

Espectroscòpia, fotoquímica i làsers

1. Bases de l'espectroscòpia

2. Transicions monofotòniques per dipol elèctric

3. Làsers

4. Processos multifotònics

5. Activitat òptica

6. Fotoquímica

7. Transicions per dipol magnètic

Juan Carlos Paniagua

jpaniagua@ub.edu

Departament de Química Física

Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB)

Universitat de Barcelona

Setembre de 2007. Revisat al gener de 2014

PDF disponible en <http://diposit.ub.edu/dspace/>

Original en Keynote'09 disponible sota demanda

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



I. Bases de l'espectroscòpia

Setembre de 2007 - gener de 2014

Radiació electromagnètica

$$\vec{\nabla} \times \vec{F} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_q$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{F} = \begin{vmatrix} \vec{u}_x & \vec{u}_y & \vec{u}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_x & F_y & F_z \end{vmatrix}$$

En el buit:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{F} \quad \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \frac{\rho_q}{\epsilon_0}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{F}}{\partial t} + \mu_0 \vec{j}$$

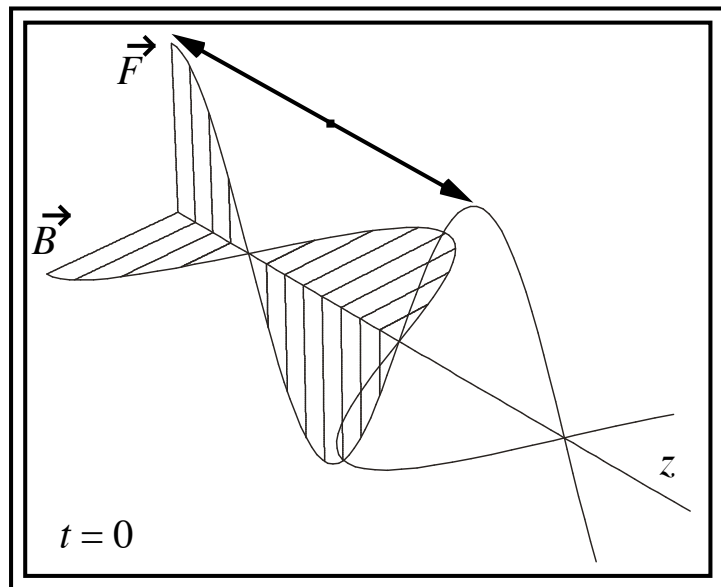
Ones PML

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{u}_x F \cos(\omega t - kz + \varphi) \\ \vec{B} &= \vec{u}_y B \cos(\omega t - kz + \varphi)\end{aligned}$$

$$c = \frac{\omega}{k}$$

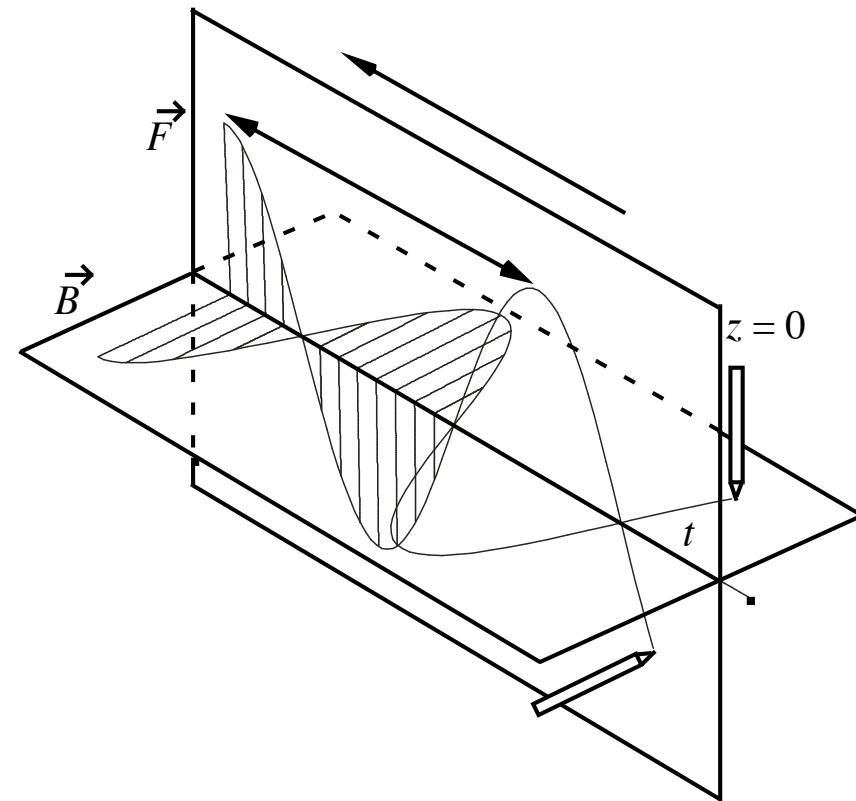
$$F = cB$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2,99792458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$



$$\begin{aligned}\vec{F}_{t=0} &= \vec{u}_x F \cos(-kz) = \vec{u}_x F \cos kz \\ \vec{B}_{t=0} &= \vec{u}_y B \cos kz\end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{k}{2\pi}$$

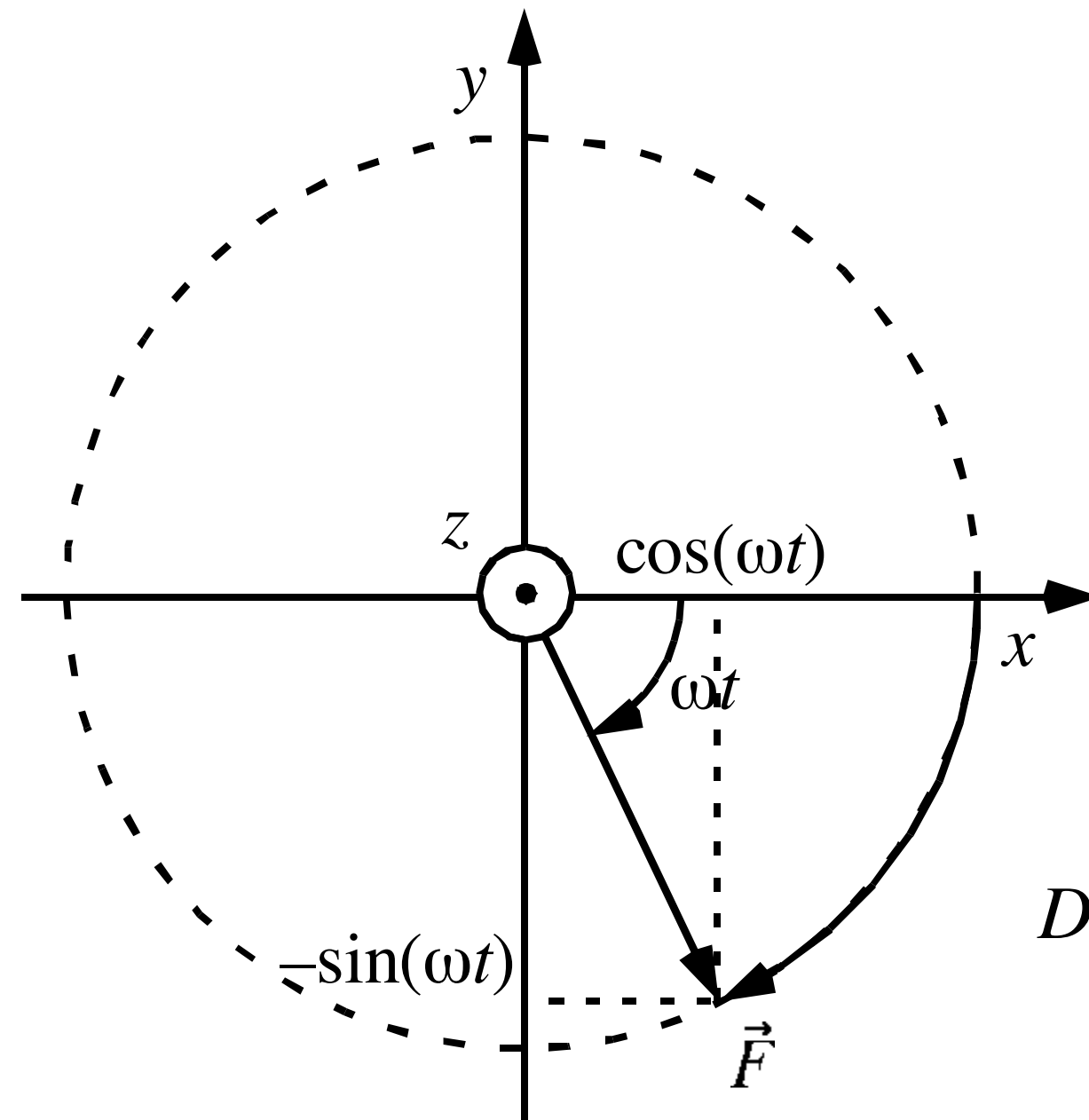


$$\begin{aligned}\vec{F}_{z=0} &= \vec{u}_x F \cos \omega t \\ \vec{B}_{z=0} &= \vec{u}_y B \cos \omega t\end{aligned}$$

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} \quad \nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi}$$

Ones PMC

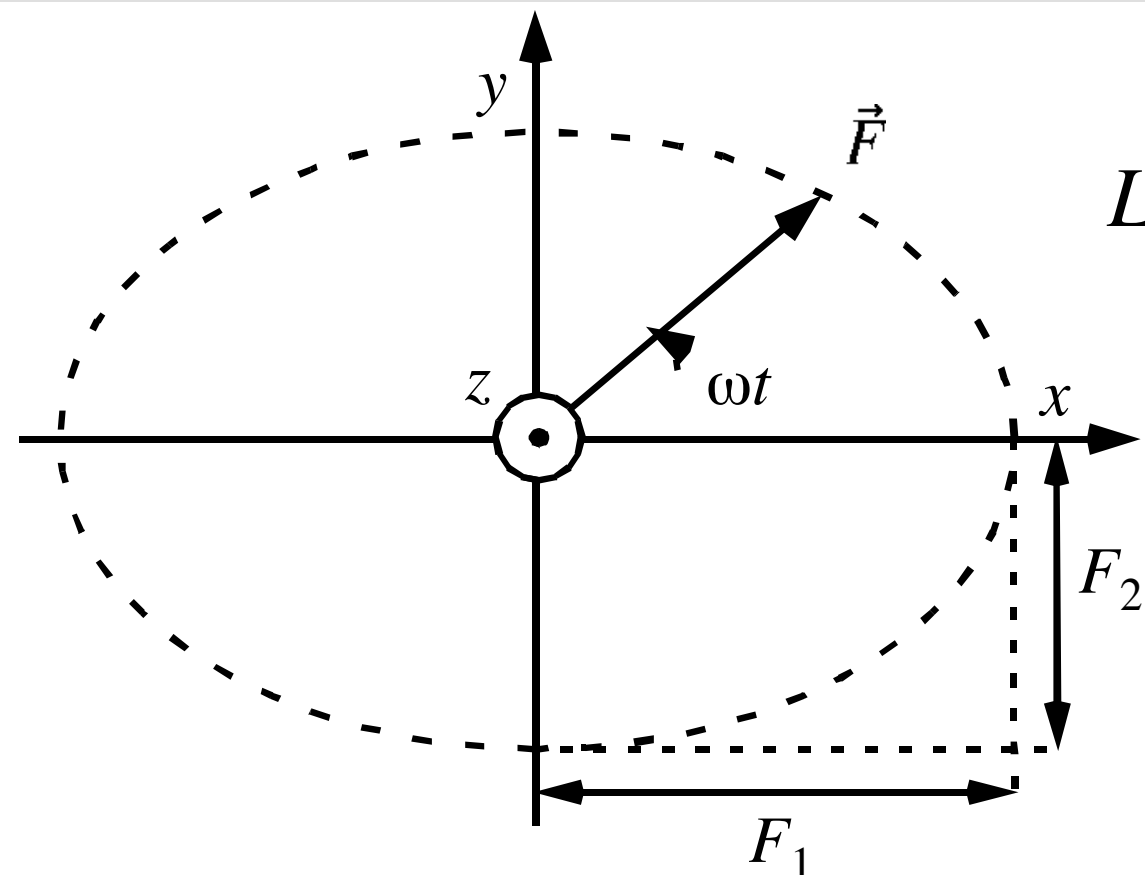
$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{u}_x F \cos(\omega t - kz) + \vec{u}_y F \cos\left(\omega t - kz + \frac{\pi}{2}\right) \\ &= \vec{u}_x F \cos(\omega t - kz) - \vec{u}_y F \sin(\omega t - kz)\end{aligned}$$



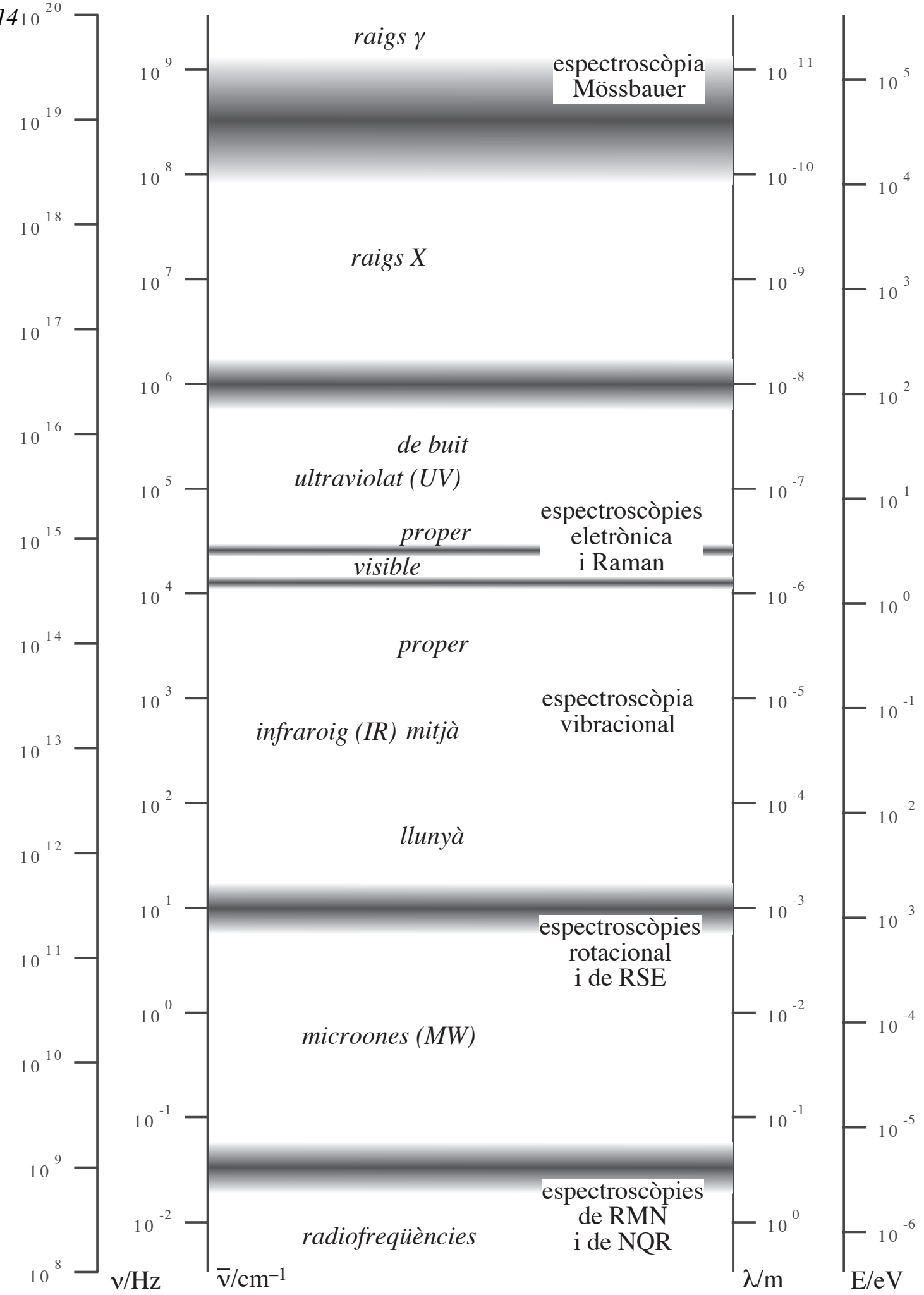
Ones PMC

Exercici 7.2

✎ Comproveu que la suma de dues ones electromagnètiques PML de freqüència angular ω i amplituds del camp elèctric F_1 i F_2 respectivament, que es propaguen segons la direcció de l'eix z , polaritzades linealment la primera segons la direcció de l'eix x i la segona segons la de l'eix y , i desfasada la segona $-\pi/2$ respecte de la primera, és una ona polaritzada el·lípticament, el camp elèctric de la qual gira al voltant de l'eix z amb velocitat angular constant ω en sentit antihorari vist des del semieix z positiu. *Suggestiment:* Tingueu en compte que els punts (F_x, F_y) d'una el·lipse de semieixos F_1 i F_2 alineats amb els eixos x i y compleixen l'equació: $(F_x^2/F_1^2) + (F_y^2/F_2^2) = 1$.



Epectre electro- magnètic



Desenvolupament multipolar de l'energia clàssica d'interacció

Camp elèctric estàtic:

$$E_{m-F} = \sum_{j=1}^n q_j V(\vec{r}_j)$$

$$E_{m-F} = V_0 q - \vec{F}_0 \cdot \vec{d} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 Q_{xx} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 Q_{xy} + \dots + \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 Q_{zz} \right] - \dots$$

*moment
elèctric d'ordre zero
o monopolar elèctric*

$$q \equiv \sum_{j=1}^n q_j$$

*moment
elèctric d'ordre u
o dipolar elèctric*

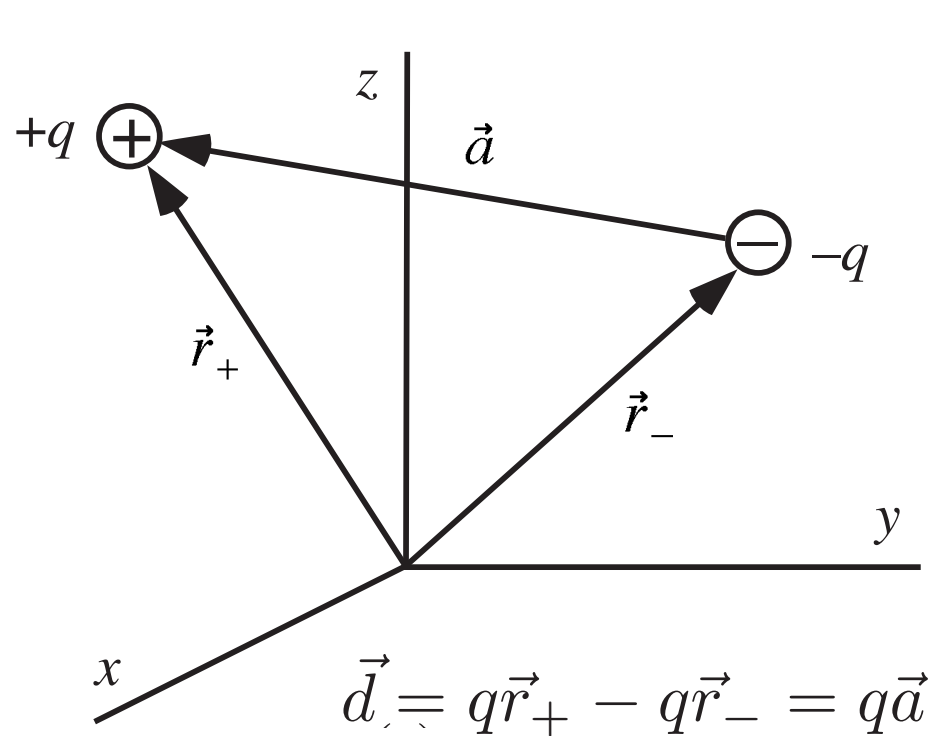
$$\begin{cases} d_x \equiv \sum_{j=1}^n q_j x_j \\ d_y \equiv \sum_{j=1}^n q_j y_j \\ d_z \equiv \sum_{j=1}^n q_j z_j \end{cases}$$

*moment
elèctric d'ordre dos
o quadrupolar elèctric*

$$\begin{cases} Q_{xx} \equiv \sum_{j=1}^n q_j x_j^2 \\ Q_{xy} \equiv \sum_{j=1}^n q_j x_j y_j \\ \dots \\ Q_{zz} \equiv \sum_{j=1}^n q_j z_j^2 \end{cases}$$

etc.

Moments multipolars elèctrics



$$Q_{xx} = q \left(\frac{a}{2} \right)^2 + q \left(-\frac{a}{2} \right)^2 - q0 - q0 = \frac{1}{2}qa^2$$

Exercici 7.5

Determineu la càrrega neta i el moment dipolar elèctric d'un sistema format per dues càrregues puntuals de magnitud $-q$ separades una distància $2a$ i una tercera càrrega de magnitud $3q$ situada en el punt mig de la línia que uneix les dues primeres, referit als orígens següents:

- la posició de la càrrega positiva, i
- la posició d'una de les càrregues negatives.

Resultats: q ; a) $\vec{d} = \vec{0}$; b) $d_x = d_y = 0$, $d_z = qa$ (si la càrrega positiva està en el semieix $z > 0$).

Distribuciones continuas de càrrega

$$\vec{d} = \sum_{j=1}^n \vec{r}_j q_j \longrightarrow \int_{\mathcal{R}^3} \vec{r} dq \longrightarrow \int_{\mathcal{R}^3} \vec{r} \rho_q(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\sum_{j=1}^n (\dots) q_j \longrightarrow \int_{\mathcal{R}^3} (\dots) \rho_q(\vec{r}) d\vec{r}$$

Exemple: àtom d'hidrogen

$$\langle \Psi | \widehat{d}_x | \Psi \rangle = \int_{\mathcal{R}^3} \Psi^*(\vec{r}) (-ex) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\mathcal{R}^3} (-ex) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\mathcal{R}^3} x \rho_q(\vec{r}) d\vec{r}$$

Moments multipolars elèctrics

Exercici 7.7

Calculeu el moment dipolar elèctric d'un àtom d'hidrogen en el seu estat fonamental en les dues situacions següents:

- a) Àtom aïllat.
- b) Àtom sotmès a un camp elèctric estàtic i uniforme d'intensitat $F = 0,1$ u.a. dirigit segons la direcció del semieix z positiu.

Suggeriments: Prengueu com a origen de coordenades, la posició del nucli i, pel cas b, empreu la funció d'ona aproximada (5.28).

Resultats: a) 0; b) $(0,275 \text{ u.a.}) \vec{u}_z$. $\Psi_1 = 0,982\phi_{1s} - 0,188\phi_{2p_z}$. (5.28)

Exercici 7.8

Indiqueu si té moment dipolar cadascun dels següents àtoms o molècules, suposats als seus respectius estats electrònics fonamentals amb els nuclis fixos en les seves posicions d'equilibri. En cas afirmatiu, indiqueu l'eix que conté el vector esmentat.

- a) Ne; b) CO₂; c) CO; d) H₂O; e) CH₄; f) CH₃Cl; g) piridina (NC₅H₅).

Resultats: a) no; b) no; c) sí, eix internuclear; d) sí, bisectriu de l'angle HOH; e) no; f) sí, eix C-Cl; g) sí, eix N-C_{para}.

Desenvolupament multipolar de l'energia clàssica d'interacció

Camps dependents del temps:

$$E_{m-r} = V_0 q - \vec{F}_0 \cdot \vec{d} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 Q_{xx} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 Q_{xy} + \dots + \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 Q_{zz} \right] - \dots$$

$$- \vec{B}_0 \cdot \vec{\mu} - \dots$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I$$

$$\vec{\mu}_L = \sum_{i=1}^n \frac{-e}{2m_e} \vec{l}_i = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_S = \sum_{i=1}^n g_e \frac{-e}{2m_e} \vec{s}_i = g_e \frac{-e}{2m_e} \vec{S}$$

$$\vec{\mu}_J = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e}{2m_A} \vec{j}_A$$

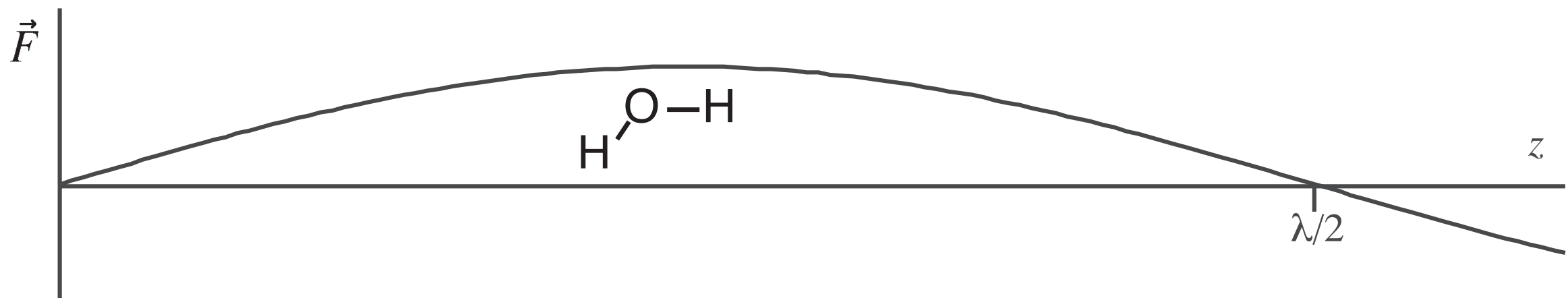
$$\vec{\mu}_I = \sum_{A=1}^N (g_N)_A \frac{e}{2m_p} \vec{I}_A$$

Magnitud relativa de les interaccions elèctrica i magnètica

$$q \left(\vec{F} + \vec{v} \times \vec{B} \right) = -eB (c\vec{u}_x + \vec{v} \times \vec{u}_y) \cos(\omega t - kz + \varphi)$$

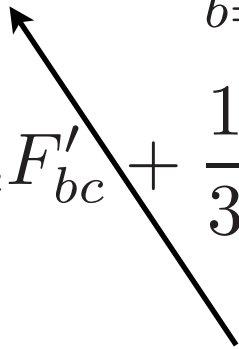
El valor màxim del component magnètic d'aquesta força s'obté quan $\vec{v}$ és perpendicular a $\vec{B}$, de manera que

$$\frac{\text{força magnètica}}{\text{força elèctrica}} \leq \frac{-eBv \cos(\omega t - kz + \varphi)}{-eBc \cos(\omega t - kz + \varphi)} = \frac{v}{c}$$



Polaritzabilitat i magnetitzabilitat

Camp elèctric estàtic:

$$\begin{aligned}
 d_a(\vec{F}) &= d_a(\vec{0}) + \sum_{b=x}^z \alpha_{ab} F_b + \frac{1}{2} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \beta_{abc} F_b F_c + \frac{1}{6} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z \gamma_{abcd} F_b F_c F_d \\
 &+ \frac{1}{3} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z A_{a:bc} F'_{bc} + \frac{1}{3} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z B_{ab:cd} F_b F'_{cd} + \dots
 \end{aligned}$$


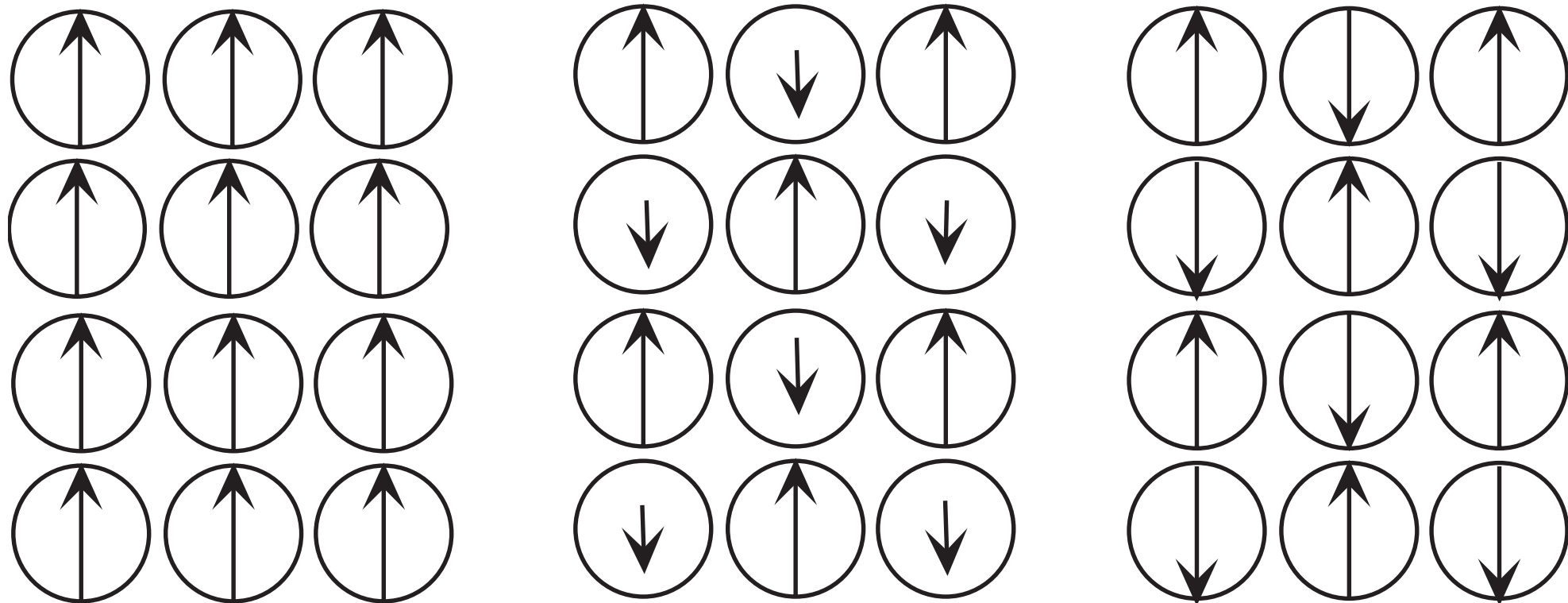
$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

Camp magnètic estàtic:

$$\mu_a(\vec{B}) = \mu_a(\vec{0}) + \sum_{b=x}^z \xi_{ab} B_b + \dots$$

Polarització i magnetització

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \chi_e \epsilon_0 \vec{E} & \chi_e &= \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \\ \vec{M} &= \chi_m \frac{1}{\mu} \vec{B} & \chi_m &= \frac{\mu}{\mu_0} - 1\end{aligned}$$



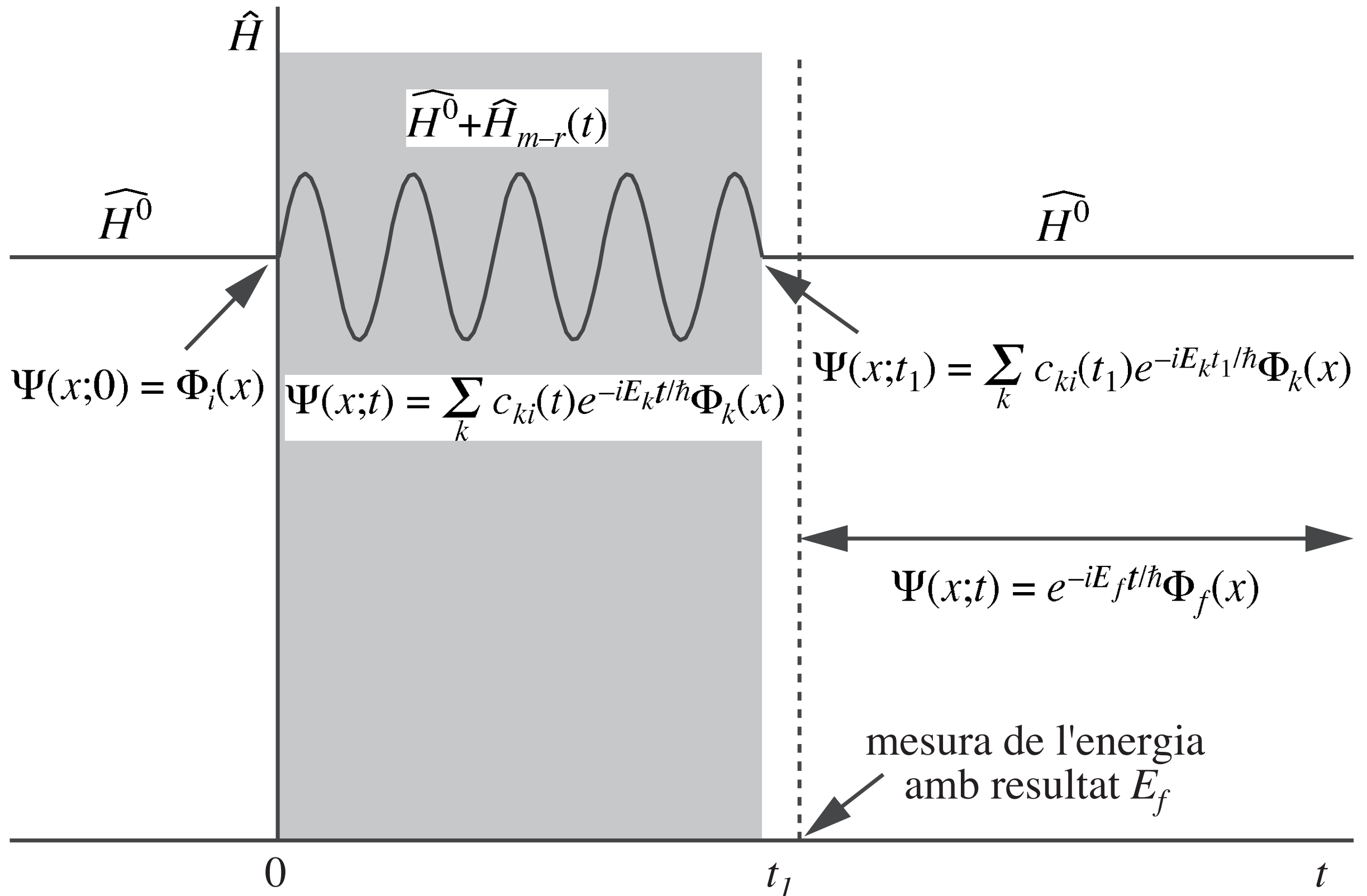
Tractament quàntic de la interacció

$$\hat{H} = \begin{cases} \hat{H}^0 & \text{per a } t \leq 0 \\ \hat{H}^0 + \widehat{H_{m-r}}(t) & \text{per a } 0 < t < t_1 \\ \hat{H}^0 & \text{per a } t \geq t_1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \widehat{H_{m-r}}(t) = & V_0 q - \vec{F}_0 \cdot \hat{\vec{d}} - \vec{B}_0 \cdot \hat{\vec{\mu}} \quad (\dots) \\ & - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 \widehat{Q_{xx}} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 \widehat{Q_{xy}} + \dots + \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 \widehat{Q_{zz}} \right] + \dots \end{aligned}$$

$$\hat{\vec{d}} = \sum_{j=1}^n q_j \hat{\vec{r}}_j \quad \hat{\vec{\mu}}_L = \frac{-e}{2m_e} \hat{\vec{L}} \quad \text{etc.}$$

Tractament quàntic de la interacció



Evolució de l'estat del sistema

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x; t)$$

- si $\hat{H} = \hat{H}^0$

- solucions en variables separades (estats estacionaris):

$$\Psi_k(x; t) = e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) \qquad \hat{H}^0 \Phi_k(x) = E_k \Phi_k(x)$$

- solució general (estats no estacionaris):

$$\Psi(x; t) = \sum_k c_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)$$

- si $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t)$

$$\Psi(x; t) = \sum_k a_k(t) \Phi_k(x)$$

$$a_k(t) = c_k(t) e^{-iE_k t/\hbar}$$

$$\Psi(x; t) = \sum_k c_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)$$

Equació d'evolució dels coeficients

$$\Psi(x; 0) = \Phi_i(x)$$

$$\Psi(x; t) = \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)$$

$$t \in (0, t_1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x; t)$$

$$\frac{dc_{fi}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_{ki}(t) e^{i\omega_{fk}t} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \right| \Phi_k \right\rangle$$

$$t \in (0, t_1)$$

$$\omega_{fk} \equiv \frac{E_f - E_k}{\hbar}$$

Pertorbacions depenents del temps

$$c_{ki}(t) \approx c_{ki}(0) = \delta_{ki} \quad \forall k$$

$$\frac{dc_{fi}^{(1)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{fi}t} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_i \right. \right\rangle \quad t \in (0, t_1)$$

Per a qualsevol $\Phi_f \neq \Phi_i$ ($c_{ii}(t)$ es pot obtenir normalitzant Ψ):

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t') \Phi_i \right. \right\rangle dt'$$

Aproximació dipolar

$$\widehat{H_{m-r}}(t) = V_0(t)q - \vec{F}_0(t) \cdot \widehat{\vec{d}} - \vec{B}_0(t) \cdot \widehat{\vec{\mu}}$$

$$\widehat{H_{m-r}}(t) = V_0(t)q - F \cos(\omega t) \widehat{d}_x - B \cos(\omega t) \widehat{\mu}_y \quad (\text{ona PML})$$

$$\widehat{H_{m-r}}(t) = V_0(t)q - F \widehat{W} \cos(\omega t)$$

$$\widehat{W} \equiv \widehat{d}_x + \frac{1}{c} \widehat{\mu}_y$$

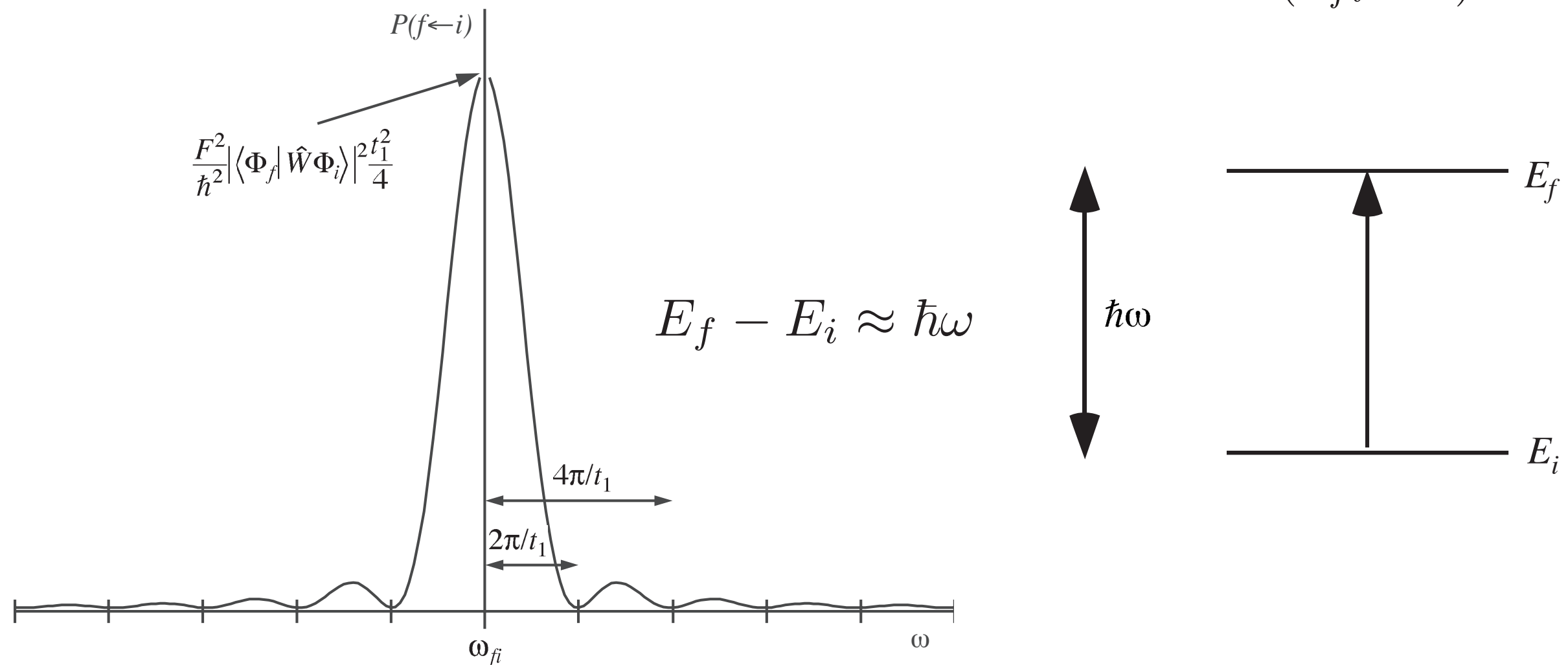
$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{F \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right)$$

Probabilitat de transició: absorció

$$\Psi(x; t) = \sum_k a_k(t) \Phi_k(x) \rightarrow P_{t_1}(E_f) = |a_{fi}(t_1)|^2 = \left| c_{fi}(t_1) e^{-iE_f t_1/\hbar} \right|^2 = |c_{fi}(t_1)|^2$$

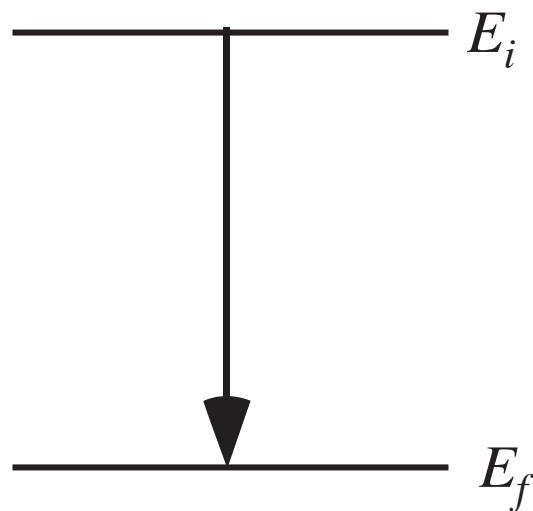
• Si $E_f > E_i$

$$P(f \leftarrow i) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 [(\omega_{fi} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}$$



Probabilitat de transició: emissió

- Si $E_f < E_i$



$$P(i \rightarrow f) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \Phi_f \left| \widehat{W} \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2 \frac{\sin^2 [(\omega_{si} + \omega)t_1/2]}{(\omega_{fi} + \omega)^2}$$

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \widehat{W} \right| \Phi_i \right\rangle \right|^2 \frac{\sin^2 [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2}$$

($E_s > E_i$, ona PML)

Radiació policromàtica

$$\nu_{si} \equiv \frac{\omega_{si}}{2\pi} = \frac{E_s - E_i}{h}$$

densitat d'energia per unitat de freqüència

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{2\hbar^2\epsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \widehat{d}_x \Phi_i \right\rangle + \frac{1}{c} \left\langle \Phi_s \left| \widehat{\mu}_y \Phi_i \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si})$$

(ona PL)

Regles de selecció de primer ordre
(o de processos monofotònics)

Example: oscil. harm. monodim.

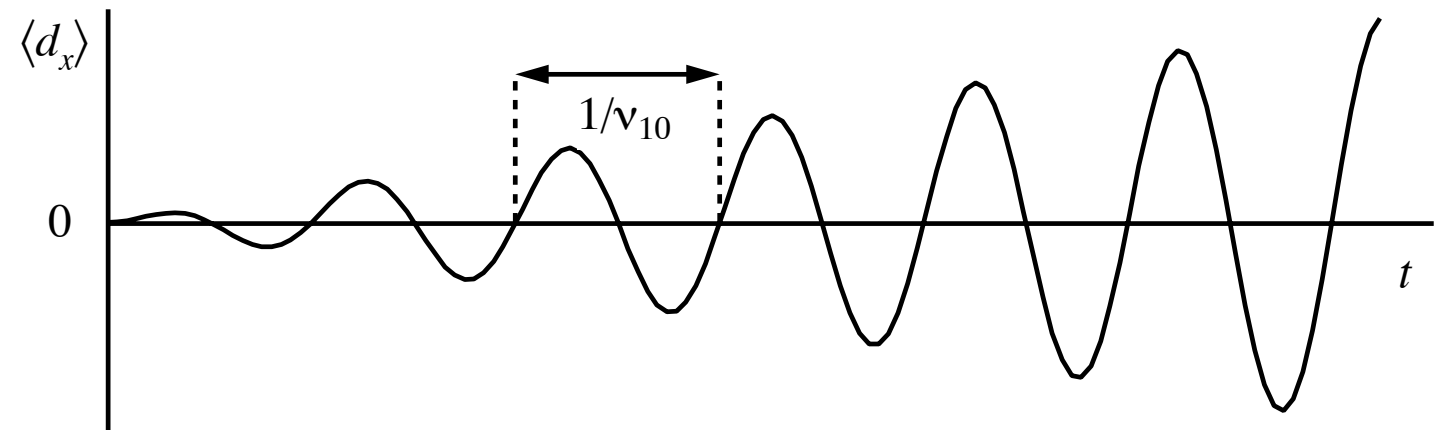
- Transició $1 \leftrightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 | \widehat{d}_x \Phi_0 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1^*(x) q x \Phi_0(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} q x \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} dx \\ &= \left(\frac{2\alpha^2}{\pi} \right)^{1/2} 2q \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{q}{\sqrt{2\alpha}} \neq 0 \end{aligned}$$

$$\Psi(x; t) = c_{00}(t) e^{-iE_0 t/\hbar} \Phi_0(x) + c_{10}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} \Phi_1(x) \quad t \in (0, t_1)$$

$$\langle d_x \rangle(t) \approx \frac{Fq^2}{2\hbar\alpha} t \sin 2\pi\nu_{10}t \quad t \in (0, t_1)$$

$$\nu_{10} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$$



Exemple: oscil. harm. monodim.

- Transició $2 \leftrightarrow 0$:

$$\langle \Phi_2 | \widehat{d}_x \Phi_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_2^*(x) qx \Phi_0(x) dx = 0$$

- Transició $2 \leftrightarrow 1$:

Exercici 7.17

Indiqueu si estarà permesa per dipol elèctric la transició entre el primer i el segon estats excitats d'un oscil·lador harmònic unidimensional carregat que es mou segons la direcció de l'eix x , irradiat mitjançant una ona plana polaritzada segons la direcció d'aquest mateix eix. Indiqueu també la freqüència que correspon a l'esmentada transició expressada en funció de la massa, càrrega i constant de força de l'oscil·lador.

Resultat: Sí; $\frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$.

Exercicis

Exercici 7.20

Demostreu que, per a una partícula amb moviment restringit a un eix (x) l'energia potencial de la qual és una funció parella de x , les transicions entre estats amb la mateixa paritat estan prohibides per dipol elèctric (*regla de Laporte*).

Suggeriment: Llegiu el paràgraf que precedeix l'exercici 3.14 (pàg. 150).

Exercici 7.21

Per a un àtom d'hidrogen, demostreu que la regla de selecció que determina els canvis permesos en el nombre quàntic m en transicions per dipol elèctric produïdes per una ona PML amb direcció de polarització z és $\Delta m = 0$. *Suggeriment:* Prescindiu del spin electrònic i expresseu els estats estacionaris de l'àtom en la forma $\phi_{nlm} = R_{nl}(r)S_{lm}(\theta)(2\pi)^{-1/2}e^{im\varphi}$ (eqs. (3.82) i (3.85)).

Radiació isòtropa

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{6\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{transició per dipol elèctric,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molècula en rotació} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right\rangle \right|^2 &= \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right\rangle^* \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right\rangle \right. \\ &= \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{d}_x \Phi_i \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{d}_y \Phi_i \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{d}_z \Phi_i \right\rangle \right|^2 \end{aligned}$$

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{6\hbar^2 \varepsilon_0 c^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol magnètic,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molècula en rotació} \end{array} \right.$$

Exercicis

Exercici 7.22

- a) Indiqueu si estan permeses per dipol elèctric les transicions $\Phi_{110} \leftrightarrow \Phi_{000}$ i $\Phi_{010} \leftrightarrow \Phi_{000}$ per a una partícula carregada de massa m sotmesa a l'energia potencial harmònica $V(x, y, z) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$ irradiada mitjançant radiació isòtropa (vegeu l'exercici 3.7, pàg. 134).
- b) Determineu la freqüència de les transicions permeses de l'apartat a).

Resultats: a) La primera no i la segona sí; b) $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_y}{m}}$.

Exercici 7.23

Deduiu la regla de selecció $\Delta m = 0, \pm 1$ per a transicions per dipol elèctric en un àtom d'hidrogen sotmès a radiació isòtropa. *Suggestiments:* Tingueu en compte les indicacions i el resultat de l'exercici 7.21. Expresseu les variables x i y en coordenades esfèriques i feu ús de les eqs. (A.11) i següent del primer tom.

$$\begin{aligned}\cos \alpha &= \frac{1}{2} (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}) \\ \sin \alpha &= \frac{1}{2i} (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha})\end{aligned}$$

Constant de velocitat d'una transició

$$w_{si} = \frac{dP(s \leftrightarrow i)}{dt_1} = \frac{1}{6\hbar^2\epsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol elèctric,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació} \end{array} \right.$$

$$B_{si} \equiv \frac{1}{6\hbar^2\epsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right\rangle \right|^2 \longrightarrow w_{si} = B_{si} u(\nu_{si})$$

$$B_{si} \equiv \frac{1}{6\hbar^2\epsilon_0 c^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \right\rangle \right|^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol magnètic,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació} \end{array} \right.$$

Molècules que passen de Φ_i a Φ_s en la unitat de temps : $N_i w_{si}^{abs} = N_i B_{si} u(\nu_{si})$

Exercici 7.25

Un oscil·lador harmònic unidimensional de massa m , constant de força k i càrrega elèctrica q , que es mou sobre l'eix x i es troba en el seu primer estat excitat Φ_1 , és sotmès a radiació isòtropa no polaritzada amb densitat d'energia elevada al voltant de la freqüència $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$.

a) Determineu la relació entre les probabilitats per unitat de temps de l'emissió induïda $E_1 \rightarrow E_0$ i l'absorció $E_2 \leftarrow E_1$.

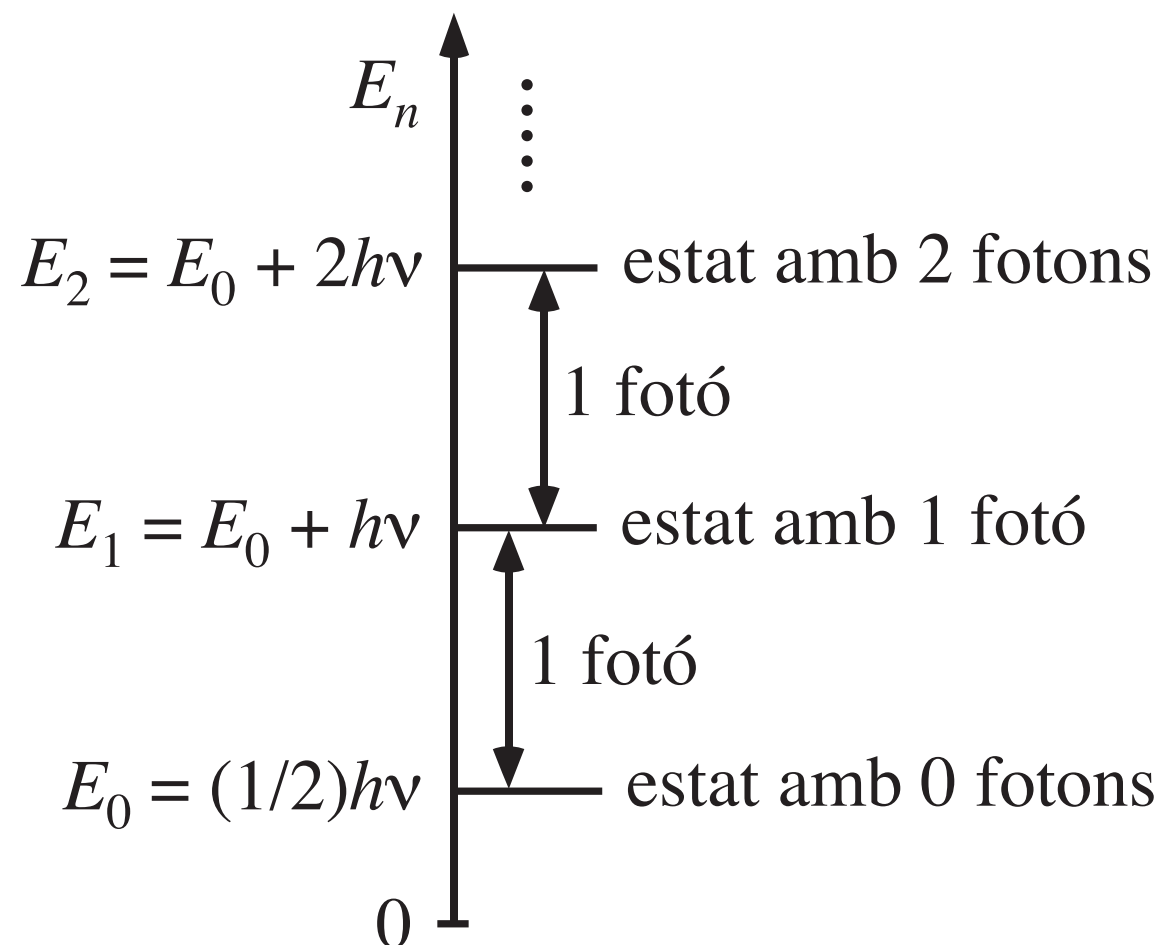
b) Determineu la relació entre les probabilitats per unitat de temps de l'emissió induïda $E_1 \rightarrow E_0$ i l'absorció $E_1 \leftarrow E_0$ (aquesta última per a un oscil·lador de les mateixes característiques que es trobi en el seu estat fonamental).

Resultats: a) $w_{1 \rightarrow 0}/w_{2 \leftarrow 1} = 1/2$; b) $w_{1 \rightarrow 0}/w_{1 \leftarrow 0} = 1$.

Emissió espontània

Estat estacionari: $\Psi(x; t) = e^{-iE_i t/\hbar} \Phi_i(x)$ emissió espontània?

Teoria quàntica de la radiació: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$, $n = 0, 1, 2, \dots$ (ona PML)
 $(x-p \leftrightarrow E-B)$

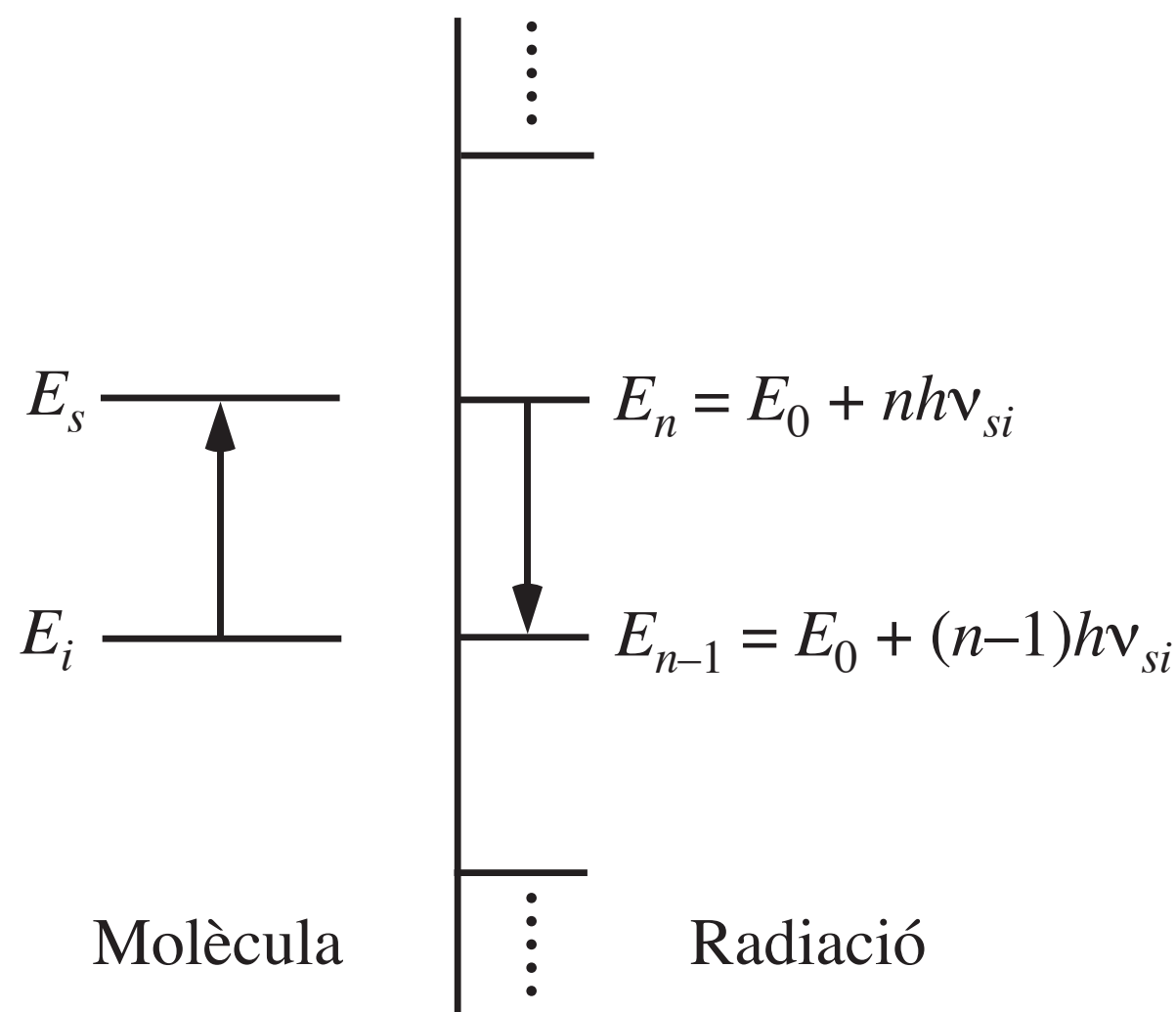


$$p_{\text{fotón}, \nu} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

$$m_{\text{fotón}, \nu} = \frac{E_{\text{fotón}, \nu}}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{p_{\text{fotón}, \nu}}{c}$$

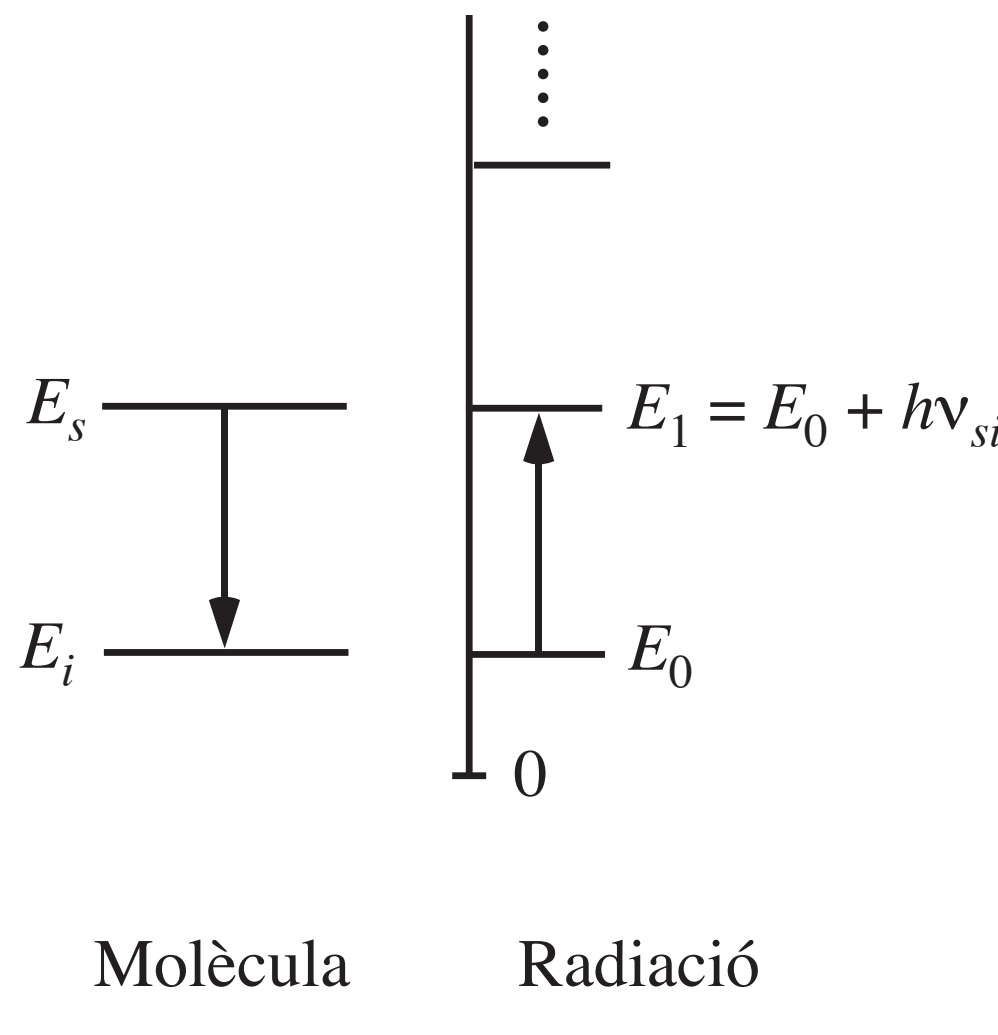
Emissió espontània

Absorció



(a)

Emissió espontània



(b)

Emissió espontània

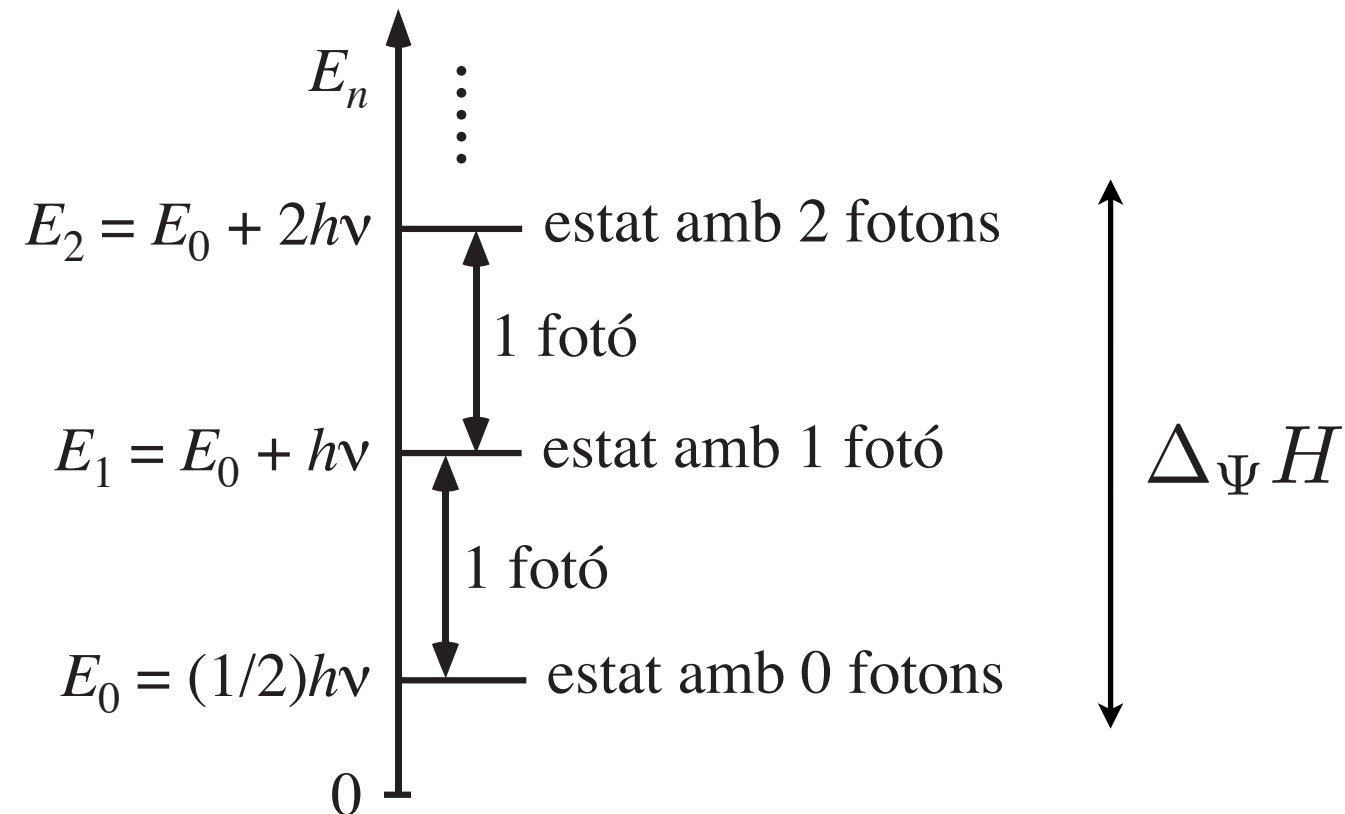
$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu > 0$$

$$E_n = \int_{\mathcal{R}^3} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \langle F^2 \rangle + \frac{1}{2\mu_0} \langle B^2 \rangle \right) d\vec{r}$$

$$E = mc^2 \quad \rightarrow \quad \text{creació de parells electró-positró si } h\nu \geq 2m_e c^2$$

$$\tau_\Psi \Delta_\Psi H \geq \hbar/2$$

↓ ↑



Emissió espontània

- Equilibri termod.: $dN_{s/i}/dt = 0$

$$N_i B_{si} u(\nu_{si}) = N_s B_{si} u(\nu_{si}) + N_s A_{si}$$

+ llei de Plank $\rightarrow$

$$A_{si} = \frac{8\pi^2 \nu_{si}^3}{3\hbar \epsilon_0 c^3} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right. \right\rangle \right|^2$$

- Si $u(\nu) = 0$:

$$\frac{dN_s}{dt} = -N_s w_{si}^{em \text{ esp}} = -N_s A_{si} \quad \rightarrow \quad N_s(t) = N_s(0) e^{-A_{si} t} \quad \tau_{si} = \frac{1}{A_{si}}$$

Transició	$\left \left\langle \Phi_s \left \hat{\vec{d}} \Phi_i \right. \right\rangle \right / \text{Cm}$	τ_{si}
$2p_z \rightarrow 1s$	$6,3 \times 10^{-30}$	10^{-9} s
$(2s) {}^2S_{1/2} \rightarrow (2p) {}^2P_{1/2}$	25×10^{-30}	20 anys

Exercici 7.28

a) Calculeu el moment dipolar elèctric de la transició $2p_z \rightarrow 1s$ d'un àtom d'hidrogen, la freqüència que correspon a aquesta desexcitació i la vida mitjana de l'estat $2p_z$. *Suggeriment:* Useu el resultat $\langle \phi_{1s} | z \phi_{2p_z} \rangle = 2^{15/2}/3^5$ u.a. (pàg. 241).

b) A causa del desdoblament per efecte Lamb, el nivell $(2s)^2S_{1/2}$ d'un àtom d'hidrogen té una energia lleugerament superior a la del nivell $(2p)^2P_{1/2}$, essent la freqüència de la transició entre ambdós de 1057,9 MHz. Calculeu el moment dipolar elèctric de la transició $2s \rightarrow 2p_z$ i estimeu la vida mitjana de la corresponent desexcitació espontània. *Suggeriment:* Prescindiu de la part de spin de les funcions d'ona dels nivells i empreu el resultat $\langle \phi_{2s} | z \phi_{2p_z} \rangle = -3$ u.a. (pàg. 260).
Resultats: a) $-0,74494$ u.a. $= -6,3158 \times 10^{-30}$ Cm; 2467,4 THz; $1,595 \times 10^{-9}$ s; b) 3 u.a. $= 2,5435 \times 10^{-29}$ Cm; $1,25 \times 10^9$ s ≈ 40 anys (càlculs més precisos condueixen a un valor d'uns 20 anys).

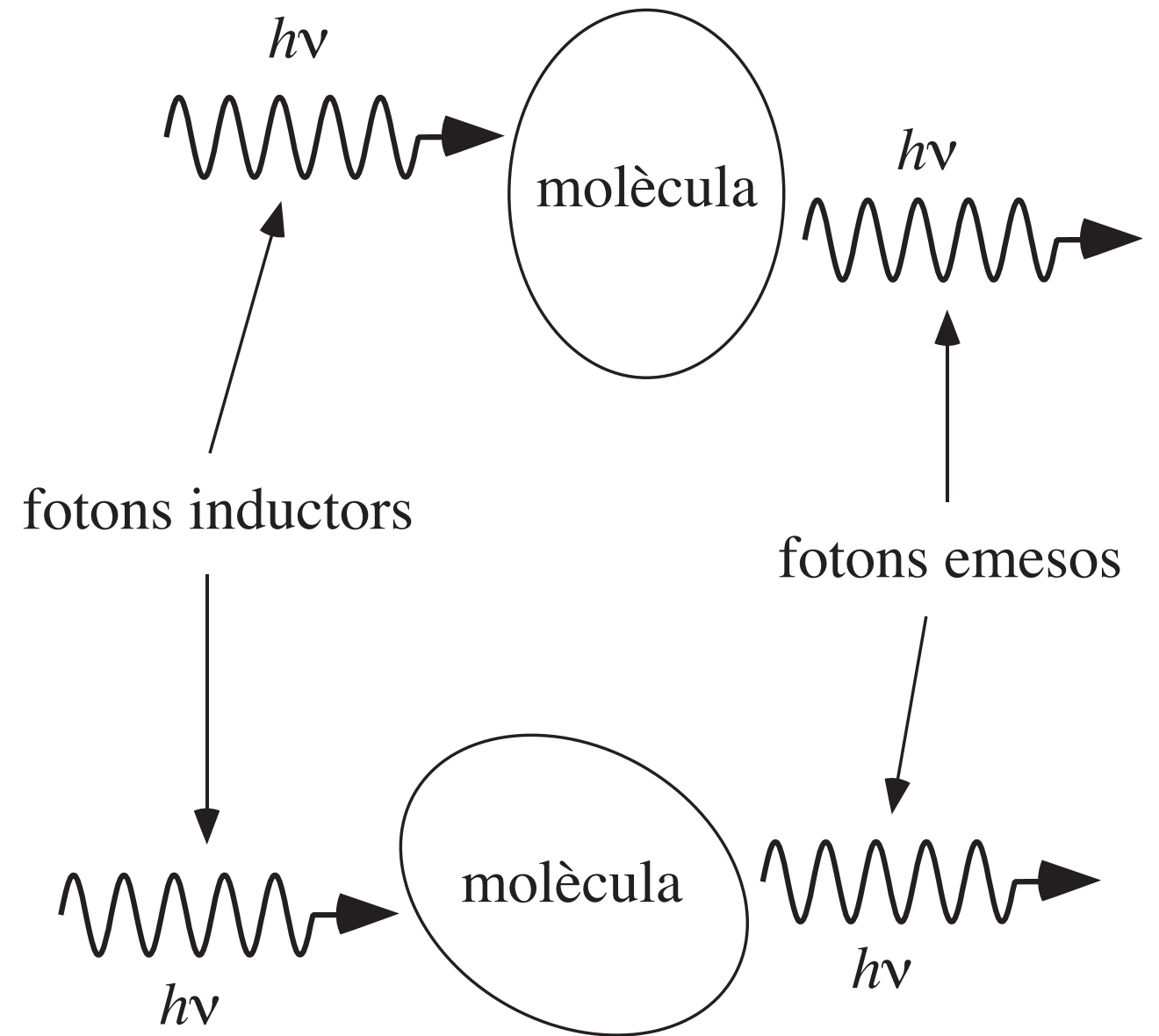
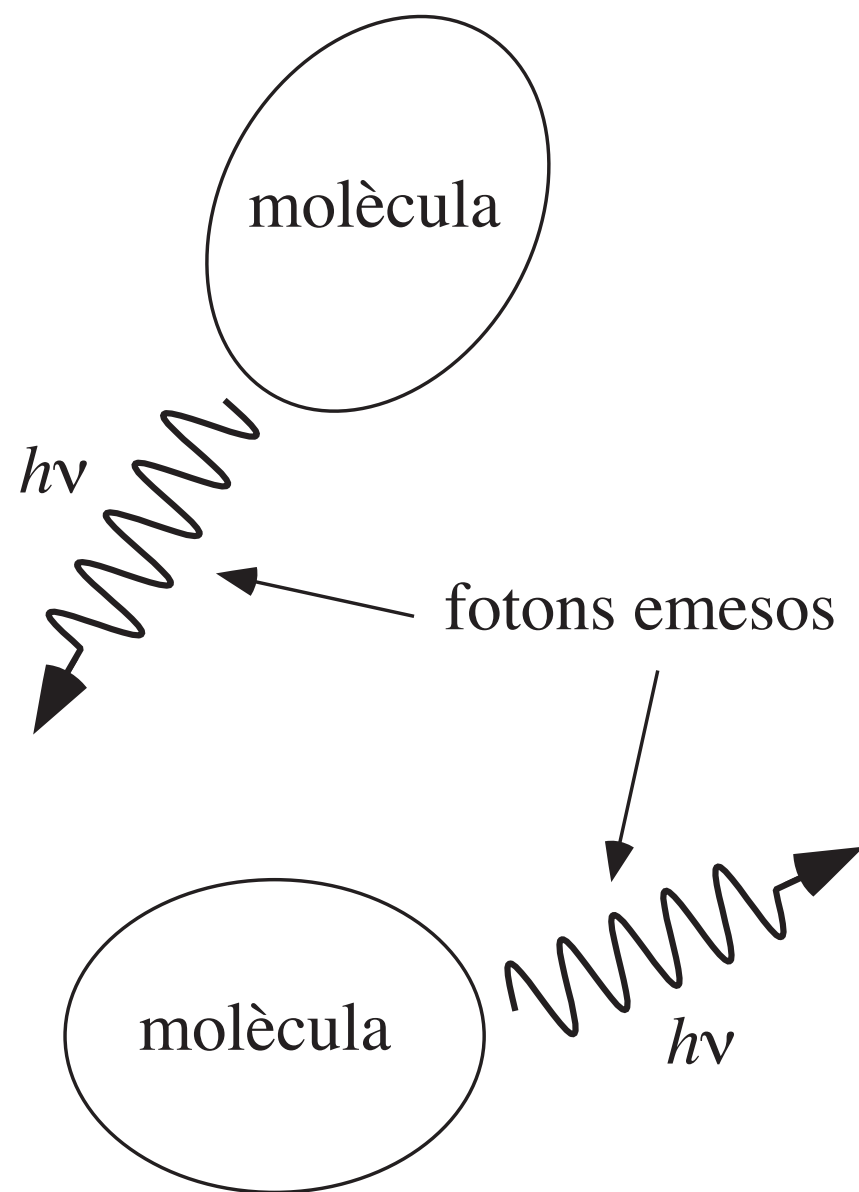
Exercici 7.45/1

El mòdul del moment dipolar elèctric de la transició entre l'estat fonamental i el primer estat excitat de les molècules d'un gas és de 1 u.a.. Calculeu la vida mitjana de la transició per als següents valors de la freqüència:

a) 10 000 THz (UV); b) 500 THz (visible); c) 200 THz (IR proper); d) 30 THz (IR mig); e) 3 THz (IR llunyà); f) 100 GHz (MW); g) 500 MHz (radiofreqüències).

Resultats : a) $1,3 \times 10^{-11}$ s; ... g) $3,4 \times 10^3$ anys.

Emissió espontània vs induïda



Exercici 7.30

Un oscil·lador harmònic unidimensional de massa m , constant de força k i càrrega elèctrica q , que es mou sobre l'eix x i es troba en el seu primer estat excitat Φ_1 , és sotmès a radiació isòtropa no polaritzada amb densitat d'energia elevada al voltant de la freqüència $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$. Calculeu la relació entre les probabilitats per unitat de temps dels processos radiatius $\Phi_1 \rightarrow \Phi_0$ i $\Phi_2 \leftarrow \Phi_1$ (incloent-hi l'emissió espontània). Interpreteu físicament el resultat obtingut per als casos de freqüències baixes i freqüències altes.

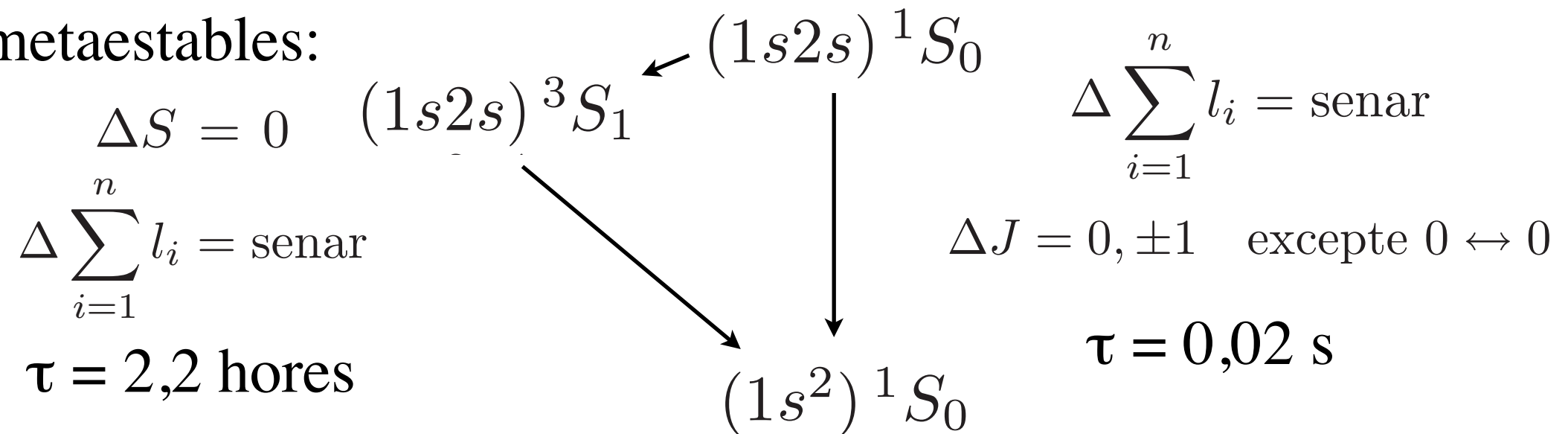
Resultat: $w_{1 \rightarrow 0} / w_{2 \leftarrow 1} = [u(\nu_0) + 8h\nu_0^3 c^{-3}] / 2u(\nu_0)$.

↑
 π

Suggeriment: teniu en compte els resultats de l'exercici 7.25.

Estats metaestables

Estats metaestables:



Exercici 7.29

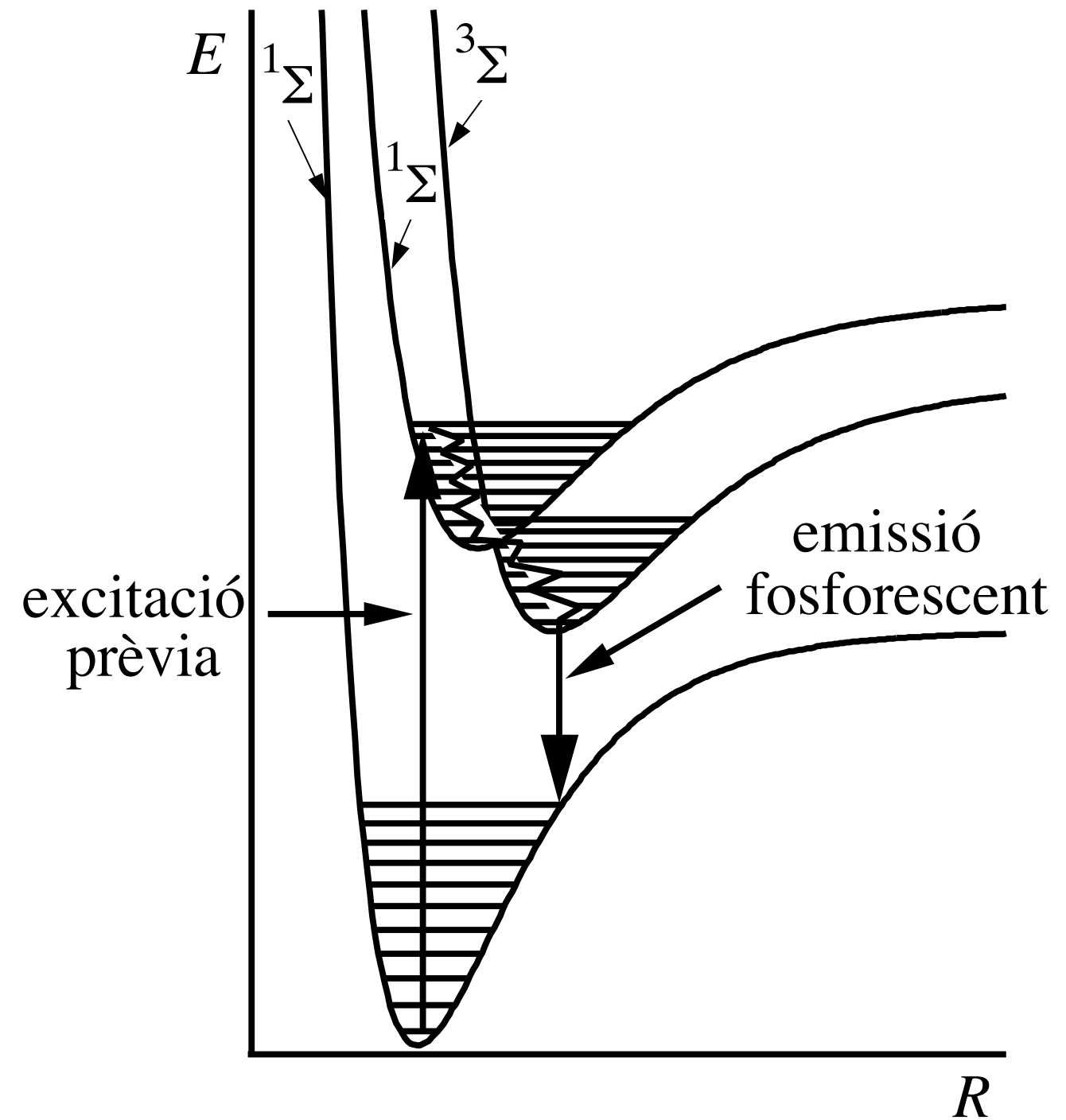
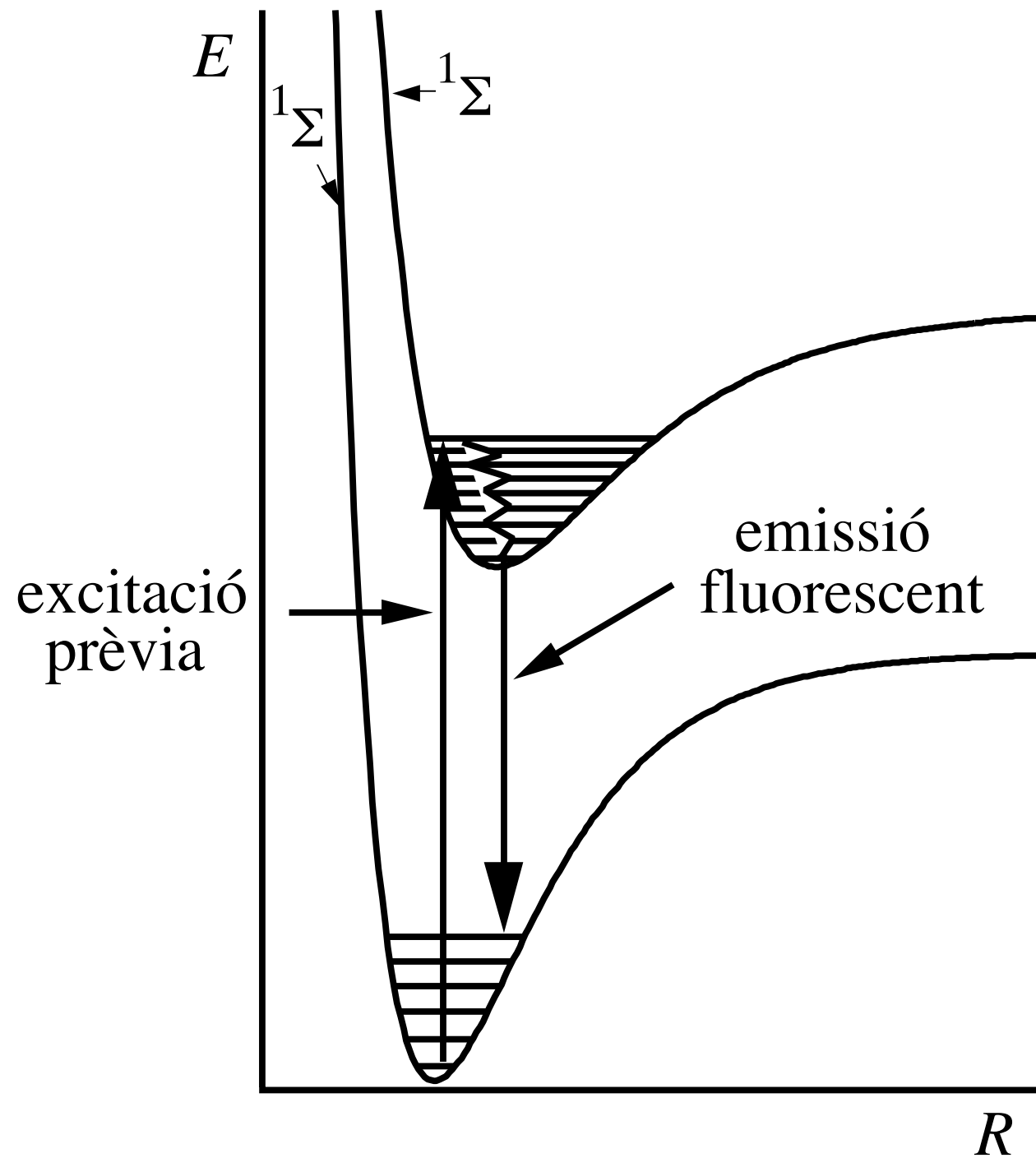
El primer terme espectral excitat de l'àtom de calci és el triplet de la configuració $[\text{Ar}]4s4p$ i els tres termes que el segueixen en ordre creixent d'energia són el triplet de la configuració $[\text{Ar}]4s3d$, el singlet d'aquesta mateixa configuració i el singlet de la configuració $[\text{Ar}]4s4p$ (vegeu la fig. 7.19, pàg. 803).

a) Indiqueu les transicions permeses entre els cinc termes de menor energia de l'àtom.

b) És metaestable algun d'ells? En cas afirmatiu, indiqueu les regles de selecció que prohibeixen la seva desexcitació. $\leftarrow {}^1P \leftrightarrow {}^1D$

Resultats: a) ${}^3D \leftrightarrow {}^3P$ i ${}^1P \leftrightarrow {}^1S$. b) El 3P i 1D . La desexcitació del primer està prohibida per la regla $\Delta S = 0$. La del 1D al fonamental ho està per les regles de Laporte i $\Delta L = 0, \pm 1$; la seva transició al primer i segon termes excitats ho està per la regla $\Delta S = 0$, i aquesta última ho està també per la regla de Laporte.

Fluorescència i fosforescència



Relaxació

Nombre d'absorpcions radiatives per unitat de temps: $N_i w_{si}^{abs} = N_i B_{si} u(\nu_{si})$

Nombre d'emissions radiatives per unitat de temps:

$$N_s (w_{si}^{em\ ind} + w_{si}^{em\ esp}) = N_s [B_{si} u(\nu_{si}) + A_{si}]$$

Molèc. que passen per unitat de t de Φ_i a Φ_s per mec. no rad. : $N_i R_{s \leftarrow i}$

Molèc. que passen per unitat de t de Φ_s a Φ_i per mec. no rad. : $N_s R_{s \rightarrow i}$



constants de velocitat de relaxació no radiativa

$$\begin{aligned} \frac{dN_s}{dt} &= N_i w_{si}^{abs} - N_s (w_{si}^{em\ ind} + w_{si}^{em\ esp}) + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s R_{s \rightarrow i} \\ &= N_i B_{si} u(\nu_{si}) - N_s [B_{si} u(\nu_{si}) + A_{si}] + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s R_{s \rightarrow i} \\ &= (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s (A_{si} + R_{s \rightarrow i}) \end{aligned}$$

Relaxació

$$\left. \begin{array}{l} \text{equilibri,} \\ u(\nu_{si}) = 0 \end{array} \right\} \quad N_{s,eq}(A_{si} + R_{s \rightarrow i}) = N_{i,eq}R_{s \leftarrow i}$$

$$\frac{N_{s,eq}}{N_{i,eq}} = \frac{R_{s \leftarrow i}}{A_{si} + R_{s \rightarrow i}} = e^{-h\nu_{si}/k_B T}$$

Exercici 7.42

Calculeu la relació entre les poblacions d'equilibri a 25°C i a −150°C de dos nivells moleculars no degenerats la separació energètica dels quals sigui, en unitats de freqüència,

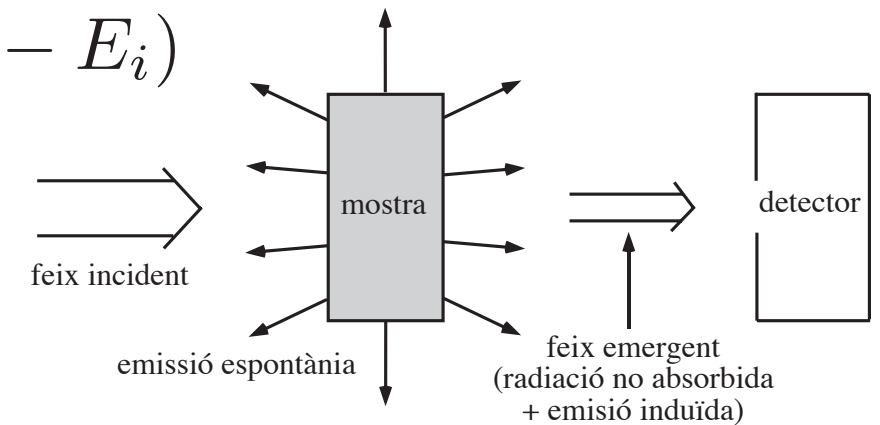
- a) 10 000 THz (UV),
- b) 500 THz (visible),
- c) 200 THz (IR proper),
- d) 30 THz (IR mig),
- e) 3 THz (IR llunyà),
- f) 100 GHz (MW),
- g) 500 MHz (radiofreqüències).

Resultats: a) $N_s/N_i = 10^{-699}$ a 25°C i ≈ 0 a −150°C; b) 10^{-35} i 10^{-85} ; c) 10^{-14} i 10^{-34} ; d) 10^{-2} i 10^{-5} ; e) 0,6 i 0,3; f) 0,98 i 0,96; g) 0,99992 i 0,99989.

Irradiació de una mostra en equilibri

$$\frac{dN_s}{dt} = (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) + N_i R_{s \leftarrow i} - \underbrace{N_s (A_{si} + R_{s \rightarrow i})}_{(*)}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE_{abs}}{dt} &= N_i B_{si} u(\nu_{si}) (E_s - E_i) - N_s B_{si} u(\nu_{si}) (E_s - E_i) \\ &= (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) h\nu_{si} \end{aligned}$$



• **ν alta:** $N_{i,eq} \gg N_{s,eq}$ i $A_{si} + R_{s \rightarrow i} \gg R_{s \leftarrow i} \Rightarrow$ un petit augment de N_s respecte de $N_{s,eq}$ provocat per u de seguida es compensat per la relaxació (*)

$$N_i \text{ es manté } \approx N_{i,eq} \approx N \quad \rightarrow \quad \frac{dE_{abs}}{dt} = N B_{si} u(\nu_{si}) h\nu_{si}$$

anàlisi quantitativa

Irradiació de una mostra en equilibri

• **ν baixa:** $N_{i,eq} \approx N_{s,eq}$ i $A_{si} \downarrow \downarrow$ $N_{s,eq} R_{s \rightarrow i} = N_{i,eq} R_{s \leftarrow i}$

$$R_{s \rightarrow i} > R_{s \leftarrow i}$$

$$\frac{dN_s}{dt} \approx \underbrace{(N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si})}_{\text{es va fent petit}} + \underbrace{N_i R_{s \leftarrow i} - N_s R_{s \rightarrow i}}_{\text{es va fent negatiu, fins que } dN_s/dt = 0}$$

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si}$$

En condicions estacionàries (amb radiació)

$N_i - N_s$ és més petit encara que $N_{i,eq} - N_{s,eq}$

$\rightarrow$ si $R_{s \rightarrow i}$ no es prou gran saturació

(si $u \uparrow$ $N_i - N_s \downarrow \Rightarrow dE_{abs}/dt$ no $\uparrow$ i soroll $\uparrow$)

*anàlisi qualitativa,
determinació estructural*

Exercici 7.26

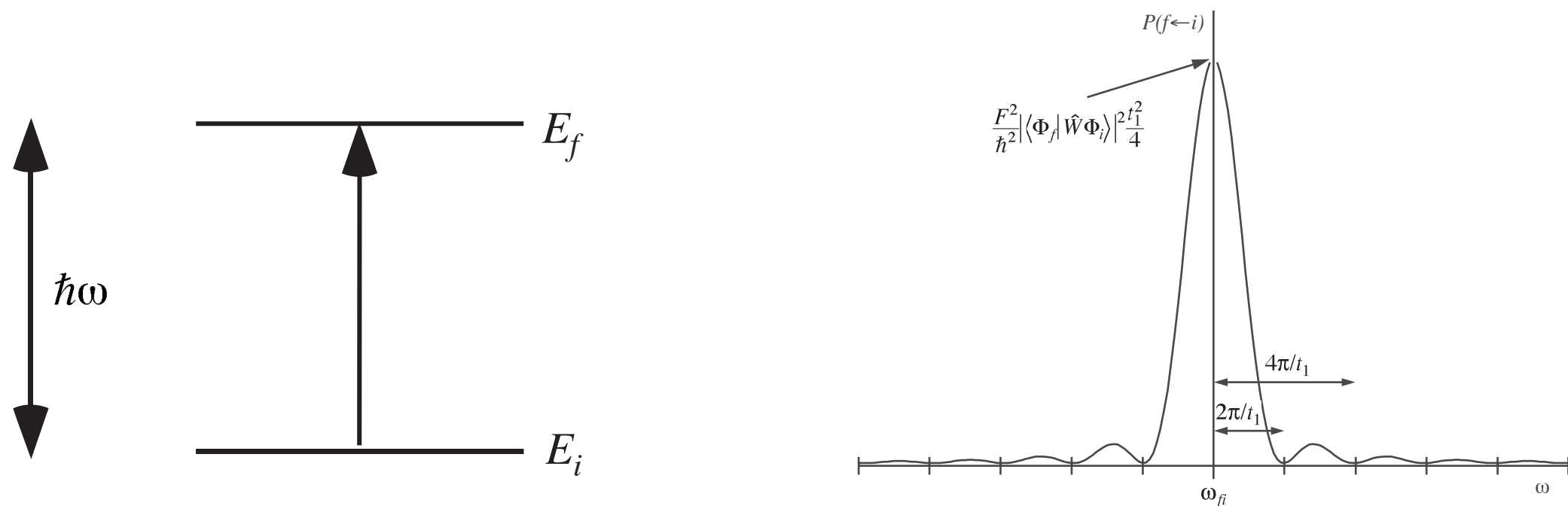
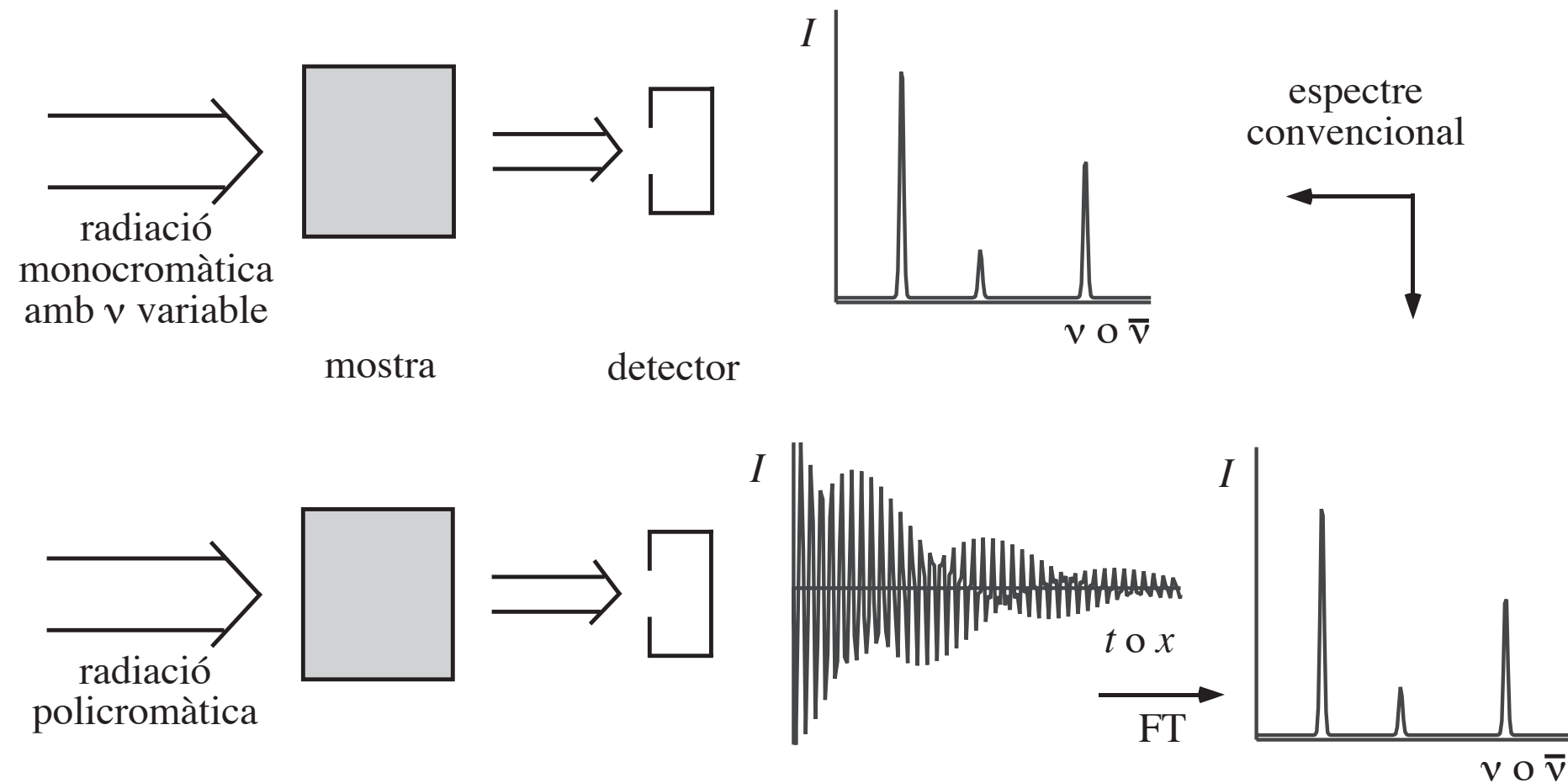
En una mostra formada per 1 mol de HCl gasós a una temperatura de 15°C, la relació aproximada entre el nombre de molècules que es troben en el nivell vibracional fonamental ($E_{vib}(0)$) i en el primer estat excitat ($E_{vib}(1)$) és de 3×10^6 , essent negligible la població dels estats vibracionals més excitats.

a) Si s'irradia la mostra amb radiació de la freqüència adequada, és a dir, amb densitat d'energia elevada al voltant de la freqüència $[E_{vib}(1) - E_{vib}(0)]/h \approx 86,52 \text{ THz}$ ($\bar{\nu} \approx 2886 \text{ cm}^{-1}$), indiqueu el nombre aproximat de molècules que passaran del nivell fonamental a l'excitat en la unitat de temps per cadascuna que experimenta la transició inversa per emissió induïda de radiació (prescindiu de l'energia rotacional).

b) Determineu l'absorció neta d'energia (absorció menys emissió induïda, sense considerar l'emissió espontània) per unitat de temps per a $w_{si} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

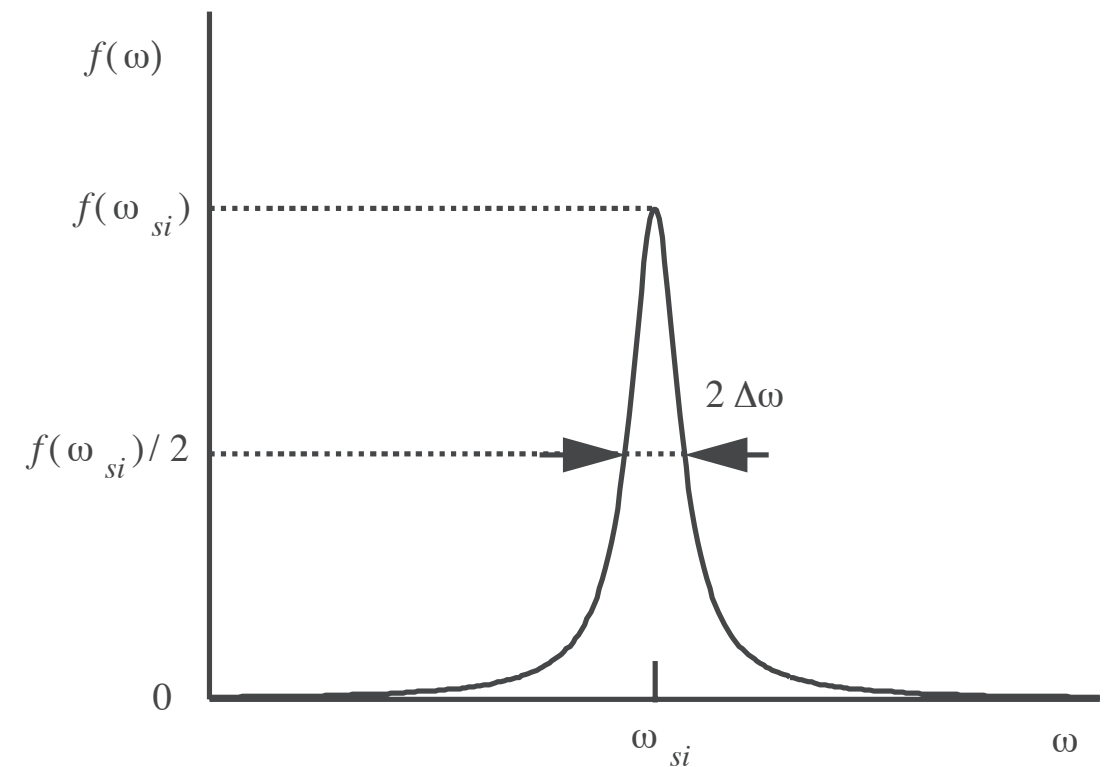
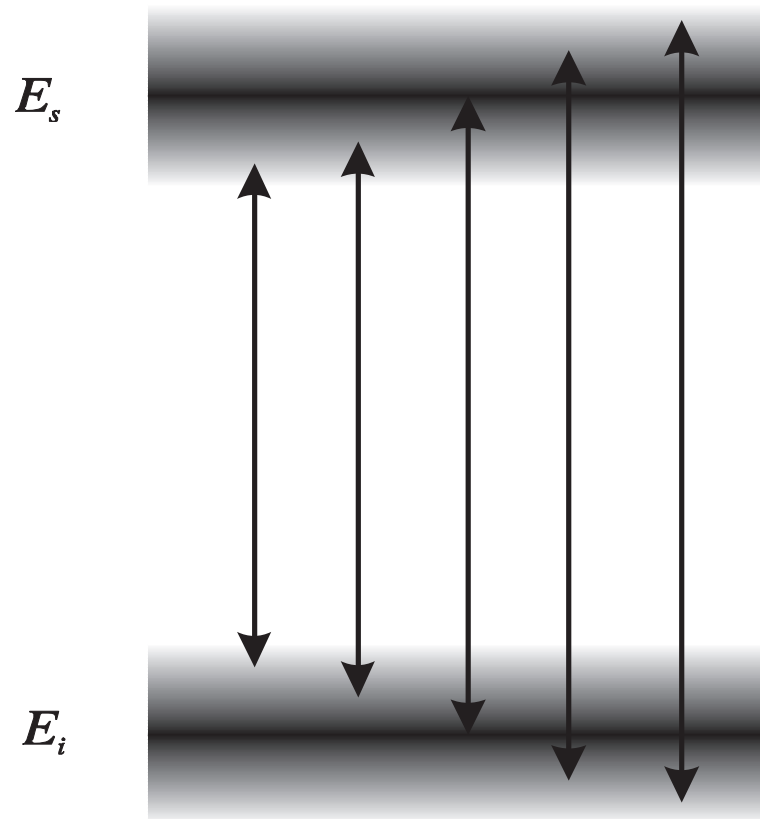
Resultats: a) 3×10^6 ; b) 7 Js^{-1} .

Forma de les línies espectrals



Eixamplament natural

$$\Delta_s H \geq \frac{\hbar}{2\tau_s}$$



$$f(\omega) = \frac{a_{si}}{(\omega - \omega_{si})^2 + \left(\frac{\tau_s^{-1} + \tau_i^{-1}}{2}\right)^2}$$

$$\Delta\nu = \frac{\tau_s^{-1} + \tau_i^{-1}}{4\pi} \quad (\text{semiamplada natural})$$

Altres eixamplaments

- Eixamplament per efecte Doppler

$$\frac{\nu - \nu_{si}}{\nu_{si}} = \frac{v_z}{c} \quad f(\nu) = f(\nu_{si}) e^{-mc^2(\nu - \nu_{si})^2 / 2\nu_{si}^2 k_B T} \quad \Delta\nu = \nu_{si} \sqrt{\frac{k_B T 2 \ln 2}{mc^2}}$$

- Eixamplament per col·lisions o per pressió
- Eixamplament per saturació
- Eixamplament per limitacions tècniques (resolució, truncament del FID...)

Exercici 7.45

El mòdul del moment dipolar elèctric de la transició entre l'estat fonamental i el primer estat excitat de les molècules d'un gas és de 1 u.a., i la massa molecular és de 30 m_u . Calculeu la vida mitjana de la transició (eqs. (7.150) i (7.153)), l'amplada natural relativa ($2\Delta\nu/\nu$) de la línia espectral corresponent (eq. 7.176) i l'eixamplament relatiu per efecte Doppler a 25°C (eq. 7.180) per als següents valors de la freqüència de la transició:

- 10 000 THz (UV),
- 500 THz (visible),
- 200 THz (IR proper),
- 30 THz (IR mig),
- 3 THz (IR llunyà),
- 100 GHz (MW),
- 500 MHz (radiofreqüències).

Resultats: a) $1,3 \times 10^{-11}$ s; $1,2 \times 10^{-6}$; $2,3 \times 10^{-6}$ (independent de la freqüència); b) $1,1 \times 10^{-7}$ s; $3,0 \times 10^{-9}$; c) $1,7 \times 10^{-6}$ s; $4,8 \times 10^{-10}$; d) $4,9 \times 10^{-4}$ s; $1,1 \times 10^{-11}$; e) 0,49 s; $1,1 \times 10^{-13}$; f) 3,7 hores; $1,2 \times 10^{-16}$; g) 3×10^3 anys; 3×10^{-21} .

3,4



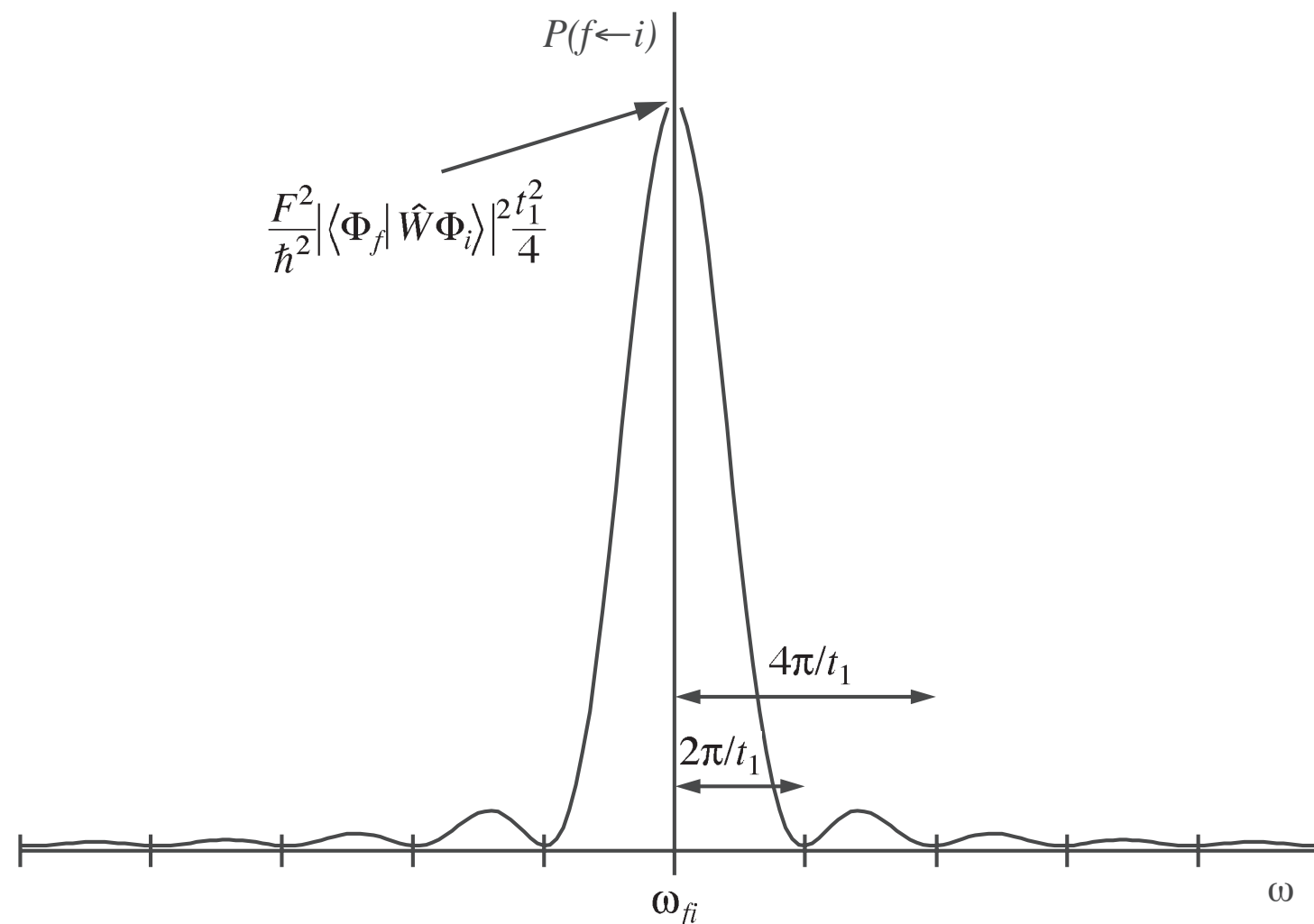
Exercici 7.46

a) Calculeu l'amplada natural absoluta que correspon als casos considerats en els apartats g) i b) de l'exercici 7.45.

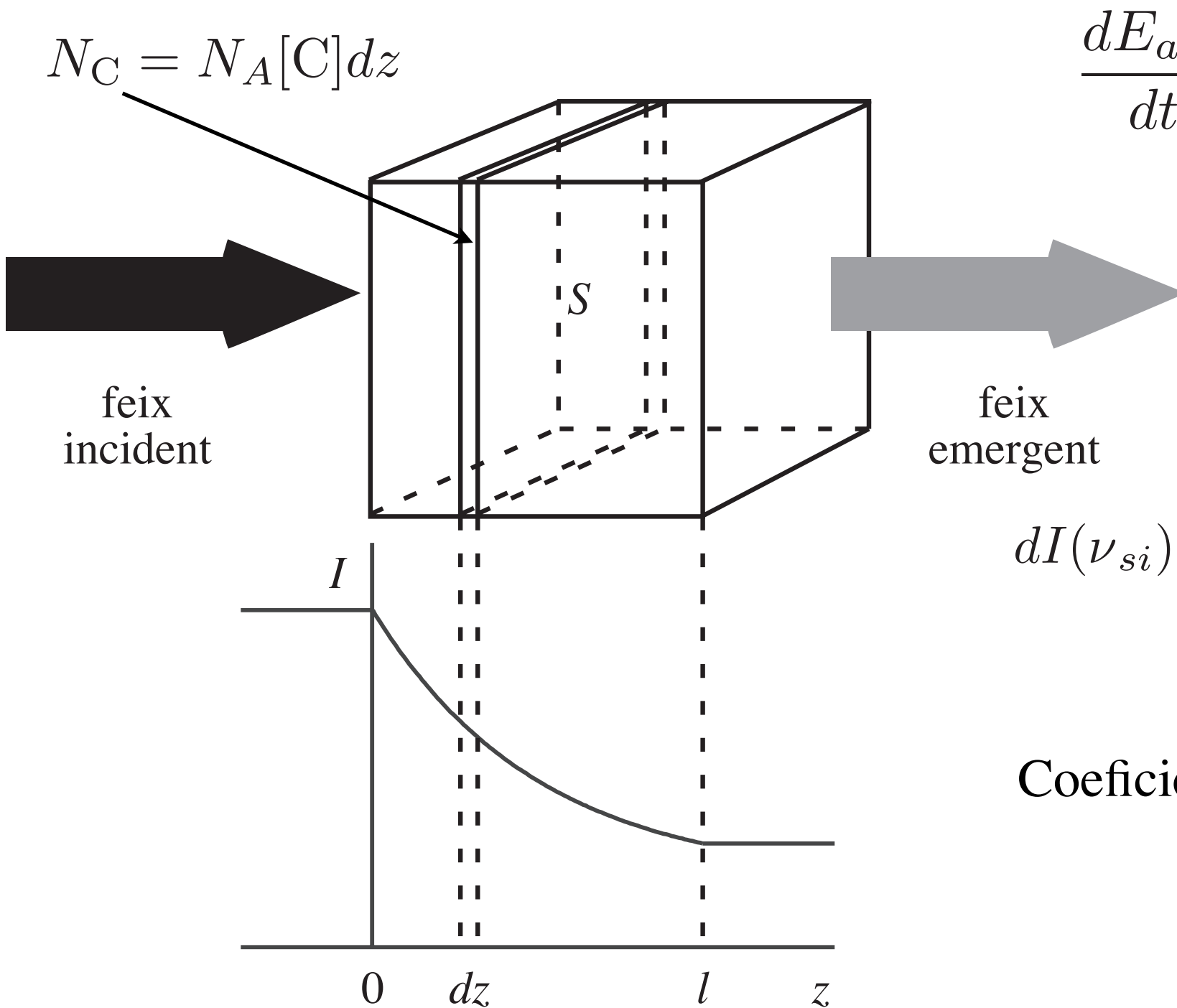
b) Tenint en compte que, per a temps d'interacció compresos entre $10 \mu\text{s}$ i 1 s l'amplada de la corba de probabilitat $P(s \leftrightarrow i)$ en funció de la freqüència (eq. 7.93, pàg. 764) varia entre 100 kHz i 1 Hz (exercici 7.15 c i d), comproveu que l'amplada natural és negligible respecte la de $P(s \leftrightarrow i)$ en RMN i, en canvi, és molt més gran que aquesta en el visible.

Resultats: a) $1,5 \times 10^{-12} \text{ Hz}$ en RMN i 1,5 MHz en el visible.

↑
Erratum!



Llei de Lambert-Beer



$$\frac{dE_{abs}}{dt} = (N_A[C]dz) B_{si} u(\nu_{si}) h\nu_{si}$$

Intensitat radiant per unitat de freqüència:

$$I(\nu) = \frac{u(\nu)dz}{dz/c} = cu(\nu)$$

$$\begin{aligned} dI(\nu_{si}) &= -(N_A[C]dz) B_{si} u(\nu_{si}) h\nu_{si} \\ &= -\underbrace{\frac{N_A B_{si} h\nu_{si}}{c}} I(\nu_{si}) [C] dz \end{aligned}$$

Coeficient d'absorció neperià molar (κ_{si})

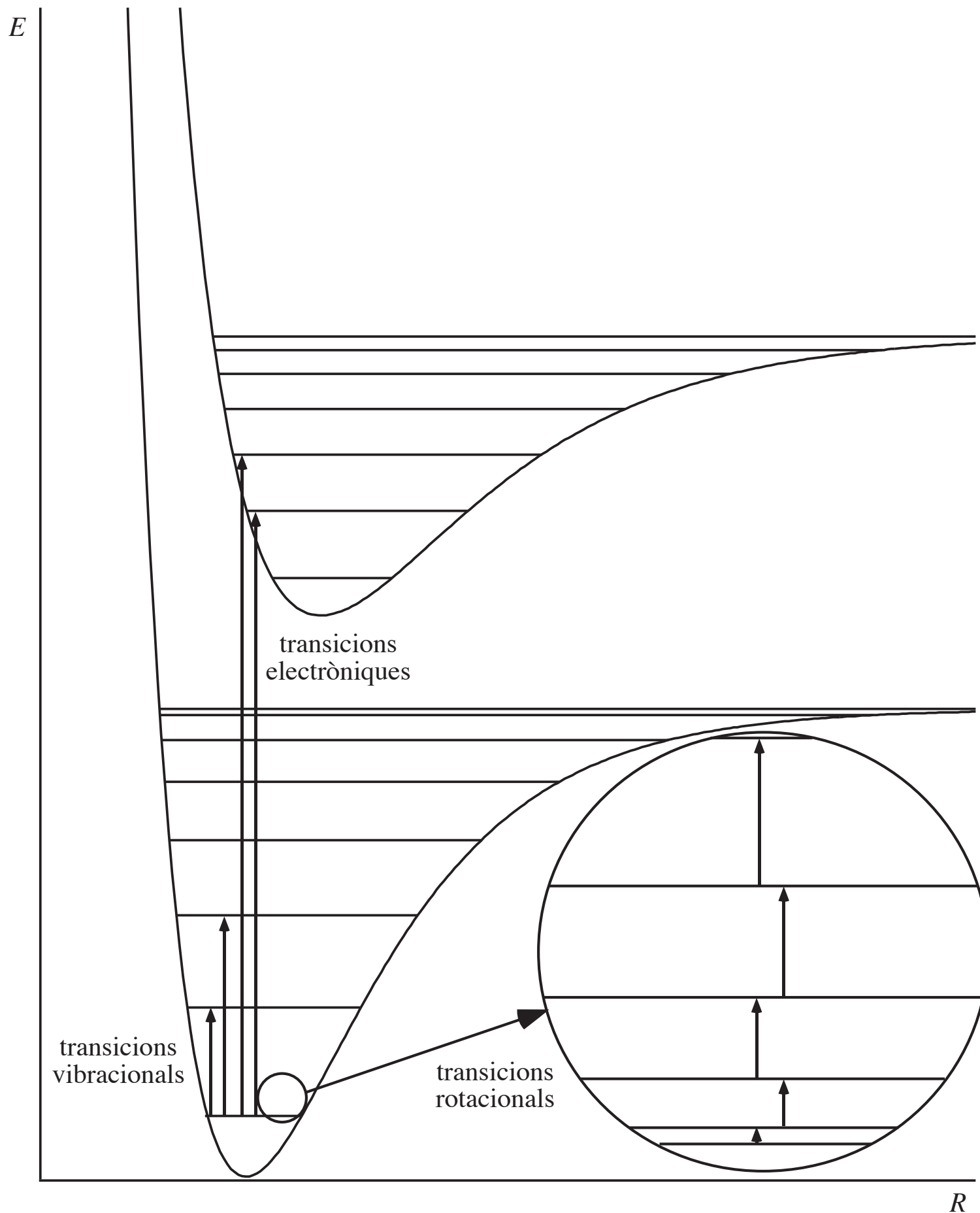
$$\ln \frac{I_l(\nu_{si})}{I_0(\nu_{si})} = -\kappa_{si}[C]l$$

$$I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si}) e^{-\kappa_{si}[C]l}$$

2. Transicions monofotòniques per dipol elèctric

Setembre de 2007 - octubre de 2009

Molècules diatòmiques



Espectroscòpia traslacional?

- Espectre essencialment continu
- Una molècula no pot absorbir un fotó augmentant només la seva energia traslacional (conservació de l'energia i el moment en el sistema de referència cm; ap. C)
- Energia de retrocés:
 - $h\nu$ d'un fotó capaç d'ionitzar un àtom d'hidrogen = 0,5 hartree = $2,2 \times 10^{-18}$ J
 - Velocitat de retrocés = 4,4 m/s (apèndix C) ($v_m, 20^\circ\text{C} = 2700$ m/s)
 - Energia cinètica de retrocés = $1,6 \times 10^{-26}$ J $\approx h\nu \times 10^{-8}$!
 - Espectroscòpia Mössbauer: només hi ha ressonància en mostres sòlides (molt poc retrocés) amb radiació γ de “baixa” energia, i estats excitats amb vida mitjana petita (amplada natural gran)

Espectroscòpia rotacional

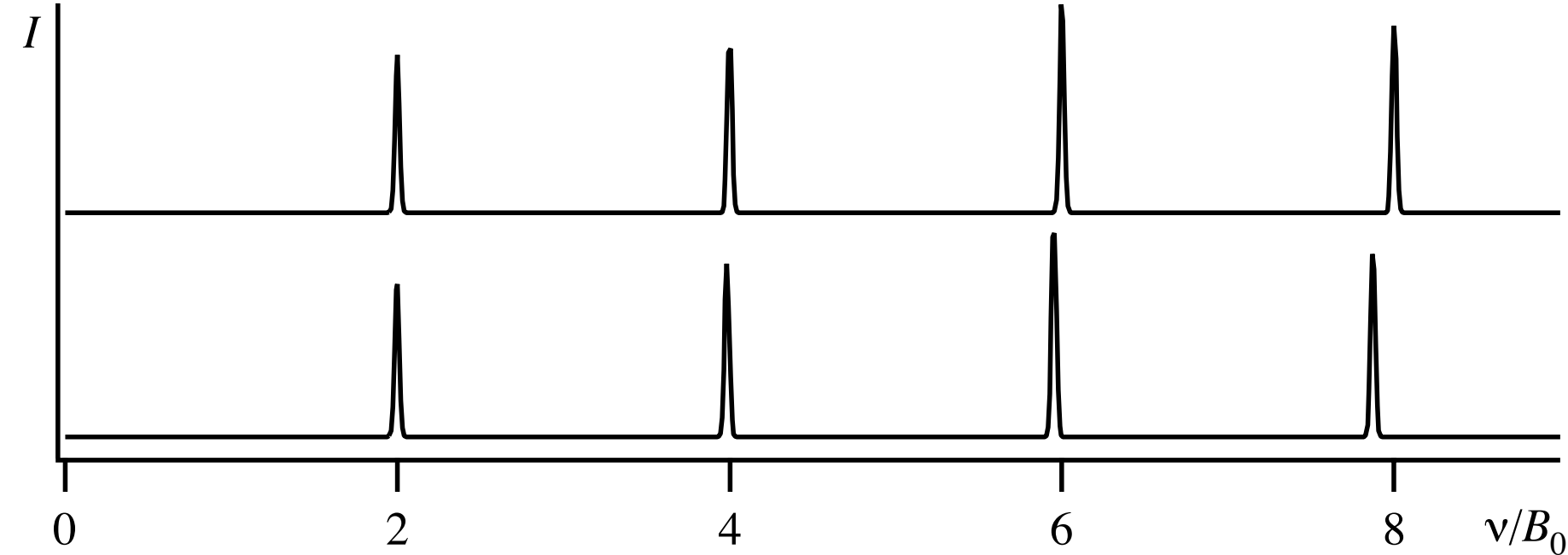
- MW i IR llunyà
- Absorció (o emissió: matèria interestelar)
- Mostra:
 - fase gasosa i pressió baixa (T)
 - feix molecular (eixampl. Doppler i per col·lisions)
- Font monocromàtica (*klystron*)
- Detector: antena connectada a díode cristal·lí
- Registre de l'espectre:
 - escombratge de freqüència
 - pols + transformada de Fourier

Molècules diatòmiques

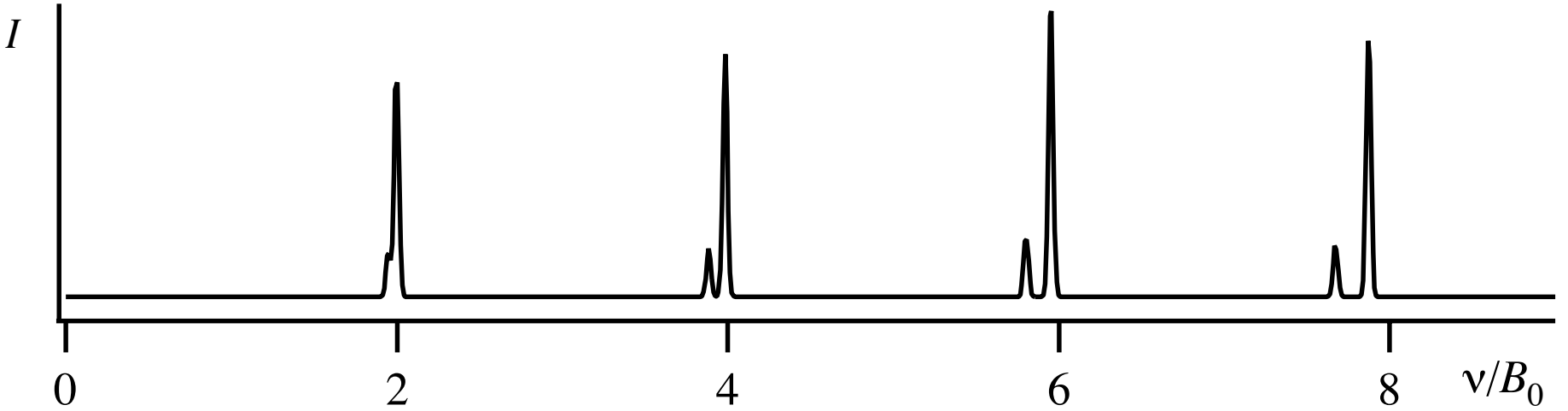
J	$E_{rot}(0, J)/h$ $\approx J(J + 1)B_0$	$\nu(0, J + 1 \leftarrow 0, J)$ $= \Delta E_{rot}/h \approx (J + 1)2B_0$	$-(J + 1)^3 4\mathfrak{D}_e$
0	0	$2B_0$	$-4\mathfrak{D}_e$
1	$2B_0$	$4B_0$	$-32\mathfrak{D}_e$
2	$6B_0$	$6B_0$	$-108\mathfrak{D}_e$
3	$12B_0$	$8B_0$	$-256\mathfrak{D}_e$
...	...	...	...

$$B_v = B_e - \left(v + \frac{1}{2}\right) \alpha_e$$

$$R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B_e}}$$



→ B_0



→ B_0, B_1

Molècules poliatòmiques

- Rotor *esfèric*: 2 o més eixos de simetria d'ordre ≥ 3 ; $I_a = I_b = I_c$
 - 1 constant rotacional (B)
 - moment dipolar elèctric null (o molt petit)
- Rotor *simètric*: un sol eix de simetria d'ordre ≥ 3
 - *aplanat*: $I_a = I_b < I_c$
 - *allargat*: $I_a < I_b = I_c$
 - 2 constants rotacionals (B i C o A i B)
 - pot haver-hi moment dipolar elèctric
- Rotors *asimètric*: cap eix de simetria d'ordre ≥ 3 ; $I_a < I_b < I_c$
 - 3 constants rotacionals (A , B i C)
 - pot haver-hi moment dipolar elèctric

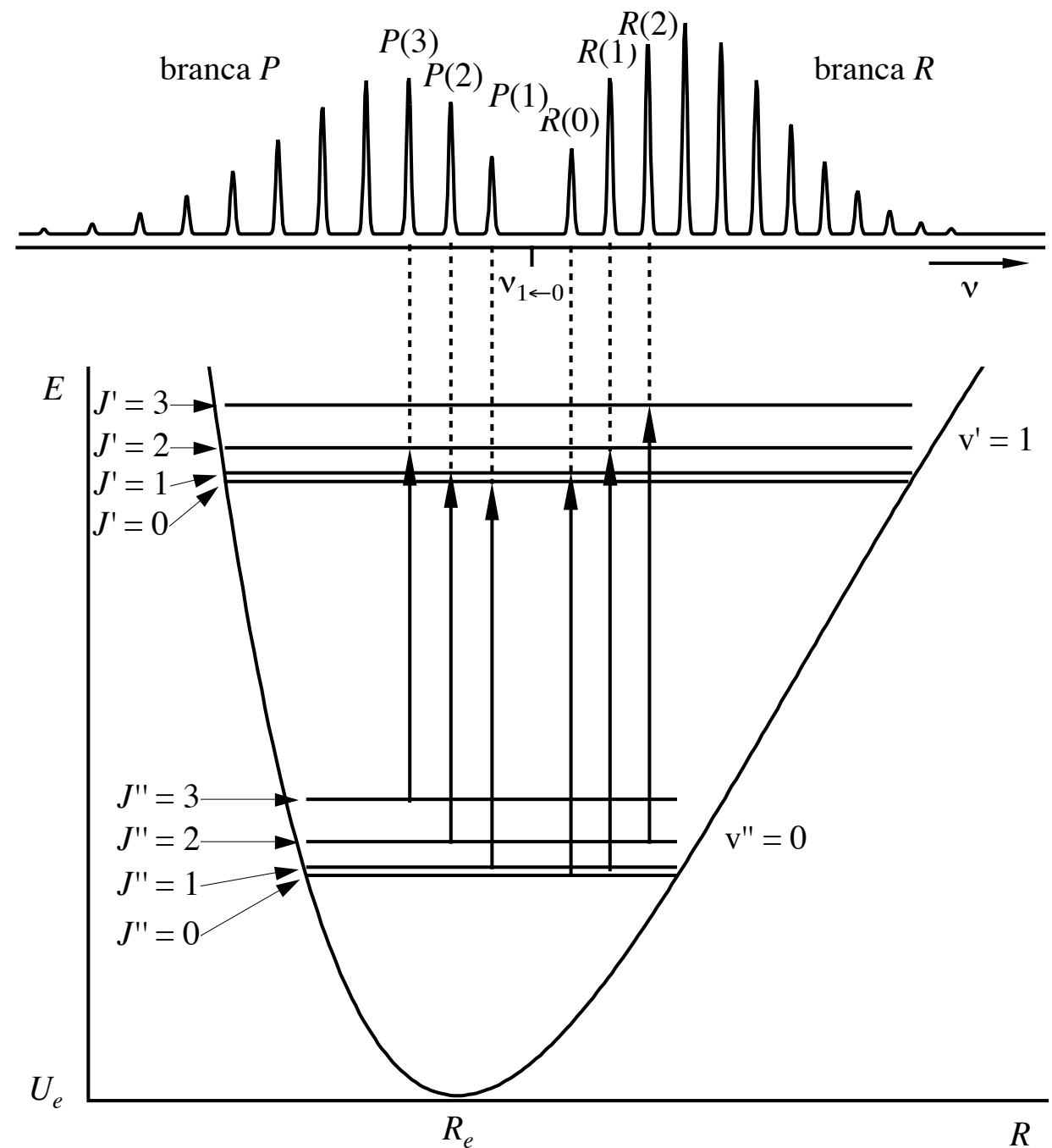
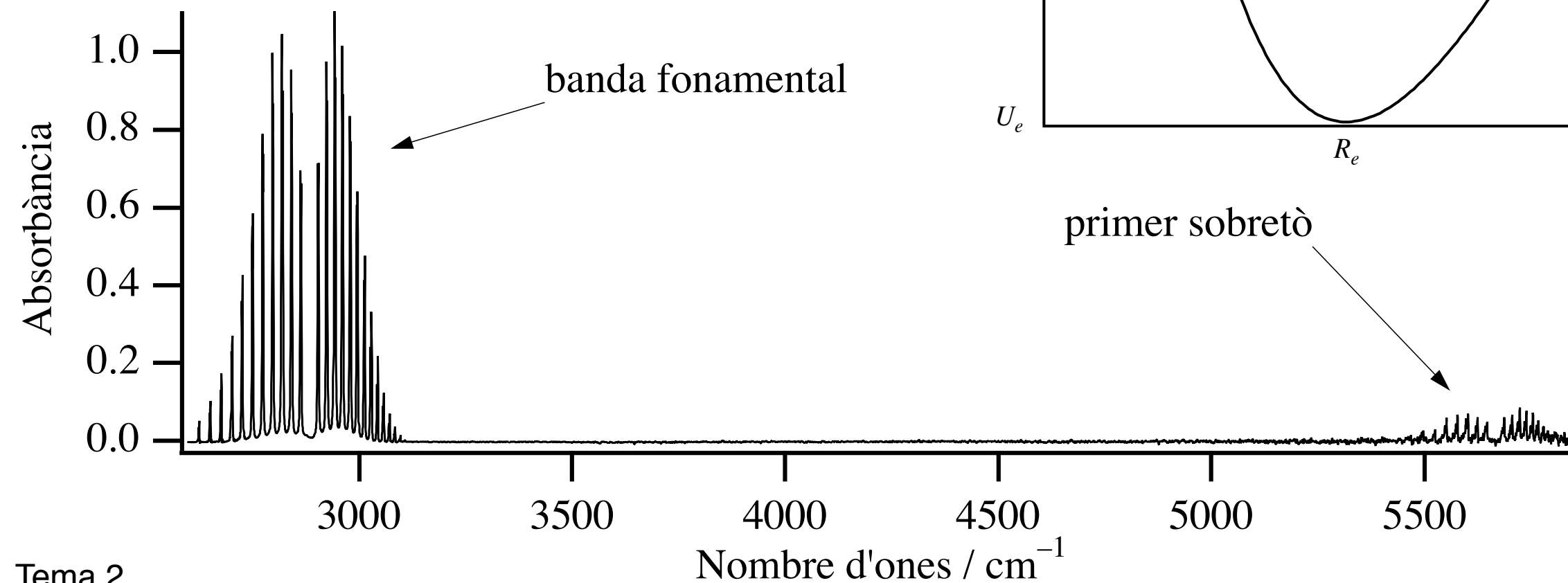
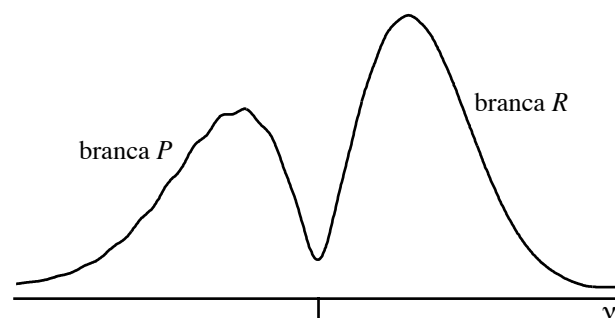
Aplicacions

- Constants rotacionals, constants de distorsió centrífuga, freqüències vibracionals (> 1 nivell poblat)...
- Geometries moleculars (substitucions isotòpiques, H_2CO , HOOF)
- Abundàncies isotòpiques, posició d'una substitució isotòpica
- Identificació de molècules petites (matèria interestel·lar)
- Moment dipolar molecular (modulació Stark, components)
- Constants d'acoblament quadrupolar ($I > 1$, gradient de F electrònic prop dels nuclis, densitat electrònica)
- Moment quadrupolar molecular (efecte Zeeman)

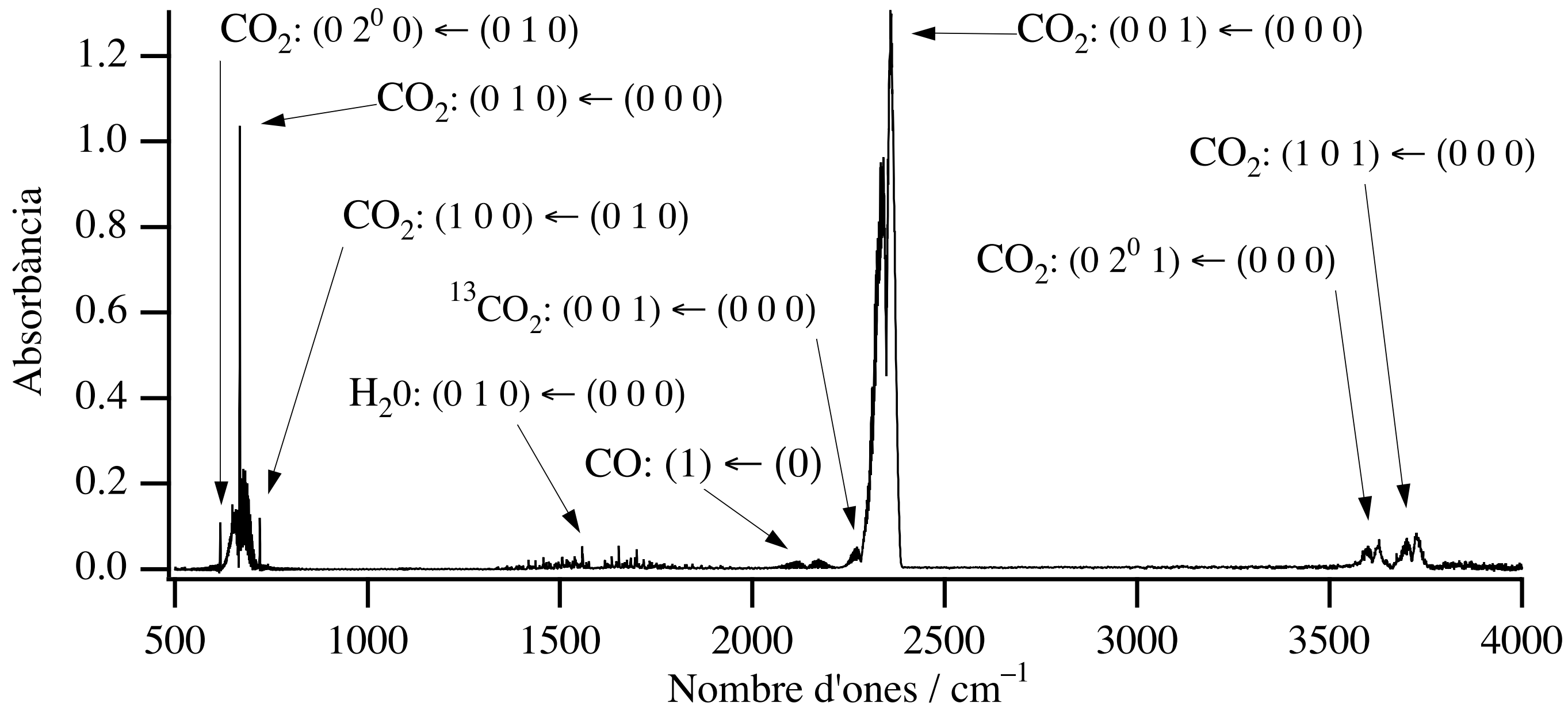
Espectroscòpia (roto)vibracional

- IR
- Absorció
- Fase gasosa, líquida o sòlida; superfícies
 - espectroscòpia infrarroja de reflexió-absorció (RAIRS o IRAS)
- Fonts:
 - policromàtica (conductor elèctric incandescent, 1000-1500 K)
 - monocromàtica (làser IR)
- Detectors:
 - bolòmetre (resistència que varia amb la temperatura)
 - material foto-conductor (semiconductor que adquireix conductivitat després de l'absorció de radiació de freqüència suficient)
 - termoparell
 - ...
- Registre de l'espectre:
 - escombratge de freqüència (monocromador)
 - rad. policromàtica + interferòmetre + transformada de Fourier (FT-IR)

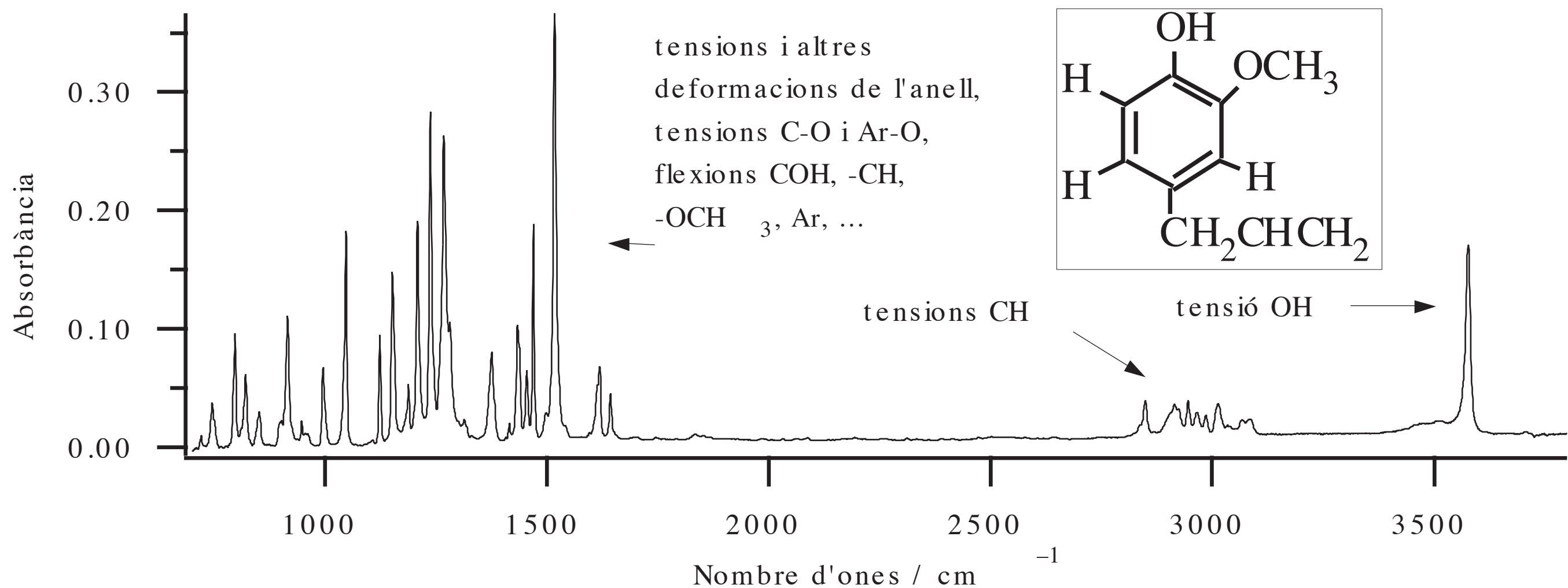
Espectroscòpia (roto)vibracional



Espectroscòpia (roto)vibracional



Espectroscòpia (roto)vibracional



Aplicacions

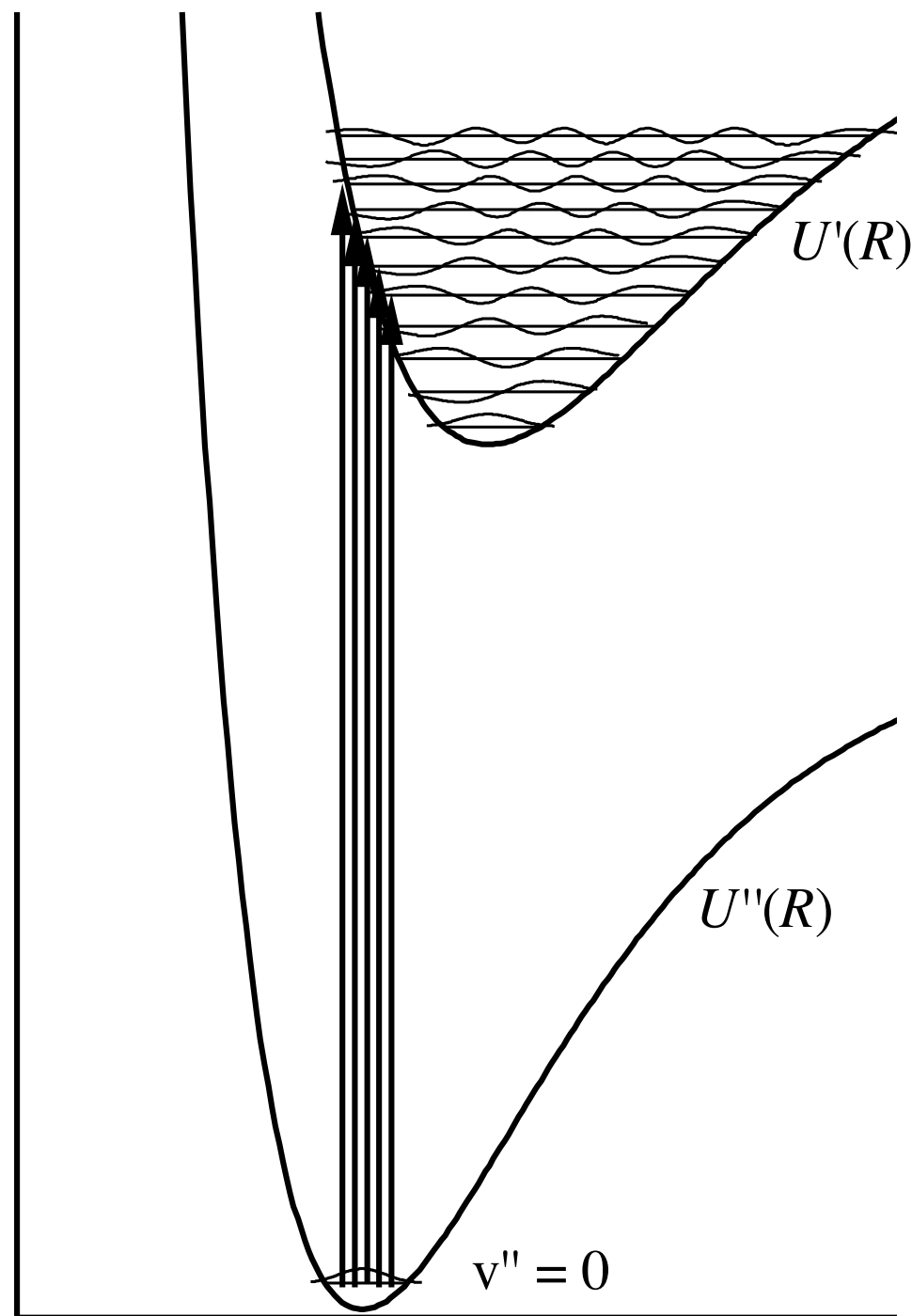
- Freqüències vibracionals, constants de força, constants d'anharmonicitat, constants d'interacció vibració rotació, constants rotacionals, constants de distorsió centrífuga, geometries...
- Anàlisi qualitativa / determinació estructural
 - freqüències de grup característiques d'enllaços, grups funcionals...
 - empremta digital (identificació molecular)
- Anàlisi quantitativa (Lambert-Beer)

Espectroscòpia electrònica (rovibrònica)

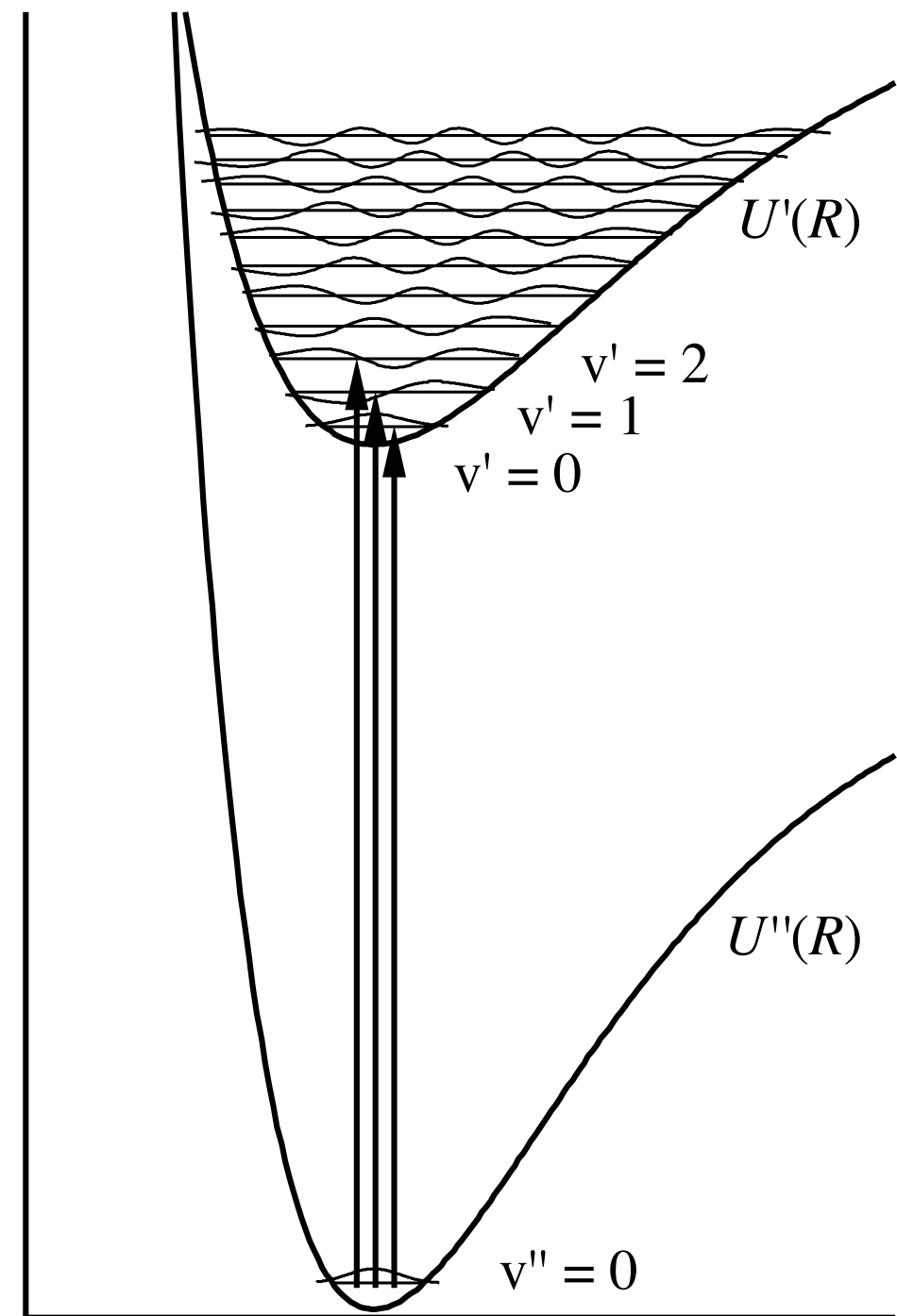
- UV i visible (raigs X, IR proper...)
- Absorció o emissió (fluorescència/fosforescència; ν menor)
- Fase gasosa, líquida o sòlida
- Fonts:
 - absorció: làmpada de tungstè, tub de descàrrega, làser...
 - emissió: tub de descàrrega, flama, làser, reacció química...
- Detectores: cèl·lules fotoelèctriques, plaques fotogràfiques...
- Registre de l'espectre: escombratge de freqüència, placa...

“Principi” de Franck-Condon

$$\text{probabilitat} \propto |\langle \Psi'_{vib} | \Psi''_{vib} \rangle|^2$$

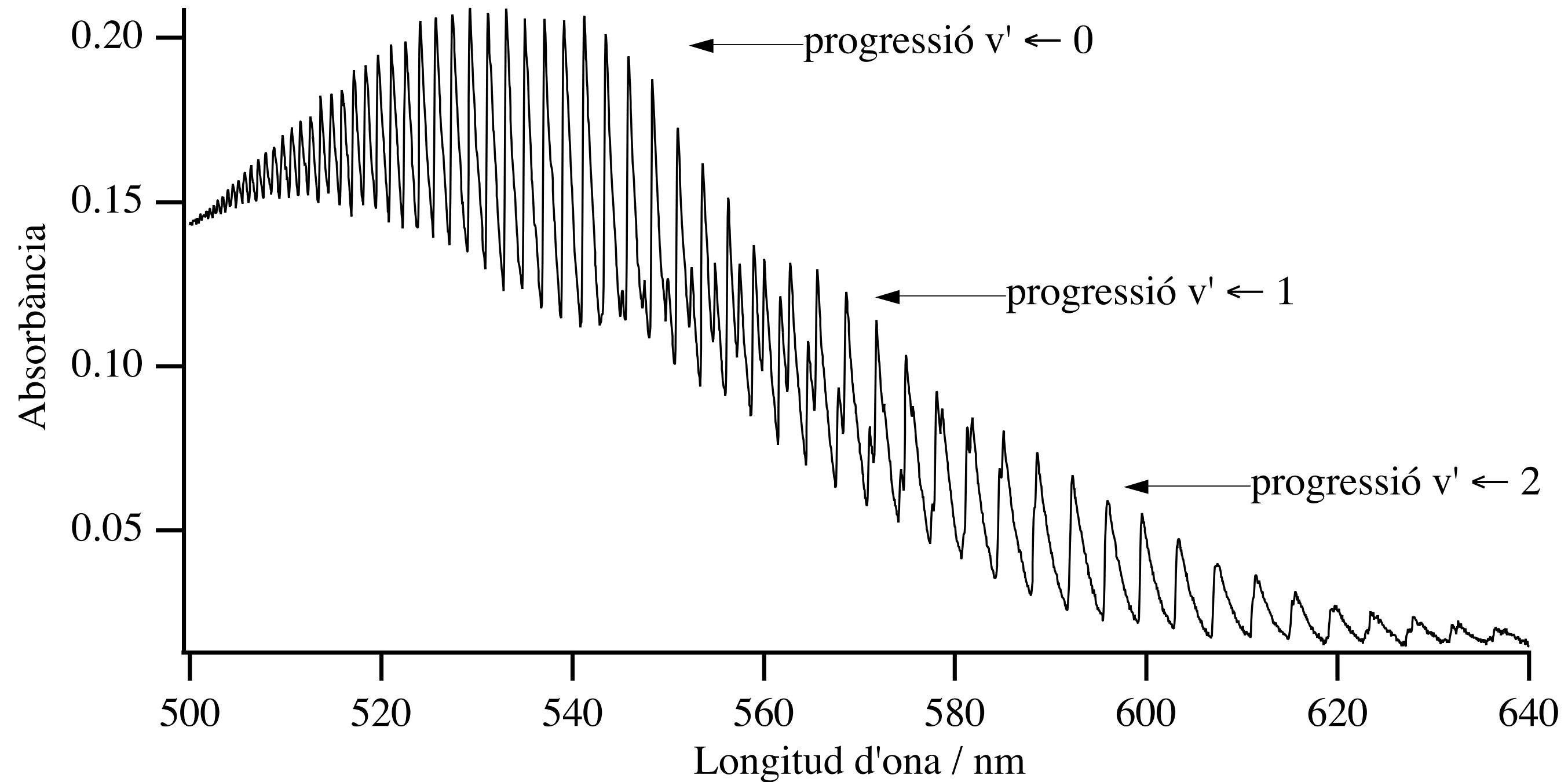


(a)

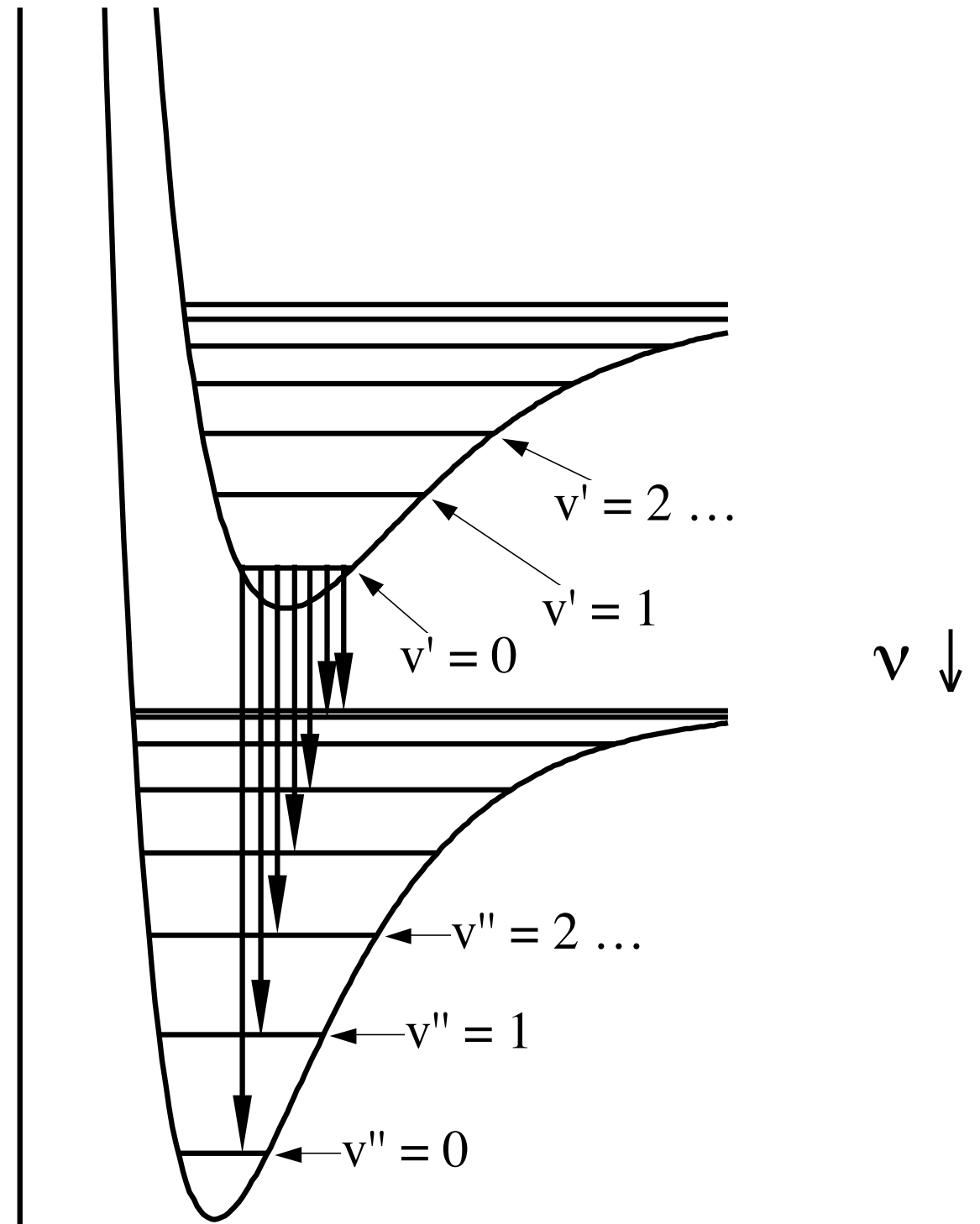
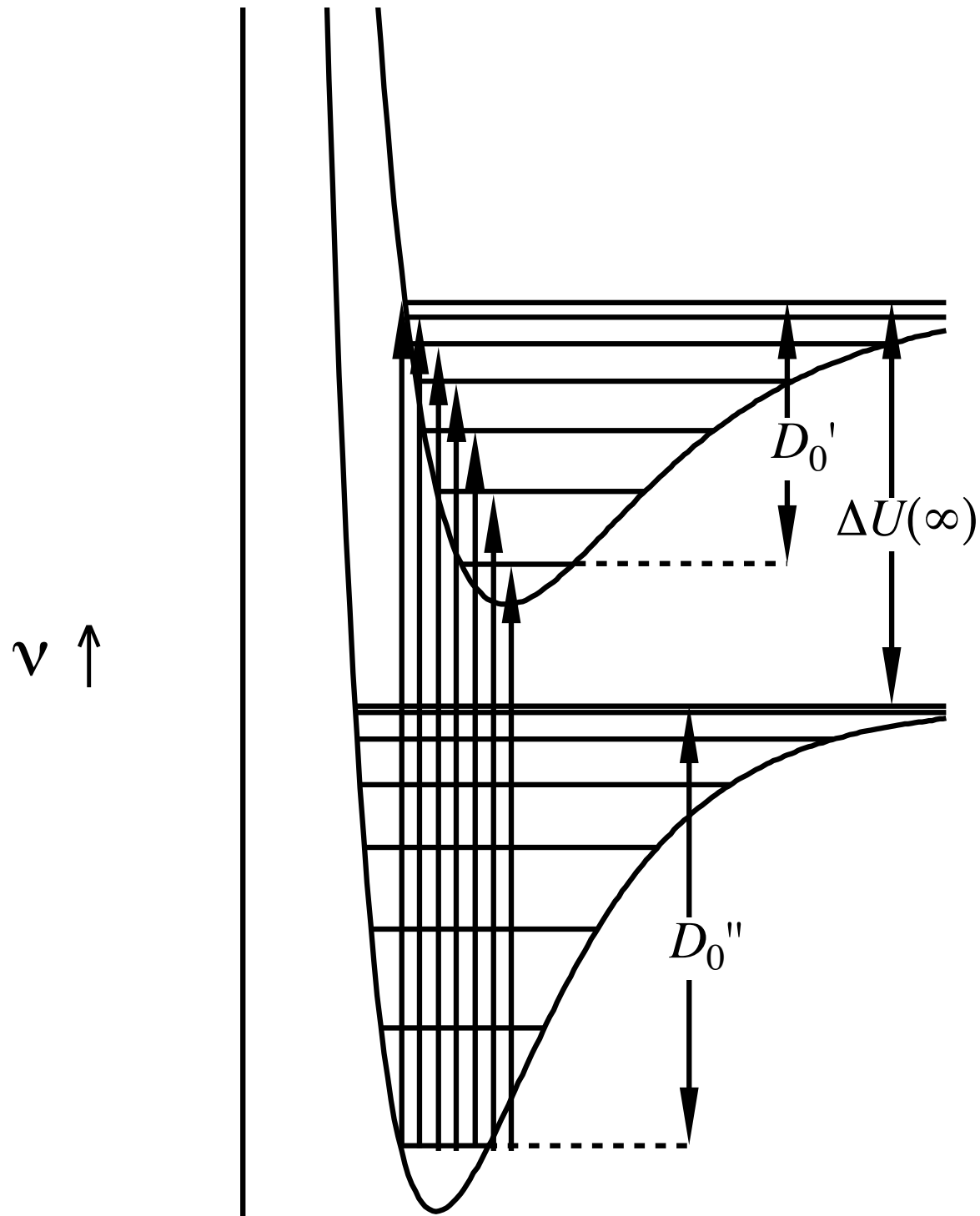


(b)

Progressions (I_2)



Progressions en absorció i en emissió



Exercici 7.60
La taula següent recull les longituds d'ona en nm d'algunes línies (caps de bandes vibracionals) de la banda electrònica $B - X$ de l'espectre visible d'absorció del vapor de $^{127}\text{I}_2$ (espectròmetre Shimadzu UV-2101 PC amb làmpada halògena; resolució: 0,2 nm):

$v' \backslash v''$	0	1	2
14	577,64	584,75	592,25
15	574,35	581,30	588,60
16	571,05	578,10	585,15
17	567,85	574,90	581,85
18	564,70	571,80	578,70
19	561,75	568,65	575,60
20	559,00	565,60	572,67

a) Si disposeu d'alguna eina de càlcul que permeti ajustar funcions de dues variables, useu l'eq. (7.218) per determinar $\bar{\nu}'_e$, $\bar{\nu}'_e\chi'_e$, $\bar{\nu}''_e$, $\bar{\nu}''_e\chi''_e$ i l'origen de la banda electrònica $(\frac{\Delta U_e}{hc} + \Delta \bar{Y}_{00})$. Compareu els resultats obtinguts amb els valors resultants d'estudis més detallats: 125,7; 0,76; 214,5; 0,61 y 15769, i indiqueu les causes possibles de les discrepàncies observades.
b) Si no podeu efectuar l'ajust a dues variables, useu les dades de la progressió $v' \leftarrow 2$ per determinar $\bar{\nu}'_e$ i $\bar{\nu}'_e\chi'_e$ (eq. 7.220) i els de la progressió $15 \leftarrow v''$ per determinar $\bar{\nu}''_e$ i $\bar{\nu}''_e\chi''_e$ (eq. 7.222) (resultats més precisos, coincidents amb els de l'ajust a dues variables, poden obtenir-se en fer la mitjana dels resultats d'ajusts efectuats individualment per a cada progressió).
Resultats: a) 130,7 cm^{-1} , 0,98 cm^{-1} , 214,3 cm^{-1} , 0,54 cm^{-1} , 15731 cm^{-1} ; identificació dels màxims de les bandes vibracionals amb els seus orígens, manca de correccions d'anharmonicitat d'ordre superior, manca de reducció al buit de les longituds d'ona, inclusió de $\Delta \bar{Y}_{00}$ en l'origen de la banda; b) 137,2 cm^{-1} , 1,15 cm^{-1} , 219,7 cm^{-1} , 1,8 cm^{-1} .

Exercici 7.61

Una anàlisi detallada de la banda $B - X$ de l'espectre electrònic del I_2 , anteriorment considerada (fig. 7.38), ha permès situar el límit de convergència de la progressió $v' \leftarrow 0$ en 499,5 nm (R. Mecke, *Ann. Physik* **71**, 104 (1923)).

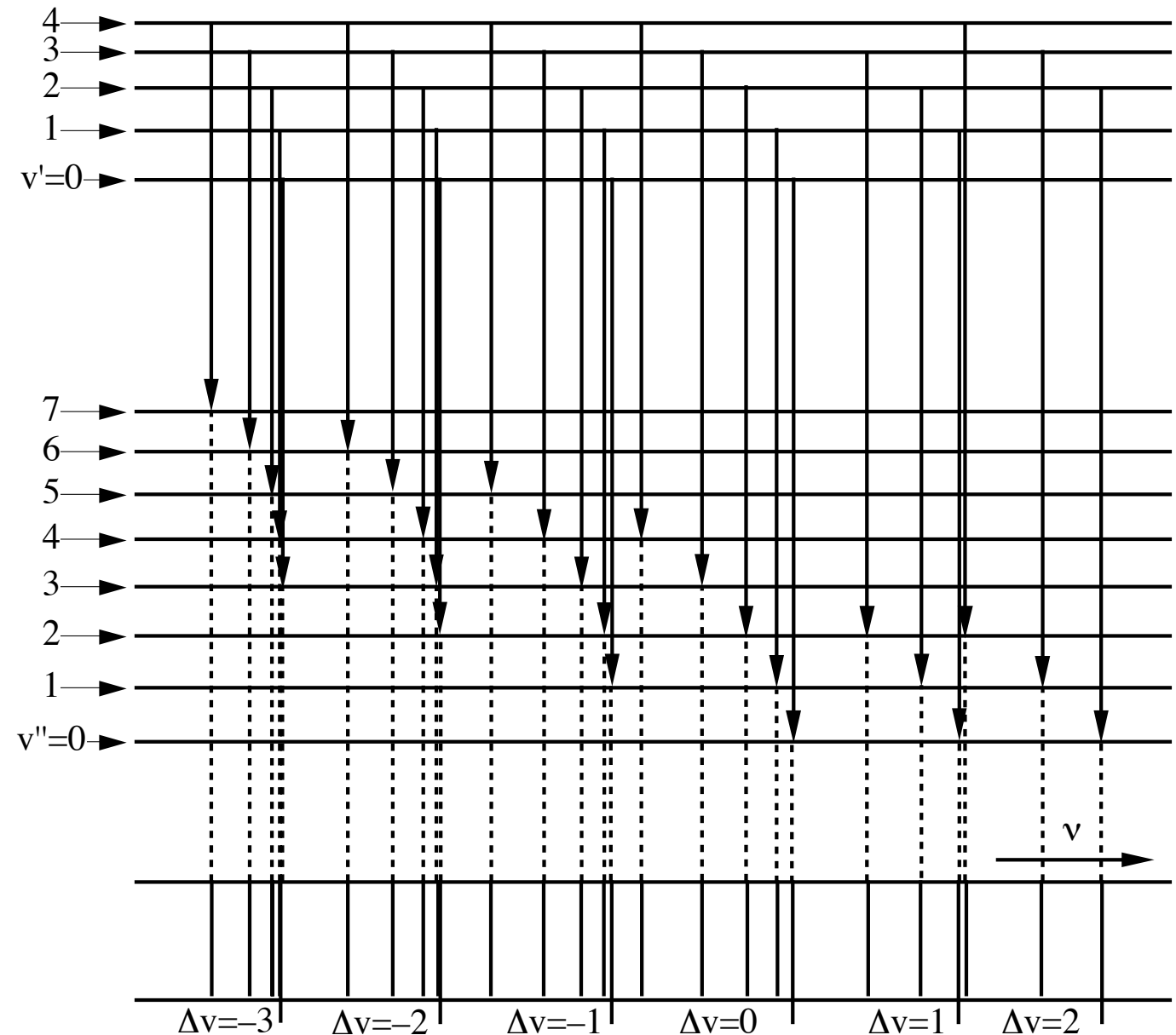
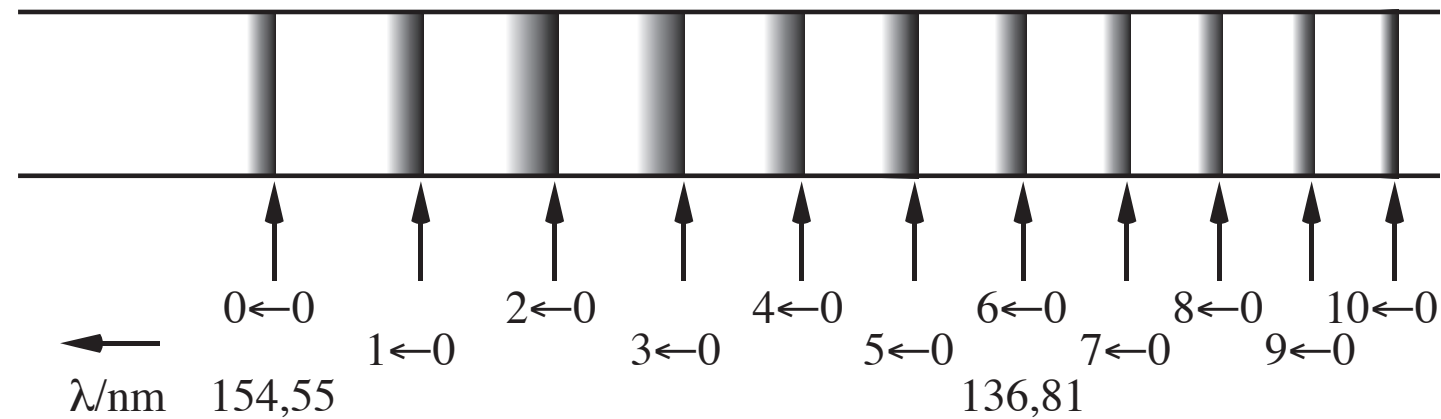
a) Utilitzant els resultats de l'exercici 7.60 (apartat a), calculeu els valors que prenen $\bar{D}_0$ i $\bar{D}_e$ en l'estat electrònic superior.

b) L'estat electrònic $B^3\Pi_{0u}^+$ del I_2 dissocia en un àtom de iode en el seu nivell fonamental $((5p^5)^2P_{3/2})$ i l'altre en en el seu primer nivell excitat $((5p^5)^2P_{1/2})$, mentre que l'estat electrònic fonamental d'aquella molècula dissocia en dos àtoms en els seus respectius nivells fonamentals. Tenint en compte que el iode atòmic en el nivell $((5p^5)^2P_{1/2})$ emet espontàniament radiació de 1315,24 nm, calculeu els valors de $\bar{D}_0$ i $\bar{D}_e$ per a l'estat electrònic fonamental del I_2 .

Resultats: a) 4331 cm^{-1} , 4396 cm^{-1} ; b) 12417 cm^{-1} , 12524 cm^{-1} .

Progressions i seqüències

CO:



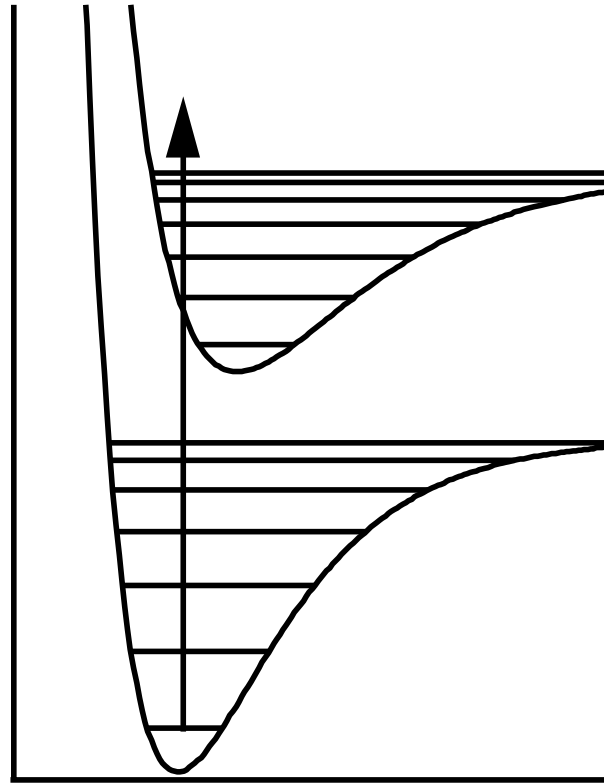
$$\nu'_e = \nu''_e$$

$$\chi'_e = 3\chi''_e = 0,02\nu'_e$$

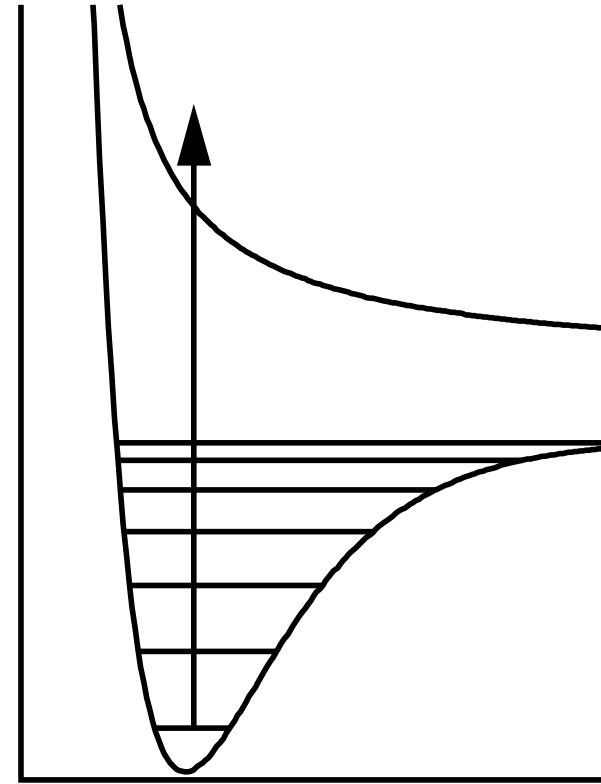
$\Delta v < 0$ se separan

$\Delta v > 0$ se juntan

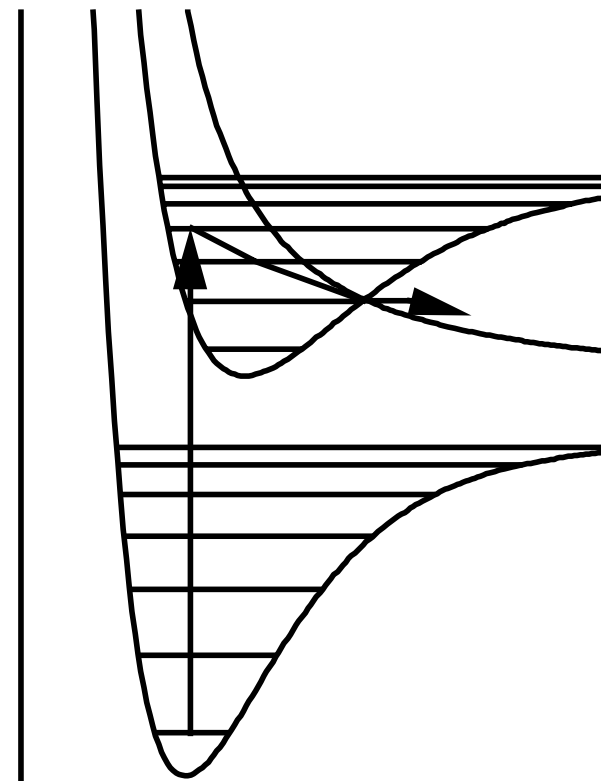
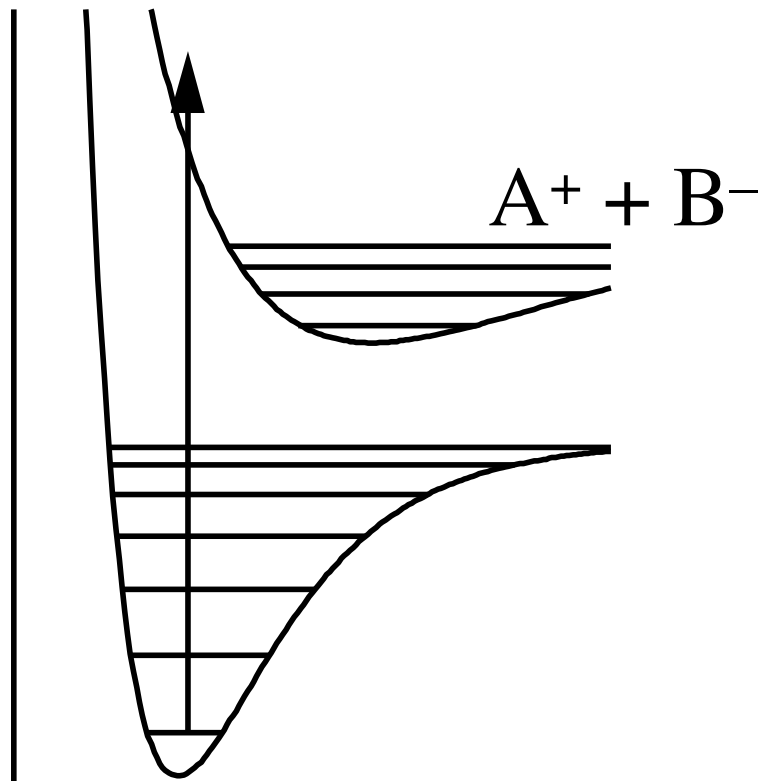
Fotodissociació i predissociació



(a)



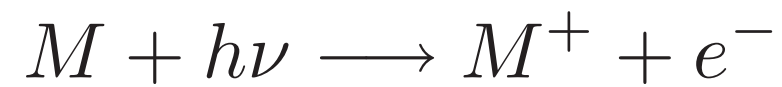
(b)



Aplicacions

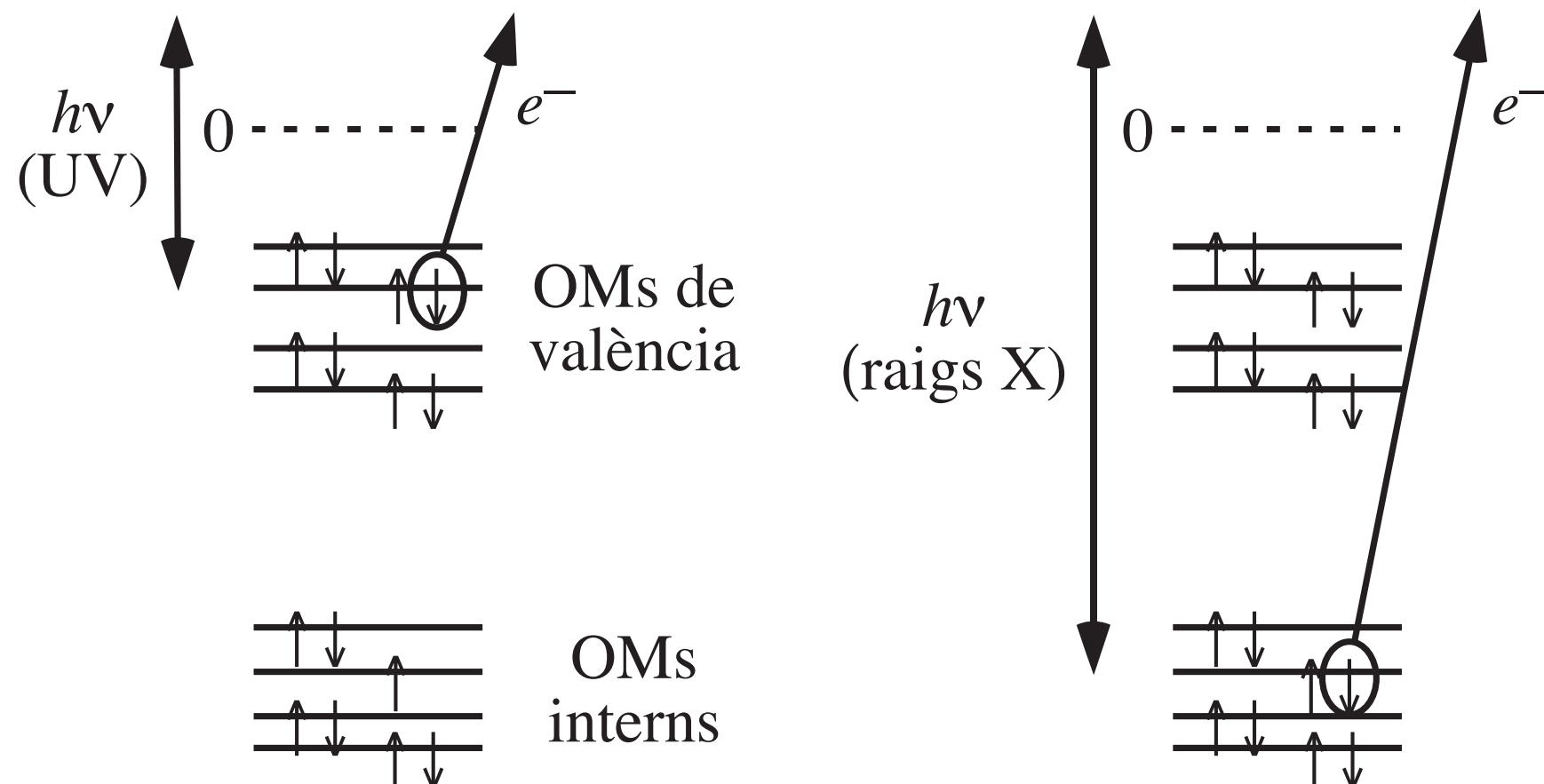
- Δ energies electròniques
 - ajuda de càlculs teòrics
 - interpretacions basades en salts d'electrons entre OMs
- Freqüències vibracionals, constants de força, constants d'anharmonicitat, (constans d'interacció vibració rotació, constants rotacionals, constants de distorsió centrífuga, geometries)
- Energies de dissociació
- Anàlisi qualitativa / determinació estructural
 - freqüències característiques de grups cromòfors
 - C=C: $\pi-\pi^*$ a 185 nm (1620 THz)
 - C=O: $n-\pi^*$ a 280-305 nm per a aldehids; 265-300 per a cetones
 - etc.
- Anàlisi quantitativa (Lambert-Beer)

Espectroscòpia fotoelectrònica



$$E(M) + h\nu = E(M^+) + T(e^-)$$

$$h\nu - T(e^-) = E(M^+) - E(M) \equiv EI$$



Espectroscòpia fotoelectrònica

- *Font:*

- U-PES: tub de descàrrega de He (monocromàtica)

- He I: $(1s2p) ^1P_1 \rightarrow (1s^2) ^1S_0$ (58,4 nm, 21,22 eV)

- He II: $n = 2 \rightarrow n = 1$ (30,4 nm, 40,82 eV)

- X-PES:

- metalls bombardejats per electrons (Mg: 1253,7 eV i 1253,4 eV)

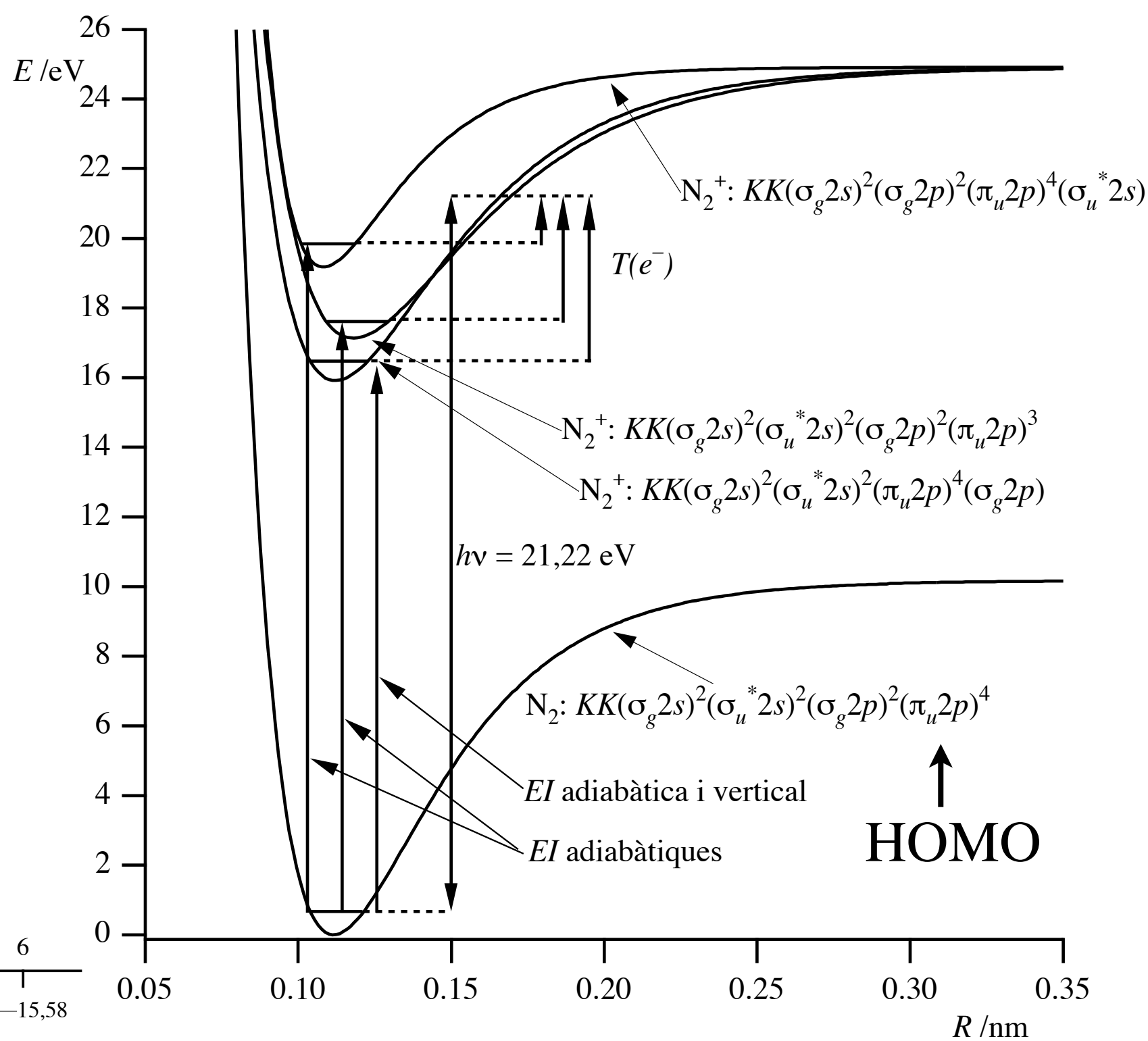
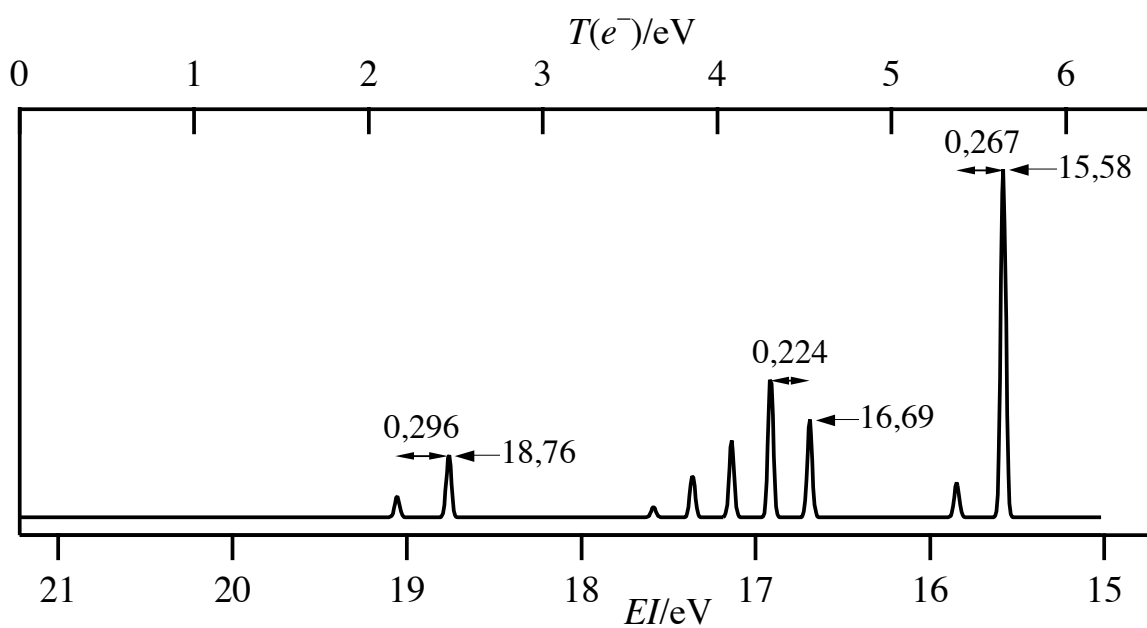
- radiació de sincrotró, làser...

- *Detecció:* comptatge d'electrons (tub multiplicador) en funció de $T(e^-)$ (potencial elèctric necessari per aturar-los)

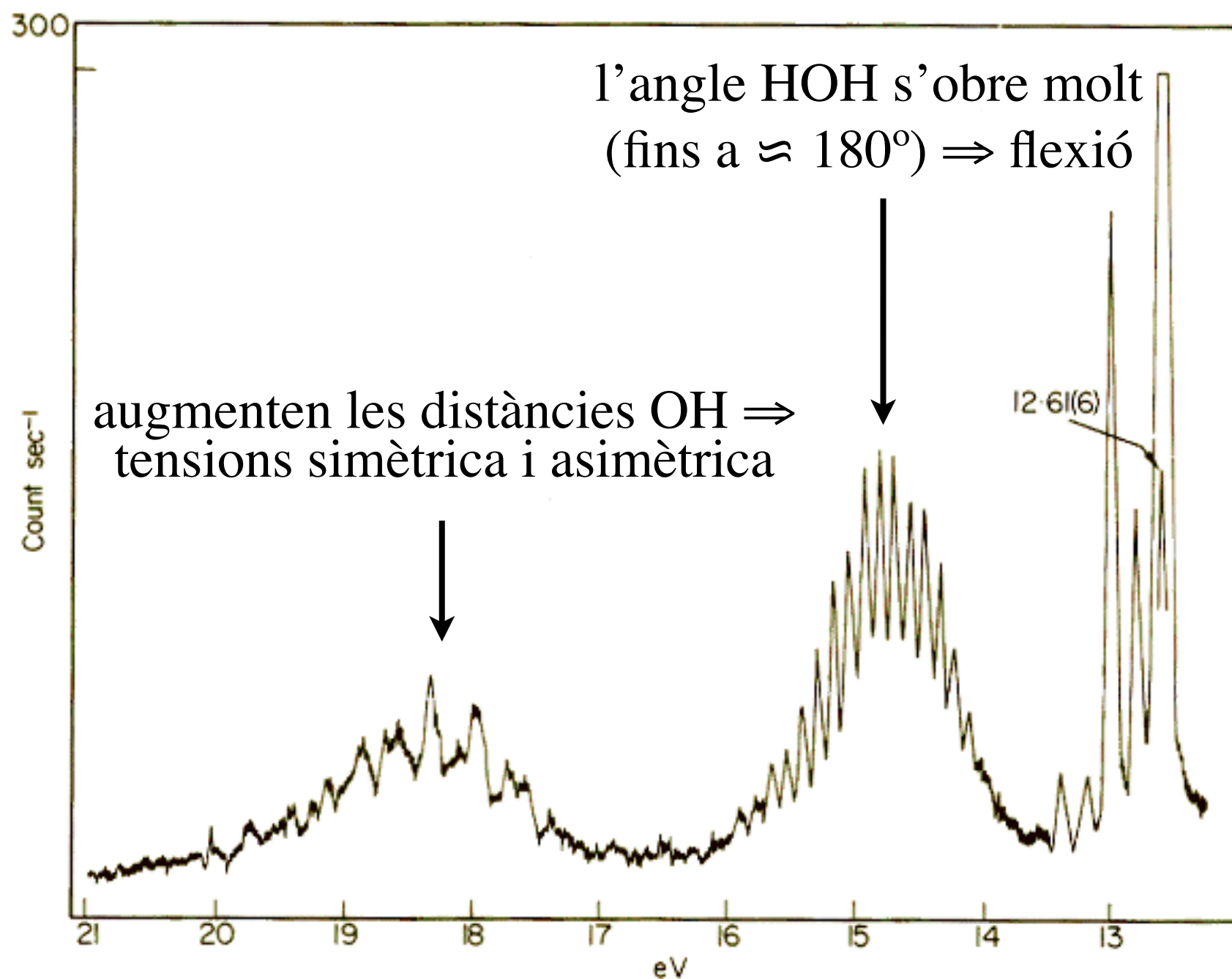
- menor resolució que en espectroscòpia electrònica

- ZEKE-PES: es detecten els electrons amb energia cinètica nul·la produïts mitjançant una font de radiació monocromàtica *sintonitzable*

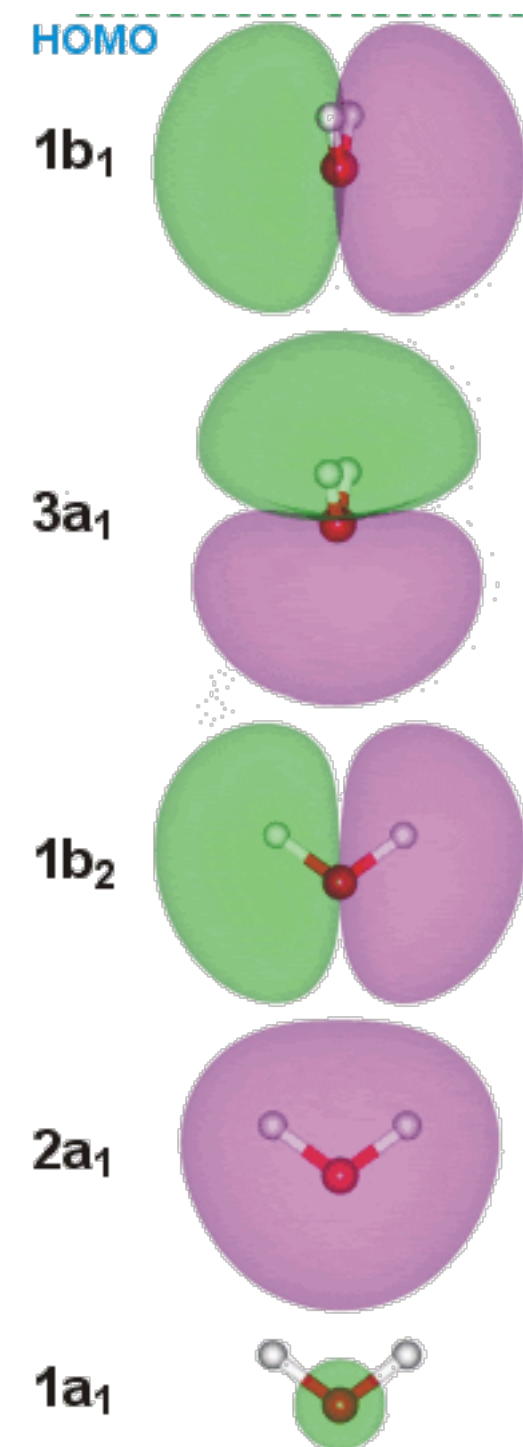
Espectre U-PES del N₂



Espectre U-PES del H₂O



$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$



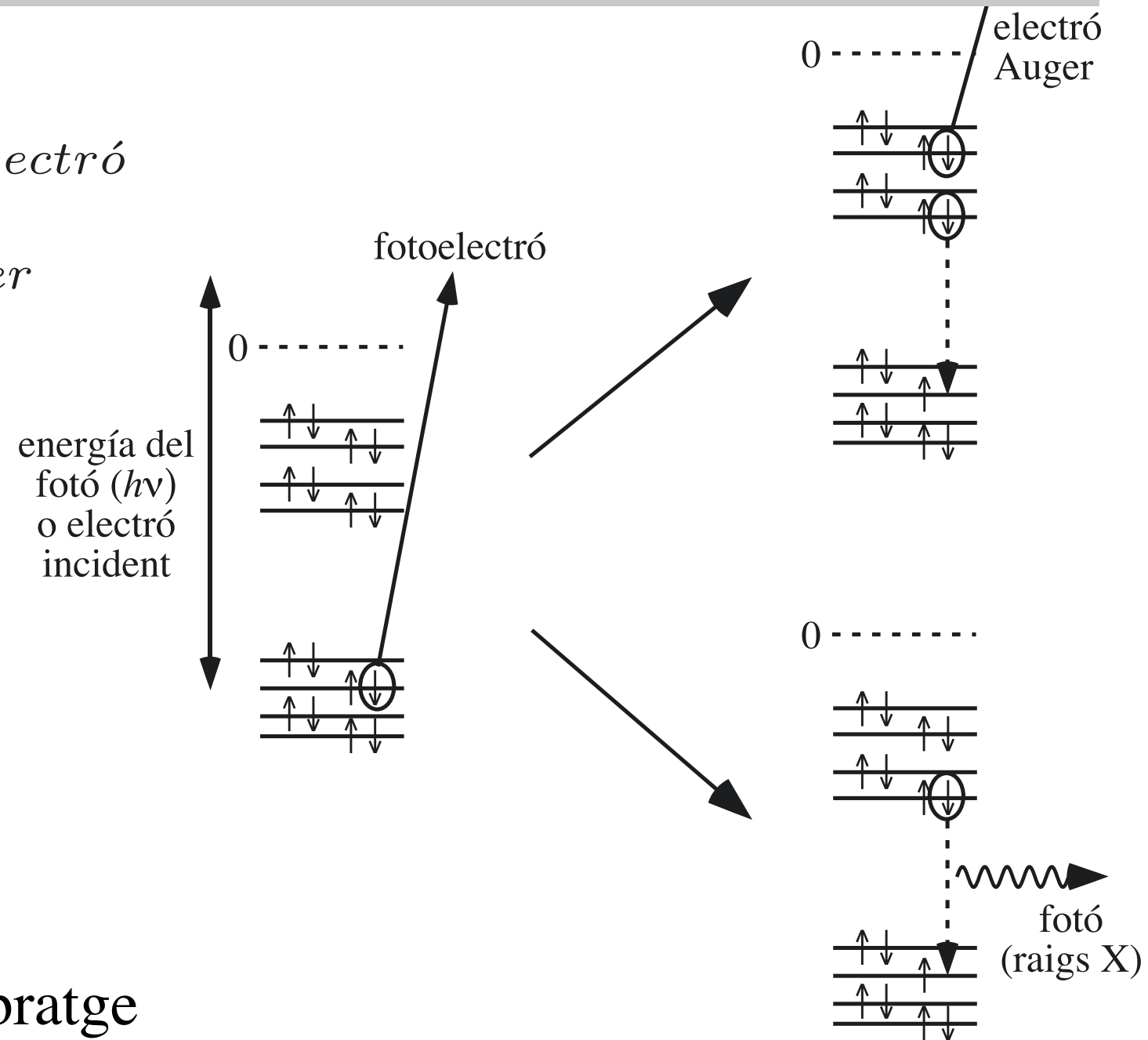
Aplicacions

- Energies d'ionització
 - ajuda de càlculs teòrics
 - “energies” d'OMs
- Freqüències vibracionals, constants de força, constants d'anharmonicitat, (constans d'interacció vibració rotació, constants rotacionals, constants de distorsió centrífuga, geometries)
- Energies de dissociació
- Anàlisi:
 - X-PES = ESCA, $\epsilon(1s)$ depèn de Z i de l'entorn electrònic (mostres gasoses, líquides o sòlides)
 - U-PES (mostres gasoses a baixa P)
 - Superfícies (espectroscòpia de fotoemissió): 0,1-1 mm

Ex. noviembre de 2006

(2 puntos) El espectro UPS del argon obtenido mediante radiación de un tubo de descarga de He I presenta dos líneas que corresponden a energías de ionización de 15,759 y 15,937 eV respectivamente. ¿Teniendo en cuenta que la energía necesaria para arrancar un electrón $3s$ de un átomo de argon es casi el doble de la que se requiere para arrancar un electrón $3p$, ¿a qué transiciones crees que corresponden aquellas dos líneas? La intensidad de la primera es aproximadamente el doble que la de la segunda. ¿A qué crees puede deberse este hecho?

Espectrosc. Meitner-Auger (AES)



- Superfícies (àtoms $\neq$ H, He)
- *Fonts*:
 - com a X-PES
 - feix d'electrons (3-20 keV)
- SAM: microscopia Auger d'escombratge
- EXAFS: espectroscòpia d'estructura fina d'absorció de raigs X extesa
- SEXAFS: EXAFS de superfície
- ...

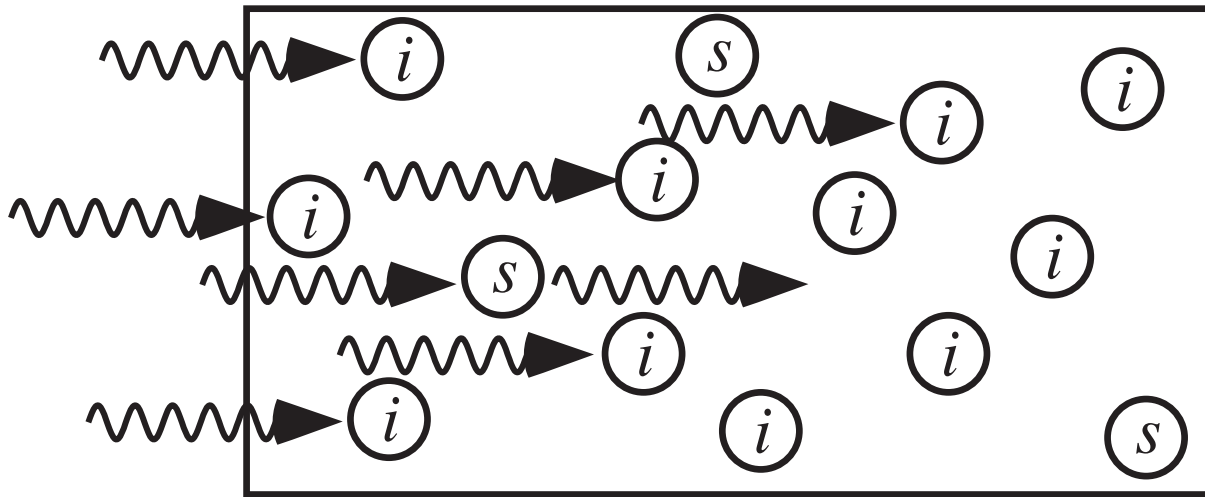
3. Làsers

Octubre de 2007 - octubre de 2008

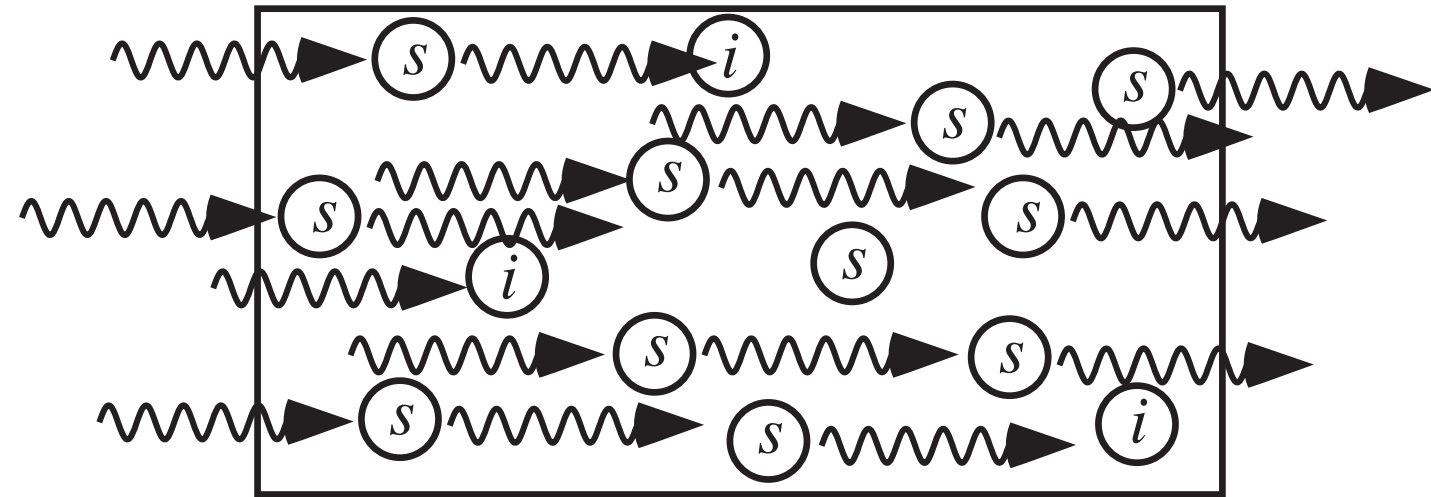
Efecte làser

$$P^{abs}(s \leftarrow i) = P^{em\ ind}(s \rightarrow i)$$

- si $N_s < N_i$ no hi ha emissió induïda neta
- si $N_s > N_i$ hi ha emissió induïda neta (làser)

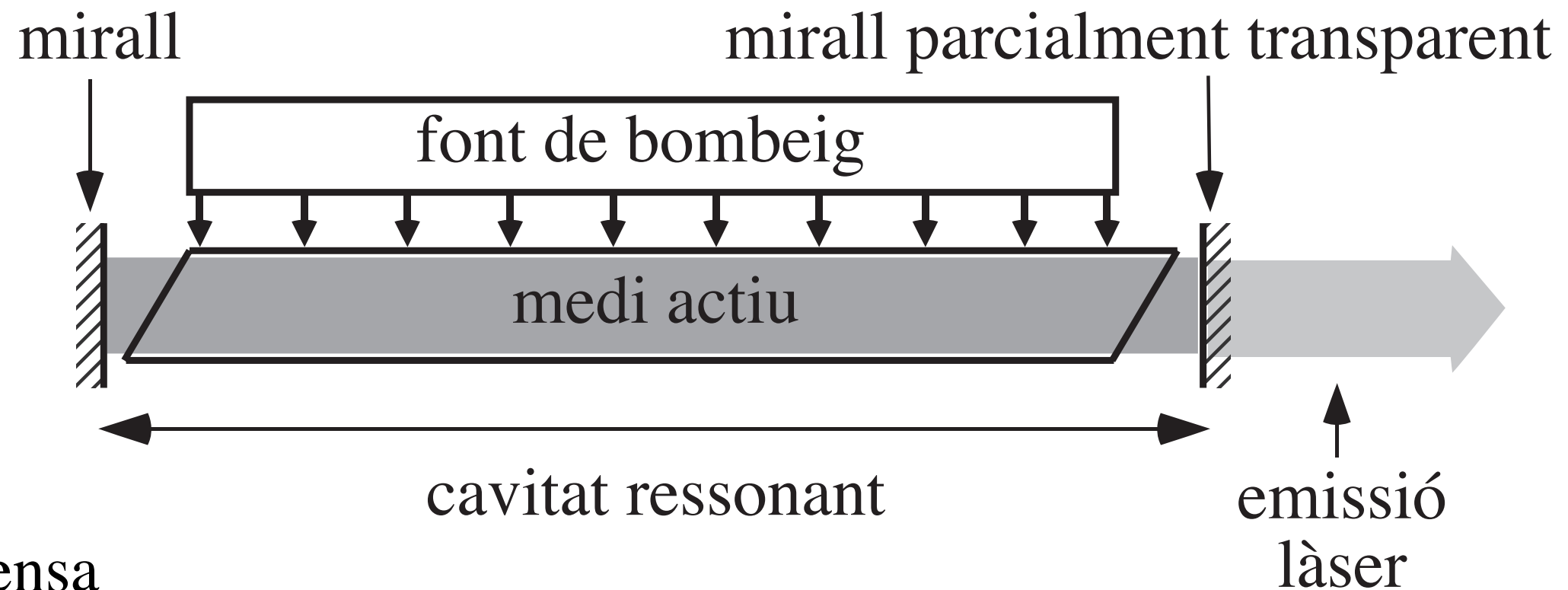


Poblacions d'equilibri



Inversió de poblacions

Radiació làser



- intensa
- direccional
- monocromàtica
 - *factor de qualitat*: $Q = \nu / \Delta\nu$ (es pot arribar a $\Delta\nu$ propera a la natural)
- coherent
- polaritzada linealment (*angle de Brewster*)

Amplificació teòrica

$$\frac{dN_s}{dt} = (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s (A_{si} + R_{s \rightarrow i})$$

Lambert-Beer:

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = N B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si}$$

$$I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si}) e^{-\kappa_{si} [C] l}$$

Làser:

$$\frac{dE_{em}}{dt} = (N_s - N_i) B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si}$$

$$I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si}) e^{\kappa_{si} ([C_s] - [C_i]) l}$$

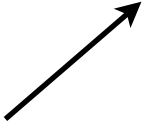
intensitat radiant per unitat de freqüència en el medi actiu

augment exponencial
(inicialment)

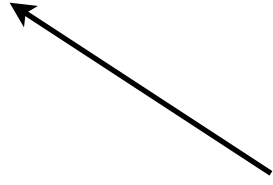
Amplificació real

$$I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si}) R_1 R_2 e^{\{\kappa_{si}([C_s] - [C_i]) - \gamma\}l}$$

reflectivitats



altre pèrdues



El *guany* del làser: $G = \frac{I_{2l}(\nu_{si})}{I_0(\nu_{si})} = R_1 R_2 e^{\{\kappa_{si}([C_s] - [C_i]) - \gamma\}2l}$

ha de ser $> 1 \Rightarrow$ no basta que sigui $N_s > N_i$, cal que

$$\begin{aligned} \{\kappa_{si}([C_s] - [C_i]) - \gamma\}2l &> -\ln R_1 R_2 \\ \kappa_{si}([C_s] - [C_i]) &> \gamma + \frac{1}{2l} \ln \frac{1}{R_1 R_2} \end{aligned}$$

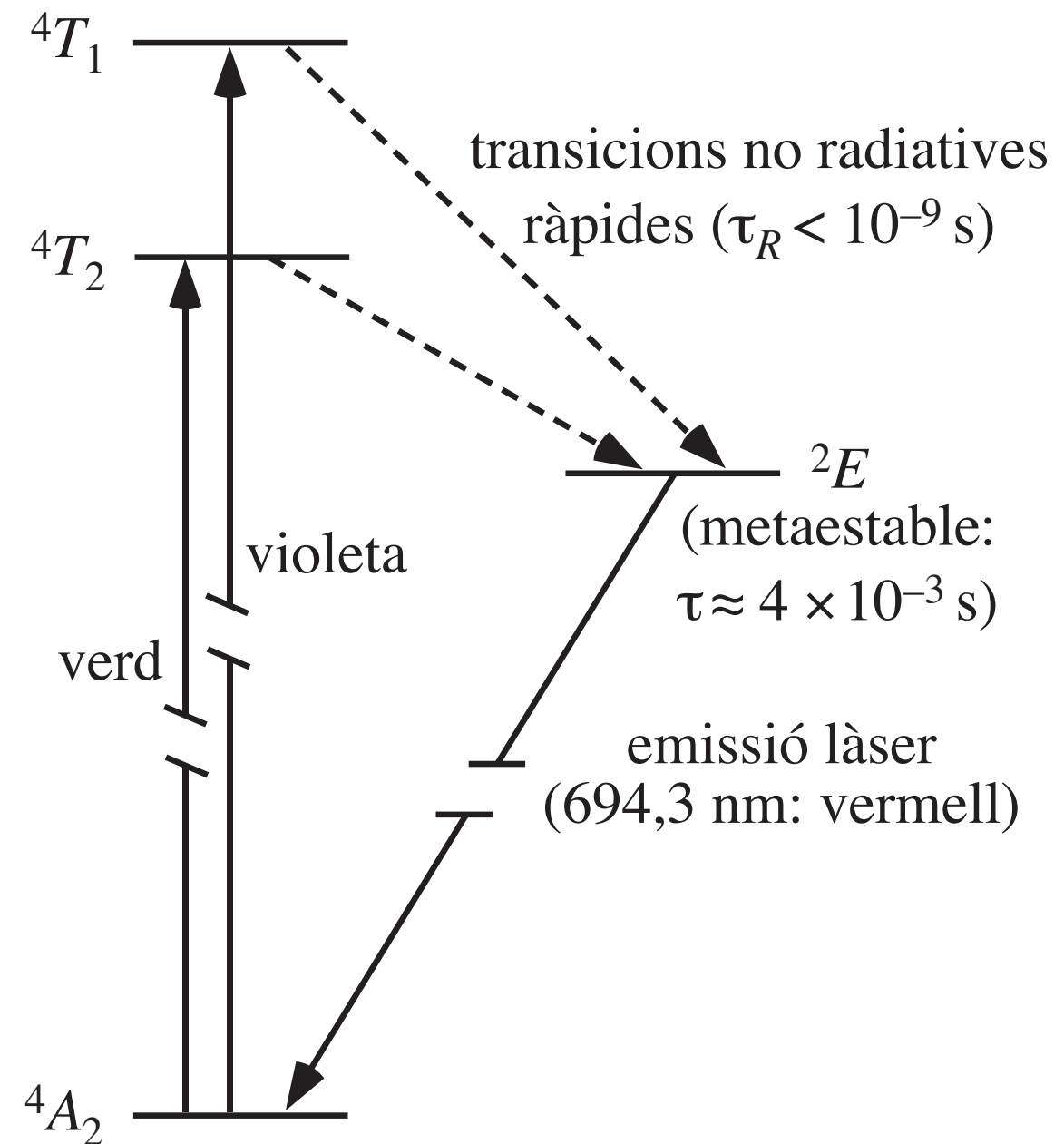
Tipus de làsers

Criteris:

- tipus de material del medi actiu
 - sòlid cristal·lí o vitri, líquid, gas, plasma, feix d'electrons lliures, ...
- temperatura de treball (-200°C fins a milers)
- mecanisme de bombeig
 - òptic (làmpada de flash, un altre làser), elèctric (descàrrega de corrent a través d'un gas, flux electrònic a través d'una unió n-p), químic (productes excitats), accelerador de partícules, ...
- caràcter pulsant o continu (polsos ultracurts: elevada coherència)
- nombre de nivells (2, 3, 4, ...)
- caràcter fix o sintonitzable de la freqüència
- zona de l'espectre (MW - raigs X)
- potència
 - polsos des de μW x μs fins a MW x s
 - rendiments des de 1-2% (bombeta incandescent) fins a 70%
- ...

Els inicis

- 1954 Townes (nobel 1964)
 - màser de NH_3
- 1958 Schawlow (nobel 1981) i Townes
 - condicions per a un làser
- 1959 Schawlow proposa una vareta de robí vermell artificial com a medi actiu
- 1960 Maiman: làser polsant de robí (0,05% de Cr_2O_3 en Al_2O_3)
 - s'escalfa molt (temps entre polsos)



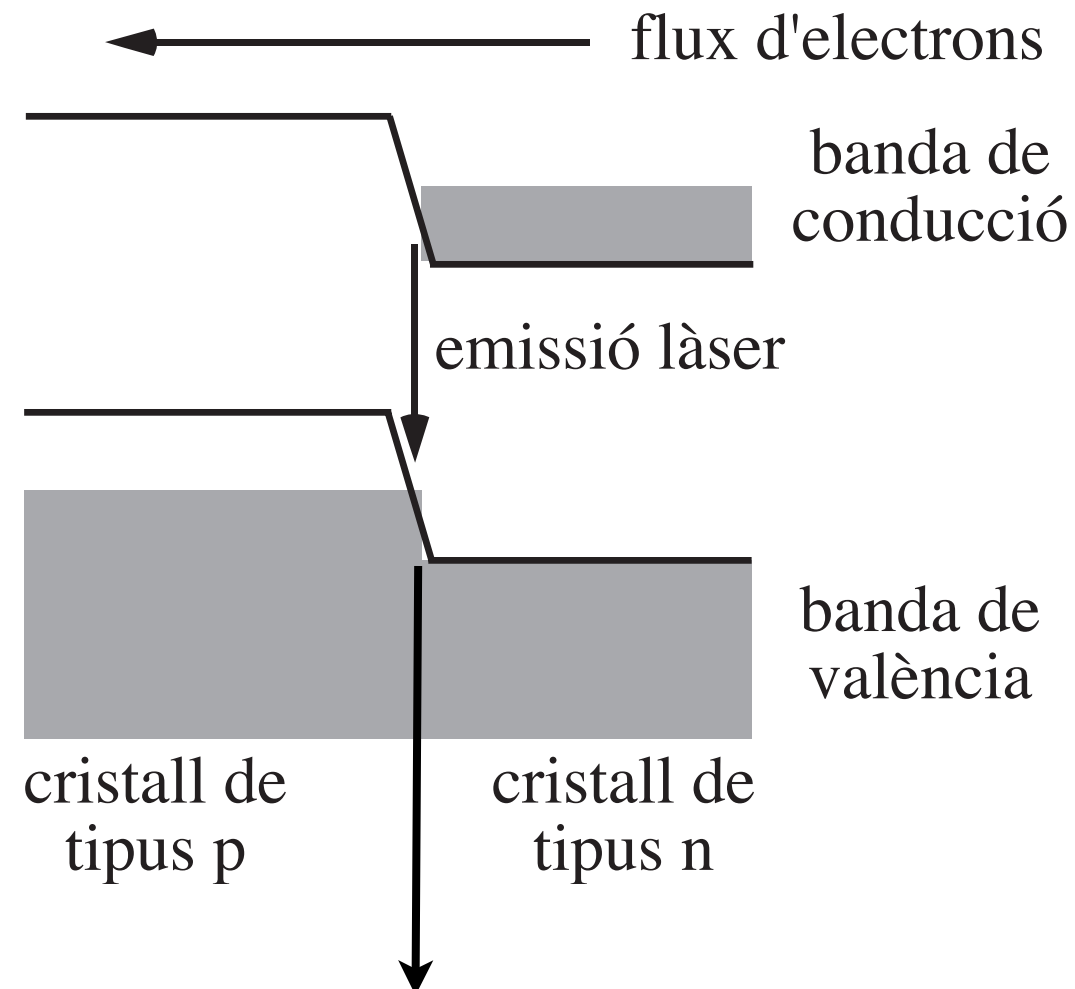
Exercici 7.65

Té relació el color vermell del robí amb el fet que el làser de robí sigui de color vermell?

El desenvolupament

Làsers amb medi actiu **sòlid**:

- **Nd-YAG** (Nd-Yttrium Aluminium Garnet) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (granat) amb impuresa de Nd (bon conductor tèrmic $\rightarrow$ continu)
- **Nd-vidre**
- Làsers **de semiconductor** $\approx$ LED (Light Emitting Diode) + amplificació (més petits que un gra de sal!)

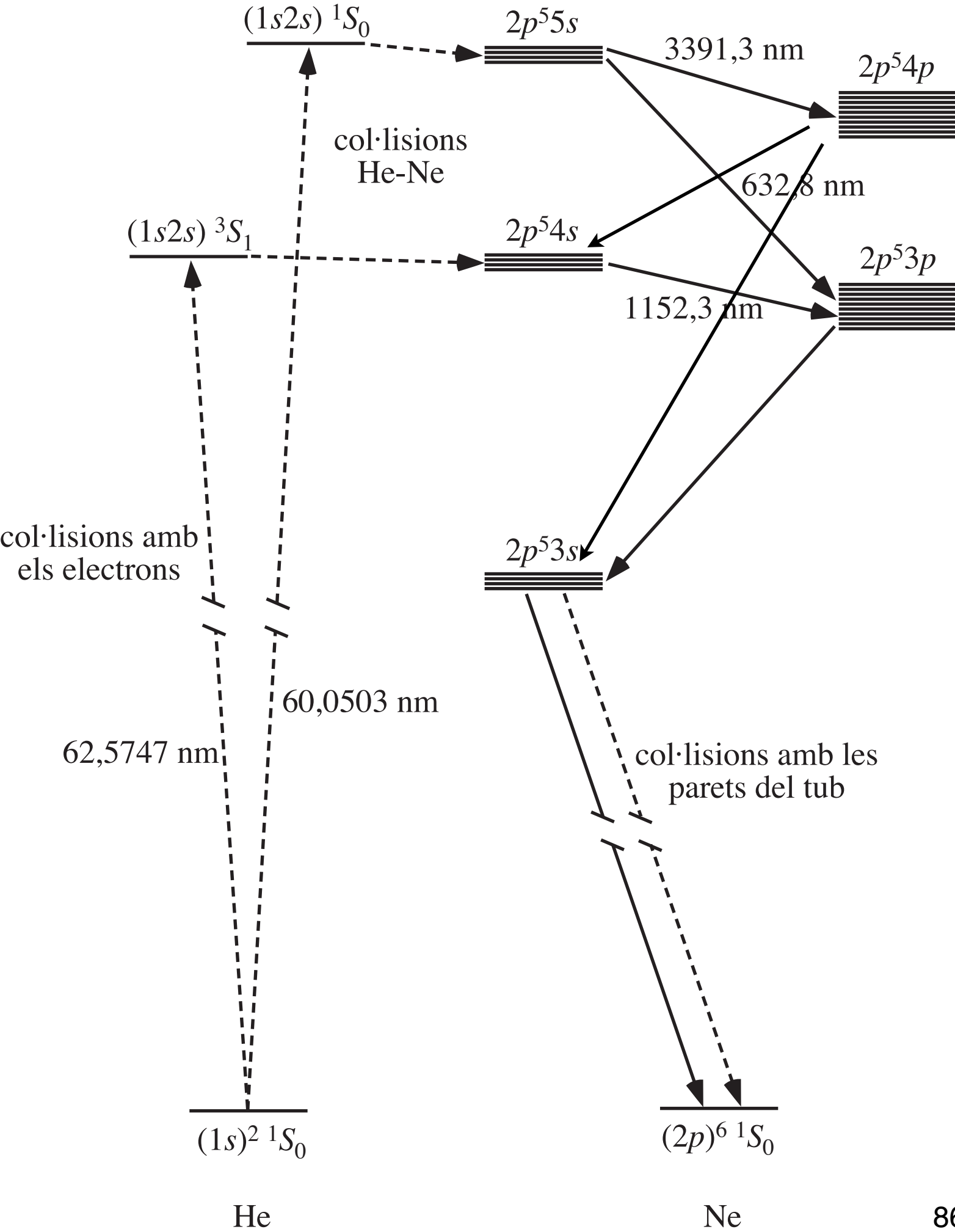


Làzers amb medi actiu gasós: He-Ne

Primer continu i primer
comercialitzat (1962!)

$\approx 1 \text{ hPa He} + 0,1 \text{ hPa Ne}$

Potència: uns mW



Exercici 7.66

Les tres longituds d'ona que pot produir el làser de He-Ne corresponen a transicions del neó on l'estat superior té configuració $2p^54s$ o $2p^55s$ i l'inferior $2p^53p$ o $2p^54p$.

- Indiqueu els nivells que corresponen a una i altra configuració i les transicions radiatives permeses entre ells.
- ¿Quines vies de desexcitació existeixen per als estats de les configuracions inferiors?

Resultats: a) $^3P_{2,1,0}$ i 1P_1 a la superior; $^3D_{3,2,1}$, $^3P_{2,1,0}$, 3S_1 , 1D_2 , 1P_1 i 1S_0 a la inferior. $^3P_2 \rightarrow ^3D_{3,2,1}$, $^3P_{2,1} \rightarrow ^3S_1$; $^3P_1 \rightarrow ^3D_{2,1}$, $^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$; $^3P_0 \rightarrow ^3D_1$, $^3P_1 \rightarrow ^3S_1$; $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$, $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ (18 línies). b) Els estats de la configuració $2p^54p$ poden passar als de les configuracions $2p^54s$ i $2p^53s$ per emissió de radiació, i els de la configuració $2p^53p$ només poden passar als de la configuració $2p^53s$; dels quatre nivells d'aquesta tres són metaestables; per consegüent, els mecanismes no radiatius jugaran un paper important en la repoblació de l'estat fonamental.

Exercici 7.67

En el làser de vapor de coure (configuració fonamental $[\text{Ar}]3d^{10}4s$), un feix d'electrons vaporitza àtoms d'una superfície de coure metàl·lic, molts dels quals queden en estats de la configuració electrònica excitada $3d^{10}4p$. La població d'aquests estats en el vapor de coure supera a la de la configuració menys energètica $3d^94s^2$, per la qual cosa es produeix emissió làser entre els nivells d'ambdues configuracions.

- Feu un esquema amb tots els nivells d'energia que corresponen a la configuració fonamental i a les dues configuracions excitades esmentades, així com de les transicions radiatives permeses entre ells.
- ¿De quantes línies cal esperar que consti la radiació làser emesa, si tenim en compte la interacció spin-òrbita?

Resultats: b) 3.

Làser de CO₂

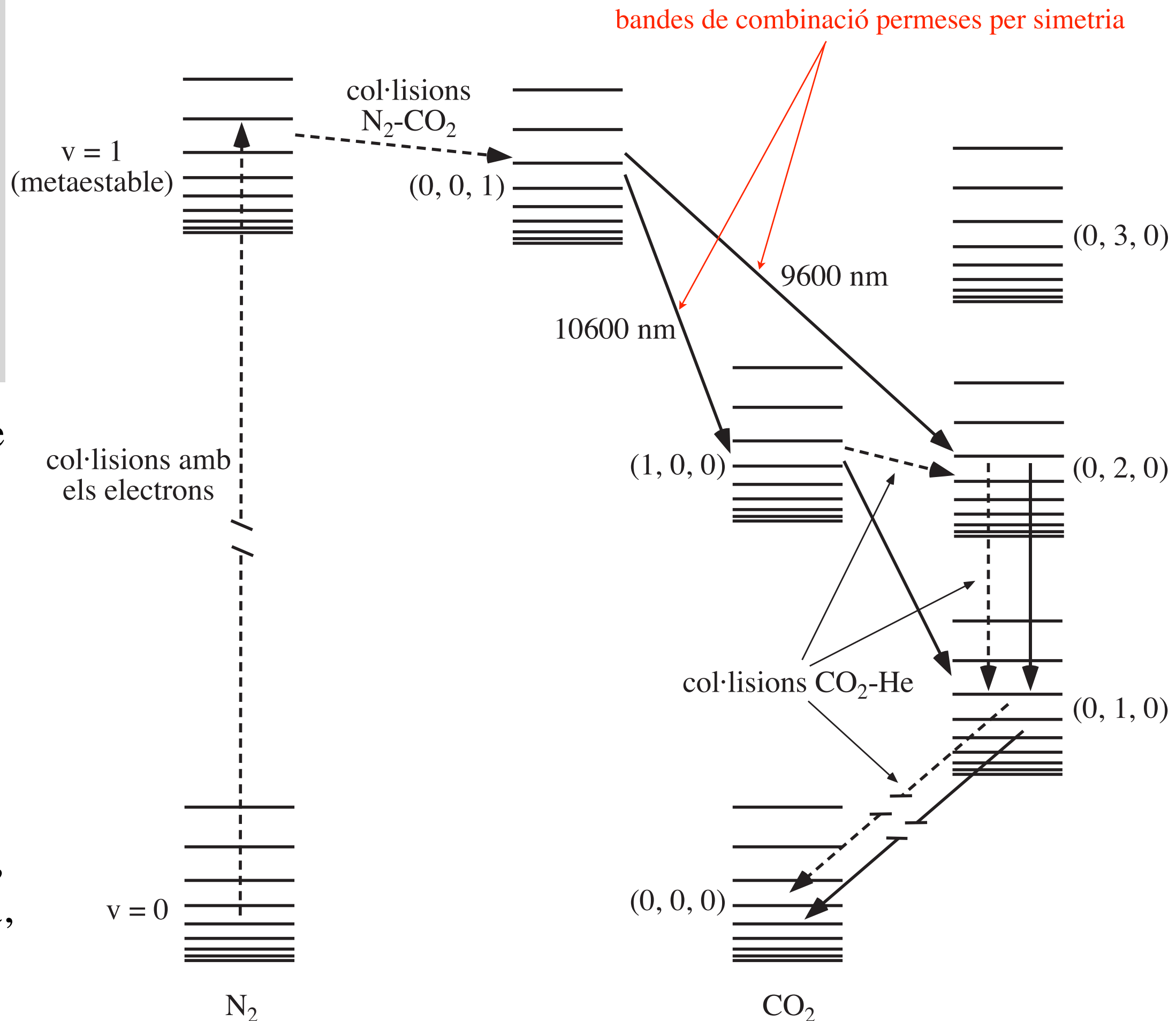
CO₂ + N₂ + He
≈ 1:4:5

IR mitjà

Rend. > 50%

10 W - kW

Perforar, tallar,
soldar, cirurgia,
química...



Altres làsers

- **Làsers químics**

- $I_2 + h\nu$ (flash) $\rightarrow 2I^*$
- làsers d'*excíplex*: estat fonamental no (o poc) enllaçant
- alguns no necessiten subministrament de corrent

- **Làsers de colorant**

- dissolució de colorant (molècula orgànica gran amb molts mnv)
- element dispersor en la cavitat ressonant $\rightarrow$ sintonitzable
- fluxe amb canvi de concentració per ampliar marge de ν

- etc.

4. Processos multifotònics

Octubre de 2007 - desembre de 2009

Processos d'ordre ≥ 2

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x; t) \qquad \Psi(x; t) = \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)$$

$$\frac{dc_{fi}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_{ki}(t) e^{i\omega_{fk}t} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_k \right. \right\rangle \qquad t \in (0, t_1)$$

$c_{ki}(t) \approx c_{ki}(0) = \delta_{ki}$

$$\frac{dc_{fi}^{(1)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{fi}t} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_i \right. \right\rangle$$

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{F \left\langle \Phi_f \left| \widehat{W} \Phi_i \right. \right\rangle}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right)$$

$c_{ki}(t) \approx c_{ki}^{(1)}(t)$

$c_{fi}^{(2)}(t) = \dots$

Processos d'ordre ≥ 2

Φ_i i Φ_f no degenerats amb $|E_f - E_i| \neq \hbar\omega$ i $|E_k - E_i| \neq \hbar\omega$
 $|E_f - E_k| \neq \hbar\omega$
per a qualsevol altre estat estacionari Φ_k .

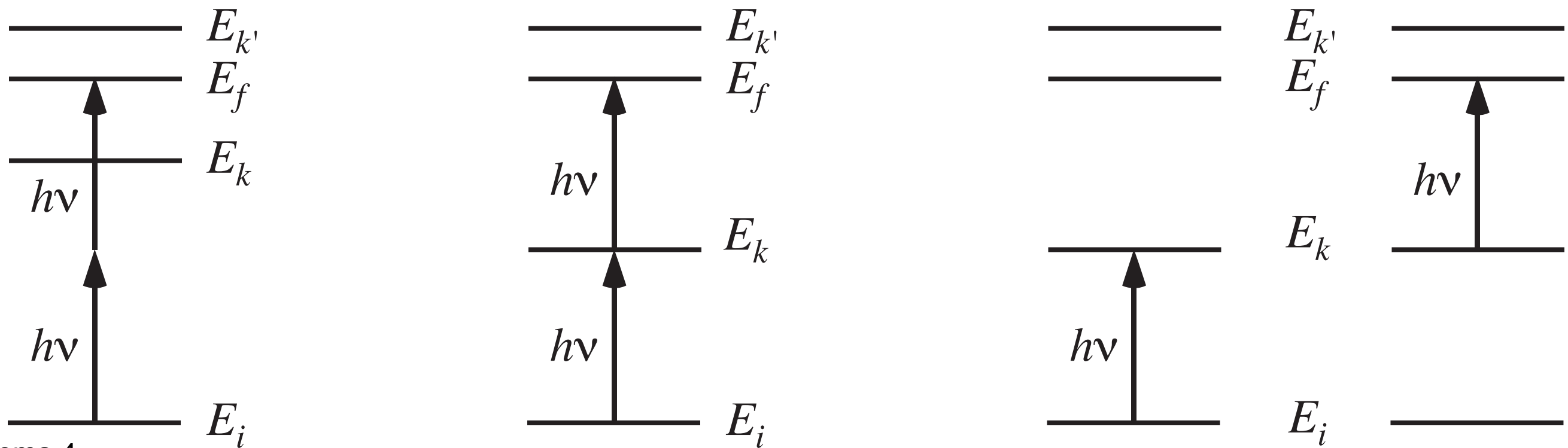
$$c_{fi}^{(2)}(t) = \frac{F^2}{4\hbar^2} \left[C_+ \sum_k \frac{\langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{\omega_{ki} + \omega} + C_- \sum_k \frac{\langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{\omega_{ki} - \omega} \right] \quad (ona PML)$$
$$C_{\pm} \equiv \frac{e^{i(\omega_{fi} \pm 2\omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} \pm 2\omega}$$

$$\sum_k \frac{F^2 \langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{4\hbar^2(\omega_{ki} \pm \omega)} \longrightarrow \frac{F \langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{2\hbar} \quad 2\omega \rightarrow \omega$$


esp. no lineal

Absorció i emissió bifotòniques

- Si $E_f > E_i$, $C_+ \approx 0$ i C_- apreciable quan $E_f - E_i = 2\hbar\omega = 2h\nu$
absorció de 2 fotons de freqüència $\nu \approx \nu_{fi}/2$
- Si $E_f < E_i$, $C_- \approx 0$ i C_+ apreciable quan $E_i - E_f = 2\hbar\omega = 2h\nu$
emissió induïda de 2 fotons de freqüència $\nu \approx \nu_{fi}/2$
- Probabilidad petita ($\omega_{ki} \pm \omega$ dividint) però $\propto E^4$ (*espectroscòpia no lineal*)
Imatge corpuscular: intensitat $\propto$ densitat de fotons
- Si $\exists$ un Φ_k tal que $\omega_{ki} \pm \omega \approx 0 \rightarrow$ absorció o emissió *ressonant*
 $\langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_k \rangle \neq 0$ i $\langle \Phi_k | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \neq 0$



Regles de selecció

$$\langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \neq 0 \quad \text{i} \quad \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle \neq 0$$

Exemple: o. a. m. $\langle \Phi_2 | \widehat{d}_x \Phi_1 \rangle \neq 0 \quad \text{i} \quad \langle \Phi_1 | \widehat{d}_x \Phi_0 \rangle \neq 0 \quad \Delta n = 0, \pm 2$

Exercici 7.68

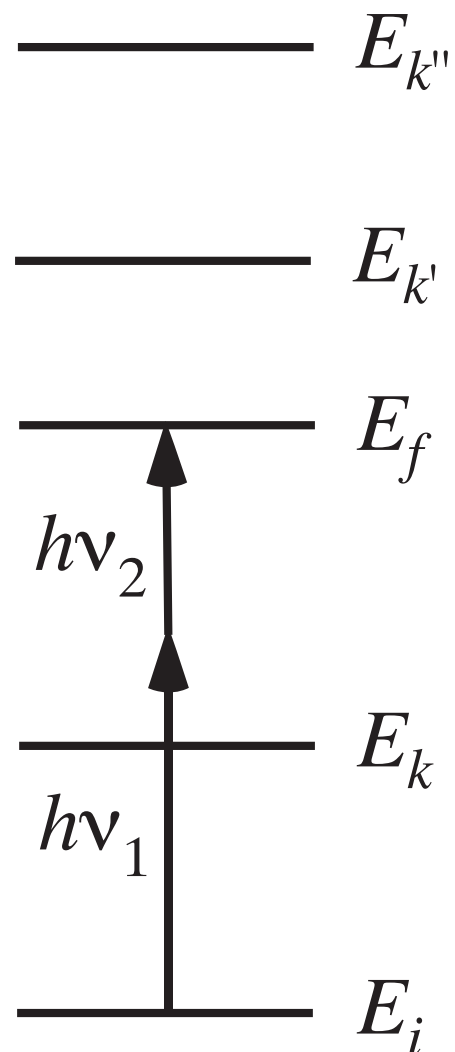
- a) Tenint en compte que les transicions monofotòniques per dipol elèctric entre nivells d'energia d'una partícula que es mou al llarg de l'eix x sota una energia potencial parell compleixen la regla de Laporte (vegeu l'exercici 7.20, pàg. 773), comproveu que aquest sistema només pot experimentar absorcions o emissions bifotòniques per dipol elèctric entre estats de la mateixa paritat.
- b) Esteneu el resultat de l'apartat anterior a transicions entre estats electrònics de molècules diatòmiques homonuclears.

Exercici 7.69

Tenint en compte que la regla de selecció per a transicions monofotòniques per dipol elèctric entre nivells d'energia d'una partícula carregada en una caixa de potencial unidimensional és $\Delta n = \text{senar}$ (eq. 7.112), deduiu la regla de selecció que correspon a transicions bifotòniques per dipol elèctric.

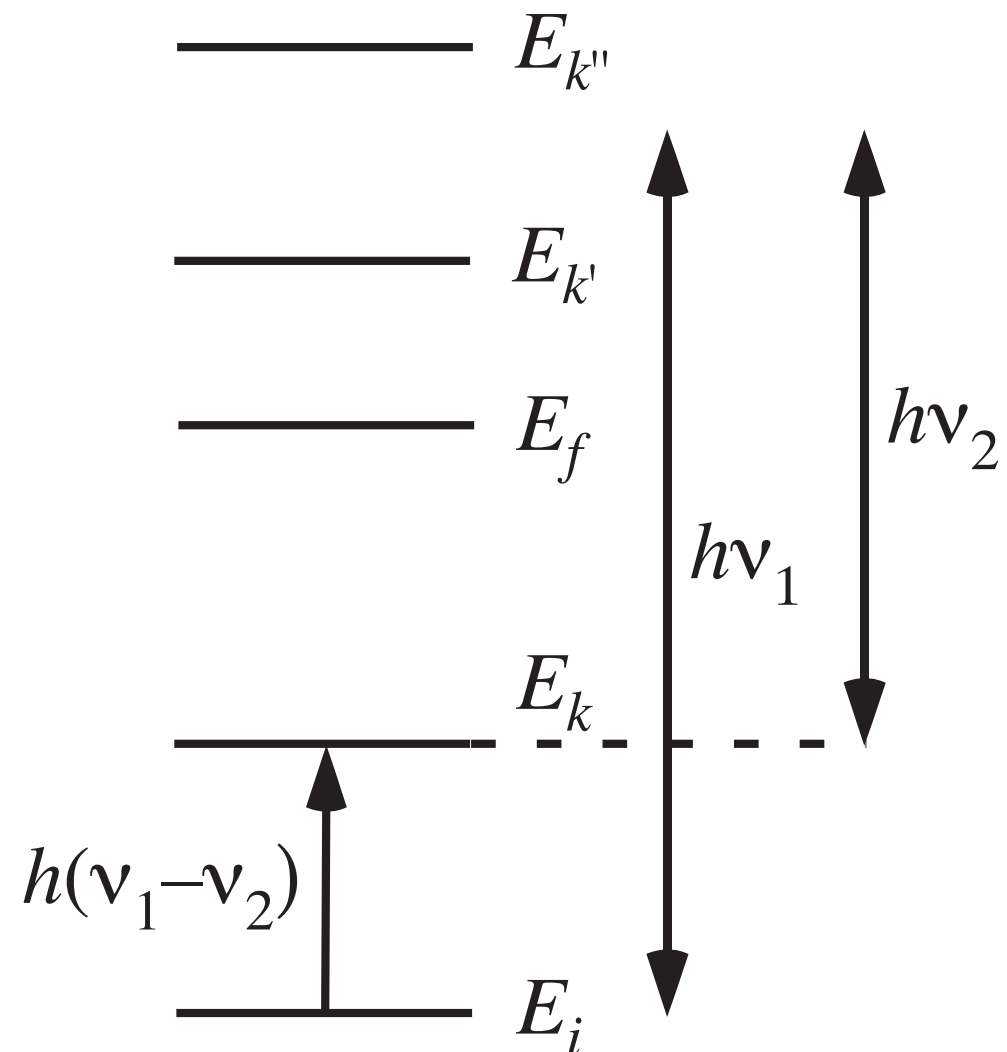
2 fonts de radiació

$$|E_f - E_i| = h\nu_1 + h\nu_2$$



$$E_i + h\nu_1 = E_f + h\nu_2$$

$$E_f - E_i = h\nu_1 - h\nu_2$$



Esp. Raman induïda o estimulada

Exemples

- Àtom d'hidrogen: $(2s) ^2S_{1/2} \rightarrow (1s) ^2S_{1/2}$
emissió espontània monofotònica prohibida per $\Delta l = \pm 1$
permesa, $\tau \approx 20$ anys (ex. 7.28)

$(2s) ^2S_{1/2}$

$\searrow$
 $(2p) ^2P_{1/2}$
 $\nearrow$

$(1s) ^2S_{1/2}$

emissió espontània bifotònica (fotons MW i UV): $\tau \approx 1/7$ s

- Generació d'harmònics (duplicació de freqüències...)

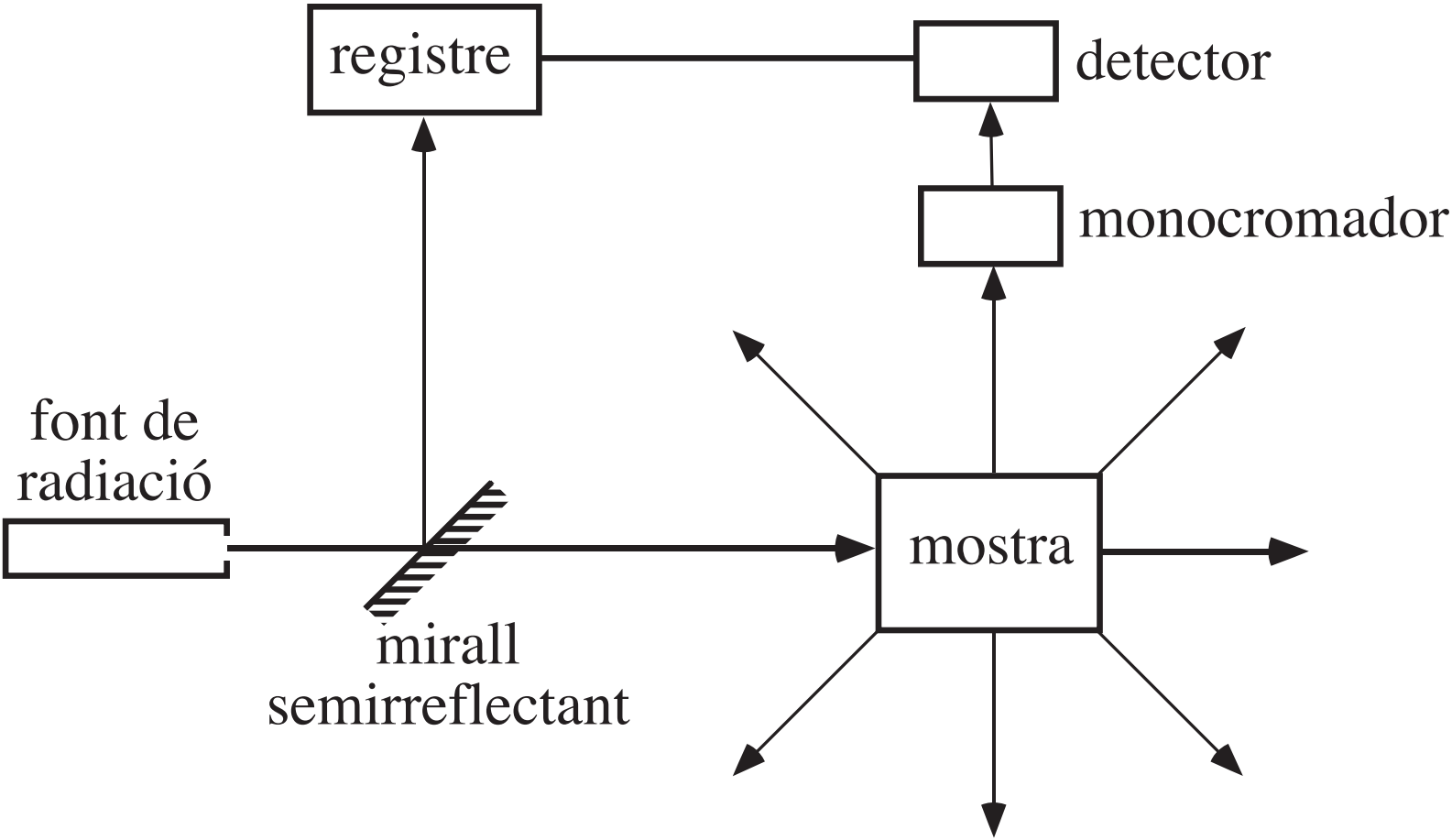
Espectroscòpia Raman

$$E_f - E_i = h\nu_{exc} - h\nu$$

$$\langle \Psi'_{vib} | [\alpha_{ab}(\nu_{exc})]_i | \Psi''_{vib} \rangle$$

$$[\alpha_{ab}(\nu_{exc})]_i \equiv \sum_{k \neq i} \left[\frac{\langle (\Psi_{el})_i | \hat{d}_a (\Psi_{el})_k \rangle \langle (\Psi_{el})_k | \hat{d}_b (\Psi_{el})_i \rangle}{(U_e)_k - (U_e)_i - h\nu_{exc}} + \frac{\langle (\Psi_{el})_i | \hat{d}_b (\Psi_{el})_k \rangle \langle (\Psi_{el})_k | \hat{d}_a (\Psi_{el})_i \rangle}{(U_e)_k - (U_e)_i + h\nu_{exc}} \right]$$

polaritzabilitat (de dipol) dinàmica



$\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \dots \alpha_z$, es comporten enfront de les operacions de simetria com $x^2, xy, xz, \dots z^2$

Regles de selecció

(per a radiació isòtropa no polaritzada o molècules en rotació)

Transicions rotacionals:

La matriu $\alpha_{ab}(\omega)$ ha de ser anisotròpica

(no ha de tenir els seus tres valors propis iguals)

Molèc. lineals (estat electrònic $^1\Sigma$) : $\Delta J = 0, \pm 2$

Molèc. no lineals : $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ (rotor asimètric: $J' + J'' \geq 2$)

Rotor simètric : $\Delta K = 0$

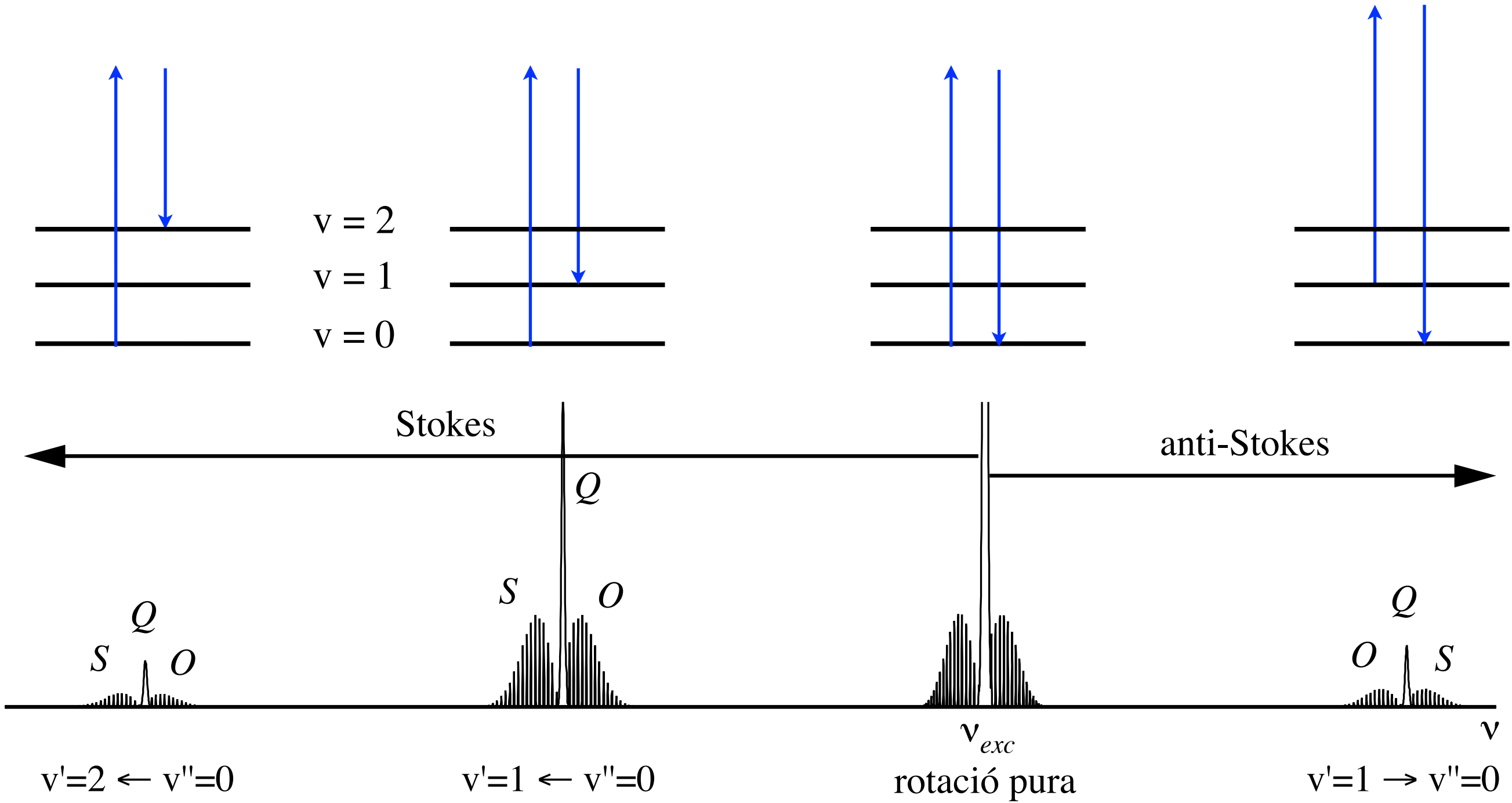
Transicions vibracionals:

$$\Delta v_i = \pm 1; \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si } (\partial \alpha_{ab}(\omega) / \partial Q_i)_e \neq 0 \\ \text{per a algun parell de coord. } a, b \\ \text{(mode } i \text{ actiu en Raman)} \end{array} \right.$$

Molèc. lineals (estat electrònic $^1\Sigma$): $\Delta J = 0, \pm 2$

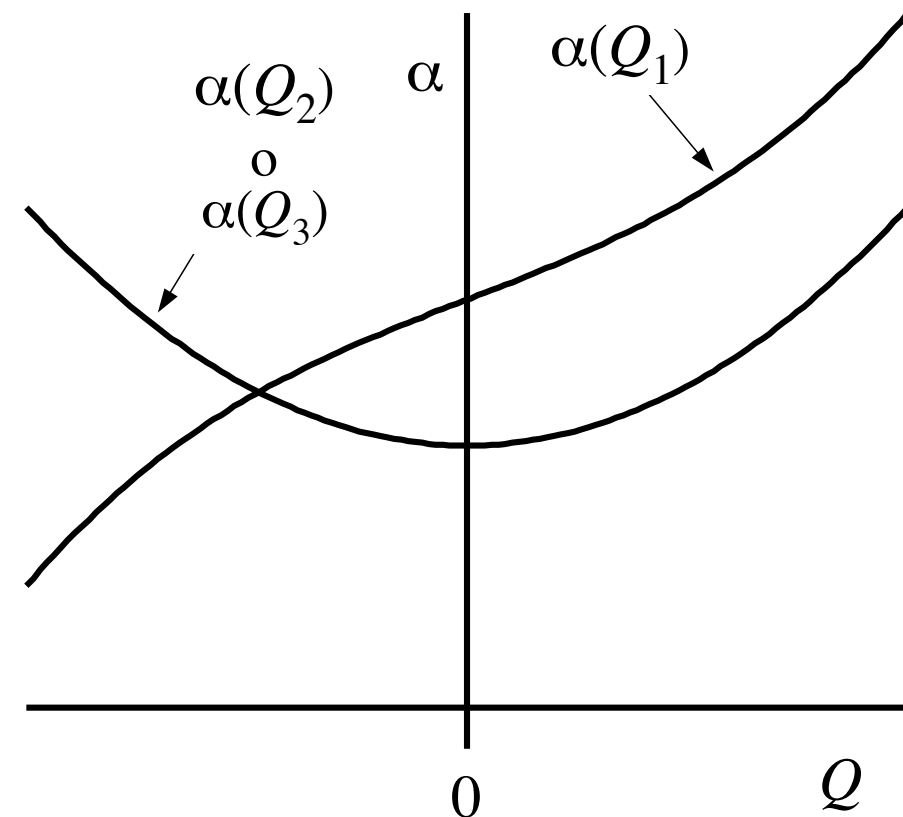
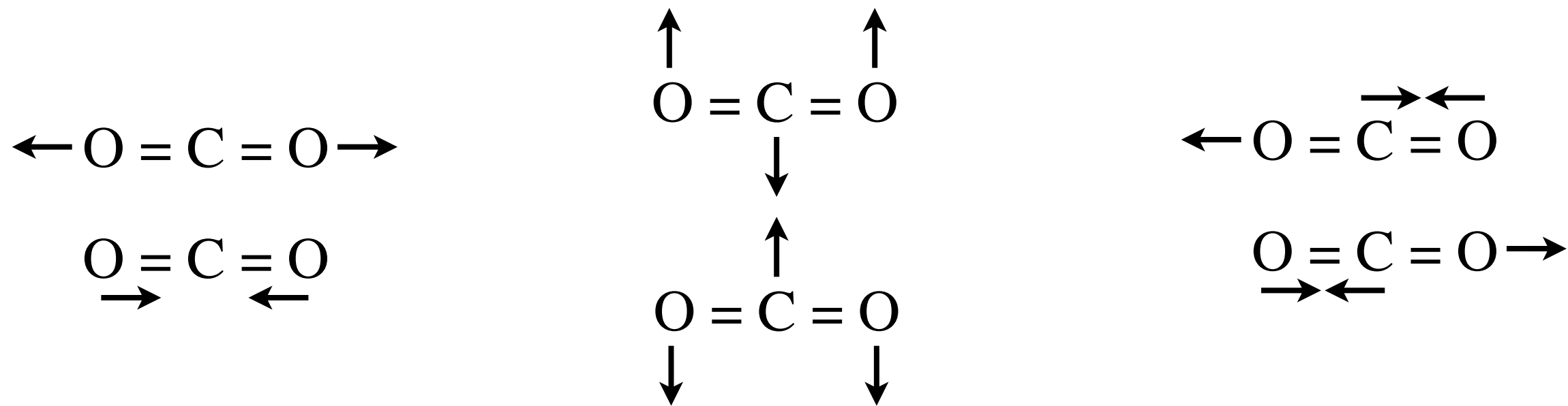
Molèc. no lineals: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ($J' + J'' \geq 2$)

Molècules diatòmiques (lineals)



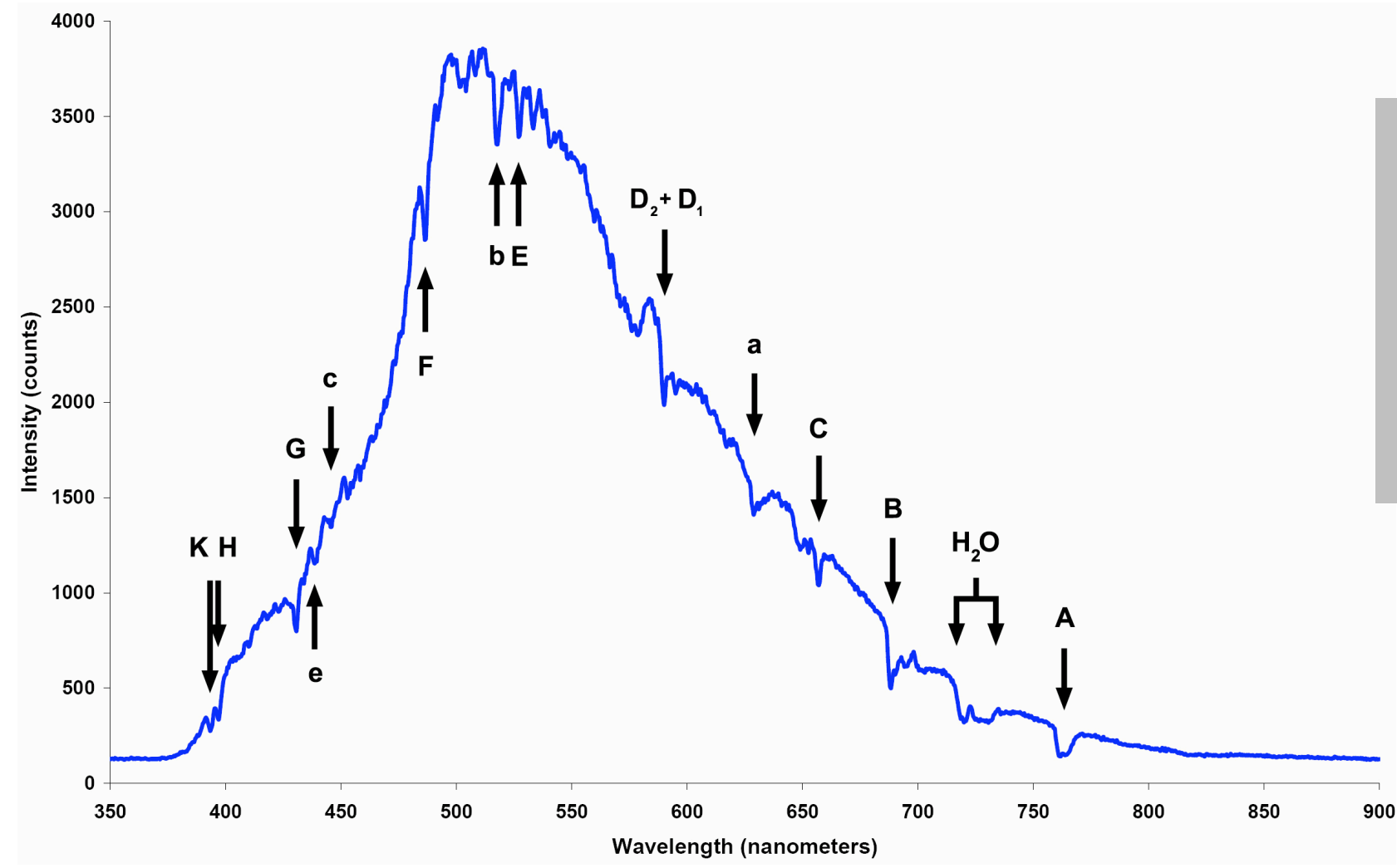
$\Delta J =$	...	-2	-1	0	1	2	...
	...	O	P	Q	R	S	...

Modes del CO_2 actius en Raman

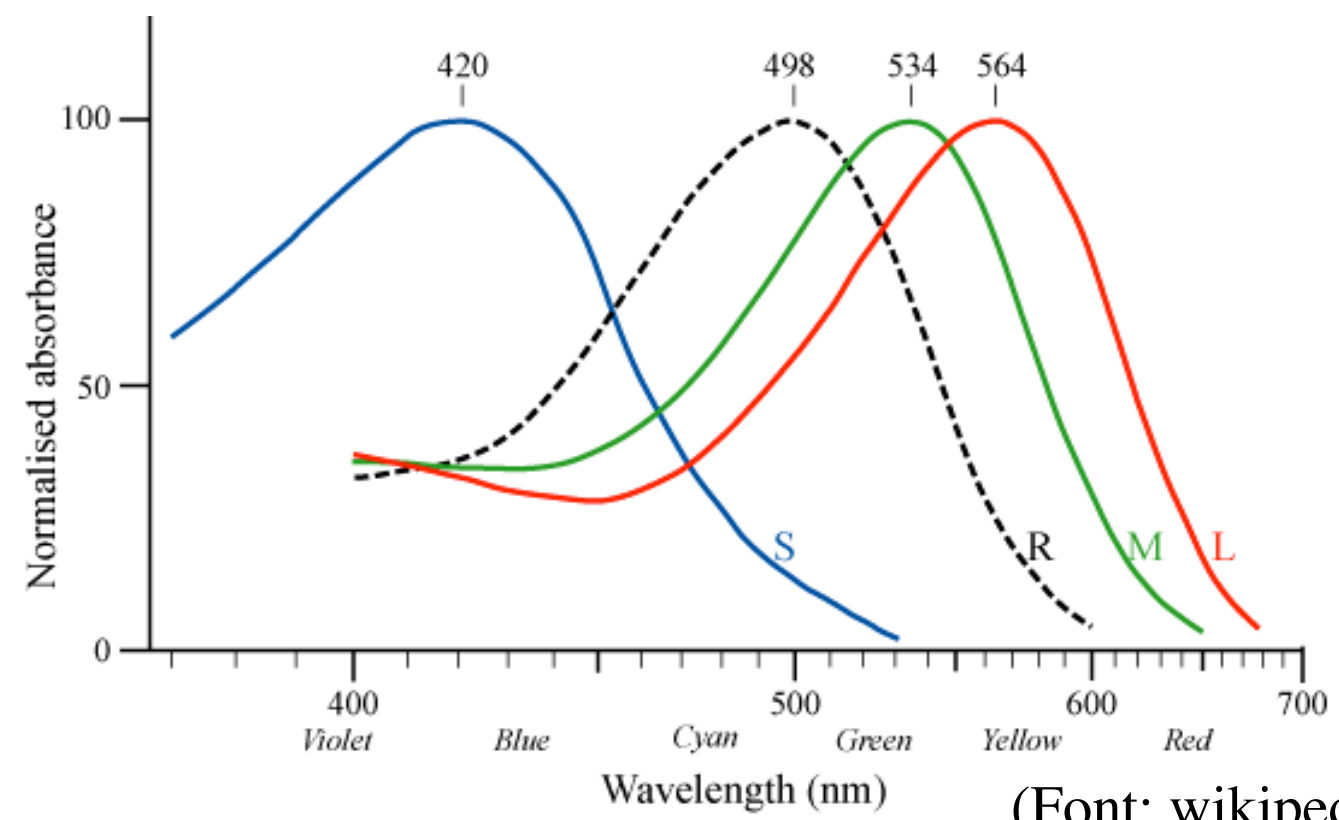


Aplicacions

- Complementaritat amb la esp. MW i IR (no només en molècules amb centre de simetria)
- Més fàcil detectar freqüències petites ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$) (vibracions metall-ligand)
- L'aigua, i altres disolvents polars quasi no interfereixen (ions poliatòmics en dissolució, biomolècules, ...)
- Esp. Raman resonante: elevada intensitat i selectivitat (biomolècules que absorbeixen en el visible o el UV)



Dispersió Rayleigh



Distribució angular → *M*, grandària i forma de macromolècules (proteïnes...)

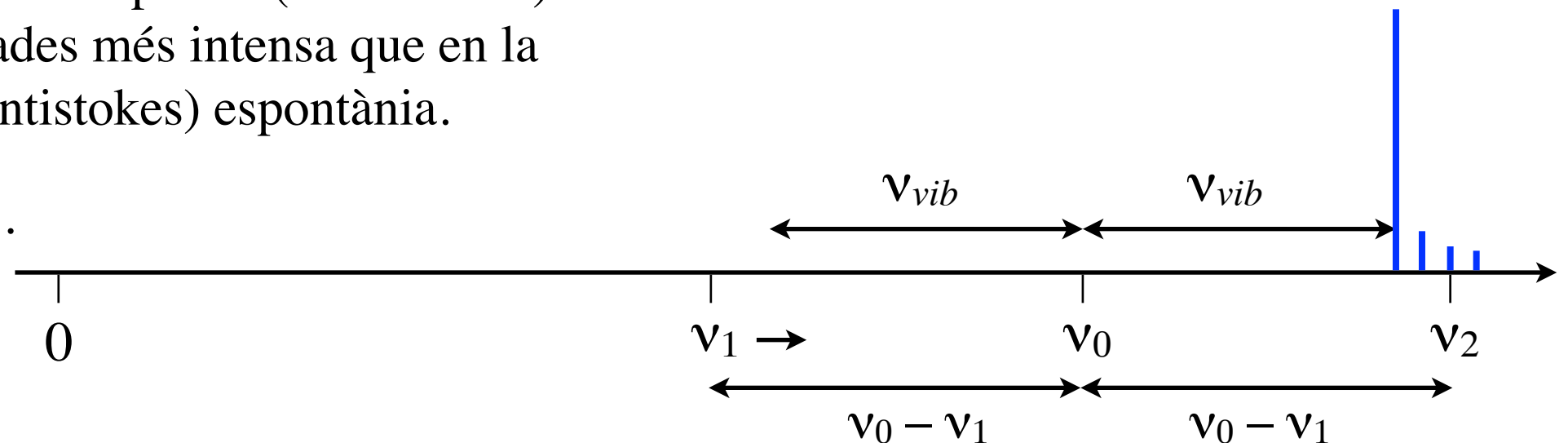
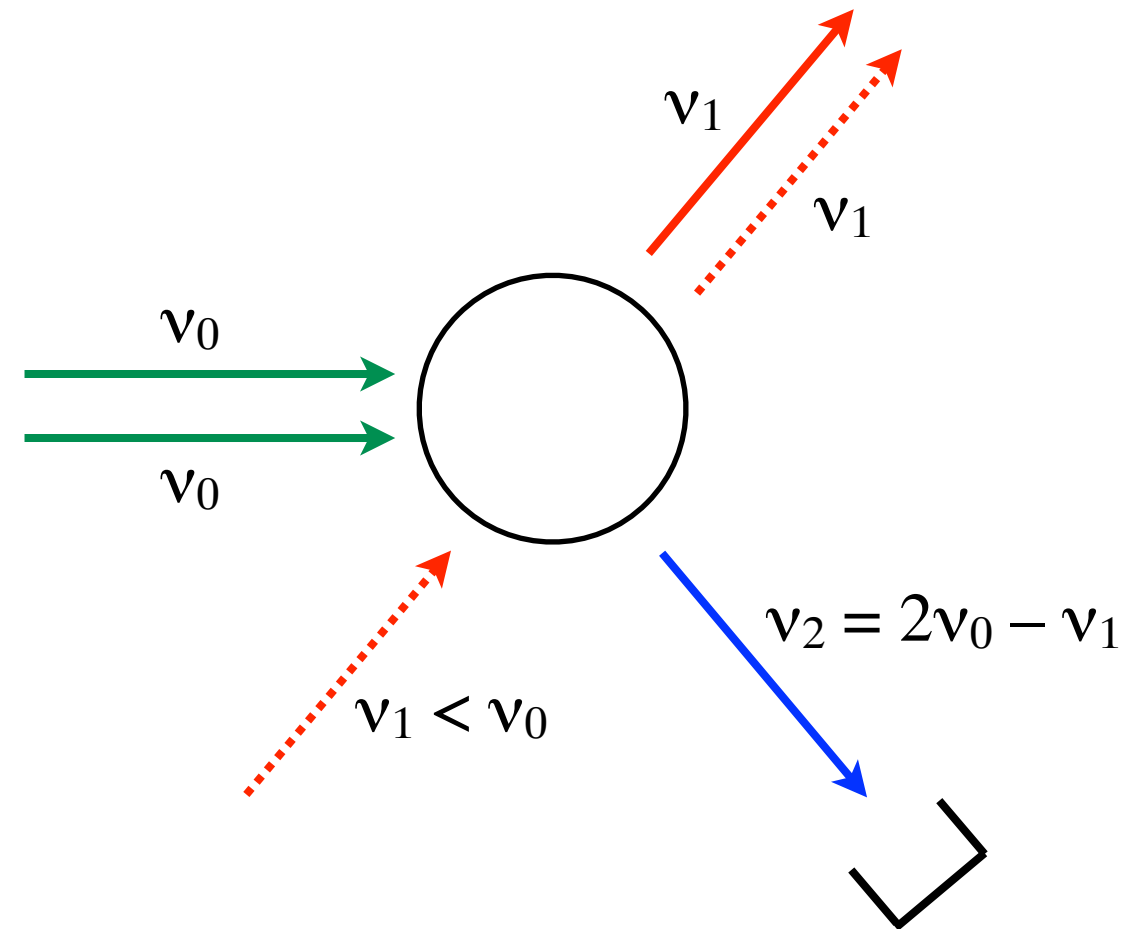
- *SAXS*: Small Angle X-ray Scattering
- *SANS*: Small Angle Neutron Scattering
- *USAXS*: Ultra SAXS

(Font: wikipedia)

CARS i CSRS

- Processos *tetrafotònics*:

- Un làser a ν_0 pot produir dispersió (tetrafotònica) a ν_1 i $\nu_2 = 2\nu_0 - \nu_1$.
- Si afegim un segon làser sintonitzable a ν_1 ($< \nu_0$) les dispersions a ν_1 (induída) i ν_2 són molt direccionals ($\mathbf{k}_2 \approx 2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$) $\Rightarrow$ sensibilitat elevada.
- Quan $\nu_0 - \nu_1 \approx \nu_{vib}$ activa en Raman augmenta molt la probabilitat de dispersió (ressonància): senyal 10^4 - 10^5 vegades més intensa que en la dispersió Raman (antistokes) espontània.
- Si $\nu_1 > \nu_0 \rightarrow$ CSRS.



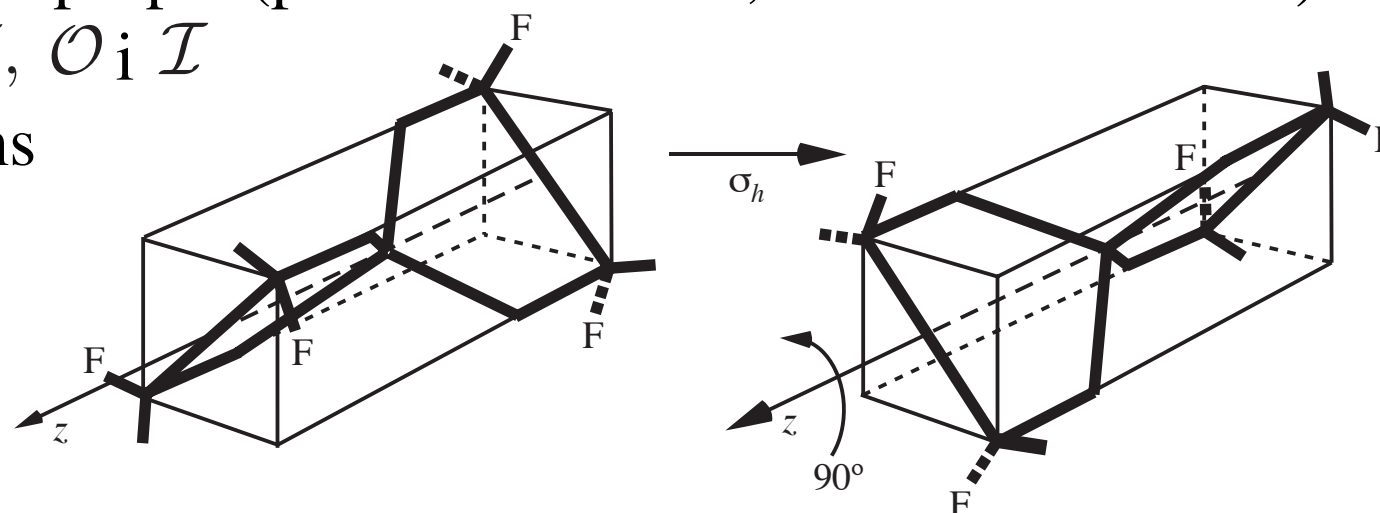
5. Activitat òptica

Octubre de 2007 - novembre de 2010

Quiralitat

Molècula *quiral*

- no superposable amb la seva imatge especular sense deformar-la (efectuant només rotacions pròpies)
- isòmers òptics o enantiòmers
- no pot tenir eixos de rotació impròpia (plans de simetria, centre d'inversió...)
- grups de simetria C_n , D_n , T , O i I
- molècules aquirals sense plans
ni centre: S_4 , S_8 , ...
2F's $\rightarrow$ 2Cl's: quiral

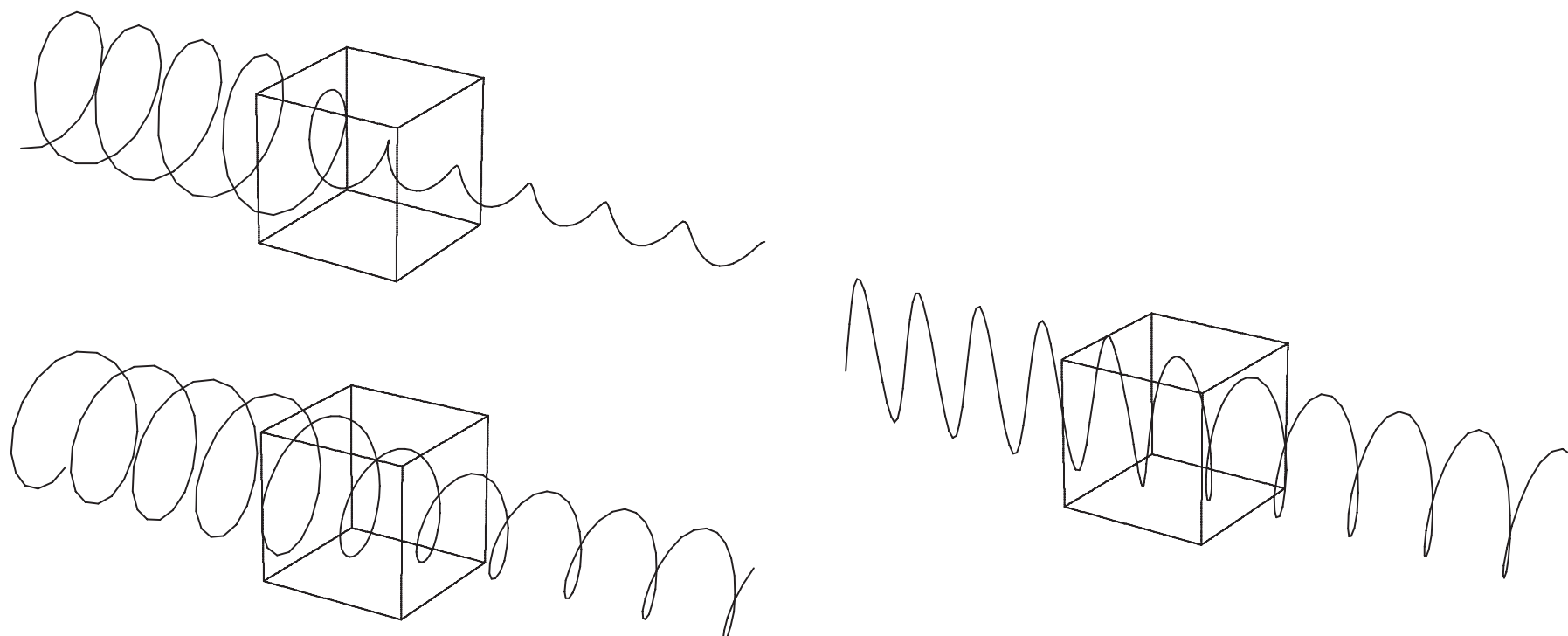


Medi quiral $\rightarrow$ *activitat òptica (òpticament actiu, propietats quiròptiques)*

- molècules quirals en proporció no racèmica
- estructura cristal·lina quiral
- quiralitat induïda per un agent quiral
 - una molècula quiral propera (*dicroisme circular induït*)
 - un camp magnètic (*efecte Faraday i dicroisme circular magnètic*)
 - una ona electromagnètica polaritzada circularment (*efecte Kerr òptic*)
 - ...

Dicroisme circular

$B_{si}(\text{ona } D) \neq B_{si}(\text{ona } L) \Rightarrow \neq \text{color amb llum blanca polar. circularment}$



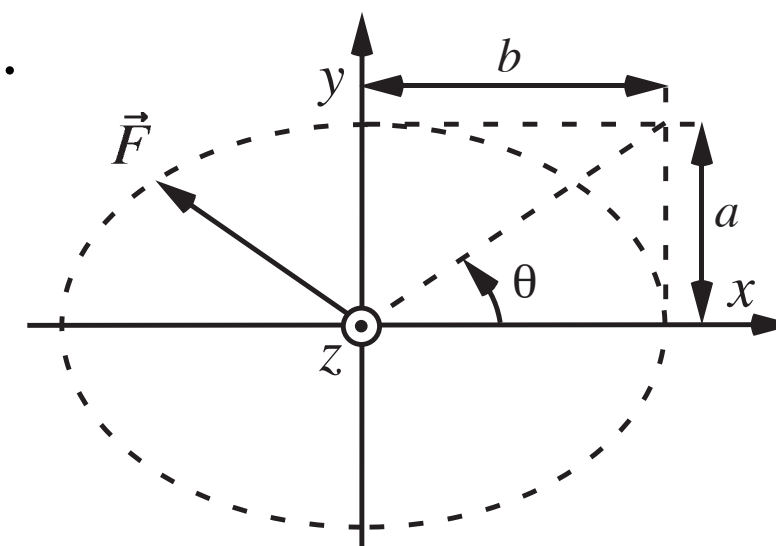
Radiació polaritzada circularment i isòtropa (o molècules en rotació):

$$(B_{si})_D - (B_{si})_I = \frac{2}{3\hbar^2\epsilon_0 c} R_{si}$$

absorció diferencial $\leftrightarrow$ *el·lipticitat*: $\theta = \arctan(a/b)$

$\theta = \pi/4 \Rightarrow$ filtre pol. circ.

$$R_{si} \equiv \text{Im} \left(\left\langle \Phi_i \left| \hat{\vec{d}} \right| \Phi_s \right\rangle \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \Phi_i \right\rangle \right)$$



Imatge especular $\equiv D \leftrightarrow L \Rightarrow R_{si} \rightarrow -R_{si}$

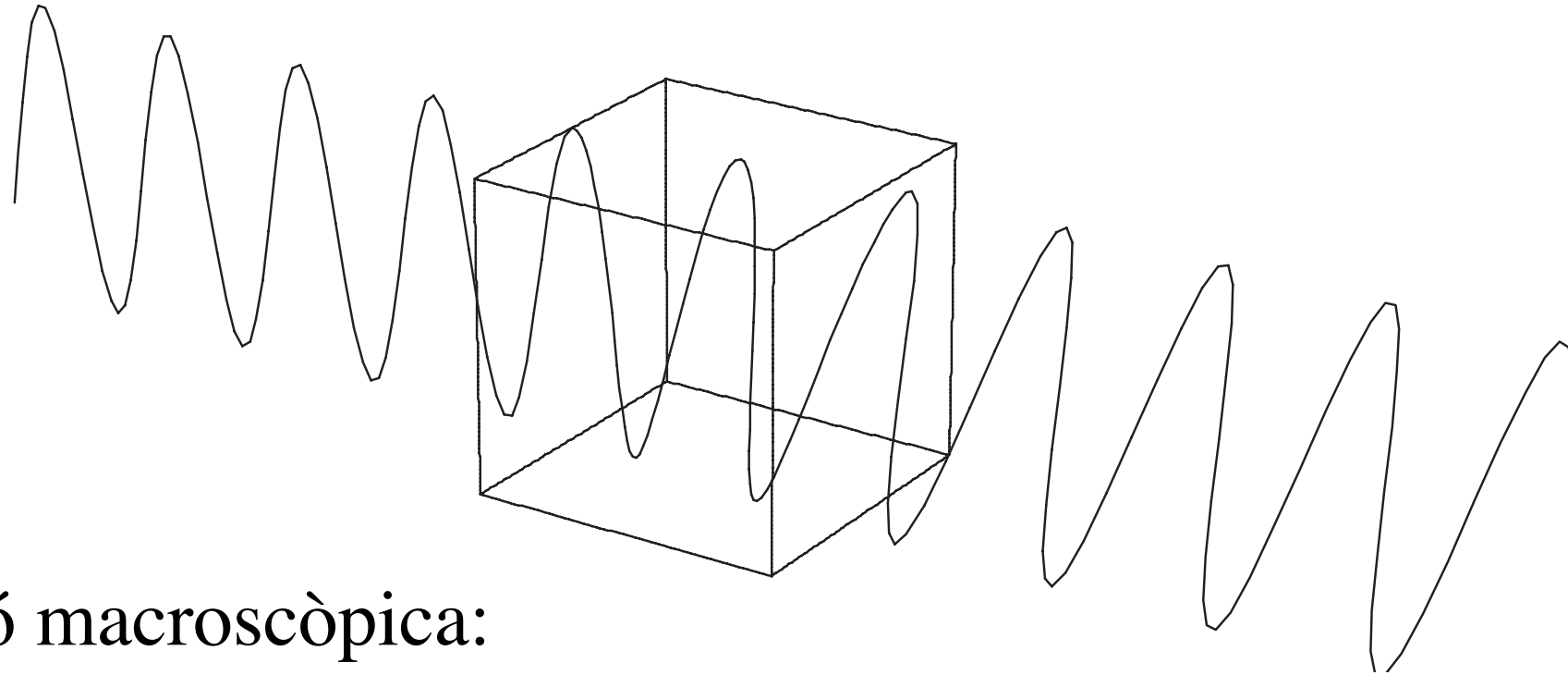
Dicroïsme circular

- *ECD*: CD electrònic
- *VCD*: CD vibracional

Aplicacions:

- determinació de la puresa enantiomèrica
- estructura secundària de proteïnes i àcids nucleics en dissolució (bandes associades a centres quirals + regles empíriques per obtenir configuracions absolutes)
- seguiment de canvis conformacionals provocats per agents desnaturalitzants, canvis de T , pH,...
- elucidació estructural de productes naturals (gas, líquid, dissolució...)
- ...

Rotació òptica



Explicació macroscòpica:

$$n_{medi} = \frac{c}{c_{medi}} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}}$$

$n_D \neq n_L$ (*birrefringència circular*)

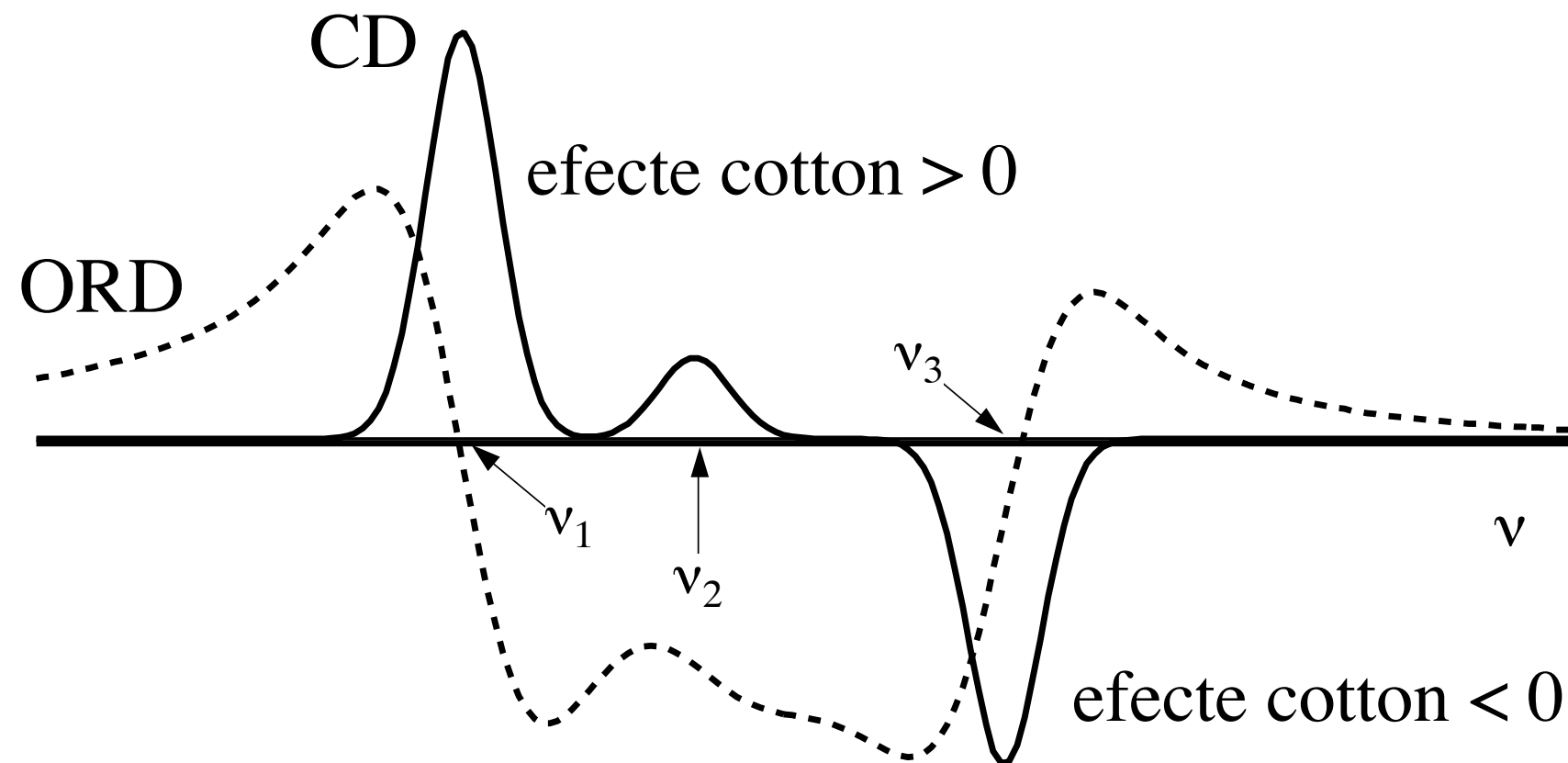
$\Rightarrow$ les components D i L viatgen amb $\neq c_{medi}$

$\Rightarrow$ es desfasen $\Rightarrow$ gir (exercici 7.3e)

Rotació òptica

Tractament quàntic (dissolució diluïda amb N_i/V molècules quirals en Φ_i / V)

$$\text{rotació específica (angle/l)} \rightarrow \alpha_i = \frac{2N_i}{3\hbar\epsilon_0 c^2 V} \sum_s \frac{\nu_{si}^2 R_{si}}{\nu_{si}^2 - \nu^2}$$



Regles empíriques (octants...) $\rightarrow$ disposició de substituents entorn C asimètric
(configuració absoluta)

ORD + CD $\rightarrow$ rotació + el·liptització

6. Fotoquímica

Novembre de 2007 - novembre de 2010

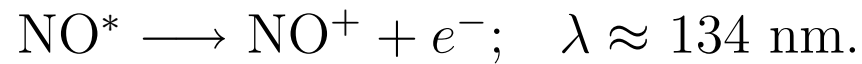
Procesos fotoquímicos

Reacciones *fotoquímicas* (vs reacciones *térmicas*):

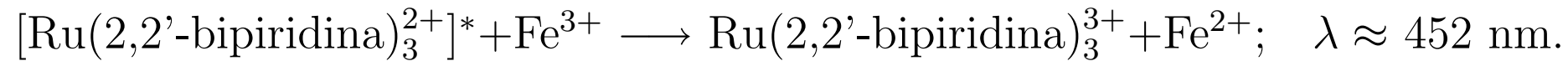
- iniciadas por radiación (excitación o *activación*)
- caso más favorable: estado excitado metaestable (fosforescencia)
- más *selectivas* que las térmicas
- normalmente UV/visible
- compiten con procesos fotofísicos (desexcitación radiativa o no radiativa)
- Proceso “inverso”: *quimiluminiscencia*
- Importancia en la naturaleza, la industria, ...

Mecanismos

- *Ionización* ($A^* \longrightarrow A^+ + e^-$):



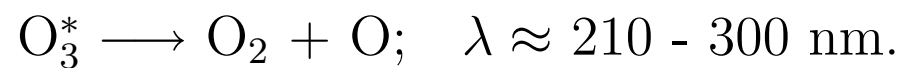
- *Transferencia electrónica* ($A^* + B \longrightarrow A^+ + B^-$):



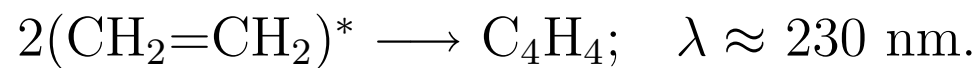
- *Rotura de enlaces (fotólisis)*:

Síntesis de la vitamina D₃ iniciada por la absorción de radiación UV B ($\lambda \approx 280 - 315 \text{ nm}$) por parte del 7-dehidrocolesterol.

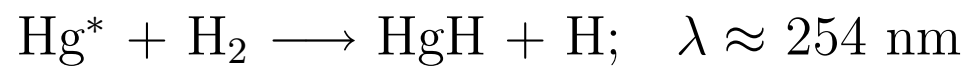
Caso particular: *fotodisociación* ($A^* \longrightarrow B + C$):



- *Adición* ($A^* + B \longrightarrow AB$ o $2A^* \longrightarrow B$):



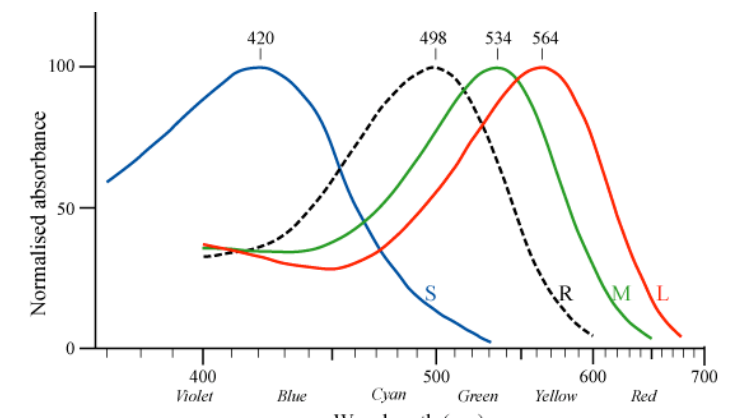
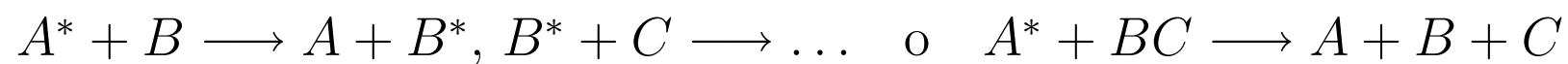
- *Abstracción* ($A^* + BC \longrightarrow AB + C$):



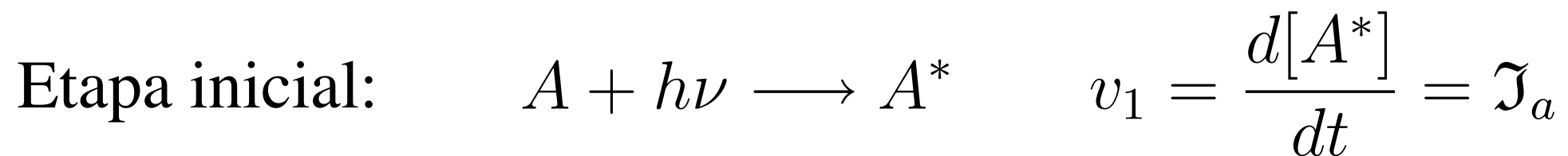
- *Isomerización* ($A^* \longrightarrow A'$):

Retina = transductor. 11-*cis*-retinal + $h\nu \rightarrow$ 11-*todo-trans*-retinal (transición $\pi \rightarrow \pi^*$) $\rightarrow$ *cascada bioquímica* $\rightarrow$ pulso eléctrico. El retinal recupera su conformación *cis* mediante una serie de procesos no radiativos que requieren energía proporcionada por el ATP. La proteína a la que está unido este pigmento determina la zona del espectro en la que se centra la banda de absorción.

- *Fotosensibilización* (A actúa como catalizador fotoquímico):



Cinética fotoquímica



$\mathfrak{I}_a$ = número de moles de fotones absorbidos por A en la unidad de volumen y de tiempo
($d[A^*]/dt$ es la velocidad de producción de A^* en moles por unidad de volumen y de tiempo)

Energía radiante absorbida por unidad de tiempo: $\mathfrak{I}_a S l N_A h\nu = (I_0 - I_l) S$

Ley de Lambert-Beer: $v_1 = \mathfrak{I}_a = \frac{I_0 - I_l}{l N_A h\nu} = \frac{I_0 (1 - e^{-\epsilon[A]l})}{l N_A h\nu}$

Sea X un producto de la reacción: $A^* \longrightarrow \dots \longrightarrow X + \dots$

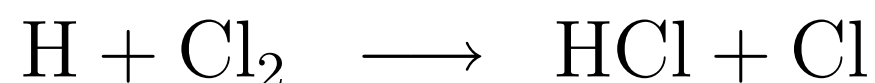
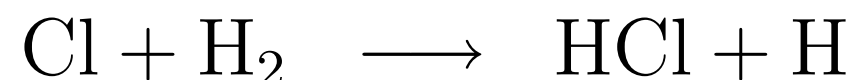
Rend. cuántico = moles de X formados / moles de fot. absorb.: $\Phi_X \equiv \frac{d[X]/dt}{\mathfrak{I}_a}$

- puede ser < 1 (procesos fotofísicos, reacciones inversas...)
- puede ser > 1 (reacciones en cadena)

Cinética fotoquímica

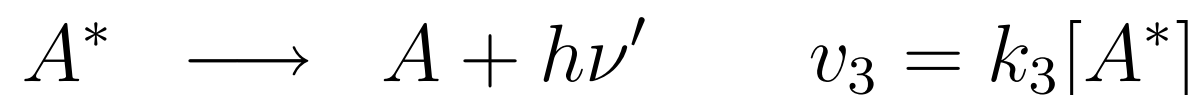
Ejemplo: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 + h\nu$ (400 nm) $\longrightarrow$ 2HCl

$\Phi_{\text{HCl}} = 10^5$; mecanismo en cadena: $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl}_2^* \longrightarrow 2\text{Cl}$



Ecuación que determina Φ_X para una reacción de mecanismo conocido:

- dimerización del antraceno (A) disuelto en benceno e irradiado con UV



velocidad de la reacción global $2A \rightarrow A_2$:

$$v = \frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^*][A] - k_4[A_2]$$

Cinética fotoquímica

$$v = \frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^*][A] - k_4[A_2]$$

aproximación del estado estacionario para A^* :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = \mathfrak{I}_a - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{\mathfrak{I}_a}{k_2[A] + k_3}$$

$$v = \frac{k_2[A]\mathfrak{I}_a}{k_2[A] + k_3} - k_4[A_2]$$

$$\Phi_{A_2} \equiv \frac{d[A_2]/dt}{\mathfrak{I}_a} = \frac{k_2[A]}{k_2[A] + k_3} - \frac{k_4[A_2]}{\mathfrak{I}_a}$$

Si A^* no se desexcita ($k_3=0$) y A_2 no se descompone ($k_4=0$) $\Phi_X=1$ ($\approx 0,2$)

Cinética fotoquímica

Φ_X aumenta con $[A]$: $\Phi_{A_2} = \frac{k_2}{k_2 + k_3/[A]} - \frac{k_4[A_2]}{\mathcal{I}_a}$
 (v_2 aumenta y v_3 y v_4 no varían)

Rendimiento cuántico primario ϕ :

- *proceso primario* = absorción + desactivación fotofísica
 + primera etapa de reacción química + reacción inversa



$\phi \in (0,1)$:

- ≈ 1 para fotodisociaciones de mol. diatómicas que no impliquen cruce entre sistemas
- difícil de establecer si B interviene en otras etapas: $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{Cl}$
- también en procesos fotofísicos (fluorescencia)

Equilibrio químico + $h\nu \rightarrow$ *estado fotoestacionario* (ciclo O_3)

Ciclo del ozono

- Iniciación (absorbe radiación UV C):

$$\text{O}_2 + h\nu \text{ (180-240 nm)} \longrightarrow \text{O} + \text{O}$$
- Propagación (absorbe radiación UV C y B y transmite calor a M):

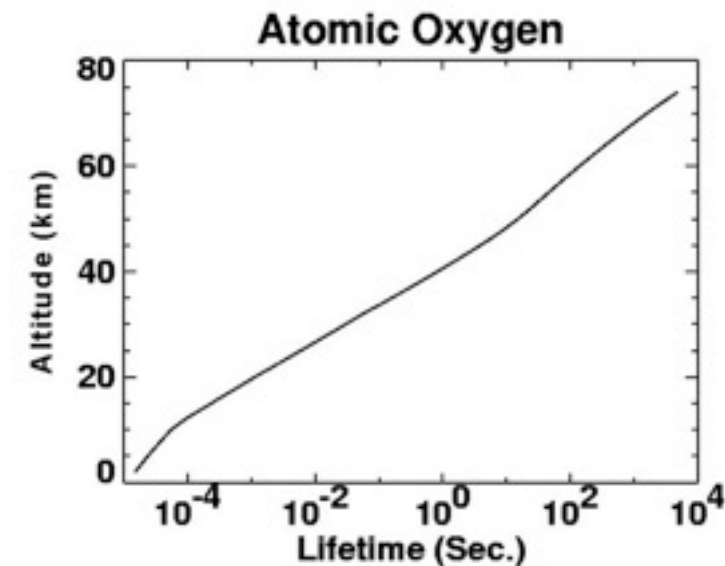
$$\text{O} + \text{O}_2 + M \longrightarrow \text{O}_3 + M \quad (\Delta H = -106,6 \text{ kJ/mol})$$

$$\text{O}_3 + h\nu \text{ (200-300 nm)} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$$
- Terminación (produce calor):

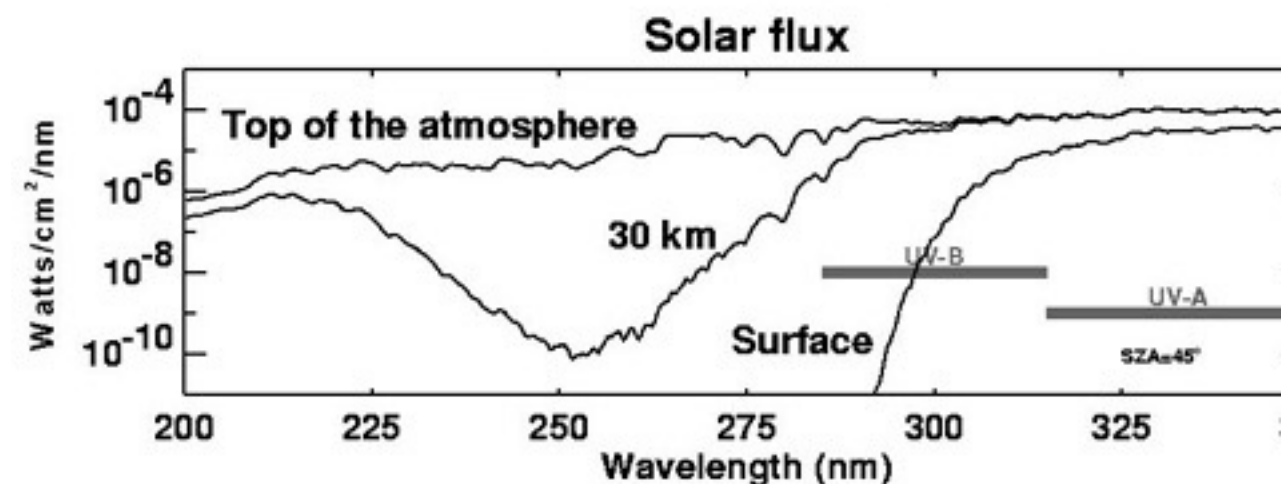
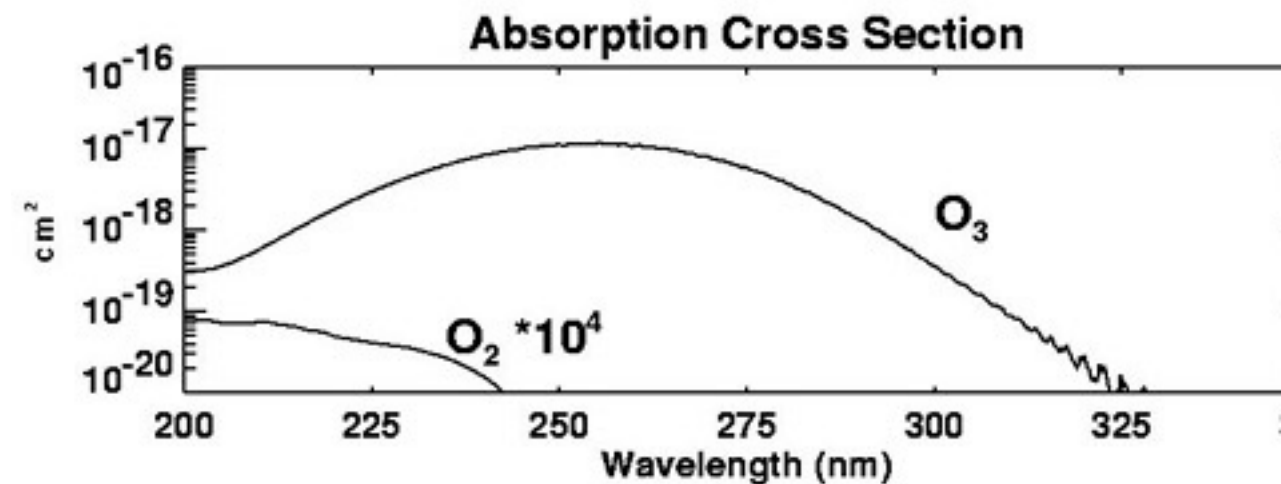
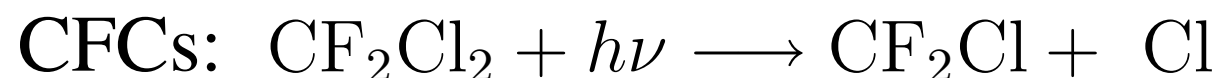
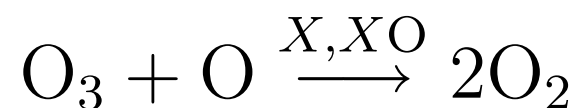
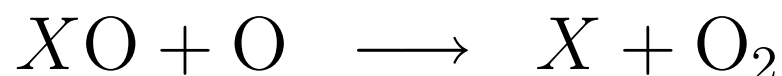
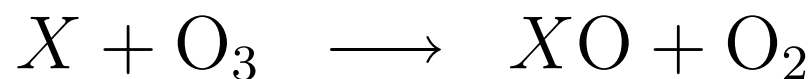
$$\text{O} + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2 \quad (\Delta H = -391,9 \text{ kJ/mol})$$

$$\text{O} + \text{O} + M \longrightarrow \text{O}_2 + M$$

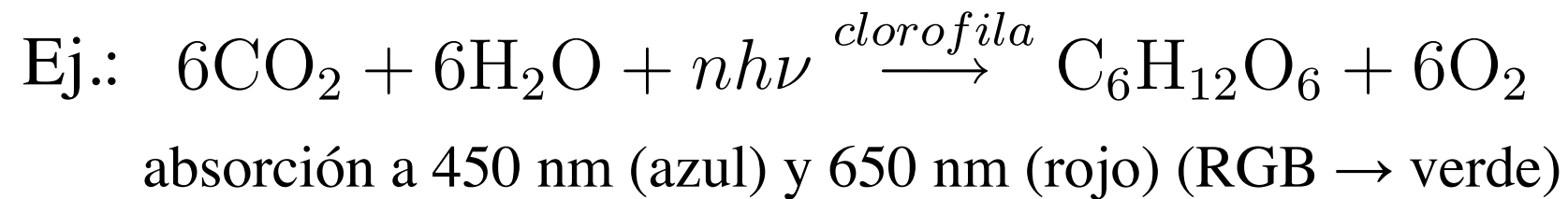
muy rápida
(¡trimolecular!)



Concentraciones muy bajas de H, OH, NO, Cl, ClO... catalizan la terminación:



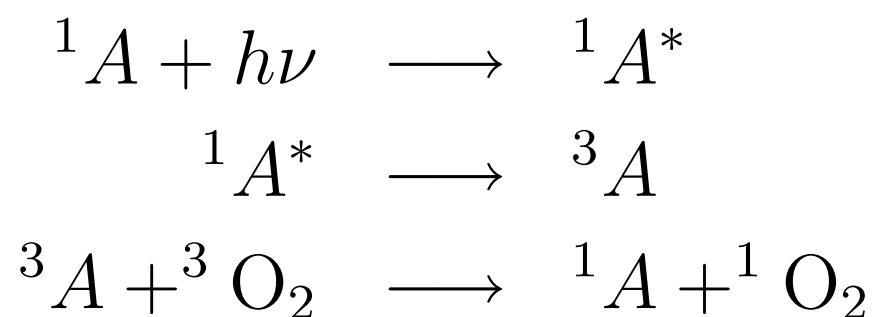
Fotosíntesis



Cáncer de piel

- Mutación del ADN de la células de la piel por un proceso iniciado fotoquímicamente por los UV (¡sobre todo los A!, aunque los B sean los que más queman la piel, y no todas cremas protectoras los filtran!)
- Los UV también inducen la formación de melamina, vitamina D...

Terapia fotodinámica



- El ${}^1\text{O}_2$ destruye ciertos componentes celulares y reduce el tumor (A = hematoporfirina...): pulmón, vejiga, piel, esófago, retina...
- Tratamiento de varices (A = polidocanol): destrucción térmica del vaso varicoso con mínima afectación del tejido circundante.
- Investigación: mejorar Φ_X , aumentar λ (los tejidos son más transparentes para $\lambda > 650$ nm)

7. Transicions per dipol magnètic

Novembre de 2007 - desembre de 2010

RMN-RSE (EPR)

- Prohibides per d i permetides per μ
- Tractament pertorbacional / evolució “exacta”
- CW-NMR / FT-NMR

RMN: tractament pertorbacional

Nuclis no acoblats: $\widehat{H}^0 = \widehat{T}_{nuc} - \vec{B}_0 \cdot \widehat{\vec{\mu}}$

Eix z en la direcció del camp: $\widehat{H}^0 = \widehat{T}_{nuc} - B_0 g_N \frac{e}{2m_p} \widehat{I}_z = \widehat{T}_{nuc} - B_0 \gamma \widehat{I}_z$

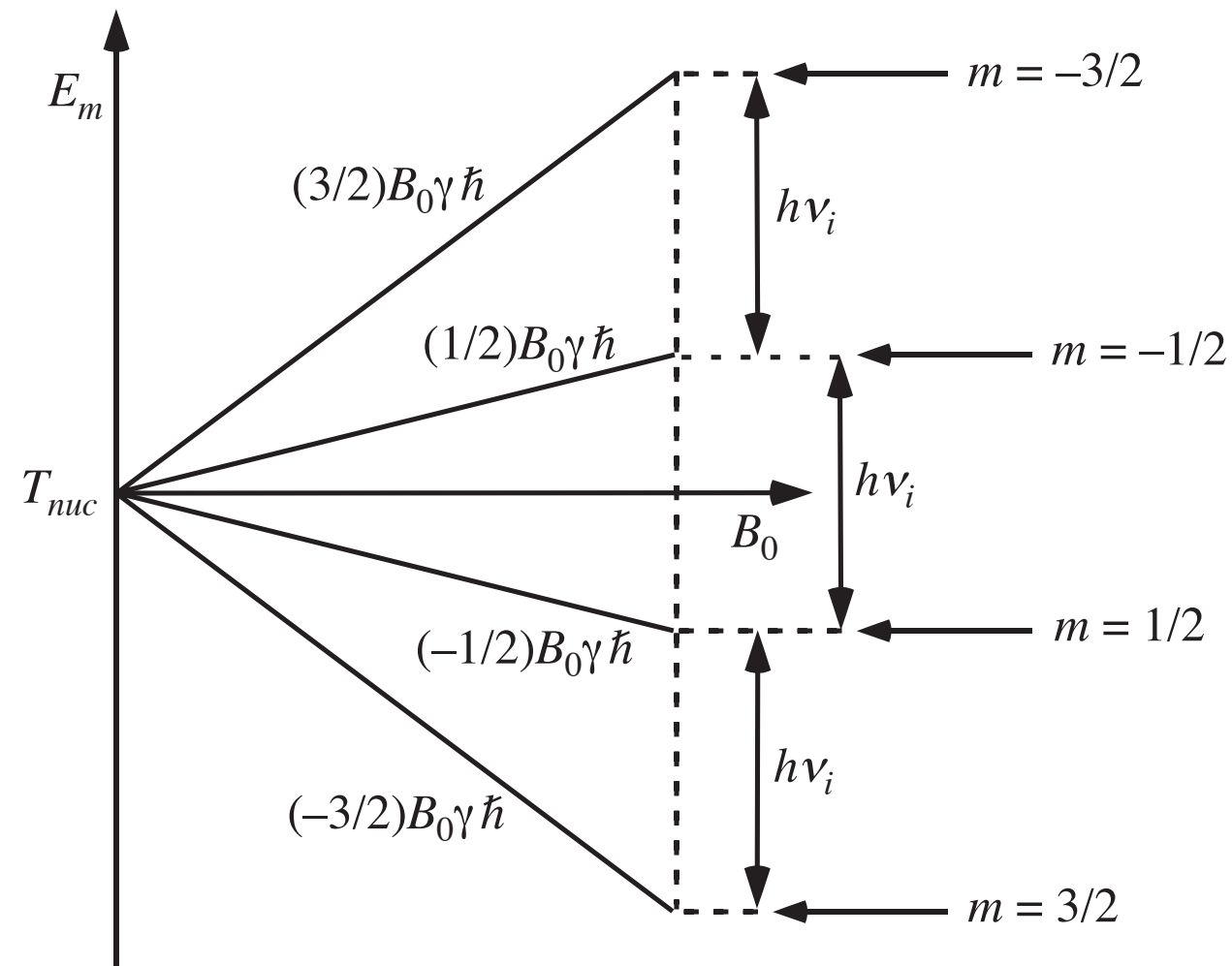
raó giromagnética: $\gamma \equiv g_N \frac{e}{2m_p}$

$$\widehat{H}^0 \phi_{nuc}(\vec{R}) g_m(\Omega) = (T_{nuc} - B_0 \gamma m \hbar) \phi_{nuc}(\vec{R}) g_m(\Omega)$$

$$E_m = T_{nuc} - B_0 \gamma \hbar m \quad \text{amb} \quad m = I, I - 1, \dots - I$$

RMN: tractament pertorbacional

$I = 3/2, \gamma > 0$:



Ona PML (pertorb. 1er ordre):

$$\langle \phi_{nuc} g_m | \widehat{d}_a \phi'_{nuc} g_{m'} \rangle = \langle \phi_{nuc} | \widehat{d}_a \phi'_{nuc} \rangle \langle g_m | g_{m'} \rangle = 0 \quad a = x, y \text{ o } z$$

$$\langle \phi_{nuc} g_m | \widehat{\mu}_z \phi'_{nuc} g_{m'} \rangle = \langle \phi_{nuc} | \phi'_{nuc} \rangle \langle g_m | \gamma \widehat{I}_z g_{m'} \rangle = \gamma \hbar m' \langle g_m | g_{m'} \rangle = 0$$

RMN: tractament pertorbacional

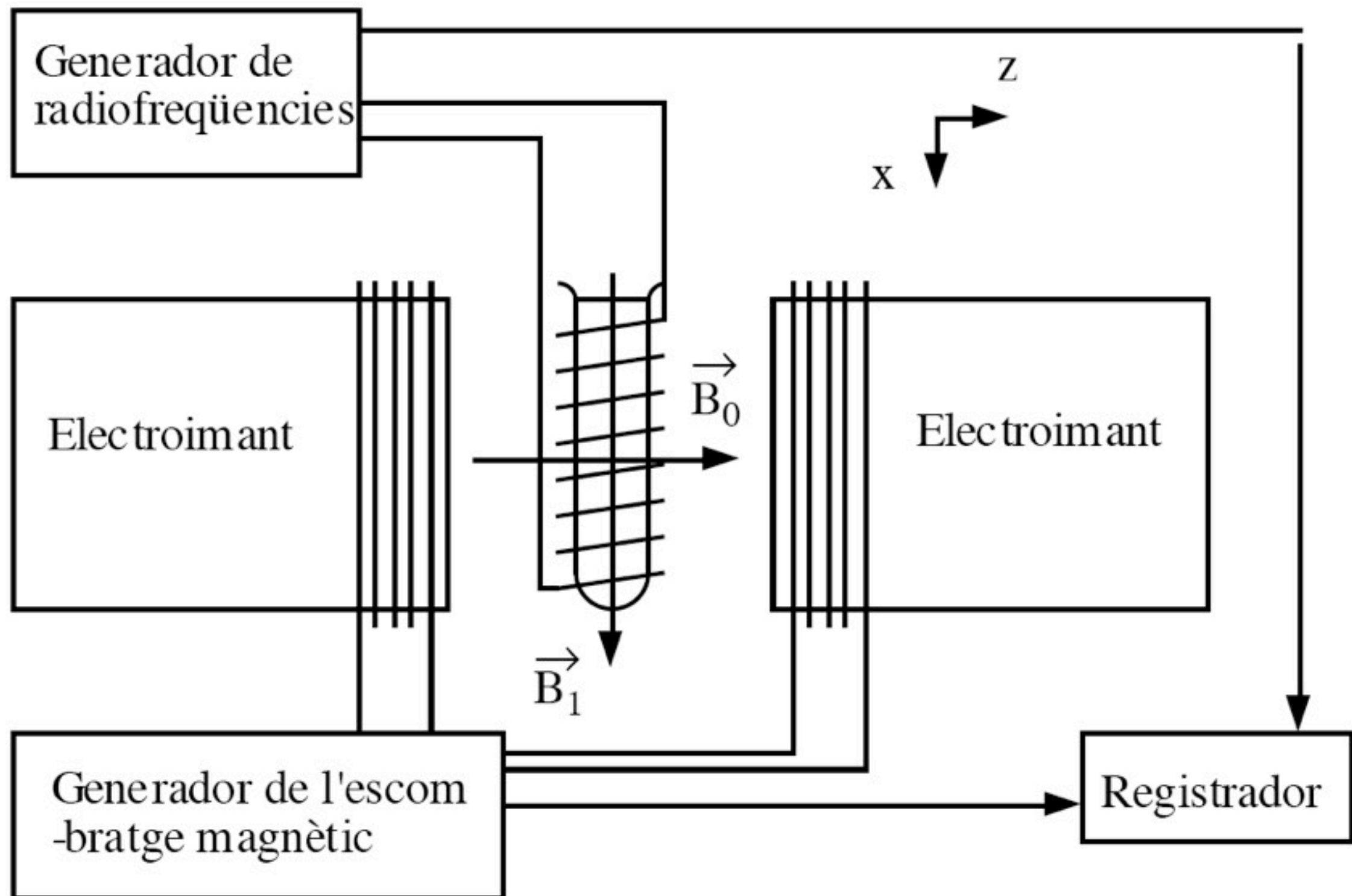
$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{nuc} g_m | \widehat{\mu}_x \phi_{nuc} g_{m'} \rangle &= \langle \phi_{nuc} | \phi_{nuc} \rangle \langle g_m | \gamma \widehat{I}_x g_{m'} \rangle \\
 &= \langle g_m | \gamma \frac{1}{2} (\widehat{I}_+ + \widehat{I}_-) g_{m'} \rangle \\
 &= \frac{\gamma}{2} \sqrt{I(I+1) - m'(m'+1)} \langle g_m | g_{m'+1} \rangle \\
 &\quad + \frac{\gamma}{2} \sqrt{I(I+1) - m'(m'-1)} \langle g_m | g_{m'-1} \rangle
 \end{aligned}$$

$\Delta m = \pm 1$ (transicions monofotòniques per dipol magnètic)

$$\nu = \frac{|E_{m+1} - E_m|}{h} = \frac{B_0 \gamma}{2\pi} \quad \text{o} \quad \omega = \frac{|E_{m+1} - E_m|}{\hbar} = B_0 \gamma$$

$B_0 = 1,41\text{-}21,14 \text{ T} \rightarrow 60\text{-}900 \text{ MHz per al } ^1\text{H}, 15,1\text{-}226,3 \text{ MHz per al } ^{13}\text{C} \dots$

RMN: esquema de l'aparell



Apantallament

$$\vec{B}_i = \vec{B}_0 + \vec{B}_{el,i} \quad \begin{pmatrix} B_{el,x} \\ B_{el,y} \\ B_{el,z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{0,x} \\ B_{0,y} \\ B_{0,z} \end{pmatrix} \quad \langle \vec{B}_{el} \rangle = -\sigma \vec{B}_0$$

$$\langle \vec{B} \rangle = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = (1 - \sigma) \vec{B}_0$$

$$\nu = \frac{(1 - \sigma) B_0 \gamma}{2\pi}$$

$\sigma \approx 10^{-6}$ - 10^{-5} per al ^1H , 10^{-4} per al ^{13}C ... (els espectres de nuclis $\neq$ no se solapen)

Desplaçament químic (ppm): $\delta \equiv \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$

$$\delta = \frac{(1 - \sigma) B_0 \gamma - (1 - \sigma_{ref}) B_0 \gamma}{(1 - \sigma_{ref}) B_0 \gamma} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \approx (\sigma_{ref} - \sigma)$$

Exercici 7.75

Calculeu la diferència entre les freqüències dels senyals de dos protons amb desplaçaments químics que difereixen en 10 ppm en un espectròmetre de 900 MHz.

Resultat: 0,009 MHz.

Acoblament internuclear

- *dipolar* o *directe* (sòlids o fluids parcialment orientats)
- *escalar* o *indirecte* (fluids no orientats)

$$hJ_{AX} \frac{\hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X}{\hbar^2}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= -(1 - \sigma_A) \vec{B}_0 \cdot \hat{\vec{\mu}}_A - (1 - \sigma_X) \vec{B}_0 \cdot \hat{\vec{\mu}}_X + hJ_{AX} \frac{\hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X}{\hbar^2} \\ &= -(1 - \sigma_A) \vec{B}_0 \gamma_A \hat{I}_{z_A} - (1 - \sigma_X) \vec{B}_0 \gamma_X \hat{I}_{z_X} + hJ_{AX} \frac{\hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X}{\hbar^2} \end{aligned}$$

$$\nu_A = \frac{(1 - \sigma_A) B_0 \gamma_A}{2\pi}$$

$$\nu_X = \frac{(1 - \sigma_X) B_0 \gamma_X}{2\pi}$$

$$\hat{H}^0 = -h\nu_A \frac{\hat{I}_{z_A}}{\hbar} - h\nu_X \frac{\hat{I}_{z_X}}{\hbar} + hJ_{AX} \frac{\hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X}{\hbar^2}$$

Acoblament feble

$$|J_{AX}| \ll |\nu_A - \nu_X|$$

$$\begin{aligned} & \left(-h\nu_A \frac{\hat{I}_{zA}}{\hbar} - h\nu_X \frac{\hat{I}_{zX}}{\hbar} \right) g_{m_A}(\Omega_A) g_{m_X}(\Omega_X) \\ &= (-h\nu_A m_A - h\nu_X m_X) g_{m_A}(\Omega_A) g_{m_X}(\Omega_X) \end{aligned}$$

$$E_{m_A m_X}^{(0)} = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X$$

$$hJ_{AX} \frac{\hat{I}_{zA} \hat{I}_{zX}}{\hbar^2}$$

$$E_{m_A m_X}^{(0)} + E_{m_A m_X}^{(1)} = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X + hJ_{AX} m_A m_X$$

Regles de selecció:

$$\begin{aligned} \langle g_{m_A} g_{m_X} | (\widehat{\mu_{x_A}} + \widehat{\mu_{x_X}}) g_{m'_A} g_{m'_X} \rangle &= \langle g_{m_A} | \widehat{\mu_{x_A}} g_{m'_A} \rangle \langle g_{m_X} | g_{m'_X} \rangle \\ &+ \langle g_{m_A} | g_{m'_A} \rangle \langle g_{m_X} | \widehat{\mu_{x_X}} g_{m'_X} \rangle \end{aligned}$$

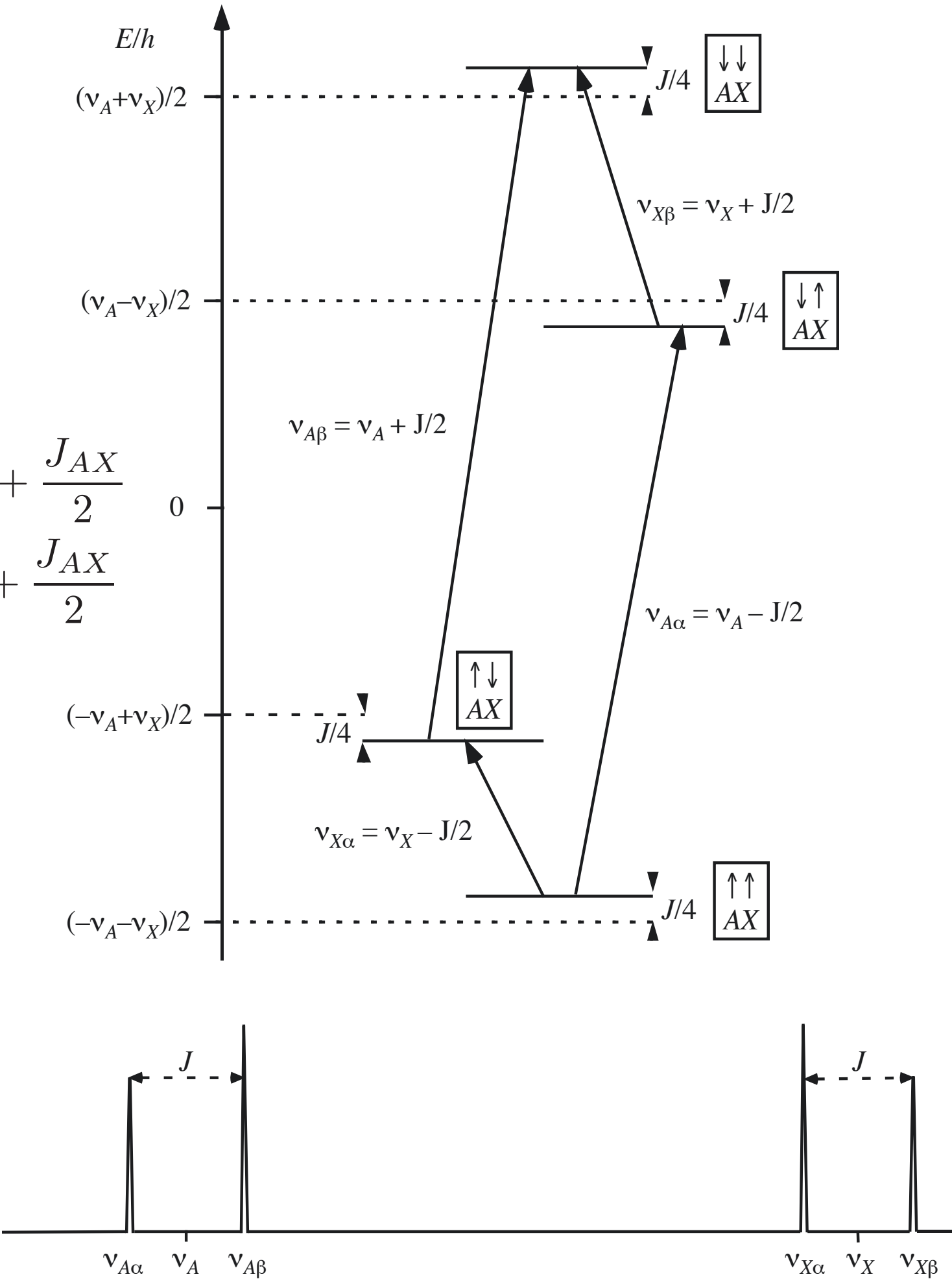
Acobl. feble

$I = 1/2, \gamma > 0, J > 0:$

$$\nu_{\alpha\beta\leftarrow\alpha\alpha} = \nu_X - \frac{J_{AX}}{2}$$
$$\nu_{\beta\alpha\leftarrow\alpha\alpha} = \nu_A - \frac{J_{AX}}{2}$$

$$\nu_{\beta\beta\leftarrow\beta\alpha} = \nu_X + \frac{J_{AX}}{2}$$
$$\nu_{\beta\beta\leftarrow\alpha\beta} = \nu_A + \frac{J_{AX}}{2}$$

$$\nu_{A\alpha} \equiv \nu_{\beta\alpha\leftarrow\alpha\alpha} = \nu_A - \frac{J_{AX}}{2}$$
$$\nu_{A\beta} \equiv \nu_{\beta\beta\leftarrow\alpha\beta} = \nu_A + \frac{J_{AX}}{2}$$



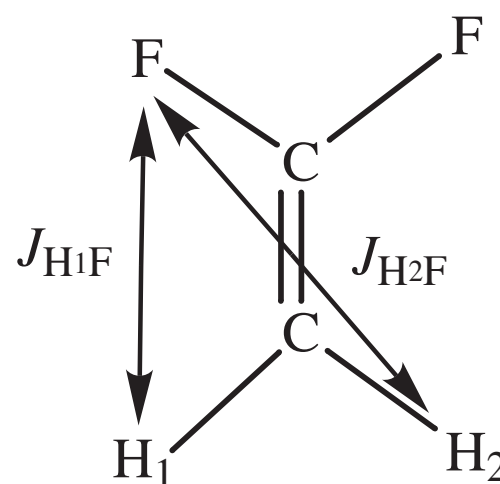
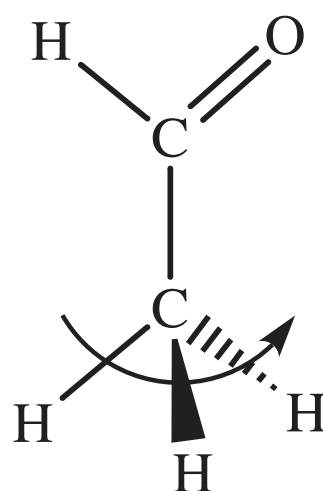
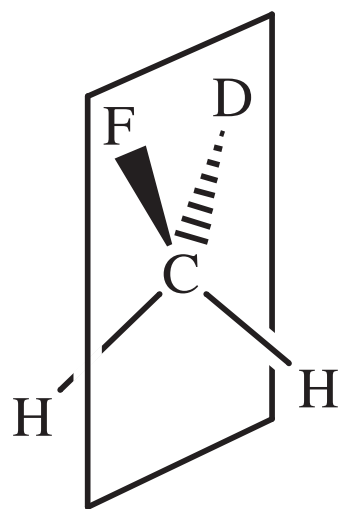
Nuclis iguals acoblats feblement

$$\nu_A - \nu_X = \frac{(1 - \sigma_A)B_0\gamma}{2\pi} - \frac{(1 - \sigma_X)B_0\gamma}{2\pi} = \frac{(\sigma_X - \sigma_A) B_0\gamma}{2\pi}$$

$$\nu_A - \nu_X = (\sigma_X - \sigma_A) \nu = (\delta_A - \delta_X) \nu \quad \nu: \text{nucli no apantallat} \approx \nu_{esp}$$

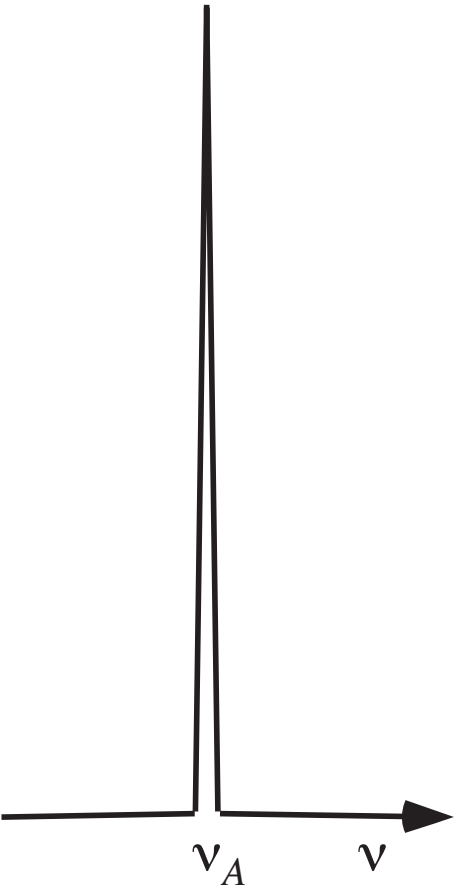
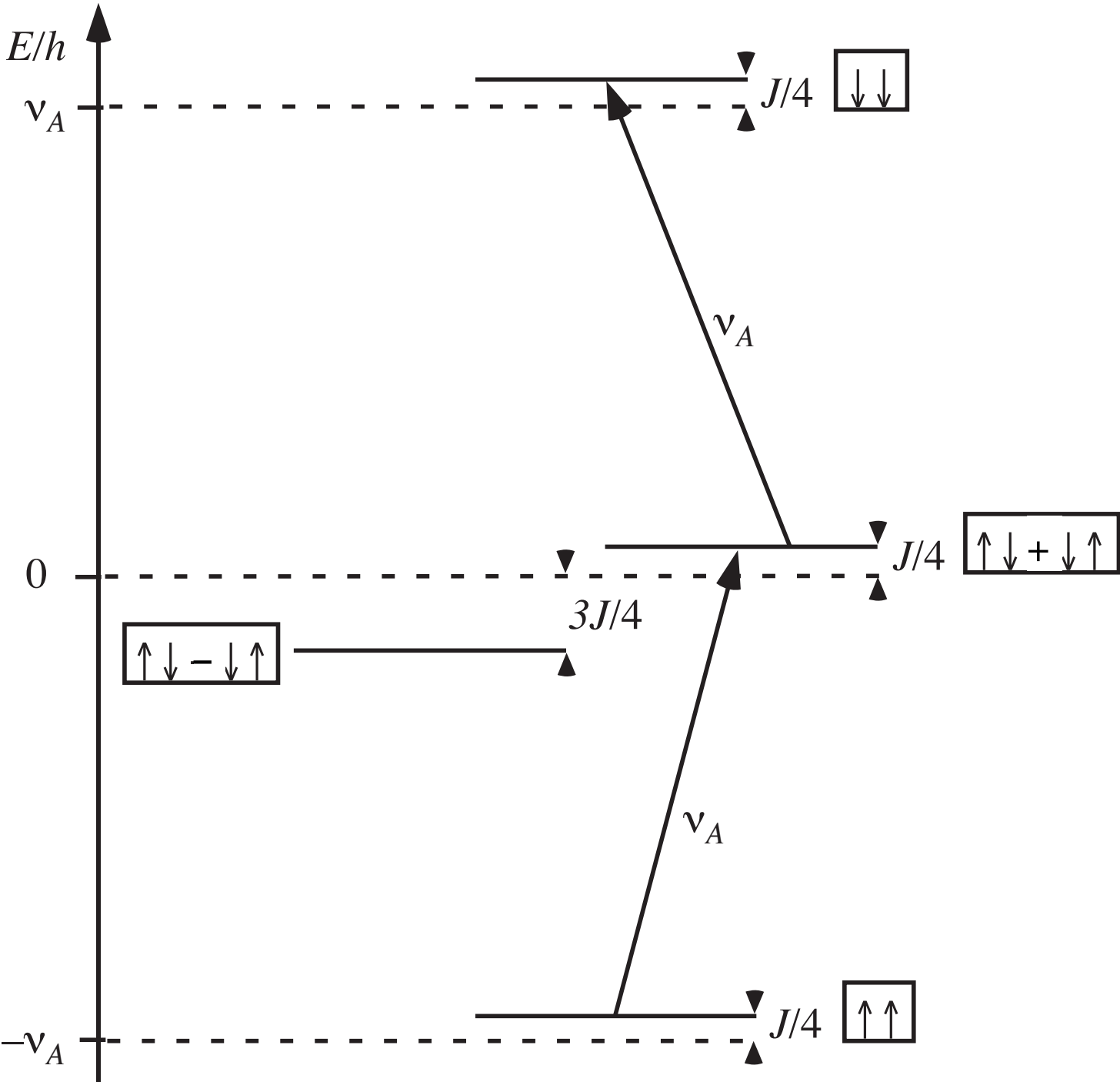
$$|J_{AX}| \ll |\delta_A - \delta_X| \nu$$

- nuclis *químicament equivalents* o *isòcrons*: igual δ
- nuclis *magnèticament equivalents* o *isògams*: $J_{A_1X} = J_{A_2X} = \dots = J_{A_nX} \quad \forall X$



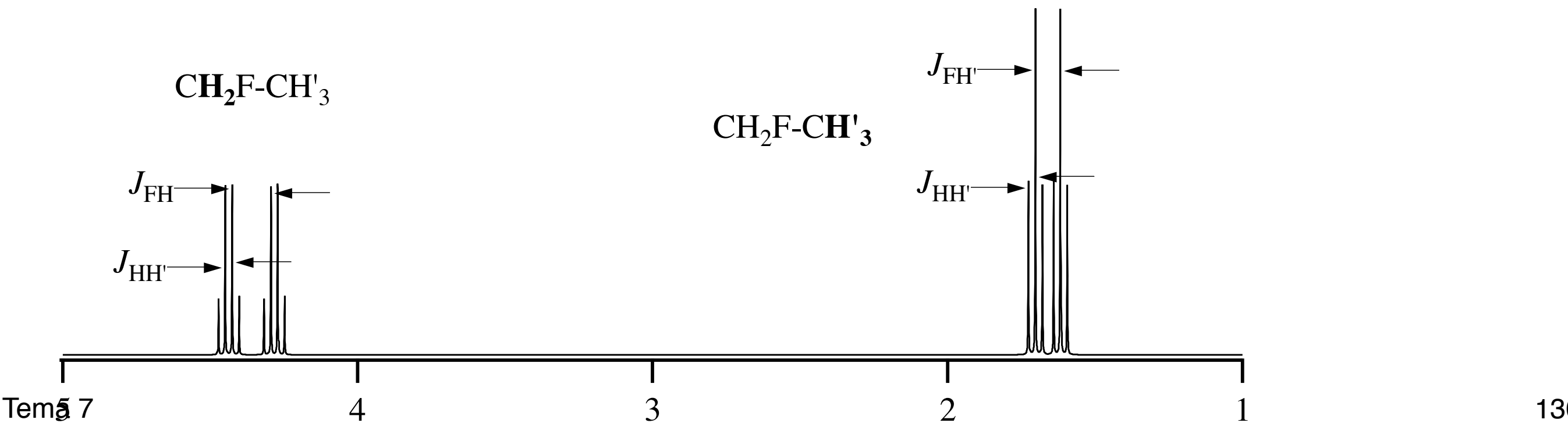
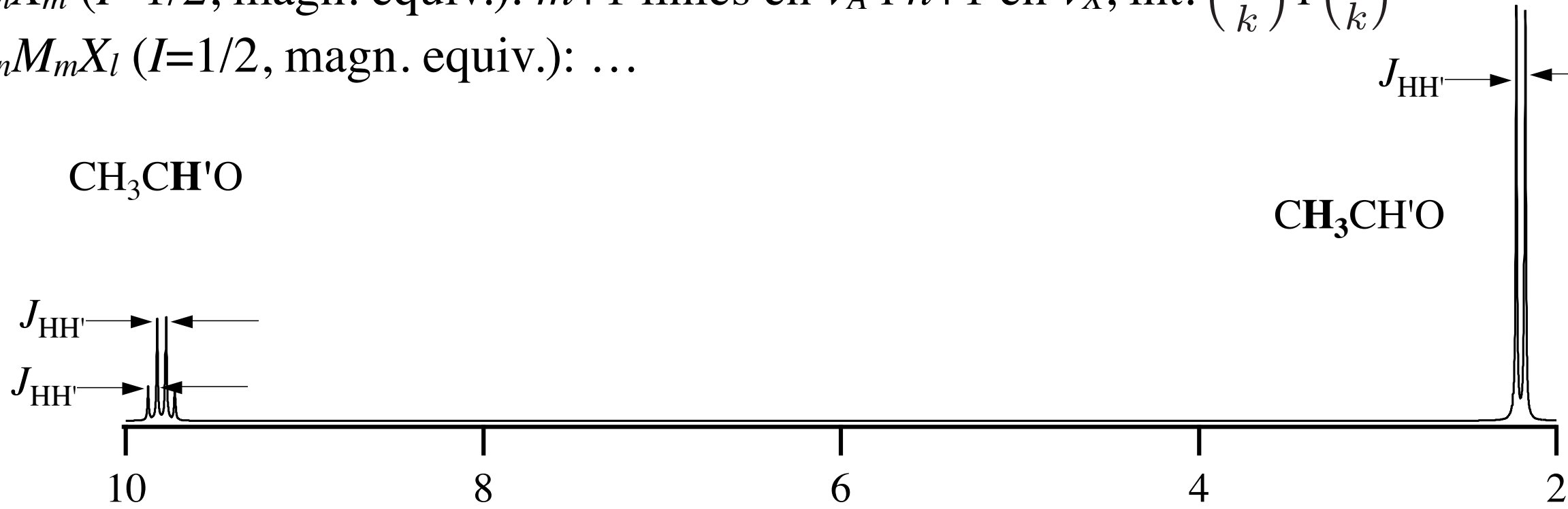
2 nuclis de $I=1/2$ quím. equivalents

Acoblament fort, solució exacta:



Regles generals

- sistema A_n : 1 senyal d'intensitat $\propto n$
- sistema A_nX_m ($I=1/2$, magn. equiv.): $m+1$ línies en ν_A i $n+1$ en ν_X , int. $\binom{m}{k}$ i $\binom{n}{k}$
- sistema $A_nM_mX_l$ ($I=1/2$, magn. equiv.): ...



Aplicacions

Determinació estructural:

- desplaçament: taules
- acoblament escalar $\rightarrow$ nuclis enllaçats (taules, fórmules empíriques...)
- desacoblament (saturant X): concentrar senyals febles i/o disperses,
- ...

Exercici 7.77

El cloropropà ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$) presenta dos isòmers amb espectres de RMN de protó molt diferents. El d'un d'ells consta d'un heptuplet (7 línies) i un doblet d'intensitat 6 vegades superior a la de l'heptuplet. El de l'altre presenta dos triplets i un sextuplet, tots ells amb una separació entre línies similar. Teniu en compte que el clor no desdobla els senyals dels protons (a causa d'un efecte del seu quadrupol nuclear que no hem discutit), que l'acoblament entre protons separats per més de tres enllaços senzills sol ser menyspreable, i que, en l'1-cloropropà, les constants d'acoblament dels protons del C2 amb els del C1 i els del C3 són semblants, per deduir a quin isòmer correspon cada espectre.

Resultat: El primer correspon al 2-cloropropà i el segon a l'1-cloropropà.

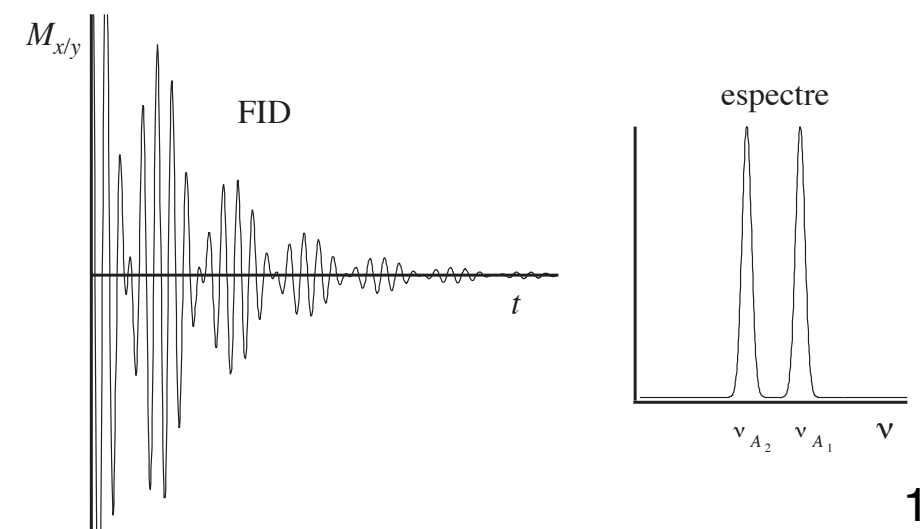
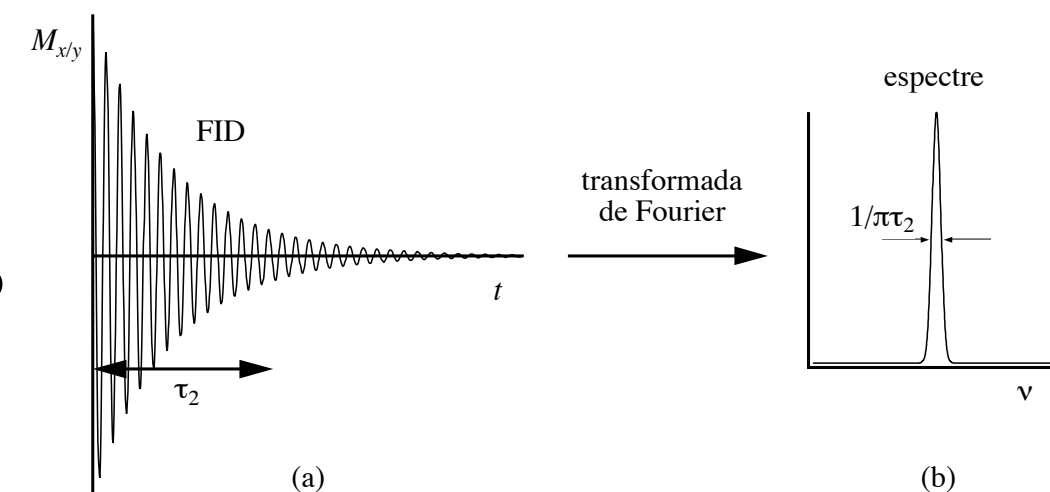
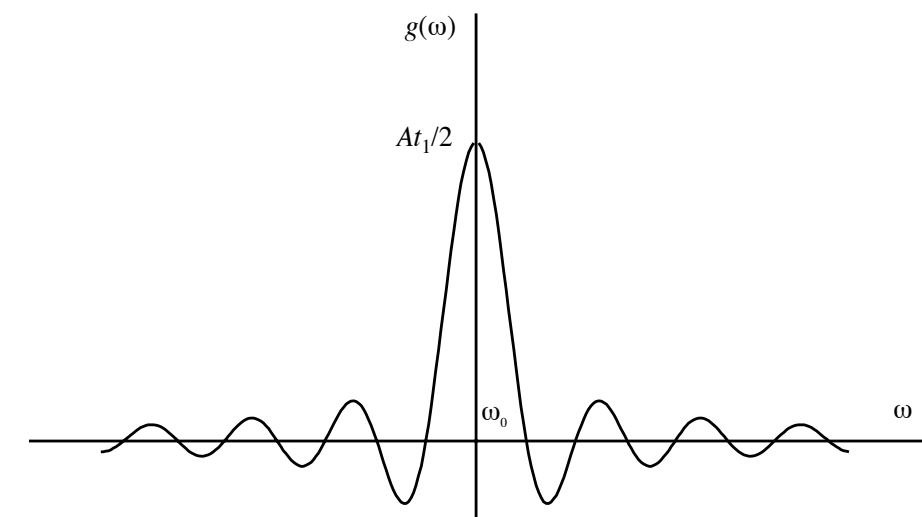
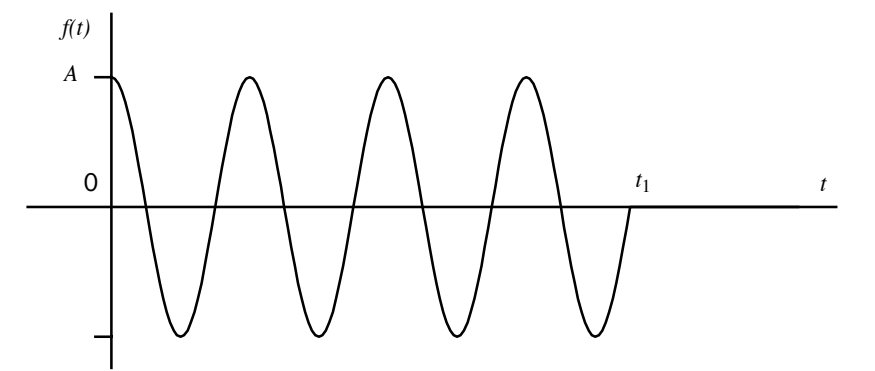
Polsos

Baixa sensibilitat (poblacions) $\rightarrow$

acumulació d'espectres (senyal/soroll)

- *escombratges* $\gg$ temps de relaxació
($\approx 10^{-2} - 10^2$ s per a líquids)
- *polsos* d'elevada intensitat i curta durada (μ s):
 - infinitat de possibilitats per *manipular els espectres* mitjançant polsos de durada, freqüència, direcció de propagació i separació adients, p. ex.
 - *simplificar l'assignació* dels senyals (determinació d'estructures de proteïnes, àcids nucleics...)
 - separant la informació que contenen
 - eliminant certs desdoblaments
 - transferint intensitat de senyals intensos a altres més febles
 - ...

Polsos selectius / no selectius



Evolució quàntica vs clàssica

$c_{ki}(t) \approx c_{ki}(0)$ no es compleix (inversió de poblacions!)

Mostra fluida, N molècules amb un sol nucli amb spin: $\vec{M} = \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j$

Eq. Schrödinger dependent de $t \rightarrow \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{\vec{\mu}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\vec{\mu}} | \Psi \rangle \times \vec{B} \gamma$

Evolució *clàssica*: $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \gamma$ $\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{B} \gamma$
(model vectorial) (origen fix en un sistema inercial)

Sistema giratori: $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} + \vec{\mu} \times \vec{\omega} = \vec{\mu} \times \vec{B} \gamma + \vec{\mu} \times \vec{\omega} = \vec{\mu} \times \underbrace{\left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right)}_{\vec{B}_{ef}} \gamma$

$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ef} \gamma$

←

$\vec{B}_{ef} \equiv \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$

B_0 estàtic

La molècula sent $\langle \vec{B} \rangle = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = (1 - \sigma) \vec{B}_0$

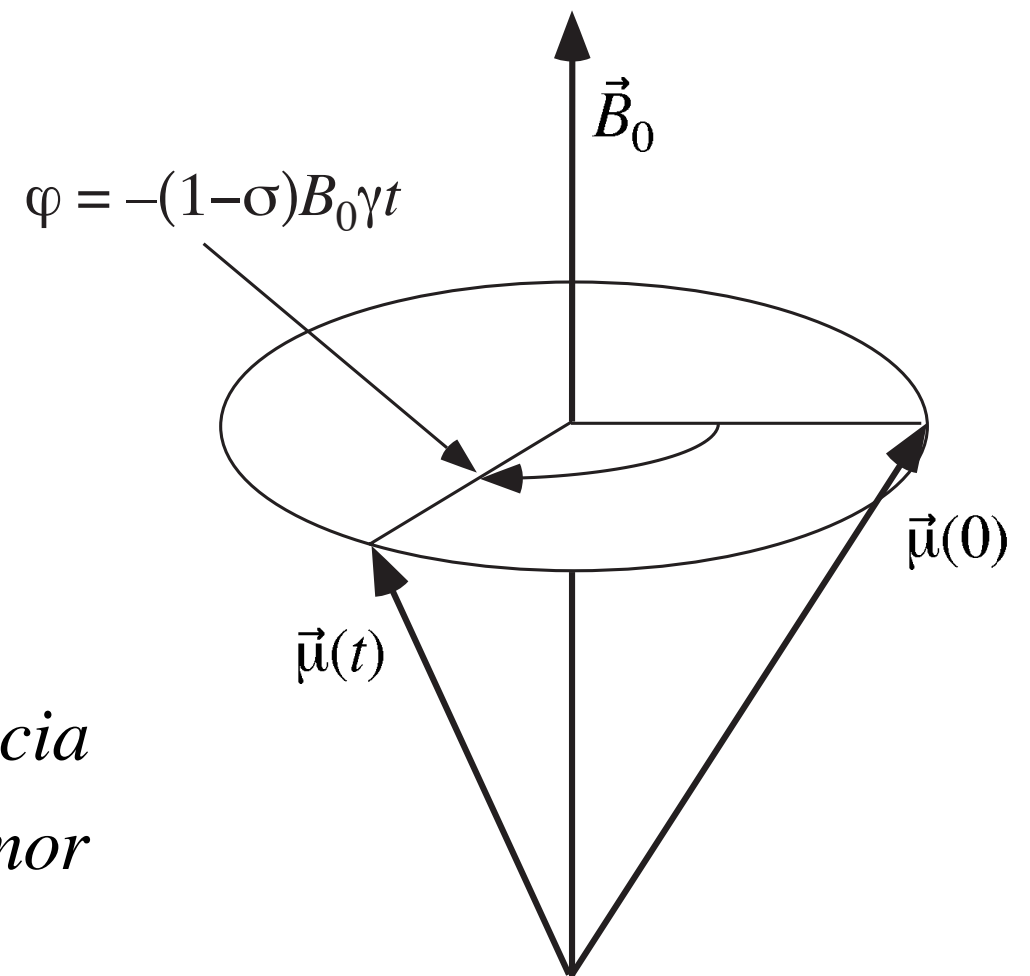
Escollim un sistema giratori amb $\vec{\omega} = -(1 - \sigma) \vec{B}_0 \gamma$

$$\vec{B}_{ef} = (1 - \sigma) \vec{B}_0 + \frac{-(1 - \sigma) \vec{B}_0 \gamma}{\gamma} = 0$$

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = 0 \quad \text{moviment de } precessió:$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{(1 - \sigma) B_0 \gamma}{2\pi} \quad \text{freqüència de } ressonància \text{ o de } Larmor$$

Fases aleatòries $\Rightarrow \vec{M} \parallel \vec{B}_0$

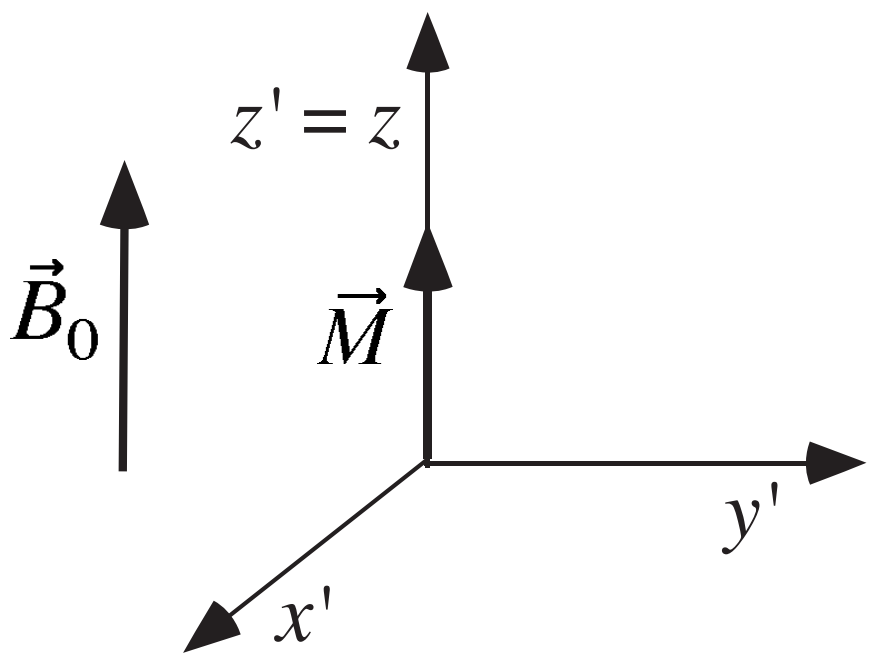


Efecte d'un pols en el sist. giratori

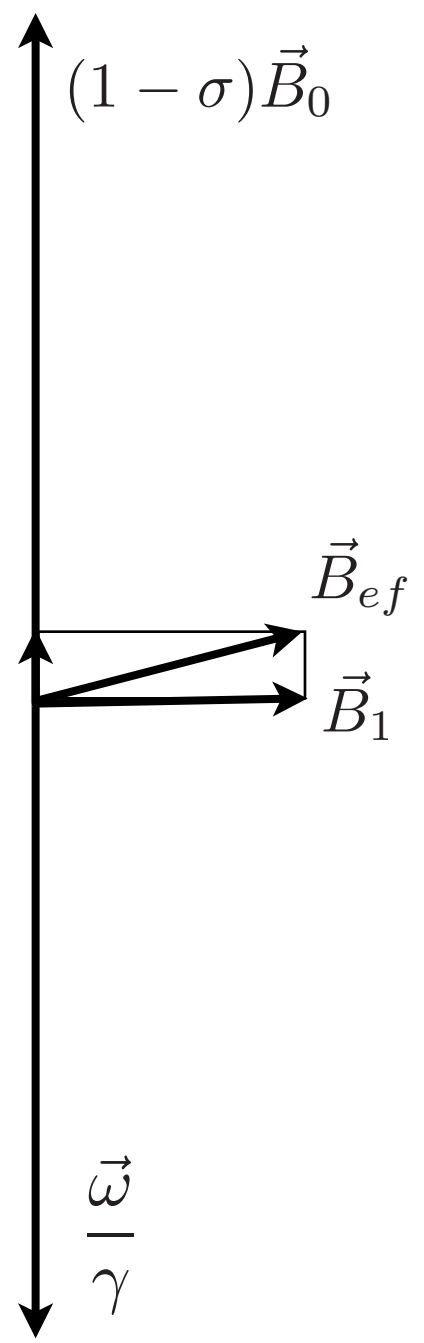
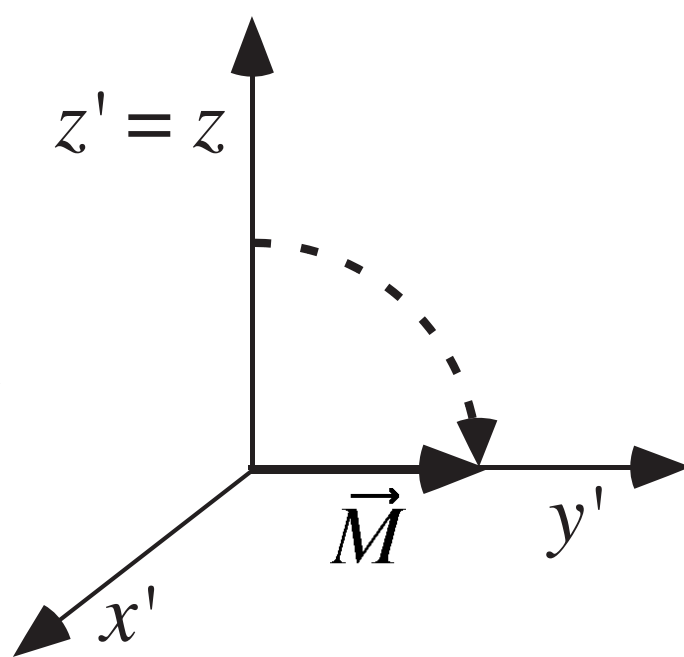
Moviment de precessió amb velocitat angular $-\vec{B}_{ef}\gamma$.

$$\vec{B}_{ef} \equiv (1 - \sigma)\vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

angle del pols: $\vartheta = -B_{ef}\gamma t_1$



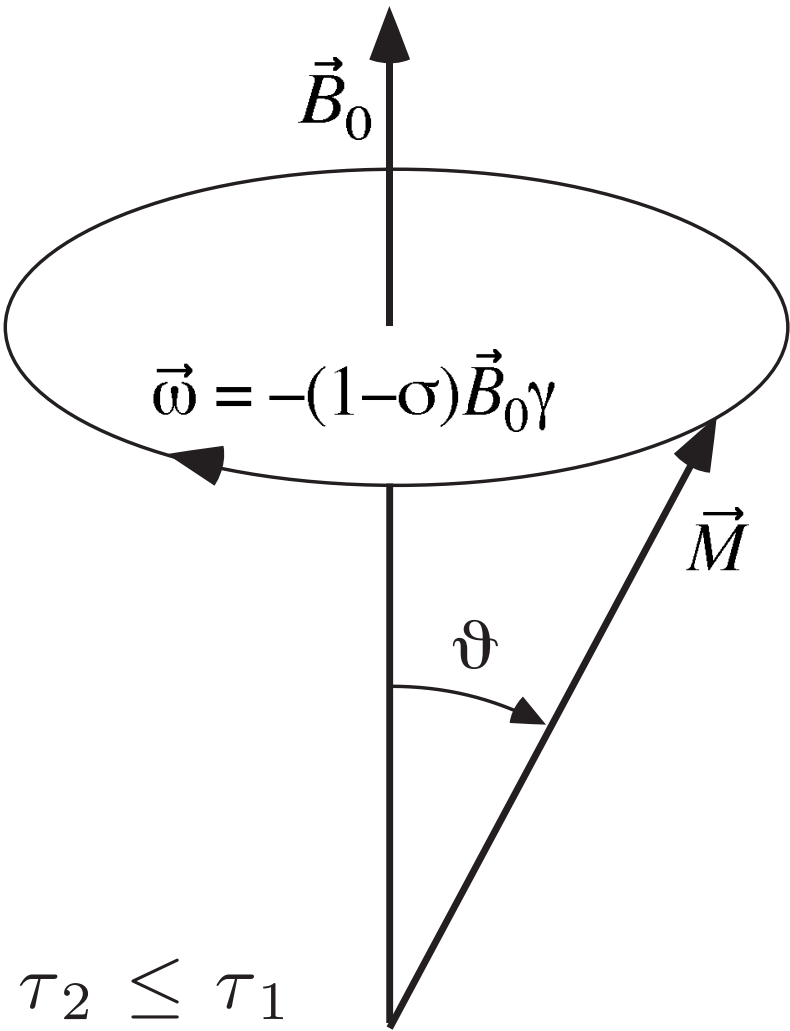
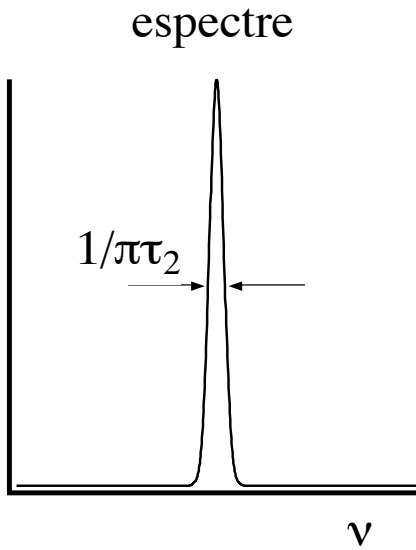
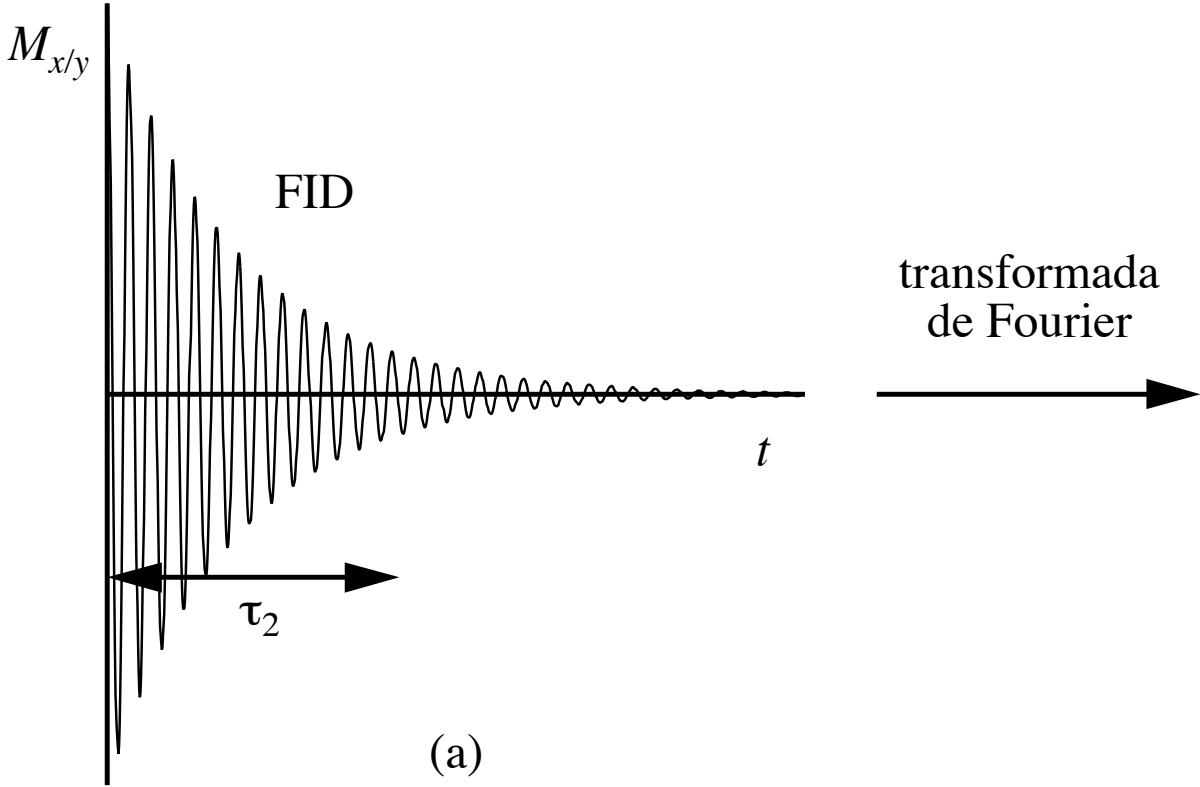
pols de 90°_x
ressonant
 $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{(1 - \sigma)B_0\gamma}{2\pi}$



mostra en equilibri

Detecció: el FID

Es registra $M_x(t)$ i/o $M_y(t)$:



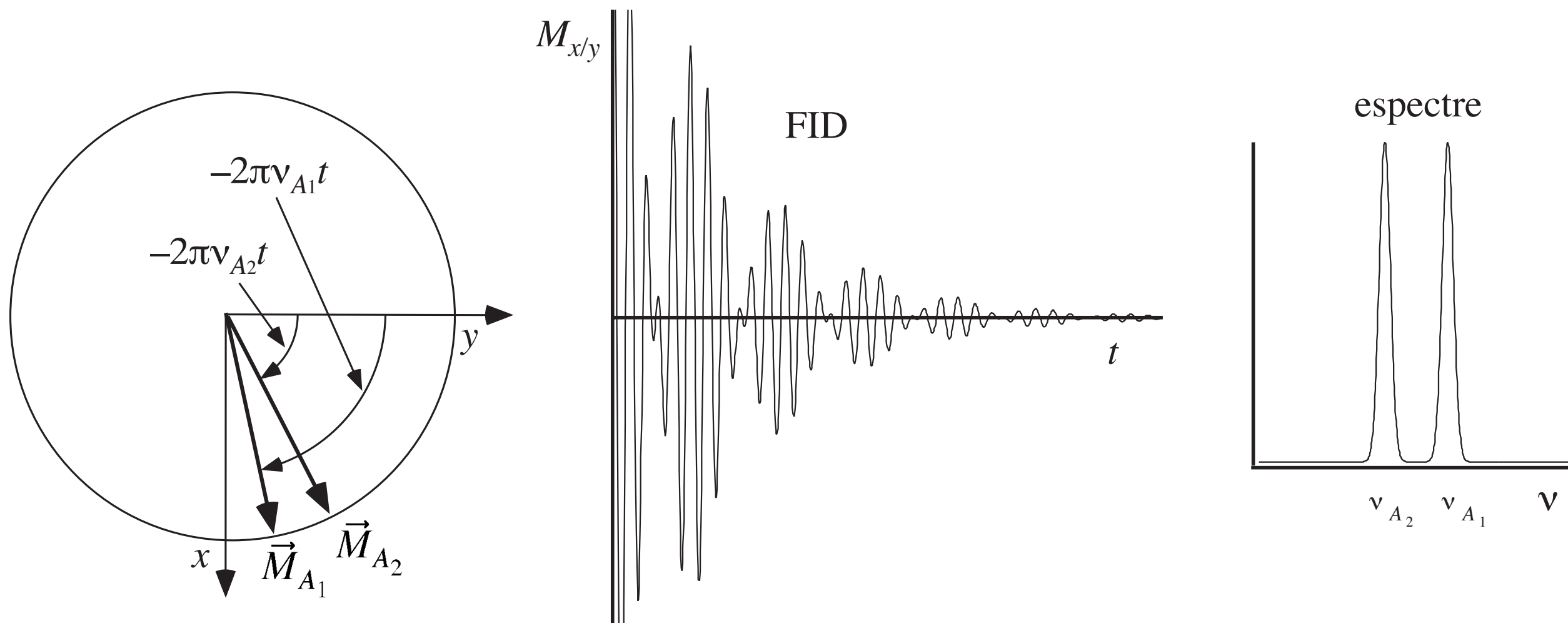
Temps de relaxació *longitudinal* (τ_1) i *transversal* (τ_2) $\tau_2 \leq \tau_1$

Equació de Bloch:

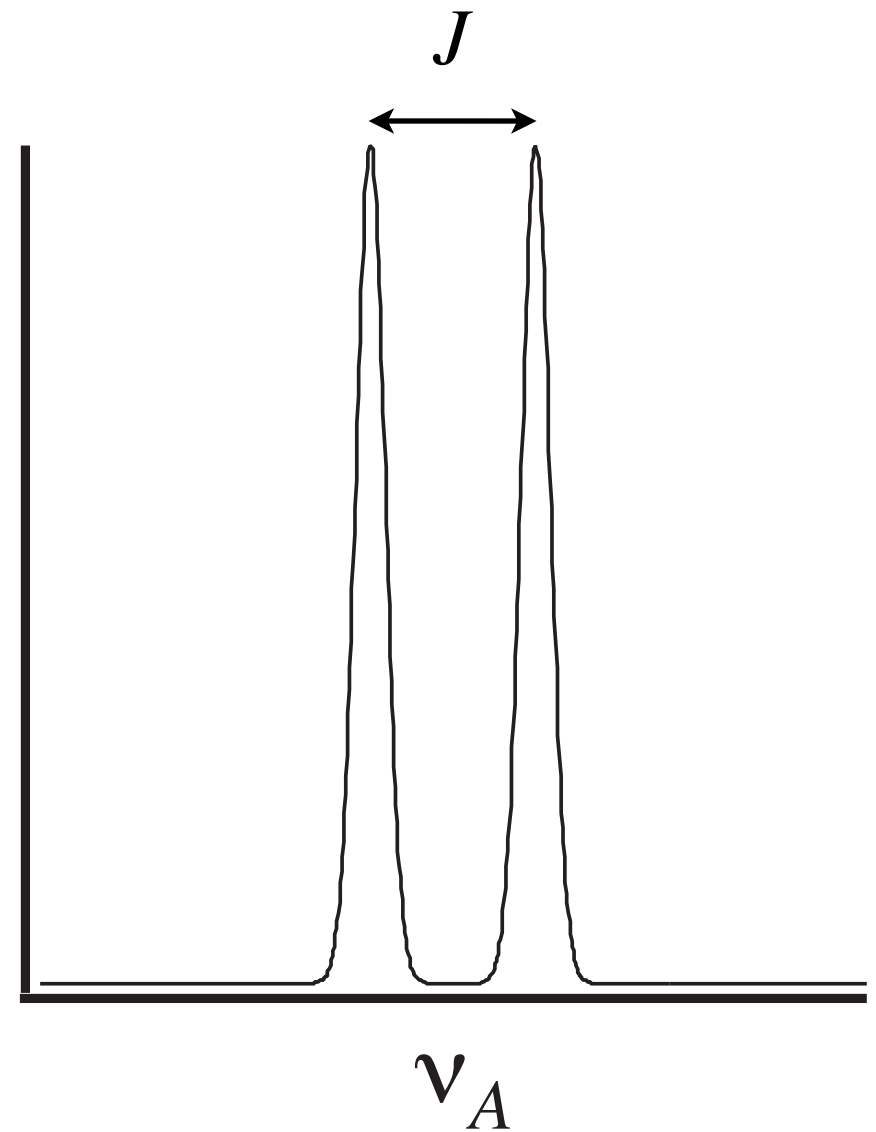
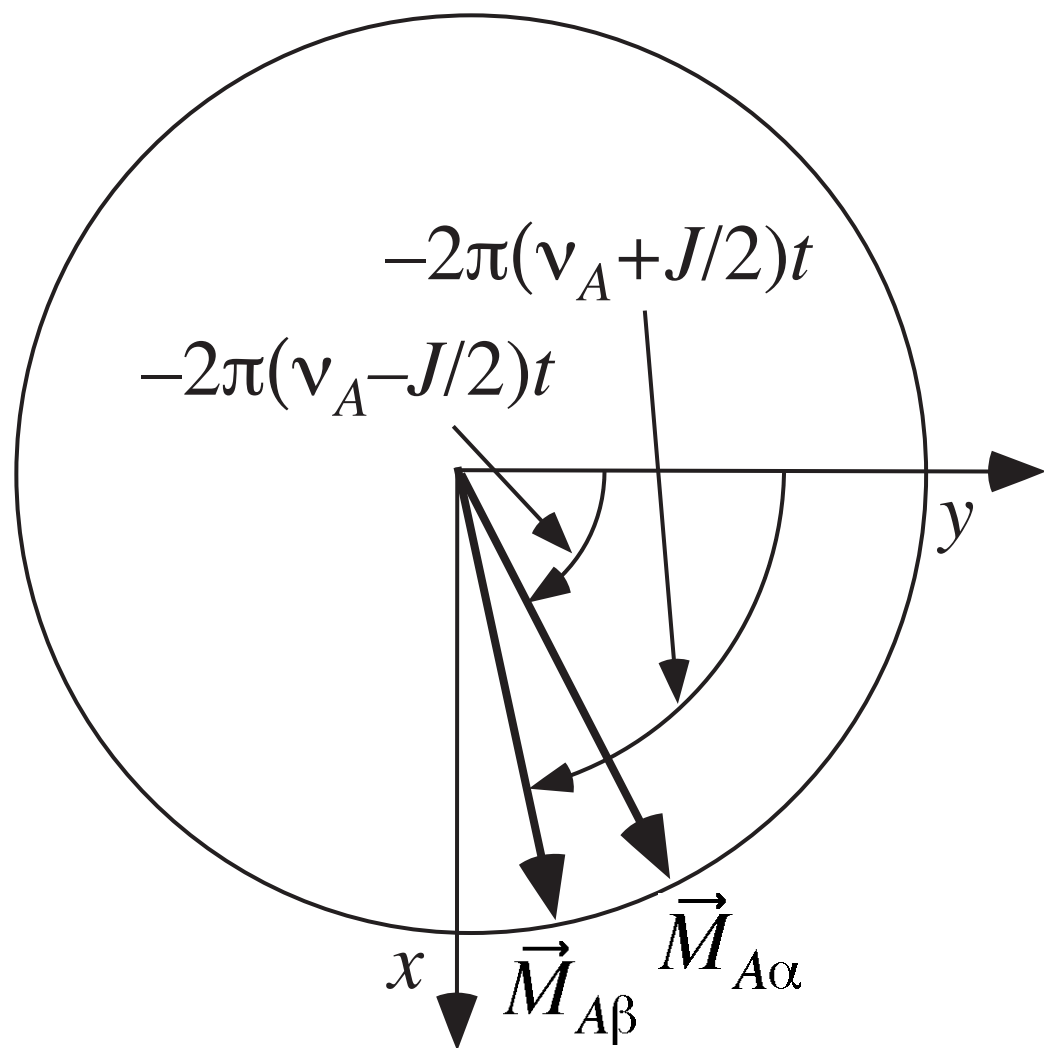
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \underbrace{\vec{M} \times (1 - \sigma)\vec{B}_0\gamma}_{\text{gir}} + \underbrace{\frac{\vec{M}_{eq} - \vec{M}_{\parallel}}{\tau_1} - \frac{\vec{M}_{\perp}}{\tau_2}}_{\text{recuperació del valor d'equilibri}}$$

gir recuperació del valor d'equilibri

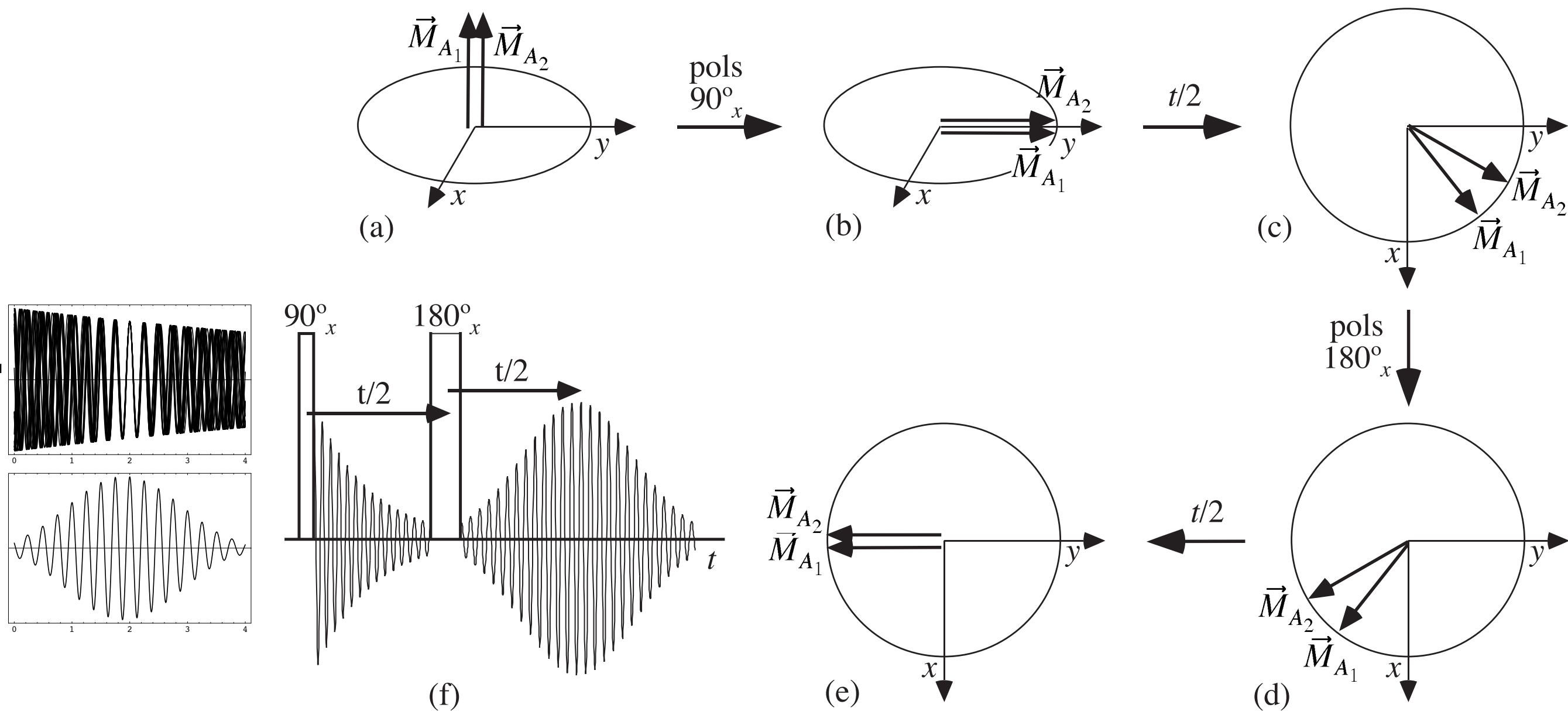
2 nuclis no acoblats



I nucli de spin 1/2 acoblat feblement amb un altre



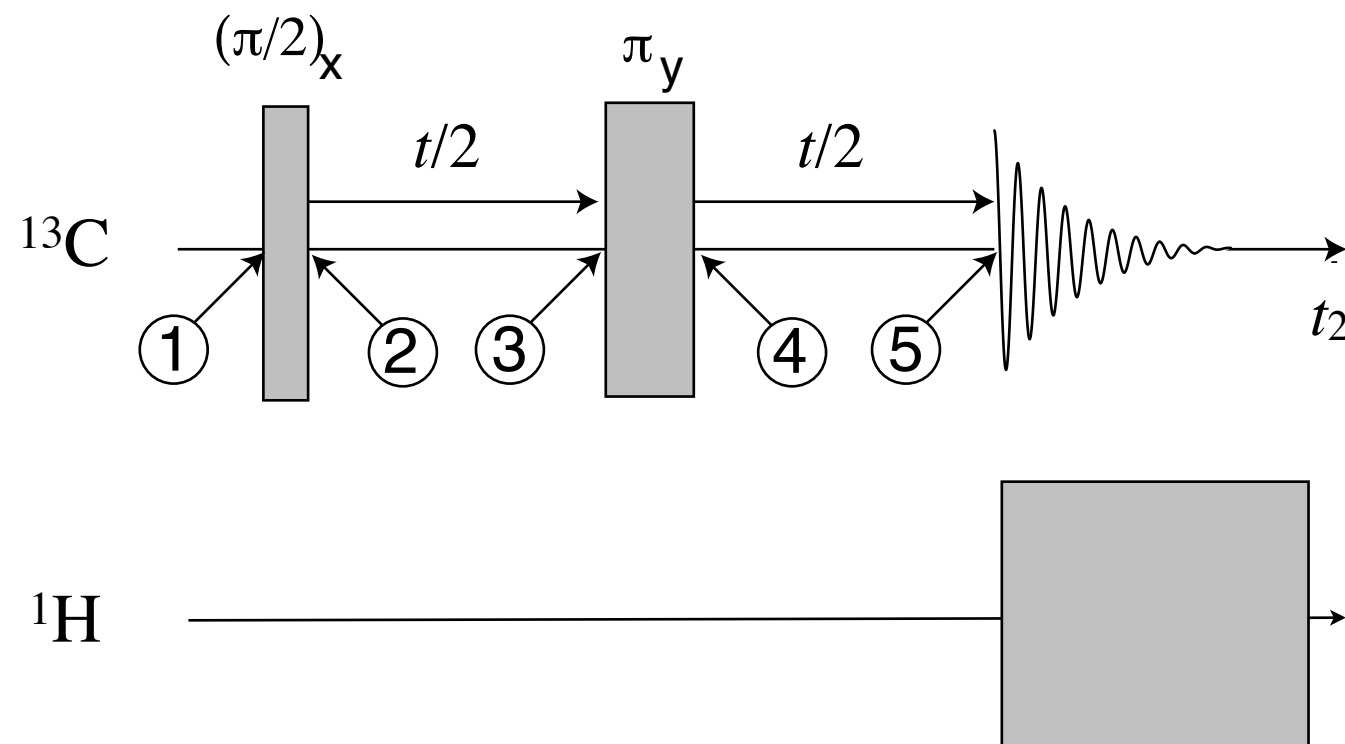
Tècniques multipols: eco



- Es recupera la $M_\perp$ perduda pel desfasament durant $t/2$ (eco)
- Moltes aplicacions (mesura de τ_2 sense efectes d'inhomogeneïtat, difusió...)

Exercici

El temps de relaxació transversal d'un nucli de ^{13}C acoblat feblement amb un protó es pot determinar fent servir la seqüència de polsos següent:



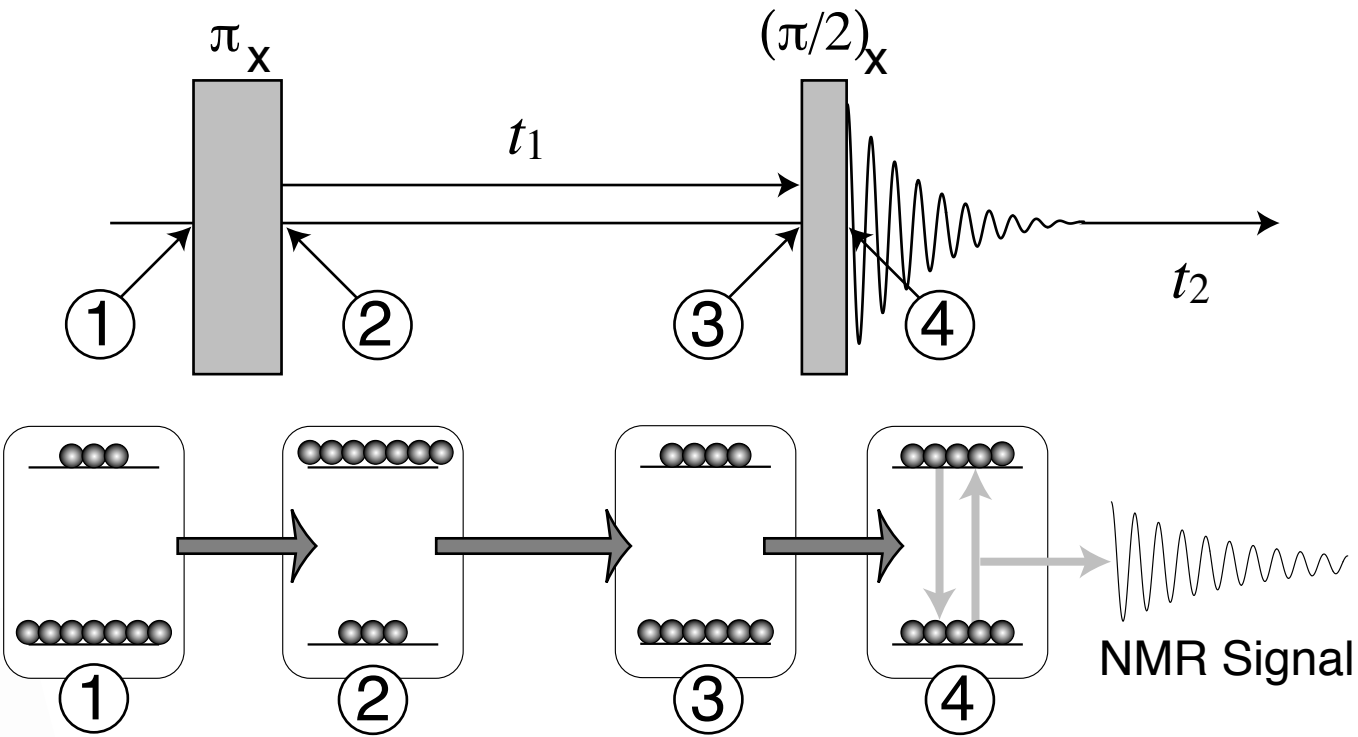
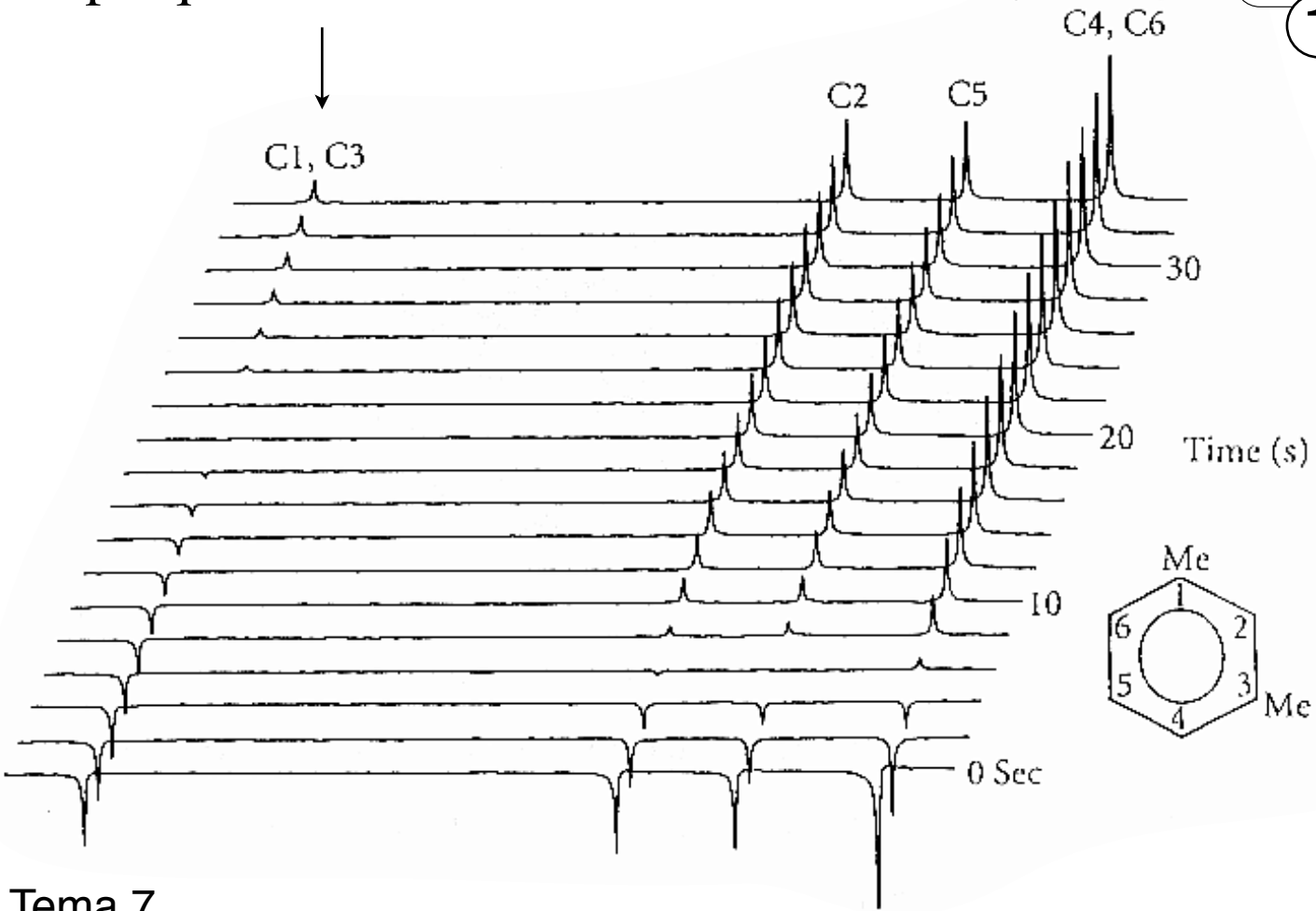
a) Fes una representació esquemàtica de l'evolució de la magnetització del ^{13}C al llarg de la seqüència de polsos indicada des d'un sistema de referència que giri amb la freqüència angular de ressonància que tindria el ^{13}C si no hi hagués acoblament. Justifica la utilització d'aquesta seqüència de polsos per mesurar el temps de relaxació transversal del ^{13}C .

b) Si no s'apliqués el segon pols, ¿quin senyal es detectaria quan $t = 1/(2J_{\text{CH}})$?

Tècniques multidimensionals

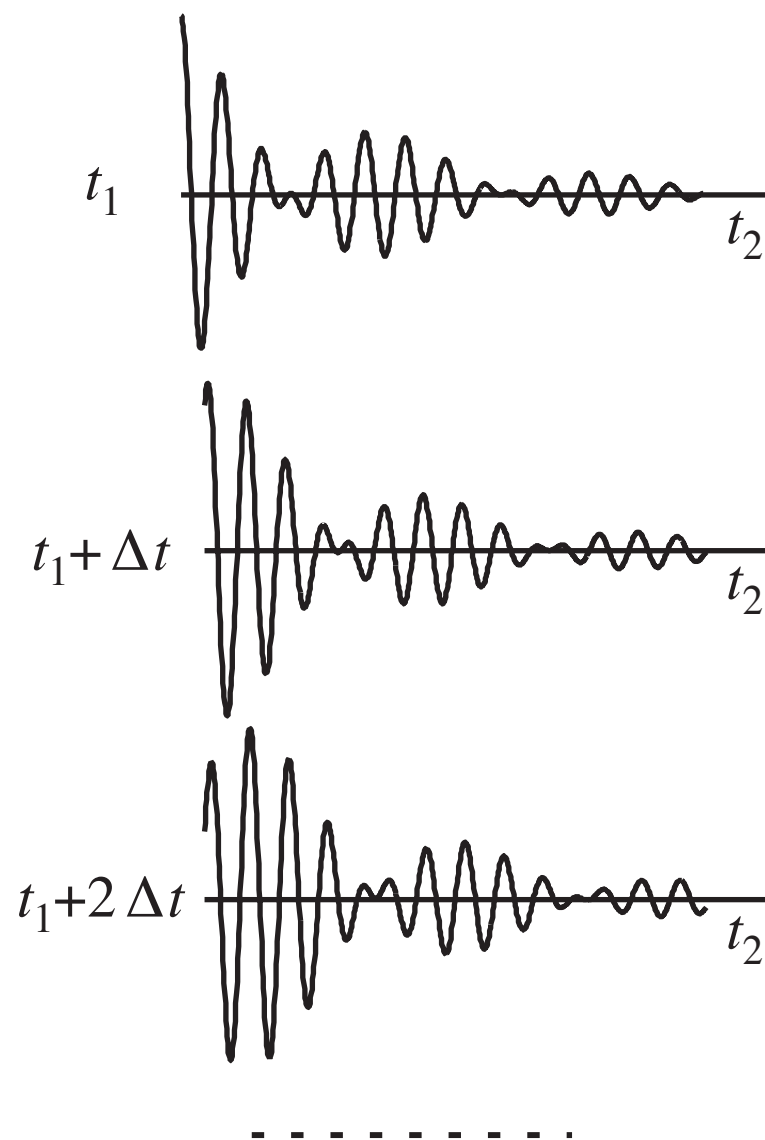
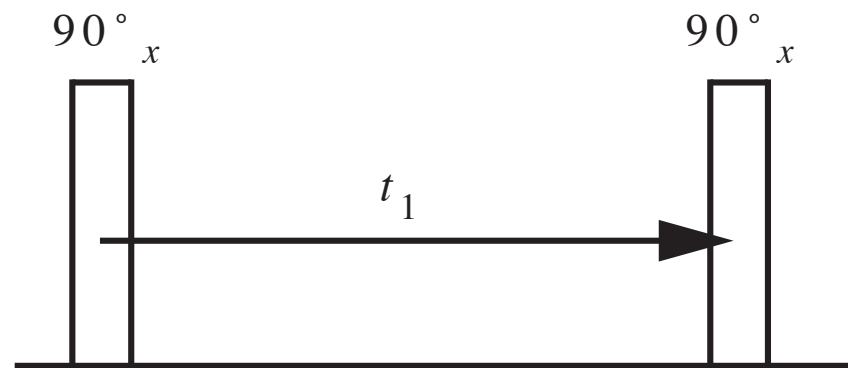
Medida de τ_1 :
inversión-recuperación

es relaxen més lentament
perquè no tenen H's

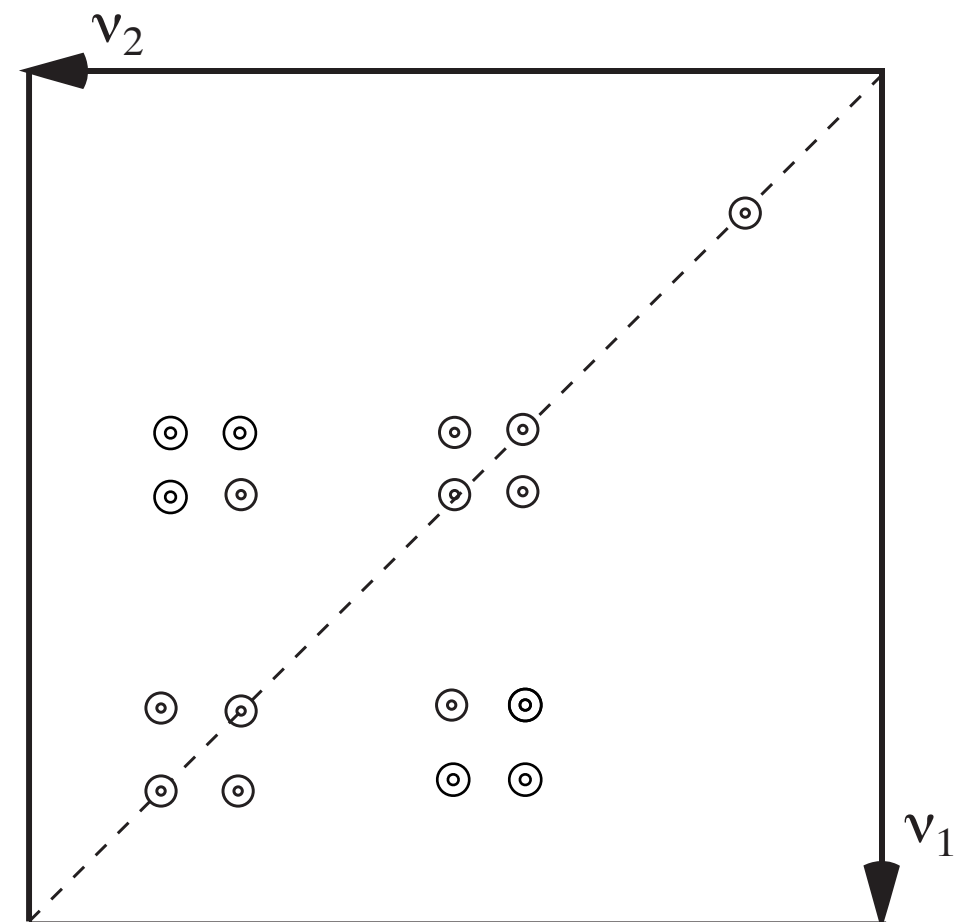


Tècniques multidimensionals

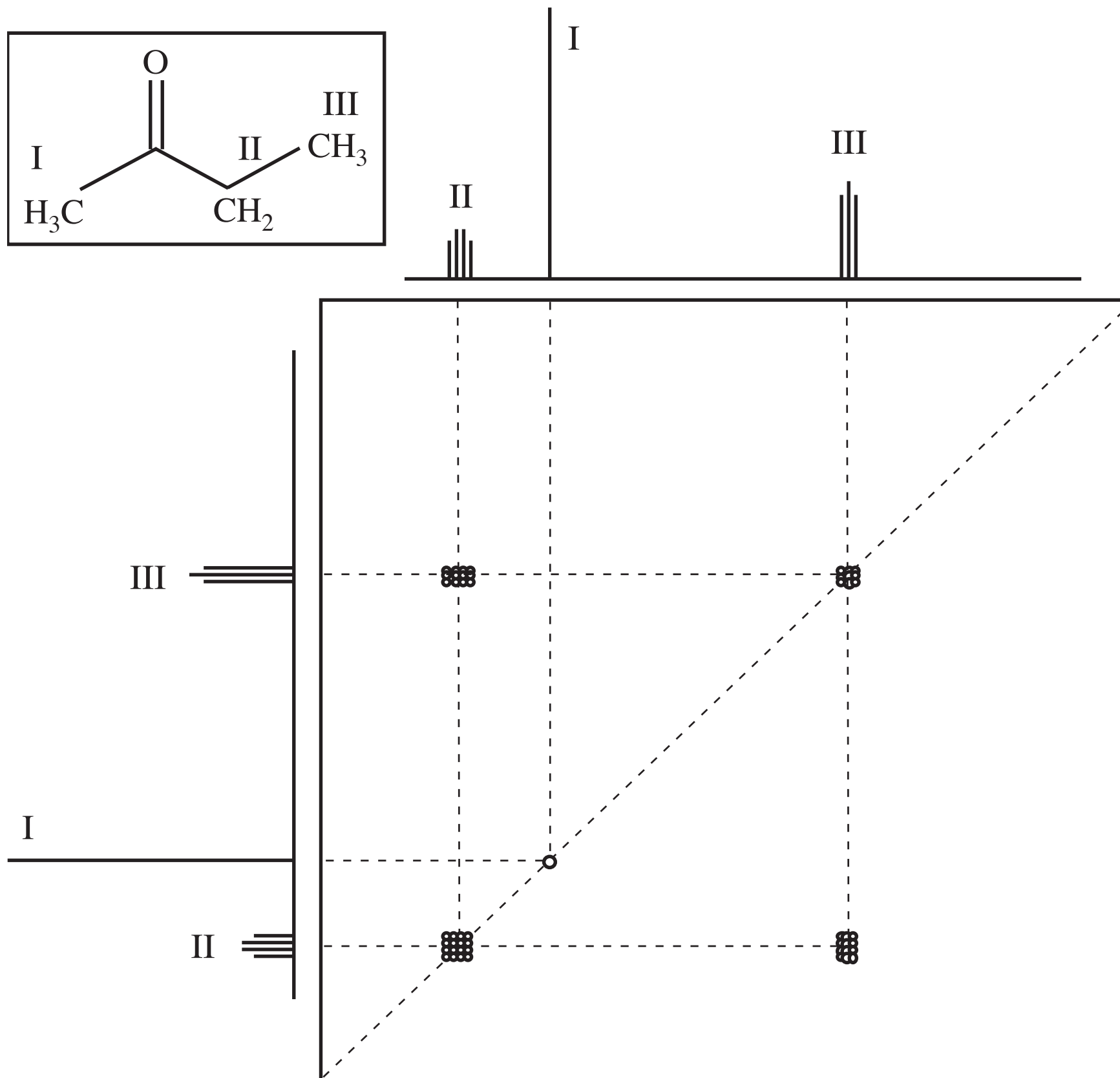
COSY:



dobla transformada
de Fourier



COSY homonuclear



MRI

