.2) Es mou a la velocitat de la llum.

La velocitat de qualsevol ona de radiació electromagnètica es igual a la velocitat de la llum, c . Si la longitud d'una oscil·lació completa és λ (longitud d'ona) i l'ona fa ν (freqüència) oscil·lacions completes per unitat de temps, és evident que el producte $\lambda\nu$ és la velocitat de l'ona. Per tant, per a la radiació electromagnètica s'ha de complir que

$$c = \lambda\nu.$$

|2.2.3) El *nombre d'ona* ($\tilde{\nu}$) és l'invers de λ .

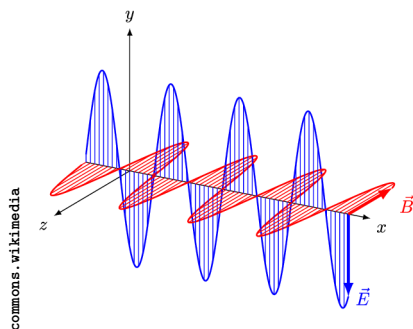


Figura 9.1: Esquema d'una ona electromagnètica. \vec{E} és el camp elèctric, \vec{B} el camp magnètic.

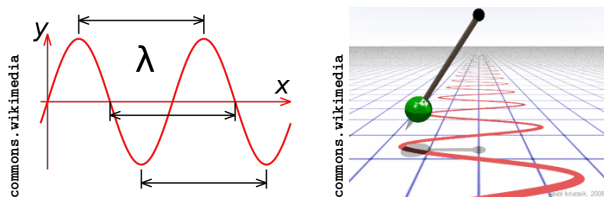


Figura 9.2: Longitud d'ona (a l'esquerra) i freqüència (a la dreta) d'una ona. En l'animació, una oscil·lació completa de l'ona coincideix amb una oscil·lació completa del pèndol, i com es fan 25 oscil·lacions completes en un minut, la freqüència serà 25/60 Hz.

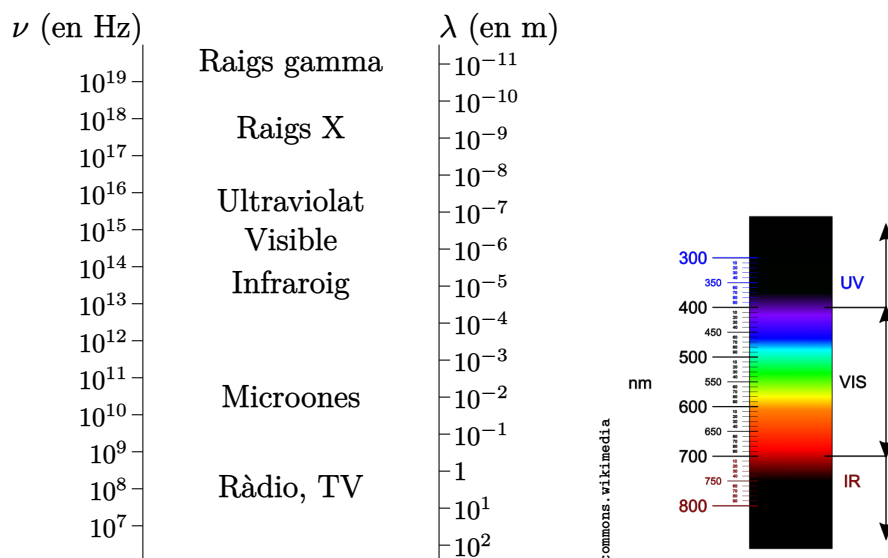


Figura 9.3: A l'esquerra, les regions o *bandes espectrals* de tot l'espectre electromagnètic. A la dreta, regions visible (VIS), ultraviolada (UV) i infraroja (IR) de l'espectre.

Nombre d'ona ($\tilde{\nu}$). El *nombre d'ona* ($\tilde{\nu}$) és l'invers de la longitud d'ona (λ):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Els espectroscopistes sovint utilitzen el nombre d'ona en lloc de la freqüència o la longitud d'ona. La relació entre aquestes tres magnituds és:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} \\ \tilde{\nu} &= \frac{\nu}{c} \rightarrow \nu = c\tilde{\nu}. \end{aligned}$$

Fixeu-vos com la freqüència és proporcional al nombre d'ona.

En el Sistema Internacional, la unitat de $\tilde{\nu}$ és el m^{-1} , encara que en la pràctica s'utilitza sobretot el cm^{-1} .

Compte, que de vegades els espectroscopistes parlen de 'freqüència' en referir-se al nombre d'ona. Nosaltres també ho farem (al capdavant, són dues magnituds proporcionals entre si!).

[2.2.4] L'espectre electromagnètic és el conjunt de totes les ones electromagnètics possibles.

Les principals regions o *bandes espectrals* de l'espectre electromagnètic es mostren en la figura 9.3. La regió visible correspon a allò que anomenem *llum*.

[2.2.5] Espectre: emissió o absorció de radiació.

Intensitat. La *intensitat* (o *irradiància*) de la radiació electromagnètica és l'energia que travessa una superfície per unitat d'àrea i per unitat de temps.

Espectre d'emissió o d'absorció. És la descomposició de la radiació electromagnètica que emet o absorbeix un objecte (molècula, dissolució, ...) en funció de la freqüència o de la longitud d'ona.

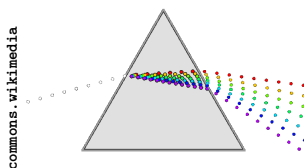


Figura 9.4: Descomposició de la llum solar amb un prisma.

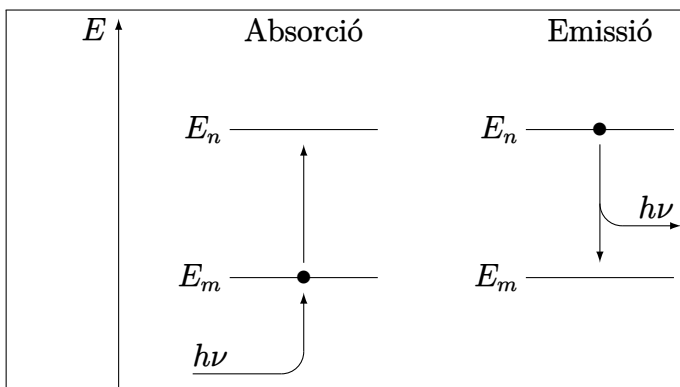


Figura 9.5: Transicions entre estats: absorció o emissió d'un fotó (simbolitzat per $h\nu$) amb freqüència $\nu = (E_n - E_m)/h$.

Per exemple, la part visible de l'espectre d'emissió del Sol es pot obtenir mitjançant un prisma que descompon la llum solar en els seus colors constituents (figura 9.4).

|2.3) Com a feix de *fotons*.

Fotó. Un *fotó* és una partícula sense massa que es mou a la velocitat de la llum i que té una energia de $h\nu$, on h és la constant de Planck i ν la freqüència del fotó.

Radiació electromagnètica (fotons). D'acord amb la dualitat ona-partícula, la radiació electromagnètica també pot comportar-se com si fos un feix de *fotons*.

|2.3.1) Un fotó és com un 'àtom' de radiació.

La mínima quantitat que es pot tindre d'un element és un àtom d'eixe element. Anàlogament, la mínima quantitat que es pot tindre de radiació electromagnètica de freqüència ν és un fotó d'eixa freqüència.

|3) Quina mena d'interacció? Emissió o absorció de fotons amb transicions entre estats.

La interacció entre radiació i matèria es fa mitjançant l'emissió o l'absorció de fotons, procés que va acompanyat de transicions entre dos estats d'una molècula (figura 9.5).

Durant un procés d'absorció, una molècula en un estat inicial d'energia E_m absorbeix un fotó, cosa que causa la transició de la molècula a un estat final amb una energia E_n superior a la inicial. La freqüència del fotó absorbit ha de ser igual a $\nu = (E_n - E_m)/h$.

Durant un procés d'emissió, la molècula en l'estat inicial (amb energia E_n) emet un fotó i experimenta una transició a un estat final d'energia més baixa (E_m). La freqüència del fotó emès també ha de ser igual a $\nu = (E_n - E_m)/h$.

|4) Quins estats? *Rotacionals, vibracionals o electrònics*.

|4.1) La ψ s'aproxima com $\psi \approx \psi_{\text{tr}}\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{vib}}\psi_{\text{el}}$.

Les transicions es produiran entre autoestats moleculars, és a dir, entre estats la funció d'ona dels quals (ψ) és autofunció del hamiltonià molecular. Aquesta funció es pot aproximar com

$$\psi \approx \psi_{\text{tr}}\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{vib}}\psi_{\text{el}}$$

(vegeu §7.3|3.7)), on la funció ψ_{tr} descriu la *translació* molecular, ψ_{rot} descriu la *rotació* molecular, ψ_{vib} la *vibració* molecular i ψ_{el} és la funció d'ona *electrònica* de la molècula.

|4.2) L'espectroscòpia de microones estudia la rotació molecular (ψ_{rot}).

Les transicions entre estats corresponents a la rotació d'una molècula (funció ψ_{rot}) emeten o absorbeixen fotons amb freqüència de la regió de microones de l'espectre electromagnètic.

|4.3> L'espectroscòpia infraroja estudia la vibració molecular (ψ_{vib}).

Les transicions entre estats vibracionals d'una molècula (funció ψ_{vib}) emeten o absorbeixen fotons de la regió infraroja de l'espectre electromagnètic.

|4.4> L'espectroscòpia ultraviolada-visible estudia les transicions electròniques (ψ_{el}).

Els fotons emesos o absorbits per les transicions entre estats electrònics d'una molècula (funció ψ_{el}) corresponen a la regió ultraviolada i visible de l'espectre electromagnètic.

|5> La IUPAC recomana una notació per a les transicions.

Notació IUPAC. Les diferents transicions entre els estats A i B s'escriuen posant primer l'estat d'energia més alta, al final el d'energia més baixa, i entremig una fletxa indicadora del tipus de transició. Per exemple si $E_B > E_A$,

$$B \leftarrow A \quad (\text{absorció})$$

$$B \rightarrow A \quad (\text{emissió})$$

$$B \leftrightarrow A \quad (\text{absorció i/o emissió}).$$

Els estats d'energia més alta i més baixa també poden indicar-se, respectivament, per una prima i una doble prima. Per exemple,

$$A' \leftarrow A'' \quad (\text{absorció}).$$

Consulteu la bibliografia[26].

|6> L'espectroscòpia dona dades d'estructura molecular.

Per exemple, l'espectroscòpia de microones permet de mesurar la longitud d'enllaç d'una molècula diatòmica.

|7> L'espectroscòpia, eina bàsica en *química analítica*.

|7.1> Espècies diferents tenen espectres diferents.

L'espectroscòpia és fonamental per a la *química analítica*, ja que permet d'identificar quines espècies estan presents en una barreja i en quina quantitat. Això és possible perquè dos espècies diferents tenen espectres d'absorció i d'emissió diferents, i, a més a més, la intensitat de la radiació electromagnètica absorbida o emesa és proporcional a la quantitat d'espècie present.

|7.2> Podem fer una anàlisi química sense cap mostra!

És especialment interessant en *astrofísica*, ja que l'anàlisi de la llum emesa per galàxies, estels o planetes permet d'esbrinar la seva composició, encara que no tinguem cap mostra de l'objecte estudiat. Per exemple, l'element heli es va 'trobar' per primera vegada al Sol.

9.2 Coeficients d'Einstein

|1> L'emissió d'un fotó pot ser *espontània* o *estimulada*.

|1.1> És espontània si l'emissor no interactua amb res.

En la figura 9.5 s'esquematitzaven els processos d'absorció i d'emissió d'un fotó. Més acuradament, el procés d'emissió representat en la figura 9.5 hauríem d'anomenar-lo *emissió espontània*, per a distingir-lo d'un altre procés paral·lel, l'*emissió estimulada* (també es pot dir *emissió induïda* en comptes d'emissió estimulada).

Durant l'*emissió espontània*, una molècula en un estat excitat decau espontàniament (és a dir, sense cap ajuda ni interacció amb altra molècula o amb un fotó) a un estat d'energia inferior. La transició del estat de més energia (E_n) al de menys energia (E_m) va acompanyada de l'emissió d'un fotó de freqüència $\nu = (E_n - E_m)/h$. La direcció del fotó emès és aleatòria.

|1.2> És estimulada si l'emissor interactua amb un fotó.

D'altra banda (figura 9.6), si haguérem il·luminat la molècula anterior amb radiació d'una freqüència igual a $\nu = (E_n - E_m)/h$, podria haver-se produït l'*emissió estimulada* d'un fotó, fotó que tindria la mateixa freqüència i direcció que la radiació estimulante.

|1.3> Els dos tipus d'emissió es produeixen alhora.

En presència de radiació estimulante, els dos tipus d'emissió s'observen alhora. En absència de radiació estimulante, només es produeix l'emissió espontània.

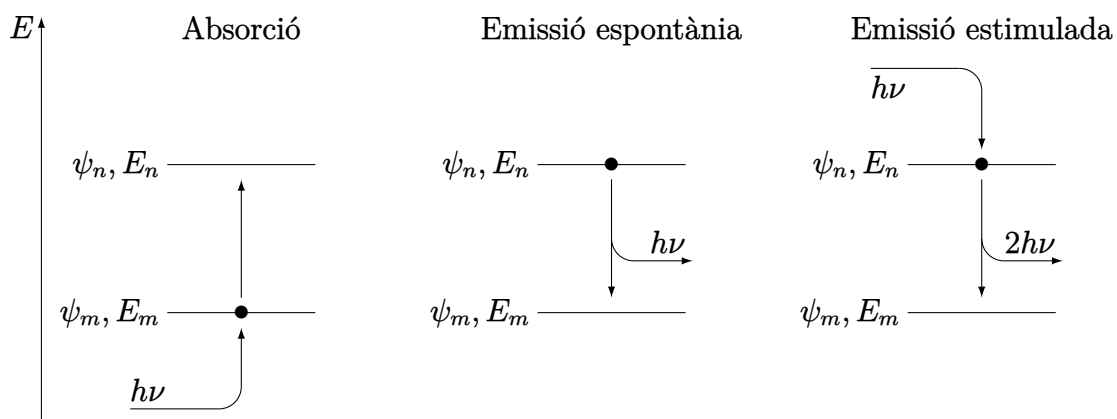


Figura 9.6: Absorció, emissió espontània i emissió estimulada de radiació. El símbol ' $h\nu$ ' indica un fotó de freqüència ν .

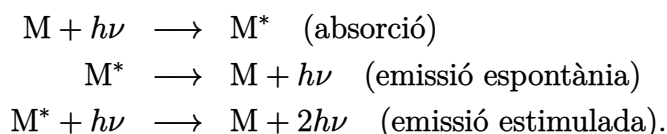
|1.4) La absorció sempre és estimulada.

L'absorció d'un fotó no es pot produir 'espontàniament': el mateix fotó fa de radiació estimulada. Tot i això, per simplicitat parlarem únicament d'*absorció* i no d'absorció estimulada.

|2) Hi ha tres coeficients d'Einstein: absorció, emissió espontània i emissió estimulada.

|2.1) Absorció/emissió semblen un *mecanisme de reacció*.

Els tres processos esquematitzats en la figura 9.6 constitueixen el mecanisme pel qual la matèria absorbeix o emet radiació. Podem escriure'ls com si fossin les *reaccions elementals* del *mecanisme de reacció* d'una reacció química:



El símbol M representa una molècula en un estat descrit per la funció d'ona ψ_m i amb energia E_m , mentre que M^* representa una molècula en l'estat ψ_n i amb energia E_n . Per acabar, el símbol $h\nu$ representa un fotó de freqüència $\nu = (E_n - E_m)/h$.

|2.2) Els coeficients d'Einstein fan de constants de velocitat.

Introduïrem primer dos conceptes relacionats amb l'energia de la radiació electromagnètica.

Densitat d'energia radiant. La *densitat d'energia radiant*, ρ , és la quantitat d'energia de la radiació electromagnètica per unitat de volum.

Densitat d'energia radiant espectral. La *densitat d'energia radiant espectral*, ρ_ν , és la densitat d'energia radiant per unitat de freqüència,

$$\rho_\nu = \frac{d\rho}{d\nu}.$$

Continuant amb l'analogia amb la cinètica química, podem pensar que els *coeficients d'Einstein* fan el mateix paper que les *constants de velocitat* en les reaccions químiques.

Coefficients d'Einstein (B_{mn} , d'absorció; A_{nm} , d'emissió espontània; B_{nm} , d'emissió estimulada).

Els coeficients d'Einstein són constants de proporcionalitat entre el nombre de transicions ($\psi_m \rightarrow \psi_n$ o $\psi_n \rightarrow \psi_m$) per unitat de temps i per unitat de volum i la concentració (o densitat) de ψ_m , de ψ_n i de fotons. Més concretament,

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[M^*]}{dt} \right)_{M+h\nu \rightarrow M^*} &= B_{mn}[M]\rho_{\nu_{mn}} \\ \left(\frac{d[M^*]}{dt} \right)_{M^* \rightarrow M+h\nu} &= -A_{nm}[M^*] \\ \left(\frac{d[M^*]}{dt} \right)_{M^*+h\nu \rightarrow M+2h\nu} &= -B_{nm}[M^*]\rho_{\nu_{mn}}, \end{aligned}$$

on $[M]$ i $[M^*]$ són les concentracions de M (molècula en l'estat ψ_m) i M^* (molècula en l'estat ψ_n), i ν_{mn} és la freqüència que correspon a la transició,

$$\nu_{mn} = \frac{E_n - E_m}{h}.$$

El signe negatiu que apareix en la definició de dos dels tres coeficients d'Einstein es degut al següent criteri: si la derivada $d[M^*]/dt$ és positiva, posem signe positiu, en cas contrari, negatiu. Com per a l'emissió (espontània o estimulada), la concentració de M^* disminueix, tindrem una derivada negativa. El trellat d'aquest criteri és que fa que tots tres coeficients d'Einstein siguin positius.

|2.3) Els coeficients d'Einstein també s'anomenen *probabilitats de transició d'Einstein*.

Els coeficients d'Einstein quantifiquen la velocitat amb que es produeixen les transicions d'emissió i d'absorció. Com aquestes transicions tenen naturalesa mecanoquàntica, seran fenòmens probabilístics: els coeficients d'Einstein quantifiquen la probabilitat que es produeixi la transició corresponent. Per això se'ls anomena també *probabilitats de transició d'Einstein*.

|3) Dos dels coeficients d'Einstein es poden calcular a partir del tercer.

Els coeficients d'Einstein estan relacionats entre ells. Es pot demostrar que

$$\begin{aligned} B_{mn} &= B_{nm} \\ A_{nm} &= \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{c^3} B_{mn}. \end{aligned}$$

Podem, mitjançant aquestes relacions, calcular dos dels coeficients d'Einstein a partir del tercer.

|4) Els coeficients d'Einstein quantifiquen les intensitats de les transicions.

|5) Els coeficients d'Einstein es poden obtindre de manera teòrica o de manera experimental.

Tal com hem vist, no és necessari estudiar independentment els tres processos d'absorció, emissió espontània i emissió estimulada, ja que els coeficients d'Einstein respectius estan relacionats.

Com veurem, els coeficients d'Einstein es poden calcular a partir de les funcions d'ona ψ_m i ψ_n , o es poden obtindre a partir dels espectres experimentals d'absorció o d'emissió.

9.3 Moments dipolars de transició

|1) Un *moment dipolar de transició* per a cada transició.

Operador moment dipolar. Considerem un sistema de partícules carregades, la i -èsima de les quals té càrrega q_i i coordenades cartesianes x_i , y_i i z_i . L'operador *moment dipolar* és un vector que es defineix de la següent manera,

$$\hat{\vec{\mu}} = \hat{\mu}_x \vec{i} + \hat{\mu}_y \vec{j} + \hat{\mu}_z \vec{k},$$

amb

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_x &= \sum_i q_i x_i \\ \hat{\mu}_y &= \sum_i q_i y_i \\ \hat{\mu}_z &= \sum_i q_i z_i.\end{aligned}$$

Moment dipolar de transició. Per a una transició de l'estat ψ_m d'una molècula a un altre estat ψ_n , el vector *moment dipolar de transició* es defineix així,

$$\vec{M}_{mn} = \langle \psi_n | \hat{\vec{\mu}} | \psi_m \rangle = M_{mn,x} \vec{i} + M_{mn,y} \vec{j} + M_{mn,z} \vec{k},$$

amb

$$\begin{aligned}M_{mn,x} &= \langle \psi_n | \hat{\mu}_x | \psi_m \rangle \\ M_{mn,y} &= \langle \psi_n | \hat{\mu}_y | \psi_m \rangle \\ M_{mn,z} &= \langle \psi_n | \hat{\mu}_z | \psi_m \rangle.\end{aligned}$$

|2) \vec{M}_{mn} és l'única informació que necessitem de ψ_m i ψ_n .

En l'estudi de les transicions espectroscòpiques, les funcions d'ona dels estats inicial (ψ_m) i final (ψ_n) apareixen només en l'expressió del moment dipolar de transició. Ja no les necessitarem més.

|3) La radiació és una *pertorbació* i depèn del temps, $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t)$.

Suposem que \hat{H}^0 és l'operador Hamiltonià de la molècula estudiada en absència de radiació electromagnètica, i que $\hat{H}'(t)$ és una pertorbació que depèn del temps (en concret, estem interessats en la radiació electromagnètica, pertorbació que té una dependència oscil·latòria amb el temps).

El Hamiltonià del sistema total (molècula més radiació) serà la suma

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t).$$

|4) \vec{E} i \vec{B} de la radiació oscil·len alhora.

|4.1) \vec{E} i \vec{B} són perpendiculars.

Com vam veure en §9.1|2.2), una ona de radiació electromagnètica que es propaga en una determinada direcció té un component elèctric \vec{E} i un altre de magnètic \vec{B} , components que oscil·len perpendicularment entre ells i també perpendicularment a la direcció de propagació. Suposem que la direcció de propagació de l'ona és la Z , la direcció d' \vec{E} la X , i la de \vec{B} la Y . Aleshores l'expressió matemàtica dels components és

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{i} E_x \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda) \\ \vec{B} &= \vec{j} B_y \cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda),\end{aligned}$$

on \vec{i} i \vec{j} són els vectors unitaris corresponents als eixos X i Y . Noteu la dependència oscil·latòria (deguda al cosinus) en el temps (t) i en l'espai (z).

|4.2) $\|\vec{E}\|$ i $\|\vec{B}\|$ són proporcionals.

Les magnituds dels camp elèctric i magnètic de la radiació són proporcionals.

$$\|\vec{E}\| = c\|\vec{B}\|. \quad (9.1)$$

|5) La pertorbació és $\hat{H}'(t) = -E_x \cos(2\pi\nu t) \hat{\mu}_x$.

Taula 9.1: Factor z/λ , que relaciona la mida de la molècula z amb la longitud d'ona de la radiació λ , per a l'àtom d'hidrogen (mida, la del *radi de Bohr*, $z \approx a_0 \approx 5.3 \cdot 10^{-11}$ m) i alguns tipus de radiació.

Radiació	λ (en m)	z/λ
Ultraviolada	10^{-7}	$5.3 \cdot 10^{-4}$
Visible	10^{-6}	$5.3 \cdot 10^{-5}$
Infraroig	10^{-5}	$5.3 \cdot 10^{-6}$
Microones	10^{-2}	$5.3 \cdot 10^{-9}$

[5.1] \vec{B} és molt més dèbil que \vec{E} , i podem negligir-lo.

La força que experimenta un partícula carregada en moviment en presència de camps electromagnètics s'anomena *força de Lorentz* i ve donada per la següent expressió,

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}, \quad (9.2)$$

on q és la càrrega elèctrica de la partícula, \vec{v} la seva *velocitat*, \vec{E} el *camp elèctric*, i \vec{B} el *camp magnètic*.

Es pot demostrar, a partir de la relació $\|\vec{E}\| = c\|\vec{B}\|$ que hem vist en §9.3[4.2], que el component magnètic $q\vec{v} \times \vec{B}$ és molt més dèbil que el component elèctric $q\vec{E}$. A partir d'ara negligirem el component magnètic i ens concentrarem exclusivament en l'elèctric,

$$\vec{F} \approx q\vec{E}.$$

[5.2] La dependència espacial d' \vec{E} és negligible.

La longitud d'ona dels tipus de radiació més emprats en espectroscòpia és molt més gran que la mida de les molècules. Això fa que el factor z/λ que apareix en l'Eq. (9.1) sigui molt petit. Ho il·lustrem en la taula 9.1 per a l'àtom d'hidrogen (encara que la molècula sigui més gran que l'àtom d'hidrogen, el factor z/λ continuarà sent minúscul).

Atès el petit valor de z/λ , podem fer la següent aproximació,

$$\cos(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda) \approx \cos(2\pi\nu t),$$

cosa que ens permet reescriure l'Eq. (9.1) com

$$\vec{E} = E_x \cos(2\pi\nu t) \vec{i}. \quad (9.3)$$

Noteu que el camp elèctric ara ja no té cap dependència espacial i només depèn del temps.

[5.3] La pertorbació serà l'energia potencial deguda a la radiació.

[5.3.1] L'energia potencial l'obtenim de la força de Lorentz.

La força de Lorentz sobre una partícula amb càrrega elèctrica q ve donada per l'Eq. (9.2). Si negligim el component magnètic i hi substituïm l'Eq. (9.3) obtenim

$$\vec{F} = q\vec{E} = qE_x \cos(2\pi\nu t) \vec{i} = F_x \vec{i},$$

on $F_x = qE_x \cos(2\pi\nu t)$.

Atès que la força elèctrica és conservativa, ha d'existir un *potencial elèctric* V del qual podem obtenir la força per diferenciació,

$$F_x = -\frac{dV}{dx}.$$

Aïllem ara el diferencial de V ,

$$dV = -F_x dx,$$

integrem,

$$\int_0^V dV = -\int_0^x F_x dx = -F_x \int_0^x dx,$$

i obtenim el potencial V ,

$$V = -F_x x = -E_x \cos(2\pi\nu t) qx.$$

[5.3.2] Per a un conjunt de càrregues, sumem les contribucions de cada una.

Si en comptes d'una única càrrega tenim un conjunt de partícules carregades, la i -èsima de les quals té càrrega q_i i coordenades cartesianes x_i , y_i i z_i , haurem de sumar les contribucions de cada partícula,

$$V = -E_x \cos(2\pi\nu t) \sum_i q_i x_i,$$

[5.3.3) La pertorbació serà l'energia potencial de les càrregues.

La pertorbació $\hat{H}'(t)$ serà l'energia deguda a la interacció entre la radiació i la molècula, i per tant ve donada per V ,

$$\hat{H}'(t) = V = -E_x \cos(2\pi\nu t) \sum_i q_i x_i.$$

[5.3.4) Fem servir l'operador *moment dipolar*.

Recordant la definició de l'operador *moment dipolar* donada en §9.3|1), queda clar que

$$\hat{H}'(t) = -E_x \cos(2\pi\nu t) \hat{\mu}_x.$$

Aquest resultat l'hem obtingut assumint que el camp elèctric de la radiació oscil·la en la direcció X . Per a les altres direccions de l'espai (Y i Z) obtindriem expressions anàlogues.

[6) B_{mn} es pot calcular a partir de \vec{M}_{mn} .

El coeficient d'Einstein d'absorció (vegeu §9.2|2.2)) es pot calcular a partir de \vec{M}_{mn} ,

$$B_{mn} \approx \frac{\|\vec{M}_{mn}\|^2}{6\epsilon_0\hbar^2},$$

on ϵ_0 és la permitivitat del buit. Aquesta expressió també ens permet, gràcies a les relacions que hem vist en §9.2|3), calcular els altres dos coeficients d'Einstein B_{nm} i A_{nm} .

Observeu que el resultat calculat no és exacte degut a les aproximacions que hem fet en §9.3|5).

9.4 Regles de selecció

[1) Si $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$, la transició no es produeix.**[1.1) Si $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$, els coeficients d'Einstein són zero.**

Com hem vist en §9.3|6), els coeficients d'Einstein, que quantifiquen les transicions espectroscòpiques, són proporcionals a $\|\vec{M}_{mn}\|^2$, el mòdul al quadrat del vector *moment dipolar de transició* \vec{M}_{mn} . Aleshores, és clar que cap transició espectroscòpica (ni d'absorció, ni d'emissió estimulada, ni d'emissió espontània) entre els estats ψ_m i ψ_n no és produirà si $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$.

[1.2) Si $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$, la transició està *prohibida*.

Si, per a una determinada transició, $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$, podem dir que la transició està *prohibida*. Altrament, direm que la transició està *permesa*.

Estrictament parlant, val a dir que, com que la relació de proporcionalitat entre B_{mn} i $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ és aproximada, un $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ nul només implica que B_{mn} és aproximadament zero,

$$\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0 \rightarrow B_{mn} \approx 0,$$

és a dir, que la transició, encara que no estiga completament prohibida, serà molt feble.

[2) Alerta! Les transicions 'prohibides' poden produir-se però molt lentament.**[2.1) Les transicions amb $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ no nul s'anomenen *de dipol elèctric*.**

En §9.3|5) hem explicat un seguit d'aproximacions per simplificar l'expressió de la pertorbació de la radiació electromagnètica al Hamiltonià molecular.

Si $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ és no nul, la magnitud dels efectes negligits en §9.3|5) és molt petita i la qualitat dels coeficients d'Einstein calculats a partir de $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ és excel·lent.

Aquestes transicions amb $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ no nul s'anomenen *transicions de dipol elèctric*.

[2.2) Si $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$, els efectes negligits sí que es detecten.**[2.2.1) Les 'prohibides' es poden produir, encara que molt lentament.**

Hem vist en §9.4|1.1) que una transició amb $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$ serà molt feble però no estarà completament prohibida. Això és degut a les aproximacions que hem fet (negligint el camp magnètic i la dependència espacial) durant el càlcul de B_{mn} en §9.3|5).

El cas d'aquestes transicions 'prohibides' (amb $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$) es pot corregir recalculant B_{mn} però ara sense negligir el camp magnètic ni la dependència espacial, i comprovant després si el nou valor obtingut és zero o no.

[2.2.2] Les transicions de dipol magnètic es deuen a \vec{B} .

Si en una transició amb $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$ no negligim el component magnètic \vec{B} de la radiació electromagnètica (al contrari del que hem fet en §9.3|5.1)), i obtenim un valor no nul del coeficient d'Einstein B_{mn} , aleshores es tractarà d'una *transició de dipol magnètic*.

[2.2.3] Les de quadrupol elèctric es deuen a la variació espacial de \vec{E} .

Si en una transició amb $\|\vec{M}_{mn}\|^2 = 0$ no negligim la dependència espacial del component elèctric \vec{E} de la radiació electromagnètica (al contrari del que hem fet en §9.3|5.2)), i obtenim un valor no nul de del coeficient d'Einstein B_{mn} , aleshores es tractarà d'una *transició de quadrupol elèctric*.

[3] Les regles de selecció especifiquen per a quines transicions $\|\vec{M}_{mn}\|^2 \neq 0$.

Regles de selecció. Una *regla de selecció* és un seguit de condicions que ha de complir una transició perquè el corresponent *moment dipolar de transició* sigui distint de zero i, per tant, la transició estigui permesa.

[3.1] Per a la partícula en una caixa ($n \leftrightarrow m$), $\Delta n = n - m = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$.

Il·lustrarem l'obtenció de les regles de selecció per a la partícula en una caixa unidimensional. Recordem que la partícula està restringida a moure's sobre l'eix X en l'interval $0 \leq x \leq L$, on L és la longitud de la caixa. Les autofuncions del sistema tenen l'expressió

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(n\pi x/L).$$

Hem de calcular el moment dipolar de transició

$$M_{mn,x} = \langle \psi_n | \hat{\mu}_x | \psi_m \rangle,$$

on $\hat{\mu}_x = qx$. El resultat és

$$M_{mn,x} = \frac{qL}{\pi^2} \left\{ \frac{\cos([n-m]\pi) - 1}{(n-m)^2} - \frac{\cos([n+m]\pi) - 1}{(n+m)^2} \right\}.$$

Ara ja podem formular la regla de selecció per a la partícula en una caixa. Atès que per a k parell $\cos(k\pi) = 1$, tindrem que $M_{mn,x}$ serà nul·la si m i n són ambdós parells o ambdós imparells (cosa que farà que tant $n - m$ com $n + m$ siguin parells). Si m és parell i n imparell (o a l'inrevés), és fàcil veure que $M_{mn,x}$ serà no nul·la. Podem doncs escriure la regla de selecció de la següent manera.

Partícula en una caixa. Per a la partícula en una caixa, les transicions de ψ_m a ψ_n estaran permeses únicament si $n - m$ (o, equivalentment, $n + m$) és imparell. Dit d'altra manera, les transicions estaran permeses si

$$\Delta n = n - m = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$$

9.5 Forma i amplada de les ratlles espectrals

Ratlla (o línia) espectral. Una ratlla espectral és la representació, en funció de la freqüència (o de la longitud d'ona), de la intensitat de la radiació electromagnètica absorbida o emesa durant una determinada transició espectroscòpica.

[1] Les ratlles espectrals no són infinitament punxegudes.

Els espectres moleculars (tant els d'absorció com els d'emissió) estan compostos per ratlles espectrals d'amplada no nul·la. És a dir, en els espectres moleculars no veurem ratlles com la que apareix a la part esquerra de la figura 9.7, sinó ratlles similars a la de la dreta.

Això implica que, encara que ν no sigui exactament igual a ν_{mn} , es produirà una certa absorció o emissió de radiació.

L'amplada d'una ratlla espectral es quantifica mitjançant el següent concepte.

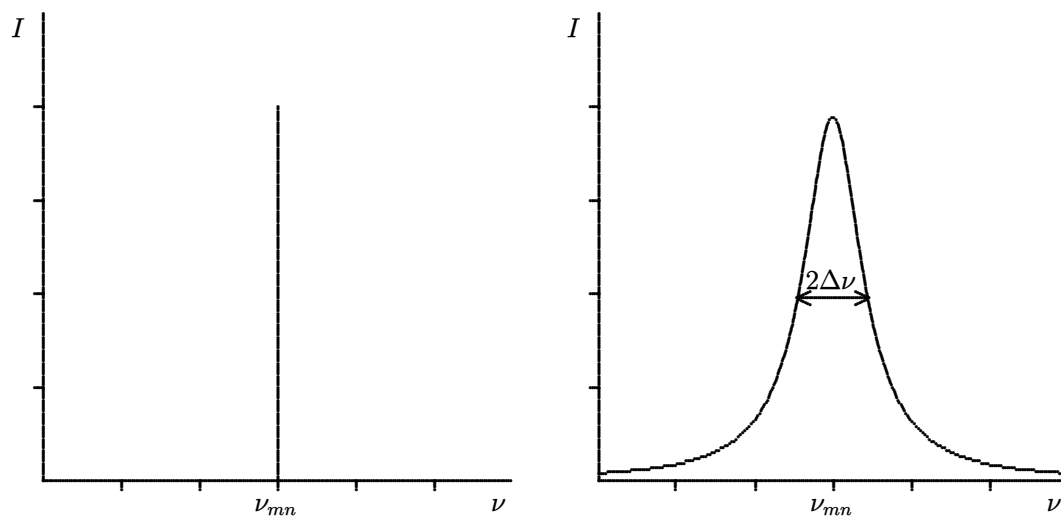


Figura 9.7: Dues ratlles espectrals per a la transició $\psi_m \rightarrow \psi_n$, una, hipotètica, d'amplada nul·la (esquerra) i l'altra, més realista, d'amplada no nul·la. La doble fletxa representa l'amplada a la meitat d'intensitat, $2\Delta\nu$.

Amplada a la meitat d'intensitat. L'amplada a la meitat d'intensitat d'una ratlla espectral és l'amplada de la ratlla a la meitat de la seva intensitat màxima.

Ho il·lustrem en la figura 9.7, per a la ratlla de la dreta. Podem escriure per a la freqüència de la transició que

$$\nu = \nu_{mn} \pm \Delta\nu.$$

[2] Hi ha un *principi d'incertesa* (de Heisenberg) per a l'energia i el temps.

[2.1] Els estats excitats experimenten *emissió espontània*.

Els estats excitats experimenten el procés d'emissió espontània, el qual fa que, fins i tot en absència de radiació electromagnètica, es produïsquen transicions espectroscòpiques cap a estats d'energia més baixa. L'estat fonamental, òbviament, no serà afectat per l'emissió espontània.

[2.2] La *vida mitjana* d'un estat excitat és $\tau = 1/A_{nm}$.

Com hem vist en §9.2[2.2], l'emissió espontània és quantificada pel coeficient d'Einstein A_{nm} . En absència de radiació electromagnètica, la velocitat de la transició ve donada per l'Eq. (9.1),

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -A_{nm}[M^*].$$

Aquesta equació correspon a allò que en cinètica química s'anomena *reacció de primer ordre*. És molt fàcil d'integrar. Primer reordenem,

$$\frac{d[M^*]}{[M^*]} = -A_{nm} dt,$$

després integrem,

$$\int_{[M^*]_0}^{[M^*]} \frac{d[M^*]}{[M^*]} = -A_{nm} \int_0^t dt,$$

ara avaluem,

$$\ln[M^*] - \ln[M^*]_0 = -A_{nm}t,$$

i finalment obtenim

$$[M^*] = [M^*]_0 e^{-A_{nm}t}.$$

La anomenada *vida mitjana* quantifica el temps que tarda una molècula M^* en patir una emissió espontània.

Vida mitjana. La vida mitjana (τ) d'una molècula en l'estat excitat M^* és el temps que tarda, de mitjana, en experimentar una emissió. Matemàticament, és el temps que tarda $[M^*]$ en reduir-se en un factor $1/e$, i per tant és igual a

$$\tau = \frac{1}{A_{nm}}.$$

La demostració és senzilla,

$$\frac{[M^*]_0}{e} = [M^*]_0 e^{-A_{nm}\tau},$$

és a dir,

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e^{A_{nm}\tau}},$$

d'on concloem que $A_{nm}\tau = 1$, i per tant $\tau = \frac{1}{A_{nm}}$.

La vida mitjana del estat fonamental és infinita, $\tau = \infty$.

[2.3] L'energia d'un estat excitat és 'incerta': $\Delta E \tau \geq \hbar/2$.

[2.3.1] La radiació difumina l'energia dels estats.

Per a un sistema aïllat i en absència de radiació electromagnètica, l'energia de l'estat ψ és exactament E . En afegir radiació, l'energia de l'estat és pertorbada i passa a tindre un valor més o menys indeterminat al voltant de E ,

$$E \pm \Delta E,$$

on ΔE és la *incertesa* de l'energia de l'estat ψ .

[2.3.2] L'emissió espontània *també* difumina l'energia dels estats.

Encara que no pertorbem el sistema amb radiació externa, la *teoria quàntica de camps* demostra que el fenomen de l'emissió espontània també causa incertesa en l'energia dels estats.

[2.3.3] La relació entre ΔE i τ és com el principi d'incertesa de Heisenberg.

Es pot demostrar que per a l'estat ψ

$$\Delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (9.4)$$

on τ es la vida mitjana de ψ . Aquesta relació s'assembla molt al principi d'incertesa de Heisenberg (vegeu §1.6.4[7]), encara que la demostració és diferent.

[2.3.4] Una vida mitjana petita implica una incertesa gran per a l'energia.

De l'Eq. (9.4) podem obtindre la relació

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\tau}, \quad (9.5)$$

relació que ens diu que, com més petita sigui la vida mitjana d'un estat, més gran serà la incertesa de la seva energia.

[2.4] La incertesa de l'energia eixampla les ratlles espectrals.

Com que $E = h\nu$, si dividim l'Eq. (9.5) per h obtenim

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{4\pi\tau}, \quad (9.6)$$

on $\Delta\nu$ serà la incertesa de la freqüència de la transició espectroscòpica. Recordant la figura 9.7, podem assumir que l'amplada a la meitat d'intensitat és $2\Delta\nu$:

$$\text{Amplada} = 2\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi\tau}.$$

Les transicions amb vides mitjanes més petites tindran ratlles de més amplada.

[3] El principi d'incertesa fa que les ratlles prenguin la forma d'una *lorentziana*.

[3.1] Les ratlles espectrals tenen forma de lorentziana.

La *teoria quàntica de camps* prediu que les ratlles espectrals (tant les d'absorció com les de emissió espontània i estimulada) han de tindre forma de lorentziana (vegeu la figura 9.8). Concretament, per

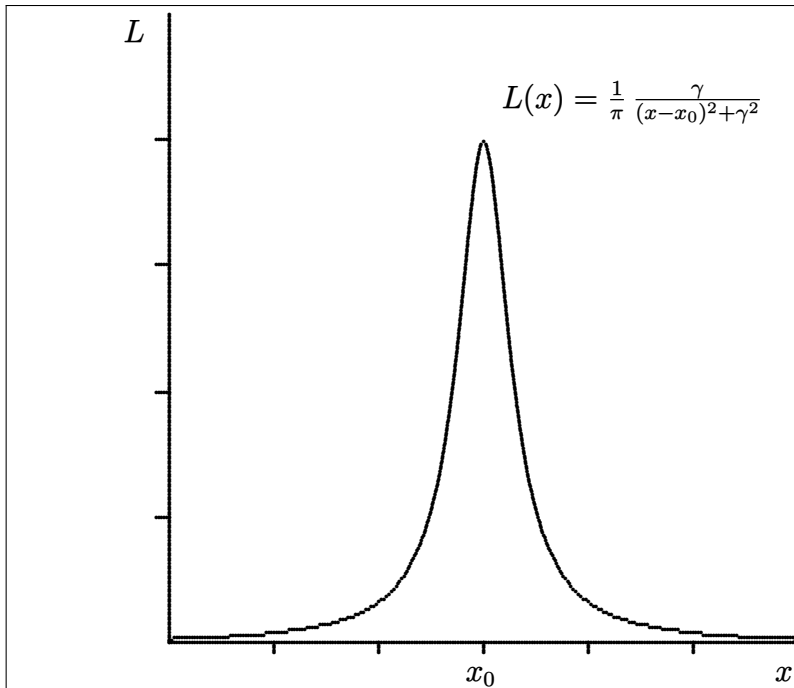


Figura 9.8: Representació de la lorentziana $L(x)$, on γ és un paràmetre. La lorentziana està normalitzada, $\int_{-\infty}^{\infty} L(x) dx = 1$.

a una transició entre l'estat excitat ψ_n i l'estat fonamental ψ_m , la dependència de la intensitat amb la freqüència ν és

$$I_L(\nu) = \frac{K}{\pi} \frac{\frac{1}{4\pi\tau}}{(\nu - \nu_{mn})^2 + \left(\frac{1}{4\pi\tau}\right)^2}, \quad (9.7)$$

on τ és la vida mitjana de l'estat ψ_n i K és una constant. La ratlla espectral és doncs una lorentziana centrada en ν_{mn} .

|3.2) Les ratlles amb forma de lorentziana compleixen el principi d'incertesa.

És fàcil comprovar que les ratlles amb la forma lorentziana donada per l'Eq. (9.7) compleixen el principi d'incertesa, Eq. (9.6).

Considerarem que $\Delta\nu$ és igual a la meitat de la *amplada a la meitat d'intensitat*, com hem il·lustrat en la figura 9.7. Com que el màxim de $I_L(\nu)$ es produeix per a $\nu = \nu_{mn}$, haurem d'aïllar $\Delta\nu$ de la següent relació,

$$I_L(\nu = \nu_{mn} + \Delta\nu) = \frac{1}{2} I_L(\nu = \nu_{mn}).$$

Utilitzant l'Eq. (9.7) podem escriure que

$$\frac{K}{\pi} \frac{\frac{1}{4\pi\tau}}{(\Delta\nu)^2 + \left(\frac{1}{4\pi\tau}\right)^2} = \frac{1}{2} \frac{K}{\pi} \frac{\frac{1}{4\pi\tau}}{0 + \left(\frac{1}{4\pi\tau}\right)^2},$$

de manera que

$$(\Delta\nu)^2 + \left(\frac{1}{4\pi\tau}\right)^2 = 2 \left(\frac{1}{4\pi\tau}\right)^2,$$

cosa que implica que

$$\Delta\nu = \frac{1}{4\pi\tau}.$$

És a dir, que la ratlla $I(\nu)$ compleix el principi d'incertesa, Eq. (9.6).

|3.3) L'amplada de la lorentziana, $2\Delta\nu = 1/2\pi\tau$, és l'*amplada natural*.

L'amplada d'una ratlla espectral deguda al principi d'incertesa, que en §9.5|3.2) hem vist que és igual a $2\Delta\nu = 1/2\pi\tau$, és el que s'anomena l'*amplada natural* d'una ratlla espectral.

A part del principi d'incertesa, hi altres causes que contribueixen a l'amplada de les ratlles espectrals. Veurem unes quantes a continuació.

|4) L'efecte Doppler causa un eixamplament en forma de gaussiana.

|4.1) El moviment d'una molècula canvia la freqüència aparent de la radiació.

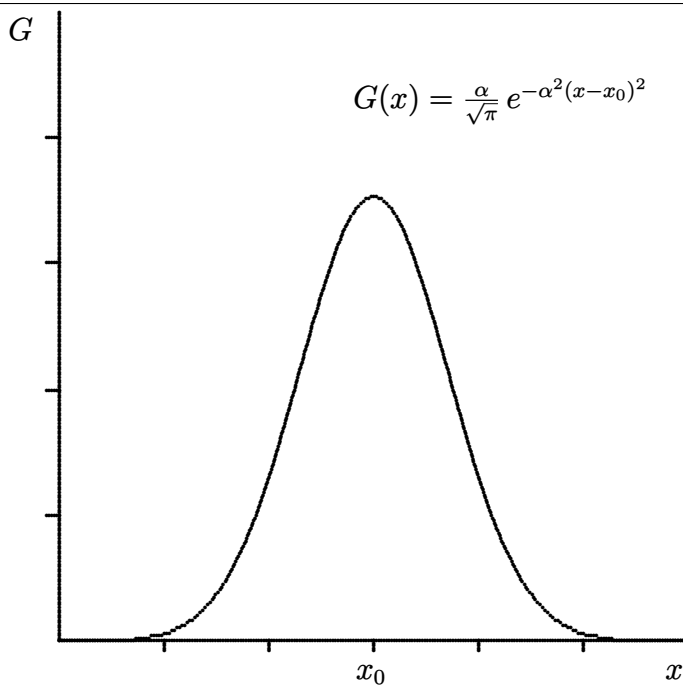


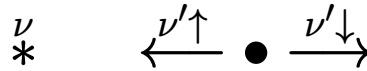
Figura 9.9: Representació de la gaussiana $G(x)$, on α és un paràmetre. La gaussiana està normalitzada, $\int_{-\infty}^{\infty} G(x) dx = 1$.

Efecte Doppler. Suposem que una font de radiació electromagnètica emet a una freqüència ν , i que una molècula s'allunya de la font amb velocitat v . Aleshores, la molècula percep la radiació electromagnètica amb una freqüència ν' diferent de ν ,

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{v}{c} \right). \quad (9.8)$$

Si la molècula s'allunya de la font ($v > 0$) la freqüència ν' és menor que ν , si s'hi acosta ($v < 0$), major.

Esquemàticament:



on $*$ representa la font i \bullet la molècula.

[4.2] La distribució de les velocitats moleculars té forma de gaussiana.

La distribució de la velocitat de les molècules en una mostra depèn de la temperatura i té forma de gaussiana (vegeu la figura 9.9).

En un gas, la distribució de velocitat ve donada per la distribució de Maxwell-Boltzmann,

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv^2/2k_B T},$$

on k_B és la constant de Boltzmann, m és la massa de la molècula i v la velocitat en una dimensió (la de la radiació). Noteu que aquesta distribució té forma de gaussiana.

[4.3] L'efecte Doppler provoca l'eixamplament Doppler.

Si una molècula que s'allunya de la font de radiació amb velocitat v ha d'experimentar una transició de ψ_m a ψ_n , aleshores la radiació que li arriba ha de tindre freqüència ν_{mn} . Prenent en compte l'efecte Doppler, Eq. (9.8), tindrem que

$$\nu_{mn} = \nu \left(1 - \frac{v}{c} \right),$$

on ν és la freqüència de la radiació emesa per la font.

La conseqüència és que les molècules que s'allunyen de la font ($v > 0$) necessitaran una freqüència ν major que ν_{mn} per a poder experimentar la transició, i al revés per a les molècules que s'apropen.

Combinant l'efecte Doppler amb la distribució de Maxwell-Boltzmann, es pot demostrar que la ratlla espectral pren la següent forma,

$$I_G(\nu) = \frac{c}{\nu_{mn}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mc^2(\nu - \nu_{mn})^2}{2k_B T \nu_{mn}^2}}.$$

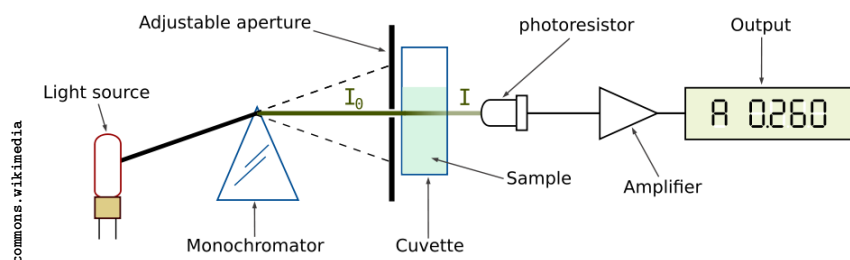


Figura 9.10: Esquema d'un espectrofotòmetre.

La forma d'aquesta funció és la d'una gaussiana centrada en ν_{mn} .

|4.4) L'eixamplament Doppler es pot reduir amb feixos perpendiculars.

Podem reduir o eliminar l'eixamplament Doppler utilitzant feixos moleculars perpendiculars a la radiació incident, cosa que fa que el component de la velocitat cap a la font de radiació sigui nul·la.

|5) La presència de moltes molècules causa l'eixamplament per efecte de pressió.

En una mostra qualsevol hi ha quantitats immenses de molècules, i cada molècula interacciona amb les veïnes mitjançant les *forces intermoleculars*. La conseqüència és que les energies dels estats de cada molècula són pertorbades i desplaçades sense parar per aquesta interacció amb les veïnes. Apareix un eixamplament de les ratlles espectrals que s'anomena *eixamplament per efecte de pressió*, ja que és més intens si s'augmenta la pressió o la concentració.

Pot reduir-se utilitzant pressions molt baixes.

|6) Les intensitats fortes causen l'eixamplament de saturació.

Una molècula, després de absorbir un fotó i passar a un estat excitat, acaba, tard o d'hora, caient a l'estat fonamental. Amb intensitats no massa grans, les molècules retornen a l'estat fonamental a bon ritme i la majoria de fotons troben molècules a les quals excitar. Ara bé, Si s'utilitza una font de radiació molt intensa (per exemple, un làser), la majoria de molècules són a l'estat excitat (no els dóna temps a caure de tants fotons que hi arriben), de manera que molt fotons no troben molècules en l'estat fonamental i passen de llarg. Aleshores es diu que s'ha produït la *saturació* i no es produeixen més transicions encara que s'augmenti més la intensitat.

La saturació fa decreixer la intensitat, sobretot en la part central de la ratlla, on l'efecte és més pronunciat, per la qual cosa tindrem ratlles més aplanades i per tant, més amples.

Aquest efecte s'anomena *eixamplament de saturació*.

9.6 Comparació amb dades experimentals

|1) Un espectrofotòmetre mesura un espectre d'absorció.

L'espectre d'absorció (vegeu §9.1|2.2.5)) d'una mostra es pot mesurar mitjançant un *espectrofotòmetre*. En presentem un esquema en la figura 9.10. La llum emesa per una bombeta travessa un prisma que separa les freqüències que la componen, i una escletxa ajustable fa que només la freqüència que ens interessa arribi a la cubeta (o cel·la) amb la mostra. Un detector situat a la sortida de la cubeta mesura la intensitat de la llum transmesa (no absorbida).

|2) Dues ratlles molt pròximes no sempre es poden resoldre.

|2.1) La llum incident mai no és monocromàtica.

Idealment, la llum que arriba a la cubeta de l'espectrofotòmetre ha de ser *monocromàtica*, és a dir, composta únicament d'una determinada freqüència. A la pràctica, però, més que una única freqüència tenim un interval de freqüències més o menys ample segons la qualitat de l'espectrofotòmetre.

|2.2) La llum no monocromàtica eixampla les ratlles.

El fet d'utilitzar llum que no és estrictament monocromàtica causa un eixamplament de les ratlles espectrals, i pot fer que dues ratlles molt pròximes queden enregistrades en l'espectre com una única ratlla més grossa.

|2.3) El poder de resolució ens dóna la qualitat.

La qualitat d'un espectrofotòmetre es quantifica mitjançant els conceptes de *resolució* i *poder de resolució*.

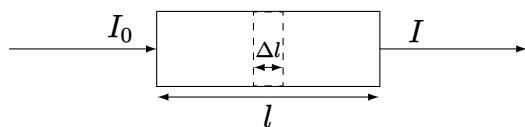


Figura 9.11: Esquema de l'absorció de radiació electromagnètica en travessar una mostra. La radiació incident té una intensitat I_0 , mentre que la intensitat de la llum transmesa (la que travessa la mostra sense ser absorbida) és I . La distància travessada per la llum dins la mostra és l .

Resolució i poder de resolució. La *resolució* d'un espectrofotòmetre a la freqüència ν és la diferència mínima de freqüència $\delta\nu$ entre dues ratlles espectrals que l'espectrofotòmetre encara pot distingir individualment. El *poder de resolució* és el quocient

$$\frac{\nu}{\delta\nu}.$$

La resolució i el poder de resolució també poden definir-se utilitzant la longitud d'ona en comptes de la freqüència.

[3] La *lei de Lambert-Beer* relaciona la intensitat absorbida amb la concentració.

[3.1] *Absorbància i transmissància* quantifiquen l'absorció.

En la figura 9.11 esquematitzem l'absorció de radiació per una mostra de substància. L'absorció de radiació es pot quantificar mitjançant els conceptes de *transmissància* i d'*absorbància*.

Transmissància i absorbància. Sigui I_0 la intensitat de la llum incident sobre una mostra, i I la intensitat de la llum transmesa (la que travessa la mostra sense ser absorbida). La *transmissància* T ve definida pel quocient

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

L'*absorbància* A és el logaritme decimal de la transmissància, però amb el signe canviat,

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right).$$

[3.2] L'*absorbància* és proporcional a la concentració.

La *lei de Lambert-Beer* ens dona la relació entre la intensitat absorbida i la concentració d'espècie estudiada.

Llei de Lambert-Beer. La intensitat de radiació electromagnètica absorbida per una mostra depèn de la distància travessada per la llum dins la mostra (l), i també de la concentració d'espècie absorbent ($[M]$). La dependència és

$$T = 10^{-\epsilon l [M]}$$

(per a la transmissància), o

$$A = \epsilon l [M] \quad (9.9)$$

(per a l'absorbància), on ϵ és el *coeficient d'absorció molar*, que depèn de la freqüència.

La demostració de la llei de Lambert-Beer és molt simple. Tornem a la figura 9.11, on es concentrarem en la secció marcada amb traç discontinu, d'amplada Δl . Suposem que ΔI és el canvi en la intensitat de la radiació després d'haver travessat aquesta secció. Sembla lògic assumir el següent.

- ΔI serà proporcional a l'amplada Δl . L'absorció de radiació és un procés estadístic, cosa que fa que, com més grossa sigui la secció, més gran serà la probabilitat que un fotó sigui absorbit.
- ΔI serà proporcional a I , cosa que equival a dir que $\Delta I/I$ serà constant.
- ΔI serà proporcional a $[M]$, la concentració de molècules absorbents (com més molècules hi hagi, més probable serà que alguna absorbisca un fotó).

Tot plegat ens permet escriure

$$\Delta I = -kI[M]\Delta l,$$

on hem posat signe negatiu perquè la intensitat disminueix, de manera que la constant de proporcionalitat k serà positiva.

En el límit de seccions d'amplada molt petita, podem substituir Δl i ΔI pels seus respectius diferencials dl i dI ,

$$dI = -kI[M]dl. \quad (9.10)$$

Ara reordenem i integrem,

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k[M] \int_0^l dl,$$

i avaluem les integrals,

$$\ln I - \ln I_0 = \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -k[M]l.$$

Podem passar de logaritme neperià a logaritme decimal amb la relació $\ln x = \ln 10 \cdot \log_{10} x$,

$$\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\frac{k[M]l}{\ln 10}.$$

Si ara canviem de signe els dos costats de la relació,

$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{k[M]l}{\ln 10},$$

i tenim en compte la definició d'absorbància obtindrem

$$A = \frac{k[M]l}{\ln 10}.$$

Aquesta relació té la forma de la llei de Lambert-Beer que volíem demostrar. Comparant-la amb l'Eq. (9.9) podem identificar que

$$\frac{k}{\ln 10} \equiv \epsilon. \quad (9.11)$$

|3.3> En una mescla, l'absorbància total és la suma de les absorbàncies.

En una mescla amb dos (o més) substàncies, la absorbància total és la suma de les absorbàncies dels components. Per exemple, per a una mescla de les espècies M_1 i M_2 , amb coeficients d'absorció molar respectius ϵ_1 i ϵ_2 , l'absorbància total serà

$$A = \epsilon_1 l[M_1] + \epsilon_2 l[M_2].$$

|3.4> Alerta amb les intensitats o les concentracions massa altes!

Si la concentració és molt gran es produeixen desviacions del comportament predit per la llei de Lambert-Beer. Això és degut al fet que les molècules del davant fan 'ombra' a les que són darrere, cosa que emmascara la concentració real de molècules.

Les intensitats molt fortes, degut al fenomen de la saturació que hem vist en §9.5|6), també causen desviacions del comportament ideal de la llei de Lambert-Beer.

|4> La temperatura pot influir en la intensitat absorbida/emesa.

|4.1> Les molècules es distribueixen entre diversos estats.

En una mostra d'una substància determinada, no sempre totes les molècules es troben en el mateix estat. En general, les molècules es distribueixen entre tots els estat de la molècula.

|4.2> La població depèn de la *temperatura* i de la *degeneració*.

Nivell d'energia. Un *nivell d'energia* és un conjunt d'estat degenerats, és a dir, que tots els estats del nivell tenen la mateixa energia. El nombre d'estats del nivell és el *grau de degeneració*.

Població d'un nivell d'energia. La *població* d'un nivell d'energia és el nombre de molècules que ocupen els estats del nivell.

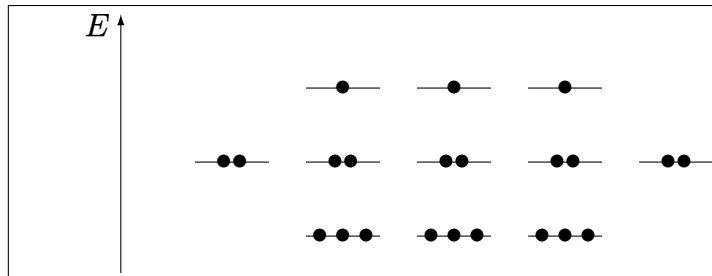


Figura 9.12: Esquema de la distribució de les molècules (simbolitzades per ●) entre els diversos nivells. El primer nivell té 9 molècules, el segon 10 i el tercer 3.

Segons la *mecànica estadística de Maxwell-Boltzmann*, la població N_i d'un nivell amb energia E_i compleix la següent relació de proporcionalitat,

$$N_i \propto g_i e^{-E_i/k_B T},$$

on g_i és el *grau de degeneració* del nivell, T és la temperatura absoluta, i k_B és la constant de Boltzmann. D'aquesta fórmula podem traure les següents conclusions.

- La població d'un nivell és proporcional al seu grau de degeneració.
- Per al mateix grau de degeneració, la població d'un nivell és més gran per als nivells d'energia més baixa.
- En augmentar la temperatura, les molècules tenen tendència a passar als nivells d'energia més alta.

Vegeu, com a exemple, la figura 9.12.

|4.3) La població sol expressar-se en termes relatius.

La població dels estats d'una molècula sol expressar-se en termes relatius (sobretot respecte a l'estat fonamental),

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{g_j e^{-E_j/k_B T}}.$$

|4.4) La intensitat és proporcional a la *població* del nivell de partida.

La intensitat d'una determinada transició serà proporcional a la població de l'*nivell de partida*.

|4.5) Si $\|\vec{M}_{mn}\|^2$ és similar, la intensitat relativa depèn només de la població.

Si, per a dues transicions $i' \leftarrow i$ i $j' \leftarrow j$, els respectius moments dipolars de transició són similars, aleshores la intensitat relativa serà aproximadament igual a la població relativa.

$$\frac{I_{i' \leftarrow i}}{I_{j' \leftarrow j}} \approx \frac{N_i}{N_j}.$$

|5) Els coeficients d'Einstein, podem obtindre'ls experimentalment.

Podem obtindre els coeficients d'Einstein d'una transició a partir de dades experimentals (el coeficient d'absorció molar ϵ) de la corresponent ratlla espectral.

Considerarem la transició de M (estat ψ_m) a M^* (estat ψ_n). Assumim que l'energia de M^* és major que la de M , i que la transició es produeix per absorció de radiació.

|5.1) Cada transició té el seu coeficient d'absorció molar.

Per a la transició $\psi_m \rightarrow \psi_n$ (o, equivalentment, $M \rightarrow M^*$), la llei de Lambert-Beer pren la forma

$$A = \epsilon_{mn}[M]l,$$

on ϵ_{mn} és el coeficient d'absorció molar de la ratlla espectral corresponent a l'esmentada transició.

|5.2) B_{mn} es pot calcular a partir d' ϵ_{mn} .

Es pot demostrar que el coeficient d'Einstein d'absorció B_{mn} està relacionat amb el corresponent coeficient d'absorció molar ϵ_{mn} . La relació és la següent,

$$B_{mn} = \frac{\epsilon_{mn} c (\ln 10)}{N_A h \nu}, \quad (9.12)$$

on N_A és el nombre d'Avogadro.

|5.3> Cal prendre en compte tota la ratlla espectral.

Com que totes les ratlles espectrals tenen una certa amplada, és millor que, en comptes d'utilitzar directament l'Eq.(9.12), sumen (integrem) la contribució de totes les freqüències de la ratlla,

$$\bar{B}_{mn} = \frac{c \ln 10}{N_A h} \int_0^\infty \frac{\epsilon_{mn}}{\nu} d\nu.$$

Capítol 10

Espectres de rotació de molècules diatòmiques

10.1 Introducció

|1> Hem d'aproximar les autofuncions moleculars.

Si recordem l'*aproximació de Born-Oppenheimer* explicada en §7.2 i l'estudi posterior de les *corbes d'energia potencial* que vam fer en §7.3, podem aproximar una autofunció molecular com el producte de quatre factors,

$$\Psi \approx \Psi_{\text{tr}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{e,\tau_n},$$

on cadascun dels factors representa respectivament la *translació* del centre de masses, la *rotació* de la molècula al voltant del centre de masses, la *vibració* molecular, i les *transicions electròniques*,

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{tr}} &= \Psi_{\text{tr}}(\tau_{\text{tr}}) && \text{(translació)} \\ \Psi_{\text{rot}} &= \Psi_{\text{rot}}(\tau_{\text{rot}}) && \text{(rotació)} \\ \Psi_{\text{vib}} &= \Psi_{\text{vib}}(\tau_{\text{vib}}) && \text{(vibració)} \\ \Psi_{e,\tau_n} &= \Psi_{e,\tau_n}(\tau_e) && \text{(moviment electrònic)}\end{aligned}$$

Ψ_{e,τ_n} , el quart factor, és simplement, i d'acord amb l'aproximació de Born-Oppenheimer, l'autofunció del *hamiltonià electrònic*,

$$\hat{H}_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n} = E_{e,\tau_n} \Psi_{e,\tau_n}.$$

Pel que fa a la notació dels electrons i nuclis, τ_e representa les coordenades dels electrons i τ_n les dels nuclis (vegeu §7.1). Aquestes últimes és convenient subdividir-les en tres subconjunts de coordenades: per a la translació del centre de masses τ_{tr} , per a la rotació τ_{rot} i per a la vibració τ_{vib} :

$$\tau_n = \{\tau_{\text{tr}}, \tau_{\text{rot}}, \tau_{\text{vib}}\}.$$

|2> L'energia molecular tindrà quatre components.

Es pot demostrar (vegeu §7.3) que, aproximadament, l'energia molecular E és la suma de quatre components,

$$E \approx E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}.$$

Els tres primers corresponen respectivament a la translació del centre de masses, la rotació i la vibració. L'últim component correspon al mínim de la corba (o hipersuperfície) d'energia potencial a què estan sotmesos els nuclis, i conté (vegeu §7.2), no només l'autovalor E_{e,τ_n} del hamiltonià electrònic, sinó també la repulsió internuclear \hat{V}_{nn} , ambdós calculats en les posicions nuclears d'*equilibri* (on $\tau_n = \tau_{n,eq}$),

$$E_{\text{elec}} = \left(\hat{V}_{nn} + E_{e,\tau_n} \right)_{\tau_n = \tau_{n,eq}}.$$

Les posicions nuclears d'equilibri, o *geometria d'equilibri*, corresponen al mínim de la corba (o hipersuperfície) d'energia potencial.

|3> En una *transició rotacional* només canvien Ψ_{rot} i E_{rot} .

|3.1> En una *transició rotacional* només canvia Ψ_{rot} .

Direm que una transició espectroscòpica és una *transició rotacional* si l'únic canvi entre l'estat inicial i l'estat final es produeix en el factor Ψ_{rot} . Per exemple, per a una absorció entre l'estat Ψ'' i l'estat Ψ' ,

$$\Psi'_{\text{tr}} \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi'_{\text{tr}} \Psi''_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n}.$$

Utilitzarem la notació explicada en §9.1|5>.

|3.2> En una *transició rotacional* només canvia E_{rot} .

En la transició $\Psi' \leftarrow \Psi''$ que acabem d'esmentar només canviarà el component E_{rot} de l'energia molecular,

$$\begin{aligned}\Delta E &= E' - E'' \\ &= (E'_{\text{tr}} + E'_{\text{rot}} + E'_{\text{vib}} + E'_{\text{elec}}) - \\ &\quad (E'_{\text{tr}} + E''_{\text{rot}} + E'_{\text{vib}} + E'_{\text{elec}}) \\ &= E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}},\end{aligned}$$

és a dir,

$$\Delta E = \Delta E_{\text{rot}}.$$

|3.3> *Espectre de rotació pura*: només rotació.

Els espectres on només s'enregistren transicions rotacionals s'anomenen *espectres de rotació pura*.

|4> Cal estudiar la rotació en *fase gasosa*.

L'estudi experimental de les transicions rotacionals ha de fer-se en *fase gasosa*, ja que en líquids o sòlids les col·lisions entre molècules dificulten o impedeixen la rotació molecular.

|5> Les transicions rotacionals corresponen a la regió de *microones* de l'espectre.

10.2 Rotacions i moment dipolar

|1> Hem de calcular el *moment dipolar de transició* $\vec{M}_{\leftarrow\prime\prime}$.

Considerem la següent transició rotacional,

$$\Psi'_{\text{tr}} \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi'_{\text{tr}} \Psi''_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n}.$$

Per fer-ne un estudi espectroscòpic hem de calcular el seu *moment dipolar de transició*, l'expressió del qual és

$$\vec{M}_{\leftarrow\prime\prime} = \langle \Psi'_{\text{tr}} \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} | \hat{\vec{\mu}} | \Psi'_{\text{tr}} \Psi''_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} \rangle,$$

on $\hat{\vec{\mu}}$ és l'operador *moment dipolar*, que té la següent expressió,

$$\hat{\vec{\mu}} = \overbrace{-e \sum_i \vec{r}_i}^{\text{Electrons}} + \overbrace{e \sum_a Z_a \vec{r}_a}^{\text{Nuclis}},$$

on e és la càrrega de l'electró, Z_a el nombre atòmic del nucli a -èsim, i \vec{r}_i i \vec{r}_a les posicions de l'electró i -èsim i el nucli a -èsim.

Noteu que tant els electrons com els nuclis contribueixen a l'operador moment dipolar.

|2> Per a una transició rotacional, $\vec{M}_{\leftarrow\prime\prime}$ no depèn de Ψ'_{tr} .

Es pot demostrar que, per a una transició rotacional (o vibracional o electrònica), el moment dipolar de transició no depèn del factor translacional Ψ_{tr} ,

$$\vec{M}_{\leftarrow\prime\prime} = \langle \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} | \hat{\vec{\mu}} | \Psi''_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} \rangle. \quad (10.1)$$

Tampoc no depèn de les coordenades del centre de masses τ_{tr} .

|3> Necessitem el *moment dipolar permanent* ($\vec{\mu}$).

Moment dipolar permanent $\vec{\mu}$. El *moment dipolar permanent* d'una molècula es pot obtenir com el valor esperat o mitjana de l'operador moment dipolar sobre la vibració (Ψ_{vib}) i el moviment electrònic (Ψ_{e,τ_n}):

$$\begin{aligned}\vec{\mu}(\tau_{\text{rot}}) &= \langle \Psi_{\text{vib}} \Psi_{e,\tau_n} | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_{\text{vib}} \Psi_{e,\tau_n} \rangle \\ &= \int (\Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n})^* \hat{\vec{\mu}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} d\tau_{\text{vib}} d\tau_e.\end{aligned}$$

Observacions:

- Representarem el moment dipolar permanent com $\vec{\mu}$, sense fer servir el símbol $\hat{\mu}$, per a poder distingir-lo de l'operador moment dipolar $\hat{\vec{\mu}}$.
- La rotació molecular és **molt** més lenta que la vibració i que el moviment electrònic. Per això, durant una transició rotacional, no cal considerar el moviment instantani dels electrons ni de la vibració molecular, i obtindrem bons resultats amb només la respectiva mitjana, mitjana que correspon, segons els postulats de la mecànica quàntica, al valor esperat de l'observable moment dipolar.
- Una vegada feta la mitjana sobre electrons i vibració, el resultat només dependrà de les coordenades de rotació. Això vol dir que el moment dipolar permanent serà rígid, però que girarà a mesura que la molècula gire.
- Compte que, en presència d'un camp elèctric, hi apareix un moment dipolar *induit*.

|4) $\vec{M}_{l \leftarrow n}$ depèn del moment dipolar permanent ($\vec{\mu}$).

Traurem una expressió més simple per al moment dipolar de transició,

$$\begin{aligned}\vec{M}_{l \leftarrow n} &= \int (\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n})^* \hat{\vec{\mu}} \Psi''_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n} d\tau_{\text{rot}} d\tau_{\text{vib}} d\tau_e \\ &= \int (\Psi'_{\text{rot}})^* \left[\overbrace{\int (\Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n})^* \hat{\vec{\mu}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n} d\tau_{\text{vib}} d\tau_e}^{\vec{\mu}} \right] \Psi''_{\text{rot}} d\tau_{\text{rot}}.\end{aligned}$$

Ara bé, per la definició que hem donat en §10.2|3) podem simplificar l'expressió a

$$\vec{M}_{l \leftarrow n} = \int (\Psi'_{\text{rot}})^* \vec{\mu} \Psi''_{\text{rot}} d\tau_{\text{rot}},$$

o, en forma de bracket,

$$\vec{M}_{l \leftarrow n} = \langle \Psi'_{\text{rot}} | \vec{\mu} | \Psi''_{\text{rot}} \rangle.$$

|5) Una molècula *sense* $\vec{\mu}$ no té transicions rotacionals.

Sabem que si el moment dipolar de transició $\vec{M}_{l \leftarrow n}$ és zero, la transició corresponent estarà prohibida. De l'expressió de $\vec{M}_{l \leftarrow n}$ que hem vist en §10.2|4) concloem que les transicions rotacionals estaran prohibides si el moment dipolar permanent $\vec{\mu}$ és nul.

Regla de selecció per a transicions rotacionals. Una transició *rotacional* de *dipol elèctric* no estarà permesa si el *moment dipolar permanent* $\vec{\mu}$ de la molècula és nul.

És a dir, les molècules apolars no experimentaran transicions espectroscòpiques rotacionals. Això no obstant, val a dir que en molècules polars no totes les transicions rotacionals estaran permeses, ja que hi ha altres regles de selecció que estudiarem més endavant.

Compte que aquesta regla de selecció només afecta les transicions de *dipol elèctric*. Altres transicions, com ara les de *quadrupol elèctric*, no s'hi veuen afectades.

10.3 Espectroscòpia del rotor rígid

|1) Una diatòmica *rígida* es pot modelar amb el *rotor rígid*.

|1.1) Si és *rígida* la distància d'enllaç és *constant*.

Pel que fa a la rotació, considerarem, de moment, que les molècules diatòmiques són *rígides*, és a dir, que la distància entre els dos nuclis (distància d'enllaç) és *constant*.

Aquesta suposició, encara que precisa, no és exacta del tot, ja que la força centrífuga associada a la rotació de la molècula allarga una mica l'enllaç. Hi introduïrem certes correccions més endavant.

|1.2) El hamiltonià nuclear és el del *rotor rígid*.

El moviment relatiu dels dos nuclis d'una molècula diatòmica es pot estudiar utilitzant la posició relativa de les dues partícules,

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1,$$

i la seva massa reduïda,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

(no confondre amb el símbol de moment dipolar $\vec{\mu}$!) on els subíndexs 1 i 2 es refereixen a cadascun dels dos nuclis de la molècula.

Si la molècula és rígida, tindrem un *rotor rígid de dues partícules*, sistema que hem estudiat en §3.5. Recordeu que l'operador hamiltonià corresponent és

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2,$$

on \hat{L}^2 és l'operador *quadrat del mòdul del moment angular* i I és el *moment d'inèrcia*,

$$I = \mu r^2 = \mu \|\vec{r}\|^2 = \mu \|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|^2.$$

|1.3> Les autofuncions són els *harmònics esfèrics*.

Les autofuncions de hamiltonià que hem vist en §10.3|1.2> són els *harmònics esfèrics*,

$$Y_J^M(\theta, \phi), \quad J = 0, 1, 2, \dots; \quad M = -J, -J+1, \dots, J-1, J.$$

|1.4> Autovalors degenerats proporcionals a $J(J+1)$.

Els autovalors del hamiltonià que hem vist en §10.3|1.2> són els següents,

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$

i no depenen del nombre quàntic M , cosa que provoca *degeneració*: per a J , hi ha $2J+1$ possibles valors de M ($M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$), tots amb la mateixa energia.

|1.5> Treballarem en *nombre d'ona*, $\tilde{\nu} = E/hc$.

En espectroscòpia, sovint ens interessa utilitzar el *nombre d'ona* $\tilde{\nu}$ (vegeu §9.1|2.2.3)) en comptes de l'energia E . La relació entre ambdues magnituds és la següent:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc}.$$

|1.6> El *valor del terme rotacional* és $F(J) = E_J/hc$.

Valor del terme rotacional $F(J)$. El *valor del terme rotacional* és l'energia d'un estat rotacional, però expressada en unitats de nombre d'ona:

$$F(J) = \frac{E_J}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1).$$

Recordeu la definició de nombre d'ona que hem vist en §9.1|2.2.3).

|1.7> La *constant rotacional* és $B = h/(8\pi^2 c I)$.

En l'estudi espectroscòpic de la rotació de les molècules diatòmiques sol utilitzar-se l'anomenada *constant rotacional*,

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

(en unitats de nombre d'ona), amb la qual podem simplificar l'expressió del valor dels termes rotacionals,

$$F(J) = B J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

|2> En una transició, J ha de canviar en una unitat.

|2.1> Una transició espectroscòpica canviarà J i M .

Una transició rotacional entre Ψ'_{rot} i Ψ''_{rot} causa un canvi en els nombres quàntics J i M que determinen les autofuncions rotacionals (harmònics esfèrics)

$$Y_{J'}^{M'} \leftrightarrow Y_{J''}^{M''}.$$

|2.2) El moment dipolar de transició $\vec{M}_{J' \leftarrow J''}$ depèn de $\vec{\mu}$.

Per a estudiar les transicions rotacionals necessitarem el moment dipolar de transició corresponent. Segons l'expressió que hem vist en §10.2|4) tindrem que

$$\vec{M}_{J' \leftarrow J''} = \langle Y_{J'}^{M'} | \vec{\mu} | Y_{J''}^{M''} \rangle.$$

|2.3) $\|\vec{\mu}\|$ es manté constant durant una transició.

Hem vist en §10.2|3) que $\vec{\mu}$ només depèn de les coordenades rotacionals τ_{rot} ,

$$\vec{\mu} \equiv \vec{\mu}(\tau_{\text{rot}}).$$

Això implica que $\vec{\mu}$ és un vector de mòdul constant que, en donar la seva orientació, queda completament especificat. Podem expressar els seus components en coordenades esfèriques,

$$\begin{aligned} \mu_x &= \|\vec{\mu}\| \sin \theta \cos \phi \\ \mu_y &= \|\vec{\mu}\| \sin \theta \sin \phi \\ \mu_z &= \|\vec{\mu}\| \cos \theta, \end{aligned}$$

de manera que

$$\vec{\mu} = \mu_x \vec{i} + \mu_y \vec{j} + \mu_z \vec{k},$$

i on el mòdul $\|\mu\|$ és manté constant durant una transició rotacional.

|2.4) Regles de selecció: $\|\mu\| \neq 0$ i $\Delta J = \pm 1$.

El moment dipolar de transició $\vec{M}_{J' \leftarrow J''}$ és un vector, els components del qual són

$$\begin{aligned} M_{J' \leftarrow J'', x} &= \langle Y_{J'}^{M'} | \mu_x | Y_{J''}^{M''} \rangle = \|\vec{\mu}\| \langle Y_{J'}^{M'} | \sin \theta \cos \phi | Y_{J''}^{M''} \rangle \\ M_{J' \leftarrow J'', y} &= \langle Y_{J'}^{M'} | \mu_y | Y_{J''}^{M''} \rangle = \|\vec{\mu}\| \langle Y_{J'}^{M'} | \sin \theta \sin \phi | Y_{J''}^{M''} \rangle \\ M_{J' \leftarrow J'', z} &= \langle Y_{J'}^{M'} | \mu_z | Y_{J''}^{M''} \rangle = \|\vec{\mu}\| \langle Y_{J'}^{M'} | \cos \theta | Y_{J''}^{M''} \rangle. \end{aligned}$$

És obvi que tots tres components seran nuls si la molècula no té moment dipolar permanent ($\|\vec{\mu}\| = 0$), cosa que ja saben per la regla de selecció que hem vist en §10.2|5). A més a més, es pot demostrar que aquests brackets són nuls si no es compleixen les següents condicions,

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

Tot plegat ens permet escriure les següents regles de selecció.

Regles de selecció rotacionals per a una molècula diatòmica rígida. En una molècula diatòmica rígida, la transició rotacional

$$Y_{J'}^{M'} \leftrightarrow Y_{J''}^{M''}$$

només estarà permesa si es compleixen les tres condicions següents,

$$\begin{aligned} \|\vec{\mu}\| &\neq 0 \\ \Delta J &= J' - J'' = \pm 1 \\ \Delta M &= M' - M'' = 0, \pm 1. \end{aligned}$$

En absència de camps elèctrics o magnètics, la tercera regla ($\Delta M = 0, \pm 1$) no és important, ja que, com hem vist en §10.3|1.4), l'energia no depèn de M i per tant les freqüències de les ratlles espectrals tampoc no dependran.

|3) La freqüència de les ratlles és $\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J+1)$.

D'acord amb les regles de selecció, una transició rotacional d'absorció ha de complir necessàriament

$$J+1 \leftarrow J.$$

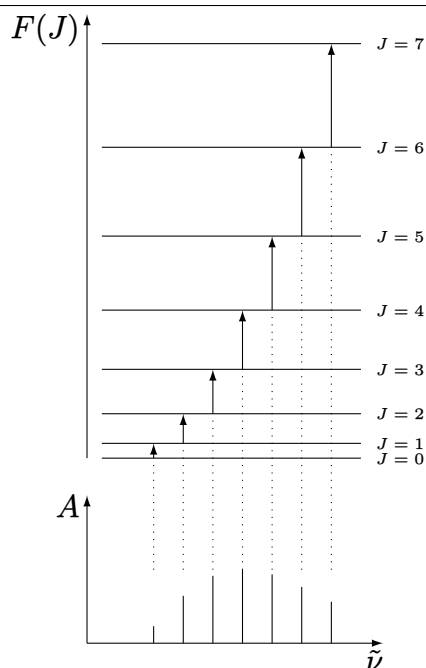


Figura 10.1: Esquema de l'espectre de rotació d'una molècula diatòmica. Dalt, representació de les energies del rotor rígid i de les transicions espectroscòpiques permeses. Baix, espectre d'absorció (absorbància A en funció de la freqüència $\tilde{\nu}$).

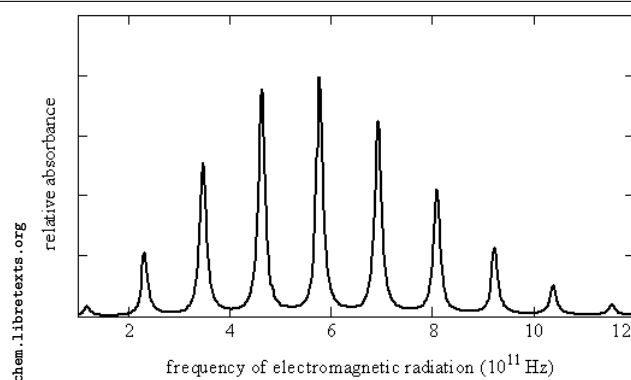


Figura 10.2: Espectre rotacional d'absorció de la molècula de monòxid de carboni CO.

Segons el valor dels termes rotacionals del rotor rígid que hem vist en §10.3|1.7), la freqüència (bé, el nombre d'ona) de la transició serà

$$\begin{aligned}
 \tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} &= F(J+1) - F(J) \\
 &= \overbrace{B(J+1)(J+2)}^{F(J+1)} - \overbrace{BJ(J+1)}^{F(J)} \\
 &= B(J+1)[(J+2) - J] \\
 &= 2B(J+1).
 \end{aligned}$$

En la figura 10.1 representem esquemàticament l'espectre rotacional d'una molècula diatòmica. En la figura 10.2 mostrem l'espectre rotacional d'absorció per a la molècula de monòxid de carboni, CO.

[4) L'espaiat de les ratlles és constant i igual a $2B$.

Observem en la figura 10.1 que l'espectre té un *espaiat constant*: la diferència de freqüència entre dues ratlles consecutives és constant,

$$\epsilon = \tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J+1} - \tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B.$$

[5) La intensitat de les ratlles presenta un màxim.

Podem veure en les figures 10.1 i 10.2 que la intensitat de les ratlles espectrals va augmentant a mesura que creix J fins a arribar a un màxim, i després comença a baixar. Aquest comportament és conseqüència de dos fets contraposats (vegeu §9.6|4.2): d'una banda, les molècules ocupen preferentment nivells de energia (J) baixa, mentre que d'altra banda els nivells amb J gran tenen més degeneració ($2J+1$, vegeu §10.3|1.4)) i per tant més població. Es pot demostrar, utilitzant la *termodinàmica estadística*, que la intensitat màxima es produeix per a la transició

$$J_{\max} + 1 \leftarrow J_{\max},$$

Taula 10.1: Espaiat entre ratlles de l'espectre rotacional de la molècula de monòxid de carboni CO.

Transició $J' \leftarrow J''$	ν (en GHz)	ϵ (en GHz)
1 \leftarrow 0	115.271195	
2 \leftarrow 1	230.537974	115.266779
3 \leftarrow 2	345.795900	115.257926
4 \leftarrow 3	461.040680	115.244780
5 \leftarrow 4	576.267750	115.227070
6 \leftarrow 5	691.472600	115.204850

on

$$J_{\text{max}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} - \frac{1}{2},$$

on k_B és la *constant de Boltzmann* i T la temperatura absoluta. Aquesta relació pot fer-se servir per determinar la temperatura d'una mostra a partir del seu espectre de microones.

|6) Utilitat: determinar la longitud d'enllaç.

L'espectroscòpia rotacional ens permet de mesurar la *longitud d'enllaç* d'una molècula diatòmica. De l'anàlisi d'un espectre rotacional podem obtindre la constant rotacional B , i d'aquesta, segons hem vist en §10.3|1.7), el moment d'inèrcia I de la molècula. Ara bé, per la definició d' I que hem vist en §10.3|1.2), podem calcular la *distància internuclear* o *longitud d'enllaç* (r) de la manera següent,

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}}.$$

10.4 Espectroscòpia del rotor no rígid

|1) La força centrífuga de la rotació allarga l'enllaç.

Les molècules real no són rígides, de manera que la rotació d'una molècula diatòmica fa que l'enllaç s'allargue. L'allargament serà més gran a mesura que la velocitat de rotació augmente.

|2) L'allargament de l'enllaç redueix l'espaiat entre ratlles.

|2.1) Un enllaç més llarg implica un I més gran.

Per l'expressió del *moment d'inèrcia* que hem vist en §10.3|1.2), $I = \mu r^2$ (on r és la longitud de l'enllaç), és evident que l'allargament de l'enllaç (com a conseqüència de la rotació de la molècula) farà augmentar el moment d'inèrcia I .

|2.2) I gran implica constant rotacional B petita.

Per l'expressió de la *constant rotacional* que hem vist en §10.3|1.7),

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I},$$

concloem que un augment del moment d'inèrcia I implica una disminució de la constant rotacional B .

|2.3) Una B més petita implica un espaiat més petit.

Hem vist en §10.3|4) que l'espaiat ϵ entre ratlles consecutives de l'espectre rotacional d'una molècula *rígida* és constant i igual a $2B$. Per a una molècula *no rígida*, la disminució de la constant rotacional B reduirà l'espaiat entre ratlles.

|2.4) L'espaiat disminuirà en augmentar J .

L'espaiat entre les ratlles espectrals no només disminuirà respecte al model del rotor rígid. A més a més, l'espaiat deixarà de ser constant, ja que, quan més ràpid gire la molècula (valors grans de J), més s'allargarà l'enllaç. Podem comprovar-ho en la taula 10.1, on veiem que l'espaiat disminueix a mesura que augmenta J .

|3) Es quantifica amb la constant de distorsió centrífuga.

|3.1> L'efecte de la distorsió centrífuga és petit.

Podem comprovar en la taula 10.1 que l'efecte de la distorsió centrífuga causada per la rotació de la molècula és, generalment, petit: l'espaiat entre les ratlles va disminuint, sí, però molt a poc a poc.

|3.2> D és la *constant de distorsió centrífuga*.

L'efecte de la distorsió centrífuga sobre el valor del terme rotacional es pot quantificar afegint un component proporcional a $J^2(J+1)^2$ a l'expressió de $F(J)$ que hem vist en §10.3|1.7),

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2,$$

on la constant D , que s'anomena *constant de distorsió centrífuga*, generalment té un valor molt petit, cosa que explica la magnitud relativament poc important d'aquest efecte.

|3.3> D està relacionada amb B i amb ν_e .

Es pot demostrar que D té la següent expressió,

$$D = \frac{4c^2 B^3}{\nu_e^2},$$

on ν_e és la *frequència vibracional d'equilibri* de la molècula. La vibració d'una molècula diatòmica pot modelar-se com un oscil·lador harmònic (una molla) de freqüència ν_e , de manera que com més gran sigui la freqüència, més rígid serà l'oscil·lador (i la molècula), i, lògicament, més petita serà D .

|4> Les regles de selecció són les mateixes que les del rotor rígid.

|5> Les freqüències també depenen de D .

A partir de l'expressió de $F(J)$ que hem vist en §10.4|3.2), i procedint com en §10.3|3), és fàcil obtenir les freqüències de les ratlles de l'espectre rotacional,

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (10.2)$$

|6> D es pot determinar a partir de les freqüències.

Si dividim l'Eq. (10.2) per $(J+1)$ obtindrem la següent relació,

$$\frac{\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J}}{(J+1)} = 2B - 4D(J+1)^2.$$

Aquesta relació ens permet obtenir la constant D fàcilment: representem $\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J}/(J+1)$ en funció de $(J+1)^2$ i obtindrem una recta, el pendent de la qual serà igual a $-4D$.

10.5 L'efecte Stark

|1> En absència de camps elèctrics i magnètics, l'energia no depèn de M .

Hem vist en §10.3|1.4) que l'energia dels estats del rotor rígid no depèn del nombre quàntic M . Estrictament, això només és cert en absència de camps elèctrics o magnètics.

|2> Efecte Stark: Un camp elèctric trenca la degeneració dels estats.

En presència d'un camp elèctric, la degeneració entre estats amb el mateix J però amb diferent M es trenca: és el que s'anomena *efecte Stark*.

|3> En un camp elèctric, les ratlles espectrals es divideixen.

Considerem les següents transicions:

$$\begin{aligned} Y_{J+1}^M &\leftarrow Y_J^M \\ Y_{J+1}^{M+1} &\leftarrow Y_J^M \\ Y_{J+1}^{M-1} &\leftarrow Y_J^M. \end{aligned}$$

En absència de camps elèctrics, les tres tindran la mateixa freqüència, ja que l'energia dels estats finals no depèn de M , i les ratlles corresponents apareixeran en l'espectre superposades. Ara bé, si introduïm un camp elèctric, els estats finals deixaran d'estar degenerats i veurem com la ratlla es divideix en tres.

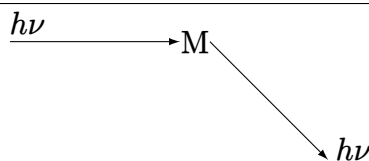


Figura 10.3: Esquema de la *dispersió Rayleigh* d'un fotó per una molècula M. Abans i després de la dispersió, el fotó té la mateixa freqüència ν .

4) L'efecte Stark es quantifica mitjançant una pertorbació a l'energia.

Per a un camp elèctric d'intensitat \mathcal{E} , la contribució de l'efecte Stark a l'energia de la molècula ve donada per la següent pertorbació

$$\Delta E_{J,M} = \frac{\|\vec{\mu}\|^2 \mathcal{E}^2}{2hcB} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)},$$

on $\|\vec{\mu}\|^2$ és el moment dipolar permanent de la molècula. Noteu que la pertorbació depèn de M .

5) L'efecte Stark ens permet mesurar el mòdul del moment dipolar permanent.

La magnitud de l'efecte Stark depèn de $\|\vec{\mu}\|^2$, i això ens permet utilitzar-lo com a eina per determinar el moment dipolar d'una molècula, però només el mòdul (el sentit del moment dipolar podem esbrinar-lo per intuïció química, de l'àtom més electronegatiu de la molècula cap al més electropositiu).

10.6 Espectroscòpia Raman

1) Les molècules d'un gas causen la *dispersió Rayleigh* de la llum.

1.1) Dispersió: separació d'ones de diferent freqüència en travessar un material.

Dispersió. Separació de les ones de diferent freqüència en travessar un material.

Exemple: un raig de llum blanca es separa en els seus color constituents en travessar un prisma de vidre.

1.2) Dispersió Rayleigh: causada pels àtoms o molècules.

Dispersió Rayleigh. Dispersió de la llum causada per partícules molt més petites que la longitud d'ona de la llum, com ara els àtoms o molècules d'el medi (transparent) que la llum travessa.

Il·lustrem la dispersió Rayleigh en la figura 10.3: la interacció d'un fotó amb una molècula el dispersa (el fa canviar de direcció).

1.3) La dispersió Rayleigh és *elàstica*.

La dispersió Rayleigh és *elàstica*, cosa que significa que ni l'energia del fotó ni la de la molècula canvien com a conseqüència de la dispersió. El fotó experimenta, com veiem en la figura 10.3, un canvi de direcció, però la freqüència (que és proporcional a l'energia) no canvia.

1.4) La dispersió Rayleigh és més intensa per a longituds d'ona petites.

La intensitat de la dispersió Rayleigh és inversament proporcional a la quarta potència de la longitud d'ona λ ,

$$I_{\text{Rayleigh}} \propto \frac{1}{\lambda^4}.$$

Això implica que la intensitat serà més gran per a longituds d'ona petites.

1.5) La dispersió Rayleigh explica el color del cel.

Els colors de la llum 'blanca' del Sol que tenen una longitud d'ona més petita (com ara el blau) experimentaran la dispersió Rayleigh amb major intensitat. Això explica el color del cel.

2) També pot produir-se la *dispersió Raman*.

Dispersió Raman. La *dispersió Raman* (o també, *efecte Raman*) és la dispersió *inelàstica* d'un fotó.

2.1) La freqüència del fotó pot disminuir (Stokes) o augmentar (anti-Stokes).

Que la dispersió sigui *inelàstica* vol dir que l'energia (i per tant la freqüència) del fotó canviarà. Ho il·lustrem en la figura 10.4.

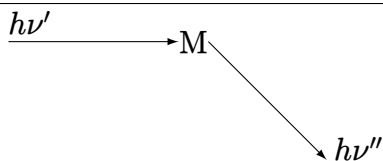


Figura 10.4: Esquema de la *dispersió Raman* d'un fotó per una molècula M. La freqüència del fotó canvia de ν' a ν'' .

Si el fotó perd energia, parlarem de dispersió *Stokes Raman*. D'altra banda, si el fotó guanya energia es tracta d'una dispersió *anti-Stokes Raman* (si l'energia del fotó no canvia, tindrem simplement una dispersió Rayleigh).

[2.2] *Espectroscòpia Raman*: l'energia que perd el fotó la guanya la molècula.

El principi de conservació de l'energia fa que l'energia que perd (o guanya) el fotó ($h\nu'' - h\nu'$) la guanye (o perdi) la molècula (ΔE),

$$\Delta E + (h\nu'' - h\nu') = 0,$$

és a dir,

$$\Delta E = -h(\nu'' - \nu').$$

Aquesta variació d'energia ΔE ha de correspondre a la diferència d'energia entre dos estats moleculars, i constitueix la base de l'anomenada *Espectroscòpia Raman*. En parlarem.

[2.3] La dispersió Raman és un fenomen *molt dèbil*.

La dispersió Raman és un fenomen molt dèbil, i la majoria dels fotons experimenten dispersió Rayleigh. Típicament, només 1 de cada 10^7 fotons dispersats ho és per l'efecte Raman.

En la pràctica, això força l'ús de fonts de llum molt intenses (làsers) per a poder fer espectroscòpia Raman.

[2.4] Compte! La dispersió Raman *no* és una absorció seguida d'una emissió.

La dispersió Raman *no* és l'absorció d'un fotó per una molècula seguida de l'emissió d'un altre fotó de freqüència diferent. És un procés diferent. Això implica que els principis de l'espectroscòpia Raman són diferents dels de l'espectroscòpia de microones. En particular, les regles de selecció són diferents.

[3] El camp elèctric de la radiació electromagnètica *indueix* un moment dipolar.

[3.1] Un camp elèctric \vec{E} induceix un dipol elèctric $\vec{\mu}$.

Encara que una molècula no tingui un moment dipolar *permanent*, la presència d'un camp elèctric distorsiona el 'núvol' electrònic de la molècula i pot generar un moment dipolar *induit*.

[3.2] La *polaritzabilitat* α quantifica la relació entre \vec{E} i $\vec{\mu}$.

La relació entre el *moment dipolar induït* $\vec{\mu}$ i el *camp elèctric* inductor \vec{E} es quantifica amb l'anomenada *polaritzabilitat* α ,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}.$$

[3.3] La *polaritzabilitat* és una matriu 3×3 .

Matemàticament, la polaritzabilitat s'expressa com una matriu 3×3 ,

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}.$$

La relació entre $\vec{\mu} \equiv (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ i $\vec{E} \equiv (E_x, E_y, E_z)$ queda, en forma matricial, com

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (10.3)$$

[3.4] En general, $\vec{\mu}$ no és proporcional a \vec{E} .

L'Eq. (10.3) ens mostra que la relació entre $\vec{\mu}$ i \vec{E} és complicada. En general, $\vec{\mu}$ *no* és proporcional a \vec{E} , ja que α és una matriu i no simplement un escalar.

[3.5] Si $\vec{\mu}$ és proporcional a \vec{E} , direm que la polaritzabilitat és *isòtropa*.

Malgrat tot, per a certes molècules amb molta simetria (com ara el metà CH_4), el moment dipolar induït $\vec{\mu}$ és igual al camp elèctric \vec{E} multiplicat per un escalar, cosa que implica el següent

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \alpha \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}.$$

Direm aleshores que la polaritzabilitat és *isòtropa*. En cas contrari la polaritzabilitat serà *anisòtropa*.

4) Només les molècules amb polaritzabilitat *anisòtropa* provoquen *dispersió Raman*.

5) L'espectroscòpia Raman es pot aplicar a la rotació de molècules *apolars*.

Totes les molècules diatòmiques tenen polaritzabilitat *anisòtropa*, per la qual cosa totes elles es podran estudiar mitjançant l'*espectroscòpia Raman*.

Això representa un avantatge davant l'espectroscòpia de microones, que requereix molècules polars, cosa que exclou les molècules diatòmiques homonuclears.

6) Una transició Raman rotacional canvia la part rotacional de la funció d'ona.

Suposem que una molècula en un estat inicial M' provoca la dispersió Raman d'un fotó amb freqüència inicial ν' . Com a conseqüència de la dispersió, la freqüència del fotó canvia a ν'' i l'estat de la molècula passa a M'' ,

$$M' + h\nu' \rightarrow M'' + h\nu''.$$

En una transició rotacional, l'únic canvi en l'estat de la molècula es produirà en la part rotacional de la funció d'ona,

$$Y_{J'}^{M'} \leftrightarrow Y_{J''}^{M''}$$

7) Per a transicions Raman rotacionals, les regles de transició són diferents.

Com les transicions Raman són diferents de les transicions espectroscòpiques de microones, les regles de selecció també seran diferents.

Regles de selecció per a transicions Raman rotacionals. Per a una molècula diatòmica, la transició Raman rotacional

$$Y_{J'}^{M'} \leftrightarrow Y_{J''}^{M''}$$

només estarà permesa si es compleix la següent condició,

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 2.$$

La transició $\Delta J = 0$ correspon a la dispersió Rayleigh ($\nu'' = \nu'$) i la ignorarem, mentre que les transicions $J + 2 \leftarrow J$ i $J + 2 \rightarrow J$ corresponen respectivament a transicions Stokes ($\nu'' < \nu'$) i anti-Stokes ($\nu'' > \nu'$).

8) L'espectre Raman rotacional té dues branques: Stokes i anti-Stokes.

Un esquema d'un espectre Raman rotacional es mostra en la figura 10.5, on s'aprecien clarament les branques Stokes i anti-Stokes.

8.1) Les ratlles Stokes ($J + 2 \leftarrow J$) disminueixen la freqüència del fotó.

Assumirem el model del rotor rígid. La freqüència corresponent a la transició Stokes (foto dispersat) és

$$\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} = \tilde{\nu}' - [F(J+2) - F(J)],$$

on $\tilde{\nu}'$ és la freqüència del fotó abans de la dispersió (anomenada *freqüència excitatriu*, i que correspon a la freqüència Rayleigh) i $F(J)$ i $F(J+2)$ són els valors dels termes del rotor rígid amb nombres quàntics respectius J i $J+2$.

Per l'expressió de $F(J)$ que hem vist en §10.3|1.7) tindrem que

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} &= \tilde{\nu}' - B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}' - B[J^2 + 2J + 3J + 6 - J^2 - J], \end{aligned}$$

és a dir,

$$\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} = \tilde{\nu}' - B(4J + 6).$$

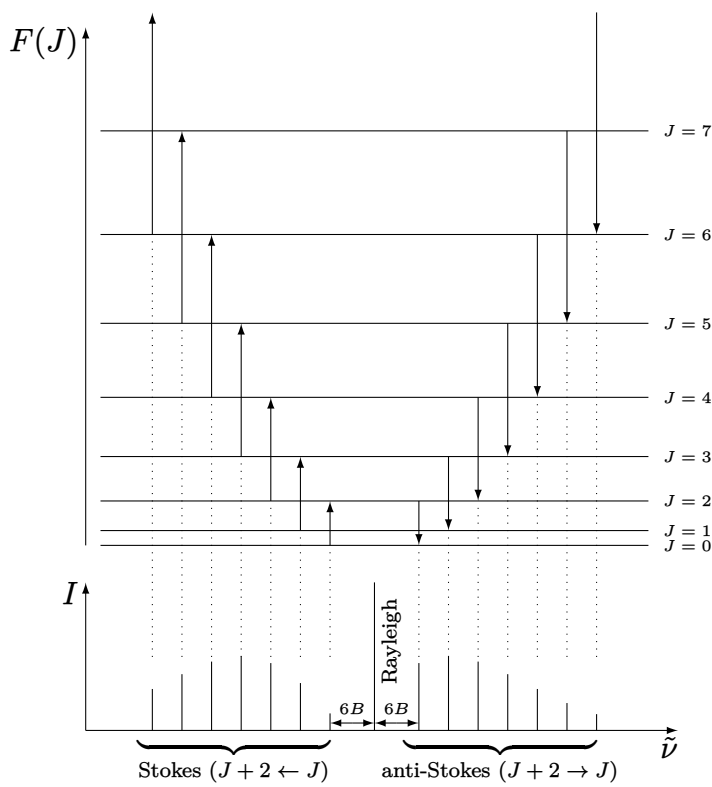


Figura 10.5: Esquema de l'espectre de rotació Raman d'una molècula diatòmica heteronuclear. Dalt, representació de les energies del rotor rígid i de les transicions Raman permeses. Baix, espectre Raman (intensitat I en funció de la freqüència $\tilde{\nu}$).

[8.2] Les ratlles anti-Stokes ($J + 2 \rightarrow J$) augmenten la freqüència del fotó.

De manera similar, la freqüència per a la transició anti-Stokes serà

$$\tilde{\nu}_{J+2 \rightarrow J} = \tilde{\nu}' + B(4J + 6).$$

[8.3] El desplaçament Raman $\Delta\tilde{\nu}$ és la distància a la freqüència excitatriu $\tilde{\nu}'$.

El desplaçament Raman ($\Delta\tilde{\nu}$) es defineix com el valor absolut de la diferència entre la freqüència d'una ratlla determinada i la freqüència excitatriu $\tilde{\nu}'$. El valor respectiu del desplaçament Raman per a ratlles Stokes i anti-Stokes és el següent,

$$\Delta\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} = |\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} - \tilde{\nu}'| = B(4J + 6)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{J+2 \rightarrow J} = |\tilde{\nu}_{J+2 \rightarrow J} - \tilde{\nu}'| = B(4J + 6).$$

Veiem que, independentment de si una determinada transició $J + 2 \leftrightarrow J$ és Stokes o anti-Stokes, el valor del desplaçament Raman és el mateix,

$$\Delta\tilde{\nu}_{J+2 \leftrightarrow J} = \Delta\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} = \Delta\tilde{\nu}_{J+2 \rightarrow J} = B(4J + 6).$$

[8.4] El desplaçament Raman de la primera ratlla de cada branca és $6B$.

A partir de l'expressió del desplaçament Raman, concloem que per a la primera ratlla de cada branca (transicions $2 \leftrightarrow 0$) el desplaçament és

$$\Delta\tilde{\nu}_{2 \leftrightarrow 0} = 6B.$$

[8.5] L'espaiat entre dues ratlles consecutives de la mateixa branca és $4B$.

La diferencia de freqüència entre dues ratlles consecutives de la branca Stokes és

$$\begin{aligned} \epsilon &= \tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} - \tilde{\nu}_{J+3 \leftarrow J+1} \\ &= [\tilde{\nu}' - B(4J + 6)] - [\tilde{\nu}' - B(4\{J + 1\} + 6)] \\ &= 4B. \end{aligned}$$

Per a la branca anti-Stokes, la diferencia entre ratlles consecutives és també $4B$.

Capítol 11

Espectres de rotació de molècules poliatòmiques

11.1 Mecànica clàssica de la rotació de sòlids rígids

|1) En diatòmiques, utilitzem el *moment d'inèrcia* (I).

Per a estudiar la rotació de les molècules diatòmiques rígides, hem fet servir el *moment d'inèrcia*,

$$I = \mu \|\vec{r}\|^2,$$

on μ és la massa reduïda del nuclis i $\|\vec{r}\|$ la distància entre ells.

|2) Per a sòlids rígids 3D, utilitzem el *tensor d'inèrcia* (\mathbf{I}).

L'estudi de la rotació de *sòlids rígids tridimensionals* (com ara les molècules poliatòmiques rígides), més complicat que el de molècules diatòmiques, requereix l'ús de l'anomenat *tensor d'inèrcia* \mathbf{I} , que és una matriu 3×3 ,

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}.$$

Els elements de la matriu tenen la següent expressió,

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \\ I_{yy} &= \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \\ I_{zz} &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \\ I_{xy} &= -\sum_i m_i x_i y_i = I_{yx} \\ I_{xz} &= -\sum_i m_i x_i z_i = I_{zx} \\ I_{yz} &= -\sum_i m_i y_i z_i = I_{zy}, \end{aligned}$$

on m_i és la massa de la i -èsima partícula del cos i x_i , y_i i z_i les coordenades cartesianes de la seva posició (en una molècula, les partícules seran els nuclis).

|2.1) Els eixos cartesianes travessen el *centre de masses*.

La rotació del cos (molècula) es fa al voltant del *centre de masses*, de manera que la posició d'aquest no és veu afectada per la rotació. Per això el centre de masses és l'*origen* dels eixos cartesianes respecte als quals es donen les coordenades x_i , y_i i z_i de cada partícula.

|3) Per als *eixos principals* (**a**, **b** i **c**), el tensor d'inèrcia és *diagonal*.

Acabem de veure que l'origen dels eixos cartesianes ha de ser el centre de masses. Pel que fa a l'*orientació* d'aquests eixos, però, tenim llibertat completa. Una orientació especialment adient és la que tenen els anomenats *eixos principals*, que definim a continuació.

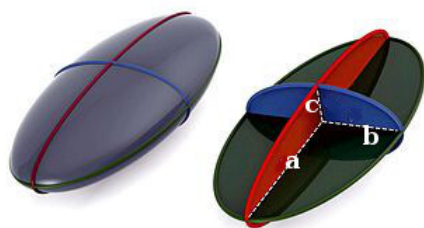


Figura 11.1: Imatge d'un el·lipsoide. Les línies de punts representen els *semieixos principals*, de longituds a , b i c .

Eixos principals (a , b i c). Els *eixos principals* d'un sòlid rígid són aquells eixos amb origen en el centre de masses del sòlid i orientats de manera que el tensor d'inèrcia pren forma diagonal:

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{bmatrix}.$$

Les quantitats I_a , I_b i I_c s'anomenen *moments principals d'inèrcia*.

Els tres eixos principals es designen amb els símbols a , b i c seguint el conveni

$$I_c \geq I_b \geq I_a.$$

Els eixos principals giren a mesura que gira el cos, i solen fer-se servir com alternativa a eixos cartesianes *fixos*.

|4) L'energia cinètica té tres components.

L'energia cinètica clàssica té la següent expressió

$$T = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c},$$

on L_a , L_b i L_c són els components del moment angular \vec{L} respecte als *eixos principals*.

|5) Modelem la rotació amb un *el·lipsoide*.

Pel que fa a la rotació, qualsevol sòlid rígid es comporta com un el·lipsoide (l'anàleg tridimensional d'una el·lipse). En mostrem un en la figura 11.1.

Els moments principals d'inèrcia d'un el·lipsoide de densitat uniforme estan relacionats amb les longituds del seus *semieixos principals* (vegeu figura 11.1),

$$\begin{aligned} I_a &= \frac{1}{5}m(b^2 + c^2) \\ I_b &= \frac{1}{5}m(a^2 + c^2) \\ I_c &= \frac{1}{5}m(a^2 + b^2), \end{aligned}$$

on m és la massa de l'el·lipsoide.

Un sòlid rígid i un el·lipsoide amb els mateixos moments principals d'inèrcia, són, pel que fa a la rotació, *equivalents*. Farem ús d'aquests el·lipsoïdes per a simplificar l'exposició.

|6) Classifiquem les molècules segons els seus *moments principals d'inèrcia*.

|6.1) Els *rotors lineals* tenen $I_c = I_b > I_a = 0$.

En les molècules lineals, el moment d'inèrcia corresponent a l'eix internuclear és nul ($I_a = 0$), mentre que els altres dos moments són iguals però no nuls ($I_c = I_b \neq 0$). Exemples: les molècules diatòmiques, el HCN.

|6.2) Qualsevol operació de simetria ha de deixar invariant la molècula (el·lipsoide).

Una operació de simetria de la molècula deixa els nuclis de la molècula en una posició indistingible de l'original.

Com a conseqüència, qualsevol operació de simetria ha de deixar invariant l'*el·lipsoide* que hem vist en §11.1|5).

|6.3) *Rotors simètrics*: dos moments principals iguals.

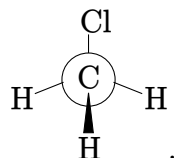
[6.3.1) Ha de tindre un C_n amb $n > 2$ (només un) o un S_4 .

Per a tindre dos moments principals iguals i l'altre diferent, la molècula ha de tindre un *eix de rotació* C_n amb $n > 2$ (però només un) o un *eix de rotació-reflexió* S_4 . És fàcil de veure.

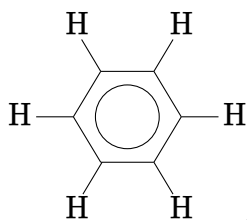
- El eix C_n o el S_4 ha de coincidir amb un del eixos principals de la molècula (el · lipsoide), perquè en cas contrari la rotació no deixaria inalterada la molècula.
- Ara bé, si una operació \hat{C}_n ($n > 2$) o \hat{S}_4 deixa inalterat l'el · lipsoide, això vol dir que l'el · lipsoide ha de ser circular al voltant de l'eix \hat{C}_n o \hat{S}_4 , és a dir, dos dels tres moments han de ser iguals. Per exemple, segons §11.1|5), si $b = c$, aleshores $I_b = I_c$.

[6.3.2) Rotors simètrics allargats: $I_c = I_b > I_a$.

Com exemple tenim el clorometà (CH_3Cl), que té un únic eix C_3 ,

**[6.3.3) Rotors simètrics aplanats: $I_c > I_b = I_a$.**

Com exemple tenim el benzè (C_6H_6), que té un únic eix C_6 ,

**[6.4) Els rotors esfèrics tenen $I_c = I_b = I_a$.**

Les molècules amb els tres moments d'inèrcia principals iguals s'anomenen *rotors esfèrics*,

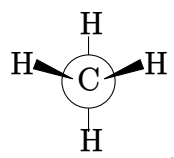
$$I_c = I_b = I_a.$$

[6.4.1) Les molècules amb més d'un eix C_n ($n > 2$) són rotors esfèrics.

Les molècules amb més d'un eix C_n ($n > 2$) són rotors esfèrics. És fàcil veure perquè. Hem vist en §11.1|6.3.1) que les molècules amb un C_n han de tindre un el · lipsoide circular al voltant de l'eix. Si la molècula té dos o més eixos C_n , l'el · lipsoide haurà de ser també circular al voltant de cadascun d'ells, cosa que força l'el · lipsoide a ser una esfera amb els tres moments principals iguals.

[6.4.2) Les molècules dels grups \mathcal{T}_d , \mathcal{O}_h i \mathcal{I}_h són rotors esfèrics.

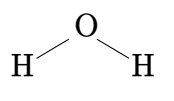
Totes les molècules que pertanyen al grups puntuals \mathcal{T}_d , \mathcal{O}_h i \mathcal{I}_h són rotors esfèrics. Com exemple tenim la molècula de metà (CH_4), amb quatre eixos C_3 ,

**[6.5) Rotors asimètrics: $I_c > I_b > I_a$.**

Les molècules amb tots tres moments principals d'inèrcia diferents s'anomenen *rotors asimètrics*,

$$I_c > I_b > I_a.$$

Com exemple tenim la molècula d'aigua, que només té un eix C_2 ,



Pel que fa a la rotació, els rotors asimètrics són els més difícils d'estudiar.

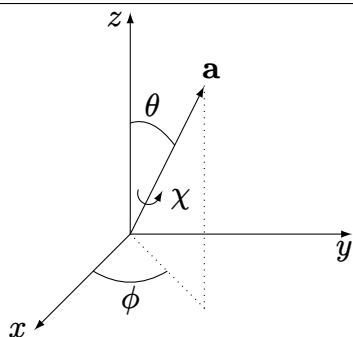


Figura 11.2: Esquema dels angles d'Euler. Els angles θ i ϕ (anàlegs als utilitzats en coordenades esfèriques) ens donen l'orientació de l'eix principal **a**, mentre que l'angle χ quantifica la rotació al voltant d'**a** (per a rotors simètrics aplanats, s'utilitza l'eix **c** en comptes de l'**a**).

|7> L'orientació s'especifica amb els *angles d'Euler*.

L'orientació d'un sòlid rígido tridimensional, com ara un el·lipsoide, s'especifica mitjançant els anomenats *angles d'Euler*. Ho il·lustrem en la figura 11.2.

|7.1> θ i ϕ donen l'orientació de l'eix principal **a**.

Els angles θ i ϕ , que són els mateixos que s'utilitzen en coordenades esfèriques, donen l'orientació de l'eix principal **a**.

|7.2> χ quantifica la rotació del sòlid al voltant d'**a**.

|7.3> Per a rotors simètrics *aplanats*, **c** en comptes d'**a**.

En principi, hom podria utilitzar qualsevol eix principal per a definir els angles d'Euler. El criteri que seguirem és utilitzar sempre l'eix **a**, llevat del cas dels rotors simètrics aplanats, on farem servir l'eix **c**.

|7.4> Per a rotors *lineals*, l'angle χ no cal.

Per a rotors lineals, com tots els nuclis de la molècula estan enfilats en l'eix **a**, no cal utilitzar l'angle χ , ja que l'orientació de la molècula pot especificar-se completament amb només els angles θ i ϕ .

11.2 Mecànica quàntica de la rotació de sòlids rígids

11.2.1 Operadors de moment angular

|1> Utilitzarem uns eixos cartesianes *fixos* per expressar $\hat{\vec{L}}$.

Farem servir uns eixos cartesianes *fixos* (és a dir, que no giren quan gira la molècula) per expressar el moment angular. Indicarem que estem utilitzant aquests eixos fixos amb els subíndexs x , y o z per als components de $\hat{\vec{L}}$,

$$\hat{\vec{L}} \equiv (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z).$$

|2> També utilitzarem els *eixos principals* per expressar $\hat{\vec{L}}$.

A més dels eixos fixos, és molt convenient d'expressar el moment angular respecte als *eixos principals* que hem vist en §11.1|3> (eixos que fan que el tensor d'inèrcia sigui diagonal). Indicarem que estem utilitzant els eixos principals amb els subíndexs a , b o c per als components de $\hat{\vec{L}}$,

$$\hat{\vec{L}} \equiv (\hat{L}_a, \hat{L}_b, \hat{L}_c).$$

Els eixos principals giren quan la molècula gira.

|3> \hat{L}^2 és el mateix en qualsevol dels dos sistemes d'eixos.

Òbviament, l'expressió de \hat{L}^2 no pot dependre dels eixos triats, és a dir,

$$\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \equiv \hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2.$$

|4> Els components de $\hat{\vec{L}}$ commuten amb \hat{L}^2 .

Sabem, per les propietats dels operadors de moment angular, que els components de $\hat{\vec{L}}$ commuten amb \hat{L}^2 , i això serà així tant en el sistema d'eixos fixos com en el d'eixos principals,

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_a] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_b] = [\hat{L}^2, \hat{L}_c] = 0. \end{aligned}$$

|5> \hat{L}_x , \hat{L}_y i \hat{L}_z commuten amb \hat{L}_a , \hat{L}_b i \hat{L}_c .

Es pot demostrar[19, 27] que qualsevol dels components de $\hat{\vec{L}}$ en el sistema d'eixos fixos (\hat{L}_x , \hat{L}_y i \hat{L}_z) commuta amb qualsevol dels components en el sistema d'eixos principals (\hat{L}_a , \hat{L}_b i \hat{L}_c),

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_a] &= [\hat{L}_x, \hat{L}_b] = [\hat{L}_x, \hat{L}_c] = 0 \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_a] &= [\hat{L}_y, \hat{L}_b] = [\hat{L}_y, \hat{L}_c] = 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_a] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_b] = [\hat{L}_z, \hat{L}_c] = 0. \end{aligned}$$

|6> \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a (o \hat{L}_c) comparteixen autofuncions.

|6.1> \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

De tots els operadors de moment angular que hem vist (\hat{L}^2 , \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z , \hat{L}_a , \hat{L}_b i \hat{L}_c), podem triar tres que commuten entre ells: \hat{L}^2 , un dels components de $\hat{\vec{L}}$ en els eixos fixos (per conveni, s'utilitza el \hat{L}_z), i un dels components de $\hat{\vec{L}}$ en els eixos principals (\hat{L}_a , que correspon a l'eix utilitzat per a definir els angles d'Euler). És a dir,

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_a] = [\hat{L}_z, \hat{L}_a] = 0.$$

Recordem, com hem dit en §11.1|7.3>, que per a rotors simètrics aplanats utilitzarem \hat{L}_c en comptes de \hat{L}_a .

|6.2> \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a comparteixen autofuncions.

Sabem, pels fonaments de la mecànica quàntica, que si els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten, les seves autofuncions seran compartides. És a dir,

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi_{J,M,K} &= J(J+1)\hbar^2 \Psi_{J,M,K}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z \Psi_{J,M,K} &= M\hbar \Psi_{J,M,K}, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \\ \hat{L}_a \Psi_{J,M,K} &= K\hbar \Psi_{J,M,K}, \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J. \end{aligned}$$

Farem algunes observacions.

- Utilitzarem el símbol $\Psi_{J,M,K}$ per a referir-nos a les autofuncions compartides de \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a .
- Les autofuncions $\Psi_{J,M,K}$ **no** són, en general, els harmònics esfèrics Y_J^M (els harmònics esfèrics són les autofuncions dels operadors \hat{L}^2 i \hat{L}_z del moment angular orbital, mentre que ací \hat{L}^2 i \hat{L}_z no representen el moment angular orbital sinó la rotació de sòlids rígids).
- Com estem estudiant un moment angular (de la rotació d'un sòlid rígido tridimensional, però moment angular al cap i a la fi), el autovalor de \hat{L}^2 i \hat{L}_z ha de ser els habituals d'un moment angular: $J(J+1)\hbar^2$ i $M\hbar$.
- $M\hbar$ és el component de $\hat{\vec{L}}$ sobre l'eix z . Per analogia, el component de $\hat{\vec{L}}$ sobre qualsevol eix (per exemple, l'eix a) també tindrà la forma

$$K\hbar, \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J,$$

on K serà un nombre quàntic *diferent* de M (diferent perquè els eixos z i a són diferents).

|7> \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a s'escriuen en funció dels angles d'Euler.

L'expressió del tres operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a en funció dels angles d'Euler és la següent,[19]

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - \frac{2 \cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} \right] \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \hat{L}_a &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}. \end{aligned}$$

|8> Les autofuncions depenen dels angles d'Euler.

Com els tres operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a depenen dels angles d'Euler, les seves autofuncions també en dependran,

$$\Psi_{J,M,K} = \Psi_{J,M,K}(\theta, \phi, \chi).$$

|9> Per a rotors lineals, $\Psi_{J,M,0} \equiv Y_J^M / \sqrt{2\pi}$.

Per a rotors lineals, l'angle χ no s'utilitza, ni tampoc el nombre quàntic K ni l'operador \hat{L}_a . A més a més, l'operador \hat{L}^2 que hem vist en §11.2.1|7> queda reduït a

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right].$$

Aquest operador és idèntic al del *moment angular orbital* d'una partícula (vegeu §3.4|2.4>), de manera que les seves autofuncions són els harmònics esfèrics Y_J^M .

Es pot demostrar que per a $K = 0$, les funcions $\Psi_{J,M,K}$ són proporcionals als harmònics esfèrics,

$$\Psi_{J,M,0}(\theta, \phi, \chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} Y_J^M(\theta, \phi).$$

El factor $1/\sqrt{2\pi}$ és conseqüència de la normalització de la integral sobre l'angle χ .

11.2.2 Operador hamiltonià

|1> Per a la rotació, $\hat{H} = \hat{T}$.

Per a la rotació molecular, en absència de camps elèctrics o magnètics, l'únic component de l'energia total del sistema és l'*energia cinètica*. Aleshores, prenent en compte l'expressió de l'energia cinètica clàssica que hem vist en §11.1|4>, l'operador hamiltonià serà

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}.$$

|2> El hamiltonià \hat{H} commuta amb \hat{L}^2 , $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$.

És fàcil demostrar-ho. Les relacions de commutació que hem vist en §11.2.1|4> ens permeten escriure

$$\hat{L}_a \hat{L}^2 = \hat{L}^2 \hat{L}_a.$$

Ara demostrarem que $\hat{L}_a^2 \hat{L}^2 = \hat{L}^2 \hat{L}_a^2$,

$$\begin{aligned} \hat{L}_a^2 \hat{L}^2 &= \hat{L}_a \hat{L}_a \hat{L}^2 \\ &= \hat{L}_a (\hat{L}_a \hat{L}^2) \\ &= \hat{L}_a (\hat{L}^2 \hat{L}_a) \\ &= (\hat{L}_a \hat{L}^2) \hat{L}_a \\ &= (\hat{L}^2 \hat{L}_a) \hat{L}_a \\ &= \hat{L}^2 \hat{L}_a^2, \end{aligned}$$

i, repetint el procediment per als components b i c , obtenim

$$[\hat{L}_a^2, \hat{L}^2] = [\hat{L}_b^2, \hat{L}^2] = [\hat{L}_c^2, \hat{L}^2] = 0.$$

Finalment,

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{L}^2] &= \left[\frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}, \hat{L}^2 \right] \\ &= \frac{1}{2I_a} [\hat{L}_a^2, \hat{L}^2] + \frac{1}{2I_b} [\hat{L}_b^2, \hat{L}^2] + \frac{1}{2I_c} [\hat{L}_c^2, \hat{L}^2] = 0. \end{aligned}$$

|3) El hamiltonià \hat{H} commuta amb \hat{L}_z , $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$.

Sabem, per les relació de commutació que hem vist en §11.2.1|5) que

$$\hat{L}_a \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}_a.$$

Ara demostrarem que $\hat{L}_a^2 \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}_a^2$,

$$\begin{aligned} \hat{L}_a^2 \hat{L}_z &= \hat{L}_a \hat{L}_a \hat{L}_z \\ &= \hat{L}_a (\hat{L}_a \hat{L}_z) \\ &= \hat{L}_a (\hat{L}_z \hat{L}_a) \\ &= (\hat{L}_a \hat{L}_z) \hat{L}_a \\ &= (\hat{L}_z \hat{L}_a) \hat{L}_a \\ &= \hat{L}_z \hat{L}_a^2. \end{aligned}$$

Podem fer demostracions similars per als components b i c , de manera que

$$[\hat{L}_a^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_b^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_c^2, \hat{L}_z] = 0.$$

Finalment,

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{L}_z] &= \left[\frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}, \hat{L}_z \right] \\ &= \frac{1}{2I_a} [\hat{L}_a^2, \hat{L}_z] + \frac{1}{2I_b} [\hat{L}_b^2, \hat{L}_z] + \frac{1}{2I_c} [\hat{L}_c^2, \hat{L}_z] = 0. \end{aligned}$$

|4) El hamiltonià \hat{H} comparteix autofuncions amb \hat{L}^2 i \hat{L}_z .

Sabem, pels fonaments de la mecànica quàntica, que un conjunt d'operadors que commuten entre ells, com ara \hat{H} , \hat{L}^2 i \hat{L}_z , han de tindre totes les autofuncions comunes,

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{L}^2\Psi &= J(J+1)\hbar^2\Psi, \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z\Psi &= M\hbar\Psi, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J. \end{aligned}$$

|5) Utilitzarem les *constants rotacionals* A , B i C .

Com vam fer per a les molècules diatòmiques, utilitzarem, a l'hora d'estudiar les energies del estats rotacionals i les transicions entre ells, les anomenades *constants rotacionals*. En molècules poliatòmiques n'hi ha tres,

$$\begin{aligned} A &= \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \\ B &= \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \\ C &= \frac{h}{8\pi^2 c I_c}. \end{aligned}$$

11.3 Rotors lineals

|1) Recordem: per a *diatòmiques*, el hamiltonià rotacional és $\hat{H} = \hat{L}^2/(2I)$.

Vam veure en §10.3|1.2) que l'operador hamiltonià per a la rotació d'una molècula diatòmica és

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2,$$

on \hat{L}^2 és idèntic al corresponent operador del moment orbital d'una partícula (vegeu §11.2.1|9)), i I , el *moment d'inèrcia*, ve expressat en funció de la massa reduïda μ i la distància r entre els dos nuclis,

$$I = \mu r^2.$$

|2> Recordem: en diatòmiques i en rotors lineals, l'expressió de \hat{L}^2 és idèntica.

Hem vist en §11.2.1|9> que per a rotors lineals l'operador \hat{L}^2 és idèntic al del *moment angular orbital*, i per tant igual al de les *molècules diatòmiques*. Les autofuncions d'aquest \hat{L}^2 , són, com sabem, els harmònics esfèrics Y_J^M .

|3> El hamiltonià dels *rotors lineals* és com el de les diatòmiques.

|3.1> Els *rotors lineals* tenen $I_a = 0$.

Hem vist en §11.1|6.1> que els rotors lineals tenen moment d'inèrcia I_a nul i els altres dos iguals,

$$I_c = I_b > I_a = 0.$$

|3.2> El component \hat{L}_a no contribueix al hamiltonià.

En general, i segons hem vist en §11.2.2|1>, els tres components \hat{L}_a , \hat{L}_b i \hat{L}_c contribueixen al hamiltonià rotacional. Ara bé, en un rotor lineal, com $I_a = 0$, la contribució de \hat{L}_a es nul·la. Això es pot justificar amb l'equivalència

$$\frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2}I\omega^2$$

(vegeu la taula 3.1), i com $I_a = 0$, tindrem que

$$\frac{L_a^2}{2I_a} = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 = 0,$$

i per tant

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}.$$

|3.3> El hamiltonià dels rotors lineals també és $\hat{H} = \hat{L}^2/(2I)$.

Com en rotors lineals $I_b = I_c$, podem escriure

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} = \frac{1}{2I_b} (\hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2) \equiv \frac{1}{2I} \hat{L}^2,$$

on utilitzem el símbol I en comptes de I_b o I_c ,

$$I = I_b = I_c,$$

i on, atès que la contribució de \hat{L}_a al hamiltonià és nul·la, podem escriure

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2.$$

Concloem que l'operador hamiltonià d'un rotor lineal és idèntic al d'una molècula diatòmica.

|3.4> En rotors lineals, I és més complicat que en molècules diatòmiques.

Suposant que l'eix internuclear coincideix amb l'eix cartesià fix Z , el moment d'inèrcia d'un rotor lineal serà

$$I = \sum_i m_i z_i^2,$$

on m_i és la massa de la partícula i -èsima, i z_i la seva coordenada cartesiana Z .

Es pot demostrar que, per a molècules diatòmiques, aquesta definició és equivalent a la que hem vist en §11.3|1>,

$$I = \mu r^2 = m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2.$$

|4> L'espectroscòpia rotacional és com la de les diatòmiques.

Si l'operador hamiltonià rotacional dels rotors lineals és idèntic al de les molècules diatòmiques, també ho seran els respectius autovalors, autofuncions, freqüències de les transicions rotacionals i regles de selecció.

Concloem que l'espectroscòpia rotacional dels rotors lineals (tant la de microones com la Raman) és anàloga a la de les molècules diatòmiques, que ja hem vist.

En recordarem les regles de selecció. Per a microones, la molècula ha de ser polar, i les úniques transicions permeses han de complir $\Delta J = \pm 1$. Per a Raman, la regla de selecció és $\Delta J = 0, \pm 2$.

11.4 Rotors esfèrics

|1) Per a un *rotor esfèric* ($I_c = I_b = I_a$), \hat{H} no depèn dels components de $\hat{\vec{L}}$.

Segons hem vist en §11.2.2|1), els tres components \hat{L}_a , \hat{L}_b i \hat{L}_c contribueixen al hamiltonià rotacional. El fet que, per a un *rotor esfèric*, tots tres moments d'inèrcia siguin iguals ($I_a = I_b = I_c = I$) fa que, al remat, el hamiltonià només depengui de \hat{L}^2 i no dels components de $\hat{\vec{L}}$,

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} = \frac{1}{2I} (\hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2),$$

és a dir,

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2.$$

|2) Els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

|2.1) Recordem: els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

Hem vist en §11.2.1|6.1) que els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

|2.2) Recordem: \hat{H} commuta sempre amb \hat{L}^2 , \hat{L}_z .

Hem vist en §11.2.2|2) i §11.2.2|3) que el hamiltonià \hat{H} commuta sempre amb \hat{L}^2 , \hat{L}_z .

|2.3) El hamiltonià \hat{H} commuta amb \hat{L}_a .

Com \hat{L}_a commuta amb \hat{L}^2 , també ha de commutar amb \hat{H} .

$$[\hat{H}, \hat{L}_a] = \left[\frac{1}{2I} \hat{L}^2, \hat{L}_a \right] = \frac{1}{2I} [\hat{L}^2, \hat{L}_a] = 0.$$

|2.4) Conclusió: tots quatre operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten.

|3) \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a comparteixen autofuncions.

Els quatre operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells, de manera que, pels fonaments de la mecànica quàntica, han de compatir autofuncions. Hem vist en §11.2.1|6.2) i §11.2.1|8) que les funcions $\Psi_{J,M,K}$ són les autofuncions de \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a , cosa que implica que aquestes també seran les autofuncions de \hat{H} ,

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_{J,M,K} &= E\Psi_{J,M,K} \\ \hat{L}^2\Psi_{J,M,K} &= J(J+1)\hbar^2\Psi_{J,M,K}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z\Psi_{J,M,K} &= M\hbar\Psi_{J,M,K}, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \\ \hat{L}_a\Psi_{J,M,K} &= K\hbar\Psi_{J,M,K}, \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J. \end{aligned}$$

|4) Els autovalors de \hat{H} són com els del *rotor lineal*, però amb més degeneració.

Obtindrem ara els autovalors. Apliquem l'operador hamiltonià del rotor esfèric que hem vist en §11.4|1) a una funció $\Psi_{J,M,K}$,

$$\hat{H}\Psi_{J,M,K} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2\Psi_{J,M,K} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)\Psi_{J,M,K}.$$

Per tant, els autovalors del hamiltonià són

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Noteu que els autovalors només depenen del nombre quàntic J . Aquesta expressió és anàloga a la del rotor lineal, però ara hi ha més estats degenerats: $2J+1$ valors possibles tant per a M com per a K , cosa que dóna un total de $(2J+1)^2$ estats degenerats.

|5) Els rotors esfèrics són *apolars* i no tenen espectre de microones.

Els rotors esfèrics són apolars. Si una molècula té un eix de rotació i també té moment dipolar, el vector moment dipolar ha de coincidir amb l'eix de rotació (perquè si no, la rotació alteraria la molècula). Ara bé, com els rotors esfèrics tenen més d'un eix de rotació, això fa impossible l'existència de moment dipolar.

Com, per les regles de selecció rotacionals, una molècula apolar no pot experimentar cap transició rotacional, concloem que els rotors esfèrics no tenen espectre de microones.

[6] La *polaritzabilitat* dels rotors esfèrics és *isòtropa* i no tenen espectre Raman.

La *polaritzabilitat* (α) dels rotors esfèrics és *isòtropa* i, com que només les molècules amb polaritzabilitat *anisòtropa* experimenten dispersió Raman, concloem que els rotors esfèrics no tenen espectre Raman.

[7] **Compte!** La distorsió centrífuga pot fer aparèixer un espectre molt feble.

Compte, perquè pot donar-se el cas que la distorsió centrífuga associada a la rotació faci que una molècula del tipus *rotor esfèric* es distorsioni lleugerament i deixi de ser estrictament un rotor esfèric, cosa que faria aparèixer un espectre rotacional (de microones o Raman), encara que molt feble.

11.5 Rotors simètrics

[1] El hamiltonià d'un *rotor simètric* depèn de \hat{L}^2 i de \hat{L}_a (allargat) o de \hat{L}_c (aplanat).

Hem vist en §11.2.2[1] que els tres components \hat{L}_a , \hat{L}_b i \hat{L}_c contribueixen al hamiltonià rotacional. Ara bé, en el cas d'un *rotor simètric allargat* ($I_c = I_b > I_a$), l'expressió és pot simplificar,

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (\hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2),$$

però com

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2,$$

tenim que

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b} (\hat{L}^2 - \hat{L}_a^2) = \frac{1}{2I_b} \hat{L}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_a^2.$$

Per a un *rotor simètric aplanat* ($I_c > I_b = I_a$), el tractament seria similar. La conclusió que traiem és

$$\hat{H} = \begin{cases} \frac{1}{2I_b} \hat{L}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_a^2 & \text{(rotor simètric allargat)} \\ \frac{1}{2I_b} \hat{L}^2 + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_c^2 & \text{(rotor simètric aplanat)} \end{cases}.$$

[2] **Cas allargat:** \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a comparteixen autofuncions.

[2.1] Els operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

[2.1.1] Recordem: els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

Hem vist en §11.2.1[6.1] que els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells.

[2.1.2] Recordem: \hat{H} commuta sempre amb \hat{L}^2 , \hat{L}_z .

Hem vist en 11.2.2 que el hamiltonià \hat{H} commuta sempre amb \hat{L}^2 , \hat{L}_z .

[2.1.3] El hamiltonià \hat{H} commuta amb \hat{L}_a .

Com \hat{L}_a commuta amb \hat{L}^2 i amb \hat{L}_a^2 , és fàcil demostrar que també commuta amb \hat{H} :

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{L}_a] &= \left[\overbrace{\frac{1}{2I_b} \hat{L}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_a^2}^{\hat{H}}, \hat{L}_a \right] \\ &= \frac{1}{2I_b} [\hat{L}^2, \hat{L}_a] + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) [\hat{L}_a^2, \hat{L}_a] = 0. \end{aligned}$$

[2.1.4] **Conclusió:** \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten.

[2.2] \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a comparteixen autofuncions.

Com el quatre operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells compartiran les seves autofuncions. Hem vist en §11.2.1[6.2] i §11.2.1[8] que les funcions $\Psi_{J,M,K}$ són les autofuncions de \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a . Concloem que $\Psi_{J,M,K}$, a més de ser autofunció de \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a , també ho és de \hat{H} ,

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_{J,M,K} &= E \Psi_{J,M,K} \\ \hat{L}^2 \Psi_{J,M,K} &= J(J+1) \hbar^2 \Psi_{J,M,K}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z \Psi_{J,M,K} &= M \hbar \Psi_{J,M,K}, \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \\ \hat{L}_a \Psi_{J,M,K} &= K \hbar \Psi_{J,M,K}, \quad K = 0, \pm 1, \dots, \pm J. \end{aligned}$$

|3) Cas *aplanat*: \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_c comparteixen autofuncions.

El cas dels rotor *rotors simètrics aplanats* és anàleg al dels allargats, ja que l'única diferència en els respectius hamiltonians és que els rotors aplanats depenen de \hat{L}_c en comptes de \hat{L}_a . Concloem que tots quatre operadors \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_c comparteixen autofuncions,

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{J,M,K} &= E\Psi_{J,M,K} \\ \hat{L}^2\Psi_{J,M,K} &= J(J+1)\hbar^2\Psi_{J,M,K}, \quad J=0,1,2,\dots \\ \hat{L}_z\Psi_{J,M,K} &= M\hbar\Psi_{J,M,K}, \quad M=0,\pm 1,\dots,\pm J \\ \hat{L}_c\Psi_{J,M,K} &= K\hbar\Psi_{J,M,K}, \quad K=0,\pm 1,\dots,\pm J.\end{aligned}$$

Les autofuncions $\Psi_{J,M,K}$ són les mateixes que per al rotor allargat.

Els operadors \hat{L}_a i \hat{L}_c tenen un comportament similar, només es diferencien en l'eix que es pren com a referència dels angles d'Euler. Per simplicitat, utilitzarem el mateix símbol K per al nombre quàntic d'ambdós \hat{L}_a i \hat{L}_c .

|4) Els autovalors depenen del nombre quàntic K , i estan degenerats.

|4.1) Els autovalors depenen de J i de K^2 .

Obtindrem ara els autovalor per al cas allargat, tot aplicant l'operador hamiltonià que hem vist en §11.5|1) a una funció $\Psi_{J,M,K}$,

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{J,M,K} &= \left[\frac{1}{2I_b}\hat{L}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_a^2 \right] \Psi_{J,M,K} \\ &= \frac{1}{2I_b}\hat{L}^2\Psi_{J,M,K} + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{L}_a^2\Psi_{J,M,K} \\ &= \frac{\hbar^2}{2I_b}J(J+1)\Psi_{J,M,K} + \left(\frac{\hbar^2}{2I_a} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2\Psi_{J,M,K} \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2I_b}J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_a} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2 \right] \Psi_{J,M,K},\end{aligned}$$

i deduïm que els autovalors són

$$E_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2I_b}J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_a} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2, \quad \begin{matrix} J=0,1,\dots \\ K=0,\pm 1,\dots,\pm J \end{matrix}$$

De manera similar podem obtenir els autovalors del hamiltonià del rotor simètric aplanat. Tot plegat fa

$$E_{J,K} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2I_b}J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_a} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2 & \text{(allargat)} \\ \frac{\hbar^2}{2I_b}J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_c} - \frac{\hbar^2}{2I_b} \right) K^2 & \text{(aplanat)} \end{cases},$$

on

$$\begin{matrix} J=0,1,\dots \\ K=0,\pm 1,\dots,\pm J \end{matrix}.$$

Noteu que, si $I_a = I_b = I_c$, el rotor simètric es transforma en un rotor esfèric, i els autovalors recuperen l'expressió que hem vist en §11.4|4)

|4.2) Els autovalors estan degenerats.

A diferència del rotor esfèric, ara els autovalors depenen del nombre quàntic K , però no del seu signe. És a dir, els estats amb $K \neq 0$ estaran doblement degenerats. A més a més, com l'energia no depèn del nombre quàntic M , hi haurà $2J+1$ estat degenerats ($M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$) per cada valor de J i K . Com a conseqüència, el grau de degeneració serà $2(2J+1)$ per a $K \neq 0$, i $2J+1$ per a $K = 0$.

|5) El valor dels termes rotacionals depèn de J i de K , $F = F(J, K)$.

El valor dels termes rotacionals,

$$F(J, K) = \frac{E_{J,K}}{\hbar c},$$

ara dependrà de J i de K . Utilitzant l'expressió de les constants rotacionals que hem vist en §11.2.2|5) obtenim

$$F(J, K) = \begin{cases} BJ(J+1) + (A-B)K^2 & \text{(allargat, } C = B < A) \\ BJ(J+1) + (C-B)K^2 & \text{(aplanat, } C < B = A) \end{cases},$$

on

$$\begin{matrix} J=0,1,\dots \\ K=0,\pm 1,\dots,\pm J \end{matrix}.$$

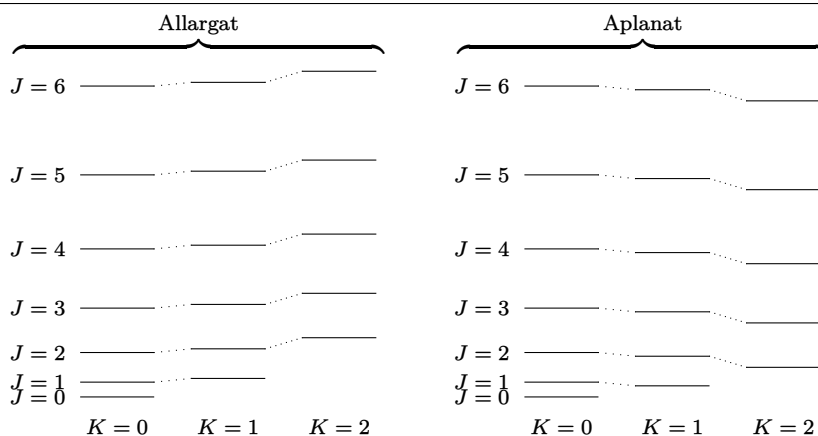


Figura 11.3: Esquema del valor dels termes rotacionals $F(J, K)$ d'un rotor simètric allargat i d'un altre aplanat. Per a l'allargat hem suposat que $A = 1.5$ i $B = C = 1.0$, mentre que per a l'aplanat $A = B = 1.0$ i $C = 0.5$ (en ambdós casos, per simplicitat, hem utilitzat unitats arbitràries).

[6] L'efecte de K és desplaçar el valor de $BJ(J+1)$.

En la figura 11.3 es mostra esquemàticament el valor dels termes rotacionals del rotor simètric, tant allargat com aplanat. Veiem que l'efecte del nombre quàntic K és desplaçar el valor de $BJ(J+1)$ cap amunt (allargat) o cap avall (aplanat). Compte que els estats amb $J < |K|$ no són possibles, i per això no hi apareix $J = 0$ per a $K = 1$, ni $J = 1$ per a $K = 2$.

[7] Per a K , la *regla de selecció* és $\Delta K = 0$.

Regles de selecció rotacionals per a un rotor simètric (microones). En un rotor simètric, la transició rotacional

$$\Psi_{J',M',K'} \leftrightarrow \Psi_{J'',M'',K''}$$

de l'espectre de microones només estarà permesa si es compleixen les condicions següents,

$$\begin{aligned} \|\vec{\mu}\| &\neq 0 \\ \Delta J &= J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta M &= M' - M'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K &= K' - K'' = 0 \end{aligned}$$

En absència de camps elèctrics o magnètics, la regla $\Delta M = 0, \pm 1$ no té importància, ja que l'energia dels estats no depèn de M . La regla $\Delta J = 0$ tampoc no té importància, ja que si J no canvia, com K tampoc no pot canviar, l'energia de l'estat inicial i final seria la mateixa i no es produiria absorció ni emissió de radiació. Tot això implica, a efectes pràctics, que les regles de selecció d'un rotor simètric són equivalents a les d'un rotor lineal.

[8] La freqüència de les ratlles serà $\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J+1)$, com la dels rotors lineals.

D'acord amb les regles de selecció, una transició espectroscòpica d'*absorció* en un rotor simètric ha de complir necessàriament

$$J+1 \leftarrow J.$$

Com K no pot canviar durant la transició, i segons el valor dels termes rotacionals que hem vist en §11.5[5], la freqüència de la transició serà

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} &= F(J+1, K) - F(J, K) \\ &= B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= B(J+1)[(J+2) - J] \\ &= 2B(J+1). \end{aligned}$$

Aquesta expressió coincideix amb la d'un rotor lineal.

[9] L'espectre de microones d'un rotor simètric és com el d'un rotor lineal.

Si les regles de selecció d'un rotor simètric són com les d'un rotor lineal, i les freqüències de les transicions també, concloem que l'espectre de microones d'un rotor simètric tindrà l'aspecte del d'un rotor lineal.

11.6 Rotors asimètrics

|1> Per a un *rotor asimètric*, \hat{L}_a no commuta amb \hat{H} .

Per a un *rotor asimètric*, els tres moments d'inèrcia són diferents i no és possible expressar el hamiltonià només en funció de \hat{L}^2 i \hat{L}_a com hem fet en §11.5|1> per a un *rotor simètric*. Això implica que \hat{L}_a no commuta amb \hat{H} ,

$$[\hat{H}, \hat{L}_a] \neq 0$$

(anàlogament, \hat{L}_b i \hat{L}_c tampoc no commuten).

|2> Les autofuncions comunes de \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a ja no són autofuncions de \hat{H} .

Els tres operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a commuten entre ells i tenen autofuncions comunes. Aquestes autofuncions comunes també són, com hem vist en §11.4|3> i §11.5|2>, autofuncions del hamiltonià del rotor esfèric i del simètric. Malauradament, però, les autofuncions comunes de \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{L}_a *no* són autofuncions del hamiltonià del *rotor asimètric*,

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{J,M,K} &\neq E\Psi_{J,M,K} \\ \hat{L}^2\Psi_{J,M,K} &= J(J+1)\hbar^2\Psi_{J,M,K}, \quad J=0,1,2,\dots \\ \hat{L}_z\Psi_{J,M,K} &= M\hbar\Psi_{J,M,K}, \quad M=0,\pm1,\dots,\pm J \\ \hat{L}_a\Psi_{J,M,K} &= K\hbar\Psi_{J,M,K}, \quad K=0,\pm1,\dots,\pm J,\end{aligned}$$

ja que \hat{L}_a i \hat{H} no commuten en aquest cas.

|3> \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{H} commuten i tenen autofuncions comunes.

Ara bé, els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z i \hat{H} commuten entre ells, de manera que, com hem vist en §11.2.2|4>, han de compartir autofuncions. Això ens permet escriure el següent,

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{L}^2\Psi &= J(J+1)\hbar^2\Psi, \quad J=0,1,2,\dots \\ \hat{L}_z\Psi &= M\hbar\Psi, \quad M=0,\pm1,\dots,\pm J \\ \hat{L}_a\Psi &\neq K\hbar\Psi, \quad K=0,\pm1,\dots,\pm J.\end{aligned}$$

Òbviament, ara les autofuncions ho són de \hat{H} però no de \hat{L}_a .

|4> Les autofuncions ja no seran les funcions $\Psi_{J,M,K}$.

Hem vist abans que les autofuncions dels rotors esfèrics i simètrics són les funcions $\Psi_{J,M,K}$ que hem esmentat en §11.2.1|8>. Malauradament, aquestes funcions $\Psi_{J,M,K}$ no poden ser autofuncions del hamiltonià del rotor *asimètric*, ja que \hat{H} i \hat{L}_a no commuten.

|5> Les autofuncions de \hat{H} es poden obtenir *exactament* pel *mètode variacional*.

Les autofuncions del *rotor asimètric* les podem escriure com a combinació lineal de les autofuncions del *rotor esfèric* (les funcions $\Psi_{J,M,K}$ de §11.2.1|8>),

$$\underbrace{\Psi_{J,M}}_{\text{asimètric}} = \sum_{K=-J}^J c_{J,M,K} \underbrace{\Psi_{J,M,K}}_{\text{esfèric}},$$

on els coeficients $c_{J,M,K}$ s'obtenen pel *mètode variacional*. Farem les següents observacions.

- Si estem interessats en un estat amb determinats valors de J i M , només inclourem funcions $\Psi_{J,M,K}$ amb aquests valors en la combinació lineal.
- Per a un determinat valor de J i M , el rotor simètric té un total de $2J+1$ autofuncions, ja que $K=0,\pm1,\dots,\pm J$.
- Com la suma no és massa llarga (només $2J+1$ sumands), el problema és fàcil de resoldre.
- El mètode variacional dóna, en aquest cas, un resultat exacte, ja que la suma és *finita* i el conjunt de autofuncions del rotor simètric és *complet*.

|6> Un rotor *asimètric* està a mig camí entre un *simètric allargat* i un *aplanat*.

Un rotor asimètric amb un I_b que compleixi

$$I_c \approx I_b > I_a$$

serà aproximadament, un *rotor simètric allargat*. De manera similar, si

$$I_c > I_b \approx I_a,$$

el rotor asimètric serà, gairebé, un *rotor simètric aplanat*. En ambdós casos, el nombre quàntic K del rotor simètric serà també un nombre quàntic adequat per al rotor asimètric.

En general, el comportament d'un rotor asimètric estarà a mig camí entre aquest dos casos extrems.

[7] No hi ha una regla de selecció clara per a K , ja que no és *nombre quàntic*.

En general, si un rotor asimètric no és similar, ni tant sols de manera aproximada, a un rotor simètric, no podem donar una regla de selecció per al nombre quàntic K (ja que aquest no serà un bon nombre quàntic). Les regles de seleccions es compliquen en el cas asimètric.

Regles de selecció rotacionals per a un rotor asimètric (microones). En un rotor asimètric, la transició rotacional

$$\Psi'_{J'M'} \leftrightarrow \Psi''_{J''M''}$$

de l'espectre de microones només estarà permesa si es compleixen les condicions següents:

$$\begin{aligned} \|\vec{\mu}\| &\neq 0 \\ \Delta J &= J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta M &= M' - M'' = 0, \pm 1 \\ \vec{M}_{J \leftrightarrow J''} &= \langle \Psi'_{J'M'} | \vec{\mu} | \Psi''_{J''M''} \rangle \neq 0. \end{aligned}$$

$\Psi'_{J'M'}$ i $\Psi''_{J''M''}$ són les autofuncions exactes del hamiltonià trobades en §11.6[5]. Consulteu la bibliografia per a més detalls[19, 27].

11.7 Distorsió centrífuga

[1] La força centrífuga distorsiona les molècules i modifica els espectres.

Les molècules reals no són rígides, cosa que permet que la força centrífuga associada a la rotació molecular allargui els enllaços i canviï els *moments d'inèrcia principals*. Com la freqüència de les ratlles espectral depèn dels moments d'inèrcia principals, concloem que aquesta *distorsió centrífuga* modificarà els espectres de les molècules reals, no rígides.

[2] Recordeu: en *diatòmiques*, la distorsió centrífuga disminueix l'espaiat.

Hem vist que, per a molècules *diatòmiques*, la distorsió centrífuga redueix l'*espaiat* entre les ratlles espectrals. En particular, la freqüència de les transicions és la següent,

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

on D és la *constant de distorsió centrífuga*.

[3] La distorsió centrífuga desdobra les ratlles dels *rotors simètrics*.

Hem vist en §11.5[8] la freqüència de les ratlles espectrals d'un *rotor simètric rígida*. La distorsió centrífuga canvia aquesta expressió a

$$\tilde{\nu}_{J+1, K \leftarrow J, K} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2,$$

on D_J i D_{JK} són *constants de distorsió centrífuga*.

Noteu que ara la freqüència depèn del nombre quàntic K . Això fa que, si l'espectre es fa amb la suficient resolució, s'observi el desdoblament de les ratlles corresponents a un determinat canvi $J+1 \leftarrow J$: hi apareix una ratlla per cada valor de $|K|$ permès. Ho il·lustrem de forma qualitativa en la figura 11.4 (consulteu la figura 11.3 per esbrinar el nombre de ratlles que han d'aparèixer en cada desdoblament).

[4] La distorsió centrífuga pot fer aparèixer espectres febles en *rotors esfèrics*.

Hem vist en §11.4[7] que la distorsió centrífuga pot fer aparèixer un espectre de microones molt feble en rotors esfèrics (un rotor esfèric *rígid* és *apolar* i no té espectre de microones).

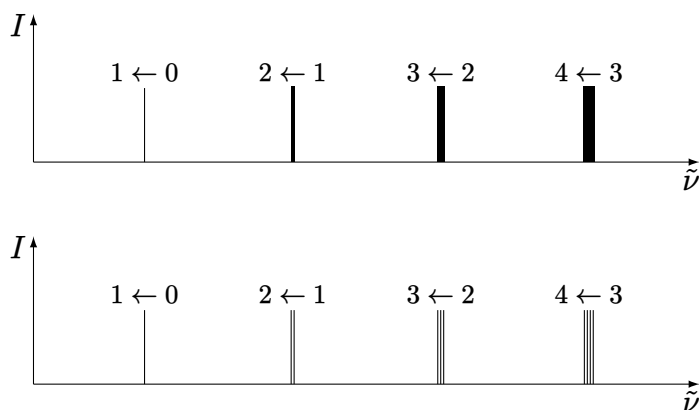


Figura 11.4: Esquema del desdoblament de les ratlles espectrals d'un rotor simètric causat per la distorsió centrífuga. Damunt de cada ratlla s'indica el canvi $J + 1 \leftarrow J$. Dalt, espectre a baixa resolució. Baix, espectre a alta resolució.

11.8 Substitució isotòpica

1) Els isotopòlegs difereixen només en la composició isotòpica.

Isotopòlegs. Els *isotopòlegs* són molècules que difereixen només en la seva composició isotòpica.

Per exemple, l'aigua 'normal' (H_2O) i l'aigua pesant (D_2O) són isotopòlegs.

2) Per a *diatòmiques*, l'espectre de microones dona la distància del enllaç.

Sabem que de l'espectre de microones de les molècules diatòmiques podem obtenir el moment d'inèrcia ($I = \mu r^2$) de la molècula, cosa que ens permet aïllar la seva distància d'enllaç,

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}},$$

on μ és la massa reduïda.

3) La *geometria d'equilibri* no depèn de les masses nuclears.

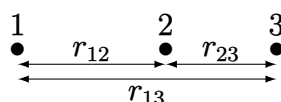
La *geometria d'equilibri* d'una molècula correspon al mínim de la *corba* (o *hipersuperfície*, per a molècules poliatòmiques) *d'energia potencial*. Ara bé, segons l'aproximació de Born-Oppenheimer, la hipersuperfície d'energia potencial depèn de la càrrega dels nuclis, però no de la seva massa.

La conclusió és la següent: la geometria d'equilibri no depèn dels isòtops que componen la molècula, i per exemple, l'aigua 'normal' (H_2O) i l'aigua pesant (D_2O) tindran la mateixa geometria d'equilibri.

4) La *substitució isotòpica* ens pot donar la geometria d'equilibri.

4.1) Mètode de l'estructura r_0 : I depèn dels paràmetres geomètrics.

En el següent gràfic esquematitzem les posicions nuclears i respectives distàncies internuclears per a una molècula triatòmica *lineal*,



El moment d'inèrcia (I) d'una molècula triatòmica lineal pot expressar-se[27] de la següent manera,

$$IM = m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 r_{13}^2 + m_2 m_3 r_{23}^2,$$

on m_1 , m_2 i m_3 són les masses nuclears, r_{12} , r_{13} i r_{23} les distàncies internuclears, i M la massa total de la molècula,

$$M = m_1 + m_2 + m_3.$$

D'acord amb el gràfic anterior ha de complir-se que

$$r_{13} = r_{12} + r_{23},$$

cosa que ens permet escriure

$$IM = m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 (r_{12} + r_{23})^2 + m_2 m_3 r_{23}^2.$$

Imaginem ara que el moment d'inèrcia l'obtenim de l'espectre de microones de la molècula, i que, a més a més, sintetitzem una mostra de la mateixa molècula però utilitzant isòtops de masses diferents m'_1 , m'_2 i m'_3 . L'espectre de microones d'aquesta segona mostra ens donaria un moment d'inèrcia I' diferent. Els moments d'inèrcia I i I' hauran de complir les equacions respectives,

$$\begin{aligned} IM &= m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 (r_{12} + r_{23})^2 + m_2 m_3 r_{23}^2 \\ I'M' &= m'_1 m'_2 r_{12}^2 + m'_1 m'_3 (r_{12} + r_{23})^2 + m'_2 m'_3 r_{23}^2 \end{aligned}$$

Noteu que les distàncies r_{ij} per a les dues molècules són les mateixes, ja que, com hem vist en §11.8|3), la geometria d'equilibri no depèn de les masses nuclears. La resolució d'aquest sistema d'equacions ens donarà els valors de r_{12} i r_{23} .

Com exemple, podem aplicar aquest mètode de substitució isotòpica al HCN, utilitzant com espècie substituïda el DCN.

|4.2) Mètode de l'estructura r_s : Cada substitució posiciona un nucli.

El mètode de l'estructura r_s també es basa en la substitució isotòpica dels nuclis, però el procediment es diferent. En fem un resum per a molècules lineals.

- Imaginem que la molècula està enfilada en l'eix Z , de manera que la posició de cada nucli queda especificada per la corresponent coordenada z .
- Suposem, a més a més, que situem l'origen de coordenades en el centre de masses de la molècula.
- Ara imaginem que fem la substitució isotòpica d'un i només un nucli de la molècula: el nucli i -èsim, de manera que la massa total de la molècula canviarà de M a M' i el moment d'inèrcia de I a I' , cosa que podem escriure com

$$\begin{aligned} M &\rightarrow M' = M + \Delta M \\ I &\rightarrow I' = I + \Delta I, \end{aligned}$$

on ΔM i ΔI són els increment de M i de I . Els valors d' I i d' I' podem obtindre'ls de l'espectre de microones de les respectives molècules.

- El mètode de l'estructura r_s [34] es basa en la següent relació,

$$\Delta I = \mu z_i^2,$$

on

$$\mu = \frac{M \Delta M}{M + \Delta M},$$

i on z_i és el valor de la coordenada z del nucli substituït, però **abans de fer la substitució**.

- Ara podem aïllar el valor de z_i ,

$$z_i = \sqrt{\frac{\Delta I}{\mu}}.$$

- La repetició d'aquest procés amb diferents substitucions isotòpiques ens donarà, una per una, les coordenades z de tots els nuclis de la molècula.
- En principi, per a una molècula amb N nuclis, hauríem de fer N substitucions. Ara bé, podem estalviar-nos una substitució si recordem que l'origen de coordenades l'hem situat en el centre de masses, de manera que ha de complir-se que

$$\sum_{i=1}^N m_i z_i = 0.$$

Aquesta relació, combinada amb les dades de $N - 1$ substitucions, ens permetrà obtindre les coordenades z dels N nuclis de la molècula.

|4.3) Ambdós mètodes poden aplicar-se a rotors simètrics (exemple: NH_3).

De manera anàloga, encara que és més complicat[27, 34], ambdós mètodes (estructura r_0 i estructura r_s) poden aplicar-se a molècules no lineals com ara rotors simètrics. Per exemple, per a l'amoníac NH_3 , qualsevol d'aquests mètodes ens donaria la distància N - H i l'angle H - N - H.

|5) Per a rotors asimètrics, podem obtindre directament I_a , I_b i I_c .

Per a *rotor asimètrics*, la complexitat i riquesa del seu espectre ens permet obtindre els tres moments d'inèrcia principals I_a , I_b i I_c , de manera que, amb aquestes tres dades, podem calcular la geometria d'equilibri de certes molècules triatòmiques, com ara el SO_2 , sense necessitar de fer cap substitució isotòpica.[27]

Capítol 12

Espectres de vibració de molècules diatòmiques

12.1 Aproximació harmònica

|1) Al voltant del mínim, la *corba d'energia potencial* sembla una *paràbola*.

La vibració dels nuclis d'una molècula diatòmica ve determinada per la *corba d'energia potencial* de la molècula, que, típicament, té la forma mostrada en la figura 12.1 (línia contínua).

A temperatures no gaire altes, el valor de la distancia internuclear R es manté al voltant de la *distància d'equilibri* R_e (que correspon al mínim de la corba),

$$R \approx R_e.$$

Això fa que sembla raonable expandir la funció $U(R)$ com una sèrie de Taylor al voltant del punt $R = R_e$,

$$U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \dots$$

on $U'(R_e)$ és la derivada primera d' U en $R = R_e$, $U''(R_e)$ la derivada segona, etcètera. Ara bé, la corba presenta un mínim en R_e , de manera que $U'(R_e) = 0$. Si negligim els termes posteriors al de segon ordre tindrem l'aproximació

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2. \quad (12.1)$$

Aquesta expressió aproxima el potencial $U(R)$ com una paràbola centrada en $R = R_e$ (línia discontinua en la figura 12.1). Veiem que, a distàncies similars a la d'equilibri ($R \approx R_e$), la aproximació és raonablement bona.

|2) **Aproximació harmònica:** substitueix $U(R)$ pel d'un *oscil · lador harmònic*.

L'oscil · lador harmònic té el següent potencial,

$$V = \frac{1}{2}kx^2,$$

on x és el desplaçament i k la constant de força de l'oscil · lador. Noteu que té una dependència parabòlica en x . Si ho comparem amb l'equació (12.1), veiem que correspon a un oscil · lador harmònic amb desplaçament $x = R - R_e$ i *constant de força d'equilibri* $k_e = U''(R_e)$,

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}k_e(R - R_e)^2. \quad (12.2)$$

Com el terme $U(R_e)$ es constant, el seu efecte és desplaçar amunt o avall l'energia potencial, però sense canviar la física del sistema. Per exemple, l'eliminació d'aquest terme no modifica la freqüència de les transicions entre estats de l'oscil · lador harmònic. Vegeu §2.3.2|4).

Aquest tractament constitueix l'essència de l'*aproximació harmònica*, que definim a continuació.

Aproximació harmònica (diatòmiques). L'*aproximació harmònica* consisteix en substituir la *corba d'energia potencial* exacta $U(R)$ d'una molècula diatòmica per l'energia potencial d'un *oscil · lador harmònic*,

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}k_e(R - R_e)^2,$$

on $k_e = U''(R_e)$ és la *constant de força d'equilibri*.

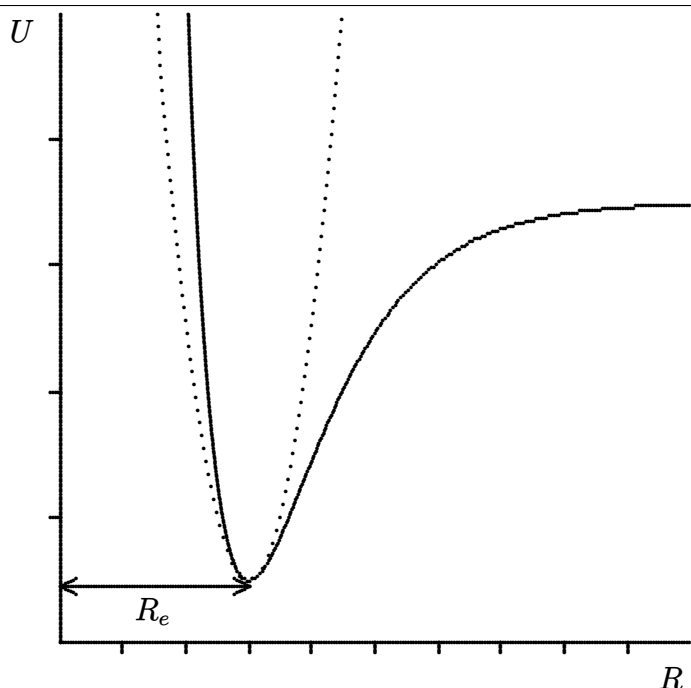


Figura 12.1: Corba d'energia potencial d'una molècula (línia contínua), i la seva aproximació per una paràbola (línia discontinua).

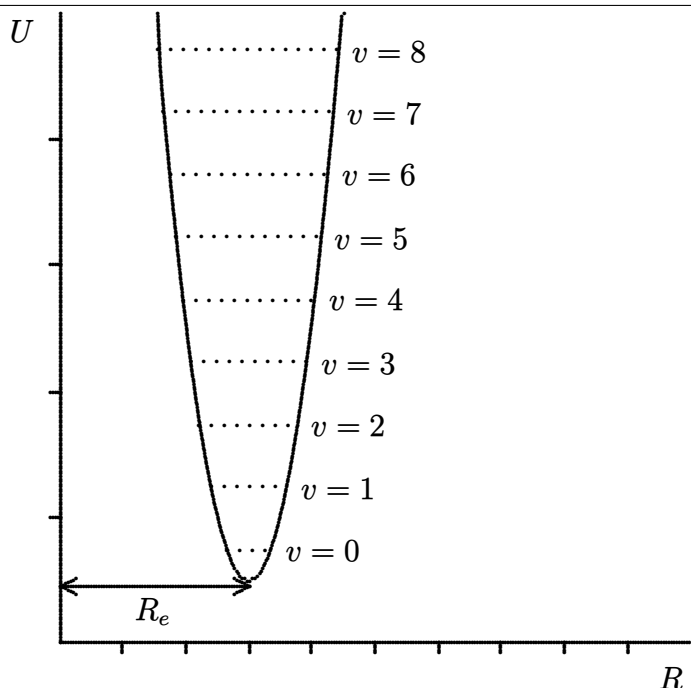


Figura 12.2: Energies dels estats d'un oscil·lador harmònic.

Utilitzarem aquesta aproximació per estudiar la vibració de les molècules diatòmiques, i més endavant afegirem correccions per a millorar els resultats.

[3] Recordeu: Les energies dels estats mostren un *espaiat constant*.

Sabem que els autovalors de l'oscil·lador harmònic vénen donats per la següent expressió,

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, \dots, \quad (12.3)$$

on ν_e és la *frequència vibracional d'equilibri*, relacionada amb la constant de força k_e ,

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U''(R_e)}{\mu}}$$

(μ és la massa reduïda de la molècula). Un esquema de les energies dels estats de l'oscil·lador harmònic es mostra en la figura 12.2.

[3.1] La diferència d'energia entre estats consecutius és constant, $\Delta E = h\nu_e$.

La diferència d'energia entre dos estats consecutius és constant

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_e \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_e.$$

|3.2) L'energia del punt zero és $E_0 = h\nu_e/2$.

L'energia del punt zero, que és l'energia de l'estat fonamental ($v = 0$), serà la següent,

$$E_0 = h\nu_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) = \frac{h\nu_e}{2}.$$

Aquest valor distint de zero contrasta amb el valor mínim possible de l'energia en un oscil·lador harmònic clàssic: amplitud zero, amb ambdues l'energia cinètica i l'energia potencial nul·les.

|3.3) El valor del terme vibracional és $G(v) = E_v/hc$.

En espectroscòpia, sovint ens interessa utilitzar el *nombre d'ona* $\tilde{\nu}$ en comptes de l'energia E . La relació entre ambdues magnituds és la següent,

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc}.$$

L'energia dels estats vibracionals de l'Eq. (12.3), expressats en nombre d'ones, pren la forma següent,

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, \dots,$$

on $\tilde{\nu}_e = \nu_e/c$. El símbol $G(v)$ representa el *valor del terme vibracional*.

|4) Per a espectroscòpia infraroja de vibració, la regla de selecció és $\Delta v = \pm 1$.**|4.1) El moment dipolar s'escriu com una sèrie de Taylor de primer ordre.**

En l'aproximació harmònica, el moment dipolar s'escriu com una sèrie de Taylor de primer ordre,

$$\vec{\mu} \approx \vec{\mu}(R_e) + \vec{\mu}'(R_e)x, \quad x = R - R_e,$$

on $\vec{\mu}'(R_e)$ és la derivada primera de $\vec{\mu}$ en $R = R_e$.

|4.2) El moment dipolar de transició és zero llevat que $\Delta v = \pm 1$.

Per a saber si la transició

$$\Psi_{v'} \leftarrow \Psi_{v''}$$

està permesa hem de calcular el corresponent *moment dipolar de transició*,

$$\begin{aligned} \vec{M}_{v' \leftarrow v''} &= \langle \Psi_{v'} | \vec{\mu} | \Psi_{v''} \rangle \\ &= \langle \Psi_{v'} | \vec{\mu}(R_e) + \vec{\mu}'(R_e)x | \Psi_{v''} \rangle \\ &= \vec{\mu}(R_e) \langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle + \vec{\mu}'(R_e) \langle \Psi_{v'} | x | \Psi_{v''} \rangle. \end{aligned}$$

$\Psi_{v'}$ i $\Psi_{v''}$ són les autofuncions de l'oscil·lador harmònic, i, com que són ortogonals, tindrem que el primer bracket s'anul·la, i ens queda

$$\vec{M}_{v' \leftarrow v''} = \vec{\mu}'(R_e) \langle \Psi_{v'} | x | \Psi_{v''} \rangle.$$

Es pot demostrar que el bracket que hi apareix serà zero llevat que

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1.$$

Aquesta és la *regla de selecció* per a transicions vibracionals.

|4.3) Les transicions en diatòmiques homonuclears estan prohibides.

Per a molècules diatòmiques homonuclears, com ara l' H_2 , el moment dipolar $\vec{\mu}$ és zero per a qualsevol R , de manera que la quantitat $\vec{\mu}'(R_e)$ també ho serà, cosa que implica que la transició estarà prohibida encara que $\Delta v = \pm 1$.

Compte, que allò que fa que la transició estiga prohibida no és que $\vec{\mu}$ siga zero, sinó que siga constant ($\vec{\mu}'(R_e) = 0$). Per aquest motiu, trobarem molècules *poliatòmiques* apolars, com ara el CO_2 , que sí experimenten transicions vibracionals.

|4.4) Recordeu: La vibració correspon a la regió de l'infraroig.

El fotons absorbits o emesos durant les transicions que canvien el component vibracional de la funció d'ona molecular corresponen a la regió de l'infraroig.

|5> A temperatures no gaire altes, la majoria de les molècules són a l'estat fonamental.

La separació energètica entre estats vibracionals és molt més gran que entre estats rotacionals. Això fa que, d'acord amb la *termodinàmica estadística*, i a temperatures no massa altes, la majoria de les molècules seran a l'estat vibracional fonamental.

En la pràctica, doncs, si prenem en compte la regla de selecció $\Delta v = \pm 1$, l'única transició d'absorció que és produirà serà

$$1 \leftarrow 0.$$

Aquesta transició s'anomena *banda fonamental*.

Les transicions $2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$, \dots , s'anomenen *bandes calentes* (una banda és un conjunt de ratlles espectrals), ja que només es produeixen a temperatures elevades.

|6> Per a espectroscòpia Raman, la regla de selecció també és $\Delta v = \pm 1$.

Per a l'*espectroscòpia Raman*, la regla de selecció també és $\Delta v = \pm 1$. A més a més, les molècules han de tindre polaritzabilitat *anisòtropa*.

Les molècules diatòmiques *homonuclears*, que tenen moment dipolar constant i igual a zero i per tant no experimenten espectroscòpia infraroja, sí poden estudiar-se mitjançant espectroscòpia Raman, ja que són anisòtrops.

|7> Les transicions vibracionals van acompanyades de transicions rotacionals.

En la pràctica, les transicions vibracionals (de infrarojos i Raman) van acompanyades de transicions rotacionals, la qual cosa dóna lloc a *bandes* de rotació-vibració. Ho estudiarem més endavant.

12.2 Aproximació anharmònica

|1> Les corbes d'energia potencial no són paràboles.

Les corbes d'energia potencial no són exactament paràboles, de manera que, com es pot deduir de la figura 12.1, l'*aproximació harmònica* només serà bona a prop de la distància d'equilibri R_e .

A distàncies més llargues que R_e , l'aproximació harmònica no serà suficient i caldrà millorar-la, afegint correccions *anharmòniques* a la paràbola.

|2> Podem afegir-hi correccions anharmòniques.

La corba d'energia potencial $U(R)$ pot expandir-se en sèrie de Taylor al voltant de $R = R_e$,

$$U(R) = \underbrace{\frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2}_{\text{harmònica}} + \underbrace{\frac{1}{6}U'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots}_{\text{anharmònica}}$$

Hem ignorat els termes $U(R_e)$ (perquè és constant i no afecta la física del sistema) i U' (ja que la derivada primera és nul·la en el mínim). El primer terme de la sèrie, com hem vist en §12.1|2), ens dóna l'aproximació harmònica. Els termes posteriors són *correccions anharmòniques*. Si els incloem en la sèrie (no necessàriament tots), aleshores tindrem l'*aproximació anharmònica*.

|3> Les correccions anharmòniques milloren l'energia dels estats vibracionals.

Mostrem en la figura 12.3 una corba d'energia potencial, amb correccions anharmòniques incloses.

|3.1> El nombre d'estats lligats és finit.

Veiem en la figura 12.3 que, a diferència de l'oscil·lador harmònic, el nombre d'estats vibracionals lligats és finit.

|3.2> L'espaiat de l'energia dels estats no es constant.

Una altra diferència amb l'oscil·lador harmònic que s'evidència en la figura 12.3 és que l'espaiat en l'energia dels estats ja no és constant.

|3.3> D_0 és l'energia de dissociació, però des de l'estat $v = 0$.

En la figura 12.3 mostrem gràficament el significat de la quantitat D_0 , que és una mena d'energia de dissociació, però mesurada des de l'estat fonamental ($v = 0$). Recordem que l'energia de dissociació D_e es mesura des de l'energia corresponent a la distància d'equilibri R_e .

Les quantitats D_0 i D_e són diferents perquè l'*energia del punt zero*, per a la vibració, no és zero.

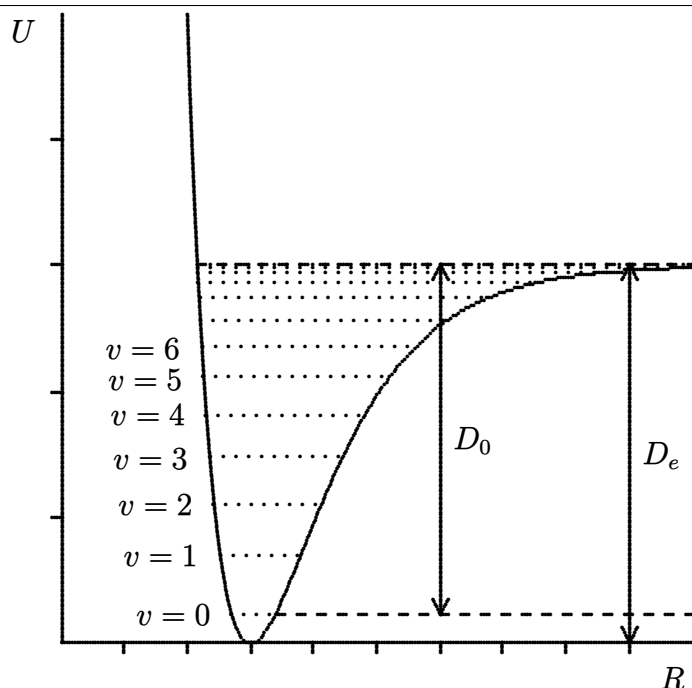


Figura 12.3: Corba d'energia potencial amb *correccions anharmòniques*. Per simplicitat, assumim que $U(R_e) = 0$.

|3.4) La constant d'anharmonicitat $\tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e$ quantifica l'anharmonicitat.

En l'aproximació anharmònica, el valor del terme vibracional (energia dels estats vibracionals) té la següent expressió,

$$G(v) = \overbrace{\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}^{\text{harmònica}} - \overbrace{\tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots}^{\text{anharmònica}}, \quad v = 0, 1, \dots$$

Veiem que l'aproximació anharmònica afegeix correccions a les energies de l'oscil·lador harmònic. La constant $\tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e$ s'anomena *constant d'anharmonicitat*, i, típicament, és molt més petita que la freqüència d'equilibri $\tilde{\nu}_e$.

Hi ha d'altres correccions d'anharmonicitat (representades pels punts suspensius), però quantitativament són menys importants.

|4) L'anharmonicitat canvia les regles de selecció, $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

|4.1) En l'aproximació anharmònica, el moment dipolar també és anharmònic.

El moment dipolar pot expandir-se en sèrie de Taylor al voltant de $R = R_e$,

$$\vec{\mu} = \overbrace{\vec{\mu}_e + \vec{\mu}'_e(R_e)x}^{\text{harmònica}} + \overbrace{\frac{1}{2}\vec{\mu}''_e(R_e)x^2 + \dots}^{\text{anharmònica}}, \quad x = R - R_e$$

Els dos primers termes de l'expansió constitueixen l'aproximació harmònica que hem vist en §12.1|4.1). En l'estudi de l'oscil·lador anharmònic, hem d'afegir més termes, que constituiran la correcció anharmònica al moment dipolar.

|4.2) La part harmònica ens donava la regla de selecció $\Delta v = \pm 1$.

Com hem vist en §12.1|4.2), la part harmònica del moment dipolar ens dona la regla de selecció $\Delta v = \pm 1$.

|4.3) La part *anharmònica* dona noves regles de selecció: $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

En afegir la correcció anharmònica a la sèrie de Taylor, apareixen noves regles de selecció, $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$, corresponents a correccions d'anharmonicitat d'ordre elevat.

|4.4) *Espectroscòpia infraroja*: les regles de selecció són $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Tot plegat fa que, per a l'oscil·lador anharmònic, les regles de seleccions siguin

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

|4.4.1) A més a més, $\vec{\mu}'(R_e) \neq 0$.

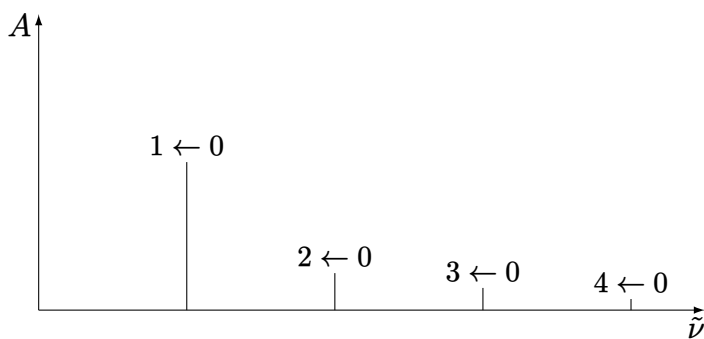


Figura 12.4: Esquema de l'espectre d'infrarojos de vibració 'pura' d'una molècula diatòmica. Les transicions corresponen a canvis en el nombre quàntic v , $v' \leftarrow 0$. L'estructura rotacional de les bandes ha estat ignorada.

[4.5] Raman: les regles de selecció també són $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Es pot demostrar que l'*espectroscòpia Raman* té les mateixes regles de selecció que l'espectroscòpia infraroja. A més a més, la molècula ha de tindre polaritzabilitat *anisòtropa*. Les molècules diatòmiques apolars sí experimenten espectroscòpia Raman.

[5] L'aproximació anharmònica explica la presència de sobretons.

Mostrem, en la figura 12.4, un esquema de l'espectre d'infrarojos de vibració d'una molècula diatòmica. Per simplicitat, ignorem, de moment, l'estructura rotacional de les bandes.

[5.1] La freqüència corresponent a la transició $1 \leftarrow 0$ s'anomena fonamental.

Aquesta freqüència és, aproximadament, igual a la freqüència vibracional d'equilibri $\tilde{\nu}_e$.

[5.2] La resta de freqüències s'anomenen sobretons.

La resta de freqüències s'anomenen *sobretons* i són, aproximadament, múltiples de la freqüència fonamental.

[5.3] Els sobretons són progressivament més i més febles.

Les transicions amb $|\Delta v| > 1$ (sobretons), encara que permeses, són progressivament més i més febles, ja que corresponen a correccions d'anharmonicitat d'ordre elevat que van fent-se més i més petites.

[5.4] L'estat de partida és, a temperatures no gaire elevades, el fonamental.

[5.5] Les freqüències són, aproximadament, múltiples de $\tilde{\nu}_e$.

Utilitzant l'expressió del valor del terme vibracional de l'oscil·lador anharmònic que hem vist en §12.2|3.4), podem calcular la freqüència de les transicions,

$$\begin{aligned}
 \tilde{\nu}_{v \leftarrow 0} &= G(v) - G(0) \\
 &= \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \\
 &\quad \left[\tilde{\nu}_e \frac{1}{2} - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \frac{1}{4} \right] \\
 &= \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v^2 + v + \frac{1}{4} \right) \right] - \\
 &\quad \left[\tilde{\nu}_e \frac{1}{2} - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \frac{1}{4} \right] \\
 &= \tilde{\nu}_e v - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e (v^2 + v),
 \end{aligned}$$

és a dir,

$$\tilde{\nu}_{v \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e v - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e v(v+1).$$

Ara bé, com la constant d'anharmonicitat $\tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e$ és molt petita tindrem que

$$\tilde{\nu}_{v \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e v - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e v(v+1) \approx \tilde{\nu}_e v.$$

[6] Podem calcular l'energia de dissociació a partir de l'espectre vibracional.

[6.1] La diferència d'energia entre estats consecutius no és constant.

En l'aproximació anharmònica, com es pot veure en la figura 12.3, la diferència d'energia entre dos estats consecutius no és constant. Ens referirem a aquesta diferència amb el símbol $\Delta G_{v+1/2}$, i n'obtdrem

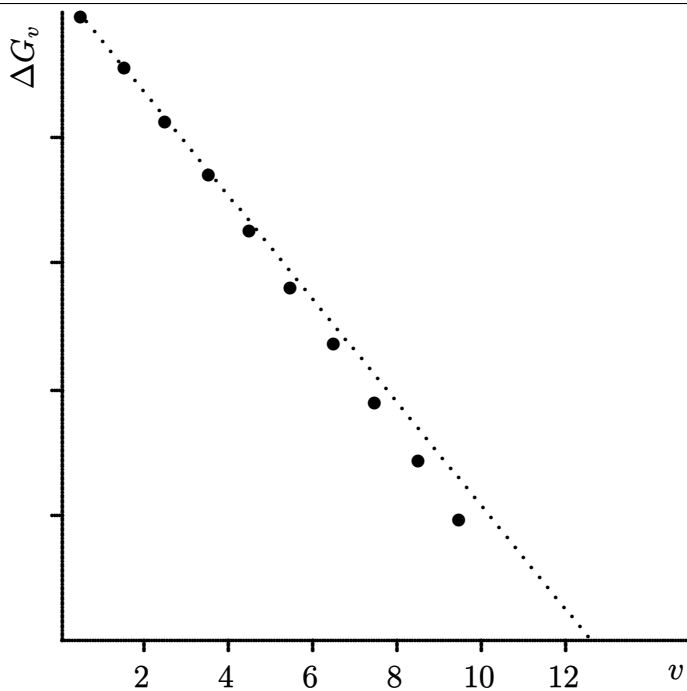


Figura 12.5: Extrapolació de Birge-Sponer. L'àrea situada sota la gràfica ens dóna D_0 .

l'expressió a continuació.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{v+1/2} &= G(v+1) - G(v) \\
 &= \left[\tilde{\nu}_e \left(v+1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v+1 + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \\
 &\quad \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
 &= \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{3}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 \right] - \\
 &\quad \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
 &= \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{3}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v^2 + 3v + \frac{9}{4} \right) \right] - \\
 &\quad \left[\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v^2 + v + \frac{1}{4} \right) \right] \\
 &= \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e (2v + 2),
 \end{aligned}$$

és a dir,

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e (v+1).$$

[6.2] D_0 es pot obtenir sumant $\Delta G_{v+1/2}$ per a tots els estats.

La quantitat D_0 (una mena d'energia de dissociació mesurada des de l'estat fonamental, vegeu la figura 12.3) es pot obtenir sumant totes les diferències d'energia entre estats,

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2}.$$

[6.3] La suma de diferències d'energia es fa amb el mètode de Birge-Sponer.

La suma de diferències d'energia que acabem d'esmentar no sempre es pot fer directament, per falta d'informació sobre els estats més excitats, els sobretons associats als quals poden ser massa febles per ser mesurats.

La suma sol fer-se indirectament amb el mètode de Birge-Sponer, que representa (extrapola) ΔG_v en funció de v , de manera que la suma buscada és l'àrea situada sota la gràfica. Ho esquematitzem en la figura 12.5. Compte que, per a estats molt excitats, les dades reals poden desviar-se de la recta extrapolada, cosa que causaria una sobreestimació de D_0 .

[6.4] Podem calcular D_e sumant l'energia de l'estat fonamental a D_0 .

Si hem mesurar D_0 amb el mètode de Birge-Sponer, podem calcular l'energia de dissociació D_e : simplement sumem l'energia de l'estat fonamental a D_0 (vegeu la figura 12.3)

$$D_e = D_0 + G(0) = D_0 + \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e - \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e.$$

[6.5] L'energia de dissociació D_e pot aproximar-se a partir de $\tilde{\nu}_e$ i $\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e$.

L'energia de dissociació pot aproximar-se a partir de $\tilde{\nu}_e$ i $\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e$. Partim del fet que per a l'últim estat lligat la diferència $\Delta G_{v+1/2}$ ha de ser zero. Podem calcular el valor del nombre quàntic $v = v_{\max}$ d'aquest últim estat lligat amb l'expressió de $\Delta G_{v+1/2}$ que hem vist en §12.2[6.1],

$$\Delta G_{v_{\max}+1/2} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e(v_{\max} + 1) = 0,$$

d'on obtenim

$$v_{\max} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} - 1.$$

Aproximem ara l'energia de dissociació. És fàcil deduir, a partir de la figura 12.3, que

$$D_0 = G(v_{\max}) - G(0),$$

cosa que, d'acord amb §12.2[6.4], ens dóna

$$D_e = D_0 + G(0) = G(v_{\max}).$$

A continuació substituïm el valor de v_{\max} ,

$$\begin{aligned} D_e = G(v_{\max}) &= \tilde{\nu}_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &= \tilde{\nu}_e \left(\frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} - \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e \left(\frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} - \frac{1}{2} \right)^2 \\ &= \frac{\tilde{\nu}_e^2}{2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} - \tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e \left(\frac{\tilde{\nu}_e^2}{4(\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e)^2} - \frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} + \frac{1}{4} \right) \\ &= \frac{\tilde{\nu}_e^2}{2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} - \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} + \frac{\tilde{\nu}_e}{2} - \frac{\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e}{4} \\ &= \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e} - \frac{\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e}{4}, \end{aligned}$$

i finalment, com $\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e/4$ és molt petit, aproximem,

$$D_e \approx \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e}$$

(les unitats de D_e en aquesta expressió seran de nombre d'ona).

[7] El potencial de Morse aproxima la corba d'energia potencial.

Un potencial empíric que dóna una bona aproximació a la corba d'energia potencial d'una molècula diatòmica és el *potencial de Morse*. Depèn de tres constants espectroscòpiques, R_e , D_e i k_e ,

$$U(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2, \quad a = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}}.$$

La corba que apareix en la figura 12.3 ha estat dibuixada amb aquest potencial.

12.3 Espectres de vibració-rotació

12.3.1 Espectres d'infrarojos

[1] Generalment, les transicions *vibracionals* inclouen transicions *rotacionals*.

Una transició vibracional entre Ψ' i Ψ'' *no* és (generalment) pura, ja que implica també una transició rotacional,

$$\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n}.$$

Ho il·lustrem en la figura 12.6. Veiem que en una transició de vibració-rotació canvien tots dos nombres quàntics v i J . (En espectroscòpia de microones, la freqüència no és suficient per canviar l'estat vibracional, i per això sí és possible tindre transicions rotacionals pures.)

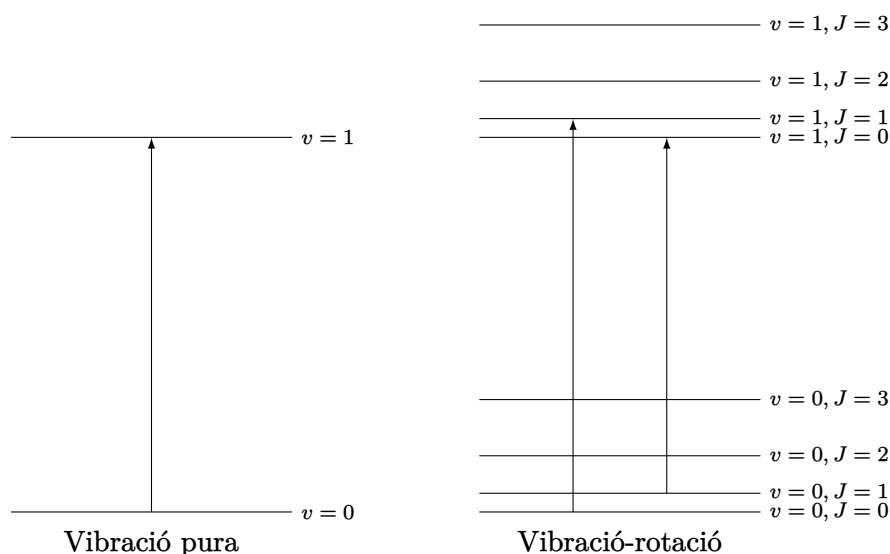


Figura 12.6: Comparació entre una hipotètica transició vibracional pura i dues transicions de vibració-rotació.

2) L'energia dels estats té un component *vibracional* i un altre *rotacional*.

2.1) La molècula estarà en un *estat vibracional* amb nombre quàntic v .

Com hem vist, una molècula en un estat vibracional amb nombre quàntic v tindrà la següent energia,

$$G(v) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e \tilde{\chi}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

on hem inclòs correccions d'anharmonicitat.

2.2) La molècula estarà en un *estat rotacional* amb nombre quàntic J .

A més de ser en un determinat estat vibracional, la molècula ocuparà un estat rotacional amb nombre quàntic J , l'energia del qual és

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2,$$

on hem inclòs la correcció per distorsió centrífuga.

2.2.1) Les constants B i D depenen de l'estat vibracional.

La *constant rotacional* i la *constant de distorsió centrífuga* no són iguals per a tots els estat vibracionals, de manera que les escriurem respectivament com B_v i D_v , per evidenciar la dependència amb l'estat vibracional v .

2.2.2) La dependència en v de la *constant rotacional* es pot aproximar.

La dependència en v de la constant rotacional es pot aproximar amb la següent expressió,

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

on α és la *constant d'acoblament rotació-vibració* i B_e és la *constant rotacional d'equilibri*, que correspondria a un hipotètic estat situat en el mínim de la corba d'energia potencial de la molècula.

Ni α ni B_e depenen de v .

2.2.3) La dependència de D_v en v és molt petita.

La dependència de la constant de distorsió centrífuga D_v en v és molt petita i la ignorarem.

2.3) L'energia serà la suma dels components vibracional i rotacional.

L'energia de vibració-rotació de la molècula serà la suma dels components vibracional i rotacional, i dependrà dels nombres quàntics v i J ,

$$S(v, J) = G(v) + F_v(J).$$

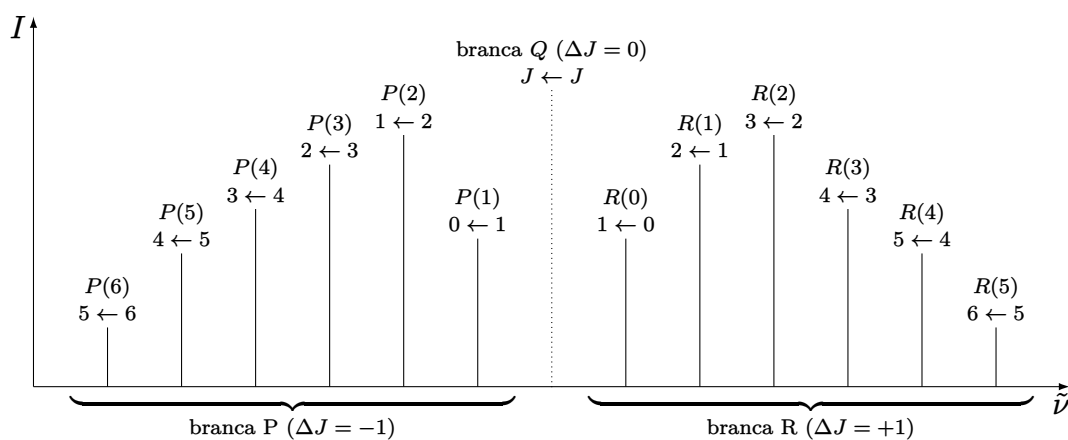


Figura 12.7: Esquema de la banda *fonamental* (canvi en v , $1 \leftarrow 0$) de l'espectre d'infrarojos d'una molècula diatòmica. Damunt de cada ratlla s'indica la transició rotacional ($J' \leftarrow J''$) i el símbol de la ratlla, $P(J'')$ per a la branca P , o $R(J'')$ per a la branca R .

[3] Els *espectres d'infrarojos* sempre tenen una branca P i una branca R .

[3.1] Les regles de selecció són $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$, i $\Delta J = \pm 1$.

Les regles de selecció per a les transicions de vibració-rotació són una combinació de les regles de vibració i de les de rotació que hem vist fins ara.

En particular, per a la vibració, la regla de selecció és $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$, mentre que per a la rotació és $\Delta J = \pm 1$.

[3.2] **Banda:** conjunt de ratlles corresponents a una transició vibracional.

Banda. El conjunt de ratlles espectrals que corresponen a una mateixa transició vibracional constitueix una *banda*.

Per exemple, en la banda $1 \leftarrow 0$ (banda *fonamental*), el nombre quàntic v passa de $v = 0$ a $v = 1$.

En la figura 12.4 mostraven les bandes de vibració 'pura' (és a dir, negligint les transicions rotacionals) d'una molècula diatòmica. Si les transicions rotacionals no s'ignoren, l'estructura de la banda s'enriqueix molt, com il·lustrem en la figura 12.7 per a la banda fonamental (canvi en v , $1 \leftarrow 0$).

Per a la resta de bandes (*sobretons*, $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$, ...), l'estructura és similar, però la intensitat de les ratlles és progressivament més i més feble.

[3.3] Les ratlles amb el mateix canvi en J constitueixen una branca.

Dins una *banda*, les ratlles s'agrupen en *branques*.

Branca. El conjunt de ratlles espectrals d'una banda que corresponen al mateix canvi (ΔJ) del nombre quàntic J s'anomena *branca*.

Tradicionalment, en espectroscòpia s'utilitza un codi de lletres per especificar el valor de ΔJ .

ΔJ	...	-2	-1	0	1	2	...
Branca	...	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	...

(ordre alfabètic, amb Q corresponent a $\Delta J = 0$). Les branques O i S les veurem en espectroscòpia Raman.

Per a referir-nos a una ratlla determinada d'una branca, s'especifica entre parèntesis el valor de J per a l'estat inicial de rotació. Per exemple, $P(3)$ representa la ratlla corresponent a la transició rotacional $2 \leftarrow 3$ de la branca P , mentre que $R(3)$ correspon a la $4 \leftarrow 3$ de la branca R .

[3.4] El centre de la banda correspondria a la transició vibracional 'pura'.

El centre de la banda de vibració-rotació correspondria, si això fos possible, a la freqüència de la transició vibracional pura,

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = G(1) - G(0),$$

on G , com hem vist en §12.3.1|2.1), és l'energia dels estats vibracionals. El resultat ja el coneixem, el vam obtindre en §12.2|5.5) quan vam estudiar l'aproximació anharmònica,

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = G(1) - G(0) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e\tilde{\chi}_e \approx \tilde{\nu}_e.$$

3.5) La majoria de les molècules no tenen branca Q .

La branca Q correspon a transicions amb $\Delta J = 0$ (és a dir, que serien vibracions pures). Aquestes transicions estan prohibides per la regla de selecció $\Delta J = \pm 1$ que hem vist en §12.3.1|3.1), i per això aquesta branca no apareix en l'espectre que hem mostrat en la figura 12.7.

Ara bé, la regla de selecció $\Delta J = \pm 1$, encara que és aplicable a la majoria de les molècules, té excepcions: per a molècules diatòmiques que tenen un estat electrònic amb $L_z \neq 0$, la regla de selecció és

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad L_z \neq 0.$$

Aquestes molècules sí tenen branca Q . Com exemple tenim la molècula de NO.

3.6) La branca P té $\Delta J = -1$.

La ratlla $P(J)$ de la branca P correspon a la transició de vibració-rotació següent,

$$(v = 1, J - 1) \leftarrow (v = 0, J).$$

Calcularem la seva freqüència, utilitzant l'energia dels estats que hem vist en §12.3.1|2.3),

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}[P(J)] &= S(1, J - 1) - S(0, J) \\ &= G(1) + F_1(J - 1) - G(0) - F_0(J) \\ &= G(1) - G(0) + F_1(J - 1) - F_0(J) \\ &= \tilde{\nu}_0 + F_1(J - 1) - F_0(J), \end{aligned}$$

on $\tilde{\nu}_0$ és la freqüència de la vibració 'pura'. Ara hi substituïm l'expressió de $F_v(J)$ que hem vist en §12.3.1|2.2), però ignorant, per simplicitat, la distorsió centrífuga.

$$\tilde{\nu}[P(J)] = \tilde{\nu}_0 + B_1(J - 1)J - B_0J(J + 1).$$

3.7) La branca R té $\Delta J = +1$.

La ratlla $R(J)$ de la branca R correspon a la transició de vibració-rotació següent,

$$(v = 1, J + 1) \leftarrow (v = 0, J).$$

La seva freqüència, que podem calcular de la mateixa manera que hem fet per a la branca P , té la següent expressió,

$$\tilde{\nu}[R(J)] = \tilde{\nu}_0 + B_1(J + 1)(J + 2) - B_0J(J + 1).$$

3.8) L'espaiat entre ratlles de la mateixa branca és, aproximadament, $2B$.

L'espaiat entre ratlles de la mateixa branca és, aproximadament, $2B$ (negligint la distorsió centrífuga i assumint $B = B_0 = B_1$).

4) El mètode de combinació de diferències ens dona les constants rotacionals.

4.1) L'expressió de la freqüència de les ratlles barreja B_0 i B_1 .

El valor de la *constant rotacional* B depèn de l'estat vibracional en què es trobe la molècula. Per a una transició de vibració-rotació tindrem dos valors, un per a l'estat vibracional $v = 0$ (B_0), i un altre per a $v = 1$ (B_1). Ens interessaria extreure, de l'espectre de vibració-rotació de la molècula, ambdós valors.

Això sembla una mica complicat, ja que l'expressió de la freqüència de les ratlles $\tilde{\nu}[P(J)]$ i $\tilde{\nu}[R(J)]$ que acabem de veure, depèn, alhora, de B_0 i B_1 .

Afortunadament, existeix un mètode molt senzill, el de *combinació de diferències*, que ens permet aïllar les dos constants rotacionals B_0 i B_1 .

4.2) La diferència entre $\tilde{\nu}[R(J - 1)]$ i $\tilde{\nu}[P(J + 1)]$ només depèn de B_0 .

Les ratlles $R(J - 1)$ i $P(J + 1)$ corresponen a les següents transicions,

$$\begin{aligned} R(J - 1) : & \quad (v = 1, J) \leftarrow (v = 0, J - 1) \\ P(J + 1) : & \quad (v = 1, J) \leftarrow (v = 0, J + 1) \end{aligned}$$

Veiem que l'estat final per a ambdues transicions és el mateix.

La freqüència de les dues ratlles és

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}[R(J-1)] &= S(1, J) - S(0, J-1) \\ \tilde{\nu}[P(J+1)] &= S(1, J) - S(0, J+1).\end{aligned}$$

Ara restem les dues freqüències,

$$\Delta_2^0(J) \equiv \tilde{\nu}[R(J-1)] - \tilde{\nu}[P(J+1)] = S(0, J+1) - S(0, J-1),$$

substituïm l'expressió de S que hem vist en §12.3.1|2.3),

$$\begin{aligned}\Delta_2^0(J) &= G(0) + F_0(J+1) - G(0) - F_0(J-1) \\ &= F_0(J+1) - F_0(J-1),\end{aligned}$$

i també l'expressió de F_0 que hem vist en §12.3.1|2.2), però ignorant, per simplicitat, la distorsió centrífuga,

$$\begin{aligned}\Delta_2^0(J) &= \overbrace{B_0(J+1)(J+2)}^{F_0(J+1)} - \overbrace{B_0(J-1)J}^{F_0(J-1)} \\ &= B_0(J^2 + J + 2J + 2) - B_0(J^2 - J) \\ &= B_0(4J + 2),\end{aligned}$$

és a dir,

$$\Delta_2^0(J) \equiv \tilde{\nu}[R(J-1)] - \tilde{\nu}[P(J+1)] = 2B_0(2J+1).$$

|4.3> La diferència entre $\tilde{\nu}[R(J)]$ i $\tilde{\nu}[P(J)]$ només depèn de B_1 .

De manera anàloga a com hem fet per a Δ_2^0 , es pot demostrar que la diferència entre $\tilde{\nu}[R(J)]$ i $\tilde{\nu}[P(J)]$ només depèn de B_1 .

$$\Delta_2^1(J) \equiv \tilde{\nu}[R(J)] - \tilde{\nu}[P(J)] = 2B_1(2J+1).$$

|4.4> A partir de B_0 i B_1 , podem calcular B_e .

Si sabem la constant rotacional per a dos estats vibracionals (per exemple, B_0 i B_1), aleshores podem aïllar, de l'expressió que hem vist en §12.3.1|2.2.2), el valor de la *constant rotacional d'equilibri* B_e , que correspondria a un hipotètic estat situat en el mínim de la corba d'energia potencial de la molècula.

|5> Podem treure, de $R(0)$ o de $P(1)$, la freqüència vibracional 'pura' $\tilde{\nu}_0$.

De l'expressió de la freqüències de les ratlles P i R que hem vist en §12.3.1|3.6) i §12.3.1|3.7) podem obtenir

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}[P(1)] &= \tilde{\nu}_0 - 2B_0 \\ \tilde{\nu}[R(0)] &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1.\end{aligned}$$

És a dir,

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}[P(1)] + 2B_0 = \tilde{\nu}[R(0)] - 2B_1.$$

D'ací podem deduir, negligint la distorsió centrífuga i assumint $B = B_0 = B_1$, que la diferència entre $R(0)$ i $P(1)$ és aproximadament $4B$.

12.3.2 Espectres Raman

|1> Les regles de selecció són $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ i $\Delta J = 0, \pm 2$.

Per a espectroscòpia Raman de vibració-rotació, les regles de selecció són

$$\begin{aligned}\Delta v &= \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Delta J &= 0, \pm 2.\end{aligned}$$

Per simplicitat ens restringirem a l'aproximació harmònica, $\Delta v = \pm 1$.

|2> La banda *anti-Stokes* correspon $\Delta v = -1$.

La banda anti-Stokes correspon a transicions amb $\Delta v = -1$. És poc intensa ja que l'estat de partida és un estat vibracional excitat ($v = 1$) que a temperatures no gaire altes està poc poblat.

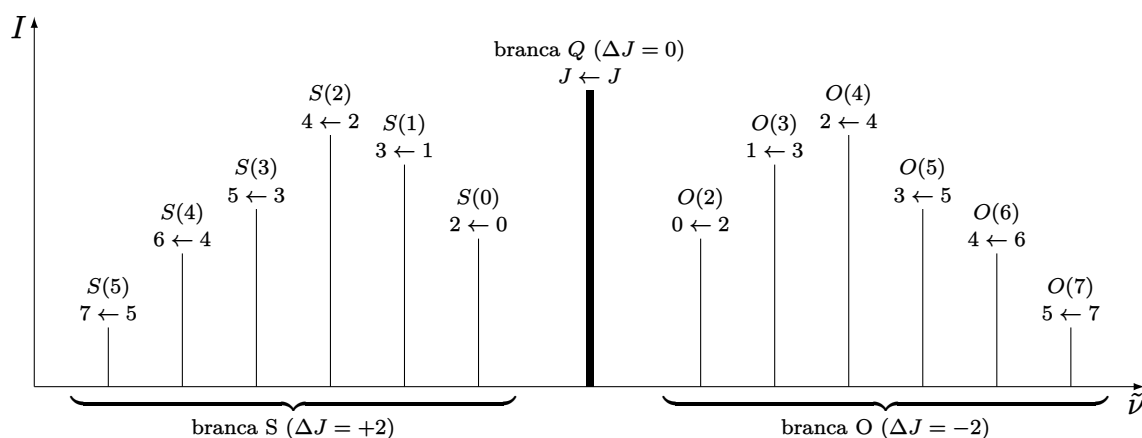


Figura 12.8: Esquema de la banda vibracional Stokes Raman $1 \leftarrow 0$ d'una molècula diatòmica. Damunt de cada ratlla s'indica la transició rotacional ($J' \leftarrow J''$) i el símbol de la ratlla, $O(J'')$ per a la branca O , o $S(J'')$ per a la branca S .

|3) La banda *Stokes* correspon a $\Delta v = +1$.

La banda Stokes correspon a $\Delta v = +1$ ($1 \leftarrow 0$) i és més intensa que la banda anti-Stokes. Mostrem un esquema d'aquesta banda en la figura 12.8.

|3.1) L'espectre té tres branques: O , Q i S .

|3.2) La branca O correspon a $\Delta J = -2$.

Compte, que ara la branca amb $\Delta J < 0$ és a la dreta de la branca Q (en l'espectre d'infrarojos, anava a l'esquerra). Això és degut al fet que la molècula perd energia rotacional, energia que va a parar al fotó Raman dispersat.

|3.3) La branca S correspon a $\Delta J = +2$.

La branca amb $\Delta J > 0$ va ara a l'esquerra de la branca Q .

|3.4) La branca Q correspon a $\Delta J = 0$.

A diferència dels espectres d'infrarojos, els espectres Raman de molècules diatòmiques sempre mostren una branca Q .

|3.5) L'espaiat entre ratlles de la mateixa branca és, aproximadament, $4B$.

L'espaiat entre ratlles de la mateixa branca és, aproximadament, $4B$ (negligint la distorsió centrífuga i assumint que $B = B_0 = B_1$).

La distància entre la primera ratlla de la branca O (o de la branca S) i la branca Q és, aproximadament, $6B$.

|4) La *combinació de diferències* també pot aplicar-se als espectres Raman.

El mètode de la *combinació de diferències* que hem explicat per a l'espectroscòpia d'infrarojos també pot aplicar-se a l'espectroscòpia Raman. Ens limitarem a donar els resultats,

$$\Delta_4^0(J) \equiv \tilde{\nu}[O(J+2)] - \tilde{\nu}[S(J-2)] = 4B_0(2J+1)$$

$$\Delta_4^1(J) \equiv \tilde{\nu}[O(J)] - \tilde{\nu}[S(J)] = 4B_1(2J+1).$$

Capítol 13

Espectres de vibració de molècules poliatòmiques

13.1 Mecànica clàssica de la vibració

[1] Modelem la vibració d'una diatòmica amb un *oscil·lador harmònic*.

Recordem que en mecànica clàssica les energies cinètica i potencial d'un oscil·lador harmònic *unidimensional* són respectivament

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$
$$V = \frac{1}{2}kx^2,$$

on m és la massa de la partícula i k la constant de força de l'oscil·lador.

[2] Per a poliatòmiques, utilitzarem les *coordenades normals*, Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N} .

Per a l'estudi de la vibració *dels nuclis* en molècules poliatòmiques utilitzarem, en comptes de coordenades cartesianes (x_i, y_i, z_i) , les anomenades *coordenades normals* (Q_i). Per a una molècula amb N àtoms tindrem

$$\begin{array}{ccccccc} \{x_1 & y_1 & z_1 & \cdots & x_N & y_N & z_N\} \\ & & \Downarrow & & & & \\ \{Q_1 & Q_2 & Q_3 & \cdots & Q_{3N-2} & Q_{3N-1} & Q_{3N}\} \end{array}$$

No entrarem en massa detalls sobre la forma explícita d'aquestes coordenades normals, però afegirem algunes observacions.

- Les coordenades normals estan centrades en la *geometria d'equilibri* (la de mínima energia) de la molècula. Això implica que per a la geometria d'equilibri, $Q_1 = Q_2 = \dots = Q_{3N} = 0$.
- Depenen de la massa dels nuclis.
- Depenen de les derivades segones de l'energia potencial V a què estan sotmesos els nuclis, per exemple,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial y_j}.$$

[3] T i V són la *suma* de les corresponents a oscil·ladors *unidimensionals*.

És possible, mitjançant les coordenades normals, generalitzar l'*aproximació harmònica* per a molècules poliatòmiques. En particular, l'energia cinètica T i l'energia potencial V de vibració d'una molècula poliatòmica amb N àtoms pren la següent expressió,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2 \quad (13.1)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2, \quad (13.2)$$

i, si ho comparem amb la corresponent expressió per a molècules diatòmiques que hem vist en §13.1[1], podem traure algunes conclusions.

- L'aproximació harmònica per a molècules poliatòmiques és anàloga a la suma d'oscil·ladors harmònics unidimensionals, però utilitzant coordenades normals (Q_i) en comptes de coordenades cartesianes.
- La massa dels oscil·ladors no hi apareix, per tant podem concloure que tots tenen massa unitat (les masses dels nuclis estan 'amagades' en les coordenades normals).
- Cada oscil·lador té una constant de força λ_i diferent.
- Cada oscil·lador depèn d'una coordenada normal Q_i distinta.

[4) Cada coordenada normal vibra independentment de les altres.

[4.1) Cada Q_i vibra com un oscil·lador harmònic unidimensional.

Si, com acabem de veure en §13.1|3), l'energia cinètica i potencial d'una molècula poliatòmica (en l'aproximació harmònica) és la suma dels valors corresponents a oscil·ladors harmònics unidimensionals, no resulta gens estrany (es pot demostrar rigorosament utilitzant el formalisme de la *mecànica clàssica*[19, 35]) que l'evolució temporal de cada coordenada normal Q_i tingui la forma oscil·latòria característica d'un *oscil·lador harmònic* clàssic,

$$Q_i = A_i \sin(2\pi\nu_i t + b_i), \quad \nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}, \quad (13.3)$$

on A_i és l'amplitud de l'oscil·lació i b_i és una constant d'integració relacionada amb el desplaçament inicial de l'oscil·lador. Com en el cas unidimensional, la freqüència de l'oscil·lador ν_i està relacionada amb la constant de força λ_i . (Per a un oscil·lador unidimensional, l'expressió és

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

però hem dit que, per a molècules poliatòmiques, la massa dels oscil·ladors és la unitat.)

[4.2) Totes les coordenades normals vibren *alhora*.

Que el moviment de cada Q_i sigui independent del de les altres no vol dir que sigui únic: totes les coordenades normals Q_i poden vibrar *alhora*, cadascuna amb la seva freqüència ν_i i amplitud A_i .

[5) Podem eliminar la *translació* i la *rotació*.

[5.1) En molècules poliatòmiques *no lineals*, 6 de les freqüències ν_i són zero.

L'estudi de la vibració molecular amb l'aproximació harmònica confirma que, en molècules poliatòmiques *no lineals*, 6 de les $3N$ freqüències ν_i associades a les coordenades normals són *zero*. Si les freqüències són nul·les, això implica que les corresponents constants de força λ_i també són zero, i que, d'acord amb §13.1|3), aquestes coordenades normals no contribueixen a l'energia potencial. Si suposem que les coordenades amb freqüència nul·la són les 6 últimes ($Q_i, i = 3N - 5, \dots, 3N$), podem desdoblar l'energia cinètica i potencial de la següent manera,

$$\begin{aligned} T &= \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2}_{\text{vibració}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=3N-5}^{3N} \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2}_{\text{translació-rotació}} \\ V &= \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2}_{\text{vibració}} + \underbrace{0}_{\text{translació-rotació}}. \end{aligned}$$

Les 6 últimes coordenades només tenen energia cinètica, i per tant *no* poden correspondre a vibració, sinó als moviments de translació i rotació de la molècula, que ja hem estudiat en temes anteriors. En aquest tema, ens centrarem en la vibració,

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2 \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2. \end{aligned}$$

Les 6 coordenades que descartem corresponen, 3 al moviment de translació de la molècula, i 3 al de rotació

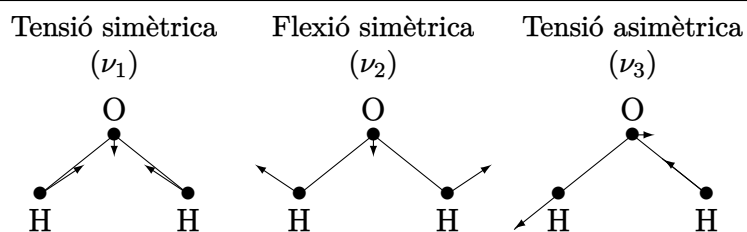


Figura 13.1: Esquema dels modes normals de vibració de la molècula d'aigua (H₂O). Les freqüències dels tres modes són diferents (no degenerats).

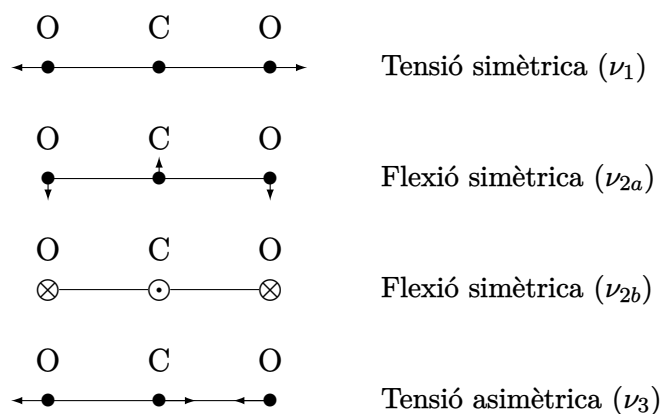


Figura 13.2: Esquema dels modes normals de vibració del diòxid de carboni (CO₂). Les freqüències ν_{2a} i ν_{2b} són iguals.

[5.2] En molècules poliatòmiques *lineals*, només 5 freqüències ν_i són zero.

Compte que, en molècules poliatòmiques *lineals*, atès que la rotació només té dos graus de llibertat (la molècula no gira al voltant de l'eix internuclear), només hi haurà 5 coordenades normals amb freqüència nul·la: 3 de translació i 2 de rotació. Per estudiar la vibració, doncs, ara necessitarem $3N - 5$ coordenades normals,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-5} \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-5} \lambda_i Q_i^2.$$

[6] La vibració de cada coordenada normal s'anomena *mode normal de vibració*.

La vibració de cada coordenada normal Q_i , descrita en mecànica clàssica per l'Eq. 13.3, s'anomena *mode normal de vibració*.

Cada coordenada Q_i pot, en principi, dependre de les coordenades cartesianes dels tots els nuclis. Això fa que, encara que en una molècula només vibre un mode normal (una Q_i), pot ser que la vibració d'aquesta única Q_i faça vibrar tots els nuclis de la molècula.

En la figura 13.1 mostrem un esquema dels modes normals de vibració de la molècula de l'aigua (H₂O). Com l'aigua té tres àtoms, tindrà $3 \times 3 - 6 = 3$ modes de vibració, les freqüències dels quals són diferents, és a dir, no degenerats.

[7] Pot haver-hi modes normals *degenerats*.

Les freqüències dels tres modes de vibració de la molècula d'aigua són diferents. Això no sempre és així, ja que hi ha molècules on els modes de vibració presenten *degeneració*. Per exemple, per a la molècula de diòxid de carboni (CO₂), que és lineal i per tant té quatre modes normals de vibració ($3 \times 3 - 5 = 4$), dos del quadre modes vibracionals estan degenerats. Il·lustrem els modes de vibració d'aquesta molècula en la figura 13.2. Les freqüències dels modes etiquetats com 2a i 2b són iguals (estan degenerats).

[7.1] La simetria de la molècula determina la degeneració

Llevat de degeneració *accidental*, és la simetria de la molècula (el grup puntual a què pertany) la que determina si la molècula tindrà modes normals de vibració degenerats o no i quin serà el seu grau de degeneració (és a dir, el nombre de modes que tindran una freqüència en concret).

13.2 Mecànica quàntica de la vibració

|1) El hamiltonià s'expressa en *coordenades normals*.

|1.1) L'*energia cinètica* és com la de $3N - 6$ partícules de massa unitat.

Sabem, pels fonaments de la mecànica quàntica, que, per a una partícula unidimensional, la correspondència entre l'energia cinètica clàssica i l'operador energia cinètica és la següent,

$$T = \frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Per analogia, no resulta gens estrany (es pot demostrar de manera rigorosa[19]) que la correspondència entre l'energia cinètica clàssica per a la vibració molecular que hem vist en §13.1|5.1) i l'operador energia cinètica sigui la següent,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{dQ_i}{dt} \right)^2 \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}.$$

L'operador \hat{T} és anàleg al d'un sistema de $3N - 6$ partícules amb massa unitat.

|1.2) L'*energia potencial* és una suma de potencials harmònics unidimensionals.

La correspondència entre l'energia potencial clàssica i el seu operador és més fàcil de trobar que per a l'energia cinètica (ja que, per exemple, $\hat{x} \equiv x$). Recordant l'expressió clàssica que hem vist en §13.1|5.1) tindrem

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 \rightarrow \hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2.$$

|1.3) L'operador hamiltonià serà la suma de \hat{T} i \hat{V} .

L'operador hamiltonià per a la vibració d'una molècula poliatòmica serà la suma dels operadors energia cinètica i energia potencial que acabem de veure,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2.$$

|2) \hat{H} és la suma de hamiltonians unidimensionals, un per cada mode.

El hamiltonià vibracional pot expressar-se com una suma de hamiltonians unidimensionals,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i, \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2.$$

Si comparem amb el hamiltonià per a l'oscil·lador harmònic unidimensional,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2,$$

veiem que cada \hat{H}_i correspon a un oscil·lador harmònic unidimensional, depenent de la coordenada Q_i , amb massa unitat i constant de força λ_i .

|3) L'obtenció de les autofuncions i autovalors de \hat{H} és immediata.

Cada hamiltonià \hat{H}_i depèn d'una coordenada Q_i diferent,

$$\hat{H}_i = \hat{H}_i(Q_i),$$

Com cada \hat{H}_i depèn d'una coordenada diferent, el hamiltonià vibracional \hat{H} serà una suma de hamiltonians *independents*, de manera que les autofuncions de \hat{H} seran un producte de les autofuncions dels \hat{H}_i , mentre que els autovalors de \hat{H} seran la suma dels autovalors dels \hat{H}_i (vegeu 2.4),

$$\hat{H} \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_{i,v_i} = \left(\sum_i^{3N-6} E_{i,v_i} \right) \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_{i,v_i}, \quad \hat{H}_i \Psi_{i,v_i} = E_{i,v_i} \Psi_{i,v_i}.$$

Cada \hat{H}_i correspon a un oscil·lador harmònic amb massa unitat i constant de força λ_i , les autofuncions (Ψ_{i,v_i}) i autovalors (E_{i,v_i}) del qual són coneguts. En particular, per als autovalors,

$$E_{i,v_i} = h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \quad \nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}, \quad v_i = 0, 1, \dots$$

[4] Necessitarem $3N - 6$ nombres quàntics, un per cada *mode normal*.

Com, en l'aproximació harmònica, un estat vibracional d'una molècula poliatòmica està constituït per $3N - 6$ *modes normals*, necessitarem $3N - 6$ nombres quàntics v_i ($i = 1, \dots, 3N - 6$) per especificar l'estat vibracional. La notació utilitzada dóna aquests nombres quàntics entre parèntesis,

$$(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}).$$

L'energia d'aquest estat serà

$$E_{(v_1, \dots, v_{3N-6})} = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (13.4)$$

[5] L'energia del *punt zero* és la suma de les energies de tots els modes.

L'energia del *punt zero* per a la vibració d'una molècula poliatòmica és la suma de les energies del punt zero de tots els modes normals,

$$E_{(0, \dots, 0)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i.$$

[6] El *valor del terme vibracional* és $G(v_1, \dots, v_{3N-6}) = E_{(v_1, \dots, v_{3N-6})}/hc$.

En espectroscòpia, sovint ens interessa utilitzar el *nombre d'ona* $\tilde{\nu}$ en comptes de l'energia E . La relació entre ambdues magnituds és la següent,

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc}.$$

L'energia dels estats vibracionals de l'Eq. (13.4), expressats en nombre d'ones, pren la forma següent,

$$G(v_1, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \tilde{\nu}_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right),$$

on $\tilde{\nu}_i = \nu_i/c$. El símbol $G(v_1, \dots, v_{3N-6})$ representa el *valor del terme vibracional*.

[7] Si els modes normals no estan degenerats, els estats de la molècula tampoc.

Si els modes normals d'una molècula poliatòmica no estan degenerats, aleshores, llevat del cas de degeneració *accidental* (molt improbable), els estats vibracionals de la molècula tampoc estaran degenerats. És, per exemple, el cas de l'aigua, els modes normals de la qual hem il·lustrat en la figura 13.1.

[8] Si els modes estan degenerats, alguns estats també ho estaran.

Si una molècula poliatòmica presenta modes normals degenerats, alguns estats vibracionals de la molècula poden estar degenerats. Per exemple, hem vist en la figura 13.2 que el diòxid de carboni té dos modes normals degenerats (el ν_{2a} i el ν_{2b}). Si escrivim un estat vibracional del CO_2 com $(v_1, v_{2a}, v_{2b}, v_3)$, aleshores els tres estats

$$(v_1, 2, 0, v_3) \quad (v_1, 1, 1, v_3) \quad (v_1, 0, 2, v_3)$$

están degenerats, com podem comprovar fàcilment si avaluem les respectives expressions de G :

$$\begin{aligned} G(v_1, 2, 0, v_2) &= \tilde{\nu}_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_{2a} \left(2 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_{2b} \left(0 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \\ G(v_1, 1, 1, v_2) &= \tilde{\nu}_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_{2a} \left(1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_{2b} \left(1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \\ G(v_1, 0, 2, v_2) &= \tilde{\nu}_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_{2a} \left(0 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_{2b} \left(2 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

13.3 Transicions espectroscòpiques vibracionals

[1] Hem de calcular el moment dipolar de transició $\vec{M}_{i \leftarrow n}$.

Suposem que volem estudiar la següent transició espectroscòpica entre dos estats vibracionals,

$$(v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_{3N-6}) \leftarrow (v''_1, \dots, v''_i, \dots, v''_{3N-6}).$$

El corresponent *moment dipolar de transició* és

$$\vec{M}_{\leftarrow''} = \langle \Psi' | \vec{\mu} | \Psi'' \rangle, \quad \Psi' = \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_{i,v'_i}(Q_i), \quad \Psi'' = \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_{i,v''_i}(Q_i),$$

on Ψ_{i,v'_i} és l'autofunció de l'oscil·lador harmònic (mode normal) unidimensional i -èsim corresponent a l'estat amb nombre quàntic v'_i , amb una definició anàloga per a Ψ_{i,v''_i} .

|2> En l'aproximació harmònica, $\vec{\mu}$ s'expressa en sèrie de Taylor.

En l'aproximació harmònica, el moment dipolar permanent de la molècula s'expressa com una expansió de Taylor de primer ordre,

$$\vec{\mu} \approx \vec{\mu}_e + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e Q_i,$$

on el subíndex e ens indica que tant $\vec{\mu}$ com les seves derivades han d'avaluar-se en la geometria d'equilibri, $Q_1 = Q_2 = \dots = Q_{3N} = 0$.

|3> $\vec{M}_{\leftarrow''}$ no depèn de $\vec{\mu}_e$, sinó de les derivades de $\vec{\mu}$.

Per a calcular el moment dipolar de transició, hi substituïm la aproximació harmònica per a $\vec{\mu}$ que hem vist en §13.3|2>

$$\begin{aligned} \vec{M}_{\leftarrow''} &= \langle \Psi' | \vec{\mu} | \Psi'' \rangle \\ &= \left\langle \Psi' \left| \vec{\mu}_e + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e Q_i \right| \Psi'' \right\rangle \\ &= \langle \Psi' | \vec{\mu}_e | \Psi'' \rangle + \sum_{i=1}^{3N-6} \left\langle \Psi' \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e Q_i \right| \Psi'' \right\rangle \\ &= \vec{\mu}_e \langle \Psi' | \Psi'' \rangle + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e \langle \Psi' | Q_i | \Psi'' \rangle. \end{aligned}$$

Ara bé, Ψ' i Ψ'' són autofuncions de l'operador hamiltonià utilitzat en l'aproximació harmònica, i per tant són ortogonals,

$$\langle \Psi' | \Psi'' \rangle = 0,$$

cosa que ens permet simplificar $\vec{M}_{\leftarrow''}$,

$$\vec{M}_{\leftarrow''} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e \langle \Psi' | Q_i | \Psi'' \rangle.$$

|4> Mode actiu: $\vec{\mu}$ canvia durant la vibració del mode.

Mode actiu. Es diu que un mode normal de vibració amb coordenada Q_i és *actiu* en l'infraroig si la vibració d'eixe mode normal fa canviar el moment dipolar ($\vec{\mu}$) de la molècula, cosa que implica que

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e \neq 0.$$

Observacions:

- En l'aproximació harmònica, i segons hem vist en §13.3|3>, només els modes actius contribuïran al moment dipolar de transició $\vec{M}_{\leftarrow''}$.
- No importa si la molècula és polar o apolar: allò que importa és si la vibració *fa canviar* el moment dipolar: $\partial \vec{\mu} / \partial Q_i \neq 0$.

|5> Regles de selecció: només un mode, $\Delta v_i = \pm 1$, actiu.

Enunciem a continuació les regles de selecció, per a molècules poliatòmiques i dins de l'aproximació harmònica, de les transicions vibracionals en l'infraroig. La demostració podeu trobar-la en la bibliografia[19, 27].

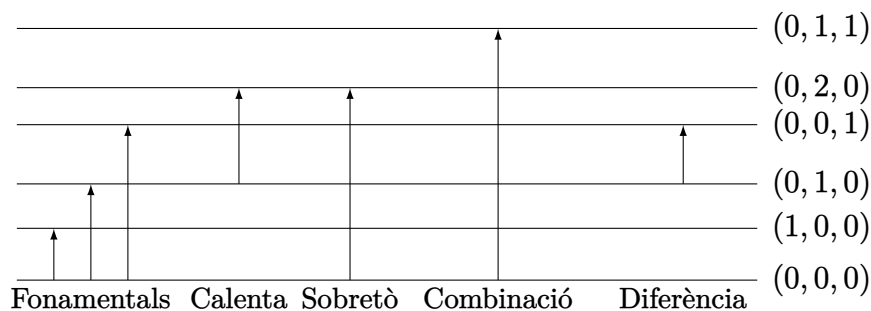


Figura 13.3: Esquema dels diversos tipus de bandes que apareixen en l'espectre d'infrarojos d'una molècula amb tres modes normals.

Regles de selecció de poliatòmiques en l'infraroig (aproximació harmònica). Considereu una transició vibracional en l'*infraroig* d'una molècula poliatòmica:

$$(v'_1, \dots, v'_i, \dots, v'_{3N-6}) \leftarrow (v''_1, \dots, v''_i, \dots, v''_{3N-6}).$$

Segons l'*aproximació harmònica*, aquesta transició estarà permesa únicament si es compleixen les tres condicions següents:

1. La transició afecta a *un i només a un mode* normal, per exemple, l'*i*-èsim:

$$\Delta v_j = v'_j - v''_j = 0 \quad \text{si } j \neq i.$$

2. El nombre quàntic del mode afectat canvia en una unitat:

$$\Delta v_i = v'_i - v''_i = \pm 1.$$

3. El mode *i*-èsim és *actiu*.

[5.1] Compte! Fora de l'aproximació harmònica pot canviar més d'un v_i .

Compte que el fet que només pugui canviar un v_i amb la regla de selecció $\Delta v_i = \pm 1$ ja no és rigorosament cert fora de l'aproximació harmònica.

[6] Les bandes fonamentals són les més intenses.

[6.1] Les bandes fonamentals parteixen de l'estat fonamental i exciten un mode.

Una *banda fonamental* correspon una transició espectroscòpica que parteix de l'estat fonamental i passa a un estat de major energia, però excitant només un mode normal al seu primer estat excitat. Per exemple, una molècula que tinga modes normals amb freqüències respectives ν_1 , ν_2 i ν_3 mostrarà tres bandes fonamentals corresponents a les següents transicions,

$$\begin{aligned} (1, 0, 0) &\xleftarrow{\nu_1} (0, 0, 0) \\ (0, 1, 0) &\xleftarrow{\nu_2} (0, 0, 0) \\ (0, 0, 1) &\xleftarrow{\nu_3} (0, 0, 0) \end{aligned}$$

(la freqüència de cada transició ve indicada damunt de la fletxa). Ho il·lustrem en la figura 13.3.

Atès que, a temperatures no massa elevades, la majoria de les molècules es troben en l'estat vibracional fonamental, i que aquest tipus de transicions està permès per l'aproximació harmònica, resulta que les bandes fonamentals són les més intenses d'un espectre d'infrarojos.

[6.2] Les bandes calentes parteixen d'un estat excitat, i són poc intenses.

La transició

$$(0, 2, 0) \xleftarrow{\nu_2} (0, 1, 0)$$

que mostrem en la figura 13.3 és una *banda calenta* que parteix d'un estat excitat i excita només un mode normal (cosa que està permesa dins l'aproximació harmònica). Aquestes bandes només tenen una intensitat apreciable a temperatures elevades, perquè a temperatures baixes l'estat de partida estarà molt poc poblat.

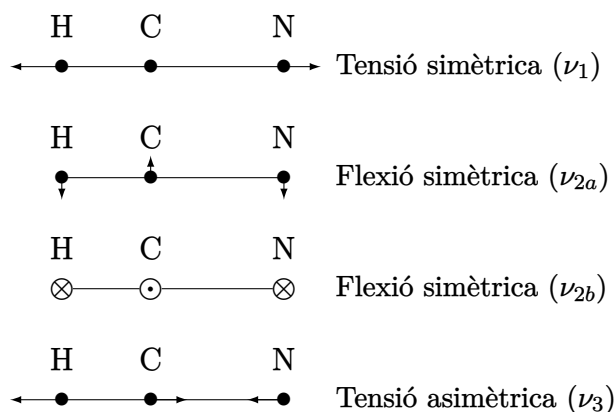


Figura 13.4: Esquema dels modes normals de vibració del cianur d'hidrogen (HCN). Les freqüències ν_{2a} i ν_{2b} son iguals.

[6.3] L'anharmonicitat explica sobretons, bandes de combinació, ...

A més de les bandes fonamentals i bandes calentes que hem vist en la figura 13.3, també hi troben les següents bandes,

$$\begin{aligned}
 (0, 2, 0) &\xleftarrow{2\nu_2} (0, 0, 0), && \text{sobretò} \\
 (0, 1, 1) &\xleftarrow{\nu_2 + \nu_3} (0, 0, 0), && \text{banda de combinació} \\
 (0, 0, 1) &\xleftarrow{\nu_3 - \nu_2} (0, 1, 0), && \text{banda de diferència.}
 \end{aligned}$$

Aquestes bandes estan prohibides per l'aproximació harmònica, i la seva aparició s'explica afegint *correccions d'anharmonicitat*. La intensitat d'aquestes bandes és petita.

[7] Exemple: les triatòmiques *lineals* tipus *XYX* tenen un mode *inactiu*.

[7.1] Classifiquem les triatòmiques en *angulars*, *lineals XYX* i *lineals XYZ*.

Pel que fa a l'espectroscòpia infraroja, podem classificar les molècules triatòmiques en tres grups: *angulars* (per exemple, l'aigua H_2O), *lineals* del tipus *XYX* (per exemple, el diòxid de carboni CO_2), i *lineals* del tipus *XYZ* (per exemple, el cianur d'hidrogen HCN).

Discutirem a continuació l'espectre d'infrarojos d'aquestes tres molècules.

[7.2] Tots tres modes de l'aigua són actius. Observem tres bandes.

En la figura 13.1 hem mostrat els modes de vibració de la molècula d'aigua. És fàcil veure, examinant el moviment dels nuclis, que la vibració de qualsevol dels tres modes canvia el moment dipolar permanent de la molècula. Per tant, tots tres modes seran actius, i l'espectre d'infrarojos presentarà tres bandes fonamentals.

[7.3] El CO_2 té un mode inactiu. Observem dues bandes.

Podem veure en la figura 13.2 que la *tensió simètrica* del diòxid de carboni no canvia el moment dipolar permanent de la molècula, cosa que fa que sigui un mode inactiu. Els altres tres modes del CO_2 són actius. Ara bé, com dos modes (ν_{2a} i ν_{2b}) estan degenerats, en l'espectre d'infrarojos només observarem dues bandes fonamentals.

[7.4] Tots quatre modes de l' HCN són actius. Observem tres bandes.

Mostrem un esquema dels modes normals de vibració de la molècula de cianur d'hidrogen (HCN) en la figura 13.4, on és fàcil veure, examinant el moviment dels nuclis, que la vibració de qualsevol dels quatre modes canvia el moment dipolar permanent de la molècula. Per tant, tots quatre modes seran actius. Ara bé, com dos modes (ν_{2a} i ν_{2b}) estan degenerats, en l'espectre d'infrarojos només observarem tres bandes fonamentals.

[7.5] Les freqüències de les tensions són més grans que les de les flexions.

Quantitativament, les freqüències dels modes de tensió són més grans que les dels modes de flexió. Per exemple, per a l'aigua, les freqüències son

Tensió simètrica	Flexió simètrica	Tensió asimètrica
3657 cm^{-1}	1595 cm^{-1}	3756 cm^{-1}

[8] Els grups funcionals orgànics tenen freqüències característiques.

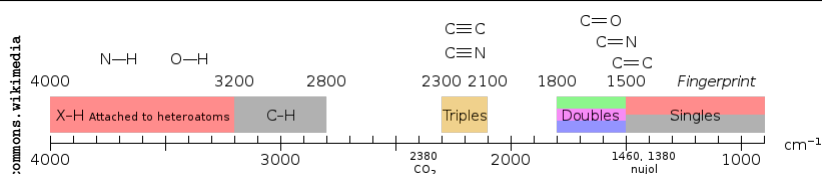


Figura 13.5: Freqüències de vibració de diversos grups funcionals.

|8.1) La vibració pot estar localitzada en una part de la molècula.

En general, un mode normal fa vibrar, poc o molt, tots els nuclis d'una molècula. Ara bé, de vegades la vibració està localitzada, principalment, en només una part de la molècula.

|8.2) Exemple: la freqüència del grup —O — H és similar en tots els alcohols.

Com exemple considerem un grup —O — H en un alcohol $R - O - H$. La massa del nucli d'hidrogen és molt petita comparada amb la de l'oxigen, que podem considerar, per comparació, infinita. Aleshores, la massa de la resta de la molècula (R) no afectarà la vibració de l'hidrogen, que dependrà només de la constant de força de l'enllaç $O - H$, enllaç que és, si fa no fa, igual en tots els alcohols.

La conclusió és que la freqüència de vibració del grup —O — H serà aproximadament la mateixa en tots els alcohols $R - O - H$, independentment de la naturalesa de R .

|8.3) Molts grups funcionals: freqüències paregudes en *totes* les molècules.

Per a altres grups funcionals, la situació és similar a la que acabem de descriure per al —O — H: les freqüències vibracionals dels grups funcionals orgànics varien d'una molècula a una altra, però la variació és molt petita. En la figura 13.5 mostrem les freqüències IR característiques de diversos grups funcionals.

Aquest fet fa que l'espectroscòpia d'infrarojos sigui molt útil com a eina analítica, ja que permet determinar els grups funcionals presents en un compost desconegut.

|8.4) La vibració de *tot* l'esquelet molecular dóna l'*empremta dactilar*.

A més de les freqüències associades a la vibració de grups funcionals particulars, hi d'altres freqüències que causen la vibració de tot l'esquelet molecular. Aquestes freqüències són diferents per a cada molècula i constitueixen una mena de *empremta dactilar* que ens permet identificar-la.

13.4 Espectres de vibració-rotació

|1) Les molècules lineals tenen bandes *paral · leles* (\parallel) i *perpendiculars* (\perp).

|1.1) *Banda paral · lela* (\parallel): canvia el component de $\vec{\mu}$ paral · lel a l'eix.

Considerem ara el cas d'una molècula poliatòmica lineal. Sabem que en una transició vibracional permesa el moment dipolar permanent $\vec{\mu}$ ha de canviar, és a dir,

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_e \neq 0.$$

Si aquest canvi és paral · lel a l'eix internuclear, aleshores la transició espectroscòpica s'anomena *transició paral · lela* (\parallel), la qual produirà la corresponent *banda paral · lela* en l'espectre IR de la molècula.

Com exemple de transició paral · lela tenim la tensió asimètrica de la molècula de diòxid de carboni que hem vist en la figura 13.2.

|1.2) *Banda perpendicular* (\perp): canvien els components perpendiculars.

De manera similar, si el canvi en el moment dipolar permanent és produeix en els components perpendiculars a l'eix internuclear, parlarem de *transicions perpendiculars* (\perp) i de les corresponents *bandes perpendiculars*. La flexió simètrica del diòxid de carboni il · lustrat en la figura 13.2 correspon a una transició perpendicular.

|1.3) Poden canviar els components paral · lels i perpendiculars alhora? No.

Hom podria pensar que pot haver-hi transicions vibracionals on canvien tant el component paral · lel de $\vec{\mu}$ com el perpendicular. És pot demostrar, però, que això *no* és possible: o canvia el component paral · lel o canvien els components perpendiculars.

|1.4) Les bandes paral · leles (\parallel) tenen branques P i R .

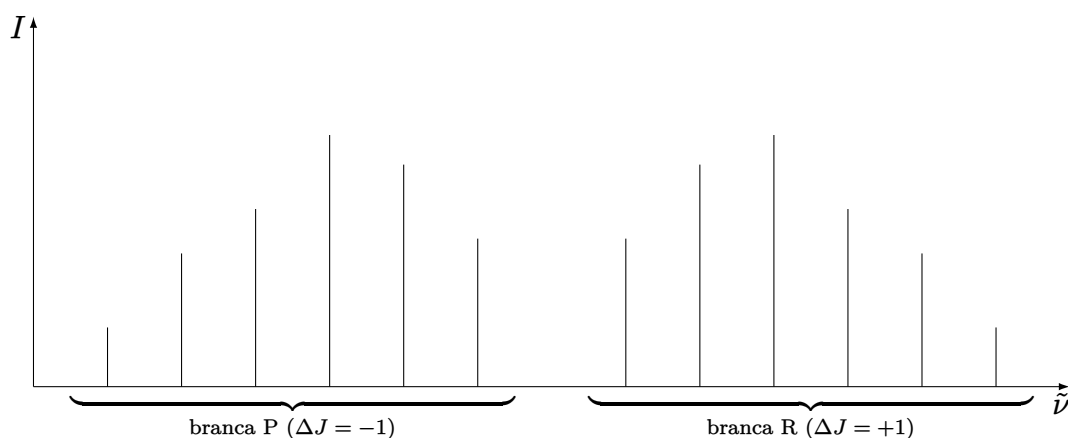


Figura 13.6: Esquema d'una banda paral·lela (||) d'una molècula poliatòmica lineal.

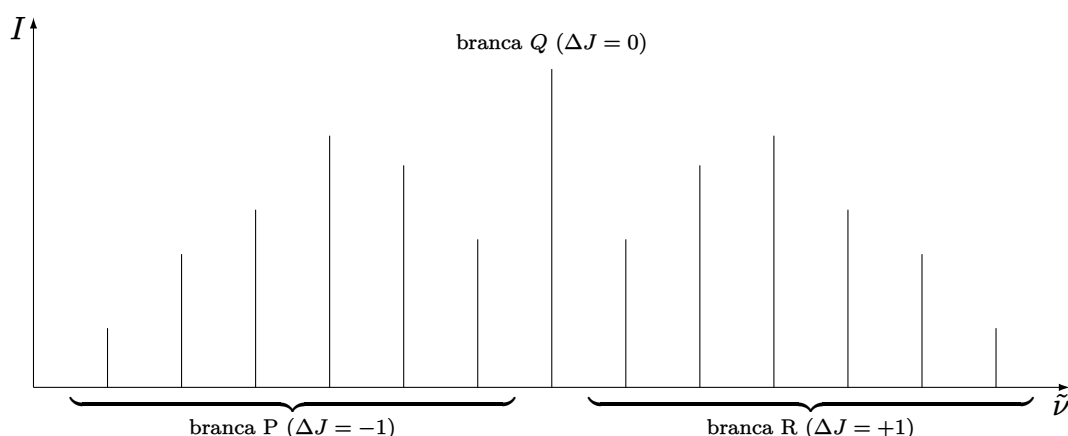


Figura 13.7: Esquema d'una banda perpendicular (⊥) d'una molècula poliatòmica lineal.

|1.4.1> Bandes ||: la regla de selecció rotacional és $\Delta J = \pm 1$.

Hem vist en §13.3|5> la regla de selecció per a transicions vibracionals. Ens falta considerar la rotació, ja que una transició vibracional va acompanyada de transicions rotacional. Es pot demostrar que la regla de selecció rotacional és

$$\Delta J = \pm 1, \quad \text{banda } ||.$$

|1.4.2> Bandes ||: semblen les de les diatòmiques, amb branques P i R .

Com que la regla de selecció $\Delta J = \pm 1$ és idèntica a la de les molècules diatòmiques, l'estructura rotacional d'una banda IR d'una molècula poliatòmica lineal haurà de ser similar a l'estudiada per a diatòmiques. En particular, la banda mostrarà branques P ($\Delta J = -1$) i R ($\Delta J = +1$), però no Q ($\Delta J = 0$). Ho il·lustrem en la figura 13.6.

|1.5> Les bandes perpendiculars (⊥) tenen branques P , Q i R .

|1.5.1> Bandes ⊥: la regla de selecció rotacional és $\Delta J = 0, \pm 1$.

Compte, que la regla de selecció per a bandes perpendiculars (⊥) és diferent de la de les bandes paral·leles (||). En particular, el canvi 0 ara és permès,

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{banda } \perp.$$

|1.5.2> Bandes ⊥: també tenen branca Q .

Com per a bandes perpendiculars el canvi $\Delta J = 0$ és permès, aquestes bandes, a més de les branques P ($\Delta J = -1$) i R ($\Delta J = +1$), també tindran branca Q ($\Delta J = 0$). Ho il·lustrem en la figura 13.7.

|2> Els rotors simètrics també tenen transicions *paral·leles* i *perpendiculars*.

|2.1> Les bandes dels rotors simètrics són paral·leles o perpendiculars.

Recordeu que els rotors simètrics han de tindre un eix C_n amb $n > 2$ o un eix S_4 (en qualsevol cas, només un eix). Doncs bé, es pot demostrar que les transicions vibracionals canvien el moment dipolar permanent, bé

paral·lelament a l'eix C_n o S_4 , bé perpendicularment. La situació és semblant a la vista en les molècules lineals, i també dóna lloc a transicions i bandes *paral·leles* (\parallel) o *perpendiculars* (\perp).

|2.2) Recordeu: l'energia d'un rotor simètric depèn del nombre quàntic K .

Vam veure, quan vam estudiar la rotació de molècules poliatòmiques, que l'energia dels estats rotacional d'un rotor simètric depèn de dos nombres quàntics, J i K .

$$F(J, K) = \begin{cases} BJ(J+1) + (A-B)K^2 & \text{(allargat, } C = B < A) \\ BJ(J+1) + (C-B)K^2 & \text{(aplanat, } C < B = A) \end{cases}$$

|2.3) Les bandes paral·leles dels rotors simètrics tenen branques P , Q i R .

|2.3.1) La regla de selecció per a K és $\Delta K = 0$.

Per a les transicions paral·leles d'un rotor simètric, es pot demostrar que les regles de selecció rotacionals són les següents,

$$\Delta K = 0, \quad \Delta J = \begin{cases} 0, \pm 1 & \text{si } K \neq 0 \\ \pm 1 & \text{si } K = 0 \end{cases}, \quad \text{banda } \parallel.$$

|2.3.2) La freqüència de les ratlles no depèn massa de K .

La regla de selecció $\Delta K = 0$ implica que K tindrà el mateix valor abans i després de la transició. Examinant l'energia dels estats rotacionals que hem recordat en §13.4|2.2), concloem que per a $\Delta J = +1$ (per exemple) la freqüència de les ratlles serà aproximadament

$$\underbrace{\tilde{\nu}_1}_{\nu} \leftarrow 0, J+1 \leftarrow J, K \leftarrow K \approx \tilde{\nu}_0 + F(J+1, K) - F(J, K) \\ \approx \tilde{\nu}_0 + 2B(J+1),$$

on $\tilde{\nu}_0$ és la freqüència corresponent a la vibració pura. Aquest resultat és només aproximat perquè hem suposat que les constants rotacionals A , B i C són les mateixes en els dos estats vibracionals, cosa que no és rigorosament certa.

|2.3.3) Les bandes tindran branques P i R , i també branca Q .

La freqüència de les ratlles que acabem de veure, encara que aproximada, és anàloga a la de les molècules diatòmiques i lineals, i per tant l'estructura de les bandes també ho serà. En particular, les bandes paral·leles dels rotors simètrics tindran, a més de branques P ($\Delta J = -1$) i R ($\Delta J = +1$), una branca Q , ja que la regla de selecció $\Delta J = 0$ ara ho permet.

|2.4) Les bandes perpendiculars no tenen branques P , Q i R ben definides.

|2.4.1) La regla de selecció per a K és $\Delta K = \pm 1$.

Es pot demostrar que, per a les bandes perpendiculars dels rotors simètrics, les regles de selecció per a la rotació són les següents.

$$\Delta K = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{banda } \perp.$$

|2.4.2) La freqüència de les ratlles depèn explícitament de K .

A diferència del que passava per a les bandes paral·leles, la regla de selecció $\Delta K = \pm 1$ fa que, en les bandes perpendiculars, la freqüència de les ratlles depengui explícitament de K .

|2.4.3) Hi ha una *subbanda* amb branques P , Q i R per cada K .

La dependència de les freqüències en K pren la forma de *subbandes*, una per cada valor de K . Cada subbanda presenta l'estructura típica en branques P , Q i R , però cada una d'elles apareix desplaçada respecte a les altres, en una quantia que depèn del valor de K .

|2.4.4) La superposició de totes les subbandes complica l'espectre.

L'estructura de les bandes perpendiculars en els rotor simètrics correspon a la superposició de totes les subbandes (una per cada valor de K), cosa que complica l'aspecte de l'espectre, i fa que les branques P , Q i R no estiguin massa ben definides.

|3) Els rotors esfèrics sí tenen espectre IR.

|3.1) Recordeu: els rotors esfèrics no tenen espectre rotacional pur.

Els rotors esfèrics són apolars i per tant no tenen espectre rotacional pur (microones).

|3.2) Els rotors esfèrics *sí* tenen espectre IR amb branques P , Q i R .

Ara bé, els modes normals *actius* dels rotors esfèrics *sí* tenen espectre IR, i les corresponents bandes tenen branques P , Q i R . La regla de selecció per a rotors esfèrics és

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

13.5 Simetria i vibracions moleculars

13.5.1 Representacions d'operacions de simetria

|1) Representem les operacions de simetria amb matrius.

Representació d'un grup puntual (Γ). Una *representació* (Γ) d'un grup puntual de simetria és un conjunt de matrius que compleix les següents condicions:

- Cada operació de simetria \hat{R} té associada una matriu \mathbf{R} , cosa que expressem simbòlicament com

$$\mathbf{R} = \Gamma(\hat{R}).$$

- Si

$$\mathbf{R} = \Gamma(\hat{R})$$

$$\mathbf{S} = \Gamma(\hat{S})$$

$$\mathbf{T} = \Gamma(\hat{T})$$

i

$$\hat{T} = \hat{R}\hat{S},$$

aleshores

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}\mathbf{S}.$$

Observacions:

- Un grup puntual pot tindre més d'una representació, de manera que farem servir subíndexs si cal distingir-les. Per exemple: Γ_{trans} , Γ_{3N} , que veurem més endavant.
- L'expressió explícita de les matrius d'una representació no és necessària per als objectius del present curs, únicament necessitem els *caràcters* de cada matriu, que definim a continuació.

|2) De les matrius, només ens interessen els caràcters (χ).

Caràcters d'una representació. Siga \mathbf{R} la matriu que correspon a l'operació de simetria \hat{R} en la representació Γ , $\mathbf{R} = \Gamma(\hat{R})$. El **caràcter** d' \hat{R} es la **traça** de la matriu \mathbf{R} (suma dels elements de la diagonal principal d' \mathbf{R}) i es representa per el símbol χ :

$$\chi(\hat{R}) = \text{tr}(\mathbf{R}) = \sum_i \mathbf{R}_{ii}.$$

|3) Una representació pot ser *irreductible* o *reductible*.

Les representacions de les operacions de simetria d'un grup poden ser *irreductibles* o *reductibles*. Consulteu les seccions §B.1 i §B.2 dels apèndixs per a més detalls.

13.5.2 Simetria i modes actius

|1) Un grup puntual de simetria té un nombre finit de RIs.

Un grup de simetria només té un nombre finit de representacions irreductibles (o RI). Per exemple, el grup C_{2v} en té quatre: A_1 , A_2 , B_1 i B_2 . Vegeu §B.1 per a més detalls.

|2) Cada mode normal pertany a una RI del grup.

La cosa important és que cada mode normal ha de pertànyer necessàriament a una i només a una RI del grup de la molècula.

Això ens aprofita per a etiquetar els modes normals. Per exemple, la molècula d'aigua, que pertany al grup C_{2v} , té tres modes normals: dos del tipus A_1 i un del tipus B_2 (vegeu §B.3).

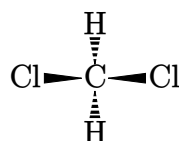
|3) La simetria ens diu quins modes normals són actius.

La simetria de la molècula ens permet formular una regla de selecció que ens dirà quines RIs podem tindre modes normals actius. Vegeu §B.3. Noteu que la regla de infrarojos i la de Raman són diferents.

Il·lustrem el procediment complet que s'ha de seguir en els exemples 13.1 i 13.2.

Exemple 13.1 (translacions no degenerades): Determineu, per a la molècula de diclorometà (CH_2Cl_2), quins modes normals són actius en infraroig i quins en Raman.

Resposta: La molècula de diclorometà (<https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=ClCCl>) és un derivat del metà amb la següent estructura:



Té dos plans de reflexió, el HCH (perpendicular al paper i que travessa el carboni i els dos hidrògens) i el ClCCl (també perpendicular al paper, però aquest travessa el carboni i els dos clors). La intersecció d'aquests dos plans ens dona un eix de rotació C_2 que travessa l'àtom de carboni i és perpendicular al paper. Concloem que la molècula pertany al grup C_{2v} .

La taula de caràcters del grup és la següent:

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

El format de les taules de caràcters ve discutit en detall en §B.1, però ací en farem un breu resum.

- El grup C_{2v} té quatre **classes d'operacions** de simetria, els símbols de les quals apareixen en la primera fila de la taula, al costat del símbol del grup: E , $C_2(z)$, $\sigma_v(xz)$, i $\sigma_v(yz)$.

Per a aquest grup, cada classe conté únicament una operació de simetria (no sempre és així, com veurem en l'exemple 13.2): E conté l'operació identitat \hat{E} , $C_2(z)$ l'eix de rotació C_2 , $\sigma_v(xz)$ el pla de simetria HCH, i $\sigma_v(yz)$ el pla de simetria ClCCl.

- Per a qualsevol grup, el nombre de **representacions irreductibles** (RI) és igual al nombre classes, els símbols de les quals apareixen en la primera columna baix del símbol del grup: A_1 , A_2 , B_1 , i B_2 .
- Els **caràcters** són les quantitats que apareixen baix dels símbols de les classes i a la dreta dels símbols de les RIs, i que formen una matriu quadrada, en aquest cas una matriu 4×4 , els elements de la quals són (en aquest cas) 1 o -1.

A continuació calculem els caràcters de Γ_{trans} , que és la representació reductible dels components de les translacions. Afegim els caràcters de Γ_{trans} al final d'una versió simplificada de la taula de caràcters:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	T_x
B_2	1	-1	-1	1	T_y
Γ_{trans}	3	-1	1	1	

Vegeu com, en la taula, hi apareixen els components de les translacions T_x , T_y , i T_z , cadascun en la fila corresponent a la seua RI. Doncs bé, els caràcters de Γ_{trans} s'obtenen sumant els caràcters de T_x , T_y , i T_z . Per exemple, per al caràcter de C_2 , sumem el caràcter de T_z (1), el de T_x (-1), i el de T_y (-1), cosa que ens dona -1 per al caràcter de Γ_{trans} . Vegeu §B.2|5) per a més detalls.

El següent pas és calcular $N_{\hat{R}}$, que representa el nombre de nuclis que **no** resulten desplaçats per l'operació de simetria \hat{R} , valors que afegirem al final de la nostra taula simplificada:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	T_x
B_2	1	-1	-1	1	T_y
Γ_{trans}	3	-1	1	1	
$N_{\hat{R}}$	5	1	3	3	

A continuació expliquem com hem obtingut aquests valors per a cada classe.

- Per a l'operació identitat \hat{E} , cap nucli no es desplaça, per tant $N_{\hat{R}}$ és el nombre de nuclis de la molècula: $N_{\hat{R}} = 5$.
- Per a la rotació C_2 , l'únic nucli que no es desplaça és el carboni, perquè l'eix C_2 el travessa: $N_{\hat{R}} = 1$.
- Per a la reflexió $\sigma_v(xz)$ (pla HCH), els hidrògens i el carboni no es desplacen, perquè el pla els travessa: $N_{\hat{R}} = 3$.
- Per a la reflexió $\sigma_v(yz)$ (pla ClCCl), ara són els clors i el carboni els que no es desplacen, perquè el pla els travessa: $N_{\hat{R}} = 3$.

Vegeu §B.3|4) per a més detalls.

Ara hem de calcular els caràcters de la representació reducible Γ_{3N} , que també afegim al final de la taula:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	T_x
B_2	1	-1	-1	1	T_y
Γ_{trans}	3	-1	1	1	
$N_{\hat{R}}$	5	1	3	3	
Γ_{3N}	15	-1	3	3	

Els caràcters es calculen multiplicant, per a cada classe, el caràcter de Γ_{trans} per el valor de $N_{\hat{R}}$. Per exemple, per a la classe E , $3 \times 5 = 15$. Vegeu §B.3|4).

Qualsevol representació reducible es pot escriure com a *suma directa de RIs*. En el cas de la Γ_{3N} , l'expressió és

$$\Gamma_{3N} = 5A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4B_1 \oplus 4B_2.$$

Explicarem ara breument com calcular la contribució de cadascuna de les RIs del grup a Γ_{3N} (per a grups amb classes amb només una operació, com és el cas del C_{2v} , podeu trobar més detalls en §B.2|4.2)). Considerem per exemple la contribució de A_2 :

$$n_{A_2} = \underbrace{\frac{1}{4}}_h \left(\overbrace{1 \cdot 15}^E + \overbrace{1 \cdot [-1]}^{C_2} + \overbrace{[-1] \cdot 3}^{\sigma_v(xz)} + \overbrace{[-1] \cdot 3}^{\sigma_v(yz)} \right) = 2$$

Vegeu com, per a cada classe, multipliquem els respectius caràcters de A_2 i de Γ_{3N} , després sumem tots els resultats, i finalment dividim per h , que és l'*ordre del grup* (nombre d'operacions de simetria del grup), que en aquest cas és igual a 4. És a dir, Γ_{3N} té dues RIs de tipus A_2 , d'acord amb la suma directa anterior. Calculem ara les contribucions de la resta de RIs:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 15 + 1 \cdot [-1] + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 3) = 5 \\ n_{B_1} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 15 + [-1] \cdot [-1] + 1 \cdot 3 + [-1] \cdot 3) = 4 \\ n_{B_2} &= \frac{1}{4} (1 \cdot 15 + [-1] \cdot [-1] + [-1] \cdot 3 + 1 \cdot 3) = 4 \end{aligned}$$

Alerta! Les contribucions de les RIs sempre són enters positius o zero, és impossible que siguin fraccionaries o negatives.

La Γ_{3N} inclou components translacionals, rotacionals i vibracionals,

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{trans}} \oplus \Gamma_{\text{rot}} \oplus \Gamma_{\text{vib}}$$

(vegeu §B.3[4]). Ara només ens interessen els components vibracionals, de manera que haurem de descomptar els translacionals i rotacionals (vegeu §B.3[5]). Γ_{trans} és la suma directa de les RIs a què pertanyen els components translacionals T_x , T_y , i T_z , mentre que Γ_{rot} és la suma directa de les RIs a què pertanyen els components rotacionals R_x , R_y , i R_z . Consultant la taula de caràcters del grup C_{2v} concloem que

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{rot}} &= B_2 \oplus B_1 \oplus A_2 \\ \Gamma_{\text{trans}} &= B_1 \oplus B_2 \oplus A_1.\end{aligned}$$

Descomptem els components rotacionals i vibracionals de Γ_{3N} i obtenim

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$$

(per exemple, Γ_{3N} té quatre components B_1 , però descomptem un de Γ_{rot} i un altre de Γ_{trans} i només hi queden dos). L'expressió de Γ_{vib} ens diu que la molècula té quatre modes normals A_1 , un A_2 , dos B_1 , i dos B_2 , que en total ens donem 9 modes normals, d'acord amb la fórmula $3N - 6$:

$$4 + 1 + 2 + 2 = 3 \times 5 - 6 = 9.$$

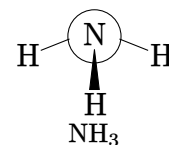
Ara només falta deduir quins modes seran actius en infrarojos i quins en Raman. Aplicarem les regles de selecció enunciades en §B.3[6]. Per a infrarojos, un mode és actiu si pertany a la mateixa RI que T_x , T_y o T_z . Inspeccionant la taula de caràcters veiem que tots els modes seran actius llevat del A_2 , que descartem perquè ni T_x ni T_y ni T_z hi pertanyen. Pel a que fa a Raman, un mode és actiu si pertany a la mateixa RI que α_{xx} , α_{xy} , α_{xz} , α_{yy} , α_{yz} o α_{zz} . D'acord amb la taula de caràcters, tots els modes sense excepció seran actius en Raman.

Finalment, la *regla d'exclusió mútua* **no** és aplicable a aquesta molècula perquè no té *centre d'inversió*. Vegeu §B.3[6].

Exemple 13.2 (translacions doblement degenerades): Determineu, per a la molècula d'amoníac (NH_3), quins modes normals són actius en infraroig i quins en Raman.

Resposta:

La molècula de amoníac (<https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=N>) té la forma de piràmide de base triangular, amb els tres hidrògens en els vèrtex d'aquesta base i el nitrogen en el vèrtex superior. La molècula té un eix de rotació C_3 (perpendicular a la base i travessant el nitrogen) i tres plans de reflexió σ_v (cadascun d'ells travessant un hidrogen i contenint, tots tres, l'eix C_3). L'amoníac pertany, per tant, al grup C_{3v} .



La taula de caràcters del grup la podeu trobar en §B.4, i la reproduïm a continuació però ampliada amb l'addició de quatre files que contenen la informació necessària per a resoldre l'exemple.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
g	1	2	3		
Γ_{trans}	3	0	1		
$N_{\hat{R}}$	4	1	2		
Γ_{3N}	12	0	2		

Explicuem ara com hem obtingut les quatre últimes files de la taula.

- La fila g representa quantes operacions de simetria té cada classe, cosa que podem saber perquè en la primera fila, davant del símbol de la classe, hi apareix el nombre d'operacions en la classe: E , $2C_3$, i $3\sigma_v$ ens indica que la classe E té una operació de simetria, la C_3 dues, i la σ_v tres (el format de les taules de caràcters es discuteix en detall en §B.1). En els grups no degenerats, com el C_{2v} que hem vist en l'exemple 13.1, les classes només tenen una operació, i per tant aquesta fila g no és necessària.

- Els caràcters de la Γ_{trans} s'obtenen sumant, per a cada classe, el caràcter de (T_x, T_y) i el de T_z . El símbol (T_x, T_y) indica que T_x i T_y estan doblement degenerades, però, malgrat això, en la suma anterior el caràcter de (T_x, T_y) **no** ha d'anar multiplicat per 2. Vegeu §B.2|5) per a més detalls.
- La fila $N_{\hat{R}}$ representa, per a cada classe, el nombre de nuclis que **no** resulten desplaçats per una operació de simetria \hat{R} de la classe. Per a les classes amb més d'una operació, \hat{R} pot ser una qualsevol de les operacions.
 - La classe E només conté l'operació identitat \hat{E} , que com no desplaça cap nucli de la molècula, fa que $N_{\hat{R}} = 4$.
 - La classe C_3 conté dues rotacions, \hat{C}_3 i \hat{C}_3^2 . L'únic nucli que no és desplaçat per cap d'aquestes rotacions és el nitrogen, perquè l'eix C_3 el travessa. Per tant $N_{\hat{R}} = 1$.
 - La classe σ_v té 3 reflexions $\hat{\sigma}_v$, una per cada pla de reflexió σ_v . Com que cada pla travessa un hidrogen i el nitrogen, aquests nuclis no seran desplaçats, és a dir, $N_{\hat{R}} = 2$.

Vegeu §B.3|4) per a més detalls.

- Els caràcters de la Γ_{3N} es calculen com hem vist en l'exemple 13.1: multiplicant, per a cada classe, el caràcter de Γ_{trans} per el valor de $N_{\hat{R}}$.

El següent pas es escriure la Γ_{3N} com a suma directa de RIs, cosa que ens dona

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E.$$

Com que algunes classes del grup \mathcal{C}_{3v} tenen més d'una operació, el procediment per obtindre aquesta suma directa és una mica més complicat que en l'exemple 13.1. Ho expliquem a continuació (podeu trobar més detalls en §B.2|4.3)).

Considerem per exemple la contribució de A_2 :

$$n_{A_2} = \frac{1}{\underbrace{6}_h} \left(\overbrace{1 \cdot 1 \cdot 12}^E + \overbrace{2 \cdot 1 \cdot 0}^{C_3} + \overbrace{3 \cdot [-1] \cdot 2}^{\sigma_v} \right) = 1$$

Vegeu com, per a cada classe, multipliquem el valor de g , el caràcter de A_2 i el caràcter de Γ_{3N} , després sumem tots els resultats, i finalment dividim per h , que és l'*ordre del grup* (nombre d'operacions de simetria del grup), que en aquest cas és igual a 6 (valor que podem obtindre simplement sumant les g : $1 + 2 + 3$). Noteu que, en l'exemple 13.1, no calia tindre en compte les g perquè sempre valien 1. Calculem ara les contribucions de la resta de RIs:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{6} (1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2) = 3 \\ n_E &= \frac{1}{6} (1 \cdot 2 \cdot 12 + 2 \cdot [-1] \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2) = 4. \end{aligned}$$

A continuació obtenim, de la taula de caràcters, Γ_{rot} com a suma directa de (R_x, R_y) i R_z , i Γ_{trans} com a suma directa de (T_x, T_y) i T_z :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{rot}} &= E \oplus A_2 \\ \Gamma_{\text{trans}} &= E \oplus A_1, \end{aligned}$$

i les descompten de Γ_{3N} per tal d'obtindre Γ_{vib} ,

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 \oplus 2E.$$

Aquesta expressió ens diu que la molècula té 2 modes normals A_1 i 4 modes normals E (les RI amb símbol que comença amb la lletra E estan doblement degenerades, vegeu §B.1), cosa que ens dona un total de 6 modes normals, d'acord amb la fórmula $3N - 6$:

$$2 + 2 \times 2 = 3 \times 4 - 6 = 6.$$

Per deduir quins modes seran actius en infrarojos i quins en Raman, aplicarem les regles de selecció enunciades en §B.3|6). Per a infrarojos, un mode és actiu si pertany a la mateixa RI que T_x , T_y o T_z . Pel a que fa a Raman, un mode és actiu si pertany a la mateixa RI que α_{xx} , α_{xy} , α_{xz} , α_{yy} , α_{yz} o α_{zz} . Inspeccionant la taula de caràcters veiem que tots el modes seran actius tant en infrarojos com en Raman.

Finalment, la *regla d'exclusió mútua* **no** és aplicable a aquesta molècula perquè no té *centre d'inversió*. Vegeu §B.3|6).

13.5.3 Classificació dels modes normals

1) Cada *mode normal de vibració* pertany a una RI.

Com hem esmentat abans en §13.5.2|2), cada *mode normal de vibració* pertany a una *representació irreducible* (RI) del grup. Expliquem a continuació com assignar cada mode normal a la seua RI a partir de la informació que ens donen les coordenades normals Q_i .

2) Qualsevol \hat{R} ha de deixar invariable el potencial \hat{V} .

Qualsevol operació de simetria deixa invariant l'esquelet nuclear de la molècula, i per tant també ha de deixar invariant l'operador \hat{V} que hem vist en §13.2|1.2), operador que correspon a l'energia potencial de la vibració harmònica. És a dir, que si \hat{R} representa una operació de simetria de la molècula, aleshores ha de complir-se que

$$\hat{R}\hat{V} = \hat{V}.$$

Ara bé,

$$\begin{aligned}\hat{R}\hat{V} &= \hat{R} \left(\frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i (\hat{R}Q_i)^2 \\ \hat{V} &= \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2,\end{aligned}$$

i si igualement obtenim

$$\sum_i \lambda_i (\hat{R}Q_i)^2 = \sum_i \lambda_i Q_i^2. \quad (13.5)$$

3) Per a modes no degenerats, $\hat{R}Q_i = \pm Q_i$.

Suposem que el mode normal de vibració i -èsim és no degenerat. Això implica que cap altre λ_j dels que apareixen en l'Eq. (13.5) és igual a λ_i , i té com a conseqüència que

$$(\hat{R}Q_i)^2 = Q_i^2.$$

Si ara traiem l'arrel quadrada obtenim

$$\hat{R}Q_i = \pm Q_i,$$

resultat que implica que l'acció d'una operació de simetria \hat{R} sobre una coordenada normal, o bé la deixa invariant, o bé li canvia el signe.

4) Els modes **no degenerats** pertanyen a RIs de tipus A o B .

Els modes *no degenerats* pertanyen a RIs no degenerades, que es caracteritzen per tindre símbols que comencen amb les lletres A o B (vegeu §B.1|11)). En l'exemple 13.3 il·lustrem com es fa l'assignació dels modes no degenerats a les seues RIs.

5) Els modes **degenerats** pertanyen a RIs de tipus E (doble) o T (triple).

Els modes *degenerats* pertanyen a RIs degenerades. En cas de *doble degeneració*, la RI corresponent a un mode té un símbol que comença amb la lletra E (vegeu §B.1|12)), mentre que per a *triple degeneració*, el símbol comença amb la lletra T (vegeu §B.1|13)). Per a modes degenerats l'assignació a les RI corresponents és més complicada que per al cas no degenerat, però no entrarem en detalls (consulteu, si de cas, la bibliografia[19, 27]).

6) Les freqüències es numeren segons les seves RIs.

S'ha establert un criteri[19] per numerar les freqüències dels modes vibracionals de les molècules amb simetria, criteri que exposem a continuació, i que hem aplicat al cas de l'aigua en l'exemple 13.3.

- Les freqüències s'agrupen segons la seva RI, i aquests grups de freqüències s'ordenen en l'ordre en què apareixen les RIs en la taula de caràcters. Per exemple, per a l'aigua, les freqüències ν_1 i ν_2 (que pertanyen a A_1) es numeren abans que la ν_3 (que pertany a B_2).

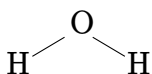
- Pel que fa a les freqüències que pertanyen a la mateixa RI, les ordenem en ordre decreixent (primer les més grans). Per exemple, per a les dues freqüències A_1 de l'aigua, ha de complir-se que

$$\nu_1 > \nu_2.$$

- Si no coneixem les magnituds de les freqüències, potser ens ajude saber que les tensions d'enllaços tenen una freqüència més gran que les flexions d'angles. Per això la *tensió simètrica* de l'aigua (ν_1) és més gran que la *flexió simètrica* (ν_2).

Exemple 13.3 (vibracions de l'aigua): Els modes normals de vibració de la molècula d'aigua es mostren esquemàticament en la figura 13.1. Classifiquen-los i numereu-los d'acord amb la simetria de la molècula.

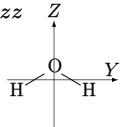
Resposta: La molècula d'aigua



té un eix C_2 (en el pla del paper, travessant l'oxigen i a igual distància dels hidrògens) i dos plans σ_v (un, el pla del paper, l'altre, perpendicular). El grup puntual de l'aigua serà, per tant, el C_{2v} .

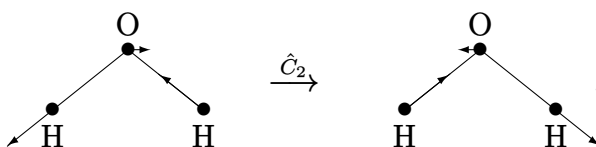
Una vegada classificada la molècula, necessitem la corresponent taula de caràcters, que podeu trobar en §B.4, i que ara reproduïm ací, tot indicant el criteri estàndard que se segueix per a orientar la molècula i poder distingir així entre els dos plans de reflexió (es fa coincidir l'eix principal C_2 amb l'eix Z , i el pla de la molècula amb el pla YZ):

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}



Les RIs del grup C_{2v} totes comencen per A o B , cosa que vol dir que els modes de vibració seran *no degenerats*, i per tant, com hem vist en §13.5.3[3], l'acció d'una operació de simetria sobre una coordenada normal, o bé la deixa invariant, o bé li canvia el signe.

Com a exemple, estudiarem l'efecte de l'operació \hat{C}_2 sobre la *tensió asimètrica* de la molècula d'aigua (vegeu la figura 13.1):



Veiem com l'operació \hat{C}_2 capgira cada vector del mode de vibració, cosa que podem escriure simbòlicament com

$$\hat{C}_2 Q_3 = -Q_3.$$

Podem estudiar la resta d'operacions de simetria del grup de manera similar. Tot plegat ens dóna

$$\begin{aligned} \hat{E} Q_3 &= +Q_3 \\ \hat{C}_2 Q_3 &= -Q_3 \\ \hat{\sigma}_v(xz) Q_3 &= -Q_3 \\ \hat{\sigma}_v(yz) Q_3 &= +Q_3 \end{aligned}$$

L'efecte de totes les operacions de simetria sobre cadascun dels tres modes normals de la molècula d'aigua (vegeu la figura 13.1) es pot resumir en la següent taula,

	$\hat{E} Q_i$	$\hat{C}_2 Q_i$	$\hat{\sigma}_v(xz) Q_i$	$\hat{\sigma}_v(yz) Q_i$
$Q_i = Q_1$	1	1	1	1
$Q_i = Q_2$	1	1	1	1
$Q_i = Q_3$	1	-1	-1	1

on un '1' implica que l'operació de simetria deixa inalterada la coordenada Q_i , mentre que un '-1' li canvia el signe.

Si comparem aquesta taula amb la taula de caràcters del grup veiem que, per exemple, la fila corresponent a Q_3 coincideix amb els caràcters de la RI B_2 . Això podem expressar-ho simbòlicament com

$$Q_3 \in B_2,$$

i llegir-ho com " Q_3 pertany a B_2 ". Els altres dos modes normals (Q_1 i Q_2) pertanyen a A_1 ,

$$Q_1 \in A_1$$

$$Q_2 \in A_1$$

$$Q_3 \in B_2.$$

(aquesta classificació es consistent amb el resultat $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 \oplus B_2$ obtingut en §B.3|5)).

Finalment, numerarem els modes de vibració d'acord amb els criteris que hem vist en §13.5.3|6). Primer numerem els modes que pertanyen a A_1 (tensió simètrica i flexió simètrica), perquè aquesta RI apareix, en la taula de caràcters, abans que la B_2 . La tensió simètrica anirà davant de la flexió simètrica perquè les tensions tenen una freqüència més gran que les flexions. La tensió asimètrica serà, per eliminació, l'última. És a dir:

$$\text{Tensió simètrica} \rightarrow Q_1$$

$$\text{Flexió simètrica} \rightarrow Q_2$$

$$\text{Tensió asimètrica} \rightarrow Q_3.$$

Capítol 14

Enllaç i espectroscòpia electrònica de molècules diatòmiques

14.1 Transicions electròniques

|1> Les transicions electròniques van acompanyades de transicions *vibròniques* i *rovibròniques*.

|1.1> Una *transició electrònica* és una transició entre dos estats electrònics.

Si Ψ'_{e,τ_n} i Ψ''_{e,τ_n} són dos estats electrònics d'una molècula (ambdós Ψ'_{e,τ_n} i Ψ''_{e,τ_n} són autofuncions del hamiltonià electrònic que resulta d'aplicar l'aproximació de Born-Oppenheimer a la molècula), una transició espectroscòpica entre aquests estats,

$$\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n},$$

s'anomena *transició electrònica*.

|1.2> *Valor del terme electrònic* (T_e): l'energia d'un estat electrònic (en nombre d'ona).

En espectroscòpia sol expressar-se l'energia d'un estat electrònic (E_{elec}) en unitats de nombre d'ona, que aleshores s'anomena *valor del terme electrònic* (T_e). La relació entre ambdues magnituds és

$$T_e = \frac{E_{elec}}{hc}.$$

|1.3> La llum ultraviolada-visible també pot causar transicions vibracionals i rotacionals.

Una transició entre dos estats electrònics d'una molècula implica l'emissió o absorció de radiació electromagnètica de la regió ultraviolada-visible de l'espectre. Ara bé, aquesta radiació és tan energètica que pot provocar, a més de transicions electròniques 'pures', transicions vibracionals i rotacionals,

$$\Psi'_{rot} \Psi'_{vib} \Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{rot} \Psi''_{vib} \Psi''_{e,\tau_n}.$$

|1.4> Els espectres V-UV tenen transicions electròniques, *vibròniques* i *rovibròniques*.

Com hem raonat en §14.1|1.3), en un espectre visible-ultraviolat (V-UV) tindrem, a més de les electròniques, transicions vibracionals i rotacionals. S'anomenen transicions *vibròniques* i *rovibròniques*.

Transicions vibròniques i rovíbròniques. En la transició

$$\Psi'_{rot} \Psi'_{vib} \Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{rot} \Psi''_{vib} \Psi''_{e,\tau_n}$$

d'un espectre visible-ultraviolat (V-UV) es produeix una transició electrònica, una vibracional i una altra rotacional,

$$\begin{aligned} \Psi'_{e,\tau_n} &\leftarrow \Psi''_{e,\tau_n} \\ \Psi'_{vib} &\leftarrow \Psi''_{vib} \\ \Psi'_{rot} &\leftarrow \Psi''_{rot}. \end{aligned}$$

Direm que la transició vibracional és una *transició vibrònica* (contracció de 'vibracional' i 'electrònica'), i que la transició rotacional és una *transició rovíbrònica* (contracció de 'rotacional' i 'vibrònica').

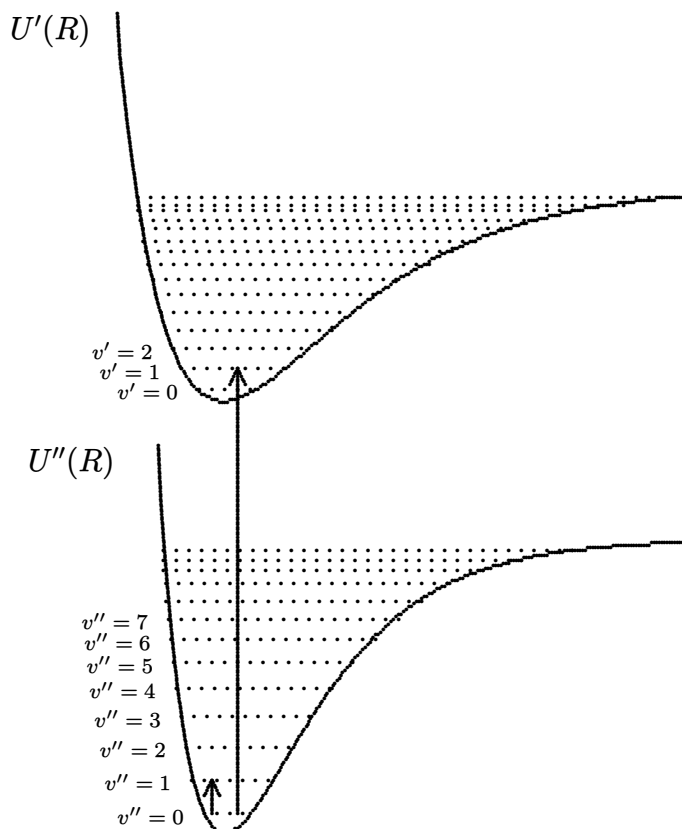


Figura 14.1: Esquema d'una transició *vibracional* (fletxa curta, dins la mateixa corba d'energia potencial) i d'una transició *vibrònica* (fletxa llarga, entre corbes d'energia potencial diferents).

Les transicions vibròniques i rovibròniques són diferents de les transicions vibracionals i rotacionals que hem estudiat en temes anteriors. Mostrem, en la figura 14.1, l'esquema d'una transició vibracional i una vibrònica per a molècules diatòmiques. En la transició vibracional, l'estat inicial i final estan sobre la mateixa corba d'energia potencial, mentre que en la transició vibrònica els estats estan en corbes diferents.

|1.5> Terme espectral total (T): suma dels termes electrònic, vibracional i rotacional.

L'energia d'un estat molecular és la suma de les contribucions corresponents a l'estat electrònic, el vibracional i el rotacional de la molècula (podem ignorar la contribució translacional).

És per això que el valor del *terme espectral total* (T) és defineix com la suma del valor del terme electrònic (T_e), del vibracional (G) i del rotacional (F),

$$T = T_e + G + F.$$

|1.6> Una transició electrònica presenta bandes vibracionals i rotacionals.

La freqüència de la transició espectroscòpica

$$\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{e,\tau_n}$$

vindrà donada per la diferència entre el valor dels termes totals corresponents als estats final i inicial,

$$\tilde{\nu}_{I \leftarrow II} = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'').$$

Normalment es compleix que

$$|T'_e - T''_e| \gg |G' - G''| \gg |F' - F''|,$$

és a dir, que l'energia necessària per causar una transició electrònica és, com hem raonat en §14.1|1.3), més que suficient per provocar també transicions *vibròniques* i *rovibròniques*. Això causa la presència de *bandes vibracionals i rotacionals* en l'espectre. Aquestes bandes són conjunts de ratlles molt poc separades entre elles, corresponents a les transicions vibròniques i rovibròniques.

|2> La intensitat dependrà del moment dipolar de transició electrònic $M_{e,I \leftarrow II}$

|2.1> Hem de calcular $M_{I \leftarrow II}$.

Per estudiar la intensitat d'un espectre electrònic hem de calcular el moment dipolar de transició,

$$M_{I \leftarrow II} = \langle \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n} | \hat{\mu} | \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{e, \tau_n} \rangle,$$

on $\hat{\mu}$ és l'operador moment dipolar.

2.2) L'operador $\hat{\mu}$ té components electrònics i nuclears.

Aquest operador pot escriure's com la suma de dos components, l'un que depèn només de les coordenades dels nuclis ($\hat{\mu}_n$), i l'altre que depèn únicament de les coordenades dels electrons ($\hat{\mu}_e$), és a dir,

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e.$$

2.3) Moment dipolar de transició electrònic: $M_{e, I \leftarrow II}$.

Moment dipolar de transició electrònic $M_{e, I \leftarrow II}$.

El *moment dipolar de transició electrònic* $M_{e, I \leftarrow II}$ es calcula a partir de les funcions electròniques dels estats involucrats en la transició (Ψ''_{e, τ_n} i Ψ'_{e, τ_n}) i es defineix com

$$\begin{aligned} M_{e, I \leftarrow II}(\tau_{\text{rot}}, \tau_{\text{vib}}) &= \langle \Psi'_{e, \tau_n} | \hat{\mu}_e | \Psi''_{e, \tau_n} \rangle \\ &= \int (\Psi'_{e, \tau_n})^* \hat{\mu}_e \Psi''_{e, \tau_n} d\tau_e, \end{aligned}$$

on $\tau_n \equiv \tau_{\text{tr}} \tau_{\text{rot}} \tau_{\text{vib}}$ representa les coordenades dels nuclis i τ_e les dels electrons.

Hom podria pensar que el $M_{e, I \leftarrow II}$ que acabem de definir hauria de dependre de totes les coordenades nuclears, tant de les *translació* (τ_{tr}) com de les de *rotació* (τ_{rot}) i *vibració* (τ_{vib}). No obstant això, es pot demostrar (tal com passava amb les transicions rotacionals, vegeu §10.2|2)) que $M_{e, I \leftarrow II}$ *no* depèn de les coordenades de translació, i per tant només dependrà de τ_{rot} i de τ_{vib} .

2.4) Si $M_{e, I \leftarrow II} = 0$, la transició estarà prohibida.

Substituïm l'operador $\hat{\mu}_n$ en l'expressió de $M_{I \leftarrow II}$,

$$\begin{aligned} M_{I \leftarrow II} &= \langle \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n} | \hat{\mu}_n | \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{e, \tau_n} \rangle \\ &+ \langle \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{e, \tau_n} | \hat{\mu}_e | \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{e, \tau_n} \rangle, \end{aligned}$$

i passem de brackets a integrals,

$$\begin{aligned} M_{I \leftarrow II} &= \int (\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}})^* \hat{\mu}_n (\Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}}) \left[\int (\Psi'_{e, \tau_n})^* \Psi''_{e, \tau_n} d\tau_e \right] d\tau_n + \\ &\int (\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}})^* (\Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}}) \left[\int (\Psi'_{e, \tau_n})^* \hat{\mu}_e \Psi''_{e, \tau_n} d\tau_e \right] d\tau_n. \end{aligned}$$

Ara bé, les funcions electròniques Ψ'_{e, τ_n} i Ψ''_{e, τ_n} són ortogonals, ja que són les autofuncions del hamiltonià electrònic \hat{H}_{e, τ_n} ,

$$\langle \Psi'_{e, \tau_n} | \Psi''_{e, \tau_n} \rangle = \int (\Psi'_{e, \tau_n})^* \Psi''_{e, \tau_n} d\tau_e = 0,$$

de manera que

$$M_{I \leftarrow II} = \int (\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}})^* (\Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}}) \left[\int (\Psi'_{e, \tau_n})^* \hat{\mu}_e \Psi''_{e, \tau_n} d\tau_e \right] d\tau_n.$$

Finalment, fent servir el moment dipolar de transició electrònic que hem definit en §14.1|2.3), obtenim:

$$M_{I \leftarrow II} = \langle \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} | M_{e, I \leftarrow II} | \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \rangle.$$

Si $M_{e, I \leftarrow II}$ és zero, la transició estarà prohibida.

3) Regla de selecció: la multiplicitat *no* canvia, $\Delta S = 0$.

(Recordem que la *multiplicitat* és $2S + 1$, on S és el nombre quàntic associat a l'operador \hat{S}^2 .)

El moment dipolar de transició electrònic $M_{e, I \leftarrow II}$ és zero si es produeix un canvi en la multiplicitat electrònica durant la transició, cosa que implica que la transició està prohibida. La demostració és fàcil.

Taula 14.1: Orbitals moleculars (OM) d'una molècula diatòmica homonuclear. Mostrem l'expressió de la CLOA (no normalitzada), i dues maneres de designar-los: numerats per *energia*, o indicant en quin tipus d'orbitals atòmics es dissocien (*dissociació*). L'eix internuclear és l'eix *Z*.

Energia	Dissociació	CLOA
$1\sigma_g$	$\sigma_g 1s$	$1s_a + 1s_b$
$1\sigma_u^*$	$\sigma_u^* 1s$	$1s_a - 1s_b$
$2\sigma_g$	$\sigma_g 2s$	$2s_a + 2s_b$
$2\sigma_u^*$	$\sigma_u^* 2s$	$2s_a - 2s_b$
$3\sigma_g$	$\sigma_g 2p_z$	$2p_{z,a} - 2p_{z,b}$
$3\sigma_u^*$	$\sigma_u^* 2p_z$	$2p_{z,a} + 2p_{z,b}$
$1\pi_{ux}$	$\pi_u 2p_x$	$2p_{x,a} + 2p_{x,b}$
$1\pi_{uy}$	$\pi_u 2p_y$	$2p_{y,a} + 2p_{y,b}$
$1\pi_{gx}^*$	$\pi_g^* 2p_x$	$2p_{x,a} - 2p_{x,b}$
$1\pi_{gy}^*$	$\pi_g^* 2p_y$	$2p_{y,a} - 2p_{y,b}$

14.2 L'enllaç en molècules diatòmiques

14.2.1 Configuracions electròniques

1) Els orbitals moleculars (OMs) de les diatòmiques són pareguts als de l' H_2^+ .

1.1) Els orbitals atòmics dels àtoms *polieletrònics* són pareguts als de l'H.

1.2) Els orbitals moleculars de les *polieletròniques* són pareguts als de l' H_2^+ .

Per analogia amb el cas atòmic, conclourem que els orbitals moleculars de molècules diatòmiques polieletròniques han de ser pareguts als orbitals de l' H_2^+ .

1.3) Podrem utilitzar el nombre quàntic λ .

En particular, els orbitals moleculars de les molècules diatòmiques polieletròniques, a l'igual dels orbitals de l' H_2^+ , són autofuncions de l'operador \hat{L}_z , i per tant poden etiquetar-se amb el nombre quàntic $\lambda = 0, 1, 2, \dots$.

1.4) Continuarem utilitzant la notació $\sigma, \pi, \delta, \dots$.

En molècules diatòmiques continuarem utilitzant la notació $\sigma, \pi, \delta, \dots$ per especificar el valor de λ . Llevat dels orbitals de tipus σ , tots els altres estaran doblement degenerats.

1.5) Si s'escau, parlarem d'orbitals *gerade*, *ungerade*, *enllaçant* i *antienllaçant*.

Les molècules diatòmiques *homonuclears* (amb els dos nuclis iguals, com ara H_2 , N_2 o O_2) tenen operacions de simetria que permeten classificar cada orbital molecular en *gerade* o *ungerade*, o en *enllaçant* o *antienllaçant*.

1.6) Els OMs s'etiqueten per *ordre d'energia* o per *comportament dissociatiu*.

S'utilitzen principalment dues nomenclatures per a referir-se als orbitals moleculars de les molècules diatòmiques, una que els numera de menor a major *energia*, i l'altra que els etiqueta amb els orbitals atòmics resultants de la *dissociació* de l'orbital molecular. Ho il·lustrem en la taula 14.1 per a molècules homonuclears, on també hi apareix una columna amb la CLOA de cada orbital (vegeu §7.4.2).

2) En àtoms, el concepte principal és el de *subcapa*.

Per a les configuracions electròniques dels àtoms, el concepte central és el de *subcapa* (conjunt d'orbitals atòmics degenerats amb el mateix valor dels nombres quàntics n i l).

La configuració electrònica d'un àtom s'especifica donant el nombre d'electrons en cada subcapa. Per exemple, la configuració electrònica de l'àtom d'oxigen és

$$\text{O} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4.$$

3) En diatòmiques, parlarem de *capes moleculars*.

En molècules parlarem de *capes moleculars* en comptes de subcapes.

Capa molecular. Un conjunt d'orbitals moleculars degenerats s'anomena *capa molecular*.

3.1) Capa σ : un orbital σ (cabem 2 electrons).

Un orbital σ dona lloc a una capa molecular de tipus σ . Hi caben fins a dos electrons amb espins oposats.

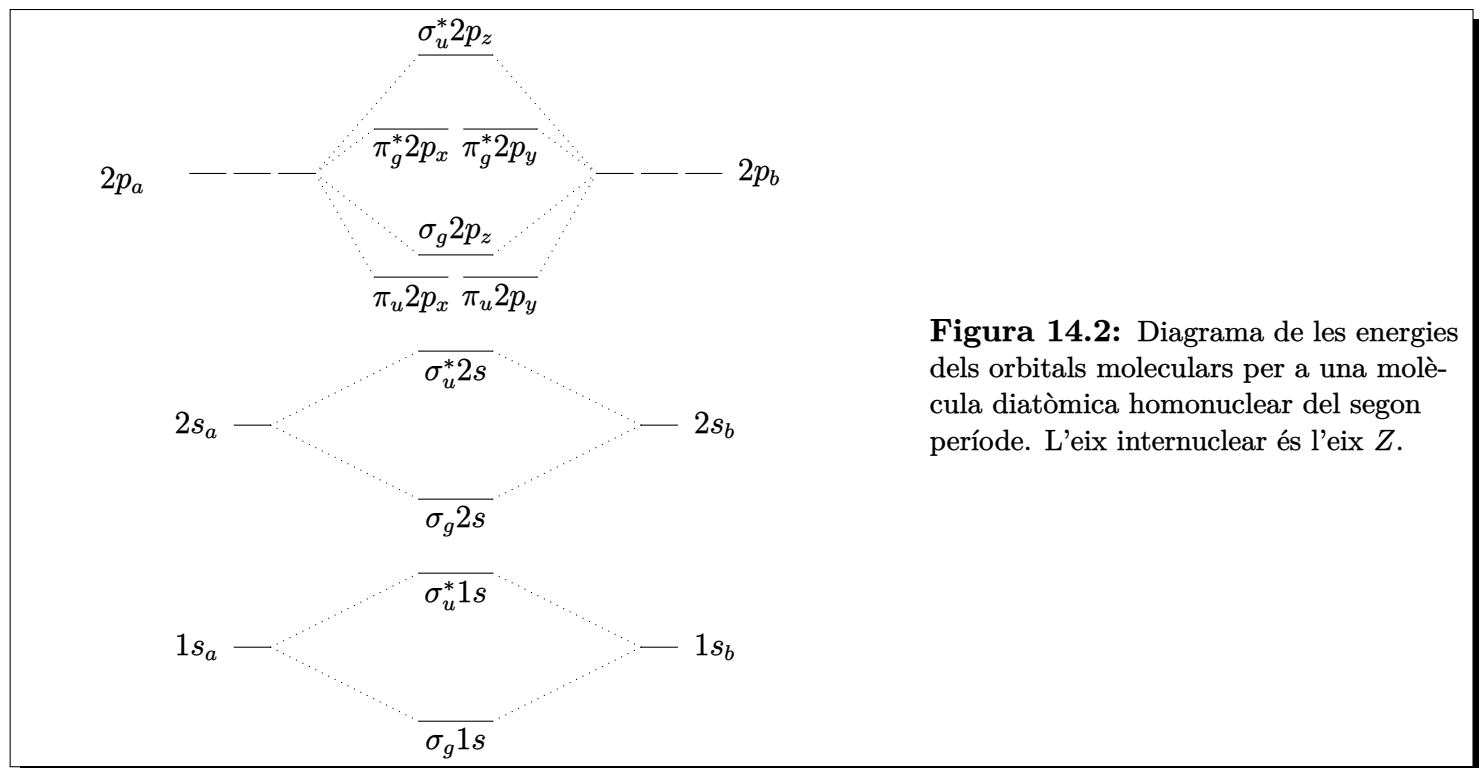


Figura 14.2: Diagrama de les energies dels orbitals moleculars per a una molècula diatòmica homonuclear del segon període. L'eix internuclear és l'eix Z .

|3.2> Capa π : dos π_x i π_y degenerats (4 electrons).

Hi caben fins a quatre electrons (dos electrons amb espín oposat en cada orbital π_x i π_y).

Les capes δ , ϕ , \dots funcionen de manera anàloga a les π .

|4> En diatòmiques, també utilitzarem *configuracions electròniques*.

La *configuració electrònica molecular* especifica el nombre d'electrons situats en cada capa molecular.

Per exemple, veurem que la configuració electrònica de l'estat fonamental de la molècula d'oxigen O_2 és

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2.$$

14.2.2 Molècules diatòmiques homonuclears

|1> Les molècules diatòmiques *homonuclears* (A_2) tenen i i σ_h .

En una molècula diatòmica homonuclear, els dos nuclis són idèntics. Això fa que aquest tipus de molècula tingui unes operacions de simetria que no hi són en altres molècules diatòmiques.

|1.1> Tenen un *centre d'inversió* i orbitals *gerade* o *ungerade*.

Com hem vist en §7.4.1|11> per l' H_2^+ , les diatòmiques homonuclears tenen un *centre d'inversió* al bell mig de l'enllaç, centre que ens permet classificar els orbitals per la seva paritat: *gerade* o *ungerade*.

|1.2> Tenen un *pla de reflexió* i orbitals *enllaçants* o *antienllaçants*.

A més del centre d'inversió, les diatòmiques també tenen un *pla de reflexió* que talla l'enllaç pel mig, i que permet classificar els orbitals moleculars en *enllaçants* i *antienllaçants*. Vegeu §7.4.1|12>.

|2> Necessitem l'ordre energètic dels orbitals moleculars.

|2.1> Expressarem l'ordre energètic mitjançant un diagrama.

Per obtenir les configuracions electròniques de les molècules diatòmiques homonuclears necessitem l'ordre energètic dels orbitals moleculars.

La figura 14.2 ens mostra un diagrama qualitatiu de l'ordre energètic dels orbitals típic d'algunes molècules homonuclears del segon període.

|2.2> Les línies de punts ens mostren quins orbitals atòmics hi combinem.

Les línies de punts permeten visualitzar quins orbitals atòmics són combinats per formar l'orbital molecular. Per exemple, l'orbital $\sigma_g 1s$ serà una combinació lineal dels orbitals atòmics $1s_a$ i $1s_b$.

En la taula 14.1 donem les CLOA corresponents a cada orbital molecular.

|2.3> Un orbital enllaçant està per sota dels OAs que el componen.

Taula 14.2: Configuracions electròniques de l'estat fonamental d'algunes molècules diatòmiques homonuclears.

Molècula	Configuració electrònica	OE	R_e (ua)	D_e (ua)
H_2^+	$(\sigma_g 1s)^1$	$\frac{1}{2}$	2.00	0.1026
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	1	1.40	0.1745
He_2^+	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^1$	$\frac{1}{2}$	2.04	0.0919
He_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2 \equiv [He_2]$	0		
Li_2	$[He_2](\sigma_g 2s)^2$	1	5.05	0.0419
Be_2	$[He_2](\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2 \equiv [Be_2]$	0		
B_2	$[Be_2](\pi_u 2p)^2$	1	3.00	0.1139
C_2	$[Be_2](\pi_u 2p)^4$	2	2.35	0.2337
N_2^+	$[Be_2](\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^1$	$2\frac{1}{2}$	2.11	0.3256
N_2	$[Be_2](\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	3	2.07	0.3639
O_2^+	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^1$	$2\frac{1}{2}$	2.12	0.2488
O_2	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$	2	2.28	0.1916
F_2	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4$	1	2.71	0.0606
Ne_2	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$	0		

L'energia d'un orbital enllaçant està sempre per sota de les energies dels orbitals atòmics que el componen, cosa que fa que sigui energèticament més favorable situar els electrons en l'orbital enllaçant en comptes de col·locar-los en els orbitals atòmics.

Concloem, doncs, que els electrons en orbitals enllaçants contribueixen a l'estabilitat de l'enllaç.

|2.4) Un orbital antienllaçant està per damunt dels OAs que el componen.

Per contra, l'energia d'un orbital antienllaçant està sempre per damunt de les energies dels orbitals atòmics que el componen, de manera que els electrons en orbitals antienllaçants desestabilitzen un enllaç.

|2.5) Els orbitals π estan doblement degenerats.

Els orbitals π estan doblement degenerats, ja que l'energia depèn únicament del valor absolut de λ .

|2.6) L'ordre $\pi_u 2p$ / $\sigma_g 2p$ pot canviar.

Les energies dels orbitals $\pi_u 2p$ i $\sigma_g 2p$ són molt pròximes. L'ordre mostrat en la figura 14.2 correspon a la majoria de les molècules diatòmiques homonuclears del segon període.

Compte que, a partir del N_2 (O_2 , F_2 , ...), aquest ordre energètic s'inverteix.

|3) L'ordre energètic dels orbitals ens dóna l'ordre d'ocupació.

L'ordre energètic dels orbitals moleculars mostrat en la figura 14.2 ens dóna l'ordre amb què han d'omplir-se les corresponents capes moleculars, de manera totalment anàloga a com vam fer per a àtoms (principi d'Aufbau).

L'ordre és el següent,

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p < \sigma_u^* 2p.$$

|4) L'ordre d'ocupació i el principi d'exclusió ens donen les configuracions electròniques.

|4.1) En un orbital σ caben dos electrons, en orbitals π i superiors, quatre.

El principi d'exclusió de Pauli permet fins a dos electrons en un orbital σ , però fins a quatre electrons en orbitals π i superiors, ja que aquests estan doblement degenerats i per tant vénen a parells.

|4.2) Omplim els orbitals per ordre d'energia.

Amb l'ordre energètic anterior, i prenent en compte la capacitat de cada tipus d'orbital, podem obtenir les configuracions electròniques de les molècules diatòmiques homonuclears. Mostrem el resultat en la taula 14.2.

|4.3) L'ordre d'enllaç ens diu molts enllaços covalents té la molècula.

La tercera columna de la taula 14.2 mostra l'anomenat *ordre d'enllaç* (OE), definit com la meitat de la diferència entre el nombre d'electrons en orbitals enllaçants (n) i el nombre d'electrons en orbitals

antienllaçants (n^*).

$$OE = \frac{n - n^*}{2}.$$

L'ordre d'enllaç ens dóna una mesura del nombre d'enllaços covalents que té la molècula.

|4.4> Un ordre d'enllaç gran implica un enllaç curt i fort.

Veiem en la taula 14.2 que quan augmenta l'ordre d'enllaç, la distància d'equilibri R_e tendeix a disminuir i l'energia de dissociació D_e tendeix a augmentar. Aquest resultat és coherent amb el fet que els enllaços múltiples són normalment curts i forts.

|4.5> Un ordre d'enllaç zero vol dir que no es forma un enllaç covalent.

Les molècules He_2 , Be_2 i Ne_2 tenen un ordre d'enllaç zero, i per tant no formen cap enllaç covalent. Això és coherent amb la naturalesa inert dels gasos nobles.

En el cas del Be_2 , la naturalesa de l'enllaç és complicada, però no és ben bé un enllaç covalent típic.

|4.6> Si eliminem un electró enllaçant, l'enllaç es fa més dèbil.

Si eliminem un electró enllaçant d'una molècula, el catió resultant estarà enllaçat més dèbilment que la molècula original, tal com passa per a l' H_2 i el N_2 .

|4.7> Si eliminem un electró antienllaçant, l'enllaç es fa més fort.

Si, per contra, eliminem un electró antienllaçant, el catió tindrà un enllaç més fort que la molècula neutra (cas de l' He_2 i de l' O_2).

14.2.3 Molècules diatòmiques heteronuclears

|1> Les molècules diatòmiques *heteronuclears* (AB) no tenen i ni σ_h .

|1.1> Els orbitals moleculars seran de tipus σ , π , δ , ...

Els orbitals de les molècules heteronuclears, igual que els de les homonuclears, són autofuncions de l'operador \hat{L}_z , de manera que utilitzarem el corresponent autovalor λ per etiquetar-los.

Per tant, en molècules heteronuclears continuarem parlant d'orbitals σ , π , δ i superiors.

|1.2> Ja no podem parlar d'orbitals gerade o ungerade.

Les molècules heteronuclears no tenen centre d'inversió, la qual cosa vol dir que els seus orbitals ja no seran ni gerade ni ungerade.

|1.3> Intentarem mantindre la classificació en enllaçants i antienllaçants.

Les molècules heteronuclears tampoc no tenen un pla reflexió al bell mig de l'enllaç, i, sense aquesta simetria, no és possible una classificació *rigorosa* dels orbitals moleculars en enllaçants i antienllaçants.

Ara bé, en la pràctica es pot distingir entre orbitals enllaçants i antienllaçants, basant-nos en una *criteri energètic* més que en un de simetria. Ho veurem a continuació.

|2> Donarem una definició energètica d'orbitals *enllaçants* i *antienllaçants*.

|2.1> En homonuclears, els orbitals *enllaçants* estan *per sota* dels OAs.

Hem vist que per a molècules homonuclears, els orbitals enllaçants tenen una energia que està per sota de la dels orbitals atòmics que els componen, mentre que per a orbitals antienllaçants la situació és exactament la contrària.

|2.2> En heteronuclears, mantindrem aquesta definició energètica.

En molècules heteronuclears podem mantindre aquesta definició energètica dels orbitals enllaçants i antienllaçants. Ho il·lustrem en la figura 14.3.

En el cas homonuclear, els orbitals atòmics que es combinen tenen la mateixa energia, mentre que en el cas heteronuclear les energies són diferents (encara que, pot demostrar-se, les energies dels orbitals atòmics no poden ser massa diferents per poder participar en l'orbital molecular).

|3> En molècules heteronuclears hi ha molta més varietat que en homonuclears.

|4> Algunes molècules heteronuclears són 'gairebé' homonuclears.

|4.1> Si, en el N_2 , passem un protó d'un N a l'altre, obtenim el CO.

Imaginem que, en la molècula N_2 , agafem un protó d'un dels nuclis de nitrogen i el passem a l'altre nucli, amb la qual cosa haurem transformat la molècula homonuclear N_2 en la heteronuclear CO (monòxid de carboni).

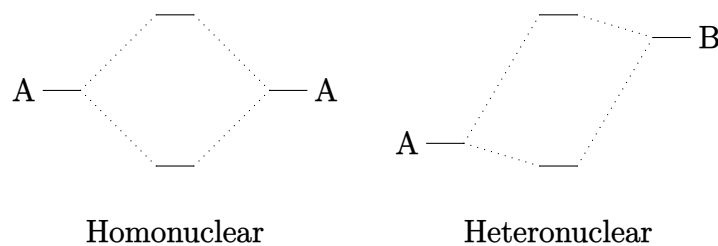


Figura 14.3: Diagrama de les energies dels orbitals moleculars d'una molècula diatòmica, cas homonuclear i heteronuclear.

|4.2> Els orbitals del CO seran pareguts als del N₂.

El canvi que hem esmentat abans, de N₂ a CO, no sembla massa dràstic, així que hom podria esperar que els orbitals del CO seran pareguts als del N₂.

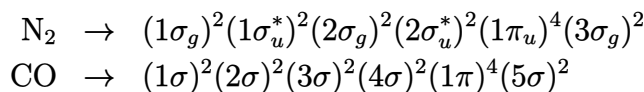
En la taula següent mostrem una llista dels orbitals d'ambdues molècules ordenats de menor a major energia (de les dues nomenclatures per a orbitals moleculars que hem descrit en la taula 14.1, ací els numerem d'acord amb l'energia).

N ₂	1σ _g	1σ _u [*]	2σ _g	2σ _u [*]	1π _u	3σ _g	1π _g [*]	3σ _u [*]
CO	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ

L'ordre energètic dels orbitals confirma la similitud de les dues molècules. Podem ignorar el números que apareixen davant dels símbols σ i π (el orbitals del CO no tenen paritat, i per tant la numeració és diferent), així com els asteriscos i els subíndexs *g* i *u*. Per exemple l'orbital 2σ_u^{*} del N₂ correspon al 4σ del CO.

|4.3> Les configuracions electròniques del CO i del N₂ seran paregudes.

Les dues molècules tenen 14 electrons, i les seves configuracions electròniques són les següents,



Veiem que la seqüència d'orbitals σ i π ocupats en ambdues molècules és la mateixa.

|5> Per a diatòmiques 'molt' heteronuclears, cal fer un càlcul Hartree-Fock.

|5.1> Ho il·lustrarem per al fluorur d'hidrogen HF.

Per a molècules no tan paregudes a les homonuclears, potser no quedi més remei que fer un càlcul, per exemple Hartree-Fock, de la molècula que vulguem estudiar.

Ho il·lustrarem per al fluorur d'hidrogen HF. En la figura 14.4 mostrem les energies dels seus orbitals moleculars.

|5.2> Configuració electrònica: (1σ)²(2σ)²(3σ)²(1π)⁴.

|5.3> L'orbital 1σ és un *orbital intern*.

Els orbitals de les capes internes dels àtoms enllaçats no participen en l'enllaç. Per exemple, l'orbital 1σ de la figura 14.4 és bàsicament l'orbital 1s de l'àtom de fluor.

|5.4> L'orbital 2σ és un *orbital enllaçant* (està per sota dels OAs).

|5.5> L'orbital 4σ és un *orbital antienllaçant* (està per sobre dels OAs).

|5.6> Els orbitals π_x i π_y són *no enllaçants*.

Els orbitals π_x i π_y de la figura 14.4 són els orbitals 2p_x i 2p_y de l'àtom de fluor, i haurien de combinar-se amb orbitals 2p_x i 2p_y de l'àtom d'hidrogen, però com que no en té, passa que els 2p_x i 2p_y del fluor es queden sense participar en l'enllaç.

14.3 Termes electrònics per a molècules diatòmiques

|1> També necessitem els operadors \hat{L} i \hat{S} totals.

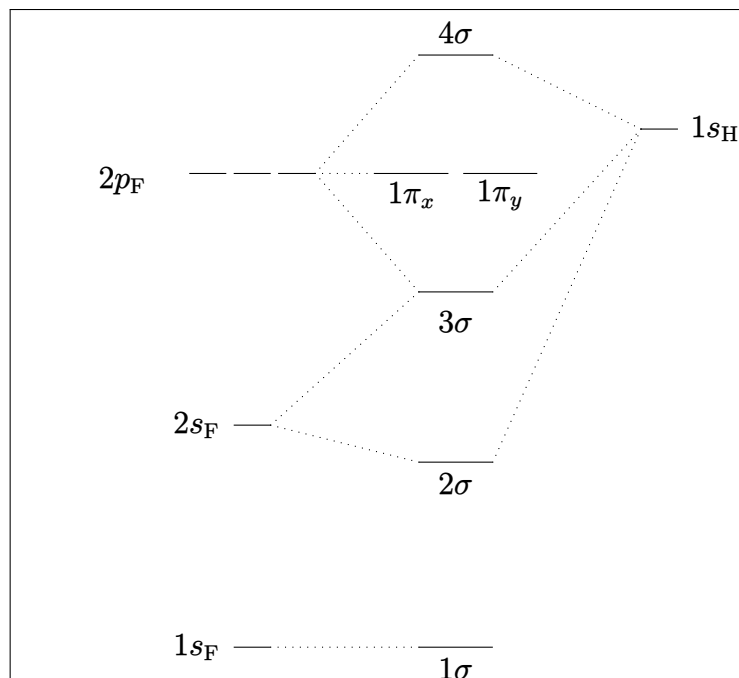


Figura 14.4: Diagrama de les energies dels orbitals moleculars per a la molècula de fluorur d'hidrogen. L'eix internuclear és l'eix Z.

En àtoms, per definir els *termes atòmics* vam fer ús dels operadors *moment angular orbital total* \hat{L} i *moment d'espín total* \hat{S} ,

$$\hat{L} = \sum_i^N \hat{l}_i$$

$$\hat{S} = \sum_i^N \hat{s}_i.$$

En molècules, també els necessitem.

2) Els operadors \hat{L}_z , \hat{S}^2 i \hat{S}_z commuten amb el hamiltonià electrònic.

En àtoms, els operadors \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 i \hat{S}_z commuten amb el hamiltonià. En molècules diatòmiques, els tres operadors \hat{L}_z , \hat{S}^2 i \hat{S}_z continuen commutant amb el hamiltonià electrònic \hat{H}_e , però l'operador \hat{L}^2 no commuta amb \hat{H}_e , i per això ja no l'utilitzarem.

3) En diatòmiques, utilitzem el símbol Λ per referir-nos a $|M_L|$.

3.1) M_L és l'autovalor de l'operador \hat{L}_z .

Per etiquetar els termes de les molècules diatòmiques utilitzarem els autovalors de l'operador \hat{L}_z (en àtoms utilitzàvem l'operador \hat{L}^2).

$$\hat{L}_z \Psi = M_L \Psi.$$

3.2) L'energia no depèn del signe de M_L . Utilitzarem el símbol $\Lambda = |M_L|$.

L'energia d'un estat només depèn del valor absolut $|M_L|$. Això implica que, llevat dels estats amb $M_L = 0$, tots els altres estaran doblement degenerats. Per aquesta raó resulta convenient utilitzar el símbol Λ per referir-se a $|M_L|$,

$$\Lambda = |M_L|.$$

El símbol Λ és la versió polieletrònica de λ , símbol que vam utilitzar per a la molècula d' H_2^+ .

3.3) S'utilitza una lletra grega majúscula per especificar el valor de Λ .

En comptes de donar el valor numèric de Λ , en la pràctica s'utilitza una lletra grega segons la següent equivalència,

Lletra	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...
Λ	0	1	2	3	4	...

Noteu que la lletra utilitzada és la majúscula de la lletra grega que es fa servir per a λ .

4) Terme electrònic: conjunt d'estats degenerats amb el mateix Λ i S .

En molècules diatòmiques, un *terme electrònic* es defineix de la següent manera.

Terme electrònic d'una molècula diatòmica. Conjunt d'estats degenerats procedents d'una mateixa configuració electrònica i que tenen els mateixos valors de Λ i de S .

[4.1] Utilitzem un símbol. Per exemple, per $\Lambda = 2$ i $S = 1$, el símbol és ${}^3\Delta$.

Per referir-nos a un terme utilitzarem un símbol constituït per la lletra corresponent a Λ i amb la multiplicitat $(2S + 1)$ com a superíndex, però davant de la lletra. Per exemple, per a un terme amb $\Lambda = 2$ i $S = 1$, el símbol és

$${}^3\Delta.$$

[5] Quins termes té una configuració electrònica?

A continuació explicarem com saber quins termes té una determinada configuració electrònica molecular. Tal com vam fer per a àtoms distingirem entre *electrons equivalents* (mateixa capa molecular) i *electrons no equivalents* (capes moleculars distintes).

[6] Per a *electrons equivalents* (mateixa capa) hi ha certes restriccions.

[6.1] Utilitzarem la notació gràfica.

Comencem adaptant a capes moleculars la notació gràfica que vam introduir en §6.3[4] per a subcapes atòmiques. Posarem vectors cap amunt (\uparrow , per a $m_s = +1/2$) o cap avall (\downarrow , per a $m_s = -1/2$) en una determinada casella, la posició de la qual ens donarà el valor de m_l (m_l creix d'esquerra a dreta). Per exemple, un electró en una capa molecular π amb $m_l = -1$ i $m_s = 1/2$ es representaria com

$$m_l = -1, m_s = +1/2 \quad \Rightarrow \quad m_l = \begin{array}{cc} -1 & 1 \\ \uparrow & \end{array}.$$

[6.2] Ho il·lustrarem per a una configuració π^2 .

Ho il·lustrarem per a una configuració π^2 , és a dir, dos electrons equivalents en una capa π . Tal com vam veure per a àtoms, per a electrons equivalents cal prendre en compte el principi d'exclusió de Pauli i anar amb cura de no comptar més d'una vegada el mateix estat.

En la taula següent enumerem els valors permesos dels nombres quàntics m_l i m_s per a cada un dels dos electrons, juntament amb la suma respectiva $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ i $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$,

Estat	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow\downarrow & \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0
$\begin{array}{ c c } \hline & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	1	1/2	1	-1/2	2	0
$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	1	1/2	0	1
$\begin{array}{ c c } \hline \uparrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$	-1	1/2	1	-1/2	0	0
$\begin{array}{ c c } \hline \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	-1	-1/2	1	1/2	0	0
$\begin{array}{ c c } \hline \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$	-1	-1/2	1	-1/2	0	-1

[6.3] Les dues primeres files corresponen a un terme ${}^1\Delta$.

Les dues primeres files de la taula corresponen necessàriament a un terme Δ amb $\Lambda = |M_L| = 2$. Atès que ambdós estats tenen $M_S = 0$, deduïm que S ha de ser 0 i per tant la multiplicitat serà 1.

Concloem que els dos primers estats vénen d'un terme ${}^1\Delta$.

[6.4] Els termes restants han de ser de tipus Σ : ${}^3\Sigma$ i ${}^1\Sigma$.

Els quatre termes restants han de ser necessàriament de tipus Σ (amb $\Lambda = |M_L| = 0$). És fàcil veure que ha d'haver-hi un terme amb multiplicitat 3 ($S = 1$ i $M_S = -1, 0, 1$) i un altre terme amb multiplicitat 1 ($S = 0$ i $M_S = 0$).

És a dir, aquests quatre estats vénen d'un terme ${}^3\Sigma$ i d'un terme ${}^1\Sigma$.

|7> Per a *electrons no equivalents* (capes diferents) no hi ha cap restricció.

|7.1> Ho il·lustrarem per a una configuració $\pi^1\pi^1$.

Per a electrons no equivalents (en capes diferents) no hi ha cap restricció. La forma més ràpida d'obtenir els termes és trobar tots els valor possibles de Λ i de la multiplicitat, i després combinar-los.

Ho il·lustrarem per a la configuració $\pi^1\pi^1$.

|7.2> $M_L = -2, 2, 0, 0$: un terme Δ , i dos termes Σ .

Per a dos electrons π , els possibles valors de m_l per a cadascun d'ells són $m_l = -1, 1$, de manera que $M_L = -2, 2, 0, 0$.

Aquests valors de Λ indiquen un terme Δ (corresponent a $M_L = -2, 2$, és a dir $\Lambda = |M_L| = 2$) i dos termes Σ (un per cada $M_L = 0$).

|7.3> $M_S = -1, 0, 1, 0$: un triplet ($S = 1$) i un singlet ($S = 0$).

Pel que fa a l'espín, com qualsevol electró té $m_s = 1/2, -1/2$, tindrem que els possibles valors de M_S seran $M_S = -1, 0, 1, 0$, cosa que correspon a un triplet amb $S = 1$ (per a $M_S = -1, 0, 1$) i a un singlet amb $S = 0$ (per a $M_S = 0$).

|7.4> Combinant els valors de Λ i de S obtenim sis termes: $^3\Delta$, $^3\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Delta$, $^1\Sigma$ i $^1\Sigma$.

|8> En homonuclears tindrem termes *gerade* o *ungerade*.

|8.1> En homonuclears, els *orbitals* poden tindre paritat *gerade* o *ungerade*.

|8.2> En homonuclears, els *termes* també poden ser *gerade* o *ungerade*.

|8.2.1> El terme serà *gerade* per a un nombre parell (o zero) d'electrons *ungerade*.

Per exemple, la configuració electrònica de l'estat fonamental de l' H_2 és $(1\sigma_g)^2$, per la qual cosa el terme de l'estat fonamental serà *gerade*

$$(1\sigma_g)^2 \rightarrow ^1\Sigma_g.$$

Ho indicarem amb un subíndex g al darrere del símbol del terme.

|8.2.2> El terme serà *ungerade* per a un nombre imparell d'electrons *ungerade*.

Per exemple, la configuració electrònica $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$ és la de l'estat fonamental de l' He_2^+ , de manera que el terme de l'estat fonamental serà *ungerade*

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1 \rightarrow ^2\Sigma_u.$$

Ho indicarem amb un subíndex u al darrere del símbol del terme.

|9> Els termes Σ poden classificar-se com Σ^+ o Σ^- .

Totes les molècules diatòmiques (tant homo- com heteronuclears) tenen un pla de simetria que conté l'eix internuclear. El comportament d'un terme Σ respecte a la reflexió sobre aquest pla permet classificar-lo com Σ^+ o Σ^- . Per exemple, els estats fonamentals del H_2 i del B_2 són respectivament $^1\Sigma_g^+$ i $^3\Sigma_g^-$.

Aquesta nomenclatura només s'utilitza per a termes Σ , ja que per a termes Π , Δ , \dots , els estats $^+$ i $^-$ estan degenerats, i per tant no cal distingir-los.

|10> Hi certes regles que ens ajuden a trobar els termes.

|10.1> Una capa tancada (completa) té $\Lambda = S = 0$.

Una capa *tancada* o *completa* (σ^2 , π^4 , δ^4 , \dots) té $\Lambda = S = 0$. És a dir, que en l'obtenció del termes d'una configuració electrònica podem ignorar les capes completes i quedar-nos només amb capes obertes (incompletes).

Si totes les capes d'una configuració estan completes, l'únic terme serà un $^1\Sigma$.

|10.2> Una capa π^3 té els mateixos termes que una π^1 .

Per a capes δ , ϕ i superiors passa el mateix.

|10.3> Moltes configuracions estan tabulades.

La taula 14.3 mostra els termes procedents d'algunes configuracions electròniques.

|11> Regles de Hund: quin és el terme d'energia més baixa?

Les *regles de Hund* utilitzades per a àtoms poden generalitzar-se a molècules diatòmiques, i ens permeten predir quin dels termes d'una configuració electrònica té l'energia més baixa.

Taula 14.3: Termes electrònics procedents de diverses configuracions electròniques de molècules diatòmiques (primer electrons equivalents, després electrons no equivalents).

Configuració	Termes electrònics
σ	$^2\Sigma^+$
$\sigma^2, \pi^4, \delta^4$	$^1\Sigma^+$
π, π^3	$^2\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
δ, δ^3	$^2\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi, \sigma\pi^3$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi\pi, \pi\pi^3$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi\delta, \pi^3\delta, \pi\delta^3$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$

Regles de Hund per a molècules diatòmiques.

- El terme amb la màxima multiplicitat serà el que tingui l'energia més baixa.
- Si hi ha més d'un terme amb màxima multiplicitat, aleshores el que tingui un valor més gran per a Λ serà el d'energia més baixa.

Compte que les regles de Hund són regles empíriques i poden tindre excepcions.

|12> S'utilitza els prefix X per al terme fonamental.

En espectroscòpia s'utilitzen diversos prefixos per a distingir els diferents termes.

- S'utilitza el prefix X per a indicar el terme fonamental. Per exemple, l'estat fonamental del O_2 és

$$X\ ^3\Sigma_g^-.$$

- Els termes excitats amb la mateixa multiplicitat que la del terme fonamental s'indiquen amb les lletres majúscules A, B, C, \dots , en ordre ascendent d'energia, de manera que per a la molècula d'oxigen tindrem per exemple

$$A\ ^3\Sigma_u^+, \quad B\ ^3\Sigma_u^-.$$

- Els termes excitats amb multiplicitat distinta a la del terme fonamental s'etiqueten amb les lletres minúscules a, b, c, \dots , en ordre ascendent d'energia, així que per a la molècula d'oxigen tindrem per exemple

$$a\ ^1\Delta_g, \quad b\ ^1\Sigma_g^+.$$

14.4 Regles de selecció electròniques

|1> En diatòmiques, els operadors \hat{H}_{e,τ_n} , \hat{S}^2 i \hat{L}_z commuten.

Els operadors \hat{H}_{e,τ_n} , \hat{S}^2 i \hat{L}_z commuten entre si. Això implica que tots tres observables poden mesurar-se exactament i simultània, i, a més a més, que les seves autofuncions son comunes. Les equacions d'autovalors d'aquests operadors són

$$\begin{aligned}\hat{H}_{e,\tau_n}\Psi_{e,\tau_n} &= E_{e,\tau_n}\Psi_{e,\tau_n} \\ \hat{L}_z\Psi_{e,\tau_n} &= \Lambda\hbar\Psi_{e,\tau_n} \\ \hat{S}^2\Psi_{e,\tau_n} &= S(S+1)\hbar^2\Psi_{e,\tau_n}\end{aligned}$$

(noteu que, per a àtoms, el nombre quàntic associat a l'operador \hat{L}_z el simbolitzàvem amb M_L en comptes de Λ).

|2> Els canvis en S i Λ proporcionen regles de selecció.

Hem vist en §14.1|2.4> que si el moment dipolar de transició electrònic $M_{e,\iota\leftarrow n}$ és zero, la transició estarà prohibida. També sabem (vegeu §14.1|3>) que un canvi en el nombre quàntic S fa que la transició estigui

prohibida. A més a més, és possible demostrar que només certs canvis en el nombre quàntic Λ donen lloc a transicions no prohibides. En particular, les següents regles de selecció estableixen les transicions permeses,

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 \\ \Delta \Lambda &= 0, \pm 1.\end{aligned}$$

|3) En homonuclears, la paritat gerade/ungerade ha de canviar.

En una molècula diatòmica homonuclear, les transicions electròniques permeses provoquen un canvi en la paritat gerade/ungerade. Això implica que una transició de, per exemple, un estat gerade a un estat també gerade estarà prohibida. Ho simbolitzem de la següent manera,

$$\begin{aligned}g &\leftrightarrow u \\ g &\nleftrightarrow g \\ u &\nleftrightarrow u\end{aligned}$$

(el símbol \leftrightarrow indica transició permesa, mentre que \nleftrightarrow implica transició prohibida).

|4) La simetria $+/-$ dels termes Σ no pot canviar.

Hem vist en §14.3|9) que els termes de tipus Σ poden classificar-se en Σ^+ i Σ^- . Això possibilita l'ús de les següents regles de selecció,

$$\begin{aligned}\Sigma^+ &\leftrightarrow \Sigma^+ \\ \Sigma^- &\leftrightarrow \Sigma^- \\ \Sigma^- &\nleftrightarrow \Sigma^+.\end{aligned}$$

És a dir, que per a transicions permeses, la simetria $+/-$ dels termes Σ no pot canviar.

14.5 Regles de selecció rotacionals i vibracionals

|1) $\overline{M}_{e, \leftarrow \parallel}$: mitjana de $M_{e, \leftarrow \parallel}$ sobre la vibració.

Hem vist en §14.1|2.3) que el moment dipolar de transició electrònic $M_{e, \leftarrow \parallel}$ depèn de les coordenades de rotació i de vibració. Ara bé, per a estudiar les transicions *rovibròniques*, ens interessa tindre la mitjana de $M_{e, \leftarrow \parallel}$ sobre el moviment de vibració.

Mitjana de $M_{e, \leftarrow \parallel}$ sobre la vibració ($\overline{M}_{e, \leftarrow \parallel}$).

La *mitjana* del moment dipolar de transició electrònic sobre la vibració és defineix com

$$\begin{aligned}\overline{M}_{e, \leftarrow \parallel}(\tau_{\text{rot}}) &= \langle \Psi'_{\text{vib}} | M_{e, \leftarrow \parallel} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle \\ &= \int (\Psi'_{\text{vib}})^* M_{e, \leftarrow \parallel} \Psi''_{\text{vib}} d\tau_{\text{vib}},\end{aligned}$$

on $M_{e, \leftarrow \parallel}$ és el moment dipolar de transició.

$\overline{M}_{e, \leftarrow \parallel}$ és un vector rígid que girara a mesura que la molècula gire.

|2) $M_{\leftarrow \parallel}$ es pot escriure en funció de $\overline{M}_{e, \leftarrow \parallel}$.

L'expressió del moment dipolar de transició $M_{\leftarrow \parallel}$ que hem vist en §14.1|2.4) es pot reescriure amb l'ajut de $\overline{M}_{e, \leftarrow \parallel}$,

$$\begin{aligned}M_{\leftarrow \parallel} &= \langle \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} | M_{e, \leftarrow \parallel} | \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} \rangle \\ &= \int \int (\Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}})^* M_{e, \leftarrow \parallel} \Psi''_{\text{rot}} \Psi''_{\text{vib}} d\tau_{\text{rot}} d\tau_{\text{vib}} \\ &= \int (\Psi'_{\text{rot}})^* \left[\int (\Psi'_{\text{vib}})^* M_{e, \leftarrow \parallel} \Psi''_{\text{vib}} d\tau_{\text{vib}} \right] \Psi''_{\text{rot}} d\tau_{\text{rot}} \\ &= \int (\Psi'_{\text{rot}})^* \overline{M}_{e, \leftarrow \parallel} \Psi''_{\text{rot}} d\tau_{\text{rot}},\end{aligned}$$

o, en forma de bracket

$$M_{\leftarrow \parallel} = \langle \Psi'_{\text{rot}} | \overline{M}_{e, \leftarrow \parallel} | \Psi''_{\text{rot}} \rangle. \quad (14.1)$$

[3] Les regles de selecció rotacionals són com les dels espectres de vibració-rotació.

L'expressió de $M_{\leftarrow\leftarrow}$ de l'Eq. (14.1) té la mateixa forma que la que dóna les regles de selecció rotacionals en espectres de vibració-rotació que hem vist en temes anteriors, on totes les transicions es produïen dins el mateix estat electrònic. Això fa que, encara que les transicions rovibròniques es produeixen entre estats electrònics distints, les regles de selecció rotacionals dels espectres de vibració-rotació es puguin generalitzar fàcilment,

$$\Delta J = \begin{cases} \pm 1, & \text{transicions } \Sigma \leftarrow \Sigma \\ 0, \pm 1, & \text{transicions distintes de } \Sigma \leftarrow \Sigma \end{cases}$$

(suposem que l'acoblament espín-òrbita és petit). La regla $\Delta J = \pm 1$ dóna lloc a branques P i R , mentre que la regla $\Delta J = 0$ causa l'aparició d'una branca Q .

[4] $\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}$ és aproximadament proporcional a $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$.

Una transició vibrònica estarà prohibida si $\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}$, que hem definit en §14.5[1], és zero. Necessitem per tant avaluar $\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}$, o, si més no, aproximar-lo.

[4.1] Ψ_{e,τ_n} depèn poc de τ_{vib} .

Segons vam veure durant l'estudi de l'aproximació de Born-Oppenheimer, la dependència de la funció d'ona electrònica Ψ_{e,τ_n} en les coordenades nuclears τ_{vib} (ens restringirem ara a les coordenades nuclears vibracionals) no ha de ser massa important, perquè si no els electrons no podríem ajustar-se bé al moviment nuclear.

[4.2] $M_{e,\leftarrow\leftarrow}$ serà aproximadament constant respecte a τ_{vib} .

Ara bé, com, segons hem vist en §14.1[2.3], $M_{e,\leftarrow\leftarrow}$ és una integral sobre funcions electròniques, concloem que la dependència de $M_{e,\leftarrow\leftarrow}$ en les coordenades vibracionals τ_{vib} tampoc no serà massa important, o dit d'una altra manera, que $M_{e,\leftarrow\leftarrow}$ serà aproximadament constant respecte a τ_{vib} ,

$$M_{e,\leftarrow\leftarrow}(\tau_{\text{rot}}, \tau_{\text{vib}}) \approx K(\tau_{\text{rot}}).$$

[4.3] Conclusió: $\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}$ és aproximadament proporcional a $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$.

Amb aquesta aproximació podem avaluar $\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}$,

$$\begin{aligned} \overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}(\tau_{\text{rot}}) &= \langle \Psi'_{\text{vib}} | M_{e,\leftarrow\leftarrow}(\tau_{\text{rot}}, \tau_{\text{vib}}) | \Psi''_{\text{vib}} \rangle \\ &\approx \langle \Psi'_{\text{vib}} | K(\tau_{\text{rot}}) | \Psi''_{\text{vib}} \rangle \\ &\approx K(\tau_{\text{rot}}) \langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle. \end{aligned}$$

Com $K(\tau_{\text{rot}})$ no depèn de τ_{vib} , trobem que $\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}$ és, aproximadament, proporcional a $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$,

$$\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow} \propto \langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle.$$

[5] Alerta! $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$ no necessàriament ha de ser zero.

Hom podria pensar que el bracket $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$ és zero perquè les funcions Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} són ortogonals. Això, però, no és cert, perquè són autofuncions d'operadors hamiltonians de vibració *diversos*, un per a l'estat electrònic inicial, i l'altre per a l'estat electrònic final. Vegeu la figura 14.1.

[6] Intensitat: *factor de Franck-Condon* $|\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle|^2$.

La intensitat d'una transició vibrònica serà proporcional a $|\overline{M}_{e,\leftarrow\leftarrow}|^2$, de manera que la intensitat relativa entre transicions vibròniques vindrà donada per $|\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle|^2$, quantitat que s'anomena *factor de Franck-Condon*.

14.6 Estructura vibracional dels espectres electrònics

[1] Franck-Condon: els nuclis no canvien de lloc durant una transició electrònica.

Principi de Franck-Condon. Com les transicions electròniques són molt més ràpides que el moviment de vibració, una transició electrònica pràcticament no canvia les posicions i velocitats nuclears.

A continuació justifiquem aquest principi.

[1.1] Els electrons són molt més ràpids que els nuclis.

Sabem que els electrons es mouen molt més de pressa que els nuclis, cosa en què es fonamenta l'aproximació de Born-Oppenheimer.

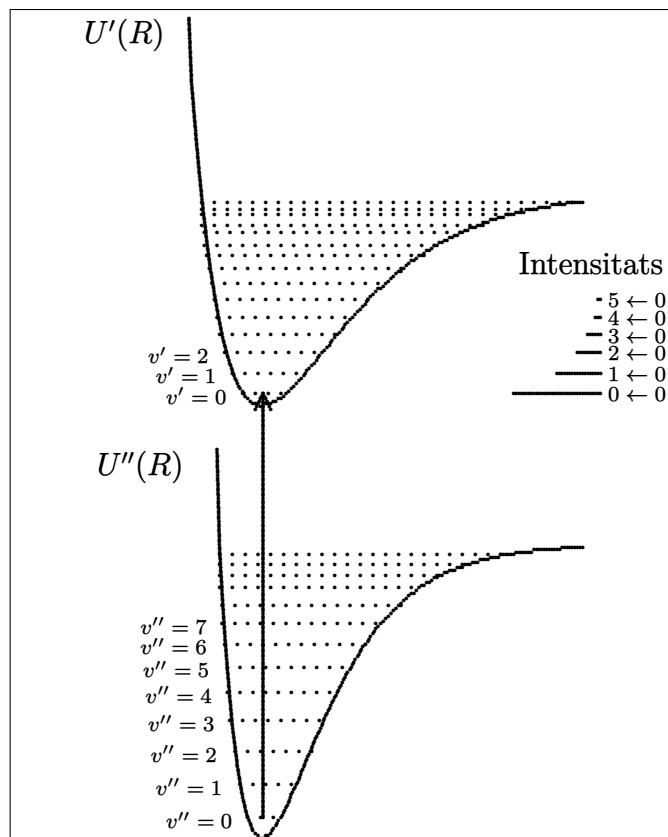


Figura 14.5: Corbes d'energia potencial per als estat electrònic de la transició $\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$. La distància d'equilibri dels dos estats és similar, $R'_e \approx R''_e$. La fletxa senyala la transició vibrònica de l'estat amb $v'' = 0$ a l'estat amb $v' = 0$. S'hi mostren també les intensitats relatives per a les bandes vibròniques $v' \leftarrow v''$.

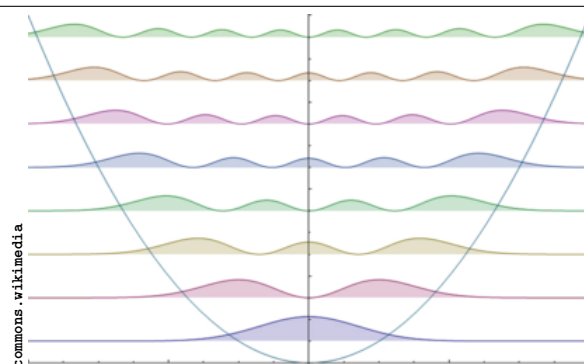


Figura 14.6: Densitat de probabilitat $|\Psi_{\text{vib}}|^2$ per a alguns estats de l'oscil·lador harmònic. L'eix vertical representa l'energia dels estats. La paràbola és l'energia potencial (corba d'energia potencial).

|1.2> La transició $\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$ és molt més ràpida que el moviment nuclear.

Com a conseqüència de la gran velocitat dels electrons respecte als nuclis, la transició electrònica

$$\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$$

serà molt més ràpida que el moviment de vibració nuclear.

|1.3> Els nuclis es queden 'congelats' durant la transició electrònica.

La celeritat de la transició electrònica fa que els nuclis queden com 'congelats' durant la transició, conservant la posició i velocitat que tenien abans.

|1.4> Després de la transició, els nuclis vibraran en una altra corba.

Una vegada finalitzada la transició, els nuclis vibraran d'acord amb la corba d'energia potencial del nou estat, com il·lustrem en la figura 14.5.

|2> Vibració: els nuclis són al voltant de R_e ($v = 0$), o cap a les vores ($v > 0$).

Ens interessa, per tal d'aplicar el principi de Franck-Condon, saber la distribució de probabilitat del nuclis durant el seu moviment de vibració. Ho il·lustrem en la figura 14.6 per a alguns estats de l'oscil·lador harmònic.

|2.1> Per a l'estat fonamental, la probabilitat és màxima al voltant de R_e .

Per a l'estat de vibració fonamental ($v = 0$), veiem en la figura 14.6 que el màxim de probabilitat se situa sobre la posició d'equilibri ($R = R_e$, mínim de la paràbola d'energia potencial), cosa que clàssicament correspon a un oscil·lador (molla) en repòs.

|2.2) Per als estats excitats, la probabilitat és màxima cap a les vores.

D'altra banda, els estats excitats ($v > 0$) mostrem la posició de màxima probabilitat cap a les vores, prop del límit (però encara dins) de la regió clàssicament permesa. Clàssicament això correspon a un oscil·lador (molla) que frena i comença a recular, per la qual cosa la seva velocitat és petita i serà fàcil trobar-lo en eixe punt.

|3) El principi de Franck-Condon ens permet estimar $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$.

|3.1) Si $|\Psi'_{\text{vib}}|^2$ i $|\Psi''_{\text{vib}}|^2$ són ambdós grans, $\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle$ també serà gran.

Si, per a qualsevol valor de la distància internuclear R , o bé Ψ'_{vib} o bé Ψ''_{vib} (o ambdós) són zero o molt petits, aleshores el producte

$$\Psi'_{\text{vib}} \Psi''_{\text{vib}}$$

també ho serà. Això farà que el corresponent factor de Franck-Condon sigui negligible,

$$\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle \approx 0,$$

i implica que la intensitat de la transició

$$\Psi'_{\text{vib}} \leftarrow \Psi''_{\text{vib}}$$

sigui molt baixa.

D'altra banda, i ben al contrari, si existeix algun interval de R on ambdós Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} siguin grans (preferiblement màxims), aleshores el factor de Franck-Condon i la intensitat de la transició també seran grans.

|3.2) Per a la més intensa, $|\Psi'_{\text{vib}}|^2$ i $|\Psi''_{\text{vib}}|^2$ tenen màxims superposats.

El raonament anterior ens permet introduir una regla per esbrinar quina serà la transició més intensa.

Transició vibrònica més intensa. La transició vibrònica més intensa (més probable) serà la que presente els màxims de probabilitat de l'estat inicial $|\Psi'_{\text{vib}}|^2$ i de l'estat final $|\Psi''_{\text{vib}}|^2$ a la mateixa distància internuclear R .

Estudiarem a continuació alguns exemples.

|3.3) Si $R'_e \approx R''_e$, la transició més intensa serà la $0 \rightarrow 0$.

Estudiarem primer el cas il·lustrat en la figura 14.5, on l'estat inicial i el final tenen una distància de equilibri semblant, $R'_e \approx R''_e$.

- A temperatures no gaire elevades, la majoria de les molècules estaran en l'estat fonamental de vibració, amb $v'' = 0$.
- Aquest estat fonamental, segons hem vist en §14.6|2), presentarà el màxim de probabilitat a la distància de equilibri R''_e .
- Ara hem de buscar, entre els estats de la corba $U'(R)$, quin de tots té un màxim que coincideixi amb el màxim de l'estat anterior. Com $R'_e \approx R''_e$, la coincidència de màxims es produirà per a $v' = 0$, ja que, segons §14.6|2), els estats amb $v' > 0$ tenen els màxims cap a les vores, lluny de $R'_e \approx R''_e$.
- Concloem doncs que la banda vibrònica més intensa serà la $0 \leftarrow 0$. La resta de bandes $v' \leftarrow 0$ seran progressivament més febles a mesura que augmenta v' , tal com mostrem en la figura 14.5.

|3.4) Si $R'_e > R''_e$, la transició més intensa serà una $v' \leftarrow 0$, amb $v' > 0$.

Estudiarem ara el cas il·lustrat en la figura 14.7, on l'estat final té una distància d'equilibri més gran que la de l'estat inicial, $R'_e > R''_e$.

- A diferència del cas $R'_e \approx R''_e$ que hem vist en §14.6|3.3), la transició vibrònica més intensa (més probable) ja no serà la $0 \leftarrow 0$, ja que els màxims dels estats fonamentals vibracionals de les corbes $U'(R)$ i $U''(R)$ ara no coincideixen (el superior està una mica desplaçat cap a la dreta).
- Descartat l'estat fonamental de $U'(R)$, haurem de buscar quin dels estats excitats ($v' > 0$) té un màxim que coincideix amb R''_e .

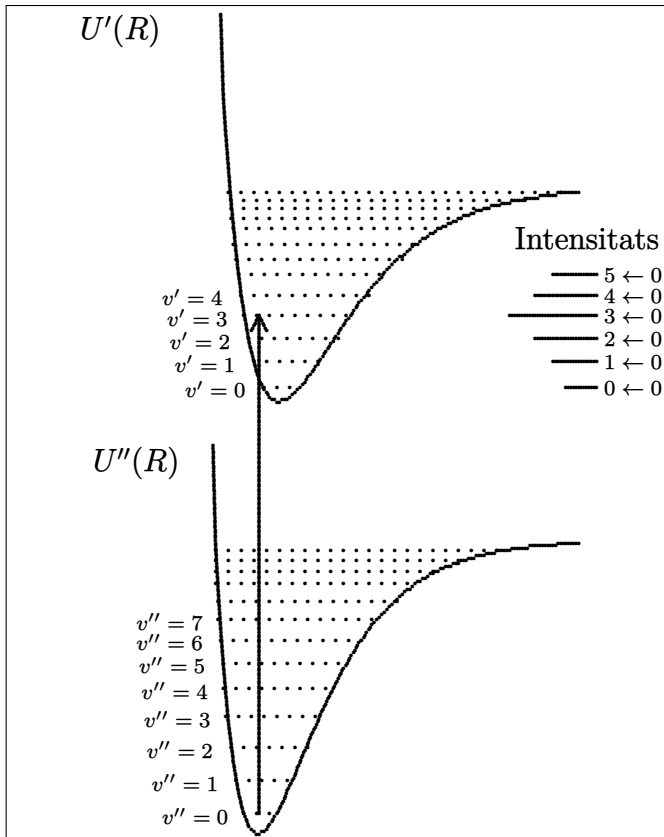


Figura 14.7: Corbes d'energia potencial per als estat electrònics de la transició $\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$, amb distàncies de equilibri diferents, $R'_e > R''_e$. La fletxa senyala la transició vibrònica de l'estat amb $v'' = 0$ a l'estat amb $v' = 3$. S'hi mostren també les intensitats relatives per a les bandes vibròniques $v'' \rightarrow v'$.

- Segons §14.6|2), els estats amb $v' > 0$ tenen els màxims cap a les vores. La inspecció visual de la figura 14.7 ens fa concloure que l'estat amb $v' = 3$ tindrà el màxim de l'esquerra situat sobre R''_e , cosa que implica que la banda vibrònica més intensa serà la $3 \leftarrow 0$.

Afegirem que una corba superior desplaçada cap a l'esquerra (amb $R'_e < R''_e$), encara que possible, no és massa freqüent, ja que l'estat fonamental de les molècules sol tindre la distancia d'enllaç més curta que la dels estats excitats.

|3.5) Si $R'_e \gg R''_e$, la molècula es dissocia.

Finalment mostrem en la figura 14.8 un cas similar a l'anterior però amb la corba superior encara més desplaçada cap a la dreta, $R'_e \gg R''_e$.

- La discussió és similar a la feta en §14.6|3.4), però ara la transició més probable és de l'estat amb $v'' = 0$ a un estat del continu de $U'(R)$.
(Recordem que els estats del continu estan per damunt de $U'(\infty)$, i s'anomenen així perquè l'energia d'aquests estats no està quantitzada, és a dir, que pot prendre qualsevol valor.)
- L'espectre corresponent mostrarà una regió d'*espectre continu*, sense bandes aïllades.
- A més a més, con després de la transició la molècula tindrà una energia superior a $U'(\infty)$, es produirà la seva dissociació en els dos àtoms que la formen.

|4) $G'(v') - G''(v'')$ contribueix a la freqüència de les bandes vibròniques.

La freqüència d'una transició vibrònica ens la dóna la diferència entre els valors dels termes electrònics i vibracionals,

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{v' \leftarrow v''} &= [T'_e + G'(v')] - [T''_e + G''(v'')] \\ &= (T'_e - T''_e) + G'(v') - G''(v'').\end{aligned}$$

Si ara definim

$$\tilde{\nu}_{\text{elec}} = T'_e - T''_e,$$

quantitat que representa la diferència d'energia entre els mínims de les respectives corbes d'energia potencial, tindrem

$$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow v''} = \tilde{\nu}_{\text{elec}} + G'(v') - G''(v'').$$

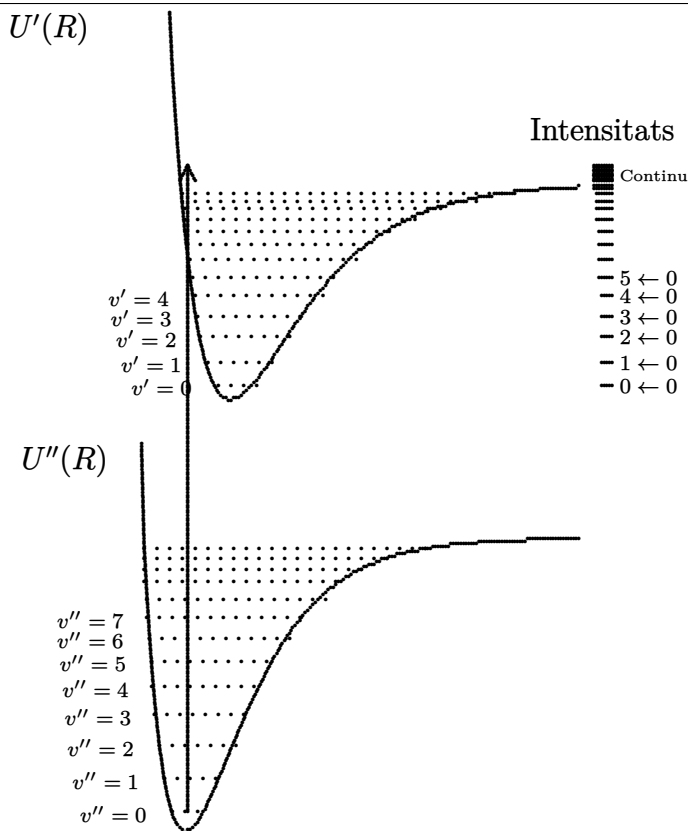


Figura 14.8: Corbes d'energia potencial per als estat electrònics de la transició $\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$, amb distàncies de equilibri *molt* diferents, $R'_e \gg R''_e$. La fletxa senyala la transició vibrònica de l'estat amb $v' = 0$ a un estat del continu. S'hi mostren també les intensitats relatives per a les bandes vibròniques $v' \leftarrow v''$ i per a l'espectre continu.

En la aproximació *anharmònica*, l'expressió dels termes vibracionals és

$$G''(v'') = \tilde{\nu}_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e'' \tilde{\chi}_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$G'(v') = \tilde{\nu}_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e' \tilde{\chi}_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

[5] L'estructura vibracional presenta *progressions* i *seqüències*.

Per assignar les bandes vibròniques, és convenient classificar-les en *progressions* i *seqüències*, tal com il·lustrem en la figura 14.9.

[5.1] Les progressions tenen el mateix estat inferior o superior.

Les *progressions* són conjunts de transicions vibròniques amb el mateix estat inferior o superior. Per a un espectre d'absorció s'observa sobretot la progressió $0 \leftarrow 0$, $1 \leftarrow 0$, \dots , ja que l'estat $v'' = 0$ és el més poblat.

[5.2] Les seqüències tenen $\Delta v = v' - v''$ constant.

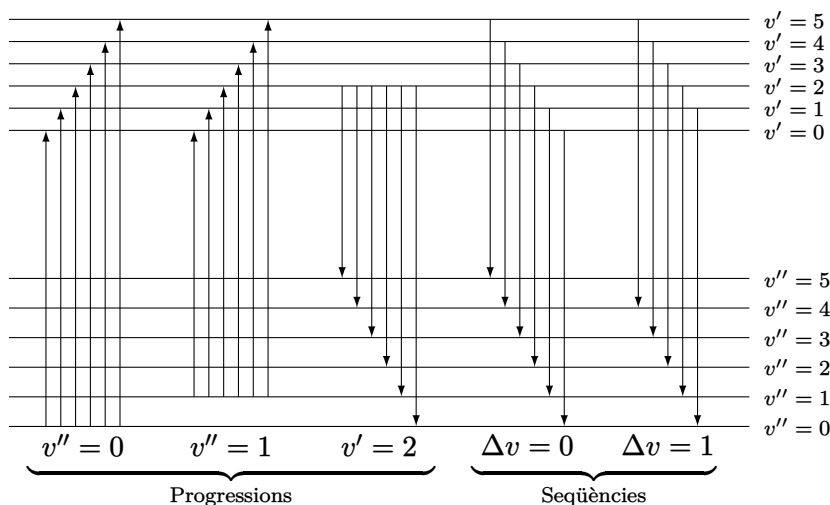


Figura 14.9: Progressions i seqüències vibracionals en l'espectre electrònic d'una molècula diatòmica.

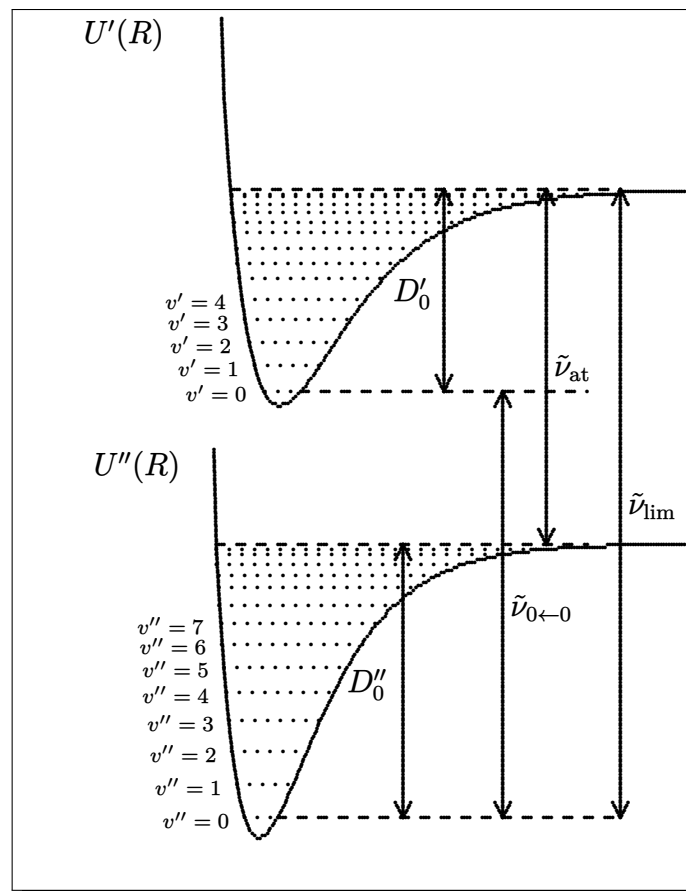


Figura 14.10: Determinació d'energies de dissociació a partir de l'estructura vibracional d'un espectre electrònic. D''_0 és l'energia de dissociació de l'estat inferior i D'_0 la de l'estat superior.

Les *seqüències* són conjunts de transicions vibròniques amb un valor constant de la diferència $\Delta v = v' - v''$. Una seqüència requereix l'ocupació de diversos estats de partida, per la qual cosa les trobem sobretot en espectres d'emissió, ja que en absorció sol haver-hi només un estat de partida poblat, el fonamental.

|6) L'estructura vibracional ens dona les energies de dissociació dels dos estats.

La figura 14.10 il·lustra l'obtenció de les energies de dissociació dels dos estats electrònics que participen en una transició electrònica.

|6.1) El límit de la progressió $v'' = 0$ ($\tilde{\nu}_{lim}$) pot obtindre's pel mètode de Birge-Sponer.

El límit de la progressió $v'' = 0$,

$$\tilde{\nu}_{lim} = \lim_{v' \rightarrow v'_{max}} \tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0},$$

es pot obtindre de l'estructura vibracional d'un espectre electrònic. En cas que no totes les transicions vibròniques necessàries apareguessin en l'espectre, es pot aplicar l'extrapolació de Birge-Sponer (que vam veure en §12.2|6.3)).

|6.2) El límit $\tilde{\nu}_{lim}$ ens permet calcular les energies de dissociació D'_0 i D''_0 .

La figura 14.10 justifica la següent relació,

$$\tilde{\nu}_{lim} = D''_0 + \tilde{\nu}_{at} = D'_0 + \tilde{\nu}_{0 \leftarrow 0},$$

on $\tilde{\nu}_{0 \leftarrow 0}$ és la freqüència de la transició vibrònica $0 \leftarrow 0$ (que podem obtindre del mateix espectre), i $\tilde{\nu}_{at}$ és la diferència de les energies dels àtoms en què dissocien els respectius estats moleculars (energies que podem trobar en la bibliografia especialitzada). D'aquesta relació podem aïllar tant D'_0 com D''_0 .

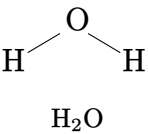
Capítol 15

Enllaç i espectroscòpia electrònica de molècules poliatòmiques

15.1 Termes electrònics

1) Hem d'assignar la molècula al seu *grup puntual*.

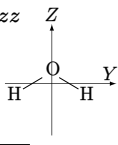
Per estudiar les transicions electròniques d'una molècula amb simetria, hem de començar assignant-la al seu *grup puntual*. Per exemple, la molècula d'aigua, té un eix C_2 (en el pla del paper, travessant l'oxigen i a igual distància dels hidrògens) i dos plans σ_v (un, el pla del paper, l'altre, perpendicular). El grup puntual de l'aigua serà, doncs, el C_{2v} .



2) Necessitem la *taula de caràcters* del grup.

La taula de caràcters del grup C_{2v} és la següent,

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}



(S'ha seguit el criteri de fer coincidir l'eix principal C_2 amb l'eix Z , i el pla de la molècula amb el pla YZ). Els símbols de la primera columna (A_1, A_2, \dots) indiquen les *representacions irreductibles* del grup. La representació A_1 , com que té tots els caràcters igual a 1, és la *representació totalment simètrica* del grup (tot els grups tenen una, de totalment simètrica).

3) Cada *orbital molecular* ha de pertànyer a una RI.

Els orbitals moleculars d'una molècula, que han de pertànyer a una de les *representacions irreductibles* del grup puntual de la molècula, poden obtindre's mitjançant un càlcul Hartree-Fock. La figura 15.1 mostra un diagrama qualitatiu de les energies dels orbitals de la molècula d'aigua.

3.1) Els OMs s'etiqueten amb la seva RI.

El símbol que es fa servir per als orbitals moleculars és el de la representació irreductible a la qual pertanyen, però en minúscula. Davant d'aquest símbol es posa un número que indica l'ordre energètic.

3.2) No hi ha cap orbital degenerat.

Atès que, per a molècules del grup C_{2v} , tots els orbitals moleculars pertanyen a representacions irreductibles no degenerades (lletres A i B), no pot haver-hi cap orbital degenerat.

3.3) L'orbital $1a_1$ és l'*orbital intern* $1s$ de l'oxigen. No participa en l'enllaç.

3.4) Els orbitals $2a_1$ i $1b_2$ són *enllaçants*.

Tenen una energia *inferior* a la dels orbitals atòmics que es combinen per formar-los.

3.5) Els orbitals $4a_1$ i $2b_2$ són *antienllaçants*.

Tenen una energia *superior* a la dels orbitals atòmics que es combinen per formar-los.

3.6) L'orbital $1b_1$ és *no enllaçant*.

L'orbital $1b_1$ correspon a l'orbital $2p_x$ de l'oxigen i no participa en l'enllaç perquè l'hidrogen no té cap funció de base amb simetria adequada.

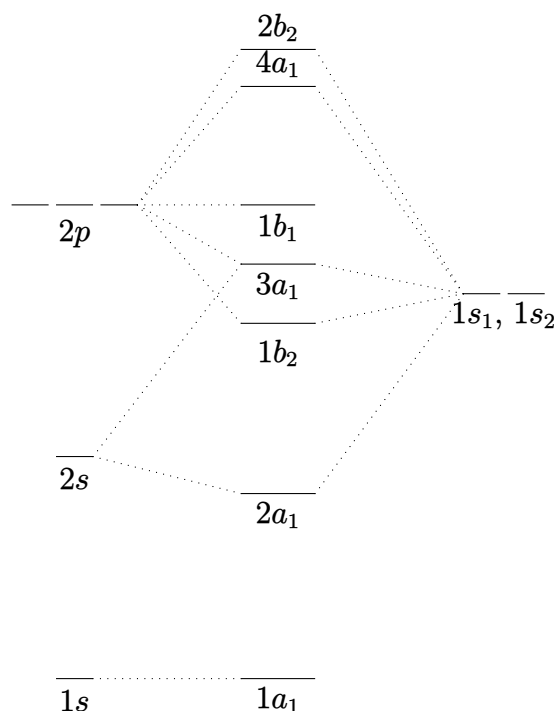


Figura 15.1: Diagrama (qualitatiu) de les energies dels orbitals moleculars per a la molècula d'aigua.

|4) La configuració electrònica ens indica els orbitals ocupats.

La configuració electrònica d'una molècula poliatòmica s'obté omplint els orbitals (2 electrons per orbital) per ordre de menor a major energia. Per exemple, d'acord amb la figura 15.1, la configuració electrònica de l'aigua (10 electrons) serà

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2.$$

|5) Els estats electrònics han de pertànyer a alguna RI.

|5.1) El símbol d'un **terme** és $^{2S+1}\Gamma$ (Γ és la RI).

Terme electrònic (molècules poliatòmiques). Un *terme electrònic* d'una molècula poliatòmica és un conjunt d'estats *degenerats* procedents de la mateixa configuració electrònica i que pertanyen a la mateixa representació irreductible).

Un terme que pertany a la representació irreductible Γ i que té una *multiplicitat* de $2S + 1$ se simbolitza de la següent manera,

$$^{2S+1}\Gamma.$$

|5.2) Utilitzarem prefixos amb 'titlla': \tilde{X} , \tilde{A} , \dots , \tilde{a} , \dots

En espectroscòpia s'utilitzen prefixos per distingir els diferents termes electrònics. La notació és molt similar a la que hem vist per a diatòmiques, però fent servir una 'titlla' damunt del prefix.

- S'utilitza el prefix \tilde{X} per a indicar el terme fonamental. Per exemple, l'estat fonamental de l'aigua és

$$\tilde{X}^1A_1.$$

- Els termes excitats amb la mateixa multiplicitat que la del terme fonamental s'indiquen amb les lletres majúscules A , B , C , \dots , de manera que per a l'aigua tindrem per exemple

$$\tilde{A}^1B_1.$$

- Els termes excitats amb multiplicitat distinta de la del terme fonamental s'etiqueten amb les lletres minúscules a , b , c , \dots , així que per a l'aigua tindrem per exemple

$$\tilde{a}^3B_1.$$

|5.3) L'estat fonamental sol pertànyer a la *representació totalment simètrica* i ser un *singlet*.

És un fet empíric que l'estat fonamental de la major part de les molècules pertany a la *representació totalment simètrica* (aquella que té tots els caràcters iguals a 1). A més a més, si la molècula té un

nombre parell d'electrons, aquests solen estar aparellats de manera que l'estat fonamental és un *singlet* amb multiplicitat igual a 1.

Per exemple, l'estat fonamental de l'aigua és un 1A_1 (la representació totalment simètrica del grup C_{2v} és la A_1).

|5.4) En general, el *producte directe* ens donarà la representació irreductible.

Explicarem a continuació un procediment per obtenir la representació irreductible d'un terme a partir de la seva configuració electrònica. Aquest procediment es pot aplicar també als estats excitats.

|5.4.1) Ens restringirem a grups sense degeneració.

Per simplicitat, ens restringirem a grups que només tenen representacions irreductibles *no degenerades* (símbols A i B). Per a grups amb representacions degenerades, consulteu la bibliografia[19, 29, 27].

|5.4.2) Ignorem els orbitals complets (capa tancada).

Ignorem els orbitals complets (capa tancada) de la configuració electrònica. Si tots els orbitals estan complets, es tracta d'un singlet ($S = 0$) i pertany a la representació irreductible totalment simètrica. Per exemple, de la configuració electrònica de l'estat fonamental l'aigua,

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2,$$

deduïm que el seu terme és un 1A_1 (la representació totalment simètrica del grup C_{2v} és la A_1).

|5.4.3) Necessitem el *producte directe* de les representacions restants.

Ho il·lustrarem per al primer estat excitat de l'aigua. La seva configuració electrònica és

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1.$$

Com només hi ha dos orbitals incomplets (el $1b_1$ i el $4a_1$), haurem de calcular el *producte directe* $B_1 \otimes A_1$.

|5.4.4) Els caràcters del producte directe són el producte dels caràcters.

Els caràcters d'un producte directe de representacions irreductibles els obtenim multiplicant els caràcters de les representacions corresponents. Ho il·lustrem per al producte $B_1 \otimes A_1$ del grup C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	-1
$B_1 \otimes A_1$	1	-1	1	-1

|5.4.5) Identifiquem la RI producte directe pels seus caràcters.

Podem identificar la representació irreductible del producte directe per comparació dels seus caràcters amb els caràcters de les representacions irreductibles del grup corresponent. Inspeccionant la taula de caràcters del grup C_{2v} , que hem vist en §15.1|2), concloem que

$$B_1 \otimes A_1 = B_1.$$

|5.4.6) La multiplicitat depèn del nombre d'electrons.

Per a qualsevol electró, el nombre quàntic s val $1/2$, de manera que per a dos electrons,

$$S = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right|, \dots, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1.$$

|5.4.7) Els termes combinen la representació del producte directe amb les multiplicitats.

Els possibles termes electrònics resulten de combinar la representació irreductible del producte directe amb les possibles multiplicitats. Per exemple, per a l'estat excitat de l'aigua que hem vist en §15.1|5.4.3), combinarem B_1 amb $S = 0$ (singlet) i $S = 1$ (triplet),

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1 \rightarrow \tilde{A}^1B_1, \quad \tilde{a}^3B_1.$$

15.2 Regles de selecció electròniques

|1> La multiplicitat no ha de canviar, $\Delta S = 0$.

Hem vist que una regla de selecció per a transicions electròniques és que la multiplicitat no ha de canviar en passar de l'estat inicial a l'estat final.

|2> Transició permesa: l'integrand de $M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime}$ ha de pertànyer a la RITS.

|2.1> Si un component de $M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime}$ és distint de zero, estarà permesa.

El moment dipolar de transició electrònic $M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime}$ és un vector els components del qual són

$$\begin{aligned} M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime,x} &= \langle \Psi'_{e,\tau_n} | \hat{\mu}_{e,x} | \Psi''_{e,\tau_n} \rangle = \int (\Psi'_{e,\tau_n})^* \hat{\mu}_{e,x} \Psi''_{e,\tau_n} d\tau_e \\ M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime,y} &= \langle \Psi'_{e,\tau_n} | \hat{\mu}_{e,y} | \Psi''_{e,\tau_n} \rangle = \int (\Psi'_{e,\tau_n})^* \hat{\mu}_{e,y} \Psi''_{e,\tau_n} d\tau_e \\ M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime,z} &= \langle \Psi'_{e,\tau_n} | \hat{\mu}_{e,z} | \Psi''_{e,\tau_n} \rangle = \int (\Psi'_{e,\tau_n})^* \hat{\mu}_{e,z} \Psi''_{e,\tau_n} d\tau_e. \end{aligned}$$

Si tots tres components són zero, la transició electrònica

$$\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$$

estarà prohibida. Si, per contra, com a mínim un dels tres components és distint de zero, la transició estarà permesa.

|2.2> $\int f(\tau) d\tau \neq 0$ si f pertany a la RI totalment simètrica.

La teoria de grups permet demostrar que una integral

$$\int f(\tau) d\tau$$

serà distinta de zero únicament si la funció f pertany a la representació irreductible totalment simètrica (RITS)

$$\int f(\tau) d\tau \neq 0 \quad \text{si } \Gamma_f = A \text{ (RITS),}$$

on Γ_f representa la representació irreductible a què pertany f i A la RITS.

(Per a grups amb representacions irreductibles degenerades, que estem ignorant per simplicitat, és suficient que f *contingui* la RITS.)

|2.3> Transició permesa: $\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,x} \Psi''_{e,\tau_n}} = A, \dots$

D'acord amb §15.2|2.2>, la transició estarà permesa únicament si almenys un dels integrands de $M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime}$ pertany a la representació totalment simètrica,

$$\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,x} \Psi''_{e,\tau_n}} = A \quad \text{i/o} \quad \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,y} \Psi''_{e,\tau_n}} = A \quad \text{i/o} \quad \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,z} \Psi''_{e,\tau_n}} = A.$$

|2.4> $\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,x} \Psi''_{e,\tau_n}} = \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}}, \dots$

Podem esbrinar la representació irreductible a què pertany cadascun dels integrands de $M_{e,\iota\leftarrow\prime\prime}$ mitjançant els corresponents productes directes,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,x} \Psi''_{e,\tau_n}} &= \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}} \\ \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,y} \Psi''_{e,\tau_n}} &= \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_{e,y}} \\ \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \hat{\mu}_{e,z} \Psi''_{e,\tau_n}} &= \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}_{e,z}}, \end{aligned}$$

on

$$\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n}} \otimes \Gamma_{\Psi''_{e,\tau_n}}.$$

|2.5> $\Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}}, \Gamma_{\hat{\mu}_{e,y}}$ i $\Gamma_{\hat{\mu}_{e,z}}$ es poden trobar en les taules de caràcters.

Necessitarem saber $\Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}}, \Gamma_{\hat{\mu}_{e,y}}$ i $\Gamma_{\hat{\mu}_{e,z}}$, que són les representacions irreductibles a què pertanyen els components del moment dipolar. Aquesta informació la podem trobar en la penúltima columna de la taula de caràcters del grup puntual, i ve indicada respectivament pels símbols T_x, T_y i T_z (també poden utilitzar-se els símbols x, y i z). Vegeu, per exemple, la taula mostrada en §15.1|2>.

|2.6> Regla de selecció: $\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}}, \dots$

Poden resumir els punts anteriors en la següent regla de selecció.

Regla de selecció (electrònica). La transició electrònica $\Psi'_{e,\tau_n} \leftarrow \Psi''_{e,\tau_n}$ estarà permesa si $\Delta S = 0$ i, a més a més,

$$\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \hat{\mu}_{e,x} \quad \text{i/o} \quad \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \hat{\mu}_{e,y} \quad \text{i/o} \quad \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \hat{\mu}_{e,z}.$$

En el cas particular que Ψ''_{e,τ_n} pertanyi a la RI totalment simètrica, aquesta regla se simplifica a

$$\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n}} = \hat{\mu}_{e,x} \quad \text{i/o} \quad \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n}} = \hat{\mu}_{e,y} \quad \text{i/o} \quad \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n}} = \hat{\mu}_{e,z}.$$

|3) Per a l'aigua, $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ està permesa, $\tilde{a}^3B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ prohibida.

|3.1) La transició $\tilde{a}^3B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ està prohibida pel canvi de multiplicitat.

La transició entre \tilde{X}^1A_1 i \tilde{a}^3B_1 experimenta un canvi en la multiplicitat, i per tant, pel que hem vist en §15.2|1), està prohibida,

$$\tilde{a}^3B_1 \not\leftrightarrow \tilde{X}^1A_1.$$

|3.2) La transició $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ està permesa.

|3.2.1) La multiplicitat no canvia.

La multiplicitat de la transició entre \tilde{X}^1A_1 i \tilde{A}^1B_1 no canvia, de manera que per esbrinar si està permesa o no haurem de trobar les representacions irreductibles a les que pertanyen els components de $M_{e,\leftarrow\cdots}$.

$$|3.2.2) \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = B_1 \otimes A_1 = B_1.$$

Segons la regla de selecció que hem vist en §15.2|2.6), hem de calcular

$$\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n}} \otimes \Gamma_{\Psi''_{e,\tau_n}} = B_1 \otimes A_1.$$

Els productes directes s'obtenen fàcilment pel procediment que hem vist en §15.1|5.4.4)). Ara bé, casualment hem calculat en §15.1|5.4.5) aquest producte directe,

$$B_1 \otimes A_1 = B_1.$$

|3.2.3) Com $\Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}} = A_1$, la transició està permesa.

De la taula de caràcters del grup C_{2v} que hem vist en §15.1|2) traiem que

$$\begin{aligned} \Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}} &= B_1 \\ \Gamma_{\hat{\mu}_{e,y}} &= B_2 \\ \Gamma_{\hat{\mu}_{e,z}} &= A_1, \end{aligned}$$

de manera que, com

$$\Gamma_{\Psi'_{e,\tau_n} \Psi''_{e,\tau_n}} = \Gamma_{\hat{\mu}_{e,x}} = B_1,$$

concloem que la transició està permesa.

15.3 Grups cromòfors

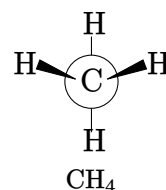
|1) En general, una transició electrònica *no* està localitzada en un únic enllaç.

Considerem per exemple la molècula de metà. Com el quatre enllaços C – H són equivalents, els electrons estaran deslocalitzats entre ells, tant en l'estat fonamental com en els estats excitats. En produir-se una transició electrònica, el canvi de densitat electrònica afectarà tots quatre enllaços.

En general, doncs, no es exacte pensar que una transició electrònica excita només un enllaç de la molècula: tots els enllaços poden ser afectats.

|2) De vegades una transició electrònica està *localitzada* en un grup.

No obstant el que hem vist en §15.3|1), de vegades passa que una transició electrònica està aproximadament localitzada en un únic enllaç o grup funcional.



Taula 15.1: Longituds d'ona característiques d'alguns grups cromòfors.

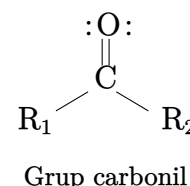
Cromòfor	Transició	$\lambda \approx$ (en nm)
C = C	$\pi^* \leftarrow \pi$	180
C \equiv C	$\pi^* \leftarrow \pi$	190
C = C = C	$\pi^* \leftarrow \pi$	225
Benzè	$\pi^* \leftarrow \pi$	260
C = O	$\pi^* \leftarrow n$	300
C = O	$\sigma^* \leftarrow n$	190
C – C	$\sigma^* \leftarrow \sigma$	150
C – H	$\sigma^* \leftarrow \sigma$	150



Figura 15.2: Empremta dactilar detectada mitjançant reacció amb ninhidrina.

|2.1) El grup carbonil té un enllaç σ , un π , i dos parells solitaris (n).

Considerem el grup carbonil. El doble enllaç CO està constituït per un enllaç (orbital) σ i un altre enllaç (orbital) π . A més a més hi ha dos parells solitaris d'electrons localitzats sobre l'oxigen (n).



|2.2) Les transicions $\pi^* \leftarrow n$ i $\sigma^* \leftarrow n$ són similars en tots els carbonils.

En exposar un compost carbonílic a radiació de freqüència adequada es produeixen les següents transicions electròniques,

$$\begin{aligned} \pi^* \leftarrow n, & \quad \lambda \approx 300 \text{ nm} \\ \sigma^* \leftarrow n, & \quad \lambda \approx 190 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Els orbitals excitats σ^* i π^* també estan localitzats en el grup carbonil, entre el C i l'O. Això fa que la transició electrònica estigui localitzada en el grup carbonil, i que no es vegi afectada per la resta de la molècula. Com a conseqüència, tots els compostos carbonílics experimentaran aquestes transicions a aproximadament les mateixes freqüències.

|3) Grups *cromòfors*: transicions electròniques amb freqüències característiques.

Els grups funcionals que es comporten com el carbonil s'anomenen *grups cromòfors*. Es caracteritzen per experimentar transicions electròniques localitzades en el grup funcional, i que per tant es produeixen a freqüències molt similars en tots els compostos que contenen el grup. La taula 15.1 mostra les longituds d'ona característiques d'alguns grups cromòfors.

Els grups cromòfors són els responsables del color de moltes molècules, encara que algunes de les transicions electròniques d'aquests grups corresponen a la regió ultraviolada de l'espectre.

|4) Els grups cromòfors són útils en *química analítica*.

Els grups cromòfors tenen moltes aplicacions en *química analítica*, on s'utilitzen per identificar compostos. Per exemple, la *ninhidrina* reacciona amb els aminoàcids produint un producte, els grups cromòfors del qual li donen un color porpra molt intens, que serveix per detectar empremtes dactilars, ja que aquestes contenen traces d'aminoàcids procedents de la suor (vegeu la figura 15.2).

15.4 El destí dels estats excitats

|1) Els estats electrònics excitats es desactiven per diversos mecanismes.

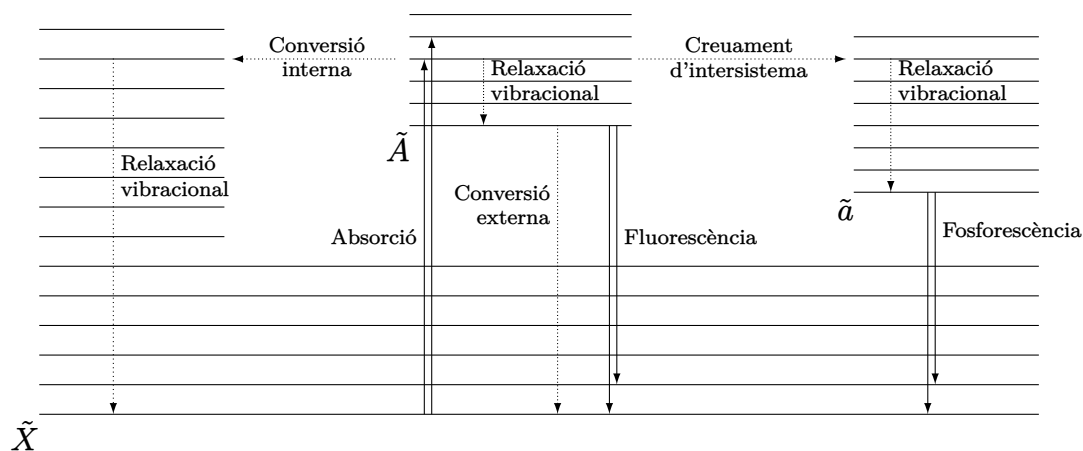


Figura 15.3: Diagrama de Jablonski per a un sistema amb tres estats: l'estat fonamental \tilde{X} (un *singlet*), un estat excitat \tilde{A} (també *singlet*), i un altre estat excitat \tilde{a} amb multiplicitat diferent de la de l'estat fonamental (*triplet*).

La figura 15.3 il·lustra quin pot ser el destí dels estats excitats de les molècules. Introduïrem alguns conceptes.

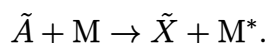
2) Relaxació vibracional: la molècula *xoca* i cau a un estat *vibracional* inferior.

La *relaxació vibracional* fa caure la molècula a estats vibracionals més baixos, però sempre dins *el mateix* estat electrònic. Pot produir-se de dues maneres.

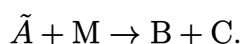
- Per xocs amb altres molècules, que s'emporten l'energia vibracional que cedeix la nostra molècula.
- En fase gasosa, on les col·lisions són poc freqüents, la molècula pot emetre radiació infraroja a mesura que va caient a nivells vibracionals més baixos.

3) Conversió externa: la molècula *xoca* i cau a un estat *electrònic* inferior.

En la *conversió externa*, la molècula (en un estat excitat) xoca amb altra molècula M i li cedeix part de l'energia. Com a conseqüència del xoc, la nostra molècula cau a un estat electrònic *diferent* d'energia més baixa (per exemple, l'estat fonamental),



Un cas particular seria una *reacció química*,



4) Conversió interna: transforma energia electrònica en vibracional (*mateix S*).

En la *conversió interna*, la molècula, sense xocar amb cap altra molècula, passa a un estat vibracional d'un altre estat electrònic amb la *mateixa multiplicitat*, és a dir, converteix energia electrònica en energia vibracional, sense que la molècula perdi o guany energia, i sense canviar la multiplicitat.

Alerta! La conversió interna és un procés *no radiatiu*: ni s'emet ni s'absorbeix cap fotó.

5) Creuament d'intersistema: transforma energia electrònica en vibracional (*diferent S*).

El *creuament d'intersistema* és similar a la *conversió interna*, però ara els estats electrònics inicial i final tenen diferent multiplicitat. Això fa que, a diferència de la conversió interna, es produeixi amb certa dificultat. Serà més important en molècules amb àtoms pesants, ja que aquests experimenten un acoblament espín-òrbita més intens.

El creuament d'intersistema també és un procés no radiatiu.

6) Fluorescència: emissió espontània de radiació (*mateix S*).

La *fluorescència* és l'emissió espontània de radiació entre estats amb la mateixa multiplicitat.

La fluorescència és un procés ràpid (típicament, entre 10^{-9} s i 10^{-8} s), encara que no tant com la relaxació vibracional, la conversió externa o la conversió interna.

7) Fosforescència: emissió espontània de radiació (*diferent S*).

La fosforescència és l'emissió espontània de radiació entre estats amb diferent multiplicitat. Aquesta transició hauria d'estar prohibida per la regla de selecció $\Delta S = 0$. Això no obstant, i degut a l'acoblament espín-òrbita,

la transició es produeix, encara que molt lentament (típicament, en intervals de segons o minuts). Per a observar-la, ha de fer-se a baixa temperatura o en estat sòlid, ja que les col·lisions desactiven la fosforescència.

|8) Els *diagrames de Jablonski* il·lustren el destí dels estats excitats.

La figura 15.3 il·lustra el cicle dels estat electrònics en un molècula.

L'absorció d'un fotó excita la molècula des de l'estat fonamental \tilde{X} (singlet) a un nivell vibracional elevat de l'estat excitat \tilde{A} (singlet). El diagrama mostra quatre maneres diferent de tornar al estat de partida.

1. Conversió interna a un nivell vibracional elevat de \tilde{X} , seguida de relaxació vibracional.
2. Relaxació vibracional seguida de conversió externa a \tilde{X} .
3. Relaxació vibracional seguida de fluorescència a \tilde{X} .
4. Creuament d'intersistema a un nivell vibracional elevat de l'estat electrònic \tilde{a} (triplet), seguit de relaxació vibracional i de fosforescència a \tilde{X} .

Apèndixs

Apèndix A

Matemàtiques (recordatori)

A.1 Nombres complexos

Afegim un petit recordatori de les propietats dels nombres complexos.

- **Definició:**

$$z = a + ib,$$

on a i b són nombres reals i $i = \sqrt{-1}$.

- **Conjugat complex:** El conjugat complex de $z = a + ib$ és

$$z^* = a - ib.$$

El conjugat del conjugat de z és z ,

$$(z^*)^* = z.$$

Pel que fa al conjugat d'una suma o producte de nombres complexos z i w , tenim que:

$$\begin{aligned}(z + w)^* &= z^* + w^* \\ (z \cdot w)^* &= z^* \cdot w^*\end{aligned}$$

- **Mòdul:** El mòdul al quadrat de z és

$$|z|^2 = zz^*.$$

- **Nombres reals:** Si un nombre complex és igual al seu conjugat, aleshores el nombre és real:

$$z = z^* \longrightarrow z = a.$$

- **Fórmula d'Euler:**

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

El conjugat de e^{ix} és e^{-ix} ,

$$\begin{aligned}(e^{ix})^* &= (\cos x + i \sin x)^* = \cos x - i \sin x \\ &= \cos(-x) + i \sin(-x) = e^{-ix}.\end{aligned}$$

A.2 Sumatoris

El símbol \sum (sumatori) s'utilitza per escriure sumes de forma compacta. Per exemple, la suma

$$S = s_1 + s_2 + \cdots + s_n$$

es pot expressar com

$$S = \sum_{i=1}^n s_i.$$

Repassem breument l'ús del sumatori.

- Quan el context ho permet, sovint s'ometen els límits del subíndex,

$$S = \sum_i s_i.$$

- El símbol utilitzat per al subíndex és arbitrari:

$$S = \sum_i s_i = \sum_j s_j = \sum_k s_k = \dots$$

- El producte de dues sumes dóna lloc al *doble sumatori*. Per exemple, si

$$\begin{aligned} S &= \sum_i s_i \\ T &= \sum_i t_i, \end{aligned}$$

el producte ST s'ha d'expandir amb subíndexs diferents:

$$\begin{aligned} ST &= \left(\sum_i s_i \right) \left(\sum_j t_j \right) = \sum_i s_i \left(\sum_j t_j \right) \\ &= \sum_i s_i \sum_j t_j = \sum_i \sum_j s_i t_j. \end{aligned}$$

Compte, que les següents relacions són incorrectes:

$$\begin{aligned} ST &\neq \sum_i s_i \sum_i t_i \\ ST &\neq \sum_i \sum_i s_i t_i. \end{aligned}$$

Apèndix B

Simetria (suplement)

B.1 Representacions irreductibles (RI)

|1) Abreujarem *representació irreductible* com *RI*.

El concepte *representació irreductible* pot abreujar-se com *RI* (en plural, RIs).

|2) Podem dir *RI* o també *espècie de simetria*.

En alguns llibres, les representacions irreductibles s'anomenen *espècies de simetria*.

|3) Cada *grup puntual* té la seva *taula de caràcters*.

La informació sobre la simetria d'una molècula està resumida en l'anomenada *taula de caràcters* del grup puntual a què pertany la molècula. Podeu trobar una selecció de taules de caràcters en B.4.

|4) Els caràcters de les RIs són a la *taula de caràcters*.

Els caràcters de les representacions irreductibles d'un grup puntual es troben en la *taula de caràcters* del grup.

|5) Ho il·lustrarem per al grup C_{3v} (el de l'amoníac).

Il·lustrarem el format de les taules de caràcters amb la taula de caràcters B.1, que correspon al grup C_{3v} , grup a què pertany, per exemple, la molècula d'amoníac (NH_3).

|6) El símbol del grup (C_{3v}) és al cantó superior esquerre.

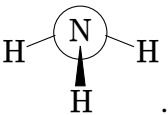
|7) El grup C_{3v} té tres classes: E , C_3 , σ_v .

|7.1) Les operacions de simetria s'agrupen en *classes*.

Les operacions de simetria d'un grup es distribueixen en *classes*. La definició rigorosa de classe és complicada, i, com que les classes que té cada grup apareixen en la corresponent taula de caràcters, no cal, per als objectius del present curs, donar detalls.

|7.2) C_{3v} té sis operacions de simetria.

Visualitzarem els elements de simetria del grup C_{3v} amb l'ajut de l'amoníac, que pertany a aquest grup,



L'amoníac té un eix C_3 (que travessa l'àtom de nitrogen) i tres plans σ_v (tots tres contenen l'eix C_3 , però cadascun d'ells és situat sobre un àtom d'hidrogen diferent).

Amb l'eix C_3 podem definir dues operacions de simetria (\hat{C}_3 i \hat{C}_3^2), mentre que cadascun dels tres plans ens dóna una operació $\hat{\sigma}_v$. A més a més, hem d'afegir l'operació *identitat* \hat{E} , que està present en totes les molècules.

Taula B.1: Taula de caràcters del grup C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

|7.3> Les classes (E , C_3 , σ_v) són a la primera fila.

El símbol per a cadascuna de les classes es posa en la primera fila de la taula de caràcters, a la dreta del símbol del grup.

- Classe E : Té només una operació de simetria, l'operació identitat \hat{E} . Tots els grups puntuals tenen una classe E com aquesta.
- Classe C_3 : Conté les dues rotacions \hat{C}_3 i \hat{C}_3^2 .
- Classe σ_v : Conté les tres reflexions $\hat{\sigma}_v$.

|7.4> Quantes operacions té cada classe?: $2C_3$, $3\sigma_v$.

Si la classe té més d'una operació, posem el nombre d'operacions davant del símbol de la classe. Per exemple, escriurem $2C_3$, $3\sigma_v$. Si la classe només té una operació de simetria (per exemple, la classe E) no cal posar res.

|8> Les Rls (A_1 , A_2 , E) són a la primera columna.

|8.1> Cada grup té un cert nombre de Rls.

Els símbols utilitzats per a designar les representacions irreductibles del grup puntual apareixen en la primera columna de la taula de caràcters, baix del símbol del grup: A_1 , A_2 , E . Estrictament parlant (vegeu §13.5.1|1)), hauríem d'utilitzar els símbols Γ_{A_1} , Γ_{A_2} , Γ_E , però és habitual, en el cas de representacions irreductibles, de no fer servir la lletra Γ .

Alerta! No confoneu la representació irreductible E amb l'operació identitat \hat{E} ni amb la classe E .

|8.2> El nombre de Rls és igual al nombre de classes.

Cada grup puntual té un nombre limitat de representacions irreductibles: el mateix nombre que el de classes d'operacions de simetria. Per exemple, el grup C_{3v} té tres classes (E , C_2 i σ_v) i tres representacions irreductibles (A_1 , A_2 , E).

|8.3> Cadascun dels orbitals ha de pertànyer a una RI.

Cadascun dels orbitals moleculars d'una molècula amb simetria ha de pertànyer a una de les representacions irreductibles del grup puntual de la molècula.

En el cas de l'amoníac, els orbitals moleculars pertanyeran, bé a la representació irreductible A_1 , bé a la A_2 , bé a l' E . Per exemple, direm que un orbital molecular ψ "pertany a la representació irreductible A_1 ", o, simbòlicament, $\psi \in A_1$.

|8.4> Els estats electrònics han de pertànyer a una RI.

Els estats electrònics (autofuncions del hamiltonià electrònic) també han de pertànyer a alguna de les representacions irreductibles del grup puntual de la molècula.

|8.5> Els modes normals han de pertànyer a una RI.

Cadascun dels modes normals de vibració i les corresponents coordenades normals Q_i han de pertànyer a una representació irreductible.

|9> La intersecció RI/classe ens dona els caràcters.

Caràcters d'una RI. Siga Γ_{RI} una representació irreductible d'un determinat grup, i \hat{R} una operació de simetria d'una de les classes del grup. El caràcter d' \hat{R} en Γ_{RI} , $\chi_{\text{RI}}(\hat{R})$, es troba en la intersecció entre la fila de Γ_{RI} i la columna de la classe.

Per exemple, per al grup C_{3v} , $\chi_E(\hat{C}_3)$ (el caràcter de \hat{C}_3 en la representació E) és -1.

|9.1> Totes les \hat{R} d'una classe tenen el mateix caràcter.

Per exemple, en la representació E del grup C_{3v} , tant el caràcter de \hat{C}_3 com el de \hat{C}_3^2 són -1.

|10> A_1 és la RI totalment simètrica.

Tots els grups puntuals tenen una representació irreductible amb tots els caràcters igual a 1. Aquesta representació irreductible s'anomena la representació *totalment simètrica*.

Per al grup C_{3v} , la representació totalment simètrica és la A_1 .

|11> Les Rls amb símbols A o B no estan degenerades.

Utilitzarem, com a símbol per a una representació irreductible *no degenerada*, les lletres A o B (que la representació no estigui degenerada implica que els orbitals moleculars o els modes normals de vibració que pertanyen a aquesta representació no estaran degenerats).

Si el caràcter de les rotacions al voltant de l'eix principal (C_3 per al C_{3v}) és 1, utilitzarem A , i, en cas contrari, B .

|12> Les RIs amb símbol E estan *doblement degenerades*.

Els orbitals moleculars o els modes normals de vibració que pertanyen a una representació irreductible E estaran doblement degenerats.

Alerta! No s'ha de confondre el símbol d'una RI doblement degenerada amb l'operació identitat \hat{E} ni amb la classe E .

|13> Les RIs amb símbol T estan *triplement degenerades*.

Els orbitals moleculars o els modes normals de vibració que pertanyen a una representació irreductible T estaran triplement degenerats.

|14> Amb *centre d'inversió*, les RIs són *gerade* o *ungerade*.

Si el grup puntual té centre d'inversió, aleshores les representacions irreductibles podran ser de tipus *gerade* o *ungerade*, cosa que indicarem afegint respectivament un subíndex g o u darrere del símbol de la representació. Serà *gerade* si el caràcter del centre d'inversió és positiu, i *ungerade* si és negatiu.

|15> Si cal, es posen sub- (1, ...) o superíndexs (', ", ...).

|16> Translacions i rotacions són a la penúltima columna.

La penúltima columna ens diu les representacions irreductibles a què pertanyen els components de les translacions (T_x , T_y i T_z) i els de les rotacions (R_x , R_y i R_z). Alerta que, en alguns llibres, s'utilitzen els símbols x , y i z en comptes de T_x , T_y i T_z .

Té aplicacions en espectroscòpia d'infrarojos i Raman.

|17> La polaritzabilitat és a l'última columna.

L'última columna ens diu les representacions irreductibles a que pertanyen els components de la polaritzabilitat (α_{xx} , ...). Alerta que, en alguns llibres, s'utilitzen els símbols xx , ... en comptes de α_{xx} , ...

Té aplicacions en espectroscòpia Raman.

B.2 Representacions reductibles

|1> Les representacions *reductibles* es podem reduir.

Representació reductible. Una representació *reductible* de les operacions de simetria d'un grup (Γ_{red}) es pot reduir i escriure's com a *suma directa* de les representacions *irreductibles* del grup. Simbòlicament:

$$\Gamma_{\text{red}} = n_1 \Gamma_{\text{RI},1} \oplus n_2 \Gamma_{\text{RI},2} \oplus \dots,$$

on $\Gamma_{\text{RI},i}$ és la i -èsima representació irreductible del grup, i els nombres n_i són enters positius o zeros.

Observacions:

- El símbol \oplus representa una *suma directa*, els detalls matemàtics de la qual són prescindibles per als objectius del present curs.
- Cada n_i representa el nombre de vegades que $\Gamma_{\text{RI},i}$ apareix en la representació reductible. Si $n_i = 0$, no cal posar ni n_i ni $\Gamma_{\text{RI},i}$ en la suma directa, i si $n_i = 1$, es posa $\Gamma_{\text{RI},i}$ però no cal posar n_i . Per exemple, per al grup C_{3v} , l'expressió

$$\Gamma_{\text{red}} = 1A_1 \oplus 0A_2 \oplus 2E$$

se simplifica a

$$\Gamma_{\text{red}} = A_1 \oplus 2E.$$

|2> Podem passar de caràcters a suma directa i a l'inrevés.

A l'hora de manipular representacions reductibles, és possible (i molt útil) calcular els caràcters que corresponen a una suma directa, i, a l'inrevés, obtindre la suma directa a partir dels caràcters. La idea s'esquematitza en la figura B.1, i el procediment detallat l'expliquem a continuació.

|3> És fàcil obtindre els caràcters d'una Γ_{red} reduïda.

$$\underbrace{\{\chi_{\text{red}}(\hat{R})\}}_{\text{Caràcters}} \Rightarrow \underbrace{n_1 \Gamma_{\text{RI},1} \oplus n_2 \Gamma_{\text{RI},2} \oplus \cdots}_{\text{Suma directa}}$$

Figura B.1: Esquema que il·lustra la possibilitat d'obtenir la suma directa d'una representació reductible a partir dels seus caràcters, i a l'inrevés.

Caràcters d'una Γ_{red} reduïda. El caràcter d'una operació de simetria \hat{R} en una representació reductible Γ_{red} escrita en forma reduïda com

$$\Gamma_{\text{red}} = n_1 \Gamma_{\text{RI},1} \oplus n_2 \Gamma_{\text{RI},2} \oplus \cdots$$

és

$$\chi_{\text{red}}(\hat{R}) = n_1 \chi_{\text{RI},1}(\hat{R}) + n_2 \chi_{\text{RI},2}(\hat{R}) + \cdots$$

Per exemple, per a la següent representació reductible del grup \mathcal{C}_{3v} ,

$$\Gamma_{\text{red}} = A_1 \oplus 2E,$$

els caràcters són

$$\begin{aligned} \chi_{\text{red}}(\hat{E}) &= \chi_{A_1}(\hat{E}) + 2\chi_E(\hat{E}) = 1 + 2 \cdot 2 = 5 \\ \chi_{\text{red}}(\hat{C}_3) &= \chi_{A_1}(\hat{C}_3) + 2\chi_E(\hat{C}_3) = 1 + 2 \cdot (-1) = -1 \\ \chi_{\text{red}}(\hat{\sigma}_v) &= \chi_{A_1}(\hat{\sigma}_v) + 2\chi_E(\hat{\sigma}_v) = 1 + 2 \cdot 0 = 1. \end{aligned}$$

Els caràcters d'operacions de la mateixa classe, per exemple \hat{C}_3 i \hat{C}_3^2 , són iguals.

Hem vist com obtenir els caràcters d'una representació expressada com a suma directa. A continuació farem a l'inrevés i explicarem com reduir una representació si coneixem els seus caràcters.

4) Podem reduir una representació a partir dels caràcters.

4.1) Dos casos, segons les operacions de les classes.

L'estratègia a seguir per a reduir una representació reductible depèn de quantes operacions de simetria tenen les classes del grup. Distingirem dos casos: totes les classes tenen *només una* operació, o bé, alguna classe té *més d'una* operació. Estudiarem els dos casos per separat.

4.2) Classes amb **només una** operació.

Reducció d'una Γ_{red} (classes amb una operació). Suposem que tenim els caràcters χ_{red} d'una representació reductible Γ_{red} , representació que volem expressar com a la següent suma directa,

$$\Gamma_{\text{red}} = n_1 \Gamma_{\text{RI},1} \oplus n_2 \Gamma_{\text{RI},2} \oplus \cdots,$$

on $\Gamma_{\text{RI},i}$ és la i -èsima representació irreductible del grup. Els nombres n_i es poden calcular amb la fórmula

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\text{RI},i}^*(\hat{R}) \chi_{\text{red}}(\hat{R}),$$

on

- h és l'ordre del grup (nombre d'operacions de simetria del grup).
- La suma es fa sobre totes les operacions de simetria \hat{R} del grup.
- $\chi_{\text{RI},i}(\hat{R})$ és el caràcter corresponent a \hat{R} per a $\Gamma_{\text{RI},i}$.
- $\chi_{\text{red}}(\hat{R})$ és el caràcter corresponent a \hat{R} per a Γ_{red} .

Il·lustrarem el procediment per a una representació reductible Γ_{red} del grup \mathcal{C}_{2v} , la taula de caràcters del qual es mostra en la taula B.2. Observeu com totes les classes d'aquest grup només tenen una operació de simetria.

Suposem que coneixem els caràcters de la Γ_{red} problema, els valor dels quals posem, per conveniència, en una fila al final de la taula de caràcters del grup:

Taula B.2: Taula de caràcters del grup C_{2v} .

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

• $\sigma_v(yz)$: en molècules planes, el pla molecular

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ_{red}	9	-1	1	3

Ara apliquem la fórmula explicada abans, tenint en compte que el grup C_{2v} té quatre operacions de simetria ($h = 4$),

$$\begin{aligned}
 n_{A_1} &= \frac{1}{4}(1 \cdot 9 + 1 \cdot [-1] + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3) = 3 \\
 n_{A_2} &= \frac{1}{4}(1 \cdot 9 + 1 \cdot [-1] + [-1] \cdot 1 + [-1] \cdot 3) = 1 \\
 n_{B_1} &= \frac{1}{4}(1 \cdot 9 + [-1] \cdot [-1] + 1 \cdot 1 + [-1] \cdot 3) = 2 \\
 n_{B_2} &= \frac{1}{4}(1 \cdot 9 + [-1] \cdot [-1] + [-1] \cdot 1 + 1 \cdot 3) = 3,
 \end{aligned}$$

cosa que ens dona:

$$\Gamma_{\text{red}} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2.$$

Alerta! Els valors que obtinguts per als n_i han de ser enters positius o zeros. En cas contrari, el procediment s'ha aplicat incorrectament, o bé els caràcters de la Γ_{red} són erronis.

Si alguna de les classes té més d'una operació es pot aplicar una fórmula més eficient i que expliquem a continuació.

|4.3) Classes amb més d'una operació.

Reducció d'una Γ_{red} (classes amb més d'una operació). Suposem que tenim els caràcters χ_{red} d'una representació reductible Γ_{red} , representació que volem expressar com a la següent suma directa,

$$\Gamma_{\text{red}} = n_1 \Gamma_{\text{RI},1} \oplus n_2 \Gamma_{\text{RI},2} \oplus \dots,$$

on $\Gamma_{\text{RI},i}$ és la i -èsima representació irreductible del grup. Els nombres n_i es poden calcular amb la fórmula

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_c g_c \chi_{\text{RI},i}^*(c) \chi_{\text{red}}(c),$$

on

- h és l'ordre del grup (nombre d'operacions de simetria del grup).
- El subíndex c corre sobre totes les classes d'operacions de simetria del grup.
- g_c és el nombre d'operacions de simetria en la classe c .
- $\chi_{\text{RI},i}(c)$ és el caràcter corresponent a les operacions de simetria de la classe c per a $\Gamma_{\text{RI},i}$.
- $\chi_{\text{red}}(c)$ és el caràcter corresponent a les operacions de simetria de la classe c per a Γ_{red} .

Observeu que aquesta fórmula és equivalent a l'explicada en §B.2|4.2) si totes les classes del grup tenen només una operació de simetria.

Taula B.3: Taula de caràcters del grup \mathcal{C}_s .

\mathcal{C}_s	E	$\sigma(xz)$		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}

Ho il·lustrarem amb l'exemple de la representació Γ_{red} del grup \mathcal{C}_{3v} que hem vist en §B.2|3). Posem els caràcters de Γ_{red} en una fila al final de la taula de caràcters del grup:

\mathcal{C}_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_{red}	5	-1	1

Ara apliquem la fórmula explicada abans, tenint en compte que el grup \mathcal{C}_{3v} té sis operacions de simetria ($h = 6$),

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 5 + 2 \cdot 1 \cdot [-1] + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1 \\ n_{A_2} &= \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 5 + 2 \cdot 1 \cdot [-1] + 3 \cdot [-1] \cdot 1) = 0 \\ n_E &= \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 5 + 2 \cdot [-1] \cdot [-1] + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 2, \end{aligned}$$

cosa que ens dona:

$$\Gamma_{\text{red}} = A_1 \oplus 2E,$$

en total acord amb el que hem vist en §B.2|3).

5) Necessitem les representacions Γ_{trans} i Γ_{rot} .

Representacions Γ_{trans} i Γ_{rot} . Les representacions Γ_{trans} i Γ_{rot} contenen respectivament els components de les translacions i de les rotacions que apareixen en la penúltima columna de les taules de caràcters. Els components podem aparèixer en les taules de tres maneres distintes i en cadascun dels tres casos l'expressió de Γ_{trans} i de Γ_{rot} serà diferent:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{trans}} &= \begin{cases} \Gamma_{T_x} \oplus \Gamma_{T_y} \oplus \Gamma_{T_z} & \text{cas } T_x, T_y \text{ i } T_z \\ \Gamma_{T_z} \oplus \Gamma_{(T_x, T_y)} & \text{cas } T_z \text{ i } (T_x, T_y) \\ \Gamma_{(T_x, T_y, T_z)} & \text{cas } (T_x, T_y, T_z) \end{cases} \\ \Gamma_{\text{rot}} &= \begin{cases} \Gamma_{R_x} \oplus \Gamma_{R_y} \oplus \Gamma_{R_z} & \text{cas } R_x, R_y \text{ i } R_z \\ \Gamma_{R_z} \oplus \Gamma_{(R_x, R_y)} & \text{cas } R_z \text{ i } (R_x, R_y) \\ \Gamma_{(R_x, R_y, R_z)} & \text{cas } (R_x, R_y, R_z) \end{cases} \end{aligned}$$

5.1) Exemple: cas T_x, T_y i T_z o R_x, R_y i R_z .

Per al grup \mathcal{C}_s , els components de la translació i de la rotació apareixen individualment en la taula de caràcters (taula B.3). Tots els components pertanyen a representacions irreductibles *no degenerades* (símbols A o B). Les representacions són:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{trans}} &= \Gamma_{T_x} \oplus \Gamma_{T_y} \oplus \Gamma_{T_z} = 2A' \oplus A'' \\ \Gamma_{\text{rot}} &= \Gamma_{R_x} \oplus \Gamma_{R_y} \oplus \Gamma_{R_z} = 2A'' \oplus A'. \end{aligned}$$

Els respectius caràcters poden obtindre's com hem explicat en §B.2|3):

\mathcal{C}_s	E	$\sigma(xz)$
A'	1	1
A''	1	-1
Γ_{trans}	3	1
Γ_{rot}	3	-1

5.2) Exemple: T_z i (T_x, T_y) o R_z i (R_x, R_y) .

Per al grup \mathcal{C}_{3v} , els components T_z i R_z apareixen individualment en la taula de caràcters (taula B.1) i pertanyen a representacions irreductibles *no degenerades* (símbols A o B). Els altres components, en canvi,

Taula B.4: Taula de caràcters del grup \mathcal{T}_d .

\mathcal{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	$(\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

apareixen com (T_x, T_y) i (R_x, R_y) i pertanyen a representacions *doblement degenerades* (símbol E). Les representacions són:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{trans}} &= \Gamma_{T_z} \oplus \Gamma_{(T_x, T_y)} = A_1 \oplus E \\ \Gamma_{\text{rot}} &= \Gamma_{R_z} \oplus \Gamma_{(R_x, R_y)} = A_2 \oplus E.\end{aligned}$$

Els respectius caràcters poden obtindre's com hem explicat en §B.2|3):

\mathcal{C}_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_{trans}	3	0	1
Γ_{rot}	3	0	-1

|5.3) Exemple: cas (T_x, T_y, T_z) o (R_x, R_y, R_z) .

Per al grup \mathcal{T}_d , els components de les translacions i rotacions apareixen agrupats com (T_x, T_y, T_z) o (R_x, R_y, R_z) en la taula de caràcters (taula B.4) i pertanyen a representacions irreductibles *triplement degenerades* (símbol T). Les representacions són:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{trans}} &= \Gamma_{(T_x, T_y, T_z)} = T_2 \\ \Gamma_{\text{rot}} &= \Gamma_{(R_x, R_y, R_z)} = T_1.\end{aligned}$$

En aquest cas no cal calcular els respectius caràcters, ja que venen directament en la taula de caràcters.

|5.4) Hi ha una fórmula alternativa per a χ_{trans} i χ_{rot} .

A banda del procediment que acabem de fer servir per obtindre els caràcters de Γ_{trans} i Γ_{rot} , existeix una alternativa [36, secció 9-6] que ens els dona sense necessitat de consultar les taules de caràcters, i que és vàlid per a qualsevol grup puntual. La indiquem a continuació:

	\hat{E}	$\hat{\sigma}$	\hat{i}	\hat{C}_n^k	\hat{S}_n^k
Γ_{trans}	3	1	-3	$2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) + 1$	$2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) - 1$
Γ_{rot}	3	-1	3	$2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) + 1$	$-2 \cos\left(\frac{2\pi k}{n}\right) + 1$

Recordeu que $\hat{C}_n \equiv \hat{C}_n^1$, i que $\hat{S}_n \equiv \hat{S}_n^1$.

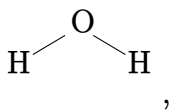
B.3 Regles de selecció vibracional

|1) La simetria ens diu quants modes són actius.

Per a una molècula amb simetria és possible deduir, a partir només de la geometria molecular, quants modes normals pertanyen a cada representació irreductible i quins d'ells són actius en l'infraroig i en Raman. Ho expliquem a continuació.

|2) Hem d'assignar la molècula al seu *grup puntual*.

Per estudiar l'espectre de vibració d'una molècula amb simetria, hem de començar assignant-la al seu *grup puntual*. Per exemple, la molècula d'aigua,

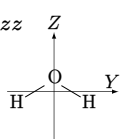


té un eix C_2 (en el pla del paper, travessant l'oxigen i a igual distància dels hidrògens) i dos plans σ_v (un, el pla del paper, l'altre, perpendicular). El grup puntual de l'aigua serà, doncs, el C_{2v} .

3) Necessitem la taula de caràcters del grup.

Una vegada classificada la molècula, necessitem la corresponent taula de caràcters (taula B.2), i que ara reproduint ací, tot indicant el criteri estàndard que se segueix per a orientar la molècula i poder distingir així entre els dos plans de reflexió (es fa coincidir l'eix principal C_2 amb l'eix Z , i el pla de la molècula amb el pla YZ):

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}



4) Necessitem la representació reducible Γ_{3N} .

Representació reducible Γ_{3N} . Γ_{3N} és una representació reducible que permet estudiar el moviment de tots els nuclis de la molècula, i que inclou components translacionals, rotacionals i vibracionals,

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{trans}} \oplus \Gamma_{\text{rot}} \oplus \Gamma_{\text{vib}}.$$

Els caràcters de Γ_{3N} tenen l'expressió:

$$\chi_{3N}(\hat{R}) = N_{\hat{R}} \cdot \chi_{\text{trans}}(\hat{R}),$$

on $N_{\hat{R}}$ és el nombre de nuclis de la molècula que **no** resulten desplaçats per l'operació de simetria \hat{R} , i $\chi_{\text{trans}}(\hat{R})$ el caràcter de Γ_{trans} per a \hat{R} .

Pel que fa a $N_{\hat{R}}$, podem aplicar el següent criteri per calcular-lo.

Nuclis no desplaçats ($N_{\hat{R}}$). El nombre de nuclis de la molècula que **no** resulten desplaçats per l'operació de simetria \hat{R} ($N_{\hat{R}}$) depèn del tipus d'operació de simetria:

- Si \hat{R} és l'operació identitat \hat{E} , cap nucli no resulta desplaçat, de manera que $N_{\hat{R}}$ és igual al nombre de nuclis de la molècula.
- Si \hat{R} és una rotació-reflexió \hat{S}_n , un nucli situat en el centre de la molècula (intersecció entre l'eix C_n i el pla σ_h que componen la rotació-reflexió) no es desplaça, però tots els demés sí que ho fan.
- Per a totes les demés operacions de simetria (rotacions, reflexions o inversions), els únics nuclis que no es desplacen són els situats sobre el respectiu element de simetria (eix de rotació, pla de reflexió o centre d'inversió).

Ho il·lustrem per a la molècula de aigua, afegint els caràcters de Γ_{trans} , el nombre de nuclis no desplaçats, i els caràcters de Γ_{3N} en les respectives files al final de la taula de caràcters:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	T_x
B_2	1	-1	-1	1	T_y
Γ_{trans}	3	-1	1	1	
$N_{\hat{R}}$	3	1	1	3	
Γ_{3N}	9	-1	1	3	

Explicuem ara com hem calculat els valors.

- Els caràcters de Γ_{trans} s'obtenen sumant els caràcters de les representacions irreductibles A_1 , B_1 i B_2 , que corresponen respectivament a T_z , T_x , i T_y (vegeu §B.2|5)).
- Pel que fa al nombre de nuclis no desplaçats ($N_{\hat{R}}$), l'operació identitat \hat{E} no en desplaça cap, $\hat{\sigma}_v(yz)$ tampoc no en desplaça cap, mentre que per a \hat{C}_2 i per a $\hat{\sigma}_v(xz)$ només l'oxigen queda al mateix lloc.
- Els caràcters de Γ_{3N} els obtenim per multiplicació de les dues files anteriors.

Una vegada que ja tenim els caràcters de Γ_{3N} , reduïm aquesta representació seguint el procediment que hem vist en §B.2|4), particularment l'exemple §B.2|4.2), que correspon al nostre cas i que dona finalment:

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2. \quad (\text{B.1})$$

5) Γ_{vib} s'obté restant Γ_{rot} i Γ_{trans} de Γ_{3N} .

En vist en §B.3|4) que Γ_{3N} conté, no només el component vibracional, sinó també el translacional i el rotacional. Com que ara només ens interessa el component vibracional, haurem de restar Γ_{trans} i Γ_{rot} de Γ_{3N} .

Γ_{trans} i Γ_{rot} les obtenim aplicant el procediment descrit en §B.2|5), que, per al cas de l'aigua, ens dona

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{rot}} &= B_2 \oplus B_1 \oplus A_2 \\ \Gamma_{\text{trans}} &= B_1 \oplus B_2 \oplus A_1. \end{aligned}$$

En restar aquestes representacions de la Γ_{3N} del aigua obtenim:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 \oplus B_2.$$

Això vol dir que dels tres modes normals de vibració de l'aigua, dos pertanyen a A_1 i un pertany a B_2 .

6) La simetria ens diu quins modes normals són *actius*.

6.1) En l'infraroig, un mode és *actiu* si pertany a la mateixa representació que T_x , T_y o T_z .

Regla de selecció (infraroig). Un mode normal de vibració és actiu en l'infraroig si pertany a la mateixa representació irreductible que T_x , T_y o T_z .

Per exemple, per a l'aigua, els dos modes que pertanyen a A_1 són actius en l'infraroig perquè T_z pertany a A_1 (vegeu la taula B.2). El mode que pertany a B_2 també es actiu perquè $T_y \in B_2$.

6.2) En Raman, un mode és *actiu* si pertany a la mateixa representació que α_{xx} , \dots , α_{zz} .

Regla de selecció (Raman). Un mode normal de vibració és actiu en Raman si pertany a la mateixa representació irreductible que α_{xx} , α_{xy} , α_{xz} , α_{yy} , α_{yz} o α_{zz} .

Per exemple, per a l'aigua, els dos modes que pertanyen a A_1 són actius en Raman perquè α_{xx} , α_{yy} i α_{zz} pertanyen a A_1 (vegeu la taula B.2). El mode que pertany a B_2 també es actiu perquè $\alpha_{yz} \in B_2$.

6.3) Molècules amb centre d'inversió: o infrarojos o Raman (o cap dels dos).

Les molècules amb centre d'inversió han de complir l'anomenada *regla d'exclusió mútua*.

Regla d'exclusió mútua. En les molècules amb centre d'inversió, els modes de vibració que són actius en l'infraroig són inactius en Raman, i viceversa.

La raó és que, per a molècules d'aquest tipus, els components T_x , T_y i T_z pertanyen a representacions ungerade (amb subíndex u), mentre que els components α_{xx} , \dots , α_{zz} pertanyen a representacions gerade (amb subíndex g).

Compte que pot haver-hi modes que siguin inactius en infrarojos i en Raman.

6.4) Bandes diferents de les fonamentals poden involucrar modes inactius.

Un mode inactiu *no* dona lloc a cap *banda fonamental*. Compte, però, que un mode inactiu pot veure's involucrat en bandes diferents de les fonamentals (sobretons, bandes de combinació, ...) que *sí* apareixen en l'espectre.

B.4 Taules de caràcters

C_s	E	$\sigma(xz)$		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}

C_2	E	$C_2(z)$		
A	1	1	T_z, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
B	1	-1	T_x, T_y, R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}

- $\sigma_v(yz)$: en molècules planes, el pla molecular

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
A_u	1	-1	T_x, T_y, T_z	

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_1	1	1	-1	-1	T_z, R_z	α_{xy}
B_2	1	-1	1	-1	T_y, R_y	α_{xz}
B_3	1	-1	-1	1	T_x, R_x	α_{yz}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	α_{xz}
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	α_{yz}
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

- L'eix x és l'eix C_2 perpendicular al pla molecular
- L'eix z és l'eix C_2 que passa pel màxim nombre d'àtoms, o, en cas d'empat, l'eix que talla el màxim nombre d'enllaços.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

\mathcal{D}_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_6$	$2S_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	-1	1	-2	0	0		(R_x, R_y) (T_x, T_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yz}, \alpha_{xy})$
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	1	-1	2	0	0		
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

\mathcal{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	$(\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$

Bibliografia

- [1] *Wikipedia, the free encyclopedia*. <https://en.wikipedia.org>.
- [2] Shankar, R.: *Principles of Quantum Mechanics*. Kluwer Academic, New York, segona edició, 1994.
- [3] Tonomura, A., J. Endo, T. Matsuda i T. Kawasaki: *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern*. Am. J. Phys., 57:117–120, 1989.
- [4] *Dr Quantum - Double Slit Experiment*. <https://www.youtube.com/watch?v=tjLpne-0XPQ>.
- [5] *Quantum Theory - Full Documentary HD*. https://www.youtube.com/watch?v=CBrsWPCp_rs.
- [6] Levine, Ira N.: *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, cinquena edició, 2000.
- [7] McWeeny, Roy: *Quantum Mechanics. Principles and Formalism*. Dover Publications, Mineola, New York, 1972.
- [8] Neumann, J. von: *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*. Princeton University Press, Princeton, 1955.
- [9] Cohen-Tannoudji, Claude, Bernard Diu i Francl Laloë: *Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [10] Atkins, P. W.: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, tercera edició, 1997.
- [11] McWeeny, R. i B. T. Sutcliffe: *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1969.
- [12] Szabo, Attila i Neil S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola, New York, 1996.
- [13] *Quantum spin and the Stern-Gerlach experiment*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quantum_spin_and_the_Stern-Gerlach_experiment.ogv.
- [14] Pilar, Frank L.: *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, segona edició, 1990.
- [15] Schiff, Leonard I.: *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, Auckland, tercera edició, 1968.
- [16] Galindo, A. i P. Pascual: *Mecánica Cuántica*. Alhambra, Madrid, 1978.
- [17] Messiah, Albert: *Mecánica Cuántica*, volum 2. Editorial Tecnos, Madrid, 1975.
- [18] Bertran Rusca, Joan, Vicenç Branchadell Gallo, Miquel Moreno Ferrer i Mariona Sodupe Roure: *Química Cuántica*. Editorial Síntesis, Madrid, 2000.
- [19] Levine, Ira N.: *Espectroscopía Molecular*. Editorial AC, Madrid, 1980.
- [20] Bates, D. R., Kathleen Ledsham i A. L. Stewart: *Wave Functions of the Hydrogen Molecular Ion*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 246:215–240, 1953.
- [21] Slater, John C.: *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill, New York, segona edició, 1968.
- [22] Pauling, Linus: *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York, tercera edició, 1960.

- [23] *Symmetry Resources at Otterbein University*. <http://symmetry.otterbein.edu>.
- [24] Lowe, John P.: *Quantum Chemistry*. Academic Press, San Diego, segona edició, 1993.
- [25] Hamermesh, Morton: *Group Theory and its Application to Physical Problems*. Dover Publications, New York, 1962.
- [26] IUPAC: *Magnituds, unitats i símbols en química física*. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, segona edició, 2008.
- [27] Requena, Alonso i José Zúñiga: *Espectroscopía*. Pearson, Madrid, 2004.
- [28] Hollas, J. Michael: *High Resolution Spectroscopy*. Wiley, Chichester, segona edició, 1998.
- [29] Hollas, J. Michael: *Modern Spectroscopy*. Wiley, Chichester, quarta edició, 2004.
- [30] Heitler, W.: *The Quantum Theory of Radiation*. Dover, New York, 1984.
- [31] Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, volum I. Spectra of Diatomic Molecules. Krieger, Malabar, Florida, segona edició, 1950.
- [32] Steinfeld, Jeffrey I.: *Molecules and Radiation*. Dover Publications, Mineola, New York, segona edició, 2005.
- [33] Pauling, Linus i E. Bright Wilson, Jr.: *Introduction to Quantum Mechanics*. Dover, New York, 1985.
- [34] Luaña, Victor, Victor Manuel García Fernández, Evelio Francisco i José Manuel Recio: *Espectroscopía Molecular*. Universidad de Oviedo, Oviedo, 2002.
- [35] Goldstein, Herbert: *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, segona edició, 1980.
- [36] Bishop, David M.: *Group Theory and Chemistry*. Dover, New York, 1993.
- [37] Harris, Daniel C. i Michael D. Bertolucci: *Symmetry and Spectroscopy*. Dover, New York, 1989.
- [38] Laidler, Keith J. i John H. Meiser: *Physical Chemistry*. Houghton Mifflin Company, Boston, tercera edició, 1999.