

Química quàntica

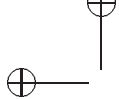
Tercera part¹

Juan Carlos Paniagua
Pere Alemany

Departament de Ciència de Materials i Química Física
Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTC-UB)
Universitat de Barcelona

13 de setembre de 2017

¹Aquest text va ser publicat per l'editorial Llibres de l'Índex al juny de 2003 a Barcelona. A l'abril de 2017 es va publicar sota *Llicència Internacional Creative Commons Reconeixement-NoComercial-CompartirIgual 4.0 (CC BY-NC-SA 4.0)*  al Campus Virtual de la Universitat de Barcelona, i al setembre de 2017 es va publicar sota la mateixa llicència al Dipòsit Digital d'aquesta universitat (<http://diposit.ub.edu/dspace/>). Vegeu les condicions de la llicència a <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

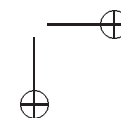
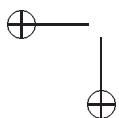


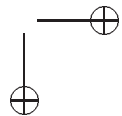
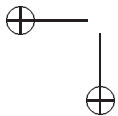
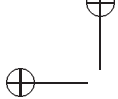
Agraïments

Entre les moltes persones que han contribuït a aquesta tercera part hem de destacar a en Miquel Pons, que ha revisat las seccions de relaxació i de ressonància magnètica nuclear, a en Josep Maria Bofill que ha fet el mateix amb la secció de mètodes semiempírics autoconsistents, i a en Ramon Bosque, que ens ha ajudat en la confecció d'algunes figures. En Jordi Ribas, a més de traduir meticulosament part del text al català ens ha fet interessants suggeriments sobre l'ordenació d'alguns apartats. A tots, el nostre agraïment més sincer.

Barcelona, juny de 2003

Els autors i l'editor científic





Índex del volum

PRIMERA PART

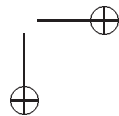
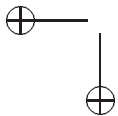
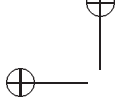
1. Introducció
2. Bases de la mecànica quàntica
3. Aplicacions preliminars
4. Àtoms monoelectrònics
5. Mètodes aproximats

SEGONA PART

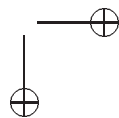
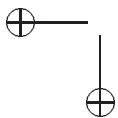
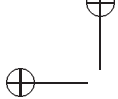
6. Àtoms i molècules

TERCERA PART

7. Interacció entre matèria i radiació
8. Aplicacions: mètodes *ab initio*
9. Mètodes semiempírics



TERCERA PART

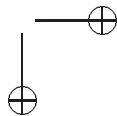
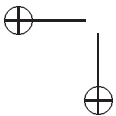
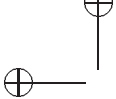


Índex

Agraïments	i
Índex del volum	iii
TERCERA PART	v
7 Matèria i radiació	719
7.1 Radiació electromagnètica	720
7.1.1 Zones de l'espectre electromagnètic	726
7.2 Unitats que s'usen en espectroscòpia	729
7.3 Desenvolupament multipolar de l'energia clàssica d'interacció . . .	731
7.3.1 Camp elèctric estàtic	731
7.3.2 Camps dependents del temps	738
7.3.3 Polaritzabilitat i magnetitzabilitat	742
7.4 Tractament quàntic de la interacció	751
7.4.1 Mètode de pertorbacions depenents del temps	755
7.4.2 Probabilitat de transició	758
7.4.3 Regles de selecció per a processos monofotònics	767
7.4.4 Constant de velocitat d'una transició	778
7.4.5 Emissió espontània	781
7.5 Espectroscòpia atòmica monofotònica	793
7.5.1 Àtoms amb un electró de valència	793
7.5.2 Àtoms amb diversos electrons de valència	801
7.6 Relaxació	809
7.6.1 Absorció neta	815
7.7 Forma de les línies espectrals	818
7.8 Llei de Lambert-Beer	824
7.9 Espectroscòpia molecular monofotònica	827
7.9.1 Espectroscòpia rotacional	828
7.9.2 Espectroscòpia vibracional	843
7.9.3 Espectroscòpia electrònica	865
7.10 Làsers	890
7.10.1 Tipus de làsers	894
7.11 Processos multifotònics	901

7.11.1	Espectroscòpia Raman	909
7.12	Activitat òptica	919
7.12.1	Dicroisme circular	920
7.12.2	Rotació òptica	928
7.13	Ressonància magnètica nuclear	930
7.13.1	Tractament pertorbacional de l'evolució	931
7.13.2	Tractament exacte de l'evolució	948
7.13.3	Tècniques múltiples i multidimensionals	959
7.14	Bibliografia	967
8	Aplicacions: mètodes <i>ab initio</i>	969
8.1	Mètodes <i>ab initio</i> , DFT i semiempírics	971
8.2	Com es fa en la pràctica un càlcul <i>ab initio</i> ?	972
8.3	Càlculs <i>ab initio</i> amb GAUSSIAN	975
8.3.1	La matriu Z	986
8.4	Models computacionals	994
8.5	Aplicació dels mètodes <i>ab initio</i> i DFT	997
8.5.1	Geometries moleculars	997
8.5.2	Propietats moleculars	1024
8.5.3	Espectroscòpia	1043
8.5.4	Termoquímica	1063
8.5.5	Interaccions intermoleculars, sistemes en solució	1087
8.5.6	Estudi del mecanisme de les reaccions químiques	1094
8.6	Bibliografia	1110
9	Mètodes semiempírics	1113
9.0.1	Mètodes semiempírics no autocohereents	1115
9.0.2	Aproximació ZDO	1116
9.0.3	Invariancia en els mètodes semiempírics	1118
9.0.4	Parametrització i mètodes semiempírics	1120
9.0.5	Mètodes per a sistemes π	1123
9.1	Mètode Hückel	1124
9.1.1	Càrregues i ordres d'enllaç	1135
9.1.2	Variacions en els valors d' α i β	1137
9.1.3	Aplicacions del mètode Hückel	1143
9.2	Mètode PPP	1150
9.2.1	Aplicacions del mètode PPP	1157
9.3	Mètode extended Hückel	1162
9.3.1	Aplicacions del mètode extended Hückel	1164
9.4	Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència	1183
9.4.1	Mètode CNDO	1183
9.4.2	Mètode INDO	1187
9.4.3	Mètodes basats en l'aproximació NDDO	1189
9.4.4	Utilització de mètodes semiempírics autocohereents	1191
9.5	Bibliografia	1203

A	Solucions de les equacions de Maxwell en el buit	1205
B	Teorema de Pauli-Hellmann-Feynman	1211
C	Balanços d'energia i moment en un procés monofotònic	1217
D	Anàlisi de Fourier d'un pols monocromàtic	1221
E	Programari	1225
E.1	ADF	1225
E.2	ALCHEMY	1226
E.3	AMPAC i AMSOL	1227
E.4	CADPAC	1227
E.5	Chem3D	1228
E.6	DALTON	1228
E.7	deMon	1228
E.8	GAMESS	1229
E.9	GAUSSIAN	1230
E.10	HYPERCHEM	1231
E.11	JAGUAR	1232
E.12	MOLCAS	1232
E.13	MOLPRO	1233
E.14	MOPAC	1234
E.15	NWChem	1235
E.16	Q-Chem	1236
E.17	SPARTAN	1236
E.18	TURBOMOLE	1237
E.19	UniChem	1237
E.20	YAeHMOP	1238



Capítol 7

Matèria i radiació

Fins ara ens hem limitat a considerar àtoms i molècules aïllats o, en tot cas, sotmesos a camps estàtics, l'efecte dels quals pot tenir-se en compte mitjançant els mètodes pertorbacional o variacional. En aquest capítol estudiarem els canvis que es produeixen en la matèria quan interacciona amb camps electromagnètics oscil·lants, és a dir, amb *radiació electromagnètica*. Aquests canvis es detecten normalment a través dels que experimenta la radiació com a conseqüència de la interacció, la qual cosa constitueix la base de les diferents *tècniques espectroscòpiques*. Aquestes representen una de les principals fonts d'informació empírica sobre l'estructura de la matèria, per la qual cosa resulten un excel·lent banc de proves per confrontar els resultats dels càlculs químic-quàntics i un adequat complement per a la comprensió de molts aspectes de la química quàntica. D'altra banda, els efectes de la irradiació depenen de la composició de la mostra irradiada, la qual cosa dóna lloc a nombroses aplicacions analítiques i confereix a les tècniques espectroscòpiques un enorme interès pràctic.

La interacció entre matèria i radiació s'estudiarà usant un tractament o formalisme *semiclàssic*, el qual, partint de la descripció mecanoquàntica de la matèria aïllada, incorpora els efectes de la radiació afegint al hamiltonià un terme d'interacció amb els camps elèctric i magnètic que la descriuen en la física clàssica; és a dir, tal i com es dedueixen de les lleis de Maxwell. Aquest tractament proporciona una explicació precisa de quasi tots els efectes de la radiació sobre la matèria, però és incapaç de justificar alguns aspectes del problema; en particular, l'emissió de radiació per part d'un sistema aïllat (emissió espontània). Una anàlisi completa de la interacció requereix considerar matèria i radiació com a parts d'un únic sistema quàntic. Aquest tractament exigeix estendre al camp electromagnètic la teoria quàntica de la matèria presentada en el capítol 2, la qual cosa sobrepassa el nivell del present text.¹ Renunciarem, per tant, a una exposició rigorosa de l'emissió espontània, limitant-nos a justificar-la mitjançant un senzill raonament

¹El lector interessat pot trobar una breu introducció al tractament quàntic de la interacció radiació-matèria en la referència [Gomes]. Per a una exposició més completa es recomana el text [Craig].

proposat per Einstein, que combina la hipòtesi de Planck amb el formalisme semiclàssic. Malgrat això, presentarem també una discussió qualitativa dels trets essencials de la descripció quàntica del problema, que permeti intuir les causes físiques de l'emissió espontània. Això ens permetrà també apreciar com sorgeix la noció de “fotó”, que va jugar un paper important en el desenvolupament de la teoria quàntica (apartats 1.2.2 i 1.2.3) i condueix a interpretacions molt senzilles de certs resultats del tractament semiclàssic.

7.1 Radiació electromagnètica

La teoria clàssica dels camps electromagnètics i la seva interacció amb càrregues i corrents elèctrics s'anomena electrodinàmica clàssica. Segons aquesta teoria, els camps elèctric ($\vec{E}$) i magnètic ($\vec{B}$) creats per una distribució de càrregues elèctriques vénen determinats per les lleis de Maxwell. Aquestes són quatre equacions diferencials, les solucions de les quals en una zona de l'espai desproveïda de càrregues representen camps electromagnètics oscil·lants que es propaguen en l'espai; és a dir, *ones electromagnètiques* o *radiació electromagnètica* (vegeu l'apèndix A). Aquestes ones poden adoptar formes molt diverses, d'acord amb les fonts que les hagin creades.

Un tipus particularment senzill són les ones *planes*, *monocromàtiques* i *polaritzades linealment* (PML), on els camps elèctric i magnètic oscil·len sinusoidalment en plans perpendiculars entre ells i es propaguen amb velocitat:

$$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \quad (7.1)$$

segons la direcció de la intersecció entre aquests plans.² Si prenem els eixos cartesianes x i y paral·lels als camps $\vec{E}$ i $\vec{B}$, l'ona es propagarà segons la direcció de l'eix z i les equacions que descriuen els camps són:

$$\begin{cases} \vec{E} = \vec{u}_x E \cos(\omega t - kz + \varphi) \\ \vec{B} = \vec{u}_y B \cos(\omega t - kz + \varphi) \end{cases} \quad (\text{ona PML}) \quad (7.2)$$

on la *frequència angular* ω (radians/s) i el *nombre d'ones angular* k (radians/m) són paràmetres reals positius relacionats per l'equació:³

$$c = \frac{\omega}{k} \quad (7.3)$$

²En aquest capítol farem ús majoritàriament del sistema internacional d'unitats, ja que les mesures espectroscòpiques s'efectuen normalment sobre mostres macroscòpiques, per a les quals les unitats atòmiques no resulten apropiades.

³La relació entre aquests dos paràmetres, com altres equacions relacionades amb ω i/o k que aniran apareixent (eqs. (7.5), (7.7), (7.8), (7.9) y (7.10)), pot memoritzar-se fàcilment amb l'ajut d'una anàlisi dimensional: $\frac{\text{rad/s}}{\text{rad/m}} = \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

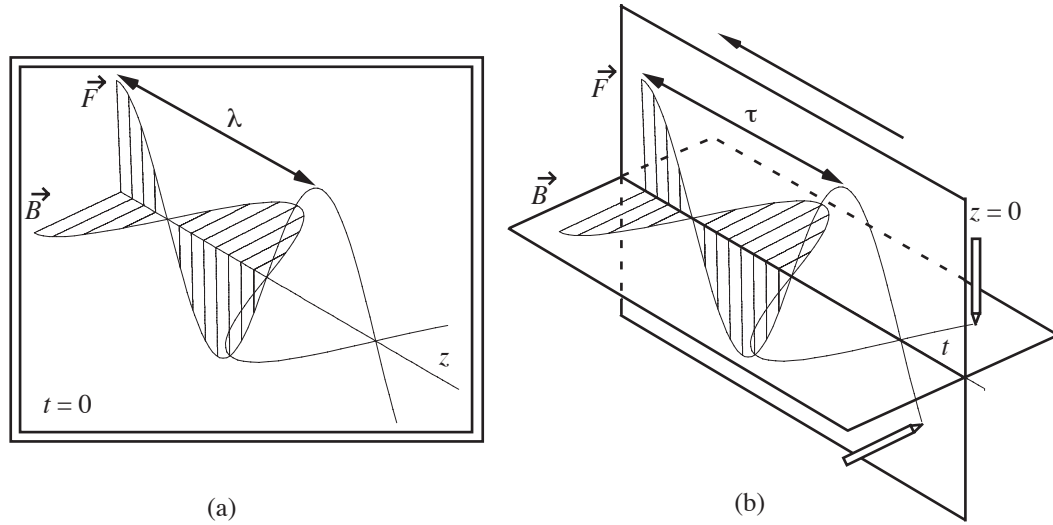


Figura 7.1: Representació dels camps d'una ona PML que avança segons la direcció de l'eix z per a $t = 0$ (a) i per a $z = 0$ (b).

$\varphi \in [0, 2\pi)$ és la *fase* de l'ona,⁴ i F i B són les *amplituds* dels camps elèctric i magnètic, relacionades per l'equació:

$$F = cB \quad (7.4)$$

Per visualitzar la variació espacial dels camps (7.2) els representarem davant la coordenada z en l'instant $t = 0$, prenent l'origen de coordenades sobre un dels màxims de l'ona (la qual cosa equival a prendre $\varphi = 0$) (fig. 7.1 a):

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

Aquesta és la imatge que obtindríem si poguéssim fotografiar els camps en l'instant $t = 0$. La distància entre dos màxims consecutius de la funció s'anomena *longitud d'ona* (λ), i és inversament proporcional al nombre d'ones angular:

$$\begin{aligned} \cos k(z + \lambda) &= \cos kz \quad (\text{amb } \lambda \text{ mínim i positiu}) \\ \Rightarrow \quad \lambda &= \frac{2\pi}{k} \end{aligned} \quad (7.5)$$

⁴El terme 'fase', introduït en l'apèndix A del volum 1 per referir-nos a un nombre complex de mòdul 1 ($e^{i\varphi}$), s'usa ara per designar un angle que determina l'estat de l'oscil·lació en $t = 0$ i $z = 0$. En realitat ambdues accepcions estan relacionades, ja que el producte d'una ona plana expressada en forma complexa, $F e^{i(\omega t - kx)}$ (vegeu l'últim paràgraf de la pàg. 305), per $e^{i\varphi}$ equival a sumar φ a l'argument de l'ona: $e^{i\varphi} F e^{i(\omega t - kx)} = F e^{i(\omega t - kx + \varphi)}$. Per això es diu que multiplicar una funció d'ona per un complex de mòdul unitat equival a introduir un *canvi de fase* en la funció.

Per visualitzar l'evolució temporal de l'ona representarem els camps en l'origen de coordenades en funció del temps (fig. 7.1 b):

$$\left. \begin{aligned} \vec{F}_{z=0} &= \vec{u}_x F \cos \omega t \\ \vec{B}_{z=0} &= \vec{u}_y B \cos \omega t \end{aligned} \right\} \quad (7.6)$$

Aquesta és la imatge que obtindríem si registréssim els valors de F_x i B_y en l'origen de coordenades sobre sengles fulls de paper perpendiculars que avancessin cap a la direcció $z < 0$ a velocitat constant. L'interval de temps que separa dos màxims consecutius s'anomena *període* de l'ona (τ), i és inversament proporcional a la seva freqüència angular:

$$\begin{aligned} \cos \omega(t + \tau) &= \cos \omega t \quad (\text{amb } \tau \text{ mínim i positiu}) \\ \Rightarrow \quad \tau &= \frac{2\pi}{\omega} \end{aligned} \quad (7.7)$$

L'invers del període és la *freqüència* (ν), que representa el nombre d'oscil·lacions que efectuen els camps en la unitat de temps:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (7.8)$$

La unitat internacional de freqüència és l'hertz ($\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$). L'invers de la longitud d'ona és el *nombre d'ones* ($\bar{\nu}$), que representa el nombre d'oscil·lacions que presenta el camp en la unitat de longitud:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (7.9)$$

Encara que la seva unitat en el sistema internacional es el m^{-1} , sol usar-se el cm^{-1} (equivalent a 100 m^{-1}). De les relacions (7.3), (7.5), (7.7), (7.8) i (7.9) es dedueixen immediatament aquestes altres:

$$c = \frac{\lambda}{\tau} = \nu \lambda = \frac{\nu}{\bar{\nu}} \quad (7.10)$$

D'acord amb les relacions anteriors, els sis paràmetres ω , k , τ , λ , ν i $\bar{\nu}$ contenen la mateixa informació, i representen allò que anomenarem, de manera genèrica, la *freqüència* de l'ona.⁵ Encara que els paràmetres més emprats a la pràctica són ν , $\bar{\nu}$ i λ , moltes equacions adopten una forma més senzilla si s'expressen en funció de la freqüència angular, per la qual cosa aquest serà el paràmetre que usarem en

⁵Les relacions entre alguns d'aquests paràmetres canvien quan es treballa en un medi no buit, com és el cas de l'aire. Aquesta és una de les raons per les quals s'utilitzen diferents paràmetres per caracteritzar la freqüència de la radiació en diferents zones de l'espectre, tal i com es veurà en la secció 7.2.

la majoria dels desenvolupaments teòrics.

Exercici 7.1

L'ull humà és capaç de detectar radiació electromagnètica amb freqüència compresa entre 380 i 790 THz aproximadament. Determineu els valors de ω en rad/s, k en m^{-1} , τ en s, λ en nm i ν en cm^{-1} que corresponen a aquests límits.

Resultats: $2,39 \times 10^{15}$ i $4,96 \times 10^{15}$; $7,96 \times 10^6$ i $1,66 \times 10^7$; $2,63 \times 10^{-15}$ i $1,27 \times 10^{-15}$; 789 i 379; 12675 i 26352.

El fet de tenir una freqüència ben definida confereix a l'ona (7.2) el seu caràcter *monocromàtic*. A més a més, com que els camps $\vec{F}$ i $\vec{B}$ no depenen de les coordenades x i y , seran, a cada instant, constants sobre qualsevol pla perpendicular a l'eix z ; per això diem que l'ona és *plana* o que té un *front pla*. D'altra banda, les direccions dels camps elèctric i magnètic es mantenen constants en l'espai i en el temps, la qual cosa s'expressa dient que l'ona està *polaritzada linealment*. Per conveni es defineix la direcció de polarització com la del vector $\vec{F}$. També es diu que té polarització *plana*, en referència al pla que defineix el camp elèctric quan l'ona es propaga (el *pla de polarització*, xz). Com que els camps són, en tot lloc i moment, perpendiculars a la direcció de propagació es diu que l'ona és *transversal*.

La linealitat de les equacions de Maxwell (vegeu les eqs. (A.10) i (A.12)) permet expressar la seva solució general com a *suma*, *superposició* o *composició* d'ones PML. Un estudi de la interacció entre matèria i radiació restringit a aquest tipus d'ones serà doncs, fàcilment extensible a formes de radiació més generals.

☞ Com a exemple de composició d'ones PML per obtenir ones d'un altre tipus, sumarem dues ones d'igual freqüència, amplitud i direcció de propagació (z) desfasades $\pi/2$ entre elles (per exemple, $\varphi = 0$ per a la primera i $\varphi = \pi/2$ per a la segona) i polaritzades linealment segons direccions perpendiculars entre elles (per exemple, x i y). Per analitzar el tipus d'ona resultant és suficient considerar el camp elèctric:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{u}_x F \cos(\omega t - kz) + \vec{u}_y F \cos\left(\omega t - kz + \frac{\pi}{2}\right) \\ &= \vec{u}_x F \cos(\omega t - kz) - \vec{u}_y F \sin(\omega t - kz)\end{aligned}\quad (7.11)$$

Si ens fixem en els components del camp elèctric sobre l'origen de coordenades:

$$\begin{aligned}(F_x)_{z=0} &= F \cos \omega t \\ (F_y)_{z=0} &= -F \sin \omega t\end{aligned}$$

veiem que representen un vector de mòdul F que gira al voltant de l'eix z amb velocitat angular constant ω en sentit horari vist des del semieix z positiu, és a dir, veient arribar l'ona (fig. 7.2 a). Direm, doncs, que és una ona plana ($\vec{F}$ no depèn de x ni de y), monocromàtica (ω definida) i *polaritzada circularment* (PMC) cap a la dreta; també es diu que la seva polarització és *dextrogiro* (D). Si el desfasament de la segona ona hagués estat de $-\pi/2$ s'hagués obtingut

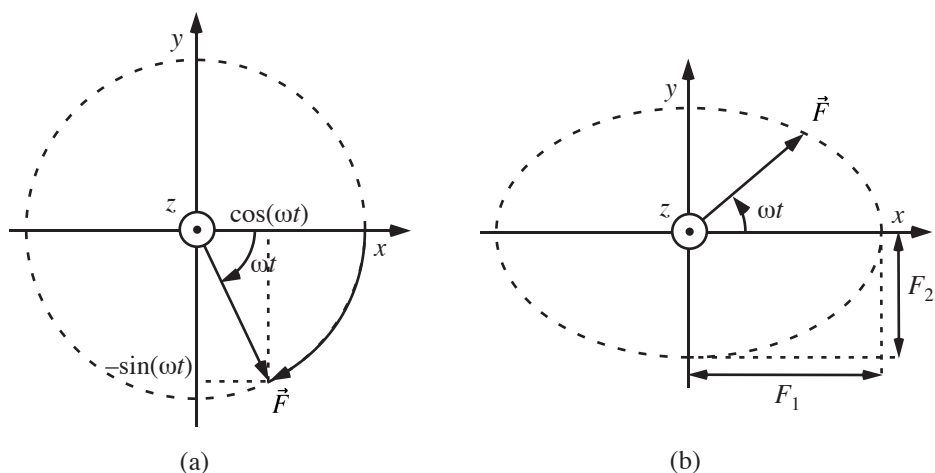


Figura 7.2: Evolució del camp elèctric en l'origen de coordenades per a una ona plana monocromàtica amb polarització circular dextrogira (a) i per a una ona plana monocromàtica amb polarització el·líptica levogira (b).

una ona polaritzada circularment els camps de la qual girarien en el sentit antihorari, és a dir, amb sentit de polarització *esquerra* o *levogir* (*L*). Si, a més, les amplituds de les ones sumades no fossin iguals (i/o el desfasament fos diferent de $\pm(2n+1)\pi/2$) s'obtindrien ones polaritzades *el·lípticament*, és a dir, ones amb vectors camp elèctric (i magnètic) que descriuen un moviment el·líptic al voltant de l'eix de propagació (vegeu l'exercici 7.2 i la fig. 7.2 b). Aquest és el tipus més general d'ona plana monocromàtica (*PM*).

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. *Sugeriment:* 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: $(F_x^2/F_1^2) + (F_y^2/F_2^2) = 1$.

Una forma general d'expressar el camp elèctric d'una ona plana monocromàtica de freqüència ω i estat de polarització arbitrari és (apèndix A):

$$\vec{F} = \frac{F}{2} \vec{u}_F e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc} \quad (\text{ona PM}) \quad (7.12)$$

on $\vec{k}$ és un vector de mòdul $k = \omega/c$ i direcció la de propagació de l'ona, que és perpendicular a $\vec{F}$ ($\vec{k} \cdot \vec{F} = 0$); $\vec{u}_F$ és un vector unitari de $\mathcal{C}^3$ (és a dir, un vector amb tres components complexos tal que $\vec{u}_F^* \cdot \vec{u}_F = 1$) constant i el símbol 'cc' representa el complex conjugat de l'expressió que el precedeix. El camp magnètic corresponent és:

$$\vec{B} = \frac{F}{2c} \vec{u}_B e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc} \quad (\text{ona PM}) \quad (7.13)$$

on $\vec{u}_B$ és el vector unitari complex que compleix la relació:

$$\vec{u}_B = \frac{\vec{k}}{k} \times \vec{u}_F = \vec{u}_k \times \vec{u}_F \quad (7.14)$$

Es fàcil comprovar que les ones PML i PMC anteriorment considerades representen casos particulars d'aquesta forma general (exercici 7.3 a-c). Si expressem d'aquesta manera les ones PM és immediat escriure una ona PML com a suma de dues ones PMC polaritzades en sentits oposats (exercici 7.3 d).

Si combinem ones PML amb la mateixa direcció de propagació, direccions de polarització perpendiculars entre elles i freqüències diferents s'obtenen, en general, ones planes *no polaritzades*, on la direcció dels camps evoluciona de manera irregular sobre el pla perpendicular a la direcció de propagació.⁶ Aquestes ones no tindran una freqüència ben definida, per la qual cosa direm que no són monocromàtiques o que són *policromàtiques*. Finalment, si es combinen ones amb diferents direccions de propagació s'obtenen ones el front de les quals no és pla. Especial importància tenen les ones *esfèriques* (amb front esfèric), com ara les generades per una font puntual de radiació, i les ones *cilíndriques* que emet una font cilíndrica allargada. En realitat, les ones planes no representen un cas habitual, ja que no és fàcil construir una font que emeti un front pla de radiació; però, qualsevol ona pot considerar-se localment plana a distàncies suficientment grans de la font emissora.

Exercici 7.3

a) Comproveu que els components cartesianes dels camps elèctric i magnètic de l'ona PML (7.2) poden expressar-se de la manera següent:

$$\mathbf{F} \equiv \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \frac{F}{2} e^{i\varphi} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - kz)} + \text{cc} \quad (\text{ona PML}) \quad (7.15)$$

$$\mathbf{B} \equiv \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} = \frac{B}{2} e^{i\varphi} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - kz)} + \text{cc} \quad (\text{ona PML}) \quad (7.16)$$

on 'cc' representa el complex conjugat de l'expressió que el precedeix.

⁶Si la relació entre les freqüències és un nombre racional els vectors camp elèctric i camp magnètic dibuixen unes figures geomètriques senzilles sobre el pla perpendicular a la direcció de propagació, que es coneixen com *figures de Lissajous*.

b) Comproveu que l'ona polaritzada circularment (7.11) i la polaritzada en sentit contrari es poden expressar (tret d'un factor $1/\sqrt{2}$ de normalització que fou omès en la suma (7.11)) en la forma:

$$\mathbf{F}_{D/L} = \frac{F}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - kz)} + \text{cc} \quad (\text{ona PMC}) \quad (7.17)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{D/L} &= \frac{B}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mp i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - kz)} + \text{cc} \quad (\text{ona PMC}) \quad (7.18) \\ &= \mp \frac{i}{c} \mathbf{F}_{D/L} \end{aligned}$$

amb $\varphi = 0$ (el primer signe correspon a la polarització dextrogira i el segon a la levogira).

c) Comproveu que els vectors $\vec{F}$ i $\vec{B}$ definits per les eqs. (7.15) a (7.18) s'ajusten a la forma general de les ones planes monocromàtiques donada per les eqs. (7.12) a (7.14).

d) Comproveu que l'ona PML (7.15)-(7.16) es pot expressar com a suma normalitzada (mitjançant el factor de normalització $1/\sqrt{2}$) de les ones PMC (7.17)-(7.18); és a dir, una ona polaritzada linealment és suma de dues ones polaritzades circularment amb sentits de polarització oposats.

e) Comproveu que la suma normalitzada (mitjançant el factor de normalització $1/\sqrt{2}$) de dues ones PMC del tipus (7.17), una D amb fase $-\varphi$ i l'altra L amb fase φ , és una ona PML el pla de polarització de la qual forma un angle φ amb l'eix x . *Suggeriment:* És suficient comprovar-ho per al camp elèctric.

7.1.1 Zones de l'espectre electromagnètic

El conjunt de valors que pot prendre la freqüència d'una ona electromagnètica es coneix amb el nom d'*espectre electromagnètic*,⁷ i s'acostuma a dividir en zones que difereixen en la tecnologia necessària per operar amb la radiació corresponent. A continuació s'indiquen els noms que reben les diferents zones i les principals tècniques espectroscòpiques associades amb cadascuna (fig. 7.3). S'ha de tenir present que els límits de cada zona no estan establerts de manera estricta.

- La zona de *radiofreqüències* (RF), que rep aquest nom per incloure les ones usades per transmetre la ràdio i la televisió, va des d'uns 0,1 MHz (ona llarga) fins a 1000 MHz (longituds d'ona des de 3 km fins a 30 cm). En la part de freqüències més elevades d'aquesta zona es troba la radiació que es

⁷Observeu que la paraula *espectre* s'usa amb diferents significats que comparteixen un origen semàntic comú: pot ser el conjunt de valors propis d'un operador, el conjunt de freqüències de la radiació electromagnètica o el registre de l'energia intercanviada entre una mostra i la radiació electromagnètica en un experiment espectroscòpic.

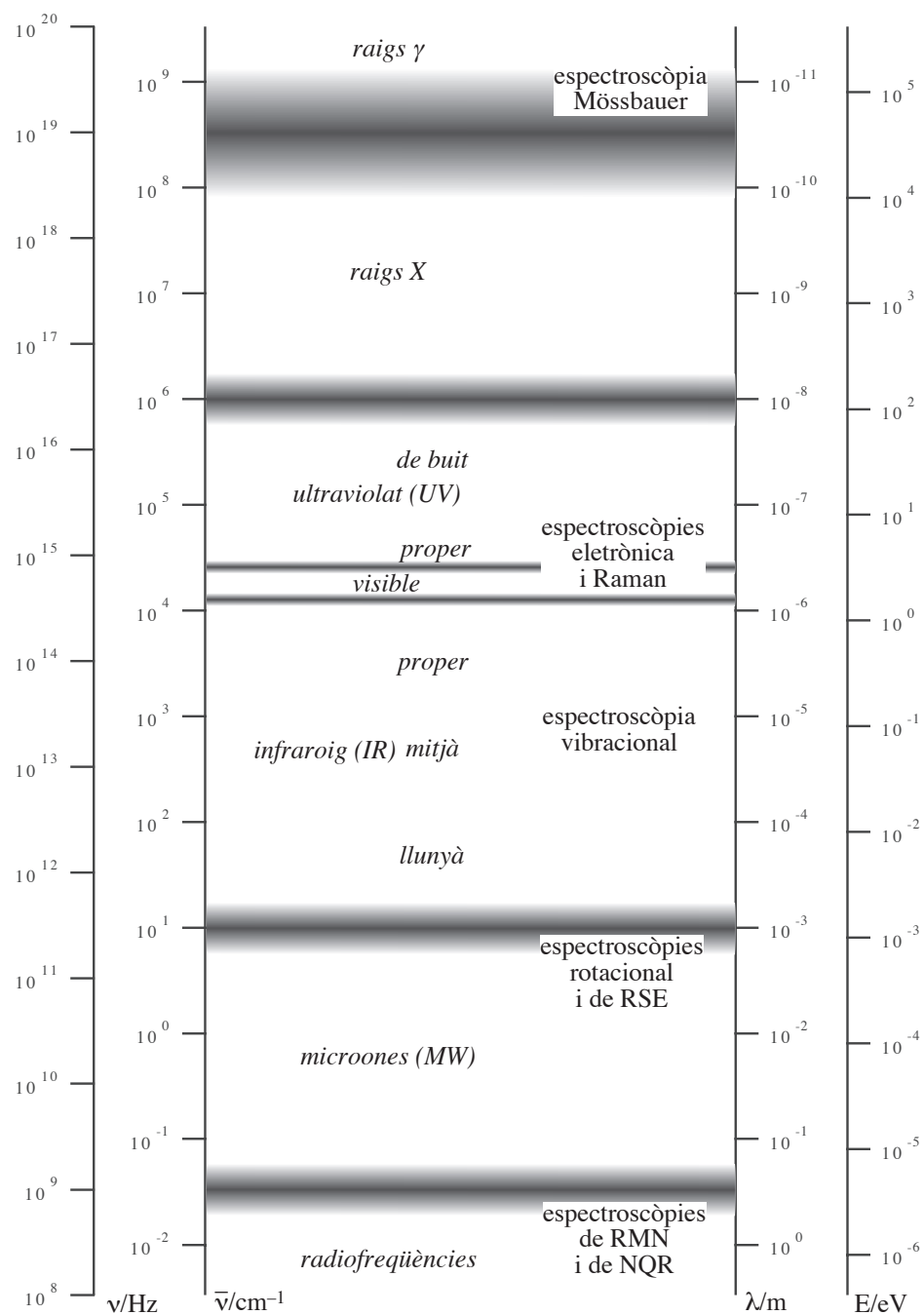


Figura 7.3: Zones de l'espectre electromagnètic i principals tècniques espectroscòpiques que operen en cadascuna.

fa servir en *ressonància magnètica nuclear* (RMN o NMR: Nuclear Magnetic Resonance), tècnica espectroscòpica que estudia transicions entre nivells associats a diferents orientacions dels vectors de spin nuclear en relació a un camp magnètic extern. La *ressonància de quadrupol nuclear* (NQR: Nuclear Quadrupole Resonance), que estudia transicions entre nivells associats a diferents orientacions d'un nucli no esfèric en relació al camp elèctric creat pels electrons que l'envolten, utilitza també radiació de radiofreqüències. Malgrat que les ones acústiques són d'un tipus diferent que les electromagnètiques, es fa servir de vegades el qualificatiu d'*audiofreqüències* per referir-se a l'interval comprès entre uns 16 Hz i 20 kHz, valors que coincideixen amb l'interval aproximat de freqüències sonores audibles per l'ésser humà. En els espectres de RMN es registren freqüències relatives a un valor de referència proper, i a aquests valors relatius acostumen a ser de l'ordre de les audiofreqüències.

- La zona de *microones* (MW: Micro-Waves) va des d'1 fins a 300 GHz (nombres d'ones de $0,03$ a 10 cm^{-1} i longituds d'ona de 30 cm a 1 mm, aproximadament). En ella s'hi troben les radiacions usades pel radar i en l'espectroscòpia de *ressonància de spin electrònic* (RSE o ESR: Electronic Spin Resonance), també anomenada *ressonància paramagnètica electrònica* (RPE o EPR: Electronic Paramagnetic Resonance), que estudia transicions entre nivells associats a diferents orientacions del spin electrònic en relació a un camp magnètic extern. L'*espectroscòpia rotacional d'absorció o emissió*, que estudia transicions entre nivells rotacionals moleculars associats a un mateix nivell vibracional i electrònic, opera en la zona de microones o en l'infraroig llunyà.
- La zona de l'*infraroig* (IR) va des de $0,3$ fins a 380 THz (nombres d'ones de 10 a 12700 cm^{-1} i longituds d'ona de 1000 a $0,79\text{ }\mu\text{m}$). En ella se situa la major part de la radiació emesa pels cossos calents (radiadors, estufes, etc.). Sol subdividir-se en l'infraroig *llunyà* (FIR: Far Infra-Red, $0,3$ hasta 9 THz , 10 a 300 cm^{-1}) el *mig* (MIR: Mid Infra-Red, 9 hasta 90 THz , 300 a 3000 cm^{-1}) i el *proper* (NIR: Near Infra-Red, 90 hasta 380 THz , 3000 a 12700 cm^{-1}), en referència a la seva proximitat amb la zona visible. L'*espectroscòpia vibracional d'absorció o emissió*, que estudia transicions entre nivells vibracionals moleculars associats a un mateix nivell electrònic, opera, en la majoria dels casos, en l'IR mig, encara que pot endinsar-se en el llunyà, en el proper i, inclús, en la zona visible.
- La zona *visible* de l'espectre comprèn l'estreta franja que va des de 380 (violeta) i 790 THz (nombres d'ones de 12700 a 26400 cm^{-1} , longituds d'ona des de 790 fins 380 nm i energies des de $1,6$ fins a $3,3\text{ eV}$). Tal i com el seu nom indica, comprèn la radiació electromagnètica que percep l'ull humà. Els *espectres electrònics*, produïts per transicions entre nivells electrònics d'àtoms o molècules, apareixen normalment en aquesta zona o en l'ultraviolat, endinsant-se de vegades en l'IR proper. L'*espectroscòpia Raman*, que estudia les transicions que es produeixen entre nivells de vibració i/o rotació de les molècules quan les ones electromagnètiques són dispersades per elles, utilitza també radiació visible o de l'ultraviolat proper. Quan els

fenòmens de dispersió no impliquen intercanvi energètic entre la radiació i la matèria es parla d'*espectroscòpia Rayleigh*.

- La zona *ultraviolada* (UV) comprèn des de 790 fins a 30000 THz (longituds d'ona des de 380 fins a 10 nm i energies des de 3,3 fins a 124 eV). Sol subdividir-se en dues zones: l'UV *proper* fins a 1500 THz (200 nm) i l'UV *llunyà* o *de buit* a freqüències més grans. L'*espectroscòpia fotoelectrònica* (PES: PhotoElectron Spectroscopy), que consisteix en mesurar l'energia cinètica dels electrons arrencats d'un àtom o d'una molècula per radiació monocromàtica de suficient freqüència, requereix radiació de l'UV llunyà per arrencar electrons de valència (U-PES o UV-PES) i raigs X per arrencar electrons interns (X-PES o ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).
- La radiació de *raigs X* va des de 3×10^{16} fins a 3×10^{19} Hz (longituds d'ona des de 10 fins a 0,01 nm i energies des de 124 eV fins a 124 keV). S'usa per determinar estructures cristal·lines mitjançant *difracció de raigs X* i en *radiologia de raigs X*, dues tècniques que també poden englobar-se en l'àmpli camp de l'espectroscòpia. De vegades s'usen els termes *raigs X tous/durs* per referir-se a les parts de freqüències més baixes/altes d'aquesta zona de l'espectre. La X-PES usa raigs X tous.
- La zona de *raigs γ* , que se superposa bastant amb l'anterior, comprèn des de 3×10^{18} fins a més de 3×10^{22} Hz (longituds d'ona des de 10^{-10} fins a menys de 10^{-14} m i energies des de 124 keV fins a més de 124 MeV). Aquesta radiació es produeix en reaccions nuclears i es fa servir en *espectroscòpia Mössbauer*, que estudia l'efecte de l'entorn electrònic sobre les transicions entre diferents nivells d'energia interna dels nuclis.

7.2 Unitats que s'usen en espectroscòpia

Les tècniques espectroscòpiques fan ús d'una tecnologia molt diversa depenent de la zona de l'espectre electromagnètic en què operen i segons que ho facin en el buit o en l'aire. Això fa que les unitats més apropiades per expressar la freqüència canviïn d'unes tècniques a altres. A continuació indicarem algunes qüestions pràctiques que expliquen l'elecció d'unitats habitual en cada cas.

En les zones de radiofreqüències i microones es produeix radiació essencialment monocromàtica, la freqüència de la qual pot mesurar-se amb una precisió elevada. Les unitats que més s'utilitzen són el MHz en el primer cas i el GHz en el segon. Tal i com es va anticipar en l'apartat 1.2.2 (eq. 1.2) i es justificarà més endavant (apartat 7.4.5), una ona electromagnètica de freqüència ν es descriu, en el context quàntic, com un feix de fotons d'energia

$$E_{fotó,\nu} = h\nu$$

on h és la constant de Planck. Aquesta equació ens permetrà relacionar la freqüència de la radiació absorbida o emesa per la matèria amb canvis energètics produïts

en aquesta i extreure informació sobre l'estructura de les molècules que la componen.

En espectroscòpia infraroja, visible i ultraviolada s'acostumen a usar fonts policromàtiques (filaments incandescents, tubs de descàrrega, etc.) amb un element dispersiu (un prisma o una xarxa de difracció) per separar els diferents components monocromàtics de la radiació. Cadascun d'aquests surt de l'element dispersor segons una direcció que depèn de la seva longitud d'ona, cosa que permet determinar-la mesurant l'angle de dispersió. Per aquesta raó acostumen a fer-se servir longituds d'ona (nm o Å en el visible i el UV) o els seus inversos, els nombres d'ona (cm^{-1} en l'IR i, de vegades, en el visible) per expressar la freqüència de cada component. La conversió a unitats de freqüència requereix conèixer la velocitat de la llum en el medi en el qual es treballa (c_{medi}):

$$\nu = \frac{c_{\text{medi}}}{\lambda} = c_{\text{medi}}\bar{\nu}$$

Si el medi és el buit, la velocitat de la llum és una constant universal que pren el valor exacte indicat en l'eq. (7.1), per la qual cosa la conversió no introdueix error. Nogensmenys, la precisió amb què es coneixia aquella velocitat abans del 1972 era, en determinats casos, inferior a la de les longituds d'ona obtingudes a partir dels espectres, per la qual cosa s'evitava la conversió d'aquestes longituds a unitats de freqüència o d'energia.

El buit és un medi habitual quan es treballa a longituds d'ona inferiors a 200 nm (UV de buit), la qual cosa evita l'absorció que presenta el O_2 de l'aire per sota d'aquesta longitud d'ona. A longituds d'ona superiors, l'aire és pràcticament transparent i s'acostuma a operar en aquest medi per evitar les dificultats tècniques que presenta el treball en el buit. Els resultats s'expressen, doncs, com longituds d'ona en l'aire (λ_{aire}), i han d'ésser convertits en longituds d'ona en el buit (λ_{buit}) abans de procedir a llur conversió a unitats de freqüència o d'energia. La relació entre les velocitats de la llum en el buit i en un medi qualsevol es coneix amb el nom d'*índex de refracció* del medi; així doncs, per a l'aire:

$$n_{\text{aire}} = \frac{c}{c_{\text{aire}}} \quad (7.19)$$

D'altra banda, la freqüència de la radiació és independent del medi (tal i com pot deduir-se mitjançant un senzill raonament basat en la continuïtat de l'ona en la superfície que separa dos medis), de manera que

$$\nu = \frac{c_{\text{aire}}}{\lambda_{\text{aire}}} = \frac{c}{\lambda_{\text{buit}}}$$

és a dir,

$$\lambda_{\text{buit}} = n_{\text{aire}}\lambda_{\text{aire}}$$

o, igualant els inversos d'ambdós membres,

$$\bar{\nu}_{\text{buit}} = \frac{\bar{\nu}_{\text{aire}}}{n_{\text{aire}}} \quad (7.20)$$

Zona	UV	UV proper	Visible	NIR	MIR - RF
ν/THz	1500	1000	500	200	≤ 30
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	50000	33360	16680	6670	≤ 1000
λ	200 nm	300 nm	600 nm	$1,5 \mu\text{m}$	$\geq 10 \mu\text{m}$
n_{aire}	1,0003241	1,0002916	1,0002770	1,0002733	1,0002726

Taula 7.1: Índexs de refracció de l'aire estàndard per a diferents freqüències.

L'índex de refracció de l'aire depèn de la seva temperatura, la seva pressió i la seva composició (proporcions de CO_2 , H_2O , etc.) així com de la freqüència de la radiació; per aquest motiu, hom converteix normalment les longituds d'ona i nombres d'ones experimentals a valors en el buit (“reduïts al buit”) o en *aire estàndard*, que és aire sec a 15°C i 1 atm amb 0,03% de CO_2 . En la taula 7.1 figuren els índexs de refracció de l'aire estàndard per a algunes longituds d'ona superiors a 200 nm. Com que aquests valors difereixen poc de la unitat (índex de refracció del buit), prescindirem, en molts casos, de la conversió de λ o $\bar{\nu}$ a valors en el buit.

En l'espectroscòpia fotoelectrònica la magnitud que es registra és l'energia cinètica dels electrons arrencats de la mostra per una font de radiació monocromàtica de freqüència coneguda. La magnitud que hom mesura és el potencial elèctric necessari per frenar els esmentats electrons, la qual cosa fa que els resultats s'expressin habitualment en eV (pàg. 194). Per convertir aquesta unitat energètica a la internacional (J) s'ha de multiplicar per la constant universal e .

7.3 Desenvolupament multipolar de l'energia clàssica d'interacció

Per abordar l'estudi quàntic d'un sistema material (àtom, molècula, ...) sotmès a radiació electromagnètica hem de conèixer l'hamiltonià del sistema, el qual, a més dels termes corresponents al sistema aïllat (energia cinètica i energia potencial interna), inclourà els que representen la interacció entre les partícules carregades del sistema i els camps de la radiació. Segons el que s'enuncia en el segon postulat, haurem de partir de l'expressió clàssica d'aquesta energia d'interacció per construir l'operador quàntic corresponent. A continuació obtindrem aquesta expressió clàssica en funció dels *moments multipolars* del sistema, propietats que el caracteritzen pel que fa a la seva interacció amb camps electromagnètics.

7.3.1 Camp elèctric estàtic

Considerarem, en primer lloc, un sistema de càrregues puntuals $q_1, \dots, q_n$ que ocupen posicions fixes en l'espai $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ sotmès a un camp elèctric estàtic $\vec{F}(\vec{r})$. Aquest camp pot expressar-se com el gradient canviat de signe d'un *potencial*

elèctric: $\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$,⁸ és a dir,

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad F_y = -\frac{\partial V}{\partial y} \quad F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \quad (7.21)$$

i l'energia clàssica d'interacció entre el sistema de càrregues (la matèria, m) i el camp ($\vec{F}$) serà:

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

Quan el camp varia poc al llarg del sistema de càrregues (tal i com s'esdevé en el cas d'un àtom o una molècula sotmesos a una ona electromagnètica), l'expressió anterior pot aproximar-se mitjançant els primers termes del seu desenvolupament en sèrie de potències de les coordenades de les partícules referides a un origen proper a elles, per exemple, el centre de massa del sistema:

$$E_{m-F} = \sum_{j=1}^n q_j \left[V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_0 x_j + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_0 y_j + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_0 z_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 x_j^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_0 x_j y_j + \dots + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 z_j^2 + \dots \right]$$

on el subíndex 0 indica que s'ha de prendre el valor de la funció subindexada en l'origen de coordenades. Si tenim en compte les relacions (7.21), podem escriure:

$$E_{m-F} = V_0 \sum_{j=1}^n q_j - (F_x)_0 \sum_{j=1}^n q_j x_j - (F_y)_0 \sum_{j=1}^n q_j y_j - (F_z)_0 \sum_{j=1}^n q_j z_j - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 \sum_{j=1}^n q_j x_j^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 \sum_{j=1}^n q_j x_j y_j - \dots - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 \sum_{j=1}^n q_j z_j^2 \dots$$

⁸Malgrat que a la resta del llibre hem emprat la lletra V per designar l'energia potencial, en aquesta secció la farem servir per representar el potencial elèctric, és a dir, l'energia potencial d'interacció per unitat de càrrega positiva.

i, definint els *moments multipolars elèctrics* de la distribució de càrregues a través de llurs components cartesianes:⁹

$$\left. \begin{array}{l} \text{moment} \\ \text{elèctric d'ordre zero} \\ \text{o monopolar elèctric} \end{array} \right\} \quad q \equiv \sum_{j=1}^n q_j \quad (7.22)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{moment} \\ \text{elèctric d'ordre u} \\ \text{o dipolar elèctric} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} d_x \equiv \sum_{j=1}^n q_j x_j \\ d_y \equiv \sum_{j=1}^n q_j y_j \\ d_z \equiv \sum_{j=1}^n q_j z_j \end{array} \right. \quad (7.23)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{moment} \\ \text{elèctric d'ordre dos} \\ \text{o quadrupolar elèctric} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_{xx} \equiv \sum_{j=1}^n q_j x_j^2 \\ Q_{xy} \equiv \sum_{j=1}^n q_j x_j y_j \\ \vdots \\ Q_{zz} \equiv \sum_{j=1}^n q_j z_j^2 \end{array} \right. \quad (7.24)$$

etc.

obtenim:¹⁰

$$E_{m-F} = V_0 q - \vec{F}_0 \cdot \vec{d} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 Q_{xx} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 Q_{xy} + \dots + \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 Q_{zz} \right] - \dots \quad (7.25)$$

D'acord amb les definicions (7.22) a (7.24), cal esperar que els moments multipolars d'ordre ≥ 1 depenguin de l'origen de coordenades escollit. Tanmateix, hom pot demostrar que, si s'anul·len els moments d'ordre inferior a l , el d'ordre l és independent de l'origen (exercici 7.4).

Exercici 7.4

⚡a) Demostreu que els moments dipolars d'un sistema de n càrregues puntuals referits a dos sistemes de coordenades S i S' estan relacionats per l'equació:

$$\vec{d} = \vec{d}' + \vec{R} \sum_{j=1}^n q_j$$

on $\vec{R}$ és el vector que part de l'origen del primer i termina al del segon.

⁹Els moments multipolars d'ordre l són, des d'un punt de vista matemàtic, *tensors* d'ordre o rang l sobre l'espai $\mathcal{R}^3$. La càrrega neta és un tensor d'ordre zero o *escalar*. El moment dipolar és un tensor d'ordre u o *vector* de $\mathcal{R}^3$. El moment quadrupolar és un tensor d'ordre dos o *operador* sobre $\mathcal{R}^3$, el mateix que el tensor d'inèrcia introduït a la pàg. 675. Un tensor d'ordre l pot representar-se mitjançant un conjunt de 3^l components cartesianes que s'identifiquen mitjançant l índexs $a, b, \dots$, cadascun dels quals pot “prendre el valor” x, y o z . Aquests components podrien agrupar-se en una “hipermatriu” de l dimensions: $3 \times 3 \times \dots \times 3$.

¹⁰També es fa servir la següent definició alternativa del moment quadrupolar:

$$\Theta_{xx} \equiv \sum_{j=1}^n q_j \left(x_j^2 - \frac{y_j^2 + z_j^2}{2} \right) = Q_{xx} - \frac{Q_{yy} + Q_{zz}}{2} \quad \Theta_{xy} \equiv \frac{3}{2} \sum_{j=1}^n q_j x_j y_j = \frac{3}{2} Q_{xy} \quad \text{etc.}$$

Si s'adopta aquesta definició s'ha de substituir el coeficient $\frac{1}{2}$ del desenvolupament (7.25) per $\frac{1}{3}$.

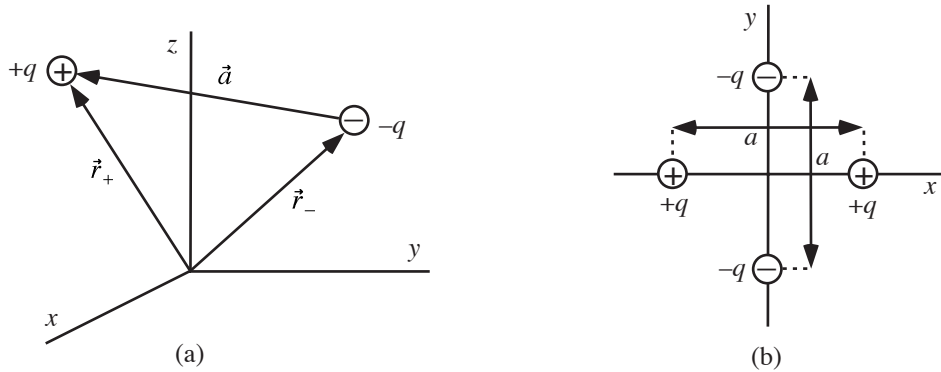


Figura 7.4: El primer moment elèctric no nul és el dipolar per al sistema de l'esquerra i el quadrupolar per al de la dreta.

b) Demostreu que, si la càrrega neta d'un sistema és zero, el seu moment dipolar elèctric és independent de l'origen de coordenades.

☞ Considerem els dos sistemes representats a la fig. 7.4. El de l'esquerra té càrrega neta nul·la i, en conseqüència, el seu moment dipolar és independent de l'origen de coordenades:

$$\vec{d} = q\vec{r}_+ - q\vec{r}_- = q\vec{d}$$

on $\vec{d} = \vec{r}_+ - \vec{r}_-$ és un vector dirigit des de la càrrega negativa a la positiva.¹¹ En l'exercici 7.5 es fa palesa la dependència del moment dipolar d'un sistema carregat respecte de l'origen de coordenades escollit.

El sistema de la fig. 7.4 (b) té càrrega neta i moment dipolar nuls:

$$d_x = q\frac{a}{2} + q\left(-\frac{a}{2}\right) - q0 - q0 = 0 = d_y = d_z$$

En conseqüència, el moment quadrupolar haurà de ser independent de l'origen de coordenades. En efecte, és fàcil veure que s'anul·len tots els components del moment quadrupolar menys dos que depenen només de la distància a entre càrregues del mateix signe:

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

¹¹En química es representa de vegades el moment dipolar elèctric d'un enllaç com un vector dirigit de l'àtom amb càrrega neta positiva al de càrrega neta negativa; d'aquesta manera, el seu sentit indica la direcció en què es concentra la major part de la densitat electrònica de l'enllaç.

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:

- a) la posició de la càrrega positiva, i
- b) 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 $z > 0$).

Per a un sistema amb càrrega neta no nul·la es defineix el *centre de càrrega* (cq) com el punt respecte del qual s'anul·la el moment dipolar:¹²

$$\sum_{j=1}^n q_j (\vec{r}_{cq})_j = 0$$

És fàcil demostrar (exercici 7.6) que el moment dipolar d'un sistema que conté n_+ càrregues positives i n_- negatives és el mateix que el del sistema format per dues partícules puntuals, una amb càrrega igual a la suma de les càrregues positives ($\sum_{j=1}^{n_+} q_j$) situada en el centre de càrrega d'aquestes ($\vec{r}_{cq+}$) i una altra amb càrrega igual a la suma de les càrregues negatives ($\sum_{j=1}^{n_-} q_j$) situada en el centre de càrrega d'aquestes ($\vec{r}_{cq-}$):

$$\vec{d} = \left(\sum_{j=1}^{n_+} q_j \right) \vec{r}_{cq+} + \left(\sum_{j=1}^{n_-} q_j \right) \vec{r}_{cq-} \quad (7.26)$$

D'acord amb aquest resultat, els centres de càrrega positiu i negatiu d'un sistema neutre sense moment dipolar (com el representat en la fig. 7.4 b) han de ser coincidents.

Exercici 7.6

☞ Deduïu l'eq. (7.26) fent servir el resultat de l'exercici 7.4 a).

Malgrat que haguem usat un problema físic concret —la interacció d'un sistema de càrregues fixes amb un camp elèctric estàtic extern— per justificar la introducció dels moments multipolars, la definició d'aquests és més general: qualsevol sistema pot caracteritzar-se, pel que fa a les seves propietats elèctriques,

¹² Aquesta definició és anàloga a la del *centre de massa* (cm) del sistema, que és el punt respecte del qual s'anul·la el moment d'ordre u de la distribució:

$$\sum_{j=1}^n m_j (\vec{r}_{cm})_j = 0$$

mitjançant els seus moments multipolars. Aquests representen diferents mitjanes de la distribució de càrrega del sistema: el d'ordre zero no és res més que la seva càrrega neta; els tres components del moment dipolar elèctric constitueixen un vector que dóna una idea del grau de separació existent entre les càrregues positives i negatives, tal i com posa de manifest l'eq. (7.26); els nou components del moment quadrupolar elèctric poden agrupar-se en una matriu de 3×3 (la representació cartesiana del tensor $\mathbf{Q}$) que conté informació sobre el grau d'esfericitat de la distribució de càrrega; etc.

El conjunt de tots els moments multipolars elèctrics d'un sistema de càrregues estàtiques conté la mateixa informació que el conjunt de posicions i càrregues de cada partícula. Malgrat tot, si el camp $\vec{F}(\vec{r})$ varia suaument al llarg del sistema (o, el que és el mateix, si el sistema és petit davant les distàncies que impliquen variacions apreciables del camp), el desenvolupament (7.25) convergirà ràpidament; llavors, amb un nombre petit de moments podrem obtenir l'energia d'interacció entre el sistema i el camp i, de manera més general, una representació fidedigna del sistema pel que fa a les seves propietats elèctriques. En particular, si el camp elèctric és uniforme s'anul·len totes les seves derivades i només queden els termes d'ordre zero i u del desenvolupament:

$$E_{m-F} = V_0 q - \vec{F} \cdot \vec{d} \quad (\vec{F} \text{ uniforme})$$

De la mateixa manera, per a un camp dirigit segons la direcció de l'eix z que varii linealment al llarg d'aquest ($\partial F_z / \partial z = \text{constant}$ no nul·la, $\partial F_z / \partial x = \partial F_z / \partial y = 0$), el desenvolupament (7.25) es redueix a:

$$E_{m-F} = V_0 q - (F_z)_0 d_z - \frac{1}{2} \frac{\partial F_z}{\partial z} Q_{zz} \quad (7.27)$$

Els moments multipolars d'una distribució de càrregues són susceptibles de determinació experimental. Així doncs, el valor de d_z per al sistema que acabem de considerar es pot mesurar a partir de la força que exerceix el camp sobre el mateix, que és el gradient canviat de signe de l'energia d'interacció (7.27):

$$-\frac{\partial E_{m-F}}{\partial z} = \frac{\partial F_z}{\partial z} d_z$$

Encara que l'explicació precedent s'ha centrat en distribucions discretes de càrregues puntuals, la seva extensió a una distribució contínua de càrrega de densitat $\rho_q(\vec{r})$ s'obté immediatament substituint els sumatoris sobre partícules carregades per integrals sobre tot l'espai i les càrregues puntuals per càrregues contigües en volums diferencials centrats a cada punt ($\rho_q(\vec{r})d\vec{r}$):

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

D'aquesta manera, l'expressió per a la càrrega neta del sistema serà, en lloc de l'eq. (7.22),

$$q = \int_{\mathcal{R}^3} \rho_q(\vec{r})d\vec{r}$$

la dels components del moment dipolar serà, en lloc de (7.23),

$$d_x = \int_{\mathcal{R}^3} x \rho_q(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots \quad (7.28)$$

i per als components del moment quadrupolar tindrem:

$$Q_{xx} = \int_{\mathcal{R}^3} x^2 \rho_q(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots \quad (7.29)$$

En l'apartat 6.5.15 (pág. 591) es va indicar que els sistemes habituals de mesura de les posicions dels electrons en àtoms i molècules no proporcionen valors instantanis sinó una densitat contínua de càrrega electrònica, la qual pot expressar-se com a producte de la càrrega de l'electró ($-e$) per la densitat monoelectrònica $\rho(\vec{r})$ (pág. 593):

$$\rho_q(\vec{r}) = -e\rho(\vec{r})$$

Si substituïm aquesta expressió en les eqs. (7.28) i (7.29) i ho passem al sistema d'unitats atòmiques obtenim les expressions deduïdes en aquell apartat pels valors esperats dels moments dipolar i quadrupolar elèctrics d'un sistema electrònic (eqs. (6.325) i (6.327)). Això evidencia que aquests valors esperats poden calcular-se aplicant les lleis de l'electrostàtica clàssica a un "núvol electrònic" amb densitat de càrrega contínua ρ_q . Òbviament, aquesta imatge clàssica només permet descriure les propietats electròniques que depenen exclusivament de la densitat de càrrega; altres propietats, com ara la repulsió interelectrònica, posen de manifest que es tracta de càrregues discretes que es regeixen per les lleis de la mecànica quàntica.

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) $(0,275 \text{ u.a.}) \vec{u}_z$.

Una operació de simetria no pot afectar a cap propietat física del sistema (apartat 6.4.1) i, per tant, haurà de conservar tots els seus moments multipolars. Per exemple, si el sistema té un eix de simetria, el vector moment dipolar haurà de trobar-se en aquest eix perquè no es vegi afectat per les rotacions al seu voltant. Un raonament anàleg permet concloure que el moment dipolar ha d'estar contingut en qualsevol pla de simetria i, si el sistema té més d'un pla o d'un eix (o un pla i un eix no contingut en el pla), el moment dipolar ha d'anul·lar-se (només el vector de mòdul zero pot trobar-se en diferents eixos a la vegada). La presència de centre d'inversió exclou també l'existència de moment dipolar, atès que només el

vector zero coincideix amb el seu oposat (el lector que prefereixi una demostració analítica pot resoldre l'exercici 7.9).

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}.

Exercici 7.9

Demostreu que, si una distribució discreta de càrrega té centre d'inversió (per a qualsevol càrrega q_j situada en un punt amb vector posició $\vec{r}_j$ relatiu a aquest centre existeix una altra d'igual magnitud en el punt $-\vec{r}_j$), s'anul·la el seu moment dipolar elèctric respecte d'aquest punt.

7.3.2 Camps dependents del temps

En el cas d'un sistema de partícules carregades en moviment sotmès a radiació electromagnètica (camps elèctric i magnètic que depenen del temps) pot efectuar-se un desenvolupament anàleg de l'energia d'interacció en el qual, a part dels moments multipolars elèctrics, apareixen moments multipolars magnètics. Aquests, comencen en el d'ordre u o *dipolar* (no existeixen càrregues o 'monopols' magnètics) que, per a una partícula sense spin, es defineix de la següent manera:

$$\left. \begin{array}{l} \text{moment magnètic d'ordre } u \\ \text{o dipolar magnètic} \end{array} \right\} \vec{\mu} \equiv \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{2m_j} \vec{l}_j \quad (7.30)$$

on $\vec{l}_j$ és el moment angular orbital de la partícula j i m_j la seva massa. Els moments magnètics d'ordre superior són poc importants pel que fa a les tècniques espectroscòpiques més comunes. L'energia d'interacció entre el sistema de càrregues (m) i els camps de la radiació (r) adopta la forma:¹³

$$E_{m-r} = V_0 q - \vec{F}_0 \cdot \vec{d} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 Q_{xx} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 Q_{xy} + \dots + \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 Q_{zz} \right] - \dots - \vec{B}_0 \cdot \vec{\mu} - \dots \quad (7.31)$$

¹³Presentarem un tractament simplificat de les interaccions magnètiques on no es posen de manifest certes dificultats, com la dependència del moment magnètic calculat mitjançant una funció d'ona aproximada respecte de l'origen de coordenades. El lector interessat en una exposició més rigorosa pot consultar la referència [Craig] i, per a una discussió més breu i pràctica, la secció 10.7 de la referència [Jensen].

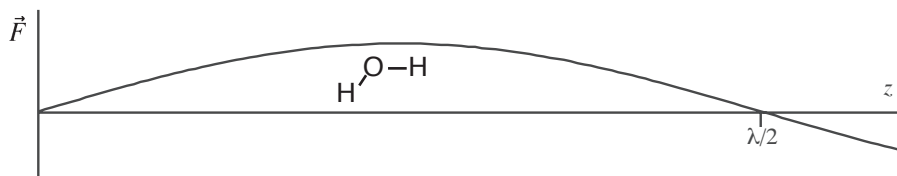


Figura 7.5: La longitud d'aquesta ona es llarga en relació al tamany de la molècula d'aigua.

Exercici 7.10

☞ Demostreu que el moment dipolar magnètic d'un sistema format per una partícula massiva (la posició de la qual podrà identificar-se amb el centre de massa del sistema) i una altra lleugera de càrrega q que gira amb moviment circular uniforme de freqüència ν al voltant de la primera, ambdues sense spin, és un vector independent de l'origen de coordenades, perpendicular al pla de l'òrbita, el mòdul del qual és $\mu = IA$, essent I la intensitat del corrent elèctric que circula per l'òrbita ($I = q\nu$) i A l'àrea d'aquesta, i el sentit del qual és el d'avanç d'un cargol que gira amb la intensitat de corrent positiva. *Suggeriment:* Tingueu en compte que el moment angular d'un sistema el centre de massa del qual roman fix en un sistema inercial és independent de l'origen de coordenades que s'esculli en el sistema inercial.

Nota: Aquest resultat $\mu = IA$ és extensible a qualsevol espira d'àrea A per on circula un corrent elèctric d'intensitat I , sistema que pot considerar-se el més senzill d'aquells que posseeixen moment dipolar magnètic. Observeu el paral·lisme entre l'expressió $\mu = IA$ i la del mòdul del moment dipolar elèctric d'un parell de càrregues d'igual magnitud q i diferent signe separades una distància a ($d = qa$), que és el sistema més senzill que presenta un moment dipolar elèctric independent de l'origen de coordenades.

En la majoria de les aplicacions espectroscòpiques es treballa amb radiació de longitud d'ona molt més gran que les dimensions dels sistemes amb què interacciona, de manera que els camps elèctric i magnètic de la radiació variaran poc al llarg d'aquells sistemes (fig. 7.5); això farà innecessari considerar més termes que els indicats explícitament en l'eq. (7.31). En efecte, el diàmetre d'un àtom d'hidrogen és de 0,1 nm aproximadament, i tant els diàmetres de la resta d'àtoms com les distàncies d'enllaç són de l'ordre de les dècimes de nm; en conseqüència, les dimensions d'una molècula típica són de l'ordre del nm. D'altra banda, la longitud d'ona de la radiació usada en la major part de les tècniques espectroscòpiques varia des de les desenes de nm (UV-PES) fins als metres (RMN). En l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X, que treballa amb longituds d'ona una mica més curtes (~ 1 nm), la radiació interacciona amb els electrons interns, que es mouen en un

entorn molt proper als nuclis atòmics (distàncies de l'ordre de 0,01 nm o inferiors). L'espectroscòpia Mössbauer usa radiació de longitud d'ona molt curta ($\sim 10^{-10}$ - 10^{-11} m) però, fins i tot, aquesta és llarga si es compara amb les dimensions dels nuclis amb què interacciona ($\sim 10^{-14}$ - 10^{-15} m).

La contribució dels termes magnètics a l'energia d'interacció (eq. 7.31) és, en general, inferior a la dels elèctrics d'igual ordre.

⇒ Aquest fet pot justificar-se partint d'una estimació de la força clàssica exercida pels camps elèctric i magnètic d'una ona plana sobre l'electró d'un àtom d'hidrogen en el seu estat fonamental. Aquesta força ve determinada per la llei de Lorentz:

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

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

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

La velocitat quadràtica mitjana de l'electró és de $0,0073c$ (exercici 4.12), per la qual cosa la relació entre els components magnètic i elèctric és inferior a l'1%:

$$\frac{\text{força magnètica}}{\text{força elèctrica}} \leq 0,0073 \quad (7.32)$$

En els sistemes polielectrònics cal esperar que els electrons de valència es moguin amb velocitats d'un ordre de magnitud similar a la de l'electró de l'hidrogen i, com que les velocitats dels nuclis són molt menors, el component elèctric de la interacció predominarà, en general, sobre el magnètic.

D'acord amb l'explicació de la secció 4.3, haurem de considerar que cada partícula pot tenir, a més de moment angular orbital, un moment angular de spin que aportarà una nova contribució al moment magnètic del sistema. Així doncs, per a una molècula formada per n electrons i N nuclis, tindrem (eqs. (4.14) i (4.15)):

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I \quad (7.33)$$

amb

$$\vec{\mu}_L = \sum_{i=1}^n \frac{-e}{2m_e} \vec{l}_i = \frac{-e}{2m_e} \vec{L} \quad (7.34)$$

$$\vec{\mu}_S = \sum_{i=1}^n g_e \frac{-e}{2m_e} \vec{s}_i = g_e \frac{-e}{2m_e} \vec{S} \quad (7.35)$$

$$\vec{\mu}_J = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e}{2m_A} \vec{j}_A \quad (7.36)$$

$$\vec{\mu}_I = \sum_{A=1}^N (g_N)_A \frac{e}{2m_p} \vec{I}_A \quad (7.37)$$

on $\vec{l}_i$ i $\vec{s}_i$ són els moments angulars orbital i de spin de l'electró i , $\vec{L}$ i $\vec{S}$ són els moments angulars orbital i de spin electrònics totals i $\vec{j}_A$ i $\vec{I}_A$ són els moments angulars orbital i de spin del nucli A .

Com que la massa dels electrons és molt menor que la dels nuclis, el moment magnètic dels primers és molt més gran i determina la major part de les propietats magnètiques de la matèria. Els sistemes que tenen una estructura electrònica de capes tancades (com ho són la majoria de les molècules) no tenen moment magnètic electrònic, perquè s'anul·la el seu moment angular electrònic total.

⇒ En efecte, l'únic terme espectral que correspon a una configuració de capes tancades és sempre un singlet ($S = 0$). En el cas dels àtoms aquest terme té, a més, $L = 0$ (pàgs. 492-493). Els termes espectrals moleculars no tenen un valor de L^2 ben definit perquè l'operador corresponent no commuta amb l'hamiltonià electrònic; no gensmenys, és fàcil comprovar que $\langle L^2 \rangle$ s'anul·la per a qualsevol terme no degenerat ($^1\Sigma$, ^1A o ^1B): la funció d'ona que descriu l'únic estat del terme ha de ser real (exercici 2.36, pàg. 85) i cada component de l'operador $\hat{L}$ conté el nombre imaginari i (eqs. (3.67) a (3.69)); per tant, els valors esperats d'aquests són nombres imaginaris i , tractant-se d'operadors hermitics, han de ser també reals (teorema 2, pàg. 46). Això només és possible si aquests valors esperats són nuls.

A la pàg. 200 es comentà que els nuclis amb nombres parells de protons i de neutrons no tenen moment angular de spin, la qual cosa s'explica perquè ambdós tipus de partícules adopten estructures de capes tancades; els nuclis amb nombre senar de partícules d'un o d'altre tipus, però, (i la major part dels que tenen ambdós nombres senars) tenen moments angular i magnètic de spin no nuls, els quals, com veurem en la secció 7.13, juguen un paper cabdal en la ressonància magnètica nuclear.

Els desenvolupaments de tipus multipolar són útils no només per expressar l'energia d'interacció d'un sistema de càrregues amb un camp electromagnètic, sinó també per calcular els camps creats per un sistema de càrregues en un punt allunyat del mateix, o la interacció entre dos sistemes de càrregues (que es pot tractar com a interacció d'un d'ells amb el camp creat per l'altre). Per exemple, en desenvolupar l'energia d'interacció entre dues molècules d'aigua separades una certa distància, el primer terme no nul del desenvolupament conté els moments dipolars d'ambdues molècules (ja que llurs càrregues netes són nul·les); la resta de termes són molt més petits, per la qual cosa es diu que la interacció és, bàsicament, de tipus *dipol-dipol*. De la mateixa manera, el terme dominant en la interacció entre un ió en dissolució aquosa i les molècules que el solvaten és del tipus *càrrega neta-dipol*, etc.

7.3.3 Polaritzabilitat i magnetitzabilitat

Hem vist que els moments multipolars elèctrics d'un sistema de càrregues depenen de les coordenades de posició de cadascuna d'aquestes (eqs. (7.23) i (7.24)). En qualsevol sistema real aquestes coordenades es veuran afectades per l'aplicació d'un camp elèctric, ja que aquest deformarà o *polaritzarà* el sistema. Considerem, per exemple, un àtom d'hidrogen en el seu estat fonamental. En absència de camps externs, l'electró presenta una distribució de probabilitat amb simetria esfèrica al voltant del nucli, tal i com correspon a la funció d'ona $1s$ (fig. 4.7 a), i el seu moment dipolar elèctric és nul (exercici 7.7 a). Tanmateix, sota l'acció d'un camp elèctric estàtic la distribució de probabilitat electrònica es desplaça respecte del nucli en sentit contrari a la direcció del camp, com vàrem analitzar a l'apartat 5.1.2 (pàgs. 239 a 242); com a resultat d'aquesta deformació l'àtom adquireix un moment dipolar (exercici 7.7 b). Veurem a continuació com pot quantificar-se la susceptibilitat d'un sistema de ser deformat per un camp extern, és a dir, la reacció o *resposta* del sistema a l'aplicació del camp.

Considerem un sistema format per partícules carregades que interaccionen entre elles (com és el cas d'un àtom o d'una molècula) sotmès a un *camp elèctric estàtic* $\vec{F}$. L'energia clàssica d'interacció entre el sistema i el camp podrà desenvolupar-se en la forma (7.25), on els moments multipolars elèctrics dependran de la deformació que hagi produït el camp sobre el sistema i, per tant, de la intensitat i direcció del camp. Encara que seria possible tabular els moments de cada molècula per a diferents camps, és més pràctic expressar-los com a desenvolupaments en sèrie de potències de $\vec{F}$ i de les seves derivades i determinar els coeficients d'aquests desenvolupaments, que seran magnituds independents del camp. Aquests coeficients es coneixen *amb el nom de polaritzabilitats i hiperpolaritzabilitats*.

Per exemple, els components cartesianes del moment dipolar elèctric d'un sistema en presència d'un camp elèctric *estàtic* $\vec{F}$ es poden expressar de la següent manera:¹⁴

$$d_a(\vec{F}) = d_a(\vec{0}) + \sum_{b=x}^z \alpha_{ab} F_b + \frac{1}{2} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \beta_{abc} F_b F_c + \frac{1}{6} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z \gamma_{abcd} F_b F_c F_d \\ + \frac{1}{3} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z A_{a:bc} F'_{bc} + \frac{1}{3} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z B_{ab:cd} F_b F'_{cd} + \dots \quad (7.38)$$

on cada índex $a, b, \dots$ representa una coordenada cartesiana (x, y o z) i tots els components del camp i llurs derivades estan calculats en l'origen de coordenades

¹⁴Els subíndexs que apareixen a la dreta d'un signe ':' corresponen a derivades del camp elèctric.

(la qual cosa no s'ha indicat per tal de no sobrecarregar la notació):

$$\begin{aligned} F_b &\equiv (F_b)_0 = - \left(\frac{\partial V}{\partial b} \right)_0 \\ F'_{bc} &\equiv \left(\frac{\partial F_b}{\partial c} \right)_0 = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial b \partial c} \right)_0 \\ &\dots \end{aligned}$$

El moment dipolar en absència de camp, $\vec{d}(\vec{0})$, és el *moment dipolar elèctric permanent* del sistema,¹⁵ i la resta de termes del membre dret de l'eq. (7.38) constitueixen el *moment dipolar elèctric induït* pel camp ($\vec{d}^{nd}(\vec{F})$). Els coeficients que apareixen en aquests termes constitueixen les *(hiper)polaritzabilitats estàtiques de dipol*; així doncs, els coeficients α_{ab} , que determinen variacions del moment dipolar lineals en el camp, constitueixen la *polaritzabilitat*;¹⁶ els coeficients β_{abc} , que determinen variacions del moment dipolar quadràtiques en el camp, constitueixen la *primera hiperpolaritzabilitat*; els γ_{abcd} , que determinen variacions del moment dipolar cúbiques en el camp, constitueixen la *segona hiperpolaritzabilitat*, etc. Els coeficients $A_{a:bc}$, $B_{ab:cd}$, ... dels termes de la segona línia de l'eq. (7.38) només intervenen quan el camp no és uniforme. Es pot comprovar que aquests coeficients també apareixen en el desenvolupament del moment quadrupolar elèctric:

$$Q_{ab}(\vec{F}) = Q_{ab}(\vec{0}) + \sum_{c=x}^z A_{c:ab} F_c + \frac{1}{2} \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z B_{cd:ab} F_c F_d + \dots \quad (7.39)$$

per aquest motiu, s'anomenen *(hiper)polaritzabilitats estàtiques de quadrupol*: els $A_{c:ab}$, que determinen variacions del moment quadrupolar lineals en el camp, constitueixen la *polaritzabilitat de quadrupol*; els $B_{cd:ab}$, que determinen variacions del moment dipolar quadràtiques en el camp, constitueixen la *primera hiperpolaritzabilitat de quadrupol*; etc. Com ja haurà intuït el lector, $Q_{ab}(\vec{0})$ és el *moment quadrupolar elèctric permanent* del sistema, i la resta de termes a la dreta de l'eq. (7.39) constitueixen el *moment quadrupolar elèctric induït* pel camp.¹⁷

Els nou components α_{ab} de la polaritzabilitat poden agrupar-se en una matriu 3×3 :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

la qual cosa permet expressar la seva contribució al moment dipolar induït en la

¹⁵La indicació de camp nul ($\vec{0}$) sol ser omesa quan no hi ha confusió possible, el mateix que l'especificació del caràcter 'permanent' dels moments (vegeu, per exemple, la pàg. 597).

¹⁶Quan no s'afegeixen qualificatius a les (hiper)polaritzabilitats se sobreentén que ens referim a les estàtiques de dipol.

¹⁷Observeu que, d'acord amb les indicacions de la nota al peu de la pàg. 733, les (hiper)polaritzabilitats són tensors d'ordre igual al nombre de subíndexs dels seus components.

forma:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

Aquesta equació evidencia que el moment dipolar induït no és, en general, paral·lel al camp aplicat, la qual cosa és fàcil d'entendre. Per exemple, és previsible que la deformabilitat de la densitat electrònica d'una molècula diatòmica enfront d'un camp elèctric que formi 45° amb l'eix internuclear sigui més gran segons la direcció d'aquest eix que segons una direcció perpendicular a ell, de manera que el moment dipolar induït formarà un angle inferior a 45° amb l'eix esmentat. Òbviament, el moment dipolar induït serà paral·lel al camp en sistemes amb suficient simetria, com és el cas d'un àtom d'hidrogen en el seu estat fonamental (exercici 7.7 b). Com que la matriu α és real i simètrica (vegeu l'eq. (7.47) o l'eq. (B.11)), existiran uns eixos cartesianes (d, e, f) lligats al sistema en què la matriu α és diagonal (apèndix J del tom 1), tal i com s'esdevé amb el tensor d'inèrcia (pàgs. 676 a 679). Són els *eixos principals de la polaritzabilitat*, i tenen la propietat que, si el camp elèctric extern és dirigit segons un d'ells, la contribució de la polaritzabilitat al moment dipolar induït és paral·lela al camp; així doncs, per a $\vec{F} = F\vec{u}_f$:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{dd} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{ee} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \alpha_{ff}F \end{pmatrix} = \alpha_{ff} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ F \end{pmatrix}$$

Una forma òbvia de determinar les (hiper)polaritzabilitats consisteix en mesurar o calcular les derivades dels corresponents moments multipolars respecte del camp elèctric extern i les derivades d'aquest. Vegem, com a exemple, com s'obtindrien les (hiper)polaritzabilitats de dipol. Si el camp elèctric aplicat és *uniforme* s'anul·len totes les seves derivades i l'expressió (7.38) es redueix a:

$$\begin{aligned} d_a(\vec{F}) &= d_a(\vec{0}) + \sum_{b=x}^z \alpha_{ab}F_b + \frac{1}{2} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \beta_{abc}F_bF_c \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z \gamma_{abcd}F_bF_cF_d + \dots \quad (\vec{F} \text{ uniforme}) \end{aligned} \quad (7.41)$$

Si derivem aquesta expressió respecte d'un component (F_b) del camp:¹⁸

$$\left(\frac{\partial d_a(\vec{F})}{\partial F_b} \right)_{\vec{F} \text{ unif}} = \alpha_{ab} + \sum_{c=x}^z \beta_{abc}F_c + \frac{1}{2} \sum_{c=x}^z \sum_{d=x}^z \gamma_{abcd}F_bF_cF_d + \dots \quad (7.42)$$

¹⁸En derivar el tercer terme del desenvolupament desapareix el factor $1/2$. Per exemple, $\frac{\partial}{\partial F_x}(\sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \beta_{abc}F_bF_c) = \frac{\partial}{\partial F_x}(\beta_{axx}F_xF_x + \beta_{axy}F_xF_y + \beta_{axz}F_xF_z + \beta_{ayx}F_yF_x + \beta_{ayy}F_yF_y + \beta_{ayz}F_yF_z + \beta_{azx}F_zF_x + \beta_{azy}F_zF_y + \beta_{azz}F_zF_z) = 2\beta_{axx}F_x + \beta_{axy}F_y + \beta_{axz}F_z + \beta_{ayx}F_y + \beta_{azx}F_z = \sum_{c=x}^z \beta_{axc}F_c + \sum_{c=x}^z \beta_{acx}F_c$. Bescanviant les lletres dels índexs muts del doble sumatori de l'eq. (7.41) es comprova que $\beta_{abc} = \beta_{acb}$, de manera que $\frac{\partial}{\partial F_x}(\sum_{b=x}^z \sum_{c=x}^z \beta_{abc}F_bF_c) = 2\sum_{c=x}^z \beta_{axc}F_c$. Amb un raonament similar es demostra que el factor $1/6$ del quart terme queda multiplicat per 3 com a resultat de la derivació.

i, si prenem el valor de la derivada en $\vec{F} = 0$,

$$\left(\frac{\partial d_a(\vec{F})}{\partial F_b} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = \alpha_{ab} \quad (7.43)$$

Si derivem l'eq. (7.42) respecte de F_c i prenem $\vec{F} = 0$ s'obté:

$$\left(\frac{\partial^2 d_a(\vec{F})}{\partial F_b \partial F_c} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = \beta_{abc} \quad (7.44)$$

i, si derivem una vegada més,

$$\left(\frac{\partial^3 d_a(\vec{F})}{\partial F_b \partial F_c \partial F_d} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = \gamma_{abcd} \quad \text{etc.} \quad (7.45)$$

Aquestes derivades poden obtenir-se numèricament, mesurant o calculant el moment dipolar per a camps uniformes decreixents i extrapolant a camp nul, o analíticament si hom disposa d'una expressió matemàtica per al moment dipolar en funció del camp. D'una manera anàloga es poden calcular les (hiper)polaritzabilitats de quadrupol a partir de l'eq. (7.39):

$$\left(\frac{\partial Q_{ab}(\vec{F})}{\partial F_c} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = A_{c:ab} \quad \text{etc.} \quad (7.46)$$

Un model clàssic molt senzill d'un àtom, presentat a l'exercici 7.11, condueix a una relació lineal entre la seva polaritzabilitat i el seu volum. Això reflecteix una tendència general: els àtoms i molècules són més polaritzables com major és el seu volum, la qual cosa es deu al fet que els electrons estan menys fortament lligats als nuclis com major és la distància mitjana que els separa d'aquests. En particular, la càrrega electrònica dels anions estarà menys lligada als nuclis que la dels corresponents sistemes neutres i la d'aquests, al seu torn, ho estarà menys que la dels seus cations, de manera que el volum i la polaritzabilitat del sistema augmentaran amb el nombre d'electrons. L'exercici 7.11 palesa també que la polaritzabilitat dividida per $4\pi\epsilon_0$ té unitats de volum; per aquest motiu, en el sistema cgs no racionalitzat (en què $4\pi\epsilon_0$ és igual a la unitat sense dimensions), les unitats de la polaritzabilitat són cm^{-3} .

Exercici 7.11

➤ Considereu com a model clàssic d'un àtom una partícula puntual de càrrega Ze envoltada d'una distribució de càrrega electrònica, esfèrica i uniforme de radi r_0 i càrrega total $-Ze$, i suposeu que, sota l'acció d'un camp elèctric uniforme $F\vec{u}_z$, la càrrega electrònica es desplaça una distància r respecte de la posició del nucli (o viceversa) sense deformar-se.

a) Useu la llei de Gauss ([Alonso II] §16.3) per calcular el camp elèctric F_{int} creat pels electrons a una distància $r < r_0$ del centre de la distribució electrònica.

b) Calculeu el valor de la distància r per a la qual s'equilibra la força distorsionadora del camp extern F amb la força recuperadora del camp intern F_{int} .

c) Calculeu la polaritzabilitat del sistema i expresseu-la en funció del volum de l'esfera electrònica.

Resultats: a) $F_{int} = -Zer/4\pi\epsilon_0 r_0^3$; b) $r = F4\pi\epsilon_0 r_0^3/Ze$; c) $\alpha_{zz} = 4\pi\epsilon_0 r_0^3 = 3\epsilon_0 V$; $\alpha_{ab} = 0$ per a a i/o b diferents de z .

Les expressions (7.43) a (7.46) de les (hiper)polaritzabilitats com a derivades de moments multipolars respecte del camp evidencien el caràcter de “funció resposta” d'aquestes propietats. En l'apèndix B es presenta un raonament mecanoquàntic que permet expressar les (hiper)polaritzabilitats del sistema en un estat estacionari ‘ i ’ com a derivades de la seva energia total ($E_i(\vec{F})$) respecte del camp (eqs. (B.15) i (B.16)).¹⁹

$$\left(\frac{\partial^2 E_i(\vec{F})}{\partial F_a \partial F_b} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = -(\alpha_{ab})_i \quad (7.47)$$

$$\left(\frac{\partial^3 E_i(\vec{F})}{\partial F_a \partial F_b \partial F_c} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = -(\beta_{abc})_i \quad (7.48)$$

$$\left(\frac{\partial^4 E_i(\vec{F})}{\partial F_a \partial F_b \partial F_c \partial F_d} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = -(\gamma_{abcd})_i \quad \text{etc.} \quad (7.49)$$

També es comprova que el moment dipolar elèctric permanent a l'estat ‘ i ’ pot expressar-se com a derivada primera de l'energia respecte del camp (ec. B.14):

$$\left(\frac{\partial E_i(\vec{F})}{\partial F_a} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = -(d_a)_i(\vec{0})$$

Exercici 7.12

a) Calculeu els components del moment dipolar elèctric permanent i de la polaritzabilitat de dipol elèctric d'un àtom d'hidrogen a partir de l'expressió aproximada W_1 (pàg. 241) per a l'energia del seu estat fonamental en presència d'un camp elèctric estàtic i uniforme $F\vec{u}_z$.

b) Feu una estimació del moment dipolar elèctric induït per un camp de 0,1 u.a. usant l'eq. (7.40) i compareu-lo amb el valor obtingut a l'exercici 7.7 b. A quins factors pot atribuir-se la diferència observada?

¹⁹Observeu que en el context mecanoquàntic es fa necessari distingir l'estat estacionari considerat, la qual cosa es farà afegint el subíndex ‘ i ’ a les (hiper)polaritzabilitats i als moments multipolars. Quan no s'especifica l'estat se sobreentén que es tracta del fonamental.

c) Calculeu els components de la primera hiperpolaritzabilitat de dipol elèctric. *Resultats:* a) $\vec{d}(\vec{0}) = \vec{0}$; $\alpha_{zz} = 2^{19}/3^{11} \approx 2,96$ u.a.; $\alpha_{ab} = 0$ per a a i/o b diferents de z ; b) $\vec{d}^{nd}(0,1 \vec{u}_z) = (0,296 \text{ u.a.}) \vec{u}_z$; el fet de no incloure les hiperpolaritzabilitats i l'ús d'un mètode aproximat per estudiar l'efecte del camp; c) totes nul·les.

Una altra alternativa per al càlcul d'(hiper)polaritzabilitats es basa en l'ús del mètode pertorbacional per avaluar l'efecte del camp elèctric sobre els estats estacionaris del sistema aïllat (el sistema no pertorbat). D'aquesta manera s'obtenen (apèndix B) expressions que proporcionen les (hiper)polaritzabilitats d'un estat ' i ' a partir de les funcions d'ona ($\Phi_j(\vec{0})$) i energies ($E_j(\vec{0})$) dels estats estacionaris del sistema aïllat (eq. B.10):

$$(\alpha_{ab})_i = \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)}{E_k(\vec{0}) - E_i(\vec{0})} \quad (7.50)$$

Aquesta expressió il·lustra una altra tendència general de les (hiper)polaritzabilitats electròniques: aquestes prendran valors elevats quan existeixin nivells electrònics excitats d'energia propera a la del fonamental.²⁰ En línies generals, l'energia d'excitació dels primers nivells excitats disminueix, en valor relatiu, en augmentar la grandària del sistema, la qual cosa fa que l'augment de la polaritzabilitat amb el volum del sistema acostumi a ser més ràpid que el comportament lineal obtingut mitjançant el model clàssic descrit a l'exercici 7.11.

Els moments induïts poden jugar un paper important en les interaccions intermoleculars. Així doncs, un àtom d'un gas noble és un sistema amb càrrega neta i moment dipolar elèctric permanent nuls, però pot adquirir un moment dipolar induït com a conseqüència de la seva interacció amb una molècula polar (en aquest cas direm que existeix una *interacció dipol permanent-dipol induït* entre ambdós sistemes), o amb el dipol instantani produït en un altre àtom del mateix element com a conseqüència de fluctuacions en la seva densitat electrònica (en aquest cas direm que es tracta d'una *interacció dipol instantani-dipol induït*).

Totes les (hiper)polaritzabilitats que hem considerat fins el moment són *estàtiques*, en el sentit que representen deformacions del sistema produïdes per camps elèctrics estàtics. Les deformacions provocades pel camp elèctric oscil·lant d'una ona electromagnètica es caracteritzen mitjançant (hiper)polaritzabilitats *dinàmiques*, les quals, per a una ona monocromàtica, depenen de la freqüència d'aquesta. A l'apartat 7.11.1 introduïrem la polaritzabilitat (de dipol) dinàmica d'una molècula a partir d'un tractament mecanoquàntic basat en el mètode de pertorbacions dependents del temps, que serà introduït a l'apartat 7.4.1.

El moment dipolar magnètic d'un sistema admet també un desenvolupament del tipus (7.38), encara que, a causa de la menor magnitud dels efectes magnètics,

²⁰Per motius que s'analitzaran a l'apartat 7.4.3, perquè els nivells excitats influeixin en la polaritzabilitat cal que les transicions corresponents estiguin permeses per dipol elèctric; és més, la polaritzabilitat serà major com més intenses siguin aquestes transicions i com menor sigui la freqüència on s'observen.

no se sol considerar més que el terme lineal en el camp:

$$\mu_a(\vec{B}) = \mu_a(\vec{0}) + \sum_{b=x}^z \xi_{ab} B_b + \dots \quad (7.51)$$

on $\mu_a(\vec{0})$ són els components del *moment dipolar magnètic permanent* i ξ_{ab} els de la *magnetitzabilitat estàtica (de dipol)*. L'equació anterior reflecteix el fet que, malgrat que la majoria de les molècules té una estructura electrònica sense moment dipolar magnètic permanent (capes tancades), l'aplicació d'un camp magnètic alterarà aquesta estructura i produirà un moment dipolar magnètic induït.

La magnetitzabilitat es pot expressar mitjançant una equació paral·lela a l'eq. (7.43) per a la polaritzabilitat:

$$\left(\frac{\partial \mu_a(\vec{B})}{\partial B_b} \right)_{\vec{B} \text{ unif}, \vec{B}=0} = \xi_{ab} \quad (7.52)$$

i, com en el cas d'aquesta (eq. 7.47), també pot expressar-se com a derivada segona de l'energia respecte dels components d'un camp uniforme:

$$\left(\frac{\partial^2 E_i(\vec{B})}{\partial B_a \partial B_b} \right)_{\vec{B} \text{ unif}, \vec{B}=0} = -(\xi_{ab})_i \quad (7.53)$$

Les derivades primeres de l'energia respecte del camp proporcionen els components del moment magnètic permanent:

$$\left(\frac{\partial E_i(\vec{B})}{\partial B_a} \right)_{\vec{B} \text{ unif}, \vec{B}=0} = -(\mu_a)_i(\vec{0})$$

Un tractament pertorbatiu similar al que condueix a l'eq. (7.50) per a la polaritzabilitat permet expressar la magnetitzabilitat com suma de dos termes ([Jensen] §10.7.1):

$$(\xi_{ab})_i = (\xi_{ab}^p)_i + (\xi_{ab}^d)_i \quad (7.54)$$

El primer, conegut com contribució *paramagnètica*:

$$(\xi_{ab}^p)_i = \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{\mu}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{\mu}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)}{E_k(\vec{0}) - E_i(\vec{0})} \quad (7.55)$$

té elements diagonals positius per a l'estat fonamental:

$$(\xi_{aa}^p)_i = \sum_{k \neq i} \frac{2 \left| \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{\mu}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \right|^2}{E_k(\vec{0}) - E_i(\vec{0})}$$

Això implica que el moment magnètic induït estarà alineat, en major o menor mesura, amb el camp extern. El segon, anomenat contribució *diamagnètica*:

$$\begin{aligned} (\xi_{xx}^d)_i &= -\sum_{j=1}^n \frac{q_j^2}{4m_j} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | (y_j^2 + z_j^2) \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right) \\ (\xi_{xy}^d)_i &= \sum_{j=1}^n \frac{q_j^2}{4m_j} \langle \Phi_i(\vec{0}) | (x_j y_j) \Phi_i(\vec{0}) \rangle \\ &\text{etc.} \end{aligned} \quad (7.56)$$

té elements diagonals negatius, de manera que aportarà una component al moment amb cert grau d'alineació antiparal·lela al camp.²¹ La contribució diamagnètica domina en la major part de les molècules, però la paramagnètica pot ser superior quan existeixen nivells electrònics d'energia propera a la de l'estat considerat, a causa de les diferències energètiques que apareixen dividint en l'eq. (7.55).

En absència de camps externs, les mostres macroscòpiques líquides o gasoses (i, en la majoria de casos, també les sòlides) no presenten moments elèctrics o magnètics globals. La raó d'aquest comportament rau en el fet que, àdhuc si les molècules posseeixen moments permanents, la seva orientació aleatòria fa que la suma d'aquests moments s'anul·li. Nogensmenys, sota l'acció d'un camp extern apareixen moments macroscòpics a causa de dos efectes:

- l'aparició de moments moleculars induïts amb una distribució d'orientacions determinada en relació al camp, i
- la tendència dels moments moleculars (permanents i/o induïts) a alinear-se amb el camp per tal de minimitzar l'energia d'interacció (eq. 7.31).

Els moments dipolars elèctric i magnètic per unitat de volum de la mostra reben els noms de *polarització* ($\vec{P}$) i *magnetització* ($\vec{M}$) respectivament. Per a camps febles són aproximadament proporcionals a la intensitat del camp aplicat, i les constants de proporcionalitat solen expressar-se en funció d'unes constants adimensionals anomenades *susceptibilitats elèctrica* (χ_e) i *magnètica* (χ_m):

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

Aquestes, al seu torn, estan relacionades amb la permitivitat i permeabilitat rela-

²¹Aquest desglossament de la magnetitzabilitat no és únic, tot i que sí ho és la suma d'ambdues contribucions. Això es degut a allò que es coneix com *invariància gauge*, qüestió que no desenvoluparem en aquest text. Els diferents desglossaments de la magnetitzabilitat deixen de ser equivalents en càlculs efectuats amb funcions d'ona aproximades. Aquest problema, present a qualsevol càlcul on el sistema estigui sotmès a un camp magnètic, pot evitar-se si utilitzem bases d'orbitals atòmics invariants gauge (*GIAOs*: Gauge Invariant Atomic Orbitals), que dependrien explícitament del camp magnètic aplicat.

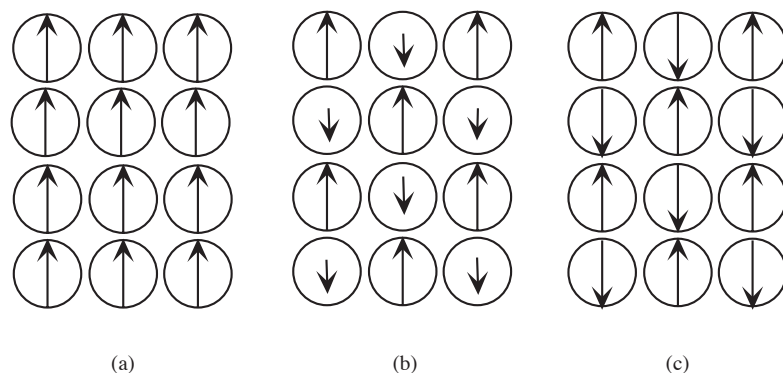


Figura 7.6: Alineament de moments magnètics en sòlids ferromagnètics (a), ferri-magnètics (b) i antiferromagnètics (c).

tives:

$$\chi_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1$$

$$\chi_m = \frac{\mu}{\mu_0} - 1$$

Les susceptibilitats poden calcular-se com a suma de dos components: un, originat pels moments dipolars induïts, vindrà determinat per les polaritzabilitats o magnetitzabilitats moleculars, i l'altre, degut a l'orientació dels moments dipolars pel camp, dependrà no només de propietats moleculars sinó també de la temperatura de la mostra, atès que l'agitació tèrmica de les molècules s'oposa a la tendència orientadora produïda pel camp.²² En el cas de la susceptibilitat elèctrica ambdós components són positius, però en el cas de la magnètica el primer sol ser negatiu (*diamagnètic*) i el segon és positiu (*paramagnètic*). Si les molècules de la mostra tenen moment magnètic permanent, la contribució paramagnètica és molt més gran que la diamagnètica.

Alguns sòlids cristal·lins presenten moments dipolars macroscòpics en absència de camps externs, la qual cosa s'explica pel fet que les interaccions entre els àtoms o molècules que els constitueixen produeixen una alineació dels seus moments dipolars suficientment forta com per contrarestar l'agitació tèrmica. Els que presenten polarització permanent s'anomenen *ferroelèctrics*, i els que tenen magnetització permanent s'anomenen *ferromagnètics* o *ferrimagnètics*, en funció de si la magnetització prové d'una orientació paral·lela de dipols magnètics del mateix tipus (fig. 7.6 a) o d'una orientació antiparal·lela de dipols de diferent magnitud (fig. 7.6 b). Quan es produeix una orientació antiparal·lela de dipols d'igual magnitud, la magnetització resultant és nul·la i diem, llavors, que el sòlid és *antiferromagnètic* (fig. 7.6 c).

²²Les susceptibilitats dels sòlids poden tenir caràcter tensorial, com es desprèn de la seva relació amb la polaritzabilitat i la magnetitzabilitat.

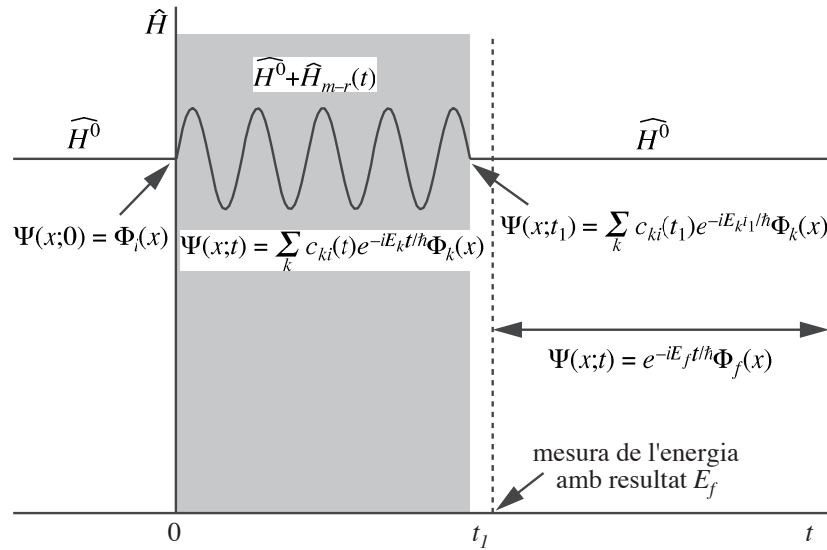


Figura 7.7: Evolució de l'hamiltonià i de la funció d'ona d'una molècula en un experiment espectroscòpic.

7.4 Tractament quàntic de la interacció

A l'apartat 7.3.2 hem expressat l'energia clàssica d'interacció entre un sistema de partícules materials i una ona electromagnètica mitjançant un desenvolupament multipolar (eq. 7.31), que sumat amb l'energia del sistema aïllat donarà l'energia total del sistema irradiat. El segon postulat ens permetrà obtenir, a partir d'aquesta energia, l'hamiltonià del sistema. Aquest variarà amb el temps, ja que l'energia d'interacció depèn del temps (a causa de la dependència temporal dels camps $\vec{E}$ i $\vec{B}$). En conseqüència, el sistema irradiat no serà conservatiu ni tindrà estats estacionaris i, per tant, no podrem aplicar el tractament desenvolupat a la secció 2.9. El que haurem de fer, doncs, és usar l'equació de Schrödinger depenent del temps per analitzar l'evolució del sistema. Tanmateix, l'experiència adquirida sobre l'estudi de sistemes conservatius ens serà de gran utilitat atès que, com veurem, la radiació pot induir transicions entre estats estacionaris del sistema aïllat. Una de les principals conclusions d'aquest anàlisi serà que no totes les transicions concebibles tenen una probabilitat significativa de produir-se, a causa de les limitacions que imposen certes “regles de selecció”.

Considerem un experiment espectroscòpic senzill: una mostra d'un compost gasós és sotmesa a radiació electromagnètica durant l'interval de temps $(0, t_1)$, al final del qual s'analitzen els canvis produïts en la mostra (o en la radiació) per efecte de la irradiació (fig. 7.7). Abans de $t = 0$, cada molècula de la mostra

constitueix un sistema aïllat;²³ per tant, es tracta d'un sistema conservatiu per al que existeixen estats estacionaris amb energies ben definides (vegeu l'apartat 2.9.1):

$$\widehat{H}^0 \Phi_k(x) = E_k \Phi_k(x) \quad (7.57)$$

En aquesta equació, x representa el conjunt de totes les coordenades de posició i de spin de les partícules que constitueixen la molècula i, per tal de simplificar la discussió, s'ha suposat que l'espectre de $\widehat{H}^0$ és discret. Suposem que la molècula es troba a l'estat estacionari $\Phi_i(x)$ a l'instant $t = 0$:²⁴

$$\Psi(x; 0) = \Phi_i(x) \quad (7.58)$$

A partir d'aquest instant, i fins t_1 , la interacció amb la radiació fa que l'hamiltonià molecular passi a ser:

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \widehat{H}_{m-r}(t) \quad (7.59)$$

on $\widehat{H}_{m-r}(t)$ s'obté substituint els moments multipolars pels seus corresponents operadors quàntics a l'eq. (7.31):

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{m-r}(t) = & V_0 q - \vec{F}_0 \cdot \widehat{\vec{d}} - \vec{B}_0 \cdot \widehat{\vec{\mu}} \\ & - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right)_0 \widehat{Q}_{xx} + \left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_0 \widehat{Q}_{xy} + \dots + \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right)_0 \widehat{Q}_{zz} \right] + \dots \end{aligned} \quad (7.60)$$

En aquesta equació el subíndex 0 indica l'origen de coordenades (normalment, el centre de massa de la molècula) i els operadors dels moments multipolars elèctrics i magnètics s'obtenen en substituir a les expressions clàssiques (7.23), (7.24), i (7.33) a (7.37) les coordenades de posició i els moments angulars pels operadors quàntics corresponents:

$$\widehat{\vec{d}} = \sum_{j=1}^n q_j \widehat{\vec{r}}_j \quad \widehat{\vec{\mu}}_L = \frac{-e}{2m_e} \widehat{\vec{L}} \quad \text{etc.} \quad (7.61)$$

Tant els camps a l'origen ($\vec{F}_0$ i $\vec{B}_0$) com les seves derivades varien amb el temps, de manera que passarà el mateix amb l'operador $\widehat{H}_{m-r}$, la qual cosa s'ha indicat explícitament en les eqs. (7.59) i (7.60). Per exemple, en el cas de l'ona PML descrita per les eqs. (7.2), la substitució de (7.6) en (7.60) condueix (per a $\varphi = 0$) a

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{m-r}(t) = & V_0 q - F \cos(\omega t) \widehat{d}_x - B \cos(\omega t) \widehat{\mu}_y \\ & - \frac{kF \sin(\omega t)}{2} [\widehat{Q}_{xx} + \widehat{Q}_{xy} + \widehat{Q}_{xz}] + \dots \end{aligned} \quad (7.62)$$

²³Tret dels instants en què xoca amb una altra molècula o amb les parets del recipient. Aquests xocs poden afectar l'estat intern de les molècules, i els seus efectes es tindran en compte més endavant, quan s'estudiï la relaxació (secció 7.6).

²⁴En aquest capítol tornarem a utilitzar la notació introduïda a la secció 2.9: Ψ per a funcions d'ona que inclouen explícitament la dependència temporal i Φ per a la part espacial d'un estat estacionari.

La inclusió del terme oscil·lant $\widehat{H}_{m-r}(t)$ a l'hamiltonià fa que el sistema deixi de ser conservatiu durant l'interval $(0, t_1)$, tot i que tornarà a ser-ho a partir de t_1 (fig. 7.7):

$$\widehat{H} = \begin{cases} \widehat{H}^0 & \text{per a } t \leq 0 \\ \widehat{H}^0 + \widehat{H}_{m-r}(t) & \text{per a } 0 < t < t_1 \\ \widehat{H}^0 & \text{per a } t \geq t_1 \end{cases} \quad (7.63)$$

En conseqüència, no podrem fer ús de l'eq. (2.103) per expressar l'evolució de l'estat del sistema durant la irradiació. Malgrat tot, com que les funcions pròpies de $\widehat{H}^0$ constitueixen una base del mateix espai de Hilbert al qual pertany la funció d'ona del sistema irradiat (el nombre i tipus de partícules és el mateix en ambdós casos), podrem expressar aquesta $(\Psi(x; t))$ com a combinació lineal d'aquelles. La dependència temporal de $\Psi(x; t)$ fa que els coeficients de la combinació canviïn amb el temps; així doncs, per a un instant $t \in (0, t_1)$, tindrem:

$$\Psi(x; t) = \sum_k a_{ki}(t) \Phi_k(x) \quad t \in (0, t_1) \quad (7.64)$$

on s'ha inclòs un subíndex 'i' per destacar que els coeficients de la combinació depenen també de quin sigui l'estat inicial $\Phi_i(x)$. Aquesta equació trasllada el problema de l'evolució de la funció d'ona al càlcul dels coeficients a_{ki} en funció de t . Donat que, en absència d'interacció (sistema conservatiu), l'evolució d'aquests coeficients ve determinada per l'eq. (2.103):

$$a_{ki}(t) = c_{ki} e^{-iE_k t/\hbar} \quad (7.65)$$

és d'esperar que, si la interacció no és molt intensa, el canvi de notació:²⁵

$$a_{ki}(t) = c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (7.66)$$

conduïx a funcions $c_{ki}(t)$ que variïn poc amb el temps. Amb aquest canvi, el desenvolupament (7.64) queda així:²⁶

$$\boxed{\Psi(x; t) = \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)} \quad t \in (0, t_1) \quad (7.67)$$

⇒ Per determinar les funcions $c_{ki}(t)$ caldrà substituir el desenvolupament (7.67) a l'equació de Schrödinger depenent del temps (eq. 2.97):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x; t)}{\partial t} = \widehat{H} \Psi(x; t) \quad (7.68)$$

²⁵En les següents explicacions s'haurà de tenir cura de no confondre l'índex i usat per identificar l'estat inicial amb el nombre imaginari $i = \sqrt{-1}$.

²⁶Encara que aquest desenvolupament s'assembla molt a l'eq. (2.103), la deducció d'aquesta no és aplicable al problema que ara estem abordant. En efecte, aquella deducció es basa en expressar la solució general de l'equació de Schrödinger depenent del temps com a combinació lineal de certes solucions particulars: els estats estacionaris. Ara, les funcions $e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)$ representen estats estacionaris de $\widehat{H}^0$, però no són solucions particulars de l'equació de Schrödinger corresponent a $\widehat{H}$.

la qual cosa, si introduïm també l'eq. (7.59), ens porta a:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) = \left(\widehat{H}^0 + \widehat{H_{m-r}}(t) \right) \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x)$$

Si efectuem les derivades temporals i tenim en compte la linealitat de l'hamiltonià s'obté:²⁷

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_k \frac{dc_{ki}(t)}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) + i\hbar \sum_k c_{ki}(t) \left(-i \frac{E_k}{\hbar} \right) e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) \\ &= \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \left(\widehat{H}^0 + \widehat{H_{m-r}}(t) \right) \Phi_k(x) \end{aligned}$$

Com que $\widehat{H}^0 \Phi_k(x) = E_k \Phi_k(x)$ (eq. 7.57) podem substituir $\widehat{H}^0$ per E_k en el segon membre:

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_k \frac{dc_{ki}(t)}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) + \sum_k c_{ki}(t) E_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) \\ &= \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \left(E_k + \widehat{H_{m-r}}(t) \right) \Phi_k(x) \end{aligned}$$

la qual cosa permet eliminar el segon sumatori del primer membre amb el terme igual del segon,

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_{ki}(t)}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) = \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_k(x)$$

Per a cada instant t aquesta equació representa una igualtat entre dues funcions de x , expressades com a combinacions lineals de funcions $\Phi_k(x)$. Si multipliquem ambdós membres escalarment per una d'aquestes funcions, $\Phi_f(x)$, obtindrem —per a cada t — una igualtat entre dos nombres complexos:

$$\left\langle \Phi_f(x) \left| i\hbar \sum_k \frac{dc_{ki}(t)}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k(x) \right. \right\rangle = \left\langle \Phi_f(x) \left| \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_k(x) \right. \right\rangle$$

i, si tenim en compte les propietats (2.9) i (2.10) del producte escalar,

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_{ki}(t)}{dt} e^{-iE_k t/\hbar} \langle \Phi_f(x) | \Phi_k(x) \rangle = \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \left\langle \Phi_f(x) \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_k(x) \right. \right\rangle \quad (7.69)$$

El conjunt de funcions pròpies de $\widehat{H}^0$ pot escollir-se ortonormal (teorema 4, pàg. 48):

$$\langle \Phi_f(x) | \Phi_k(x) \rangle = \delta_{fk} \quad (7.70)$$

²⁷Encara que $\widehat{H_{m-r}}$ depèn de t , aquesta dependència es limita a un terme multiplicatiu que es pot permutar amb $c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar}$.

això permet simplificar el primer membre de l'eq. (7.69):

$$i\hbar \frac{dc_{fi}(t)}{dt} e^{-iE_f t/\hbar} = \sum_k c_{ki}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \left\langle \Phi_f(x) \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_k(x) \right. \right\rangle$$

i aïllar $dc_{fi}(t)/dt$:

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

Si introduïm la notació ω_{fk} per designar la diferència $E_f - E_k$ expressada en unitats de freqüència angular:

$$\omega_{fk} \equiv \frac{E_f - E_k}{\hbar} \quad (7.71)$$

obtenim, finalment,

$$\boxed{\frac{dc_{fi}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_{ki}(t) e^{i\omega_{fk}t} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t) \Phi_k \right. \right\rangle} \quad t \in (0, t_1) \quad (7.72)$$

El conjunt d'equacions anàlogues a la (7.72) per a les diferents funcions pròpies Φ_f de $\widehat{H}^0$ determina els coeficients $c_{fi}(t)$, que, substituïts en el desenvolupament (7.67), determinen la funció d'ona $\Psi(x; t)$ a l'interval $(0, t_1)$. Aquell conjunt d'equacions és, de fet, equivalent a l'equació de Schrödinger depenent del temps, ja que en la deducció d'aquelles a partir d'aquesta no s'ha introduït cap aproximació. Tanmateix, en la majoria de casos caldrà adoptar algunes hipòtesis simplificadores per tal de resoldre aquelles equacions, tal i com veurem a continuació.

7.4.1 Mètode de pertorbacions depenents del temps

El sistema d'equacions diferencials (7.72) que determina els coeficients $c_{fi}(t)$ de la funció d'ona està acoblat, en el sentit que la derivada temporal de cadascun d'ells depèn de la resta de coeficients. Això fa que, en general, no sapiguem resoldre'l de manera exacta. Nogensmenys, si els efectes de la interacció no són molt importants, és a dir, si els coeficients $c_{ki}(t)$ canvien poc en el temps d'interacció considerat, s'obtingran bons resultats si els substituïm en el membre de la dreta de l'eq. (7.72) pels seus valors inicials, que, d'acord amb les eqs. (7.58) i (7.67), s'anul·len per a tot k diferent de i :

$$c_{ki}(t) \approx c_{ki}(0) = \delta_{ki} \quad \forall k \quad (7.73)$$

Aquesta aproximació desacobla les equacions (7.72) i condueix a una equació diferencial independent per a cada coeficient:

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

on s'ha afegit el superíndex '(1)' als coeficients $c_{ki}(t)$ per indicar que es tracta d'una *aproximació de primer ordre* als mateixos. Si integrem entre l'instant inicial $t = 0$ i un instant $t \in (0, t_1)$, per a un estat Φ_f diferent de Φ_i —la qual cosa implica que $c_{fi}^{(1)}(0) = 0$ (eq. 7.73)— s'obté:²⁸

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \left\langle \Phi_f \left| \widehat{H_{m-r}}(t') \right| \Phi_i \right\rangle dt' \quad t \in (0, t_1) \quad (7.74)$$

on hem afegit una prima a la variable d'integració per distingir-la del límit superior de la integral. Per millorar aquesta aproximació podem substituir els coeficients de primer ordre $c_{fi}^{(1)}(t)$ en el membre de la dreta de les eqs. (7.72) i integrar-les de nou, la qual cosa conduirà a una aproximació de *segon ordre* ($c_{fi}^{(2)}(t)$), i així successivament. Aquest procediment es coneix com *mètode de pertorbacions dependents del temps*. La major part de les tècniques espectroscòpiques convencionals poden explicar-se en base als coeficients de primer ordre. A la secció 7.11 considerarem breument els ordres pertorbacionals superiors al primer i a l'apartat 7.13.2 presentarem una alternativa al mètode pertorbacional que permet analitzar les tècniques de polsos en ressonància magnètica nuclear.

Aquest mètode pertorbacional té diversos punts en comú amb el que s'ha discutit a la secció 5.2:

- la descomposició de $\widehat{H}$ com a suma d'un *hamiltonià no pertorbat* ($\widehat{H}^0$) i una *pertorbació* ($\widehat{H_{m-r}}(t)$) “petita”, en el sentit que no altera massa l'estat del sistema no pertorbat,
- la necessitat de conèixer les funcions i valors propis de $\widehat{H}^0$, en funció dels quals s'expressarà la solució al problema pertorbat, i
- la possibilitat de calcular successius ordres d'aproximació a la solució buscada.

Existeix, malgrat tot, una diferència evident entre ambdós mètodes: en el de la secció 5.2 la pertorbació era independent del temps i els sistemes pertorbat i no pertorbat eren conservatius, essent el nostre objectiu la resolució de l'equació de Schrödinger independent del temps del sistema pertorbat; ara, en canvi, ens proposem resoldre l'equació de Schrödinger dependent del temps per a un sistema l'hamiltonià del qual depèn del temps a través de la pertorbació. Quan hi hagi la possibilitat de confondre's, indicarem el caràcter *independent del temps* o *estacionari* de la pertorbació per referir-nos al primer mètode.

²⁸Tal i com veurem en el següent apartat, aquests són els coeficients que interessen per explicar els processos rellevants en espectroscòpia, que són aquells en què l'estat de la matèria canvia per efecte de la interacció. Tanmateix, el coeficient $c_{ii}(t)$ podria determinar-se a partir de la condició de normalització, la qual, a causa de l'ortonormalitat de les funcions $\Phi_k(x)$, s'expressa:

$$\langle \Psi(x; t) | \Psi(x; t) \rangle = \sum_f |c_{fi}(t)|^2 = 1$$

Aproximació dipolar

Calcularem explícitament els coeficients de primer ordre $c_{fi}^{(1)}(t)$. Per tal de fer-ho, haurem de substituir $\widehat{H_{m-r}}(t)$ pel seu desenvolupament multipolar (7.60). La majoria de les tècniques espectroscòpiques es poden analitzar a partir dels termes dipolars d'aquest desenvolupament,²⁹ per la qual cosa ometrem els d'ordre superior:

$$\widehat{H_{m-r}}(t) = V_0(t)q - \vec{F}_0(t) \cdot \vec{\widehat{d}} - \vec{B}_0(t) \cdot \vec{\widehat{\mu}} \quad (7.75)$$

on hem indicat explícitament la dependència temporal dels camps de la radiació.

Pel cas de l'ona PML descrita per les eqs. (7.2) amb $\varphi = 0$, l'equació anterior es redueix a (vegeu l'eq. (7.62))

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

i, si tenim en compte que $B = F/c$ (eq. 7.4), podem expressar-la:

$$\boxed{\widehat{H_{m-r}}(t) = V_0(t)q - F \widehat{W} \cos(\omega t)} \quad (\text{ona PML}) \quad (7.76)$$

amb

$$\boxed{\widehat{W} \equiv \widehat{d}_x + \frac{1}{c} \widehat{\mu}_y} \quad (7.77)$$

D'ara endavant ens limitarem a aquest tipus d'ona en la major part de la discussió, encara que, a través d'exercicis, s'il·lustrarà l'extensió dels resultats obtinguts a altres tipus de radiació. En substituir l'expressió (7.76) a l'eq. (7.74), el terme $V_0(t)q$ no contribueix al producte escalar $\langle \Phi_f | \widehat{H_{m-r}}(t') \Phi_i \rangle$, a causa de l'ortonormalitat de la base (eq. 7.70):

$$\langle \Phi_f | V_0(t)q \Phi_i \rangle = V_0(t)q \langle \Phi_f | \Phi_i \rangle = 0$$

amb la qual cosa s'obté

$$c_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \Phi_f | -F \widehat{W} \Phi_i \rangle \cos(\omega t') dt' \quad t \in (0, t_1) \quad (7.78)$$

La integral del segon membre es resol de manera immediata si tenim en compte que el producte escalar $\langle \Phi_f | -F \widehat{W} \Phi_i \rangle$ no depèn del temps i que $\cos(\omega t) =$

²⁹L'excepció més destacable és la ressonància de quadrupol nuclear, que requereix la inclusió del terme quadrupolar elèctric. A més a més, pot ser necessari incloure termes quadrupolars o d'ordre superior per explicar aspectes puntuals d'altres tècniques espectroscòpiques; per exemple, la interacció de radiació UV amb una molècula de gran volum (dimensions comparables amb λ).

$\frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ (eq. (A.11), pàg. 267):³⁰

$$\begin{aligned}
 c_{fi}^{(1)}(t) &= \frac{-F \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \frac{1}{2} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) dt' \\
 &= \frac{-F \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle}{2i\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'} dt' \quad (\text{ona PML}) \\
 &= \frac{F \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right) \quad (7.79)
 \end{aligned}$$

Exercici 7.13

a) Si partim de l'expressió de l'hamiltonià d'interacció per a un camp electromagnètic arbitrari (eq. 7.75) en lloc de l'expressió particular per a una ona PML (eq. 7.76), comproveu, mitjançant un raonament anàleg al que ens ha portat des d'aquesta equació fins a l'eq. (7.79), que els coeficients de primer ordre per a un sistema irradiat mitjançant una ona plana monocromàtica amb polarització arbitrària (eqs. (7.12) i (7.13)) són:

$$\begin{aligned}
 c_{fi}^{(1)}(t) &= \frac{F}{2\hbar} \left(\vec{u}_F \cdot \langle \Phi_f | \widehat{\vec{d}} | \Phi_i \rangle + \frac{1}{c} \vec{u}_B \cdot \langle \Phi_f | \widehat{\vec{\mu}} | \Phi_i \rangle \right) \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \quad (\text{ona PM}) \\
 &\quad + \frac{F}{2\hbar} \left(\vec{u}_F^* \cdot \langle \Phi_f | \widehat{\vec{d}} | \Phi_i \rangle + \frac{1}{c} \vec{u}_B^* \cdot \langle \Phi_f | \widehat{\vec{\mu}} | \Phi_i \rangle \right) \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \quad (7.80)
 \end{aligned}$$

b) A partir de l'eq. (7.17), comproveu que, per a una ona plana, monocromàtica i polaritzada circularment (eqs. (7.17) i (7.18)) amb $\varphi = 0$,

$$\begin{aligned}
 (c_{fi}^{(1)})_{D/L}(t) &= \frac{F}{2\hbar} \vec{u}_{D/L} \cdot \left(\langle \Phi_f | \widehat{\vec{d}} | \Phi_i \rangle \mp \frac{i}{c} \langle \Phi_f | \widehat{\vec{\mu}} | \Phi_i \rangle \right) \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \quad (\text{ona PMC}) \\
 &\quad + \frac{F}{2\hbar} \vec{u}_{D/L}^* \cdot \left(\langle \Phi_f | \widehat{\vec{d}} | \Phi_i \rangle \mp \frac{i}{c} \langle \Phi_f | \widehat{\vec{\mu}} | \Phi_i \rangle \right) \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \quad (7.81)
 \end{aligned}$$

on $\vec{u}_{D/L} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x \pm i\vec{u}_y)$ i els dobles signes corresponen als dos sentits de polarització: el primer a D i el segon a L .

7.4.2 Probabilitat de transició

L'equació (7.79) determina, en primer ordre de l'aproximació pertorbacional i sota l'aproximació dipolar, els coeficients del desenvolupament (7.67) de la funció d'ona

³⁰Observeu que, per a $\omega = \pm\omega_{fi}$, l'integrand d'una de les integrals que apareixen a la següent equació pren el valor constant $e^0 = 1$, i el resultat d'aquesta integral passa a ser t . És fàcil comprovar, però, que s'obté el mateix resultat si prenem el límit per a $\omega \rightarrow \pm\omega_{fi}$ del resultat (7.79); no és necessari, per tant, diferenciar aquells casos particulars.

$\Psi(x;t)$ que descriu el sistema a l'interval $(0, t_1)$. Aquesta funció conté tota la informació física sobre el sistema (primer postulat) i, en particular, ens permetrà saber quins valors podrem obtenir si mesurem l'energia i amb quines probabilitats (tercer postulat). Ja hem vist que a partir de t_1 el sistema torna a ser conservatiu (fig. 7.7) però, a diferència del que succeïa abans del període d'interacció, l'estat del sistema ja no serà en general, estacionari, perquè en el desenvolupament (7.64) hi poden participar estats amb diferents energies. La probabilitat que s'obtingui un valor propi E_f de $\widehat{H}^0$, en mesurar l'energia del sistema a t_1 ve determinada per l'eq. (2.74), la qual, *per a E_f no degenerat*, es redueix a (vegeu l'eq. (7.66)):³¹

$$P_{t_1}(E_f) = |a_{fi}(t_1)|^2 = \left| c_{fi}(t_1) e^{-iE_f t_1/\hbar} \right|^2 = |c_{fi}(t_1)|^2 \quad (E_f \text{ no degenerat}) \quad (7.82)$$

Suposem que efectuem tal mesura i obtenim un valor E_f diferent de l'energia inicial E_i . El quart postulat afirma que, immediatament després, el sistema quedarà a l'estat propi de l'hamiltonià amb energia E_f (fig. 7.7), la qual cosa indica que s'haurà produït un intercanvi energètic entre la molècula i la radiació per efecte de la interacció que ha existit durant l'interval $(0, t_1)$. Direm, per tant, que s'ha produït una *transició radiativa* entre ambdós estats ($\Phi_i \rightarrow \Phi_f$) i ens referirem a (7.82) com la *probabilitat de transició* des de l'estat Φ_i a l'estat Φ_f o des del nivell E_i al E_f . La probabilitat de transició des de l'estat Φ_i a un *nivell* E_f degenerat s'obtindrà en sumar les probabilitats de transició (7.82) per a cadascun dels estats $\Phi_{f,1}, \dots, \Phi_{f,d_f}$ que corresponen al nivell esmentat (eq. 2.74):

$$P_{t_1}(E_f) = \sum_{j=1}^{d_f} |a_{(f,j)i}(t_1)|^2 = \sum_{j=1}^{d_f} |c_{(f,j)i}(t_1)|^2 \quad (E_f \text{ degenerat}) \quad (7.83)$$

Els coeficients que determinen aquesta probabilitat es calcularien de la mateixa manera que en el cas no degenerat, al qual ens cenyirem a partir d'ara a fi i efecte que la notació sigui el més senzilla possible.

Anomenem *espectre* al registre experimental de les transicions radiatives que tenen lloc en una mostra formada per moltes molècules. Si les interaccions entre aquestes no juguen un paper important, podrem deduir la forma d'un espectre a partir de les probabilitats de les transicions que pot experimentar cada molècula de la mostra. Substituïrem l'aproximació de primer ordre als coeficients $c_{fi}(t_1)$ per al cas d'una ona PML (eq. 7.79) en l'eq. (7.82):

$$P_{t_1}(E_f) = \frac{F^2}{4\hbar^2} \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \quad (\text{ona PML}) \quad (7.84)$$

Anem a veure que, en aquesta expressió, un dels quocients

$$C_{\pm} \equiv \frac{e^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} \pm \omega}$$

³¹A partir de l'instant t_1 aquesta probabilitat es manté constant, atès que el sistema torna a ser conservatiu i l'eq. (7.66) es redueix a la (7.65).

pot negligir-se en front de l'altre.

- ⇒ En efecte, l'exponencial complexa $e^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t}$ té mòdul 1, per la qual cosa el numerador de $C_{\pm}$ està fitat per ± 2 :

$$\left| e^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t_1} - 1 \right| \leq 2$$

En el denominador, tant ω_{fi} com ω prenen valors que van des dels 10^8 rad/s de les freqüències més baixes utilitzades en ressonància magnètica nuclear fins a valors de 10^{20} rad/s en espectroscòpia Mössbauer. Per tant, els quocients $C_{\pm}$ seran negligibles a no ser que el seu denominador sigui proper a zero. Si $E_f > E_i$, ω_{fi} serà positiva (eq. 7.71) i, com que la freqüència de la radiació és sempre positiva, el quocient C_+ serà sempre negligible. Per contra, C_- presentarà una indeterminació del tipus $\frac{0}{0}$ quan ω tendeix a ω_{fi} que, un cop resolta mitjançant la regla de l'Hôpital, condueix a un valor límit no menyspreable:

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} - \omega} = \lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} \frac{-it_1 e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1}}{-1} = it_1 \quad (7.85)$$

I, viceversa, si $E_f < E_i$, ω_{fi} serà negativa i podrem negligir C_- en front de C_+ , que tendeix a it_1 quan ω s'acosta a $-\omega_{fi} = |\omega_{fi}|$. En el primer cas ($E_f > E_i$),³²

$$\begin{aligned} P_{t_1}(E_f) &\equiv P(f \leftarrow i) = \frac{F^2 \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \\ &= \frac{F^2 \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2}{4\hbar^2} \left(\frac{e^{-i(\omega_{fi} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right) \left(\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right) \\ &= \frac{F^2 \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2}{4\hbar^2} \frac{1 - e^{-i(\omega_{fi} - \omega)t_1} - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_1} + 1}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \end{aligned}$$

Com que $e^{-i\alpha} + e^{i\alpha} = 2 \cos \alpha$ (eq. (A.11), pàg. 267),

$$P(f \leftarrow i) = \frac{F^2 \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2}{4\hbar^2} \frac{2 - 2 \cos(\omega_{fi} - \omega)t_1}{(\omega_{fi} - \omega)^2}$$

i, si tenim en compte la relació $1 - \cos \alpha = 2 \sin^2(\alpha/2)$ (eq. (D.1), pàg. 277),

$$P(f \leftarrow i) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (E_f > E_i, \text{ ona PML}) \quad (7.86)$$

³²La notació que utilitzarem d'ara endavant per assenyalar les transicions s'ajusta a la recomanació de la IUPAC d'escriure primer l'estat d'energia més gran i després el d'energia més petita, separats per una fletxa que assenyalava la direcció de la transició. Així doncs, $P(f \leftarrow i)$ representarà la probabilitat de transició d'un estat i a un altre d'energia superior f , i $P(i \rightarrow f)$ serà la probabilitat de transició d'un estat i a un altre d'energia inferior f . Amb la finalitat de simplificar la notació ometrem la indicació del temps d'interacció t_1 en la probabilitat de transició.

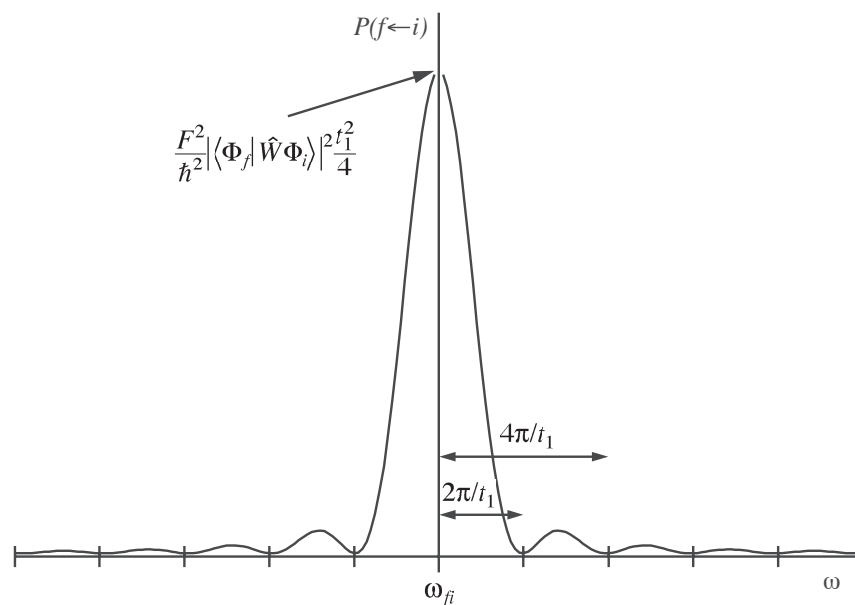


Figura 7.8: Probabilitat d'una transició radiativa en funció de la freqüència de la radiació per a un temps d'interacció t_1 i $\omega_{fi} > 0$.

La representació de $P(f \leftarrow i)$ en front de ω (fig. 7.8) presenta, tal i com havíem anticipat, un màxim pronunciat i estret a ω_{fi} i decau ràpidament quan ω s'allunya de ω_{fi} (exercici 7.15). Per tant, si $E_f > E_i$ la probabilitat de la transició $\Phi_f \leftarrow \Phi_i$ serà molt petita a no ser que $\omega \approx \omega_{fi}$, és a dir,

$$E_f - E_i \approx \hbar\omega \quad (E_f > E_i) \quad (7.87)$$

De la mateixa manera s'obté, per a $E_f < E_i$ (exercici 7.14),

$$P(i \rightarrow f) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} + \omega)t_1/2]}{(\omega_{fi} + \omega)^2} \quad (E_f < E_i, \text{ ona PML}) \quad (7.88)$$

y la probabilitat de la transició $\Phi_i \rightarrow \Phi_f$ serà negligible a no ser que $\omega \approx -\omega_{fi}$, és a dir,

$$E_i - E_f \approx \hbar\omega \quad (E_f < E_i) \quad (7.89)$$

Exercici 7.14

⚡Dedueu les eqs. (7.88) i (7.89) partint de l'eq. (7.84) amb $E_f < E_i$.

En el cas $E_f > E_i$ la transició implica un guany de l'energia $\hbar\omega$ per part de la molècula, i direm que aquesta ha *absorbit* un *quantum* d'energia electromagnètica

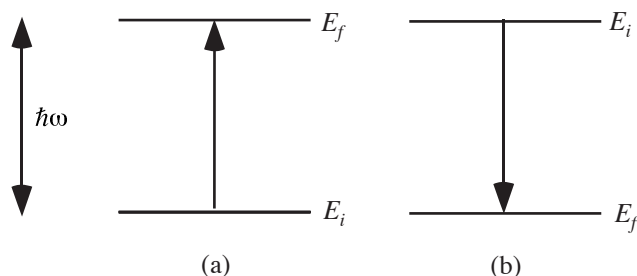


Figura 7.9: Conservació de l'energia en processos d'absorció (a) i emissió (b) monofotònics.

o fotó d'energia $\hbar\omega$ (fig. 7.9 a). En el segon cas, la transició implica una pèrdua de l'energia $\hbar\omega$ per part de la molècula, energia que se sumarà a la de la radiació; direm, llavors, que la molècula ha *emès* un fotó d'energia $\hbar\omega$ (fig. 7.9 b). Per tant, les eqs. (7.87) i (7.89) expressen la llei de la conservació de l'energia: el canvi energètic que experimenta la molècula en un procés d'absorció/emissió coincideix amb l'energia del fotó absorbit/emès^{33,34,35}. Com que s'absorbeix o emet un sol fotó a cada procés, direm que es tracta de *processos monofotònics*.

El tipus d'emissió descrit per l'eq. (7.88) s'anomena *emissió induïda* o *estimulada*, en referència a la necessitat que la molècula estigui sotmesa a un camp electromagnètic perquè el procés es produeixi. En efecte, en absència de radiació s'anul·la el valor de F en les eqs. (7.86) i (7.88) i $P(f \leftarrow i) = P(i \rightarrow f) = 0$. En el cas de l'absorció aquest resultat era previsible: una molècula no pot augmentar la seva energia sense un font energètica externa. En canvi, és concebible una emissió energètica no provocada per causes externes a la molècula, de manera que no hi ha raons òbvies que expliquin la necessitat d'una font de radiació externa per induir l'emissió. De fet, a l'apartat 7.4.5 veurem que la matèria pot emetre radiació de manera *espontània*, la qual cosa no admet una explicació satisfactòria sota el formalisme semiclàssic que estem desenvolupant. Aquesta emissió espontània, juntament amb les interaccions intermoleculars (secció 7.6), constitueixen les principals vies de desexcitació molecular. En l'emissió induïda la radiació inductora

³³El fet que les eqs. (7.87) i (7.89) representin igualtats aproximades pot induir a creure que la llei de la conservació de l'energia no es compleix estrictament en el context quàntic. Un anàlisi detallat del problema, però, demostra que aquesta conclusió és falsa (vegeu l'apèndix D).

³⁴En el tractament semiclàssic la radiació intervé com un camp exterior al sistema estudiat (la molècula); per tant, aquest no està aïllat i la seva energia pot canviar. Malgrat tot, el sistema matèria + radiació sí és aïllat i la seva energia s'ha de conservar. Aquest és el sistema que hom considera en el tractament quàntic de la interacció, en el qual, el fotó sorgeix, de forma natural, com a conseqüència de la quantització de l'energia electromagnètica (vegeu l'apartat 7.4.5). En el tractament semiclàssic, per contra, s'ha d'introduir la noció de fotó, de manera un xic forçada, per poder interpretar les eqs. (7.87) i (7.89) a partir de la llei de la conservació de l'energia.

³⁵Fins a l'eq. (7.72) el desenvolupament és aplicable a qualsevol estat inicial. Si aquest fos no estacionari s'hauria de substituir ' i ' per ' k ' i afegir $\sum_k c_k(0)$ a la dreta de les equacions que determinen $c_{ki}^{(1)}(t)$ a partir de l'apartat 7.4.1. Això obriria la possibilitat de transicions entre qualssevol dels estats estacionaris que participen en $\Psi(x, 0)$ i els estats finals "accessibles" des d'ells sense violar la conservació de l'energia.

juga un paper similar al dels catalitzadors en les reaccions químiques: la presència de fotons d'energia igual (o similar) a la de la transició $E_i \rightarrow E_f$ facilita aquest procés sense que els fotons inductors es vegin afectats pel mateix ni apareguin en el balanç energètic global. L'emissió induïda fou predita per Einstein el 1916 i detectada experimentalment els anys vint, però va rebre escassa atenció fins al desenvolupament del *màser* el 1954 i els *làsers* a partir de 1960 (secció 7.10).

Fins ara hem usat, per evidents raons mnemotècniques, els subíndexs i i f per identificar els estats inicial i final d'una transició. Tanmateix, serà més pràctic, d'ara endavant, identificar els estats *superior* i *inferior* independentment que es corresponguin amb l'inicial i el final (emissió) o a la inversa (absorció). Tot seguint novament un criteri mnemotècnic, usarem el subíndex s per al superior i l' i per a l'inferior.³⁶ Amb aquesta notació, la probabilitat d'un procés d'absorció serà (eq. 7.86):

$$P(s \leftarrow i) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \langle \Phi_s | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2} \quad (7.90)$$

La d'un procés d'emissió s'obté fent les substitucions $i \rightarrow s$ i $f \rightarrow i$ a l'eq. (7.88):

$$P(s \rightarrow i) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \langle \Phi_i | \widehat{W} | \Phi_s \rangle \right|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{is} + \omega)t_1/2]}{(\omega_{is} + \omega)^2} \quad (7.91)$$

i les eqs. (7.87) i (7.89) adopten la mateixa forma:

$$\boxed{E_s - E_i \approx \hbar\omega = h\nu} \quad (E_s > E_i) \quad (7.92)$$

Si tenim en compte que, donada l'hermiticitat de $\widehat{W}$, $\langle \Phi_i | \widehat{W} | \Phi_s \rangle = \langle \Phi_s | \widehat{W} | \Phi_i \rangle^*$ (vegeu l'eq. (J.8), pàg. 294) i que $\omega_{is} = -\omega_{si}$, podem reescriure l'eq. (7.91):

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

que, comparada amb (7.90), condueix al resultat:

$$P(s \leftarrow i) = P(s \rightarrow i)$$

És a dir, la probabilitat que una molècula que es trobi en un estat Φ_i passi a un estat d'energia superior Φ_s , mitjançant l'absorció de radiació de freqüència ω_{si} , és igual a la probabilitat que una molècula que es trobi en l'estat Φ_s , sotmesa a la mateixa radiació, passi a l'estat Φ_i per emissió induïda. Quan vulguem referir-nos a una transició entre els estats Φ_s i Φ_i sense especificar si es tracta d'una absorció

³⁶Quan la notació dels estats conté subíndexs és més pràctic identificar l'estat superior amb una "prima" (') i l'inferior amb una "segona" ("), tal i com recomana la IUPAC. Aquesta és la notació que utilitzarem per desenvolupar alguns aspectes de l'espectroscòpia atòmica (secció 7.5) i l'espectroscòpia molecular (secció 7.9).

o d'una emissió ho indicarem mitjançant una doble fletxa: $\Phi_s \leftrightarrow \Phi_i$:

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{F^2}{\hbar^2} \left| \langle \Phi_s | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2} \quad (E_s > E_i, \text{ ona PML}) \quad (7.93)$$

A mesura que augmenta el temps d'interacció, el màxim que presenta $P(s \leftrightarrow i)$ a $\omega = \omega_{si}$ creix i s'estreny (fig. 7.8 i exercici 7.15 a), per la qual cosa, en el límit $t_1 \rightarrow \infty$, la relació (7.92) es complirà estrictament; és a dir, només podrà absorbir-se o emetre's radiació de freqüència ω_{si} . Les condicions experimentals que es donen a la majoria de les tècniques espectroscòpiques s'aproximen molt a aquesta situació límit però, per a temps d'interacció molt curts l'amplada de la corba $P(s \leftrightarrow i)$ en funció de ω deixa de ser menyspreable i poden detectar-se transicions a freqüències sensiblement diferents de ω_{si} . Aquestes són les condicions en què treballa la RMN de *polsos* (irradiacions de curta durada i elevada intensitat), que serà considerada a la secció 7.13 (vegeu també l'exercici 7.52, pàg. 842), i poden arribar a donar-se al visible (i zones properes) si es fan servir com a fonts de radiació làsers polsants (vegeu l'apartat 7.10.1 i l'exercici 7.15 c i d).

Exercici 7.15

Considerem la funció:

$$f(\omega) = \frac{\sin^2 [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2} \quad (7.94)$$

- a) Demostreu que $f(\omega)$ s'anul·la per a $\omega = \omega_{si} + (n2\pi/t_1)$, amb $n = \pm 1, \pm 2, \dots$, i que tendeix al valor $(t_1/2)^2$ quan $\omega \rightarrow \omega_{si}$.
b) Demostreu que $f(\omega)$ presenta extrems per a valors de ω tals que $(\omega_{si} - \omega)t_1/2 = \tan [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]$ (a més dels zeros trobats a l'apartat a) i en $\omega = \omega_{si}$). Els valors esmentats de ω poden determinar-se emprant el mètode de Newton-Rapson per obtenir els zeros de la funció $x - \tan x$, la qual cosa condueix al següent resultat:

$$\frac{(\omega_{si} - \omega)t_1}{2} = \pm 1,43\pi, \pm 2,46\pi, \pm 3,47\pi, \dots \quad (7.95)$$

Cadascun d'aquests valors es troba entre dos zeros consecutius de la funció positiva $f(\omega)$ ($\frac{(\omega_{si} - \omega)t_1}{2} = \pm\pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots$) i, en conseqüència, ha de correspondre a un màxim d'aquesta funció. El mateix passa amb $\omega = \omega_{si}$, que es troba entre els dos zeros més propers a ω_{si} . Comproveu que, si anomenem $\omega_{\pm 1}, \omega_{\pm 2}, \omega_{\pm 3}, \dots$ als valors de ω en la sèrie (7.95), es compleix:

$$\frac{f(\omega_{\pm 1})}{f(\omega_{si})} = \frac{\sin^2 1,43\pi}{(1,43\pi)^2} = 0,047 \quad \frac{f(\omega_{\pm 2})}{f(\omega_{si})} = 0,016 \quad \frac{f(\omega_{\pm 3})}{f(\omega_{si})} = 0,008 \quad \dots$$

c) D'acord amb els resultats de l'apartat a), les coordenades dels zeros de $f(\omega)$ relatives al màxim absolut ω_{si} són $\omega - \omega_{si} = n2\pi/t_1$ o, en unitats de freqüència, $\nu - \nu_{si} = n/t_1$. El valor de $\nu - \nu_{si}$ per al primer zero ($n = 1$) és una mesura de l'amplada de la corba $f(\nu)$. Calculeu aquesta amplada per a un temps d'interacció de $10 \mu\text{s}$, típic dels polsos que s'empren en RMN i dels làsers de polsos curts. Comproveu que l'amplada de f és gran en comparació amb l'interval de freqüències que comprèn un espectre de RMN de protó obtingut emprant radiació de 500 MHz , que és d'uns 7 kHz ; això fa que la funció f pugui considerar-se constant al llarg de l'espectre. Els espectres visibles, en canvi, abasten intervals de freqüències molt més grans que l'amplada de f ; així l'espectre visible del I_2 (fig. 7.38) va des de uns 460 fins a 600 THz , és a dir, un interval d'uns 140 THz .

d) Repetiu el càlcul de l'apartat anterior per a un temps d'interacció d' 1 s , que pot considerar-se representatiu de la RMN d'ona contínua (secció 7.13) i d'un làser de pols llarg, i comproveu que l'amplada de f és petita respecte de l'interval de freqüències en els dos tipus d'espectres considerats.

Resultats: c) 100 kHz ; d) 1 Hz .

Radiació policromàtica

La majoria de les fonts de radiació no són monocromàtiques i, per tant, haurem d'estendre a aquests casos l'expressió (7.93) per a la probabilitat de transició.

⇒ Aquesta és proporcional a F^2 que, al seu torn, és proporcional a la densitat d'energia mitjana que transporta l'ona electromagnètica (eq. (A.17), pàg. 1209):

$$\bar{\rho}_E = \frac{1}{2}\varepsilon_0 F^2 \quad (\text{ona PML}) \quad (7.96)$$

Expressant F^2 en funció de $\bar{\rho}_E$, l'eq. (7.93) adopta la forma:

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{2}{\hbar^2 \varepsilon_0} \bar{\rho}_E \left| \langle \Phi_s | \widehat{W} \Phi_i \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2} \quad (\text{ona PML}) \quad (7.97)$$

Per tal d'estendre aquesta expressió a una font de radiació no monocromàtica, polaritzada segons l'eix x i que es propagui segons l'eix z (ona PL) només caldrà substituir la densitat d'energia radiant $\bar{\rho}_E$ per la densitat d'energia que correspon a la radiació amb freqüència angular compresa en un interval $d\omega$ centrat en ω :

$$\frac{d\bar{\rho}_E}{d\omega} d\omega = u(\omega) d\omega \quad (7.98)$$

—on $u(\omega)$ és la *densitat d'energia per unitat de freqüència angular* (energia per unitat de volum i unitat de freqüència angular)— i integrar sobre ω :

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{2}{\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \langle \Phi_s | \widehat{W} \Phi_i \rangle \right|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2 [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2} u(\omega) d\omega$$

Com que l'integrand d'aquesta expressió conté un quocient que tendeix ràpidament a zero quan ω s'aparta del valor positiu ω_{si} , podem substituir $u(\omega)$ per $u(\omega_{si})$ i estendre el límit inferior de la integral fins a $-\infty$. Això permet emprar el resultat (vegeu l'eq. (F.9), pàg. 283)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 ax}{x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 a(-x)}{(-x)^2} dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 ax}{x^2} dx = \pi a$$

per tal de resoldre la integral:³⁷

$$\begin{aligned} P(s \leftrightarrow i) &= \frac{2}{\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \langle \Phi_s | \widehat{W} \Phi_i \rangle \right|^2 u(\omega_{si}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 [(\omega_{si} - \omega)t_1/2]}{(\omega_{si} - \omega)^2} d(\omega - \omega_{si}) \\ &= \frac{\pi t_1}{\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \langle \Phi_s | \widehat{W} \Phi_i \rangle \right|^2 u(\omega_{si}) \end{aligned}$$

Introduint, finalment, la definició (7.77) de $\widehat{W}$ s'obté:

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{\pi t_1}{\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \langle \Phi_s | \widehat{d}_x \Phi_i \rangle + \frac{1}{c} \langle \Phi_s | \widehat{\mu}_y \Phi_i \rangle \right|^2 u(\omega_{si}) \quad (\text{ona PL}) \quad (7.99)$$

Si es treballa en unitats de freqüència no angular (més usals a la pràctica espectroscòpica) s'ha de substituir $u(\omega)$ per la densitat d'energia per unitat de freqüència $u(\nu)$, la relació de la qual amb $u(\omega)$ és immediata (vegeu les eqs. (7.98) i (7.8)):

$$u(\nu) \equiv \frac{d\bar{\rho}_E}{d\nu} = \frac{d\bar{\rho}_E}{d\omega} \frac{d\omega}{d\nu} = 2\pi u(\omega)$$

Si aïllem $u(\omega)$ i substituïm en l'eq. (7.99), arribem al resultat:

$$\boxed{P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{2\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \langle \Phi_s | \widehat{d}_x \Phi_i \rangle + \frac{1}{c} \langle \Phi_s | \widehat{\mu}_y \Phi_i \rangle \right|^2 u(\nu_{si})} \quad (\text{ona PL}) \quad (7.100)$$

on

$$\boxed{\nu_{si} \equiv \frac{\omega_{si}}{2\pi} = \frac{E_s - E_i}{h}} \quad (7.101)$$

³⁷ Aquesta aproximació introdueix molt poc error si el temps d'interacció és suficientment llarg (vegeu l'exercici 7.15), la qual cosa sembla que entra en contradicció amb la hipòtesi de partida del mètode pertorbacional: els temps d'interacció han de ser suficientment curts perquè els coeficients $c_{fi}(t_1)$ s'apartin poc dels seus valors inicials (eq. 7.73). Nogensmenys, es pot comprovar que ambdues condicions es compleixen simultàniament en la majoria de les tècniques espectroscòpiques. La principal excepció la constitueix la RMN de polsos, en la qual els coeficients pateixen canvis massa importants com perquè hom pugui descriure el fenomen mitjançant el mètode de perturbacions depenents del temps (apartat 7.13.2).

Exercici 7.16

☞ Comproveu que, si es parteix de l'eq. (7.80) per al coeficient $c_{si}^{(1)}(t)$ corresponent a una transició provocada per una ona plana monocromàtica amb polarització arbitrària (eqs. (7.12) i (7.13)) i s'aplica un tractament anàleg al qual ens ha conduït des de l'eq. (7.79) fins a l'eq. (7.100) s'obté, per a una ona plana amb densitat d'energia per unitat de freqüència $u(\nu)$ i polarització arbitrària (tingueu present que l'eq. (A.17), pàg. 1209, proporciona la densitat d'energia *total* transportada per l'ona, és a dir, inclou les contribucions elèctrica i magnètica):

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{2\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \vec{u}_F^* \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{d} \Phi_i \right\rangle + \frac{1}{c} \vec{u}_B^* \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu} \Phi_i \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \quad (\text{ona plana}) \quad (7.102)$$

i, per al cas particular d'una ona plana amb polarització circular (*PC*) (equacions de partida (7.17) i (7.18)) amb $\varphi = 0$,

$$P_{D/L}(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{2\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \vec{u}_{D/L}^* \cdot \left(\left\langle \Phi_s \left| \hat{d} \Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu} \Phi_i \right\rangle \right) \right|^2 u(\nu_{si}) \quad (\text{ona PC}) \quad (7.103)$$

amb $\vec{u}_{D/L} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x \pm i\vec{u}_y)$.

7.4.3 Regles de selecció per a processos monofotònics

D'acord amb l'eq. (7.100), la probabilitat de transició entre els estats Φ_s i Φ_i d'una molècula per interacció amb una ona electromagnètica plana que es propagui segons la direcció de l'eix z polaritzada segons l'eix x és, en primer ordre pertorbacional, proporcional a

$$\left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{d}_x \Phi_i \right\rangle + \frac{1}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}_y \Phi_i \right\rangle \right|^2 \quad (7.104)$$

Si aquest terme no s'anul·la, direm que la transició està *permesa en primer ordre* (o *en processos monofotònics*) i, en cas contrari, direm que està *prohibida en primer ordre*.³⁸ La probabilitat d'una transició prohibida en primer ordre serà molt menor que la d'una permesa en primer ordre, però no té per què anul·lar-se, atès que pot rebre contribucions d'ordres pertorbacionals superiors.

Si no s'anul·la el primer sumand de l'eq. (7.104):

$$\left\langle \Phi_s \left| \hat{d}_x \Phi_i \right\rangle \neq 0 \quad (7.105)$$

³⁸En sentit estricte, perquè una transició estigui prohibida en primer ordre haurien d'anul·lar-se també les contribucions quadrupolars elèctrica i magnètica, octopolars, etc., a la probabilitat de transició, les quals han estat omeses a la deducció de l'eq. (7.104).

direm que la transició està *permesa per dipol elèctric* (o que es tracta d'una *transició per dipol elèctric* o *dipolar elèctrica*) i, en cas contrari, direm que està *prohibida per dipol elèctric*. De la mateixa manera, si

$$\langle \Phi_s | \widehat{\mu}_y \Phi_i \rangle \neq 0 \quad (7.106)$$

direm que la transició està *permesa per dipol magnètic* i, en cas contrari, direm que està *prohibida per dipol magnètic*. La contribució del moment magnètic a la probabilitat d'una transició és, normalment, petita en front de la de l'elèctric (eq. 7.32); per tant, si una transició està permesa per dipol elèctric podrem negligir, en la majoria de casos, el terme magnètic:

$$\langle \Phi_s | \widehat{W} \Phi_i \rangle \approx \langle \Phi_s | \widehat{d}_x \Phi_i \rangle$$

Aquest és el cas, per exemple, de les transicions que originen els espectres d'absorció i d'emissió atòmics i els moleculars rotacional, vibracional i electrònic. Contràriament, les transicions que donen lloc als espectres de ressonància magnètica nuclear i ressonància de spin electrònic estan prohibides per dipol elèctric i permeses per dipol magnètic (són *transicions per dipol magnètic* o *dipolars magnètiques*), de manera que:

$$\langle \Phi_s | \widehat{W} \Phi_i \rangle \approx \frac{1}{c} \langle \Phi_s | \widehat{\mu}_y \Phi_i \rangle$$

☞ Considerem un oscil·lador harmònic unidimensional amb massa m , càrrega elèctrica q i constant de força k que es mou al llarg de l'eix x . Si, estant en el seu estat fonamental Φ_0 , és irradiat mitjançant una ona PML de freqüència $\nu_{10} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$ polaritzada segons la direcció de l'eix x , podrà produir-se la transició de Φ_0 a Φ_1 per dipol elèctric si:

$$\langle \Phi_1 | \widehat{d}_x \Phi_0 \rangle \neq 0$$

ja que, segons les eqs. (3.26) i (3.18), es compleix la condició de conservació de l'energia (eq. 7.92):

$$E_1 - E_0 = h\nu_{10} \quad (7.107)$$

La integral de l'equació anterior pot resoldre's introduint les expressions de $\Phi_1(x)$ (eq. 3.30) i $\Phi_0(x)$ (eq. 3.29) i emprant l'eq. (F.5) (pàg. 283):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1^*(x) q x \Phi_0(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} q x \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} dx \\ &= \left(\frac{2\alpha^2}{\pi} \right)^{1/2} 2q \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{q}{\sqrt{2\alpha}} \neq 0 \end{aligned} \quad (7.108)$$

La conclusió és, doncs, que la transició $\Phi_1 \leftarrow \Phi_0$ està permesa per dipol elèctric, i la seva probabilitat podrà determinar-se introduint el resultat anterior en l'eq. (7.100).

Si la freqüència de la radiació fos $2\nu_{10}$ podríem esperar que fóra possible la transició $\Phi_2 \leftarrow \Phi_0$, atès que $E_2 - E_0 = 2\nu_{10}$. Tanmateix, aquesta transició està prohibida per dipol elèctric:

$$\langle \Phi_2 | \widehat{d}_x \Phi_0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_2^*(x) qx \Phi_0(x) dx = 0 \quad (7.109)$$

a causa de que l'integrand és una funció senar de x : Φ_0 i Φ_2 són parells (vegeu l'eq. (3.31)) i qx és senar. Per tant, la seva probabilitat serà nul·la o molt petita (podria rebre contribucions d'altres termes del desenvolupament multipolar o d'ordres pertorbacionals superiors).

La interpretació física dels resultats anteriors és senzilla. Com que la transició $\Phi_1 \leftarrow \Phi_0$ està permesa, la irradiació produirà un augment del coeficient $c_{10}(t)$ de $\Phi_1(x)$ (inicialment nul) acompanyat de la disminució del coeficient $c_{00}(t)$ de $\Phi_0(x)$ (inicialment igual a la unitat) necessària per mantenir normalitzada la funció d'ona (eq. 7.67):³⁹

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

Calculem el valor esperat del component x del moment dipolar elèctric per a aquesta funció d'ona:

$$\begin{aligned} \langle d_x \rangle(t) &= \langle \Psi(x; t) | \widehat{d}_x \Psi(x; t) \rangle \\ &= \langle c_{00}(t) e^{-iE_0 t/\hbar} \Phi_0(x) + c_{10}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} \Phi_1(x) \\ &\quad \left| qx \left[c_{00}(t) e^{-iE_0 t/\hbar} \Phi_0(x) + c_{10}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} \Phi_1(x) \right] \right\rangle \\ &= q \left\{ c_{00}(t)^* c_{00}(t) \langle \Phi_0(x) | x \Phi_0(x) \rangle + c_{00}(t)^* c_{10}(t) e^{i(E_0 - E_1)t/\hbar} \langle \Phi_0(x) | x \Phi_1(x) \rangle \right. \\ &\quad \left. + c_{10}(t)^* c_{00}(t) e^{i(E_1 - E_0)t/\hbar} \langle \Phi_1(x) | x \Phi_0(x) \rangle + c_{10}(t)^* c_{10}(t) \langle \Phi_1(x) | x \Phi_1(x) \rangle \right\} \end{aligned}$$

Els valors esperats de x en els estats Φ_0 i Φ_1 s'anul·len perquè són integrals amb integrand senar i límits simètrics respecte de l'origen (vegeu les pàgs. 77 i 78), i els productes creuats ja han estat calculats (eq. 7.108), de manera que, tenint en compte que l'últim terme és complex conjugat de l'anterior (vegeu l'eq. (A.9), pàg. 267):

$$\langle d_x \rangle(t) = \frac{q}{\sqrt{2\alpha}} 2 \operatorname{Re} \left[c_{00}(t)^* c_{10}(t) e^{i(E_0 - E_1)t/\hbar} \right]$$

El coeficient $c_{10}(t)$ pot obtenir-se a partir de les eqs. (7.79) i (7.85):

$$c_{fi}(t) = i \frac{F \langle \Phi_f | \widehat{d}_x \Phi_i \rangle}{2\hbar} t \quad \text{per a } \omega = \omega_{fi} \quad (7.110)$$

³⁹Hem prescindit del superíndex (1) que indica l'ordre pertorbacional.

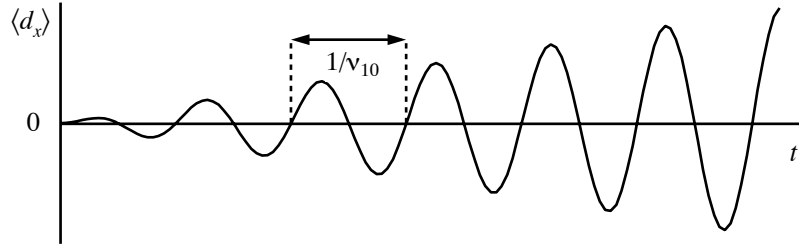


Figura 7.10: Evolució temporal del moment dipolar elèctric d'un oscil·lador harmònic unidimensional carregat, inicialment en el seu estat fonamental, sotmès a una ona PML de radiació de freqüència ν_{10} .

i, d'acord amb l'eq. (7.108),

$$c_{10}(t) = i \frac{Fq}{2\hbar\sqrt{2\alpha}} t$$

Tot i que aquest coeficient creix linealment amb el temps, el seu valor s'ha de mantenir petit perquè el tractament pertorbacional a primer ordre sigui aplicable. Igualment, el coeficient $c_{00}(t)$ s'ha de mantenir proper a la unitat de manera que $c_{00}(t)^* c_{10}(t) \approx c_{10}(t)$. Si tenim en compte això i substituïm $E_0 - E_1$ per $-\hbar\nu_{10}$ (eq. 7.107) s'obté:

$$\langle d_x \rangle(t) \approx \frac{q}{\sqrt{2\alpha}} 2 \operatorname{Re} \left[i \frac{Fq}{2\hbar\sqrt{2\alpha}} t e^{-i2\pi\nu_{10}t} \right] = \frac{Fq^2}{2\hbar\alpha} t \sin 2\pi\nu_{10}t \quad t \in (0, t_1) \quad (7.111)$$

Com que l'oscil·lador només té coordenada x , els components y i z del moment dipolar elèctric són nuls, i podem concloure que la radiació induïx en el sistema un moment dipolar elèctric paral·lel a l'eix x que oscil·la amb freqüència igual a la de la radiació i amplitud creixent linealment amb t (per a t i F suficientment petits) (fig. 7.10). Si fem un llenguatge clàssic, podem dir que l'oscil·lador “entra en ressonància” amb la radiació quan la freqüència d'aquesta compleix la condició (7.107), produint-se una eficient transferència energètica entre ambdós. Aquesta equació sol anomenar-se, doncs, *condició de ressonància*. En interrompre's la irradiació, a l'instant t_1 , s'atura l'evolució dels coeficients c_{00} i c_{10} en els valors que tenien en aquell instant, ja que el sistema torna a ser conservatiu (vegeu la fig. 7.7 i l'eq. (7.65)). Si $c_{10}(t_1) \neq 0$, l'oscil·lador quedarà en un estat no estacionari, tal i com palesen les oscil·lacions que experimenta $\langle d_x \rangle$.⁴⁰

El cas de la transició $\Phi_2 \leftarrow \Phi_0$, en canvi, no respon al que caldria esperar clàssicament: encara que es compleixi la condició de ressonància no s'observa

⁴⁰ Aquestes oscil·lacions es produeixen perquè la densitat de probabilitat en un estat no estacionari varia periòdicament amb el temps (vegeu l'eq. (2.108) i la discussió que l'acompanya).

una transferència energètica important. Això s'explica fàcilment calculant $\langle d_x \rangle(t)$ per a una funció d'ona del tipus:

$$\Psi(x;t) = c_{00}(t) e^{-iE_0 t/\hbar} \Phi_0(x) + c_{20}(t) e^{-iE_2 t/\hbar} \Phi_2(x)$$

Com que Φ_0 i Φ_2 són funcions parelles, $\langle \Phi_0(x) | x \Phi_2(x) \rangle = \langle \Phi_2(x) | x \Phi_0(x) \rangle = 0$ i $\langle d_x \rangle$ s'anul·la en tot moment; és a dir, les oscil·lacions de la càrrega q en un estat no estacionari combinació lineal de Φ_0 i Φ_2 no produeixen un moment dipolar elèctric que pugui interaccionar amb el camp elèctric de la radiació i absorbir energia d'aquesta. És fàcil comprovar que aquestes oscil·lacions produeixen un moment quadrupolar elèctric oscil·lant que interaccionarà amb el gradient del camp elèctric, de manera que la transició estarà permesa per quadrupol elèctric. Per tant, es produirà una certa transferència energètica entre matèria i radiació, encara que menys intensa que en el cas de la transició permesa per dipol elèctric $\Phi_1 \leftarrow \Phi_0$.

Un estudi paral·lel a l'anterior pot ser aplicat a les transicions per dipol magnètic (vegeu els exercicis 7.18 i 7.19).

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

Exercici 7.18

➤ Un àtom d'hidrogen que es troba a l'estat $1s\alpha$ és irradiat mitjançant una ona plana polaritzada segons la direcció de l'eix z i que avança segons la de l'eix y (camp magnètic dirigit segons l'eix x).

a) Indiqueu si està permesa per dipol elèctric i/o per dipol magnètic la transició a l'estat $2p_z\alpha$. *Suggestions:* Prescindiu dels efectes relativistes. En el càlcul de la integral del moment magnètic empreneu les eqs. (4.19) i (4.20) per expressar $\hat{l}_x$ o $\hat{s}_x$ en funció de $\hat{l}_+$ i $\hat{l}_-$ o $\hat{s}_+$ i $\hat{s}_-$ i poder usar l'eq. (4.32).

b) Determineu la freqüència que correspon a la transició i indiqueu en quina zona de l'espectre electromagnètic se situa. ¿Quina tècnica espectroscòpica estudia aquest tipus de transicions?

c) Determineu $\langle d_z \rangle$ i $\langle \mu_x \rangle$ en funció de t prenent l'expressió de primer ordre per al coeficient de la funció $2p_z\alpha$ (eq. (7.110) amb d_x substituït per d_z o per μ_x/c) i aproximant el coeficient de la $1s\alpha$ per la unitat. Interpreteu els resultats de l'apartat a) en funció de les expressions obtingudes.

Resultats: a) sí i no; b) 2467 THz; zona UV; espectroscòpia electrònica; c) $\langle d_z \rangle = (2^{15}F/3^{10})t \sin(3t/8)$ u.a.; $\langle \mu_x \rangle = 0$.

Exercici 7.19

☞ Un àtom d'hidrogen que es troba a l'estat $1s\beta$, sotmès a un camp magnètic d'intensitat B_0 dirigit segons la direcció de l'eix z , és irradiat mitjançant una ona plana polaritzada segons la direcció de l'eix x i que avança segons la de l'eix z (camp magnètic dirigit segons l'eix y).

a) Indiqueu si està permesa per dipol elèctric i/o per dipol magnètic la transició a l'estat $1s\alpha$, l'energia del qual és $2B_0\mu_B$ superior a la del $1s\beta$ (eq. 6.393). *Suggeriment:* Empleu les eqs. (4.19) i (4.20) per expressar $\hat{s}_y$ en funció de $\hat{s}_+$ i $\hat{s}_-$ i poder usar l'eq. (4.32).

b) Determineu la freqüència que correspondria a la transició per a $B_0 = 2$ T i indiqueu la zona de l'espectre electromagnètic en la qual es troba. ¿Quina tècnica espectroscòpica estudia aquest tipus de transicions?

c) Determineu $\langle d_x \rangle$ i $\langle \mu_y \rangle$ en funció de t prenent l'expressió de primer ordre per al coeficient de la funció $1s\alpha$ (eq. (7.110), substituint d_x per μ_y/c en el segon cas) i aproximant el coeficient de la $1s\beta$ per la unitat. Interpreteu els resultats de l'apartat a) en funció de les expressions obtingudes.

Resultats: a) no i sí; b) 56 GHz; zona de MW, RSE; c) $\langle d_x \rangle = 0$; $\langle \mu_y \rangle = (-F/8c)t \sin(4\mu_B t)$ u.a.

En molts casos es poden deduir condicions necessàries que han de complir els diferents estats d'un sistema perquè la transició entre ells estigui permesa per dipol elèctric, per dipol magnètic, etc. Aquestes condicions s'anomenen *regles de selecció*.

☞ Vegem, per exemple, quines transicions entre estats estacionaris d'una partícula amb càrrega q en una caixa de potencial unidimensional d'extremes 0 i a estan permeses per dipol elèctric. Suposarem que la radiació està polaritzada segons la direcció del moviment de la partícula, que prendrem com a eix x . Per tal d'avaluar la integral pertinent expressarem el producte de dos sinus en funció dels cosinus de la suma i la diferència dels arguments (vegeu l'eq. (3.16) i l'apèndix D, pàg. 277):

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{n'}(x) | qx \Phi_{n''}(x) \rangle &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n'\pi x}{a} qx \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n''\pi x}{a} dx \\ &= \frac{q}{a} \int_0^a x \left[\cos \frac{(n' - n'')\pi x}{a} - \cos \frac{(n' + n'')\pi x}{a} \right] dx\end{aligned}$$

Resolem per parts la primera part d'aquesta integral:

$$\int_0^a x \cos \frac{(n' - n'')\pi x}{a} dx = \left[x \sin \frac{(n' - n'')\pi x}{a} \right]_0^a - \int_0^a \sin \frac{(n' - n'')\pi x}{a} dx$$

$$\begin{aligned}
 &= a \sin(n' - n'')\pi + \frac{a}{(n' - n'')\pi} \left[\cos \frac{(n' - n'')\pi x}{a} \right]_0^a \\
 &= \frac{a}{(n' - n'')\pi} [\cos(n' - n'')\pi - 1]
 \end{aligned}$$

Aquesta expressió s'anul·la quan la diferència $n' - n''$ és un nombre parell, però no ho fa si és senar. La segona part de la integral ($\int_0^a x \cos \frac{(n' + n'')\pi x}{a} dx$) només difereix de la primera en la substitució de $n' - n''$ per $n' + n''$, de manera que no s'anul·larà si $n' + n''$ és senar. Però les condicions “ $n' - n''$ senar” i “ $n' + n''$ senar” són equivalents, de manera que podem establir la següent regla de selecció per a transicions per dipol elèctric entre nivells de la caixa de potencial:

$$\Delta n = \text{senar} \quad (7.112)$$

☞ Anàlogament, es pot demostrar, fent servir certes propietats dels polinomis d'Hermite que intervenen en l'expressió general de les funcions d'ona estacionàries d'un oscil·lador (eqs. (3.27) i (3.28)), que:

$$\langle \Phi_{n'} | qx \Phi_{n''} \rangle = \sqrt{\frac{n''}{2\alpha}} \delta_{n', n''-1} + \sqrt{\frac{n''+1}{2\alpha}} \delta_{n', n''+1} \quad (7.113)$$

(vegeu [Levine II] eq. (3.61)). Aquesta integral s'anul·la a no ser que els nombres quàntics n' i n'' difereixin en una unitat; per tant, la regla de selecció per a transicions per dipol elèctric entre els estats estacionaris d'aquest sistema és:

$$\Delta n = \pm 1 \quad (7.114)$$

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*).

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

La majoria de les fonts de radiació produeixen ones no polaritzades, amb un camp elèctric que evoluciona de manera desordenada en un pla perpendicular a la direcció de propagació, la qual, al seu torn, pot canviar en l'espai i en el temps (front no pla). En un cas com aquest, la probabilitat de transició pot rebre contribucions dels tres components cartesianes dels camps elèctric i magnètic. La contribució total del camp elèctric pot expressar-se com a suma de tres termes anàlegs als deduïts per a ones PL (eq. 7.100):

$$P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{2\hbar^2 \varepsilon_0} \left\{ \left| \langle \Phi_s | \widehat{d}_x \Phi_i \rangle \right|^2 u_x(\nu_{si}) + \left| \langle \Phi_s | \widehat{d}_y \Phi_i \rangle \right|^2 u_y(\nu_{si}) + \left| \langle \Phi_s | \widehat{d}_z \Phi_i \rangle \right|^2 u_z(\nu_{si}) \right\} \begin{cases} \text{transició per} \\ \text{dipol elèctric,} \\ \text{ona arbitrària} \end{cases} \quad (7.115)$$

on $u_x(\nu)$, $u_y(\nu)$ i $u_z(\nu)$ són densitats d'energia per unitat de freqüència associades als components x , y , z del camp elèctric. La densitat d'energia total de la radiació és la suma d'aquestes densitats parcials:

$$u(\nu) = u_x(\nu) + u_y(\nu) + u_z(\nu)$$

i, per al cas d'una radiació *isòtropa* (tal que la radiació que rep cada molècula es distribueix uniformement sobre totes les direccions de l'espai i no està polaritzada):

$$u_x(\nu) = u_y(\nu) = u_z(\nu) = \frac{1}{3}u(\nu) \quad (7.116)$$

de forma que:

$$\boxed{P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{6\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \langle \Phi_s | \widehat{\vec{d}} \Phi_i \rangle \right|^2 u(\nu_{si})} \begin{cases} \text{transició per dipol elèctric,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molècula en rotació} \end{cases} \quad (7.117)$$

amb

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

Una font de radiació isòtropa és poc comú, però la radiació que reben les molècules d'una mostra fluida (líquida o gasosa) pot considerar-se isòtropa a la majoria dels efectes, atès que el moviment continu de les molècules fa que canviï ràpidament la seva orientació respecte de la font.⁴¹ D'acord amb l'eq (7.117), només farà falta

⁴¹Un procediment més rigorós que el que hem exposat aquí per mitjanar la probabilitat de transició respecte de les rotacions moleculars pot trobar-se en la referència [Craig] §4.7.

que un dels components del vector $\langle \Phi_s | \hat{\vec{d}} \Phi_i \rangle$ sigui diferent de zero perquè la transició estigui *permesa per dipol elèctric*:

$$\langle \Phi_s | \hat{d}_x \Phi_i \rangle \neq 0 \quad \text{i/o} \quad \langle \Phi_s | \hat{d}_y \Phi_i \rangle \neq 0 \quad \text{i/o} \quad \langle \Phi_s | \hat{d}_z \Phi_i \rangle \neq 0 \quad (7.118)$$

Tot i que aquest vector no representa cap propietat mesurable directament (no és cap valor esperat), se l'anomena *moment dipolar elèctric de la transició*. Anàlogament, una transició estarà *permesa per dipol magnètic* si no s'anul·la algun dels components del *moment dipolar magnètic de la transició* ($\langle \Phi_s | \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \rangle$):

$$\langle \Phi_s | \hat{\mu}_x \Phi_i \rangle \neq 0 \quad \text{i/o} \quad \langle \Phi_s | \hat{\mu}_y \Phi_i \rangle \neq 0 \quad \text{i/o} \quad \langle \Phi_s | \hat{\mu}_z \Phi_i \rangle \neq 0 \quad (7.119)$$

i, si està prohibida per dipol elèctric, la seva probabilitat per a una font de radiació isòtropa s'obté eliminant el terme dipolar elèctric de l'eq. (7.100) i aplicant-li el mateix tractament que ens ha conduït a l'eq. (7.117):

$$\boxed{P(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{6\hbar^2 \varepsilon_0 c^2} |\langle \Phi_s | \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \rangle|^2 u(\nu_{si})} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol magnètic,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molècula en rotació} \end{array} \right. \quad (7.120)$$

amb

$$|\langle \Phi_s | \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \rangle|^2 = |\langle \Phi_s | \hat{\mu}_x \Phi_i \rangle|^2 + |\langle \Phi_s | \hat{\mu}_y \Phi_i \rangle|^2 + |\langle \Phi_s | \hat{\mu}_z \Phi_i \rangle|^2$$

L'explicació d'alguns fenòmens espectroscòpics, com l'*activitat òptica* que presenten les molècules quirals, requereix la inclusió dels termes elèctric i magnètic simultàniament, com veurem a la secció 7.12.

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

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

Exercici 7.24

Un producte de spinorbitals $\psi_1(\vec{w}_1) \dots \psi_n(\vec{w}_n)$ és parell o senar segons sigui

$$\psi_1(-\vec{r}_1, \omega_1) \dots \psi_n(-\vec{r}_n, \omega_n) = \pm \psi_1(\vec{r}_1, \omega_1) \dots \psi_n(\vec{r}_n, \omega_n)$$

- a) Demostreu que la paritat d'un determinant de Slater d'un àtom n -electrònic $\frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \psi_{n_1 l_1 m_1 s_1}(\vec{w}_1) \dots \psi_{n_n l_n m_n s_n}(\vec{w}_n) \right|$ és igual a la paritat de $\sum_{i=1}^n l_i$.
 b) Dedueix la següent regla de selecció per a les transicions per dipol elèctric entre dos estats electrònics atòmics en l'aproximació orbital:

$$\Delta \sum_{i=1}^n l_i = \text{senar}$$

la qual és una extensió de la regla de Laporte (exercici 7.20) a funcions d'ona monoconfiguracionals d'àtoms: les transicions entre estats amb la mateixa paritat estan prohibides per dipol elèctric.

- c) Indiqueu si seran possibles transicions per dipol elèctric entre dos estats atòmics amb la mateixa configuració electrònica.

Resposta: c) no.

A continuació indicarem les principals *regles de selecció* que regeixen en sistemes atòmics i moleculars per a *processos de primer ordre* (*absorcions i emissions monofotòniques*) provocats per *radiació isòtropa no polaritzada* (o qualsevol altre tipus de radiació si els àtoms o molècules de la mostra canvien d'orientació ràpidament). Totes les regles s'apliquen a transicions per dipol elèctric excepte les de RMN, que es refereixen a transicions per dipol magnètic. La deducció d'alguna d'elles i la seva aplicació es discutiran quan s'analitzin les tècniques espectroscòpiques corresponents (seccions 7.5, 7.9 i 7.13).

Àtoms:

$$\text{Regla de Laporte: } \Delta \sum_{i=1}^n l_i = \text{senar} \quad (n = \text{nombre d'electrons}) \quad (7.121)$$

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1 & \Delta S &= 0 \\ \Delta M &= 0, \pm 1 & \Delta M_S &= 0 \end{aligned} \quad (7.122)$$

$$\text{Si la interacció spin-òrbita és important} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{excepte } 0 \leftrightarrow 0 \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad \text{excepte } 0 \leftrightarrow 0 \text{ si } \Delta J = 0 \end{array} \right. \quad (7.123)$$

Molècules diatòmiques:

- Transicions *rotacionals* ($\Delta v = 0$) i/o *vibracionals* ($\Delta v \neq 0$) en un estat electrònic

Ψ_{el} (el subíndex ‘e’ es refereix a la geometria d’equilibri):

$$\vec{d}_e \equiv \left\langle \Psi_{el,e} \left| \hat{d} \right| \Psi_{el,e} \right\rangle \neq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta v = 0, \pm 1, (\pm 2, \dots) \\ \text{menor prob. a major } \Delta v \end{array} \right. \quad (7.124)$$

$$\Delta J = \left\{ \begin{array}{l} \pm 1 \text{ (estat electrònic } ^1\Sigma) \\ 0, \pm 1 \text{ (estat electrònic amb } \Lambda \neq 0) \end{array} \right. \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (7.125)$$

- Transicions *electròniques*:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta M_S = 0 \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \text{ (cas més general)} \quad (7.126)$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- \text{ prohibida} \quad \text{Regla de Laporte (homonuclears): } g \leftrightarrow u \quad (7.127)$$

Estructura fina vibracional (“principi” de Franck-Condon):

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

Molècules poliatòmiques:

- Transicions *rotacionals* ($\Delta v_i = 0, \forall i$):

$$\vec{d}_e \neq 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (7.128)$$

$$\text{Rotor simètric:} \quad \Delta K = 0 \quad (7.129)$$

- Transicions *vibracionals* (N és el nombre de nuclis):

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si } (\partial \vec{d} / \partial Q_i)_e \neq \vec{0} \quad i = 1, \dots, 3N - 6 \\ \text{(mode } i \text{ actiu en IR)} \end{array} \right. \quad (7.130)$$

$$\Delta v_i = \pm 2 \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si } (\partial^2 \vec{d} / \partial Q_i^2)_e \neq \vec{0} \quad i = 1, \dots, 3N - 6 \end{array} \right. \quad (7.131)$$

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \Delta v_j = \pm 1 \quad \Delta v_k = 0 \quad \forall k \neq i, j \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si } (\partial^2 \vec{d} / \partial Q_i \partial Q_j)_e \neq \vec{0} \\ i, j = 1, \dots, 3N - 6 \end{array} \right. \quad (7.132)$$

etc. (La probabilitat disminueix, normalment, en augmentar el nombre i/o la magnitud dels canvis en els nombres quàntics v_i).

Estructura fina rotacional d’una banda vibracional (les bandes vibracionals dels rotors simètrics es classifiquen en paral·leles ($\parallel$) o perpendiculars ($\perp$) segons sigui paral·lela o perpendicular a l’eix principal de simetria la corresponent derivada del moment dipolar en les eqs. (7.130) a (7.132)):

$$\text{Rotor esfèric o asimètric:} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{excepte } 0 \leftrightarrow 0 \quad (7.133)$$

$$\text{Rotor simètric:} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta J = 0, \pm 1 & \Delta K = 0 \\ \Delta J = 0 & \text{prohibida si } K = 0 \end{array} \right\} \text{ banda } \parallel \quad (7.134)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta J = 0, \pm 1 & \Delta K = \pm 1 \end{array} \right\} \text{ banda } \perp$$

$$\text{Molècula lineal en estat electrònic } ^1\Sigma \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta J = \pm 1 & \text{banda } \parallel \\ \Delta J = 0, \pm 1 & \text{banda } \perp \end{array} \right. \quad (7.135)$$

- Transicions *electròniques*:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta M_S = 0$$

Estructura fina vibracional (“principi” de Franck-Condon):

$$\text{probabilitat} \propto |\langle \Psi'_{vib} | \Psi''_{vib} \rangle|^2 \quad (7.136)$$

Ressonància magnètica nuclear (nuclis acoblats dèbilment):

$$\Delta m_i = \pm 1 \quad \text{i} \quad \Delta m_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad (7.137)$$

Ja hem dit que una transició prohibida per dipol elèctric i per dipol magnètic pot arribar a observar-se a causa de les contribucions a la seva probabilitat procedents dels termes negligits en el desenvolupament multipolar i/o d'ordres pertorbacionals superiors al primer. A més, les regles de selecció poden no ser estrictes com a conseqüència de les aproximacions introduïdes en llur deducció. Així, la regla $\Delta S = 0$ es dedueix negligint els termes relativistes de l'hamiltonià (vegeu la discussió que precedeix a l'eq (7.215); això explica que s'observin moltes transicions que la violen, tot i que la probabilitat d'aquestes és, en general, inferior a la de les que la compleixen.

Totes les regles de selecció a les quals ens hem referit s'apliquen a processos *radiatius*, és a dir, processos provocats per la interacció entre matèria i radiació. Existeixen altres mecanismes que poden produir canvis en l'estat de les molècules d'una mostra, els quals es regiran per regles de selecció diferents. És el cas, per exemple, dels xocs entre molècules de la mostra, amb les parets del recipient que les conté o amb altres partícules que incideixin sobre la mostra (feixos d'electrons, etc.). Per exemple, la regla $\Delta S = 0$ no s'aplica a transicions provocades per col·lisions amb molècules d'una substància paramagnètica, independentment de la importància que tinguin les correccions relativistes en el hamiltonià.

En la discussió precedent no s'ha considerat el component translacional de l'energia d'àtoms i molècules. Com que aquest és pràcticament continu (el recipient que conté la mostra pot considerar-se una caixa de potencial de dimensions macroscòpiques amb nivells d'energia molt junts), caldria esperar que el sistema pogués absorbir qualsevol quantitat d'energia cinètica, la qual cosa donaria lloc a una absorció contínua en funció de la freqüència. Nogensmenys, establint els balanços d'energia i moment lineal (vegeu l'apèndix C) es demostra que no són possibles processos en què canviï únicament l'energia translacional del sistema per absorció o emissió d'un fotó. Una altra conseqüència d'aquests balanços és que tota absorció o emissió fotònica comporta un retrocés del sistema material que no s'ha considerat en l'equació de conservació de l'energia (eq. 7.92). Una estimació de l'energia de retrocés (apèndix C) evidencia que és negligible en totes les tècniques espectroscòpiques a excepció, en tot cas, de l'espectroscòpia Mössbauer.

7.4.4 Constant de velocitat d'una transició

La *constant de velocitat d'una transició* entre dos estats Φ_s i Φ_i es defineix com la derivada de la probabilitat de transició respecte del temps d'interacció; representa,

doncs, un increment de la probabilitat de l'estat final per unitat de temps. El seu valor per a una absorció o emissió induïda permesa per dipol elèctric s'obté immediatament derivant l'eq. (7.117) respecte de t_1 .⁴²

$$w_{si} = \frac{dP(s \leftrightarrow i)}{dt_1} = \frac{1}{6\hbar^2\varepsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right. \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol elèctric,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació} \end{array} \right. \quad (7.138)$$

L'eq. (7.138) (o equacions similars que s'obtenen per a altres tipus d'ones i/o de transicions) es coneix com a *regla d'or de Fermi*, i expressa la constant de velocitat w_{si} com a producte de dos factors: un depenent de la font de radiació ($u(\nu_{si})$) i l'altre depenent de l'àtom o molècula considerat i dels estats implicats en la transició. Aquest es designa mitjançant la notació B_{si} i es coneix com a *coeficient d'Einstein per a l'absorció* $\Phi_s \leftarrow \Phi_i$ o *l'emissió induïda* $\Phi_s \rightarrow \Phi_i$ per dipol elèctric:

$$B_{si} \equiv \frac{1}{6\hbar^2\varepsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{d}} \Phi_i \right. \right\rangle \right|^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol elèctric,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació} \end{array} \right. \quad (7.139)$$

Si substituïm aquesta definició en l'eq. (7.138) tenim:

$$w_{si} = B_{si} u(\nu_{si}) \quad (7.140)$$

Si la transició està permesa per dipol magnètic i prohibida per dipol elèctric, w_{si} s'obté derivant l'eq. (7.120) respecte de t_1 :

$$w_{si} = \frac{1}{6\hbar^2\varepsilon_0 c^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \right. \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol magnètic,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació} \end{array} \right. \\ = B_{si} u(\nu_{si})$$

on s'ha introduït un *coeficient d'Einstein d'absorció o emissió induïda per dipol magnètic* definit de la següent manera:⁴³

$$B_{si} \equiv \frac{1}{6\hbar^2\varepsilon_0 c^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\vec{\mu}} \Phi_i \right. \right\rangle \right|^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{trans. per dipol magnètic,} \\ \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació} \end{array} \right.$$

⁴²No ha de confondre's la constant de velocitat de la transició, w_{si} , amb la seva freqüència angular ω_{si} .

⁴³Normalment no es fa la puntualització indicada entre parèntesi, sobreentenen-se que l'expressió matemàtica del coeficient d'Einstein depèn del "mecanisme" de la transició.

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) $w_{1 \rightarrow 0}/w_{1 \leftarrow 0} = 1$.

Les tècniques espectroscòpiques impliquen mesures sobre mostres amb un alt nombre de molècules, de manera que el nombre de molècules que experimenten una transició en la unitat de temps serà igual al producte entre la probabilitat per unitat de temps del procés i el nombre de molècules en el nivell de partida.⁴⁴ Per exemple, si una mostra conté N_i molècules en un estat Φ_i , sotmeses a radiació de densitat d'energia per unitat de freqüència $u(\nu)$, el nombre de les que passen a l'estat Φ_s en la unitat de temps per absorció de radiació serà:

$$\text{Molècules que passen de } \Phi_i \text{ a } \Phi_s \text{ en la unitat de temps : } N_i w_{si}^{abs} = N_i B_{si} u(\nu_{si}) \quad (7.141)$$

Multiplicant aquest nombre per la variació energètica que experimenta cada molècula ($E_s - E_i = h\nu_{si}$) obtindrem l'energia total que absorbeix la mostra per unitat de temps en les transicions $\Phi_s \leftarrow \Phi_i$. Aquesta energia pot mesurar-se a partir de les variacions que es produeixen en la densitat d'energia de la radiació quan aquesta travessa la mostra. El paràmetre que habitualment es registra és (tret de canvis d'unitats) la *intensitat radiant* (o *irradiància*) *per unitat de freqüència* $I(\nu)$ del feix de radiació, que és l'energia per unitat de freqüència que travessa en la unitat de temps la unitat de superfície perpendicular a la direcció de propagació del feix. Com veurem en la secció 7.8, la intensitat de la radiació és proporcional a la seva densitat d'energia i, per brevetat, s'empra de vegades el terme “intensitat” per referir-se a una o altra magnitud indistintament. En la majoria dels espectres es registra la intensitat de la radiació absorbida o emesa per la mostra o alguna magnitud proporcional (directa o inversament) a ella per a un interval de freqüències determinat. Aquest registre sol presentar-se en forma de gràfic de la intensitat en front de la freqüència (o alguna magnitud equivalent a aquesta), la qual presentarà màxims (o mínims, segons el tipus d'espectre i la magnitud registrada) que correspondran a transicions permeses de les molècules de la mostra. Aquests màxims o *pics* s'anomenen *línies espectrals* si corresponen a una única transició

⁴⁴Això és cert si totes les molècules de la mostra estan sotmeses a radiació de la mateixa intensitat. En realitat, l'absorció de radiació per part de la mostra produeix una disminució progressiva de la intensitat, tal i com s'estudiarà en la secció 7.8.

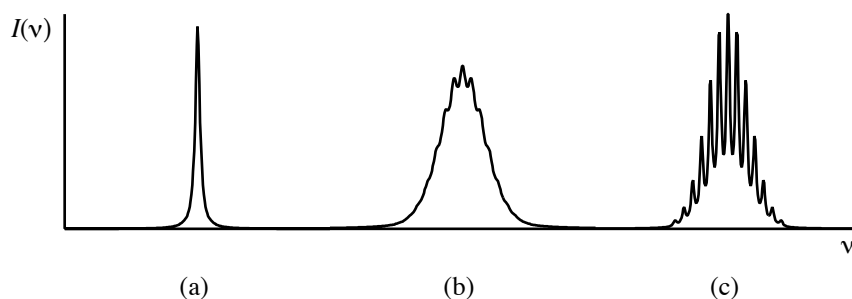


Figura 7.11: (a) Línia espectral. (b) Banda no resolta. (c) Banda resolta.

i *bandes* si resulten del solapament entre diferents línies properes entre elles (fig. 7.11 a y b). Anomenem *resolució* d'un espectre a la diferència de freqüència o de longitud d'ona entre les línies més properes que poden distingir-se. Si un espectre té suficient resolució perquè les línies d'una banda no se solapin gaire direm que la banda té una *estructura fina* resolta (fig. 7.11 c).

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 $[E_{vib}(1) - E_{vib}(0)]/h \approx 86,52$ THz ($\bar{\nu} \approx 2886$ 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 $w_{si} = 2 \times 10^{-4}$ s⁻¹.
Resultats: a) 3×10^6 ; b) 7 Js⁻¹.

7.4.5 Emissió espontània

D'acord amb l'eq. (2.101), una molècula aïllada que es trobi en un estat estacionari hauria de romandre indefinidament en aquest estat, atès que la seva funció d'ona es manté (tret d'un canvi de fase) constant en el temps:

$$\Psi(x;t) = e^{-iE_it/\hbar} \Phi_i(x)$$

No obstant això, l'experiència indica que els estats estacionaris excitats evolucionen espontàniament cap a estats de menor energia emetent l'energia sobrant en forma

de radiació electromagnètica, procés conegut com d'*emissió espontània*. El formalisme semiclàssic és incapaç de proporcionar una explicació coherent per a aquest fenomen, ja que, en absència de radiació, desapareix la dependència de l'hamiltonià molecular amb el temps ($\widehat{H}_{m-r}(t) = 0$ en l'eq. (7.63)) i s'anul·len exactament els coeficients que determinen les probabilitats de transició (eqs. (7.72) o (7.74)). Per tal de comprendre l'origen de l'emissió espontània és necessari endinsar-se en la teoria quàntica de la radiació electromagnètica, la qual cosa sobrepassa el nivell del present text. Intentarem, però, donar algunes indicacions sobre aquesta teoria que permetin intuir les claus de l'explicació d'aquell fenomen.

La descripció clàssica d'una ona electromagnètica PML presenta clares analogies formals amb la d'un oscil·lador harmònic unidimensional (secció 3.4): ambdós sistemes es caracteritzen per l'oscil·lació sinusoidal de certes magnituds (la posició i el moment en l'oscil·lador, i els camps elèctric i magnètic en la radiació) i en ambdós casos el quadrat de l'amplitud de l'oscil·lació determina l'energia total del sistema (eqs. (3.19) i (7.96)), la qual pot prendre qualsevol valor ≥ 0 . Aquest paral·lisme apareix també en les descripcions quàntiques d'un i altre sistema i, en particular, les energies de tots dos estan quantitzades i els seus nivells energètics vénen determinats per la mateixa expressió matemàtica (eq. 3.26):⁴⁵

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{ona PML}) \quad (7.142)$$

Cada nivell s'identifica mitjançant un nombre quàntic n que indica el seu grau d'excitació: n és igual a 0 per al nivell fonamental; 1 per al primer nivell excitat, que té un "quàntum" d'energia $h\nu$ per sobre del fonamental; 2 per al segon nivell excitat, que té dos quàntums d'energia $h\nu$ per sobre del fonamental; etc. En el cas d'una ona electromagnètica, aquests quàntums d'energia reben el nom de *photons*,⁴⁶ de manera que l'ona "no posseeix fotons" quan està en el seu nivell més baix, "posseeix un fotó" d'energia $h\nu$ quan es troba en el seu primer nivell excitat, "dos fotons" d'energia $h\nu$ en el segon nivell excitat, etc. (fig. 7.12), d'acord amb la hipòtesi efectuada per Einstein en els naixements de la teoria quàntica (vegeu l'eq. (1.2) i la discussió que l'acompanya). La teoria quàntica de la radiació condueix també a la quantització del moment lineal de l'ona, de manera que a cada fotó d'energia $h\nu$ li correspon un moment de mòdul

$$p_{\text{fotó},\nu} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (7.143)$$

tal i com observà Compton el 1921 (apartat 1.2.3). A més a més, l'equació d'Einstein $E = mc^2$ permet assignar una massa a cada fotó:

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

Tot això confereix als fotons caràcter de *partícules*, en contraposició amb la imatge ondulatòria de la radiació que proporciona l'electrodinàmica clàssica. Quan una

⁴⁵El lector interessat en una breu introducció a la teoria quàntica de la radiació i la seva interacció amb la matèria pot consultar la referència [Gomes].

⁴⁶Els quàntums d'energia d'excitació d'un oscil·lador harmònic reben el nom de *fonons*.

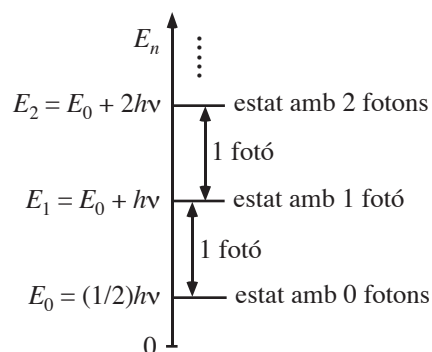


Figura 7.12: Nivells d'energia quàntics d'una ona electromagnètica PML de freqüència ν .

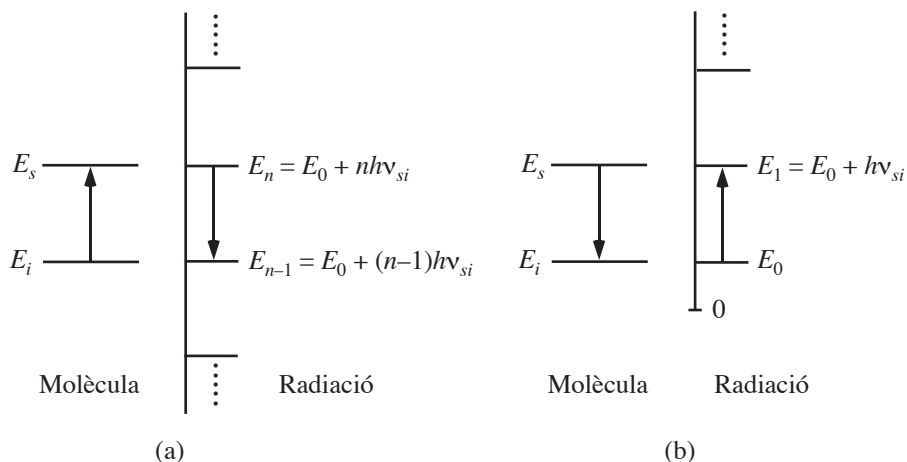


Figura 7.13: L'energia total del sistema “molècula + radiació” es manté constant en un procés d'absorció monofotònica (a) i en un d'emissió monofotònica espontània (b).

molècula absorbeix un fotó d'energia $h\nu_{si}$ la radiació perd aquesta energia i el seu nombre quàntic n baixa en una unitat (fig. 7.13 a); l'energia total del sistema “molècula + radiació” es manté, doncs, constant. Inversament, si una ona PML de freqüència ν induïx un procés d'emissió en una molècula, el fotó emès per aquesta se sumará als que tenia la radiació, l'energia de la qual augmentarà en $h\nu$.

Com més gran sigui el valor de n més gran serà l'energia que transporta la radiació i, per tant, la seva intensitat. Aquesta depèn també de la freqüència, que determina l'energia de cada fotó, de manera que un feix amb pocs fotons d'alta freqüència pot arribar a transportar més energia que un altre amb molts fotons poc energètics. El valor de n per a les fonts de radiació usualment emprades en espectroscòpia és molt alt, i això fa que, tal i com s'esdevé en un oscil·lador harmònic

macroscòpic, la discretització de l'energia passi desapercibuda (vegeu la fig. 3.13, pàg. 110). Contràriament, cal esperar que els efectes quàntics cobrin importància quan hom fa ús de radiació de baixa intensitat (n petit). En particular, per a $n = 0$ (intensitat nul·la) es fa palesa la principal diferència amb el tractament clàssic, com veurem a continuació.

L'estat fonamental de la radiació, com el de l'oscil·lador harmònic, té una energia no nul·la:⁴⁷

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu > 0 \quad (\text{onda PM})$$

i, si en el cas de l'oscil·lador això implicava la impossibilitat que la partícula estigués en repòs ($p = 0$) en el mínim d'energia potencial ($x = 0$) (vegeu l'apartat 3.7.1), en el cas de la radiació comporta la impossibilitat que s'anul·lin simultàniament els camps elèctric i magnètic. En efecte, l'energia quàntica de la radiació pot descompondre's en contribucions elèctrica i magnètica positives i iguals (el mateix que l'energia clàssica; vegeu l'eq. (A.16)):

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

i el fet que l'energia E_n no pugui anul·lar-se fa que tampoc puguin fer-ho els valors esperats de F^2 i de B^2 . Aquest resultat és tan sorprenent com interessant. Així com en el tractament clàssic la radiació desapareix quan la seva energia tendeix al seu valor mínim —que és zero (eq. 7.96)— i, en conseqüència, és inconcebible que pugui provocar la desexcitació d'un sistema aïllat, el tractament quàntic condueix a una radiació mínima omnipresent que, encara que no pugui transferir energia a la matèria (doncs no pot passar a un nivell energètic inferior), podrà interaccionar amb els estats excitats d'aquesta provocant la seva desexcitació per emissió radiativa (fig. 7.13 b). Aquesta desexcitació que no requereix la presència de fotons és el que anomenem emissió espontània. Els camps electromagnètics de l'estat fonamental de la radiació no són fàcils de detectar i, de fet, llurs oscil·lacions condueixen a una mitjana vectorial nul·la ($\langle \vec{F} \rangle = \langle \vec{B} \rangle = \vec{0}$) i a una intensitat de radiació nul·la en qualsevol direcció (com exigeix la isotropia de l'espai buit); no obstant això, els seus efectes es palesen de forma indirecta no només en l'emissió espontània, sino també en l'efecte Lamb (apartat 7.5.1), en la divergència del factor g de Landé respecte del valor exacte 2 (vegeu la pàg. 200), etc.⁴⁸

⁴⁷En realitat cada freqüència contribueix amb dos termes d'aquest tipus (un per cada estat de polarització) a l'energia de l'estat fonamental de la radiació; malgrat això, per explicar l'emissió espontània podem prescindir dels termes energètics que corresponen a freqüències i polarització diferents de les del fotó emès, els valors de n dels quals es mantenen constants.

⁴⁸L'origen dels camps fluctuants de l'estat fonamental de la radiació pot atribuir-se a una ràpida aparició i desaparició de parells partícula/antipartícula en qualsevol punt de l'espai. L'equació d'Einstein $E = mc^2$ exigeix un aport d'energia $2mc^2$ per crear un d'aquests parells, per exemple, un electró i un positró (antipartícula de l'electró amb massa m_e i càrrega e) i, de fet, un fotó d'energia $h\nu \geq 2m_e c^2$ (raigs γ) pot transformar-se en un parell electró/positró. No obstant això, si la vida mitjana de l'estat creat és suficientment petita, la relació d'indeterminació energia-temps (eq. 3.56) conduirà a un ΔH més gran que $2m_e c^2$, de manera que l'energia necessària

Tot i que la discussió anterior s'ha centrat sobre una forma particular de radiació, les conclusions obtingudes són fàcilment extrapolables a ones electromagnètiques més generals. Així com qualsevol ona electromagnètica clàssica pot expressar-se com a superposició d'ones planes monocromàtiques, el tractament quàntic permet també expressar l'estat més general de la radiació com a superposició d'estats monocromàtics. Aquest tractament és matemàticament equivalent al d'un sistema format per oscil·ladors harmònics unidimensionals independents de diferents freqüències, el mateix que s'esdevé amb el tractament quàntic dels modes normals de vibració d'una molècula (pàgs. 686 a 691). Com en aquest cas, l'energia total és una suma de termes del tipus (7.142), cadascun amb un nombre quàntic independent n_ν .

L'expressió que determina la constant de velocitat dels processos d'emissió espontània pot deduir-se, sense recórrer explícitament a la teoria quàntica de la radiació, mitjançant un raonament proposat per Einstein. Aquest es basa en combinar la hipòtesi de Planck sobre la quantització de l'energia intercanviada entre un cos negre i la radiació que hi ha dins seu (apartat 1.2.1) amb un balanç energètic aplicat a tot el sistema.

- ⇒ Suposem que les molècules d'un cos negre poden estar en un dels estats estacionaris no degenerats Φ_i i Φ_s , amb energies $E_i < E_s$, i siguin N_i i N_s els nombres de molècules que es troben en un i altre. El nombre de molècules que passarà de l'estat Φ_i al Φ_s per absorció de radiació en la unitat de temps serà (eq. 7.141):

$$N_i w_{si}^{abs} = N_i B_{si} u(\nu_{si}) \quad (7.144)$$

En el procés invers hi contribuiran els mecanismes d'emissió induïda i emissió espontània; la contribució del primer es regeix per una equació anàloga a la d'absorció:

$$N_s w_{si}^{em\ ind} = N_s B_{si} u(\nu_{si}) \quad (7.145)$$

mentre que la del segon ha d'ésser independent de la intensitat de la radiació. Aquesta última contribució podrà expressar-se com a producte del nombre de molècules en l'estat superior per la probabilitat per unitat de temps de que passi a l'inferior per emissió espontània, A_{si} , la qual es denomina *coeficient d'Einstein per a l'emissió espontània* $\Phi_s \rightarrow \Phi_i$:

$$N_s w_{si}^{em\ esp} = N_s A_{si} \quad (7.146)$$

Quan el sistema està en equilibri termodinàmic, el nombre de molècules en cada estat es manté constant, i per tant, el nombre de les que passen de Φ_i a Φ_s en la unitat de temps haurà de coincidir amb el de les que experimenten la transició inversa:

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

per crear el sistema entraria en el marge d'indeterminació del nivell resultant. Així l'aparició d'efimers parells partícula/antipartícula (partícules "virtuals") és compatible amb les lleis de la física.

és a dir:

$$\frac{N_i}{N_s} = 1 + \frac{A_{si}}{B_{si}u(\nu_{si})}$$

o, també:

$$u(\nu_{si}) = \frac{A_{si}}{B_{si}} \frac{1}{\frac{N_i}{N_s} - 1} \quad (7.147)$$

El quocient N_i/N_s ve determinat per la *lleï de distribució de poblacions de Boltzmann*:

$$\frac{N_i}{N_s} = \frac{d_i e^{-E_i/k_B T}}{d_s e^{-E_s/k_B T}} = e^{h\nu_{si}/k_B T} \quad (7.148)$$

on d_i i d_s són les degeneracions dels estats inferior i superior, que hem suposat iguals a la unitat, k_B és la constant de Boltzmann (pág. 307) i T és la temperatura absoluta del cos. Si substituïm aquesta equació en l'eq. (7.147) s'obté:

$$u(\nu_{si}) = \frac{A_{si}}{B_{si}} \frac{1}{e^{h\nu_{si}/k_B T} - 1} \quad (7.149)$$

D'altra banda, la llei de Planck relaciona $u(\nu)$ amb la temperatura mitjanant l'eq. (1.1):

$$u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Particularitzant aquesta equació per a $\nu = \nu_{si}$ i comparant amb (7.149) obtenim:

$$A_{si} = \frac{8\pi h \nu_{si}^3}{c^3} B_{si}$$

i, si introduïm l'eq. (7.139):

$$A_{si} = \frac{8\pi^2 \nu_{si}^3}{3\hbar \varepsilon_0 c^3} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{d} \Phi_i \right\rangle \right|^2 \quad (7.150)$$

Malgrat les particularitats de la deducció d'aquesta expressió (molècules amb només dos estats no degenerats, radiació i matèria en equilibri, ús de l'eq. (7.141) deduïda per a molècules que canvien ràpidament d'orientació, etc.) la seva validesa és molt general.

El coeficient A_{si} està relacionat amb la vida mitjana τ_{si} de l'estat superior Φ_s .

⇒ Ho comprovarem, en primer lloc, per a una mostra macroscòpica formada per molècules amb dos estats no degenerats sobre la qual no incideix radiació i

que perd tota la radiació que aquelles emeten espontàniament. Suposarem negligible qualsevol altre mecanisme de transferència d'energia a o des de les molècules de la mostra, com passa en un gas molt diluït. La variació del nombre de molècules en l'estat superior per unitat de temps segueix una cinètica de primer ordre en N_s (eq. 7.146):

$$\frac{dN_s}{dt} = N_s w_{si}^{em\ esp} = -N_s A_{si} \quad (7.151)$$

Integrant aquesta equació entre els instants 0 i t :

$$\int_{N_s(0)}^{N_s(t)} \frac{dN_s}{N_s} = \int_0^t -A_{si} dt'$$

obtenim

$$\ln \frac{N_s(t)}{N_s(0)} = -A_{si} t$$

En aïllar $N_s(t)$ veiem que la població del nivell superior decau de manera exponencial:

$$N_s(t) = N_s(0) e^{-A_{si} t} \quad (7.152)$$

Per a aquest tipus de decaïment, es defineix la *vida mitjana* de l'estat superior (τ_{si}) com el temps necessari perquè la seva població es redueixi en un factor e :

$$N_s(\tau_{si}) = N_s(0) e^{-A_{si} \tau_{si}} = \frac{N_s(0)}{e}$$

és a dir:

$$\boxed{\tau_{si} = \frac{1}{A_{si}}} \quad (7.153)$$

El paràmetre τ_{si} representa el valor mitjà del temps de residència de les molècules de la mostra en l'estat Φ_s .

⇒ En efecte, aquesta mitjana serà la integral de cada valor de t multiplicat per la probabilitat que una molècula que es trobava a l'estat Φ_s a $t = 0$ segueixi en aquest estat a l'instant t ($N_s(t)/N_s(0) = e^{-A_{si} t}$) i per la probabilitat que passi a l'estat Φ_i en el dt immediatament posterior ($A_{si} dt$). Usant l'eq. (F.2) (pàg. 283) per resoldre la integral s'obté:

$$\int_0^\infty t e^{-A_{si} t} A_{si} dt = A_{si} \frac{1}{A_{si}^2} = \tau_{si}$$

Aquesta noció de vida mitjana està íntimament relacionada amb la vida mitjana definida en l'apartat 3.7.2: si una molècula tarda, per terme mig, un temps τ_{si} en passar a l'estat Φ_i , aquest serà el temps mig necessari perquè hom pugui detectar un canvi en l'estat estacionari inicial, Φ_s .⁴⁹ Aplicant la relació (3.56) que es va deduir en aquell apartat arribem a la conclusió que l'energia dels estats excitats ha de tenir certa indeterminació:⁵⁰

$$\Delta_s H \geq \frac{\hbar}{2\tau_{si}} \quad (7.154)$$

que serà més gran com menor sigui la seva vida mitjana. Les implicacions pràctiques d'aquest fet de cara a l'espectroscòpia seran analitzades en la secció 7.7.

Si existeixen diversos estats inferiors $\Phi_i, \dots, \Phi_l$ cap als que pot desexcitar-se l'estat Φ_s , l'eq. (7.151) haurà de substituir-se per

$$\frac{dN_s}{dt} = -N_s A_{si} \dots - N_s A_{sl} = -N_s (A_{si} + \dots A_{sl})$$

La vida mitjana de l'estat Φ_s passarà a ser:

$$\tau_s = \frac{1}{A_{si} + \dots A_{sl}}$$

i, en lloc de l'eq. (7.154) tindrem:

$$\Delta_s H \geq \frac{\hbar}{2\tau_s} \quad (7.155)$$

Exercici 7.27

Comproveu que, si anomenem $\bar{t}_s$ i $\overline{t_s^2}$ als promitjos del temps de residència de les molècules d'una mostra en l'estat excitat Φ_s i del seu quadrat, es compleix que $\tau_s = \sqrt{\overline{t_s^2} - (\bar{t}_s)^2}$, de manera que també pot interpretar-se τ_s com una indeterminació o dispersió en els valors de t_s . Això justifica que s'empri també la notació Δt_s per a τ_s .

L'eq. (7.150) que determina el coeficient d'Einstein per a l'emissió espontània mostra alguns aspectes destacables:

⁴⁹Malgrat aquesta evident relació entre ambdues accepcions de la vida mitjana la connexió precisa entre elles no està tan clara: un sistema que decau espontàniament a un estat d'energia inferior no és conservatiu, ja que cal incloure algun terme depenent del temps en l'hamiltonià per explicar aquestes transicions; per tant, l'energia del sistema no forma part del conjunt d'observables sobre els que es minimitza $\tau_\Psi(A)$ en la definició (3.61) de la vida mitjana. No obstant això, tant la noció de vida mitjana com la relació d'indeterminació energia-temps s'empren amb èxit per justificar fets molt diversos, fora, àdhuc, del context en què han estat establertes.

⁵⁰Encara que fem ús de la mateixa lletra (Δ) per referir-nos a la indeterminació de l'energia total en un estat Φ_s ($\Delta_s H$) i a la diferència d'energia entre dos estats implicats en una transició (ΔE), no es produiran ambigüitats, atès que hem emprat lletres diferents per designar l'observable (H) i els seus valors propis (E).

- En ella apareix la mateixa integral $\langle \Phi_s | \hat{d} | \Phi_i \rangle$ que en els coeficients d'absorció i d'emissió induïda (per a molècules en rotació) i, consegüentment, els tres processos es regiran per les mateixes regles de selecció.
- A diferència del coeficient B_{si} , A_{si} depèn de la freqüència de la transició (ν_{si}), augmentant en proporció al cub d'aquest paràmetre. Això fa que la probabilitat d'emissió espontània canviï dràsticament en passar d'una zona de l'espectre electromagnètic a una altra. Així, la vida mitjana que correspon a la transició $2p_z \rightarrow 1s$ d'un àtom d'hidrogen és de l'ordre de 10^{-9} s; en canvi, al procés $(2s)^2S_{1/2} \rightarrow (2p)^2P_{1/2}$ del mateix sistema, que implica un canvi energètic molt menor (el desdoblament per efecte Lamb), li correspon una vida mitjana d'uns 20 anys, tot i que el moment dipolar de la segona transició és unes quatre vegades superior (exercici 7.28).

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).

Els estats electrònics excitats, que emeten normalment en les regions visible i UV de l'espectre, acostumen a tenir vides mitjanes molt curtes (valors típics entre 10^{-6} s i 10^{-11} s; vegeu l'exercici 7.45, pàg. 823). Nogensmenys, aquests valors poden augmentar notablement quan les transicions a nivells inferiors estan prohibides i en tal cas direm que l'estat excitat és *metaestable*.

- ☞ Així, el primer nivell excitat de l'àtom de He, $(1s2s)^3S_1$, és metaestable a causa de la seva desexcitació cap al fonamental, $(1s^2)^1S_0$, està prohibida per la regla de selecció $\Delta S = 0$ (eq. 7.122), ja que S passaria de 3 a 2, i per la regla de Laporte (eq. 7.121), ja que $l_1 + l_2 = 0$ per a les dues configuracions implicades (els electrons ocupen orbitals s en ambdós casos) i, per tant, $\Delta \sum l_i = 0$. La vida mitjana és en aquest cas anormalment alta (8000 s $\approx 2,2$ hores), molt més gran, per exemple, que la del segon nivell excitat, $(1s2s)^1S_0$ (0,02 s). La desexcitació d'aquest cap al fonamental viola la regla de Laporte y la regla (7.123) (J passa de 0 a 0), però manté la multiplicitat.

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.

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.

Quan un àtom o una molècula s'excita electrònicament per absorció de radiació pot perdre part de l'energia adquirida mitjançant processos no radiatius (com les col·lisions intermoleculars o amb les parets del recipient) o radiatius (emissió de baixa freqüència) i la resta per emissió espontània de freqüència un poc inferior a la de la radiació prèviament absorbida. Si aquesta emissió es produeix mitjançant una transició permesa, el procés és ràpid (vida mitjana inferior a uns 10^{-5} s) i rep el nom de *fluorescència*; si es tracta d'una transició prohibida, el procés és més lent (vida mitjana superior a uns 10^{-3} s) i s'anomena *fosforescència* (fig. 7.14).

Un cas típic de fosforescència consisteix en una excitació radiativa cap a un estat electrònic de la mateixa multiplicitat que el fonamental produïda per radiació visible o UV seguida d'una pèrdua d'energia vibracional per col·lisions o emissió IR acompanyada del pas cap a un altre estat electrònic de multiplicitat diferent que es creu amb el primer (fig. 7.14 b). Aquest pas cap a un estat metaestable pot donar-se amb certa facilitat, atès que les col·lisions no es regeixen per les regles de selecció dels processos radiatius. Quan la desexcitació de l'estat metaestable és molt improbable, tant per mecanismes radiatius com no radiatius, pot allargar-se en el temps un cop deixa de produir-se l'absorció prèvia. Aquestes condicions es donen, per exemple, en gasos diluïts, en els quals la desexcitació per col·lisions és poc eficient. Així, els àtoms d'oxigen de les capes altes de la atmosfera poden acumular energia lluminosa durant el dia i tornar-la en forma d'emissió fosforescent durant la nit, produint les aurores boreals i australs. En les condicions de densitat que existeixen normalment sobre la terra, les interaccions intermoleculars proporcionen una via alternativa per a la desexcitació dels estats metaestables que competeix amb la radiativa, atenuant en molts casos l'emissió fosforescent.

Un exemple ben conegut de fluorescència el proporcionen els tubs fluorescents. En el seu interior contenen vapor de mercuri que és excitat per un feix d'electrons; el mercuri es desexcita espontàniament emetent principalment radiació UV, la qual és absorbida per unes sals que recobreixen la cara interior

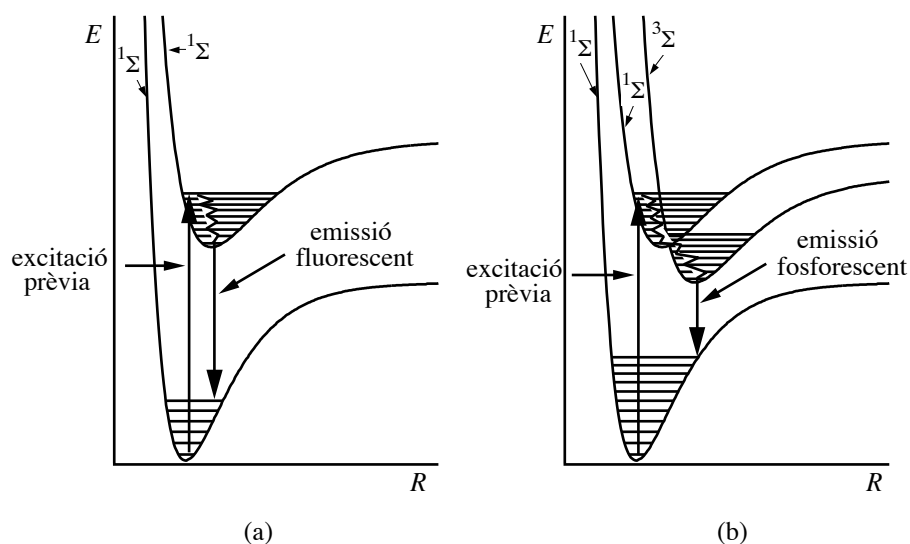


Figura 7.14: Representació esquemàtica de la fluorescència (a) i la fosforescència (b) per a una molècula diatòmica.

del tub de vidre; part de l'energia d'excitació es transforma en energia vibracional de la xarxa cristal·lina, i la resta s'emet com radiació fluorescent visible. Alguns teixits, com el cotó blanc, produeixen emissió fluorescent blanca en ser il·luminats mitjançant radiació ultraviolada, fet ben conegut pels decoradors de les discoteques.

A causa de la isotropia de l'espai, els fotons emesos espontàniament per molècules orientades a l'atzar tindran la mateixa probabilitat d'aparèixer amb qualsevol direcció de propagació i estat de polarització (fig. 7.15 a). En el cas de l'emissió induïda, en canvi, cal esperar que existeixi una relació entre les característiques dels fotons inductor i induït. Aquesta relació no pot deduir-se en el marc del formalisme semiclàssic, pel fet que aquest considera la radiació com quelcom extern al sistema i no proporciona informació directa sobre els canvis que es produeixen en ella. L'estudi quàntic de la interacció entre matèria i radiació, per contra, demostra que un fotó generat per emissió induïda no nomès hereta la freqüència del fotó inductor, sinó que també es dirigeix preferentment en la mateixa direcció que aquest i amb les mateixes fase i polarització (fig. 7.15 b). En això es basa la construcció dels *làsers*, fonts de radiació monocromàtica, unidireccional (llurs fotons viatgen en paral·lel), coherent (amb la mateixa fase) i polaritzada (vegeu la secció 7.10). En les fonts de radiació convencionals aquesta es produeix essencialment per emissió espontània i no posseeix aquelles propietats; per aquest motiu calen monocromadors per seleccionar ones monocromàtiques, miralls parabòlics i/o lents per dirigir la llum cap a una direcció determinada i filtres polaritzadors

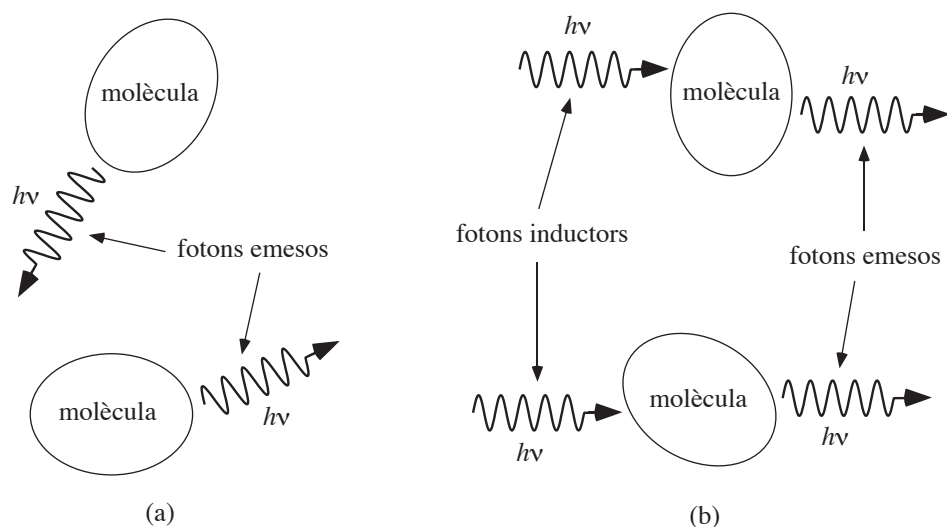


Figura 7.15: Els fotons generats per emissió espontània tenen direccions de propagació arbitràries (a), mentre que els produïts per emissió induïda hereten les característiques dels fotons inductors (b).

si hom vol disposar de radiació polaritzada.

- ☞ Per exemple, la llum que emet una làmpada incandescent o la radiació infraroja que emet una estufa elèctrica es produeixen per emissió espontània de l'energia vibracional adquirida per l'estructura cristal·lina del filament en les col·lisions amb els electrons conductors de l'electricitat; la llum groga dels fanals que il·luminen les autopistes és produïda per la desexcitació espontània del vapor de sodi excitat per col·lisions dels electrons que salten entre els elèctrodes; una flama emet llum per emissió espontània de les partícules de carbonissa excitades per l'energia alliberada en la combustió, etc.

L'emissió espontània és la base de la majoria de les tècniques espectroscòpiques d'emissió. Per exemple, els espectres atòmics poden obtenir-se analitzant l'emissió espontània d'un gas que conté àtoms excitats per col·lisions amb electrons d'un feix que el travessa, per una reacció química fortament exotèrmica (com als espectres de flama), etc. Les línies d'aquests espectres apareixen a les mateixes freqüències que les línies corresponents dels espectres d'absorció, ja que en ambdós casos estan implicats els mateixos estats electrònics i s'apliquen les mateixes regles de selecció. Per contra, les bandes dels espectres moleculars d'emissió solen aparèixer a freqüències més baixes que les corresponents bandes d'absorció, a causa de la pèrdua prèvia d'energia que impliquen la fluorescència i la fosforescència (vegeu

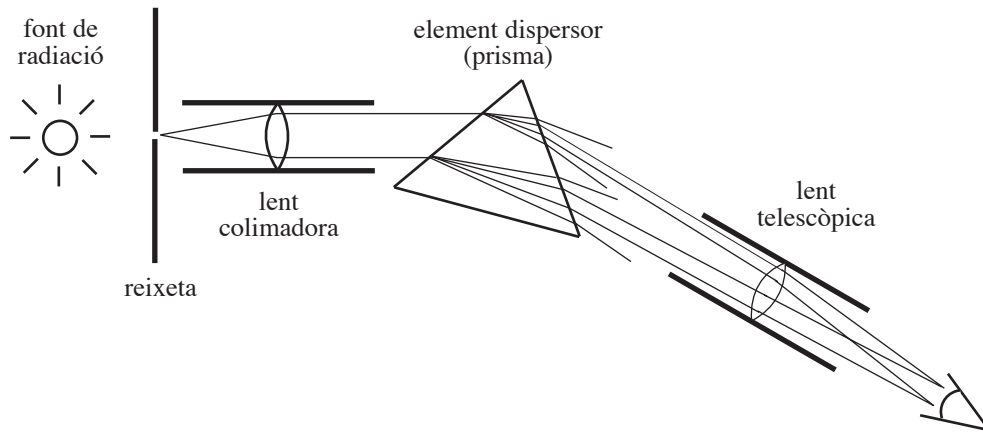


Figura 7.16: Esquema d'un espectroscopi.

l'apartat 7.9.3).

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

7.5 Espectroscòpia atòmica monofotònica

Tot i que queden algunes qüestions pendents per completar una visió general de les tècniques espectroscòpiques monofotòniques, farem una pausa en el desenvolupament teòric per discutir algunes aplicacions pràctiques extretes de l'espectroscòpia atòmica.

7.5.1 Àtoms amb un electró de valència

Hidrogen

En el primer quart del segle XIX, el físic Joseph von Fraunhofer es dedicà a analitzar la llum procedent del sol i d'altres estrelles amb un *espectroscopi* (fig. 7.16), instrument que filtra la radiació a analitzar mitjançant una làmina opaca provista d'una reixeta estreta (*colimador*) i la fa passar per un element dispersor (prisma o xarxa de difracció) que separa els seus components monocromàtics. Si enfoquem

aquest instrument cap al sol se separa la seva llum blanca en els diferents colors de l'arc de Sant Martí, però per sobre d'aquesta franja contínua de colors s'observen unes línies fosques amb angles de dispersió ben definits: les *línies de Fraunhofer*.⁵¹ L'origen d'aquestes línies era inexplicable en aquella època (vegeu l'apartat 1.2.4), però llur interpretació és senzilla a la llum de la mecànica quàntica: l'atmosfera solar conté diferents tipus d'àtoms (H, He, Na, Mg, Ca, Fe, ...) que poden excitar-se absorbint determinades longituds d'ona de la radiació solar que la travessa. Les línies obscures constitueixen, doncs, una superposició dels espectres d'absorció dels àtoms esmentats, juntament amb algunes bandes més amples degudes a absorcions del O₂ de l'atmosfera terrestre.

Vegem com es dedueixen les posicions de les línies degudes a l'hidrogen atòmic emprant les regles de selecció pertinents per determinar les transicions permeses entre els nivells energètics de l'àtom. La discussió serà aplicable a espectres d'absorció o emissió indistintament, ja que tots ells es regeixen per les mateixes regles de selecció. La regla de Laporte (eq. 7.121) indica que només estan permeses per dipol elèctric les transicions entre estats de diferent paritat, la qual està determinada per la suma $\sum_{i=1}^n l_i$ (exercici 7.24). La paritat d'un estat d'un àtom d'hidrogen serà la del nombre quàntic l del seu únic electró, de manera que aquest nombre només podrà experimentar variacions senars: $\Delta l = \pm 1, \pm 3$, etc. D'altra banda, la regla (7.122) limita els canvis possibles del nombre quàntic L , que coincideix en aquest cas amb l , a 0 i ± 1 . L'única opció compatible amb ambdues regles és $\Delta l = \pm 1$, de manera que les transicions $p \leftrightarrow s, s \leftrightarrow p, d \leftrightarrow p, f \leftrightarrow d, \dots$ estaran permeses, però no ho estaran $s \leftrightarrow s$ o $d \leftrightarrow s$. La regla $\Delta S = 0$ es compleix per a qualsevol transició d'aquest sistema, ja que tots els estats tenen $S = s = 1/2$, i les regles per a M i M_S són irrelevantes en absència de camps externs estàtics, doncs l'energia és independent d'aquests nombres quàntics. De fet, l'energia (no relativista) depèn només del nombre quàntic n (eq. 4.4), i és immediat comprovar que qualsevol parell de nivells conté estats entre els quals poden produir-se transicions amb $\Delta l = \pm 1$. Així, poden produir-se transicions entre l'estat $1s$ i qualsevol estat np ($n \geq 2$), entre el $2s$ i qualsevol estat np , entre el $2p$ i qualsevol estat ns o nd , etc. (vegeu la fig. 1.5, pàg. 10).⁵²

En espectroscòpia atòmica, s'anomena *sèrie espectral* a un conjunt de transicions amb un mateix terme inferior i diferents termes superiors, amb freqüències que es van aproximant entre elles a mesura que augmenten tendint cap a un valor anomenat *límit de la sèrie*. A l'esquerra de la fig. 1.5 s'han representat les línies de la sèrie $E_n \rightarrow E_1$ ($n \geq 2$) de l'espectre de l'hidrogen atòmic i a la dreta les de la sèrie $E_n \rightarrow E_2$ ($n \geq 3$). Les transicions corresponents s'indiquen a la part central de la

⁵¹Encara que Fraunhofer observava directament les línies espectrals mitjançant l'ocular del seu espectroscopi, la invenció de la fotografia va permetre, anys més tard, registrar els espectres sobre plaques fotogràfiques en què la posició de cada línia determina la seva longitud d'ona (*espectrògraf*). Els *espectròmetres* moderns proporcionen corbes d'intensitat radiant en funció de la freqüència (mesurada en qualsevol de les seves diferents formes), com s'indicà al final de l'apartat 7.4.4.

⁵²En aquesta figura les transicions s'han representat mitjançant fletxes descendents, és a dir, com a emissions, però només caldria invertir el sentit de les fletxes per obtenir la representació de les corresponents absorcions.

figura. Les energies dels nivells se suposen expressades en unitats de freqüència (E_n/h), i per tant, la longitud de la fletxa que representa una transició coincideix amb la freqüència de la línia corresponent de l'espectre (eq. 7.92). S'ha de tenir present que les sèries representades a un costat i altre de la figura apareixen, en realitat, superposades de forma que coincideixin llurs orígens. L'espectre real contindrà també altres sèries que no han estat representades: $E_n \rightarrow E_3$ ($n \geq 4$), etc., la qual cosa dificulta la seva identificació. El límit d'una sèrie, $E_\infty \rightarrow E_i$, correspon a una transició el nivell superior de la qual és el nivell no lligat d'energia més baixa ($E_\infty = 0$). L'energia d'aquesta transició és l'energia mínima necessària per arrancar l'electró d'un àtom que es trobi en el nivell E_i ; és a dir, l'energia d'ionització de l'àtom en aquest nivell. Com que per sobre del nivell d'ionització l'energia del sistema no està quantitzada, les transicions que van a parar a estats ionitzats no produeixen línies espectrals diferenciades.

Moltes sèries espectrals foren identificades en espectres d'emissió atòmics abans que se sapigués que llurs línies corresponien a diferències d'energia entre estats quàntics. El 1885 Johann Jakob Balmer trobà una fórmula empírica que reproduïa amb precisió les longituds d'ona d'una sèrie de l'espectre visible de l'hidrogen:

$$\lambda = K \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad \text{amb } n = 3, 4, 5, \dots$$

on $K = 364,56$ nm. La interpretació mecanoquàntica d'aquesta fórmula és immediata: la freqüència de la transició entre el nivell superior E_s i l'inferior E_i s'obté restant les energies corresponents (eq. 4.4):

$$\nu(E_s \leftrightarrow E_i) = \frac{E_s - E_i}{h} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_s^2} \right) \quad (7.156)$$

on $n_s > n_i$. Aquestes freqüències poden transformar-se en longituds d'ona emprant l'eq. (7.10):

$$\lambda(E_s \leftrightarrow E_i) = \frac{c}{\nu(E_s \leftrightarrow E_i)} = \frac{8c\epsilon_0^2 h^3 n_i^2}{\mu e^4} \frac{n_s^2}{n_s^2 - n_i^2} \quad (n_s > n_i)$$

on hem substituït a per la seva definició (eq. 4.5). Per a $n_i = 2$ aquesta equació es redueix a la trobada per Balmer. Una expressió general del tipus (7.156) fou proposada de forma empírica per Johannes Robert Rydberg i, independentment, per Walter Ritz poc temps després que Balmer introduís la seva. El fet que permetés expressar les posicions de les línies de l'espectre com a diferències entre parelles de "termes" constitueix l'origen de l'expressió "termes espectrals". Malgrat que Rydberg i Ritz van conjecturar que podrien existir sèries amb $n_i \neq 2$, l'estat de les tècniques espectroscòpiques a finals del segle XIX no va permetre descobrir-les, fins que, el 1908, Friedrich Paschen identificà en l'infraroig proper les línies que corresponen a $n_i = 3$. El 1916 Theodore Lyman descobrí en l'ultraviolat les de la sèrie $n_i = 1$, i en anys successius hom anà identificant sèries amb valors de n_i més elevats.

En l'espectre d'absorció només s'observa la sèrie de Lyman perquè, en condicions d'equilibri tèrmic a temperatura ambient, gairebé tots els àtoms es troben en

el seu estat fonamental (vegeu la secció 7.6). En els espectres d'emissió, en canvi, s'observen diverses sèries, ja que l'excitació prèvia de la mostra (per exemple, mitjançant una descàrrega electrònica) pobla molts nivells excitats.

Exercici 7.31

a) El 1922 Frederick Summer Brackett identificà les línies de la sèrie $E_n \rightarrow E_4$ ($n \geq 5$) de l'espectre de l'àtom d'hidrogen. Calculeu els nombres d'ones (en cm^{-1}) de la primera línia i del límit de la sèrie. Indiqueu la zona de l'espectre a la qual corresponen els valors obtinguts.

b) Repetiu els càlculs de l'apartat anterior per a la sèrie $E_n \rightarrow E_5$ ($n \geq 6$), descoberta el 1924 per August Herman Pfund.

Resultats: a) 2469 MIR; 6859 NIR; b) 1341, MIR; 4389, NIR.

Liti

Els vapors de metalls alcalins (Li, Na, K, ...) i altres ions amb un sol electró de valència (He^+ , Be^+ , Mg^+ , B^{2+} , ...) tenen espectres semblants al de l'hidrogen. Considerem l'espectre del liti, la configuració de menor energia del qual ($1s^2 2s$) dona lloc a un únic terme espectral ^2S . Les configuracions excitades d'energies més baixes són del tipus $1s^2 nl$ amb $n \geq 3$ (*configuracions monosubstituïdes o monoexcitades*) (fig. 7.17). Per aplicar la regla de Laporte (eq. 7.121) només cal fixar-se en els orbitals que canvien en passar de la configuració d'un estat a la de l'altre, ja que $\Delta \sum_{i=1}^n l_i = 0$ per a la resta. Les configuracions del liti que hem considerat només difereixen en un orbital, el valor de l del qual haurà de experimentar un canvi senar: de s a p , de p a s o a d , etc. D'altra banda, cadascuna d'aquestes configuracions dona lloc a un únic terme amb L igual al valor de l per a l'electró desaparellat, amb la qual cosa la regla $\Delta L = 0, \pm 1$ (eq. 7.122) restringeix els canvis permesos de l a ± 1 , com en el cas de l'hidrogen. En els diagrames de transicions, com el de la fig. 7.17, és usual agrupar els termes amb igual valor de L en una mateixa columna, augmentant aquest valor una unitat en passar d'una columna a la següent. Així doncs, la restricció $\Delta l = \pm 1$ només permet transicions entre termes de columnes contigües. Com en el cas de l'hidrogen, tots els termes considerats són doblets ($S = s = 1/2$), de manera que qualsevol transició entre ells complirà la regla $\Delta S = 0$. En condicions d'equilibri tèrmic, l'únic terme apreciablement poblat és el fonamental, i en conseqüència, l'espectre d'absorció presentarà una única sèrie de línies originades per les transicions $(1s^2 np)^2 P \leftarrow (1s^2 2s)^2 S$ ($n \geq 2$). Aquesta sèrie es correspon amb la descoberta per Lyman en l'hidrogen, i es coneix com a *sèrie principal*. La seva primera línia apareix en el visible i la resta en l'UV. En els espectres d'emissió és possible identificar altres sèries a part de la principal. Com que els orbitals amb igual n i diferent l (ns , np , nd , ...) tenen energies diferents (vegeu la pàg. 420), a cada sèrie de l'hidrogen amb $n_i > 1$ li corresponen dues sèries en el liti. Per exemple, a la sèrie de Balmer $E_n \rightarrow E_2$ ($n \geq 3$) de l'hidrogen li corresponen dues sèries del liti amb valors oposats de Δl : $(1s^2 ns)^2 S \rightarrow (1s^2 2p)^2 P$ y $(1s^2 nd)^2 D \rightarrow (1s^2 2p)^2 P$. Aquestes s'anomenaren

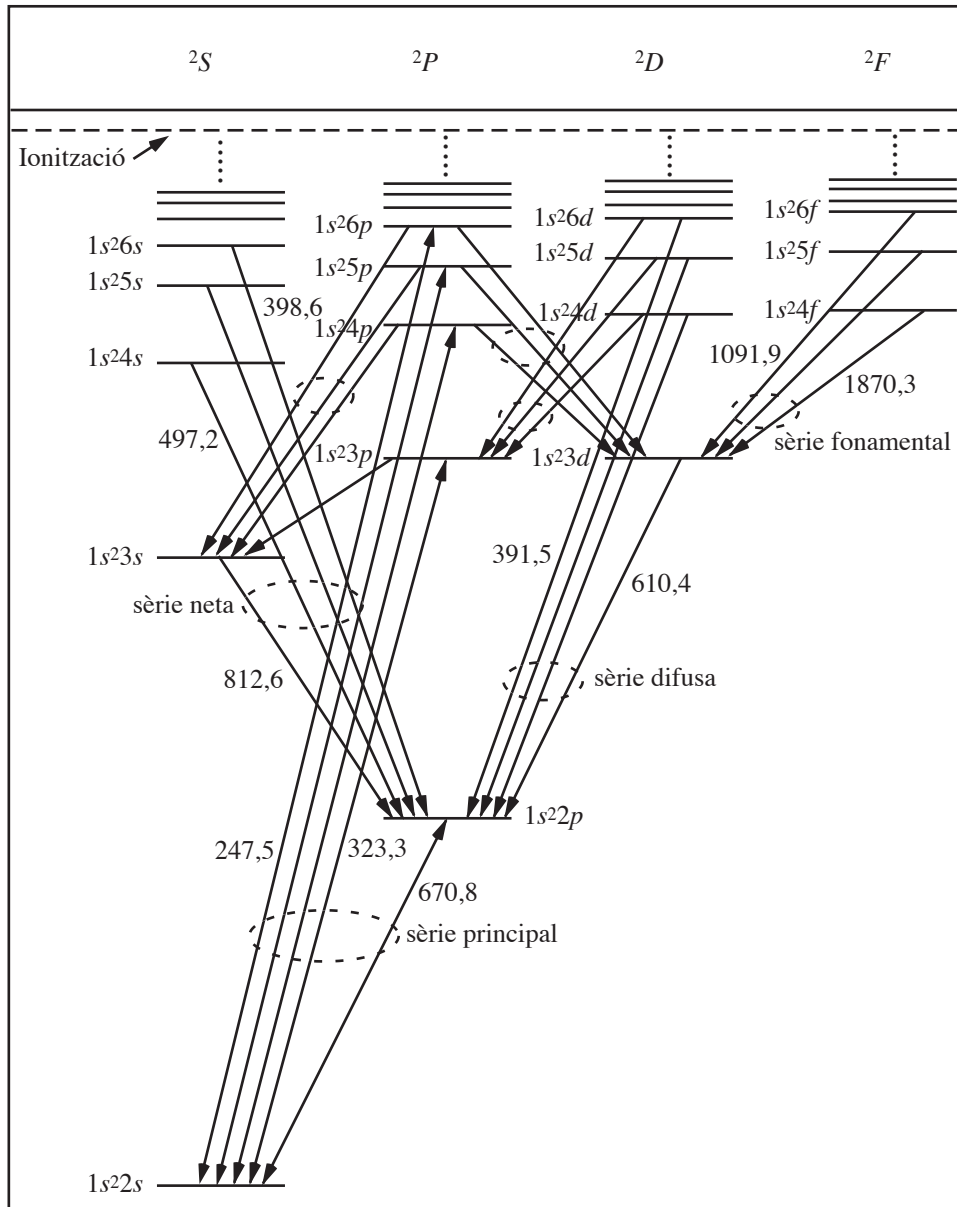


Figura 7.17: Transicions permeses per dipol elèctric entre els termes d'energies més baixes del àtom de liti. Aquests termes tenen configuracions del tipus $1s^2nl$, i les transicions indicades corresponen a $n' \leq 6$ i $n'' \leq 3$. Els cercles puntejats agrupen línies d'una mateixa sèrie. S'han indicat les longituds d'onda en nm d'algunes línies. L'escala energètica és aproximada.

sèries *neta* i *difusa*, en base al diferent aspecte de llurs línies. Ambdues s'extenen en el visible (la primera té una línia en el IR) i penetren una mica en l'UV. En l'IR proper s'observa una altra sèrie anomenada *fonamental*: $(1s^2nf)^2F \rightarrow (1s^23d)^2D$ amb $n \geq 4$. Les inicials dels noms (en anglès) d'aquestes sèries van ser adoptades, després del desenvolupament de la mecànica quàntica, per designar els orbitals de l'electró desaparellat del terme superior: *s* (*sharp*), *p* (*principal*), *d* (*diffuse*) y *f* (*fundamental*). Les freqüències de llurs línies s'ajusten força bé a una expressió del tipus (7.156) si hom substitueix n per un nombre quàntic “efectiu” $n^* < n$ que depèn de n i de l . Aquesta substitució admet una interpretació física senzilla: si la capa $1s^2$ formés una cuirassa petita i impenetrable, l'electró desaparellat es mouria sota l'atracció d'una càrrega neta $+e$ ($+3e$ del nucli i $-2e$ d'electrons $1s$) i les seves energies serien idèntiques a les de l'hidrogen. En realitat, aquest electró pot “penetrar” en aquella cuirassa, la qual no “apantalla” completament la càrrega del nucli. Per tant, si volem estendre l'expressió dels nivells de l'hidrogen (eq. 4.4) al liti haurem de substituir la càrrega $+e$ d'aquella per una “càrrega efectiva” superior o, el que és equivalent, canviar n per un valor inferior. Per a un mateix valor de n , la correcció és més gran com menor és l pel fet que augmenta el caràcter “penetrant” de l'orbital desaparellat (vegeu el primer paràgraf de la pàg. 191).

Exercici 7.32

Feu un esquema energètic aproximat dels termes que corresponen a la configuració de menor energia de l'àtom de sodi i a les configuracions excites del tipus $[\text{Ne}]nl$ ($n \geq 3$), i indiqueu les transicions permeses entre ells. ¿Quines s'observaran en un espectre d'absorció a temperatura ambient?

Estructura fina

El progressiu refinament de les tècniques espectroscòpiques ha anat millorant la resolució que es pot assolir en els espectres atòmics. Això ha permès observar que cada línia de l'espectre de l'hidrogen atòmic té certa estructura fina, és a dir, constitueix en realitat un *multiplet* format per dues o més línies molt properes entre elles (un *doblet*, un *triplet*, un *quadruplet*, etc.). L'origen d'aquesta *multiplicitat*⁵³ de línies és el desdoblament dels termes espectrals implicats en diferents nivells per efecte de la interacció spin-òrbita (apartat 6.5.18).

Per exemple, les línies de la sèrie de Lyman ($E_n \leftrightarrow E_1$) són doblets, pel fet que són originades per transicions entre un terme superior desdoblament en dos nivells i

⁵³Observem que els vocables “multiplicitat”, “doblet”, “triplet”, “quadruplet”, etc., emprats aquí per referir-nos al nombre de línies d'un multiplet d'un espectre, s'han usat anteriorment per identificar el valor de $2S + 1$ en un terme espectral (vegeu el paràgraf que segueix a l'eq. (6.166)). Tot i que existeix una relació entre ambdós conceptes (el nombre de línies d'un multiplet està relacionat amb els valors de J dels nivells implicats en cada transició, els quals, al seu torn, depenen dels valors de L i S de cada terme), es tracta d'accepcions diferents del mateix mot, i s'ha de tenir en compte el context en què s'usa per tal d'evitar confusions. Igualment, l'expressió “estructura fina” és emprada per referir-se tant als nivells d'un terme espectral com a l'estructura d'un multiplet d'un espectre.

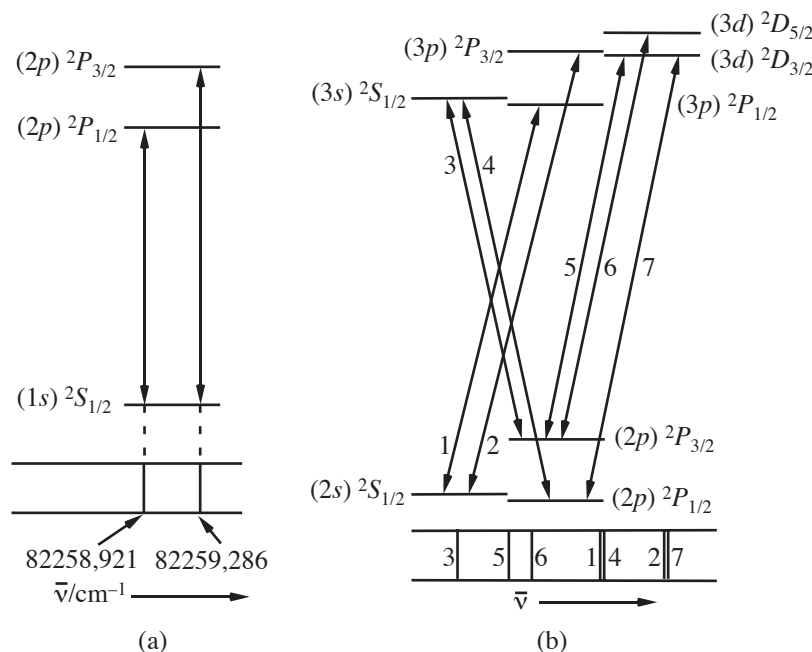


Figura 7.18: Estructura fina de la primera línia de la sèrie de Lyman (a) i de la primera de la sèrie de Balmer (b) de l'espectre de l'hidrogen atòmic. En la part superior s'hi ha representat les transicions i en la inferior les línies de l'espectre. Els nivells energètics no estan representats a escala.

un terme inferior no desdoblant (fig. 7.18 a). En efecte, la regla de selecció $\Delta l = \pm 1$ fa que l'estat superior d'aquestes transicions hagi de ser de tipus p :

$$np \leftrightarrow 1s \quad \text{amb } n = 2, 3, 4, \dots$$

L'únic terme de la configuració np és un ^2P i li corresponen dos valors de J (eq. 6.392):

$$J = L + S, \dots |L - S| = 1 + \frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2}$$

és a dir, dos nivells ($^2P_{3/2}$ i $^2P_{1/2}$). A la configuració $1s$ li correspon un sol nivell amb $J = 1/2$ ($^2S_{1/2}$). La regla de selecció $\Delta J = 0, \pm 1$ permet les dues transicions concebibles entre aquells i aquest, de manera que s'observaran dues línies properes per a cada valor de n . La separació entre les dues línies de cada doblet fa possible determinar la constant d'acoblament spin-òrbita (A_{ELS}) del terme superior (vegeu l'eq. (6.391)). Considerem, per exemple, el primer doblet: $(2s)^2P \leftrightarrow (1s)^3S$. Les energies dels nivells superiors poden expressar-se com a sumes de l'energia del terme més la correcció deguda a la interacció spin-òrbita (vegeu les pàgs. 634 i

635):

$$\begin{aligned} E_{2P_{1/2}} &= E_{2P} + \frac{1}{2}A_{2P} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = E_{2P} - A_{2P} \\ E_{2P_{3/2}} &= E_{2P} + \frac{1}{2}A_{2P} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = E_{2P} + \frac{1}{2}A_{2P} \end{aligned}$$

La diferència energètica entre aquests dos nivells:

$$E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}} = \frac{3}{2}A_{2P}$$

serà igual a la diferència energètica entre les línies del doblet corresponent, tal i com s'aprecia en la fig. 7.18 a:

$$hc [\bar{\nu}(^2P_{3/2} \leftrightarrow ^2S_{1/2}) - \bar{\nu}(^2P_{1/2} \leftrightarrow ^2S_{1/2})] = E_{2P_{3/2}} - E_{2S_{1/2}} - (E_{2P_{1/2}} - E_{2S_{1/2}}) = \frac{3}{2}A_{2P}$$

Això permet determinar la constant A_{2P} , que, expressada en nombres d'ona, serà:

$$\bar{A}_{2P} = \frac{A_{2P}}{hc} = \frac{2}{3} (82259,286 \text{ cm}^{-1} - 82258,921 \text{ cm}^{-1}) = 0,243 \text{ cm}^{-1}$$

Aquest valor serà aproximat i la raó principal rau en el fet que no s'han tingut en compte altres efectes relativistes que també influeixen en l'energia de cada nivell.

La relació entre el nombre de línies de cada multiplet d'una sèrie i els nombres de nivells dels termes implicats no sempre és tan senzilla. En la sèrie de Balmer ($E_n \leftrightarrow E_2$), per exemple, la regla $\Delta l = \pm 1$ permet tres canvis de configuració per a cada valor de n del nivell superior:

$$\left. \begin{array}{l} np \leftrightarrow 2s \\ ns \leftrightarrow 2p \\ nd \leftrightarrow 2p \end{array} \right\} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Considerem el primer multiplet de la sèrie ($n = 3$). Les transicions $3p \leftrightarrow 2s$ produeixen dues línies ($(3p)^2P_{3/2,1/2} \leftrightarrow (2s)^2S_{1/2}$) anàlogues a les de la sèrie de Lyman, identificades amb les xifres 1 i 2 en la fig. 7.18 b. Passa el mateix amb les transicions $3s \leftrightarrow 2p$, que produeixen les línies 3 i 4 ($(3s)^2S_{1/2} \leftrightarrow (2p)^2P_{3/2,1/2}$). El cas de les transicions $3d \leftrightarrow 2p$ és més complex: el terme superior, $(nd)^2D$, consta de dos nivells ($J = 5/2, 3/2$) i l'inferior, $(2p)^2P$, també ($J = 3/2, 1/2$), però la transició entre el primer d'aquells i el segon d'aquests està prohibida per la regla de selecció $\Delta J = 0, \pm 1$, amb la qual cosa queden tres transicions permeses (línies 5, 6 i 7). Els nivells $(ns)^2S_{1/2}$ i $(np)^2P_{1/2}$, d'una banda, i els $(np)^2P_{3/2}$ i $(nd)^2D_{3/2}$, d'una altra, tenen energies molt semblants, la qual cosa fa que sigui molt difícil resoldre les línies 1 i 4, per un costat, i les línies 2 i 7, per l'altre. Tanmateix, les petites separacions energètiques entre aquells parells de nivells poden mesurar-se mitjançant tècniques espectroscòpiques de baixa freqüència. Els primers en observar transicions d'aquest tipus foren Willis Eugene Lamb, Jr. (premi Nobel de física el 1955) i Robert C. Retherford, qui, el 1947 provocaren emissions induïdes

entre els nivells $(2s)^2S_{1/2}$ i $(2p)^2P_{1/2}$ mitjançant radiació de microones (1057,9 MHz). El desdoblament entre aquest parell de nivells (que haurien d'estar degenerats segons la teoria quàntica relativista de Dirac) es coneix com a efecte Lamb, i la seva explicació exigeix endinsar-se en la electrodinàmica quàntica (vegeu l'apartat 7.4.5).

Les regles de selecció ens han permès saber quines transicions podrem detectar, però no ens informen sobre les intensitats de les línies corresponents en l'espectre. Aquestes depenen de la constant de velocitat de cada transició, que es pot calcular a partir de les funcions d'ona dels estats implicats (apartat 7.4.4)), i de la població d'aquests estats (secció 7.6). Així, les línies 3 i 5 del primer multiplet de la sèrie de Balmer (fig. 7.18 b) són pràcticament indetectables degut a que els moments dipolars de les transicions implicades són molt petits.

Exercici 7.33

Indiqueu el nombre de línies que constituïrien cada multiplet de la sèrie de Paschen, $E_n \leftrightarrow E_3$ ($n \geq 4$), si no hi hagués problemes de resolució ni de sensibilitat.

Resultat: 13.

Exercici 7.34

a) Feu un esquema dels nivells implicats en la línia $([\text{Ne}]3p)^2P \leftrightarrow ([\text{Ne}]3s)^2S$ de l'espectre d'emissió del vapor de sodi sabent que els del terme superior constitueixen un multiplet regular. Indiqueu la multiplicitat d'aquesta línia.

b) En un espectre de suficient resolució s'observa que la línia considerada en l'apartat anterior consta de dues components de longituds d'ona de 589,593 nm i 588,996 nm. Calculeu la constant d'acoblament spin-òrbita del terme superior expressada en cm^{-1} .

Resultats: a) 2; b) $\bar{A} = 11,46 \text{ cm}^{-1}$.

7.5.2 Àtoms amb diversos electrons de valència

Calci

El calci és un àtom amb dos electrons de valència. La configuració electrònica del seu estat fonamental és de capes tancades: $[\text{Ar}]4s^2$. Les configuracions dels primers estats excitats s'obtenen substituint un dels spinorbitals $4s$ per un altre d'energia més gran: $[\text{Ar}]4s4p$, $[\text{Ar}]4s3d$, $[\text{Ar}]4s5s$, etc. (configuracions monoexcitades). D'acord amb la regla de Laporte, les transicions entre estats d'aquestes configuracions han d'implicar un canvi en la paritat d'aquell orbital. Així doncs, aquesta regla permet passar de l'estat fonamental a estats de les configuracions monoexcitades $[\text{Ar}]4s4p$, $[\text{Ar}]4s4f$, $[\text{Ar}]4s5p$, ... ($\Delta \sum_{i=1}^n l_i = 1, 3, 1, \dots$) però no als de les configuracions $[\text{Ar}]4s3d$ o $[\text{Ar}]4s5s$ ($\Delta \sum_{i=1}^n l_i = 2$ i 0 , respectivament). Observem que les transicions entre estats amb la mateixa configuració electrònica estan sempre prohibides, atès que implicarien un canvi nul de $\Delta \sum_{i=1}^n l_i$.

Per tal d'aplicar les regles (7.122) hem de conèixer els termes que corresponen a cada configuració. A la configuració de capes tancades: $[\text{Ar}] 4s^2$ li correspon un únic terme espectral ^1S . Cada configuració excitada del tipus $[\text{Ar}] 4s nl$ té dues subcapes incompletes amb un electró en cadascuna d'elles (dos electrons no equivalents); el nombre quàntic de spin total, per tant, podrà adoptar els valors (eq. (6.183), pàg. 483)

$$S = s_1 + s_2, \dots |s_1 - s_2| = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1, 0$$

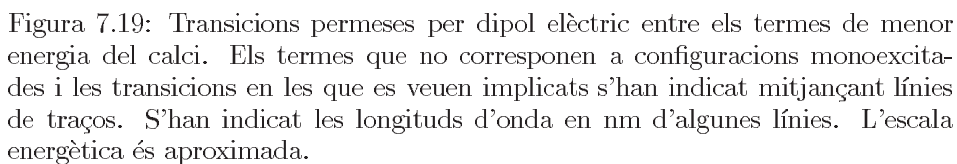
Com que un dels electrons “és de tipus s ” (ocupa una subcapa ns), el nombre quàntic L coincidirà amb el valor de l per a l'altre electró:

$$L = 0 + l_2, \dots |0 - l_2| = l_2$$

de manera que els termes espectrals de les configuracions monoexcitades seran:

$$\begin{aligned} [\text{Ar}] 4s4p & : \quad ^3P, ^1P \\ [\text{Ar}] 4s3d & : \quad ^3D, ^1D \\ [\text{Ar}] 4s5s & : \quad ^3S, ^1S \\ & \dots \end{aligned}$$

Per ara negligirem els efectes relativistes, i això ens permetrà conèixer l'aspecte general de l'espectre sense necessitat d'analitzar el desdoblament dels termes en nivells. La regla de selecció $\Delta S = 0$ només permet transicions entre estats del mateix spin, és a dir, entre singlets o entre triplets. Per això, se sol representar uns i altres per separat, tal i com es s'illustra en la fig. 7.19. La regla $\Delta L = 0, \pm 1$, juntament amb la de Laporte, restringeixen els canvis de L a ± 1 , i en conseqüència només estaran permeses transicions entre termes de columnes contigües (sempre que ens limitem a considerar configuracions monoexcitades). Així, les transicions desde l'estat fonamental a termes de la configuració $[\text{Ar}] 4s4f$ estaran prohibides, tot i que respectin la regla de Laporte. Les línies que comparteixen un mateix terme inferior i van a parar a termes superiors d'una mateixa columna constitueixen sèries espectrals que reben els mateixos noms que en l'espectre del liti (principal, neta, difusa i fonamental). Algunes d'aquestes transicions apareixen en l'infraroig (per exemple, la primera de la sèrie difusa en els triplets: $(4s3d)^3D \rightarrow (4s4p)^3P$), la major part ho fa en el visible (per exemple, la primera de la sèrie principal: $(4s4p)^1P \leftrightarrow (4s^2)^1S$) i les més energètiques en l'ultraviolat (per exemple, les línies de la sèrie principal, $(4s np)^1P \leftrightarrow (4s^2)^1S$, amb $n \geq 5$). Observem que l'energia del triplet de la configuració $4s4p$ és inferior a la del triplet de la $4s3d$; en canvi, el singlet de la primera és més energètic que el de la segona, la qual cosa posa de manifest que la configuració electrònica no és un indicador fiable de l'ordenació energètica dels nivells (vegeu la discussió en les pàgs. 476 i 477). Malgrat això, les indicacions de l'apartat 6.5.4 sobre l'ordenació energètica dels orbitals (pàg. 418)



són útils per racionalitzar els grans trets de l'esquema energètic.

Exercici 7.35

Indiqueu el motiu pel qual no s'observen les transicions $(3d4p)^1P \rightarrow (3d4p)^1D$, $(3d4p)^1P \rightarrow (4s4p)^1P$ i $(3d4p)^3P \rightarrow (4s4p)^3P$ en l'espectre d'emissió del calci atòmic.

Resultats: Totes elles incompleixen la regla de Laporte.

Exercici 7.36

Determineu els termes que corresponen a les configuracions fonamental $(1s^2 2s^2 2p^2)$ i primera excitada $(1s^2 2s^2 2p 3s)$ de l'àtom de carboni i indiqueu les transicions permeses entre ells.

Resultats: $^3P, ^1D, ^1S; ^3P, ^1P; ^3P \leftrightarrow ^3P, ^1P \leftrightarrow ^1S, ^1P \leftrightarrow ^1D$.

Estructura fina

Vegem com es desdoblen les línies de l'espectre del calci per efecte de la *interacció spin-òrbita*. Cada terme triplet amb $L \neq 0$ es desdobla en tres nivells amb valors de J (eq. 6.392):

$$J = L + S, \dots |L - S| = L + 1, L, L - 1$$

Per contra, els termes amb $L = 0$ i els singlets no presenten desdoblament (J és igual a S en els primers i a L en els segons). Per tant, les transicions entre singlets no tindran estructura fina, i sí la presentaran, en canvi, les transicions entre triplets. En la discussió que segueix ens referirem només a aquestes últimes. Cada línia de la sèrie neta $((4s ns)^3S \leftrightarrow (4s 4p)^3P)$ estarà desdoblada en tres pel fet que el terme inferior consta de tres nivells ($^3P_{2,1,0}$) i perquè les tres transicions possibles impliquen canvis permesos del nombre quàntic J (regla de selecció (7.123)) (fig. 7.20 a) No passa el mateix amb les de la sèrie difusa; dels nou canvis de J possibles per als termes implicats en cada línia $((4s nd)^3D_{3,2,1} \leftrightarrow (4s 4p)^3P_{2,1,0})$ només sis respecten aquella regla: $^3D_3 \leftrightarrow ^3P_2$, $^3D_2 \leftrightarrow ^3P_2$, $^3D_2 \leftrightarrow ^3P_1$, $^3D_1 \leftrightarrow ^3P_2$, $^3D_1 \leftrightarrow ^3P_1$ i $^3D_1 \leftrightarrow ^3P_0$. Cada "línea" d'aquesta sèrie, per tant, serà, en realitat, un sextuplet (fig. 7.20 b).

Calculem la constant d'acoblament spin-òrbita del terme $(4s 4p)^3P$ a partir del desdoblament de la primera línia de la sèrie neta. Les expressions per a les energies dels nivells del terme inferior són:

$$\begin{aligned} E_{3P_2} &= E_{3P} + \frac{1}{2}A_{3P} (2 \times 3 - 1 \times 2 - 1 \times 2) = E_{3P} + A_{3P} \\ E_{3P_1} &= E_{3P} + \frac{1}{2}A_{3P} (1 \times 2 - 1 \times 2 - 1 \times 2) = E_{3P} - A_{3P} \\ E_{3P_0} &= E_{3P} + \frac{1}{2}A_{3P} (0 \times 1 - 1 \times 2 - 1 \times 2) = E_{3P} - 2A_{3P} \end{aligned}$$

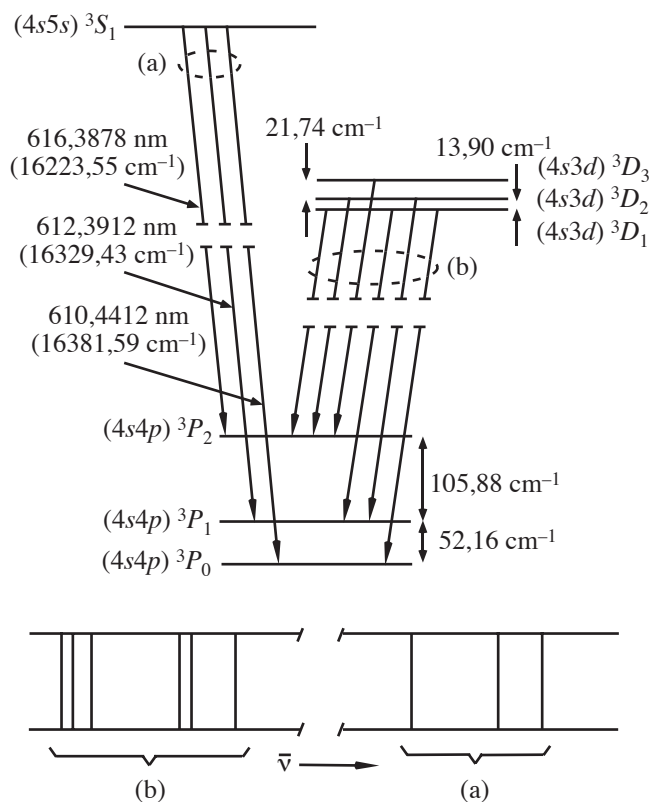


Figura 7.20: Estructura fina del primer triplet de la sèrie neta (a) i del primer de la sèrie difusa (b) de l'espectre del calci. En la part superior s'indiquen les transicions i en la inferior les línies de l'espectre.

Si restem els nombres d'ones de cada dues línies consecutives:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) - \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_2) &= \frac{E_{^3S_1} - E_{^3P} + A_{^3P}}{hc} - \frac{E_{^3S_1} - E_{^3P} - A_{^3P}}{hc} = \frac{2A_{^3P}}{hc} \\ &= \frac{1}{612,3912 \times 10^{-7} \text{cm}} - \frac{1}{616,3878 \times 10^{-7} \text{cm}} = 105,88 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (7.157)$$

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_0) - \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) &= \frac{E_{^3S_1} - E_{^3P} + 2A_{^3P}}{hc} - \frac{E_{^3S_1} - E_{^3P} + A_{^3P}}{hc} = \frac{A_{^3P}}{hc} \\ &= \frac{1}{610,4412 \times 10^{-7} \text{cm}} - \frac{1}{612,3912 \times 10^{-7} \text{cm}} = 52,16 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (7.158)$$

s'obtenen dos valors per a la constant $\bar{A}_{^3P}$ lleugerament diferents ($52,94 \text{ cm}^{-1}$ i $52,16 \text{ cm}^{-1}$; això és conseqüència de l'aproximació del mètode pertorbacional emprat per obtenir l'energia d'interacció spin-òrbita i de la no inclusió d'altres efectes relativistes. Observeu que, per obtenir correccions energètiques (com l'energia spin-òrbita) restant posicions de línies espectrals no podem utilitzar directament

longituds d'ona; aquestes han de transformar-se primer en magnituds proporcionals a l'energia, com són els nombres d'ones o les freqüències:

$$E_1 - E_2 = \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} \neq \frac{hc}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Tots els elements amb la mateixa configuració de valència que el calci (He, Be, Mg, Sr, Ba i Ra) tindran espectres qualitativament similars, però la magnitud dels desdoblaments deguts a l'efecte spin-òrbita canvia molt d'uns als altres. Així, les separacions en cm^{-1} entre els tres components del primer triplet de la sèrie neta són de 0,99 i 0,076 per a l'heli i de 878 i 370 per al bari. Els àtoms amb més de dos electrons de valència presenten espectres més complexos, però tots es poden analitzar seguint les mateixes pautes que hem establert aquí.

Exercici 7.37

Indiqueu el nombre de components en què es desdoblarà cada línia de la sèrie fonamental $((4s\,nf)^3F \leftrightarrow (4s\,3d)^3D)$ de l'espectre del calci per efecte de la interacció spin-òrbita.

Resultat: 6

Exercici 7.38

Determineu els nivells que corresponen a cada terme de les configuracions fonamental $(1s^22s^22p^2)$ i primera excitada $(1s^22s^22p\,3s)$ del vapor de carboni (vegeu l'exercici 7.36) i indiqueu el nombre de components en que estarà desdoblada cada transició permesa entre aquells termes per la interacció spin-òrbita. Representeu en un esquema les configuracions, termes i nivells considerats i les transicions permeses entre ells.

Resultats: a) $^3P_{2,1,0}$, $^1D_2$, $^1S_0$; $^3P_{2,1,0}$, $^1P_1$; 6, 1, 1.

Exercici 7.39

Justifiqueu el següent fet: la magnitud del desdoblament de les línies que constitueixen la sèrie neta de l'àtom de calci (per als termes triplets) es manté constant al llarg de la sèrie, cosa que no succeix amb les de la sèrie difusa.

Resultat: El desdoblament de les línies de la sèrie neta es deu exclusivament al desdoblament del terme inferior, comú a totes elles; en la sèrie difusa, en canvi, ambdós termes presenten desdoblament, i el del superior és diferent per a cada línia.

Efecte Zeeman

Com ja vàrem veure al final de l'apartat 6.5.18 (pàgs. 637 i 638), l'aplicació d'un camp magnètic feble trenca completament la degeneració dels nivells atòmics

—efecte Zeeman⁵⁴— pel fet que introdueix un terme en l'energia que depèn del nombre quàntic M_J (eq. 6.393):

$$(E_B)_{EJM_J} = B\mu_B g M_J$$

Això produirà un desdoblament addicional en les línies de l'espectre. Vegem que s'esdevé amb la línia central del primer triplet de la sèrie neta: $(4s5s)^3S_1 \leftrightarrow (4s4p)^3P_1$. El valor que pren el factor g de Landé per al terme superior és:

$$g' = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{2-0+2}{4} = 2$$

i, per a l'inferior:

$$g'' = 1 + \frac{2-2+2}{4} = \frac{3}{2}$$

Els desdoblements d'un i altre nivell s'indiquen en la fig. 7.21. La regla de selecció per a M_J (eq. 7.123) permet les sis transicions entre els estats d'un i altre nivell indicades a la figura (observeu que la transició amb $M_J' = 0 \leftrightarrow M_J'' = 0$ està prohibida quan $\Delta J = 0$). El nombre d'ones que correspon a cada línia serà:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(M_J' \leftrightarrow M_J'') &= \frac{E_{3S_1} + B\mu_B g' M_J' - (E_{3P_1} + B\mu_B g'' M_J'')}{hc} \\ &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) + \frac{B\mu_B}{hc} (g' M_J' - g'' M_J'') \end{aligned}$$

és a dir:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(-1 \leftrightarrow 0) &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) + \frac{B\mu_B}{hc} (2 \times (-1) - \frac{3}{2} \times 0) \\ &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) - 2 \frac{B\mu_B}{hc} \end{aligned}$$

Si procedim de la mateixa manera s'obté, per a la resta de línies:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(-1 \leftrightarrow -1) &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) - \frac{1}{2} \frac{B\mu_B}{hc} \\ \bar{\nu}(0 \leftrightarrow 1) &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) - \frac{3}{2} \frac{B\mu_B}{hc} \\ \bar{\nu}(0 \leftrightarrow -1) &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) + \frac{3}{2} \frac{B\mu_B}{hc} \\ \bar{\nu}(1 \leftrightarrow 1) &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) + \frac{1}{2} \frac{B\mu_B}{hc} \\ \bar{\nu}(1 \leftrightarrow 0) &= \bar{\nu}(^3S_1 \leftrightarrow ^3P_1) + 2 \frac{B\mu_B}{hc} \end{aligned}$$

La forma del espectre s'indica en la part inferior de la fig. 7.21. Per a un camp magnètic de 1 T, $B\mu_B/hc = 0,47 \text{ cm}^{-1}$, valor que és petit en front dels desdoblements produïts per la interacció spin-òrbita (106 cm^{-1} i 52 cm^{-1}). Això garanteix l'aplicabilitat de l'eq. (6.393), que es dedueix introduint l'efecte del camp

⁵⁴Pieter Zeeman fou premi Nobel de física el 1902.

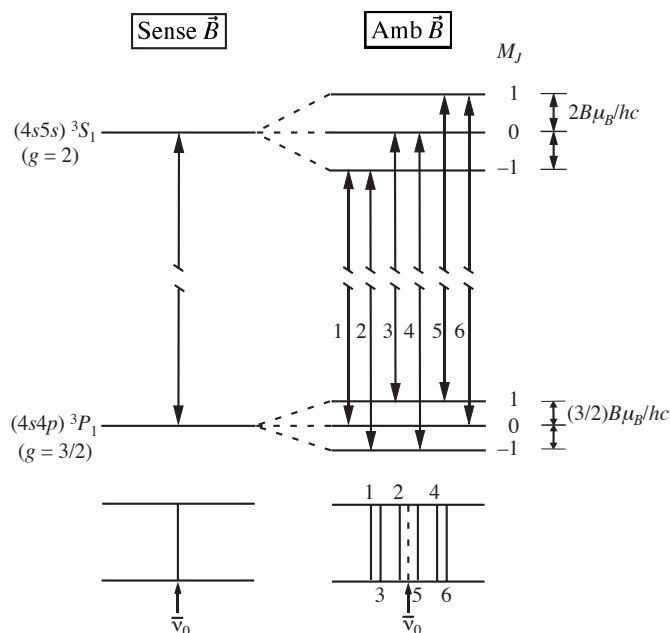


Figura 7.21: Desdoblament per efecte Zeeman de la línia $(4s5s)^3S_1 \leftrightarrow (4s4p)^3P_1$ de l'espectre del calci.

mitjançant un tractament pertorbatiu a primer ordre (vegeu l'últim paràgraf de la pàg. 637).

Exercici 7.40

Indiqueu el nombre de línies en què es desdoblarà la transició $(2p3s)^1P_1 \leftrightarrow (2p^2)^1D_2$ de l'espectre del vapor de carboni en aplicar un camp magnètic feble sobre la mostra. Calculeu la separació entre aquestes línies, expressada en cm^{-1} , per a $B = 1 \text{ T}$.

Resultats: 3; 0,47.

Exercici 7.41

Determineu el nombre de línies en què es desdoblarà cada component del doblet que presenta el vapor de sodi a 589,593 nm i 588,996 nm (vegeu l'exercici 7.34) en aplicar un camp magnètic feble sobre la mostra. Calculeu la longitud d'ona de cadascuna de les línies en què es desdoblarà la primera d'aquelles per a un camp de 0,4 T.

Resultats: 6 i 4 línies; valors en nm: 589,584; 589,589; 589,597; 589,602.

Quan els dos nivells implicats en una transició tenen el mateix valor de g el desdoblament per efecte Zeeman produeix tres línies equidistants i es diu que

l'efecte Zeeman és *normal*. En efecte, independentment dels valors que prenguin M'_J i M''_J , la posició de les línies depèn només de ΔM_J :

$$\bar{\nu}(M'_J \leftrightarrow M''_J) = \bar{\nu}_{B=0} + \frac{B\mu_B g M'_J}{hc} - \frac{B\mu_B g M''_J}{hc} = \bar{\nu}_{B=0} + \frac{B\mu_B}{hc} g \Delta M_J$$

que està restringit als valors 1, 0 i -1 per les regles de selecció (eq 7.123). Aquesta situació es presenta, per exemple, en les transicions entre nivells singlets amb $J \neq 0$, que tenen sempre $g = 1$, i en les transicions entre nivells amb $L = S$ i $J \neq 0$, per als que g val 3/2. Per exemple, la línia $(2p3s)^1P_1 \leftrightarrow (2p^2)^1D_2$ del carboni es desdobla en tres per efecte Zeeman, malgrat que són possibles transicions entre nou parelles d'estats: $-1 \leftrightarrow 0$, $-1 \leftrightarrow -1$, $-1 \leftrightarrow -2$, $0 \leftrightarrow 1$, $0 \leftrightarrow 0$, $0 \leftrightarrow -1$, $1 \leftrightarrow 2$, $1 \leftrightarrow 1$ i $1 \leftrightarrow 0$ (exercici 7.40). És evident que l'efecte Zeeman també serà de tipus normal quan un dels nivells implicats no es desdobli ($J = 0$). Quan els dos nivells tenen valors de g diferents i valors de J no nuls, el patró de desdoblament pot ser molt divers i es diu que l'efecte Zeeman és *anòmal*.⁵⁵

L'efecte Zeeman representa una valuosa ajuda de cara a l'assignació de les línies dels espectres atòmics. Així, en l'anàlisi del desdoblament per efecte spin-òrbita de la primera línia de la sèrie neta del calci $((4s5s)^3S \leftrightarrow (4s4p)^3P)$ s'ha suposat la següent ordenació energètica per als nivells del terme inferior (multiplet regular):

$$E_{3P_0} < E_{3P_1} < E_{3P_2}$$

Si estiguessin ordenats al revés les diferències (7.157) i (7.158) serien negatives i s'obtendria un valor negatiu per a la constant d'acoblament spin-òrbita (multiplet invertit). L'aplicació d'un camp magnètic sobre la mostra resol aquesta disjuntiva: si el multiplet ^3P és regular els tres components de la línia considerada es desdoblaran en 9, 6 i 3 línies (en ordre creixent de freqüències), tal i com s'aprecia en la fig. 7.22 a; en canvi, si fos invertit, la línia de menor freqüència es desdoblarà en 3, la següent en 6 i la tercera en 9 (fig. 7.22 b).

7.6 Relaxació

En l'anàlisi de la interacció entre matèria i radiació efectuat fins el moment ens hem referit essencialment a àtoms o molècules que interaccionen únicament amb radiació electromagnètica. La majoria de les conclusions obtingudes són directament extensibles a mostres macroscòpiques amb un alt nombre de molècules, com ho són les que s'empren normalment en els experiments espectroscòpics; no-gensmenys, per obtenir una descripció completa dels canvis que es produeixen en aquestes mostres s'ha de tenir en compte que, a més a més d'interaccionar amb la radiació, les molècules experimenten altres tipus de processos que poden provocar transicions no radiatives i que anomenarem *mecanismes de relaxació no radiativa*:

⁵⁵La distinció entre l'efecte Zeeman normal i l'anòmal no té molt sentit, un cop conegut el motiu dels desdoblements. El seu origen és anterior al desenvolupament de la mecànica quàntica: els primers espectres estudiats presentaven desdoblements del primer tipus, però aviat es descobriren casos que no s'ajustaven a aquest patró senzill i s'anomenaren "anòmals".

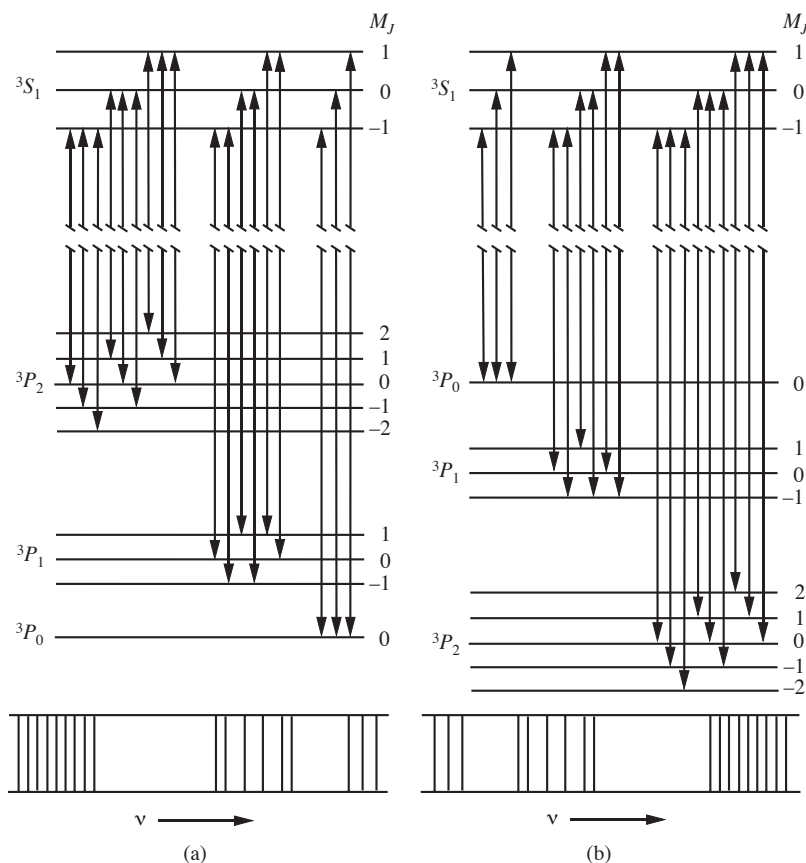


Figura 7.22: Desdoblament per efecte Zeeman de les línies d'un multiplet ${}^3S \leftrightarrow {}^3P$ quan els nivells del terme ${}^3P$ constitueixen un multiplet regular (a) i invertit (b).

col·lisions intermoleculars o amb les parets del recipient, redistribucions entre diferents formes d'energia interna, interaccions entre spins de diferents nuclis d'una molècula, interaccions amb les vibracions de l'estructura cristal·lina en una mostra sòlida, etc.

Considerarem una mostra amb un alt nombre de molècules repartides entre dos estats Φ_i i Φ_s (ambdós no degenerats), sotmesa a radiació amb una densitat d'energia $u(\nu_{si})$ a la freqüència ν_{si} . Si les molècules tinguessin altres estats poblats suposarem, per tal de simplificar la discussió, que les seves poblacions es mantenen constants. El nombre d'absorcions radiatives que es produeixen per unitat de temps és, en el cas de radiació isòtropa o de molècules en rotació (eq. 7.144):

$$N_i w_{si}^{abs} = N_i B_{si} u(\nu_{si})$$

i el nombre d'emissions radiatives per unitat de temps és (eqs. (7.145) i (7.146)):

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

on N_i i N_s són les poblacions dels estats Φ_i i Φ_s respectivament. Les transicions no radiatives segueixen, aproximadament, cinètiques de primer ordre en la població de l'estat de partida.⁵⁶

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. : $N_s R_{s \rightarrow i}$

on $R_{s \leftarrow i}$ i $R_{s \rightarrow i}$ són les *constants de velocitat de relaxació no radiativa* corresponents als processos $\Phi_s \leftarrow \Phi_i$ i $\Phi_s \rightarrow \Phi_i$, i representen les probabilitats per unitat de temps que una molècula passi de l'estat Φ_i al Φ_s i viceversa per mecanismes no radiatius. Aquestes probabilitats no poden deduir-se mitjançant un estudi efectuat sobre una molècula individual (com el que hem presentat per als processos radiatius), ja que resulten de fenòmens cooperatius en què està implicat el conjunt de les molècules de la mostra i el recipient que les conté. La seva deducció requerria un tractament estadístic basat en un model microscòpic de les interaccions, la qual cosa supera els objectius d'aquest text; en conseqüència, ens hem limitat a introduir-les com un fet empíric. L'equació que determina l'evolució de la població del nivell superior serà, doncs:⁵⁷

$$\begin{aligned} \frac{dN_s}{dt} &= N_i w_{si}^{abs} - N_s (w_{si}^{em ind} + w_{si}^{em esp}) + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s R_{s \rightarrow i} \\ &= N_i B_{si} u(\nu_{si}) - N_s [B_{si} u(\nu_{si}) + A_{si}] + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s R_{s \rightarrow i} \\ &= (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s (A_{si} + R_{s \rightarrow i}) \end{aligned} \quad (7.159)$$

Els processos de relaxació no radiativa juntament amb l'emissió espontània (a la qual ens referirem també com *relaxació radiativa*) són els responsables que, en absència de radiació externa ($u(\nu_{si}) = 0$), les poblacions N_s i N_i evolucionin irreversiblement cap als seus valors d'equilibri per a la temperatura de treball ($N_{s,eq}$ i $N_{i,eq}$), tal i com exigeix el segon principi de la termodinàmica. Un cop assolit l'equilibri aquestes poblacions es mantindran constants i l'eq. (7.159) es reduirà a:

$$N_{s,eq}(A_{si} + R_{s \rightarrow i}) = N_{i,eq} R_{s \leftarrow i} \quad \begin{cases} \text{equilibri,} \\ u(\nu_{si}) = 0 \end{cases} \quad (7.160)$$

Aïllant el quocient $N_{s,eq}/N_{i,eq}$ i tenint en compte que aquesta relació de poblacions varia amb la temperatura segons la llei de Boltzmann (eq. 7.148):

$$\frac{N_{s,eq}}{N_{i,eq}} = \frac{R_{s \leftarrow i}}{A_{si} + R_{s \rightarrow i}} = e^{-h\nu_{si}/k_B T} \quad \begin{cases} \text{equilibri,} \\ u(\nu_{si}) = 0 \end{cases} \quad (7.161)$$

⁵⁶Les col·lisions intermoleculars són processos de segon ordre, ja que són proporcionals al nombre de molècules en l'estat de partida i al nombre de molècules amb les que aquelles poden xocar; malgrat això, aquest últim nombre és aproximadament constant i pot ser inclòs en la constant de velocitat corresponent.

⁵⁷Estem suposant que podem negligir les reabsorpcions de la radiació emesa per les molècules de la mostra, la qual cosa constitueix una bona aproximació en la major part dels casos.

s'aprecia que, a diferència del que succeeix amb A_{si} (eq. 7.150), les constants de velocitat de relaxació no radiativa depenen de la temperatura de la mostra.

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.

⇒ Canviem les variables N_i i N_s per la seva suma i la seva diferència:

$$N \equiv N_i + N_s \quad \text{i} \quad n \equiv N_i - N_s$$

és a dir:

$$N_i = \frac{1}{2}(N + n) \quad \text{i} \quad N_s = \frac{1}{2}(N - n)$$

Com que hem suposat que Φ_s i Φ_i són els únics estats les poblacions dels quals poden variar, N es mantindrà constant en el temps i, derivant l'última equació, s'obtindrà:

$$\frac{dN_s}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn}{dt} \quad (7.162)$$

Substituïm (7.162) en (7.159):

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -2nB_{si}u(\nu_{si}) - (N + n)R_{s \leftarrow i} + (N - n)(A_{si} + R_{s \rightarrow i}) \\ &= -2nB_{si}u(\nu_{si}) + N(A_{si} + R_{s \rightarrow i} - R_{s \leftarrow i}) - n(A_{si} + R_{s \rightarrow i} + R_{s \leftarrow i}) \end{aligned} \quad (7.163)$$

i anomenem n_{eq} a la diferència entre les poblacions d'equilibri dels nivells en absència de radiació, que s'obtindrà imposant que $dn/dt = 0$ i $u(\nu_{si}) = 0$ en l'equació anterior:

$$n_{eq} = N \frac{A_{si} + R_{s \rightarrow i} - R_{s \leftarrow i}}{A_{si} + R_{s \rightarrow i} + R_{s \leftarrow i}} \quad \begin{cases} \text{equilibri,} \\ u(\nu_{si}) = 0 \end{cases}$$

Si expressem N en funció de n_{eq} en l'eq. (7.163), aquesta adopta la forma següent:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= -2nB_{si}u(\nu_{si}) + n_{eq}\frac{A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i}}{A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i}}(A_{si} + R_{s\rightarrow i} - R_{s\leftarrow i}) \\ &\quad - n(A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i}) \\ &= -2nB_{si}u(\nu_{si}) + (n_{eq} - n)(A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i})\end{aligned}\quad (7.164)$$

En absència de radiació ($u(\nu_{si}) = 0$), la diferència poblacional n evoluciona cap al seu valor d'equilibri seguint una cinètica de primer ordre en $n - n_{eq}$:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d(n - n_{eq})}{dt} = -(n - n_{eq})(A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i}) \quad (u(\nu_{si}) = 0)$$

Aquesta equació és similar a la que determina l'emissió espontània (eq. 7.151), i la seva integració condueix, como en aquell cas, a una exponencial decreixent:

$$n(t) - n_{eq} = [n(0) - n_{eq}]e^{-(A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i})t} \quad (u(\nu_{si}) = 0)$$

El mateix raonament que vàrem fer llavors per calcular la vida mitjana ens permet ara obtenir el temps necessari per reduir $n - n_{eq}$ en un factor e :

$$\tau_R \equiv \frac{1}{A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i}} \quad (7.165)$$

Aquest temps proporciona una mesura de la rapidesa amb que les poblacions evolucionen cap als seus valors d'equilibri, i es coneix com a *temps de relaxació* (fig. 7.23).⁵⁸

Suposem que irradiem una mostra que es troba en equilibri tèrmic. L'efecte de la relaxació sobre la diferència poblacional serà inicialment nul, tal i com s'aprecia posant $n = n_{eq}$ en l'eq. (7.164). Les poblacions evolucionaran llavors sota l'efecte exclusiu de la radiació, que tendirà a reduir aquella diferència ($dn/dt < 0$). A mesura que disminueixi n perdrà importància el terme radiatiu (proporcional a n) i la guanyarà el no radiatiu (proporcional a $n_{eq} - n$); conseqüentment, la mostra tendirà a un règim estacionari ($dn/dt = 0$) en que la diferència poblacional es mantindrà constant (n_{est}). Llavors l'eq. (7.164) es reduirà a:

$$2n_{est}B_{si}u(\nu_{si}) = (n_{eq} - n_{est})(A_{si} + R_{s\rightarrow i} + R_{s\leftarrow i}) = \frac{n_{eq} - n_{est}}{\tau_R}$$

d'on:

$$n_{est} = \frac{n_{eq}}{1 + 2\tau_R B_{si}u(\nu_{si})} \quad (\text{règim estacionari}) \quad (7.166)$$

⁵⁸En RMN s'assigna el qualificatiu *longitudinal* a aquest temps de relaxació per diferenciar-lo del *temps de relaxació transversal* que, encara que no està relacionat amb canvis poblacionals, té importants implicacions pràctiques en aquesta tècnica (vegeu l'apartat 7.13.2).

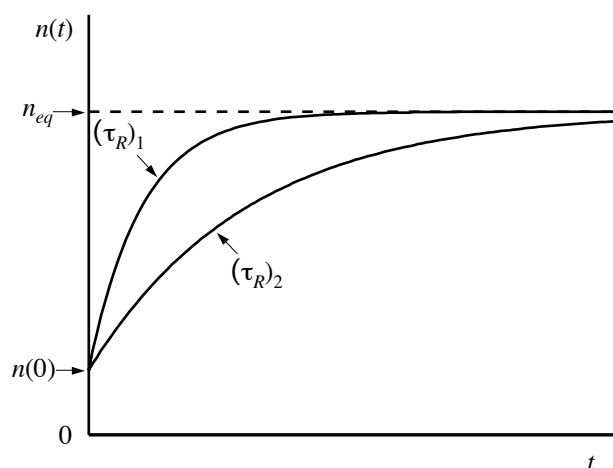


Figura 7.23: Evolució cap a l'equilibri en absència de radiació d'una diferència poblacional menor que n_{eq} per a dos temps de relaxació diferents: $(\tau_R)_1 < (\tau_R)_2$.

Si la relaxació és ràpida, només caldrà una petita disminució de n perquè el terme no radiatiu compensi al radiatiu, de manera que el valor estacionari de n serà proper al d'equilibri:

$$n_{est} \approx n_{eq} \quad (\tau_R \text{ petit}) \quad (7.167)$$

En canvi, si la relaxació és lenta, la diferència poblacional haurà disminuït considerablement quan el terme no radiatiu compensi al radiatiu; és a dir, el valor estacionari de n serà petit:

$$n_{est} \ll n_{eq} \quad (\tau_R \text{ elevat}) \quad (7.168)$$

Exercici 7.43

a) Comproveu que l'eq. (7.164) pot expressar-se en la forma $dn/dt = -an + b$ amb $a = 2B_{si}u(\nu_{si}) + 1/\tau_R$ i $b = n_{eq}/\tau_R$.

b) Efectueu el canvi $n' = n - b/a$ per resoldre l'equació anterior i comprovar que la seva solució és:

$$n(t) - n_{est} = [n(0) - n_{est}]e^{-at}$$

de manera que l'evolució de la diferència poblacional cap al seu valor estacionari és un procés cinètic de primer ordre amb constant de velocitat a , que es redueix a $1/\tau_R$ en absència de radiació.

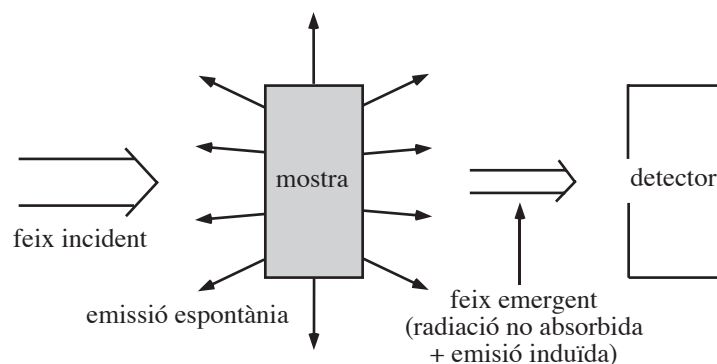


Figura 7.24: L'emissió espontània no afecta significativament el detector, però sí ho fa la induïda.

7.6.1 Absorció neta

Considerem una mostra que absorbeix energia d'un feix unidireccional que la travessa (fig. 7.24) i suposem que el recorregut que efectua el feix en passar per la mostra és petit, de manera que totes les seves molècules reben aproximadament la mateixa intensitat de radiació. Un detector situat davant del feix que emergeix de la mostra percebrà una intensitat de radiació inferior a la que incideix sobre la mostra a causa de l'*absorció neta* (absorció – emissió induïda) per part d'aquesta. En efecte, l'emissió induïda, que és paral·lela a la radiació incident, arribarà al detector i compensarà parcialment l'absorció. L'emissió espontània, altrament, redistribueix la radiació per igual en totes les direccions del espai, influint de forma negligible sobre la lectura del detector; a més a més, l'energia dissipada per la relaxació no radiativa es transforma en energia tèrmica que tampoc afecta significativament al detector. L'absorció d'energia radiant per unitat de temps que detectarem serà, doncs, igual al nombre net d'absorpcions radiatives per unitat de temps multiplicat per l'energia absorbida en cadascuna d'elles:

$$\begin{aligned}\frac{dE_{abs}}{dt} &= N_i B_{si} u(\nu_{si})(E_s - E_i) - N_s B_{si} u(\nu_{si})(E_s - E_i) \\ &= (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si}\end{aligned}\quad (7.169)$$

El pes relatiu que tenen l'absorció i l'emissió induïda en aquesta equació depèn dràsticament de la freqüència de la radiació. Quan hom treballa amb radiació de **freqüència elevada** (IR mig i proper, visible, UV, ...) $h\nu_{si}$ és molt més gran que $k_B T$ (a temperatura ambient o inferior); això comporta que l'exponencial de l'eq. (7.161) prengui un valor molt petit i que la població d'equilibri del nivell superior sigui molt menor que la de l'inferior (exercici 7.42):

$$N_{s,eq} \ll N_{i,eq} \quad (\nu_{si} \text{ elevada, } T \leq \text{ambient})$$

Com que el coeficient A_{si} és proporcional al cub de la freqüència ν_{si} (eq. 7.150),

el temps de relaxació serà petit (eq. 7.165)⁵⁹ i la radiació no modificarà significativament les poblacions d'equilibri (eq. 7.167), de manera que l'efecte de l'emissió induïda en l'eq. (7.169) serà negligible:

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = N_i B_{si} u(\nu_{si}) h\nu_{si} \quad (\nu_{si} \text{ elevada, } T \leq \text{ambient}) \quad (7.170)$$

En la majoria dels casos Φ_i serà l'estat fonamental i la població de la resta d'estats serà negligible en comparació amb aquell; per tant, podrem substituir N_i per N en l'eq. (7.170):

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = N B_{si} u(\nu_{si}) h\nu_{si} \quad (\nu_{si} \text{ elevada, } \Phi_i \text{ fonamental, } T \leq \text{ambient}) \quad (7.171)$$

La proporcionalitat entre dE_{abs}/dt i N permet emprar les tècniques espectroscòpiques d'absorció de freqüència elevada per determinar concentracions d'espècies absorbents en una mostra a partir de l'atenuació que pateix el feix de radiació en travessar-la. D'aquí deriva la utilitat de les tècniques d'IR i visible-UV per a l'anàlisi químic quantitatiu (vegeu la secció 7.8). La sensibilitat d'aquestes tècniques serà elevada perquè, per un costat, l'energia $h\nu_{si}$ absorbida en cada procés és relativament gran i, per l'altre, dE_{abs}/dt és proporcional al nombre *total* de molècules de l'espècie analitzada. La separació entre els nivells implicats en la transició és característica de l'espècie absorbent, la qual serà d'utilitat per identificar aquesta espècie a partir de la freqüència a la qual es detecta l'absorció (anàlisi químic qualitatiu) i per a —amb l'ajuda d'un model— extreure informació estructural sobre l'esmentada espècie (secció 7.9).

Per a transicions que corresponen a **freqüències baixes** de l'espectre (radiofreqüències, MW i la part més “llunyana” de l'IR llunyà) $h\nu_{si}$ és —per a temperatures no molt inferiors a l'ambient— petit en comparació amb $k_B T$ (exercici 7.44 a), per la qual cosa, l'exponencial de l'eq. (7.161) adoptarà un valor proper a la unitat i les poblacions d'equilibri dels nivells implicats en la transició seran del mateix ordre (exercicis 7.42 i 7.44 b)):

$$N_{s,eq} \lesssim N_{i,eq} \quad (\nu_{si} \text{ baixa, } T \geq \text{ambient}) \quad (7.172)$$

L'absorció d'energia radiant farà que aquestes poblacions s'aproximin encara més (eq. 7.166), i conseqüentment, no podrem negligir l'emissió induïda en front de l'absorció en l'eq. (7.169). El valor del coeficient A_{si} , proporcional a ν_{si}^3 , serà relativament petit i la vida mitjana de l'estat superior (per a la molècula aïllada) serà elevada (exercicis 7.28 b i 7.44 c); l'emissió espontània, per tant, jugarà un paper negligible en la relaxació ($A_{si} \ll R_{s \rightarrow i}$). Les tècniques espectroscòpiques que operen a aquestes freqüències són, en general, poc sensibles. Això es deu, en part, al fet que l'energia $h\nu_{si}$ intercanviada en cada procés es més petita que a

⁵⁹Si l'estat Φ_s és metaestable, el coeficient A_{si} serà petit malgrat que la freqüència sigui elevada; tret de casos de mostres gasoses a pressió molt baixa, però, els mecanismes de relaxació no radiativa mantenen petit el temps de relaxació.

frequències altes, però, sobretot, al fet que dE_{abs}/dt és proporcional no al nombre total de molècules susceptibles d'absorbir radiació, sinó a la petita diferència poblacional $n = N_i - N_s$. Com que aquesta diferència decreix a mesura que la mostra evoluciona cap al règim estacionari, pot passar que el senyal produït per l'absorció neta arribi a fer-se indistingible del soroll de fons originat per l'electrònica del dispositiu experimental i les inestabilitats de la font de radiació. Es diu, llavors, que la mostra s'ha saturat de radiació. La saturació implica, a més, que el senyal es faci més ample (secció 7.7), i això dificulta encara més la seva detecció.

Una manera de millorar la relació senyal/soroll en qualsevol tècnica espectroscòpica consisteix en registrar diversos espectres i acumular les corbes obtingudes. Així, els senyals deguts a absorcions se sumen, mentre que les oscil·lacions causades pel soroll de fons patiran certa compensació a causa del seu caràcter aleatori.⁶⁰ El fet que dE_{abs}/dt sigui proporcional a n i no al nombre total de molècules susceptibles d'absorbir, juntament amb els problemes de saturació, dificulten l'aplicació de les tècniques espectroscòpiques de baixa freqüència a l'anàlisi quantitatiu; malgrat això, aquestes tècniques són de gran utilitat per determinar la composició química de la mostra i l'estructura de les molècules que la constitueixen.

L'eq. (7.169) suggereix que augmentant la intensitat de la radiació podríem incrementar la intensitat del senyal, però això no sempre és així. Si substituïm l'expressió (7.166) per a n_{est} en aquella equació:

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = \frac{n_{eq} B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si}}{1 + 2\tau_R B_{si} u(\nu_{si})} \quad (\text{règim estacionari})$$

s'observa que, si la constant de velocitat de les absorcions i emissions induïdes ($B_{si} u(\nu_{si})$) és petita en comparació amb la dels mecanismes de relaxació (τ_R^{-1}), el producte $2\tau_R B_{si} u(\nu_{si})$ serà petit front la unitat i l'absorció (en el règim estacionari) serà proporcional a $u(\nu_{si})$:

$$\frac{dE_{abs}}{dt} \approx n_{eq} B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si} \quad (\text{règim estacionari, } B_{si} u(\nu_{si}) \ll \tau_R^{-1})$$

Quan les probabilitats d'ambdós tipus de processos siguin comparables, $2\tau_R B_{si} u(\nu_{si})$ serà de l'ordre de la unitat i començarà a disminuir el ritme d'augment de l'absorció amb $u(\nu_{si})$; és a dir, començaran a manifestar-se els efectes de la saturació. Per a intensitats radiatives tals que $2B_{si} u(\nu_{si}) \gg \tau_R^{-1}$ l'absorció serà independent de la intensitat de la radiació:

$$\frac{dE_{abs}}{dt} \approx \frac{n_{eq} h \nu_{si}}{2\tau_R} \quad (\text{règim estacionari, } B_{si} u(\nu_{si}) \gg \tau_R^{-1})$$

Un augment d'aquesta última incrementarà el soroll de fons i, de fet, empitjorarà

⁶⁰Es pot demostrar, mitjançant la teoria de probabilitats, que el soroll augmenta en proporció a l'arrel del nombre d'espectres acumulats, N_{esp} ; com que els senyals augmenten en proporció a aquest nombre, la relació senyal/soroll millorarà en proporció a $N_{esp}/\sqrt{N_{esp}} = \sqrt{N_{esp}}$.

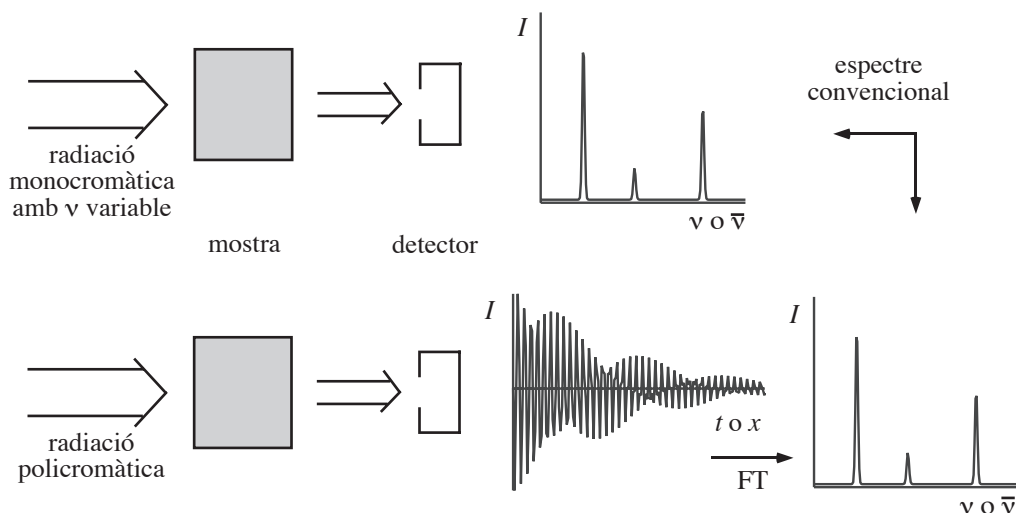


Figura 7.25: Esquema d'un espectròmetre d'escombratge (a dalt) i d'un de transformada de Fourier (a baix).

la relació senyal/soroll.

Exercici 7.44

Les freqüències aproximades que delimiten l'IR llunyà són de 0,3 THz i 9 THz.
 a) Calculeu la relació entre $h\nu$ i $k_B T$ per a les esmentades freqüències a 25°C.
 b) Calculeu la relació entre les poblacions d'equilibri a 25°C de dos nivells no degenerats la separació energètica dels quals correspongui a una i altra freqüència.
 c) Calculeu la vida mitjana que correspon a les transicions entre els dos parells de nivells considerats en l'apartat anterior suposant que el mòdul del moment dipolar elèctric de ambdues transicions sigui de 1 u.a.

Resultat: a) 0,048 i 1,45; b) 0,95 i 0,23; c) 8,2 min i 0,018 s.

7.7 Forma de les línies espectrals

Considerem un espectre en què s'ha registrat una magnitud f (la intensitat de la radiació emesa o absorbida per la mostra o una altra magnitud relacionada amb ella) per a un interval de freqüències determinat. El registre de $f(\nu)$ pot efectuar-se, bàsicament, de dues maneres. En els *espectròmetres d'escombratge* s'empra radiació essencialment monocromàtica, la freqüència de la qual es va variant al llarg d'un interval al temps que es registra la funció $f(\nu)$ (fig. 7.25 a dalt). Les fonts de radiofreqüències i de microones són molt monocromàtiques, el mateix que els làsers (IR, visible i UV) i alguns tubs de descàrrega utilitzats en UV-PES. En canvi, altres fonts emeten radiació policromàtica de la qual pot extreure's una

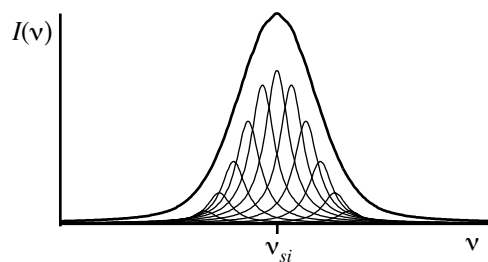


Figura 7.26: La superposició de línies amb amplades superiors a la separació entre elles produeix una banda no resolta el perfil de la qual és la suma dels perfils de les línies.

component monocromàtica mitjançant un *monocromador*, que sol constar d'un element dispersor que separa els components i un filtre que selecciona un d'ells. Aquest procés implica el desaprofitament d'una part important de la radiació produïda per la font. Com a alternativa als espectròmetres d'escombratge, els *de transformada de Fourier* registren un senyal en què la informació corresponent a totes les freqüències de l'interval es troba mesclada i, després de sotmetre aquest senyal a un tractament matemàtic conegut com *transformació de Fourier*, s'obté l'espectre en la forma convencional $f(\nu)$ (fig. 7.25 a baix).

D'acord amb la discussió que segueix a l'eq. (7.93), pàg. 764, hauríem de ser capaços d'obtenir línies espectrals arbitràriament estretes augmentant suficientment el temps d'interacció (vegeu la fig. 7.8, pàg. 761), però a la pràctica, aquest estretament té un límit i, de fet, les línies de la majoria dels espectres tenen amplades molt superiors a les que prediu aquella equació (vegeu l'exercici 7.46). Això s'explica per diversos factors que considerarem breument en aquest apartat. A més, si diverses línies properes entre elles tenen amplades superiors a les distàncies entre els seus màxims es confondran en bandes d'amplada superior (fig. 7.26).

Existeix un factor d'eixamplament inherent a tota transició espectroscòpica: la indeterminació en l'energia dels estats excitats. En el desenvolupament teòric previ a l'apartat 7.4.5 s'ha suposat que cada estat estacionari d'una molècula aïllada té una energia ben definida (fig. 7.9, 762) però, tal i com varem veure en aquell apartat, l'emissió espontània condueix a una indeterminació finita per a l'energia dels estats excitats, relacionada amb la seva vida mitjana mitjançant l'eq. (7.155):

$$\Delta_s H \geq \frac{\hbar}{2\tau_s} \quad (7.173)$$

Tota transició espectroscòpica implica, almenys, un estat excitat i, per tant, presentarà una amplada mínima igual a la suma de les indeterminacions energètiques dels estats superior i inferior (fig. 7.27 a). Les conseqüències de l'emissió espontània poden introduir-se *a posteriori* en el tractament semiclàssic de la interacció entre matèria i radiació multiplicant cada coeficient $c_{si}(t)$ de l'eq. (7.67),

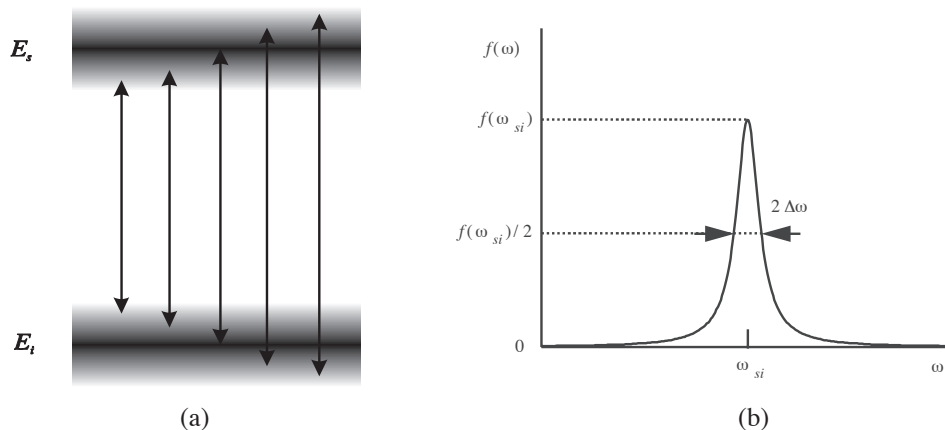


Figura 7.27: La indeterminació en l'energia dels nivells implicats en una transició fa que aquesta no tingui una freqüència ben definida (a) i confereix un perfil lorentzià a la corresponent línia espectral (b).

753, per un factor de decaïment exponencial $e^{-t/2\tau_s}$ que incorpora el fet que les poblacions $|c_{si}(t)|^2$ dels estats excitats disminueixen com a conseqüència d'aquella emissió (vegeu l'eq. (7.152, pàg. 787)). Un tractament d'aquest tipus condueix a un perfil lorentzià per a les línies espectrals ([Moss] §13.8):

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

on a_{si} és una constant per a cada transició. Aquesta funció $f(\omega)$ presenta un màxim en $\omega = \omega_{si}$ i tendeix monòtonament a zero quan ω s'allunya de ω_{si} (fig. 7.27 b). La *semiampçada* $\Delta\omega$ de la corba lorentziana es defineix com l'increment de la variable que fa que la funció decaigui des del seu valor màxim fins a la meitat d'aquest:

$$f(\omega_{si} \pm \Delta\omega) = \frac{1}{2}f(\omega_{si}) \quad (7.174)$$

és a dir:

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

d'on:

$$\Delta\omega = \frac{\tau_s^{-1} + \tau_i^{-1}}{2}$$

o

$$\Delta\nu = \frac{\tau_s^{-1} + \tau_i^{-1}}{4\pi} \quad (\text{semiampçada natural}) \quad (7.175)$$

Aquest factor d'eixamplament, inherent a tota línia espectral, s'anomena *amplada natural* de la línia ($2\Delta\nu$). Com que la vida mitjana de l'estat fonamental és infinita, l'amplada natural d'una transició l'estat inferior de la qual sigui el fonamental estarà determinada per la vida mitjana de l'estat superior:

$$\Delta\nu = \frac{\tau_s^{-1}}{4\pi} \quad (7.176)$$

i proporciona una mesura aproximada de la indeterminació en l'energia d'aquest estat:

$$\Delta_s H \approx h\Delta\nu$$

Observem que $a_{si} = (\Delta\omega)^2 f(\omega_{si})$.

En la major part de les mesures espectroscòpiques existeixen altres causes d'eixamplament de les línies, controlables en major o menor grau, que fan que llur amplada sigui més gran que la natural. Una d'aquestes és l'*efecte Doppler*, és a dir, la variació de la freqüència observada d'una ona amb la velocitat de la font relativa a l'observador. Aquest efecte és ben conegut en relació amb les ones sonores: la gent que s'espera a l'andana d'una estació percep un to més agut (de major freqüència) en el xiulet d'un tren quan aquest s'apropa que quan s'allunya.⁶¹ En una mostra gasosa les molècules es mouen en direccions aleatòries. Si una molècula que s'està movent cap al detector emet un fotó, aquest registrarà una freqüència una mica més gran que la del fotó emès per una molècula que experimenti la mateixa transició quan s'està allunyant del detector. Anàlogament, perquè una molècula pateixi una determinada transició per absorció d'energia d'una font radiant, necessitarà fotons d'energia una mica menor si es mou cap a la font que si s'està allunyant d'ella. Per a velocitats moleculars petites en comparació amb la de la llum, la variació de la freqüència de la radiació per efecte Doppler ve determinada per la relació ([Alonso II] §19.14)

$$\frac{\nu - \nu_{si}}{\nu_{si}} = \frac{v_z}{c} \quad (7.177)$$

on ν és la freqüència observada quan la font es mou amb una velocitat relativa a l'observador amb component v_z sobre la direcció que uneix aquella amb aquest i ν_{si} és la freqüència que s'observa quan $v_z = 0$. En una mostra gasosa en equilibri tèrmic la distribució de velocitats està determinada per la llei de Maxwell-Boltzmann ([Aguilar] eq. 6.37):

$$\text{fracció de molècules amb } v_z \text{ compresa entre } v_z \text{ i } v_z + dv_z \propto e^{-mv_z^2/2k_B T} \quad (7.178)$$

on m és la massa molecular, k_B la constant de Boltzmann i T la temperatura absoluta. Aïllant v_z de l'eq. (7.177) i si substituïm en (7.178) obtindrem la fracció de molècules que emeten o absorbeixen a una determinada freqüència:

$$f(\nu) = f(\nu_{si}) e^{-mc^2(\nu - \nu_{si})^2 / 2\nu_{si}^2 k_B T} \quad (7.179)$$

⁶¹Tot i que el nom d'aquest efecte es deu al matemàtic i físic austriac Johann Christian Doppler, qui el formulà per a les ones acústiques el 1842, fou el físic francès Armand Hippolyte Louis Fizeau qui el formulà, independentment, per a l'òptica.

Si definim la semiamplada d'aquesta funció gaussiana de la mateixa manera que ho hem fet en el cas de la lorentziana (eq. 7.174), és a dir, com l'increment de la variable que fa que la funció decaigui des del seu valor màxim fins a la meitat d'aquest:

$$f(\nu_{si})e^{-mc^2(\Delta\nu)^2/2\nu_{si}^2k_BT} = \frac{1}{2}f(\nu_{si})$$

obtenim:

$$\Delta\nu = \nu_{si}\sqrt{\frac{k_BT\ln 2}{mc^2}} \quad (\text{semiamplada Doppler}) \quad (7.180)$$

Aquesta equació fa palès que l'eixamplament per efecte Doppler disminueix en baixar la temperatura de la mostra (perquè disminueix l'energia cinètica mitjana de les molècules) i en augmentar la massa molecular (perquè disminueix la velocitat molecular per a una energia cinètica determinada). Per a una mostra gasosa a temperatura ambient, l'eixamplament d'una línia per efecte Doppler sol ser molt més gran que la seva amplada natural excepte a freqüències elevades (exercici 7.45); en conseqüència, el perfil de la línia adquireix una forma gaussiana, resultat de la superposició de moltes corbes lorentzianes distribuïdes al voltant de ν_{si} d'acord amb la funció (7.179) (fig. 7.26). Nogensmenys, com que el decaïment d'una funció gaussiana és, per a freqüències suficientment allunyades del màxim, més ràpid que el d'una lorentziana, és possible, de vegades, obtenir informació sobre l'amplada natural a partir de la forma de les "cues" de la línia espectral.

Les interaccions intermoleculars constitueixen una altra causa d'eixamplament de les línies espectrals: l'eixamplament *per col·lisions* o *per pressió*. Aquest fenomen pot explicar-se de la següent manera: quan una molècula entra en interacció amb una altra (o amb les parets del recipient) el seu hamiltonià diferirà del de la molècula aïllada, ja que haurà d'incloure els termes que representen la interacció amb l'altre cos. D'una banda, aquests termes afectaran l'energia dels estats estacionaris de la molècula i a la freqüència dels fotons que pugui absorbir o emetre durant la col·lisió. D'una altra, com que els termes d'interacció depenen del temps poden provocar transicions no radiatives entre els estats estacionaris de la molècula, les quals contribueixen a la relaxació no radiativa discutida en la secció anterior. L'efecte d'aquestes transicions és una disminució de la vida mitjana efectiva dels estats implicats (eq. 7.165) i, d'acord amb l'eq. (7.173), un augment de la seva indeterminació que comportarà un eixamplament de les línies. Aquest serà, en general, més gran en fase líquida que en fase vapor i, en aquest últim cas, augmentarà amb la pressió del gas. La seva magnitud acostuma a ser superior a la de l'eixamplament per efecte Doppler excepte en mostres gasoses a baixa pressió. Les transicions rotacionals són les més afectades per l'eixamplament per col·lisions, perquè aquestes interfereixen molt en el moviment rotacional. En RMN les interaccions intermoleculars afecten poc als spins nuclears, protegits per l'entorn electrònic, i la relaxació es deu principalment a interaccions entre diferents nuclis amb spin d'una mateixa molècula (apartat 7.13.1).

Una manera de reduir dràsticament els eixamplaments per efecte Doppler i per col·lisions consisteix en emprar com a mostra un feix molecular en lloc d'un gas

en equilibri tèrmic. Les molècules d'un feix molecular viatgen pràcticament en la mateixa direcció, de forma que si disposem la font i el detector en direcció perpendicular a la del feix s'anul·larà v_z i l'eixamplament Doppler serà quasi inexistent. A més, les col·lisions intermoleculars seran molt improbables i l'eixamplament per pressió serà també petit. D'aquesta manera, i treballant en una zona de l'espectre (MW) en què l'emissió espontània és negligible i, en conseqüència, l'amplada natural molt petita (exercici 7.45 f) s'han pogut registrar corbes com la de la fig. 7.8, pàg. 761 (vegeu l'exercici 7.52, pàg. 842).

La disminució en la intensitat de les línies que comporta la *saturació* d'una mostra va acompanyada d'un eixamplament de les mateixes. Aquest fenomen no pot explicar-se mitjançant un tractament pertorbacional de primer ordre a causa dels importants canvis poblacionals que es produeixen ([Townes] §13-15). No obstant això, pot obtenir-se una justificació simplista del mateix associant-lo a la disminució de la vida mitjana efectiva dels estats com a conseqüència de les transicions provocades per una radiació intensa (vegeu l'eq. (7.175)).

S'ha de tenir en compte també que diferents elements de l'espectròmetre emprat poden introduir eixamplaments addicionals en les línies espectrals. A més, en els espectres de transformada de Fourier el tractament del senyal introdueix factors d'eixamplament addicionals que no discutirem.

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:

- 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; $1,2 \times 10^{-6}$; $2,3 \times 10^{-6}$ (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} .

Exercici 7.46

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

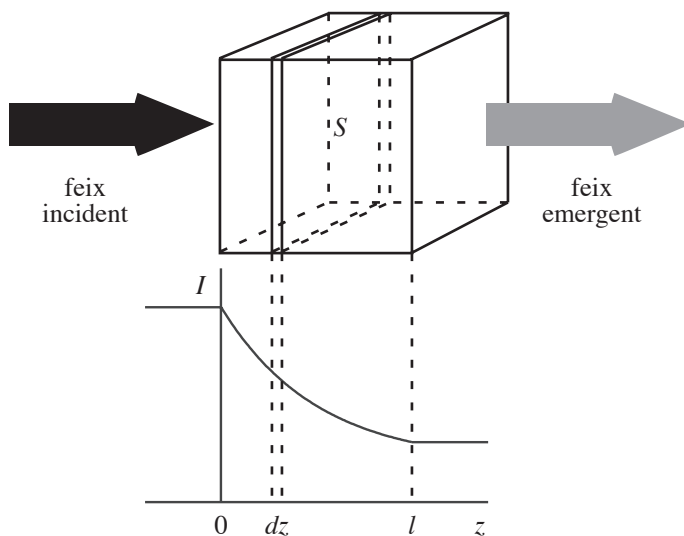


Figura 7.28: Atenuació de la intensitat de la radiació que travessa una mostra de gruix l .

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), comprova que l'amplada natural és negligible respecte la de $P(s \leftrightarrow i)$ en RMN i, en canvi, és més gran que aquesta en el visible.

Resultats: a) 500 kHz en el visible i $5 \times 10^{-14} \text{ Hz}$ en RMN.

7.8 Llei de Lambert-Beer

En l'apartat 7.6.1 hem vist que les tècniques espectroscòpiques d'absorció que operen a freqüències elevades poden usar-se amb finalitat analítica quantitativa gràcies al fet que l'energia absorbida per unitat de temps és proporcional al nombre de molècules de l'espècie absorbent (eq. 7.171). A continuació reelaborarem aquesta relació de proporcionalitat per tal d'obtenir una equació més útil des del punt de vista experimental.

- ⇒ Quan un feix de radiació unidireccional travessa una mostra absorbent d'un cert gruix, no totes les seves molècules estan sotmeses a la mateixa intensitat radiant; aquesta anirà disminuint a mesura que el feix avança a través de la mostra; és a dir, l'atenuació del feix serà progressiva al llarg de la mostra. Malgrat tot, la intensitat radiant es mantindrà constant sobre una làmina de mostra de gruix diferencial (dz) i superfície unitat ($S = 1$) perpendicular al feix de radiació (fig. 7.28), a la qual podrem aplicar l'eq. (7.171). Si la mostra

conté una única espècie absorbent C en una concentració $[C]$ mol/m³, la làmina contindrà $[C]Sdz = [C]dz$ mols de C, que passats a nombre de molècules són

$$N_C = N_A[C]dz$$

on N_A és el nombre d'Avogadro. Si substituïm aquest resultat en l'eq. (7.171) obtindrem l'energia que absorbeix la làmina en la unitat de temps:

$$\frac{dE_{abs}}{dt} = (N_A[C]dz)B_{si}u(\nu_{si})h\nu_{si} \quad (7.181)$$

Al final de l'apartat 7.4.4 hem comentat que els espectres solen representar-se mitjançant corbes d'*intensitat radiant per unitat de freqüència* ($I(\nu)$), que és l'energia radiant per unitat de freqüència que travessa en la unitat de temps la unitat de superfície perpendicular a la direcció de propagació del feix. Per obtenir la relació entre $I(\nu)$ i $u(\nu)$ només cal tenir present que l'energia radiant per unitat de freqüència continguda en la làmina de mostra anteriorment considerada és $u(\nu)Sdz = u(\nu)dz$, i que aquesta radiació abandona la làmina en un temps dz/c ; si dividim ambdues quantitats obtindrem l'energia per unitat de freqüència que travessa la làmina en la unitat de temps:

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

Quan el feix travessa la làmina $I(\nu_{si})$ patirà una disminució $dI(\nu_{si})$ igual a l'energia radiant de freqüència ν_{si} absorbida per la làmina en la unitat de temps (eq. 7.181):

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

o, definint el *coeficient d'absorció neperià molar* com:⁶²

$$\kappa_{si} \equiv \frac{N_AB_{si}h\nu_{si}}{c} \quad (7.182)$$

$$dI(\nu_{si}) = -\kappa_{si}I(\nu_{si})[C]dz$$

Si integrem aquesta equació entre $z = 0$ (punt d'entrada del feix a la mostra) i l (recorregut del feix a través de la mostra) obténim:

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

⁶²Si la mostra està en fase condensada haurà de substituir-se c per la velocitat de la llum en aquest medi. Observem que κ_{si} depèn de la transició considerada i, per tant, de la freqüència, però no de la manera en què aquesta s'especifiqui (freqüència, freqüència angular, nombre d'ones, longitud d'ona, etc.).

és a dir, la intensitat de la radiació decau exponencialment al llarg de la mostra.⁶³

$$I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si})e^{-\kappa_{si}[C]l} \quad (7.183)$$

tal i com s'ha indicat a la part inferior de la fig. 7.28.

L'atenuació del feix pot quantificar-se també mitjançant l'*absorbància* A_{si} de la mostra per a la freqüència ν_{si} , la qual, per raons històriques, es defineix com el logaritme *decimal* del quocient $I_0(\nu_{si})/I_l(\nu_{si})$:

$$A_{si} \equiv \log \frac{I_0(\nu_{si})}{I_l(\nu_{si})} = \kappa_{si}[C]l \log e$$

Si introduïm el *coeficient d'absorció molar* (o *absortivitat molar*) per a la freqüència ν_{si} :

$$\epsilon_{si} \equiv \kappa_{si} \log e = \kappa_{si} \times 0,4343$$

obtenim:

$$A_{si} = \epsilon_{si}l[C]$$

En l'apartat anterior hem vist que les línies espectrals tenen certa amplada i, tal i com veurem en la secció 7.9, els espectres IR i visible-UV presenten, normalment, bandes amples formades per la superposició de diferents línies. En aquests casos, la absorbància se sol mesurar en el màxim de la banda (ν), i s'haurà de substituir ν_{si} per ν en les equacions anteriors; per exemple:

$$A_\nu = \epsilon_\nu l[C] \quad (7.184)$$

Una alternativa més precisa consisteix en integrar A_ν y ϵ_ν sobre tota la banda i utilitzar aquestes integrals en lloc de les corresponents magnituds monocromàtiques.

En el segle XVIII, Johann Heinrich Lambert observà el decaïment exponencial de la intensitat de la llum quan travessa un medi absorbent i, en el XIX, August Beer descobrí la proporcionalitat entre l'absorbància i la concentració d'una espècie absorbent en dissolució, per la qual cosa la eq. (7.184) es coneix com a *lleï de Lambert-Beer*. Tot i que el coeficient d'absorció molar d'una espècie podria calcular-se per via teòrica (vegeu l'eq. (7.182)) és més pràctic, de cara a l'anàlisi químic quantitatiu, determinar el producte $\epsilon_\nu l$ per a cada espectròmetre a partir de les absorbàncies de dissolucions patró amb diferents concentracions conegudes de l'espècie absorbent: $\epsilon_\nu l$ serà el pendent de la recta obtinguda en un ajust lineal entre els valors de A_ν i els de $[C]$. Un cop conegut aquest producte, podrem deter-

⁶³Aquesta equación s'expressa de vegades en funció del paràmetre molecular *secció eficaz* d'absorció, $\sigma_{si} = \kappa_{si}/N_A = B_{si}h\nu_{si}/c$, adoptant la forma: $I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si})e^{-\sigma_{si}N_C l}$.

minar la concentració de qualsevol altra dissolució a partir de la seva absorbància emprant l'eq. (7.184).

Exercici 7.47

Una cubeta de secció quadrada d'1 cm de costat que conté benzè dissolt a una concentració de $1,41 \times 10^{-4}$ mol/l és irradiada mitjançant radiació UV de 200 nm. A aquesta longitud d'ona el benzè absorbeix intensament i el dissolvent no ho fa de forma apreciable. La intensitat del feix que emergeix de la cubeta és, per a aquella longitud d'ona, el 13% de la del feix incident.

a) Calculeu l'absorbància de la mostra i el coeficient d'absorció molar aproximat del benzè a aquesta longitud d'ona (un càlcul més precís requeriria més dades d'absorbància/concentració per poder efectuar un ajust lineal).

b) Calculeu la concentració d'una dissolució de benzè l'absorbància de la qual sigui de 2,56.

Resultats: a) 0,886; 628 m²/mol; b) $4,07 \times 10^{-4}$ mol/l.

Una manera més natural d'expressar la llei de Lambert-Beer s'obté introduint l'*absorbància neperiana*, definida com

$$B_\nu \equiv \ln \frac{I_0(\nu)}{I_l(\nu)} = \kappa_\nu l [C]$$

Aquesta equació explica que s'apliqui el qualificatiu “neperià” al coeficient κ_ν . L'atenuació del feix pot expressar-se també en funció de la *transmitància*, definida com el quocient entre la intensitat del feix emergent o transmès i la de l'incident:

$$T_\nu \equiv \frac{I_l(\nu)}{I_0(\nu)} = 10^{-A_\nu} = e^{-A_{e,\nu}} = e^{-\kappa_\nu [C] l}$$

Si la mostra conté diverses espècies C, D, ... que absorbeixen radiació de freqüència ν i les interaccions entre elles són febles, de manera que cadascuna no interfereix en l'absorció de la resta, l'absorbància total serà la suma de les absorbàncies que tindria cada espècie per separat:

$$A_\nu = (\epsilon_{\nu,C}[C] + \epsilon_{\nu,D}[D] + \dots)l \quad (7.185)$$

Si coneixem els coeficients d'absorció molar de cada espècie per a diferents freqüències i mesurem, per a cadascuna d'aquestes, l'absorbància de la dissolució, disposarem d'un sistema d'equacions que permetrà obtenir la concentració de cada espècie en la mostra.

7.9 Espectroscòpia molecular monofotònica

A la secció 6.6 hem vist que l'energia d'una molècula aïllada es pot separar en quatre components: l'electrònica (incloent-hi la repulsió internuclear), la vibracional, la rotacional i la translacional. Les tres primeres estan quantitzades (fins a

un cert nivell), i llurs canvis per efecte de l'absorció o emissió de fotons individuals donan lloc als *espectres electrònic, vibracional i rotacional* monofotònics. En aquesta secció analitzarem breument aquests tres tipus d'espectroscòpia molecular. L'energia translacional és essencialment contínua i, tal i com es va indicar en l'últim paràgraf de l'apartat 7.4.3, els seus canvis són negligibles en comparació amb els de els altres tres components (vegeu també l'apèndix C).

Les diferències energètiques entre diferents nivells electrònics són, en general, molt superiors a les diferències entre diferents nivells vibracionals d'un mateix nivell electrònic, les quals, al seu torn, són molt més grans que les diferències entre nivells rotacionals corresponents a un mateix nivell electrònic i vibracional (vegeu la pàg. 648 i la fig. 6.89). Traduïdes a freqüències, les primeres corresponen normalment a les regions visible i UV de l'espectre electromagnètic, les segones a l'IR i les terceres a les zones de MW i IR llunyà. Aquesta gradació energètica fa que la radiació de MW només pugui induir transicions rotacionals, mentre que la radiació IR provocarà canvis en l'energia vibracional que podran anar acompanyats de canvis en la rotacional (per la qual cosa als espectres vibracionals se'ls anomena també *de vibració-rotació*), i la radiació visible o UV podrà produir canvis en les energies electrònica, vibracional i rotacional simultàniament (als espectres electrònics se'ls anomena també *rovibrònics*) (fig. 7.29). En conseqüència, cada línia d'un espectre rotacional correspondrà a una única transició i serà relativament estreta; contràriament, una transició vibracional donarà lloc a una banda formada per línies que corresponen a un mateix canvi d'energia vibracional però a diferents canvis d'energia rotacional. Els espectres electrònics també constaran de bandes amples formades per línies amb un mateix canvi d'energia electrònica i diferents canvis de les energies vibracional i rotacional.

7.9.1 Espectroscòpia rotacional

Els *espectres rotacionals* o *de rotació pura* s'obtenen, normalment, per absorció, encara que l'espectroscòpia rotacional d'emissió és una tècnica important d'identificació de molècules interestel·lars. La mostra ha d'estar en fase gasosa perquè les seves molècules puguin girar lliurement (en fase líquida les interaccions intermoleculars impedeixen que les molècules tinguin energies rotacionals ben definides) i convé que la seva pressió sigui baixa perquè les línies siguin estretes. Si la mostra és poc volàtil s'ha de treballar a temperatura elevada per tal d'aconseguir una pressió de vapor suficient. Amb freqüència s'empra un feix molecular com a mostra, la qual cosa redueix notablement els eixamplaments per col·lisions i per efecte Doppler. La font de radiació normalment emprada en espectroscòpia de MW s'anomena *klystron*, i produeix radiació essencialment monocromàtica mitjançant l'oscil·lació d'electrons en una cavitat ressonant. La freqüència de la radiació pot canviar-se modificant les dimensions de la cavitat. Les ones es transmeten a través de tubs metàl·lics, i el detector és una vareta metàl·lica, que actua d'antena, connectada a un díode cristal·lí. Els espectres poden registrar-se mitjançant un escombratge de freqüències o mitjançant l'aplicació d'un pols de radiació seguit d'una transformació de Fourier del senyal resultant.

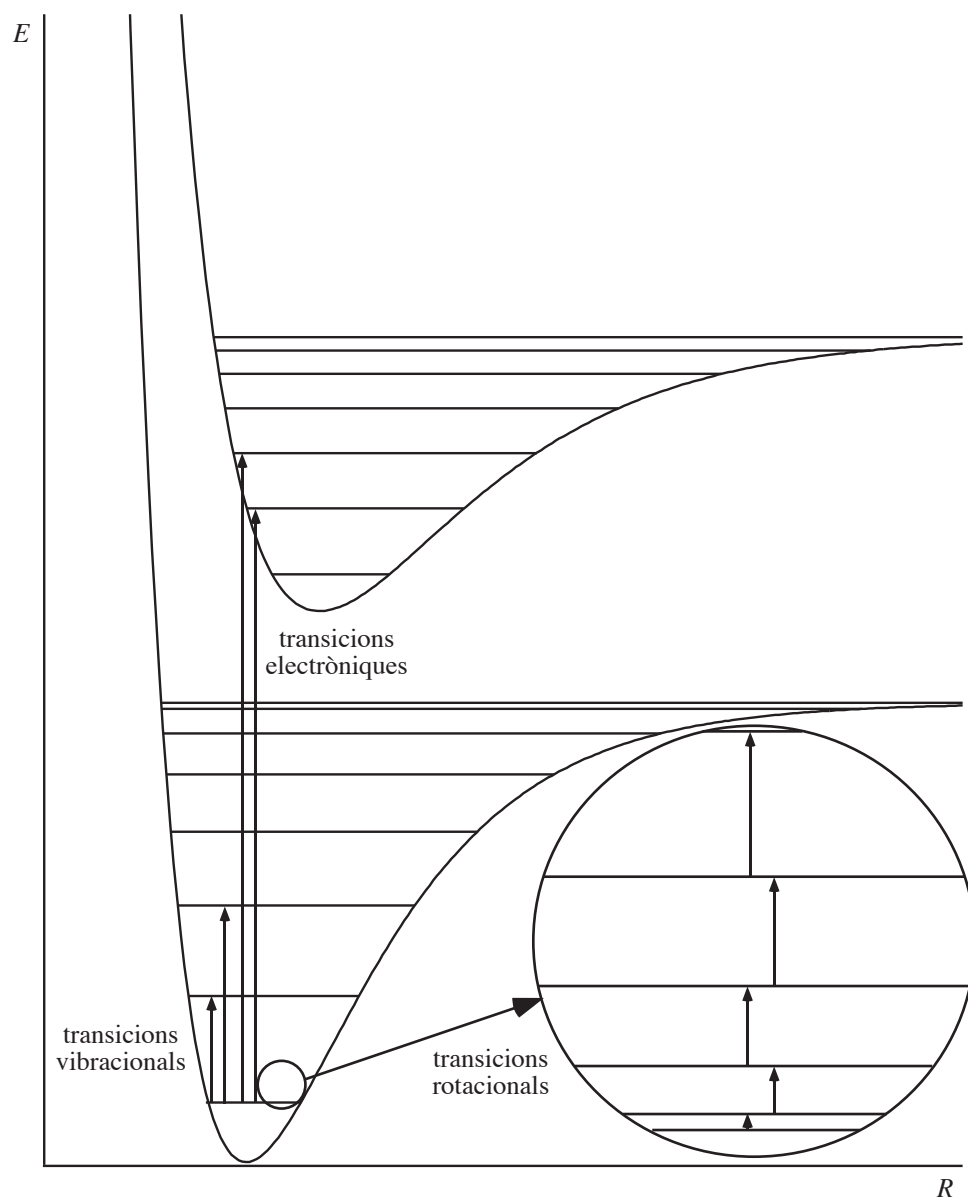


Figura 7.29: Transicions rotacionals, vibracionals i electròniques en una molècula diatòmica.

El moment dipolar elèctric permanent d'una molècula en un estat electrònic $\Psi_{el,A}$ és un vector que depèn de les posicions dels nuclis definit de la següent manera:

$$\vec{d} \equiv \left\langle \Psi_{el,A} \left| \widehat{\vec{d}} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle = \widehat{\vec{d}}_{nuc} + \left\langle \Psi_{el,A} \left| \widehat{\vec{d}}_{el} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle \quad (7.186)$$

on

$$\widehat{\vec{d}}_{nuc} = \sum_{A=1}^N Z_A e \vec{R}_A \quad \widehat{\vec{d}}_{el} = \sum_{i=1}^n -e \vec{r}_i \quad (7.187)$$

Perquè una molècula presenti espectre rotacional ha de tenir un moment dipolar elèctric permanent no nul en la seva geometria d'equilibri (eqs. (7.124) y (7.128)), la qual s'identificarà mitjançant el subíndex 'e':

$$\vec{d}_e \neq 0 \quad (7.188)$$

⇒ Per de mostrar-ho expressarem el moment dipolar elèctric d'una transició en la qual no canvia la funció d'ona electrònica, $\Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \leftrightarrow \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A}$, amb la notació de la secció 6.2,

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \left| \widehat{\vec{d}} \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle &= \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \left| \left(\widehat{\vec{d}}_{nuc} + \widehat{\vec{d}}_{el} \right) \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle \\ &= \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \widehat{\vec{d}}_{nuc} \left[\int_{el} \Psi^*_{el,A}(i) \Psi_{el,A}(i) di \right] \Psi''_{nuc}(A) dA \\ &\quad + \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \left[\int_{el} \Psi^*_{el,A}(i) \widehat{\vec{d}}_{el} \Psi_{el,A}(i) di \right] \Psi''_{nuc}(A) dA \end{aligned}$$

on di i dA representen els diferencials respecte de totes les coordenades electròniques i nuclears, respectivament. Suposant que la funció $\Psi_{el,A}$ està normalitzada i introduint la definició de $\vec{d}$ (eq. 7.186), obtenim:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \left| \widehat{\vec{d}} \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle &= \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \left[\widehat{\vec{d}}_{nuc} + \int_{el} \Psi^*_{el,A}(i) \widehat{\vec{d}}_{el} \Psi_{el,A}(i) di \right] \Psi''_{nuc}(A) dA \\ &= \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \vec{d} \Psi''_{nuc}(A) dA \quad (7.189) \end{aligned}$$

El vector $\vec{d}$ pot expressar-se en un sistema cartesià inercial (X, Y, Z) o en els eixos principals d'inèrcia (a, b, c), que giren amb la molècula (vegeu la fig. 6.99, pàg. 676):

$$\vec{d} = d_X \vec{u}_X + d_Y \vec{u}_Y + d_Z \vec{u}_Z = d_a \vec{u}_a + d_b \vec{u}_b + d_c \vec{u}_c$$

El pas d'uns components als altres dependrà dels cosinus dels angles que formin uns i altres eixos; per exemple:

$$\begin{aligned} d_X &= \vec{u}_X \cdot \vec{d} = d_a \vec{u}_X \cdot \vec{u}_a + d_b \vec{u}_X \cdot \vec{u}_b + d_c \vec{u}_X \cdot \vec{u}_c \\ &= d_a \cos(Xa) + d_b \cos(Xb) + d_c \cos(Xc) \end{aligned}$$

on $\cos(Xa)$ és l'angle que formen els eixos X i a , etc. Si substituïm aquest resultat en l'eq. (7.189) i expressem les funcions nuclears com a producte de llurs components vibracional i rotacional (pàg. 680), obtenim, per al component X del moment dipolar de la transició:

$$\left\langle \Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \left| \widehat{d}_X \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle = \int_{vib} \int_{rot} \Psi'^*_{vib} \Psi'^*_{rot} [d_a \cos(Xa) + d_b \cos(Xb) + d_c \cos(Xc)] \Psi''_{vib} \Psi''_{rot} dv_{vib} dv_{rot}$$

on dv_{vib} representa els diferencials respecte de les coordenades normals de vibració ($Q_1, \dots, Q_{3N-6}$) i dv_{rot} els diferencials respecte de les coordenades que expressen la orientació de la molècula (els angles d'Euler θ , φ i χ). Els components de $\vec{d}$ sobre els eixos principals d'inèrcia no poden dependre de la orientació de la molècula, de manera que hom pot treure'ls fora de la integral $\int_{rot}$:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \left| \widehat{d}_X \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle &= \int_{vib} \Psi'^*_{vib} d_a \Psi''_{vib} dv_{vib} \int_{rot} \Psi'^*_{rot} \cos(Xa) \Psi''_{rot} dv_{rot} \\ &+ \int_{vib} \Psi'^*_{vib} d_b \Psi''_{vib} dv_{vib} \int_{rot} \Psi'^*_{rot} \cos(Xb) \Psi''_{rot} dv_{rot} \\ &+ \int_{vib} \Psi'^*_{vib} d_c \Psi''_{vib} dv_{vib} \int_{rot} \Psi'^*_{rot} \cos(Xc) \Psi''_{rot} dv_{rot} \end{aligned}$$

Desenvolupem d_a com a sèrie de Taylor al voltant de la geometria d'equilibri:

$$d_a = d_{a,e} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial d_a}{\partial Q_i} \right)_e Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 d_a}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e Q_i Q_j + \dots \quad (7.190)$$

Si substituïm aquest desenvolupament i els anàlegs per a d_b i d_c en l'equació anterior, i introduïm la notació

$$I_{Xa} \equiv \int_{rot} \Psi'^*_{rot} \cos(Xa) \Psi''_{rot} dv_{rot} \quad (7.191)$$

i expressions anàlogues per a I_{Xb} i I_{Xc} , obtenim:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi_{el,A} \left| \widehat{d}_X \Psi''_{nuc} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle &= (d_{a,e} I_{Xa} + d_{b,e} I_{Xb} + d_{c,e} I_{Xc}) \int_{vib} \Psi'^*_{vib} \Psi''_{vib} dv_{vib} \\ &+ \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\partial d_a}{\partial Q_i} \right)_e I_{Xa} + \left(\frac{\partial d_b}{\partial Q_i} \right)_e I_{Xb} + \left(\frac{\partial d_c}{\partial Q_i} \right)_e I_{Xc} \right] \int_{vib} \Psi'^*_{vib} Q_i \Psi''_{vib} dv_{vib} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\partial^2 d_a}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e I_{Xa} + \left(\frac{\partial^2 d_b}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e I_{Xb} + \left(\frac{\partial^2 d_c}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e I_{Xc} \right] \\ &\times \int_{vib} \Psi'^*_{vib} Q_i Q_j \Psi''_{vib} dv_{vib} + \dots \quad (7.192) \end{aligned}$$

En una transició rotacional $\Psi'_{vib} = \Psi''_{vib} = \Psi_{vib}$ i, com que aquesta funció se suposa normalitzada, $\int_{vib} \Psi_{vib}^* \Psi_{vib} dv_{vib} = 1$. En l'aproximació harmònica cada funció vibracional pot expressar-se com a producte de funcions estacionàries d'oscil·ladors harmònics (pàg. 686). Això fa que els termes de la segona línia de l'eq. (7.192) s'anul·lin; en efecte, cada sumand d'aquesta línia conté un factor del tipus $\int_{-\infty}^{\infty} f(Q_i) dQ_i$ amb $f(Q_i)$ senar:⁶⁴

$$\begin{aligned} \int_{vib} \Psi_{vib}^* Q_i \Psi_{vib} dv_{vib} &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{1,v_1}(Q_1) \Phi_{1,v_1}(Q_1) dQ_1 \times \dots \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{i,v_i}(Q_i) Q_i \Phi_{i,v_i}(Q_i) dQ_i \times \dots \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{3N-6,v_{3N-6}}(Q_{3N-6}) \Phi_{3N-6,v_{3N-6}}(Q_{3N-6}) dQ_{3N-6} \\ &= 1 \times \dots \times 0 \times \dots \times 1 = 0 \end{aligned}$$

Aquest mateix raonament, aplicat a la integral de la quarta línia de l'eq. (7.192), mostra que s'anul·la sempre que $i \neq j$ (és un producte amb dos factors nuls). Per a $i = j$ la integral és diferent de zero (vegeu la pàg. 80); però, en les molècules amb moment dipolar no nul els components d'aquest vector solen ser molt més grans que les seves derivades segones, de manera que podem escriure:

$$\left\langle \Psi'_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{el,A} \left| \widehat{d}_X \Psi''_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle \approx d_{a,e} I_{Xa} + d_{b,e} I_{Xb} + d_{c,e} I_{Xc} \quad (7.193)$$

Els resultats que s'obtenen per als components Y i Z del moment dipolar elèctric de la transició són anàlegs. Per tant, les molècules amb algun component de $\vec{d}_e$ no nul presentaran espectre rotacional. Si resollem les integrals I_{Xa} , $\dots$ I_{Zc} obtindrem les regles de selecció que determinen els canvis permesos en la funció rotacional (eqs. (7.125), (7.128) i (7.129)).

La regla de selecció (7.188) exclou les molècules que tenen centre de simetria i/o eixos o plans no coincidents (vegeu l'últim paràgraf de l'apartat 7.3.1). La seva interpretació clàssica és senzilla: un dipol elèctric emet radiació en girar i, viceversa, la radiació pot canviar la seva velocitat de gir ([Alonso II] §19.4). La molècula actua, doncs, com una petita antena. Aquesta imatge clàssica, però, no explica que la molècula pugui romandre en un nivell rotacional excitat sense emetre energia ni el fet que els intercanvis energètics es facin a energies ben definides. Una anàlisi similar a la que segueix a l'eq. (7.111) evidencia que, durant una transició entre dos nivells rotacionals, el moment dipolar de la molècula oscil·la amb una freqüència igual a la diferència d'energia entre els nivells dividida per h .

En les transicions rotacionals no canvia l'energia electrònica ($\Delta U_e = 0$) ni la vibracional ($\Delta E_{vib} = 0$); en conseqüència només s'haurà de considerar l'expressió de l'energia rotacional (E_{rot}) per obtenir les freqüències de les línies corresponents.

⁶⁴Vegeu la nota 123 de la pàg. 646. Com que les funcions estacionàries de l'oscil·lador harmònic es poden escollir reals ometrem l'asterisc que indica la seva conjugació complexa.

En la majoria de les molècules la separació energètica entre l'estat electrònic fonamental i el primer excitat és molt més gran que $k_B T$ (a les temperatures de treball ordinàries), la qual cosa fa que només el primer estigui apreciablement poblat (exercici 7.42 a i b, pàg. 812); per tant, només s'observaran transicions rotacionals dintre d'aquest estat.

Molècules diatòmiques

Ens limitarem a considerar molècules diatòmiques heteronuclears en estats electrònics $^1\Sigma$ (les homonuclears tenen centre de simetria i, per tant, moment dipolar nul). En absència de camps externs, la seva energia rotacional és independent del nombre quàntic M_J i augmenta amb J (apartat 6.6.1). Referirem la discussió a un espectre d'absorció, de manera que serà suficient considerar els canvis positius d'aquest nombre quàntic, els quals, d'acord amb la regla de selecció (7.125), es redueixen a $\Delta J = +1$. Emprant l'expressió de l'energia rotacional que inclou correccions de distorsió centrífuga i interacció vibració-rotació (pàg. 652) s'obté la següent equació per a la freqüència d'una transició del nivell v, J al $v, J + 1$:

$$\begin{aligned}\nu(v, J + 1 \leftarrow v, J) &= \frac{E_{rot}(v, J + 1) - E_{rot}(v, J)}{h} \\ &= (J + 1)(J + 2)B_v - (J + 1)^2(J + 2)_e\mathfrak{D}_e - [J(J + 1)B_v - J^2(J + 1)^2\mathfrak{D}_e] \\ &= (J + 1)2B_v - (J + 1)^34\mathfrak{D}_e\end{aligned}\quad (7.194)$$

on $v = 0, 1, 2, \dots$ i $J = 0, 1, 2, \dots$. Com que B_v canvia lleugerament d'un nivell vibracional a l'altre (pàg. 651):

$$B_v = B_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)\alpha_e \quad (7.195)$$

la freqüència de la transició entre dos nivells rotacionals dependrà del nivell vibracional al que corresponguin. A una temperatura absoluta T , les molècules de la mostra es reparteixen entre els diferents nivells vibracionals d'acord amb la llei de distribució de poblacions de Boltzmann (eq. 7.148). Per obtenir l'ordre de magnitud de la relació entre les poblacions d'un nivell vibracional excitat v i el fonamental (ambdós no degenerats), podem negligir els termes d'anharmonicitat de l'energia vibracional (eq. 6.421):⁶⁵

$$\frac{N_v}{N_0} = \frac{e^{-(v+\frac{1}{2})h\nu_e/k_BT}}{e^{-\frac{1}{2}h\nu_e/k_BT}} = e^{-vh\nu_e/k_BT} \quad (7.196)$$

on (eq. 6.415):

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$

⁶⁵Per a cada nivell vibracional existeix una col·lecció de nivells rotacionals (fig. 7.29), de manera que el que en realitat estem calculant és la relació entre les poblacions totals dels nivells rotacionals que corresponen a cada nivell vibracional. El càlcul és aproximat, ja que negligim les diferències entre energies rotacionals però, essent aquestes diferències petites en comparació a les diferències entre energies vibracionals, l'ordre de magnitud del resultat obtingut serà correcte.

Aquesta relació de poblacions disminueix exponencialment a mesura que augmenta v , de manera que el nivell més poblat serà sempre el fonamental. La massa reduïda de dos nuclis és sempre inferior a la del més lleuger (exercici 7.48 a); en conseqüència, les molècules que posseeixen, almenys, un nucli lleuger tenen freqüències vibracionals relativament grans i, per a temperatures no molt altes, $h\nu_e$ és gran enfront de $k_B T$. Això fa que el coeficient que multiplica a v en l'eq. (7.196) sigui molt superior a la unitat, i la població dels nivells vibracionals disminuirà ràpidament amb v . Així, en una mostra de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}(\text{g})$ a 300 K, $N_1/N_0 = 6,0 \times 10^{-7}$ i $N_2/N_0 = 3,5 \times 10^{-13}$ (exercici 7.49). D'altra banda, μ és sempre més gran o igual que la meitat de la massa del nucli lleuger (exercici 7.48 b), de manera que, si ambdós nuclis són mitjans o pesats, la freqüència vibracional serà petita i el decaïment de les poblacions amb v serà més lent. Per exemple, per al $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}(\text{g})$ a 300 K, $N_1/N_0 = 0,16$ i $N_2/N_0 = 0,025$. Un augment de la temperatura es traduirà en un increment de les poblacions dels nivells vibracionals excitats, tal i com es comprova en l'exercici 7.49.

Exercici 7.48

Donades dues masses m_1 i m_2 tals que $m_1 < m_2$, demostreu que la seva massa reduïda μ compleix les relacions següents:

- a) $\mu < m_1$.
- b) $\mu \geq m_1/2$.

Exercici 7.49

Les molècules $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ tenen constants de força de 512 i 238 N/m, respectivament.

- a) Calculeu les freqüències vibracionals d'equilibri d'aquestes molècules (preneu la massa de cada nucli igual al producte del seu nombre màssic per m_u).
- b) Feu una estimació de la relació entre la població del primer nivell vibracional excitat de cada molècula i la del fonamental a 300 K i a 1000 K (prescindiu de l'energia rotacional).
- c) Repetiu els càlculs de l'apartat anterior per al segon nivell vibracional excitat de cada molècula.

Resultats: a) 89,6 THz ($\bar{\nu}_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$); 11,5 THz ($\bar{\nu}_e = 384 \text{ cm}^{-1}$); b) a 300 K $6,0 \times 10^{-7}$ per al $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i 0,16 per al $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$; a 1000 K $1,4 \times 10^{-2}$ per al $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i 0,58 per al $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$; c) a 300 K $3,5 \times 10^{-13}$ per al $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i 0,025 per al $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$; a 1000 K $1,8 \times 10^{-4}$ per al $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i 0,33 per al $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$.

Considerarem en primer lloc una molècula amb freqüència vibracional suficientment elevada com perquè l'únic nivell vibracional apreciablement poblat a temperatura ambient sigui el fonamental ($v = 0$). Si negligim en l'eq. (7.194) el terme que conté la constant de distorsió centrífuga $\mathfrak{D}_e$, obtenim una expressió aproximada per a les freqüències de les línies de l'espectre (aproximació rotor rígid) segons la qual aquestes estarien igualment espaiades amb una separació de $2B_0$ entre cada dues consecutives, com s'aprecia en la tercera columna de la taula 7.2

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	$12B_0$	$8B_0$	$-256\mathfrak{D}_e$
...	...	...	...

Taula 7.2: Energies rotacionals sense distorsió centrífuga dels quatre primers nivells rotacionals del nivell vibracional $v = 0$ d'una molècula diatòmica (segona columna), increments entre aquestes energies (tercera columna) i correccions a aquests increments degudes a la distorsió centrífuga (quarta columna).

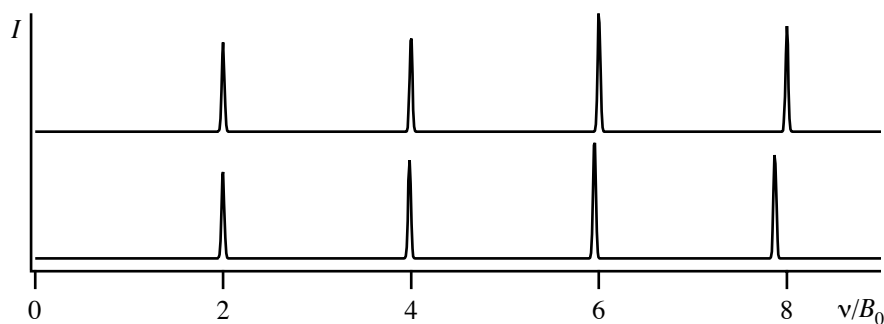


Figura 7.30: Primeres línies de l'espectre rotacional d'una molècula diatòmica amb un sol nivell vibracional apreciablement poblat. Les de la part superior han estat calculades negligint la distorsió centrífuga, i en les de la part inferior s'ha tingut en compte l'efecte d'aquella correcció.

i en la part superior de la fig. 7.30. La quarta columna recull les correccions que introdueix la distorsió centrífuga sobre les esmentades freqüències. Com que la constant $\mathfrak{D}_e$ és petita enfront de B_0 (vegeu la pàg. 653), la correcció corresponent serà relativament petita per a valors petits de J . Aquesta correcció, però, creix com el cub de J i el terme rotor rígid creix com J , per la qual cosa el primer guanya importància a mesura que augmenta aquest nombre quàntic. El seu efecte és un apropament progressiu de les línies en augmentar J respecte del patró equiespaiat que hem obtingut per al rotor rígid (part inferior de la fig. 7.30).

A partir de les freqüències de les línies de l'espectre és fàcil determinar els valors de B_0 i $\mathfrak{D}_e$, com es mostra en el següent exemple.

☞ L'espectre rotacional d'absorció del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}(\text{g})$ presenta una sèrie de línies consecutives a les freqüències indicades en la primera columna de la taula següent (G. Jones and W. Gordy, *Phys. Rev.* **135**, A295 (1964)):

ν/GHz	v	$J+1 \leftarrow J$	$\nu/2(J+1)$	$(J+1)^2$
115,27120	0	$1 \leftarrow 0$	57,635600	1
230,53797	0	$2 \leftarrow 1$	57,6344925	4
345,79590	0	$3 \leftarrow 2$	57,632650	9
461,04068	0	$4 \leftarrow 3$	57,630085	16
576,26775	0	$5 \leftarrow 4$	57,626775	25
691,47260	0	$6 \leftarrow 5$	57,622717	36

Observem que només les dues primeres apareixen en la zona de MW, corresponent la resta a l'IR llunyà. Les línies presenten un espaiat aproximadament uniforme (uns 115 GHz), la qual cosa indica que es tracta de línies consecutives d'un mateix nivell vibracional: el $v = 0$. Per *assignar* les línies, és a dir, per determinar els valors de J dels nivells implicats en cada transició, podem prescindir del terme de distorsió centrífuga en l'expressió per a la freqüència de les transicions (eq. 7.194) ja que, essent els valors de J enters, no és precís calcular-los amb precisió elevada. Apliquem aquesta expressió a dues línies consecutives; per exemple, la segona (que identificarem com a $J+1 \leftarrow J$) i la tercera ($J+2 \leftarrow J+1$):

$$\begin{aligned} 230,53797 \text{ GHz} &\approx (J+1)2B_e \\ 345,79590 \text{ GHz} &\approx (J+2)2B_e \end{aligned}$$

Dividint ambdues equacions:

$$0,6667 = \frac{J+1}{J+2}$$

i aïllant J obtenim un valor de 1,0002, de manera que la segona línia correspon a la transició $2 \leftarrow 1$, la tercera a la transició $3 \leftarrow 2$, i així successivament (tercera columna de la taula de dades). La primera línia correspondrà, doncs, a la transició $1 \leftarrow 0$, i, per tant, la sèrie està "completa" per la part de freqüències baixes.⁶⁶ Es fàcil elaborar l'eq. (7.194) per obtenir una funció lineal en $(J+1)^2$:

$$\frac{\nu(v, J+1 \leftarrow v, J)}{2(J+1)} = B_v - (J+1)^2 2\mathfrak{D}_e \quad (7.197)$$

Això permet efectuar un ajust lineal de les dades experimentals (vegeu les dues últimes columnes de la taula de dades), el qual condueix a l'equació:

$$\frac{\nu}{2(J+1)} = 57,6359665 \text{ GHz} - 0,00036791 \text{ GHz } (J+1)^2$$

d'on s'obté $B_0 = 57,63597 \text{ GHz}$ i $\mathfrak{D}_e = 1,834 \times 10^{-4} \text{ GHz}$.

⁶⁶En aquest cas l'assignació podria haver-se efectuat de forma més immediata observant que la freqüència de la segona línia és el doble, aproximadament, que la de la primera.

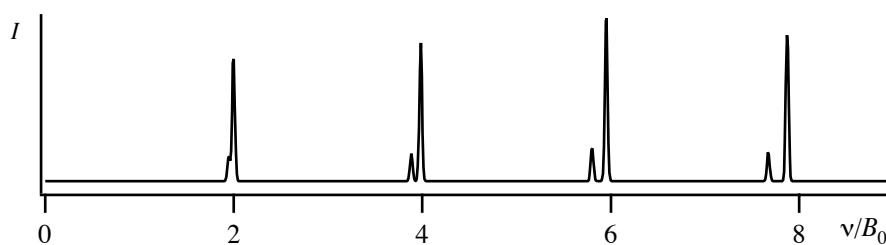


Figura 7.31: Primeres línies de l'espectre rotacional d'una molècula diatòmica amb dos nivells vibracionals apreciablement poblats (relació de poblacions 5:1).

Aquestes constants també poden determinar-se, encara que de forma més aproximada, substituint les freqüències de dues de les línies en l'eq. (7.194) i resolent el sistema resultant; així, escollint les dues primeres s'obté:

$$\left. \begin{array}{l} 115,27120 \text{ GHz} = 2B_0 - 4\mathfrak{D}_e \\ 230,53797 \text{ GHz} = 4B_0 - 32\mathfrak{D}_e \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} B_0 = 57,63597 \text{ GHz} \\ \mathfrak{D}_e = 1,846 \times 10^{-4} \text{ GHz} \end{array} \right.$$

Com que la precisió de les dades és elevada (8 xifres significatives), la constant rotacional calculada d'aquesta manera coincideix amb l'obtinguda en l'ajust fins a la setena xifra significativa, però la manca de compensació d'errors aleatoris en el segon mètode afecta més al valor, relativament petit, de la constant de distorsió centrífuga.

L'espectre rotacional d'una molècula diatòmica que tingui diversos nivells vibracionals apreciablement poblats constarà de diverses sèries de línies: la sèrie més intensa inclourà les que corresponen a transicions dintre del nivell $v = 0$, que apareixeran a intervals aproximats de $2B_0$; una segona sèrie menys intensa correspondrà a transicions dintre del nivell $v = 1$, separades $2B_1$; etc. Si, com acostuma a passar, $\alpha_e > 0$, B_v disminuirà en augmentar v (eq. 7.195) i cada línia de la sèrie $v = 1$ ($1, J+1 \leftarrow 1, J$) apareixerà a una freqüència una mica més baixa que la de la línia corresponent en la sèrie $v = 0$ ($0, J+1 \leftarrow 0, J$) (fig. 7.31). Si efectuem un ajust per a cada sèrie (o resollem el sistema d'equacions corresponent) podem obtenir els valors de les constants rotacionals dels nivells vibracionals implicats, així com la constant de distorsió centrífuga. L'eq. (7.195) permet obtenir B_e i α_e a partir de aquelles dues constants rotacionals, i emprant les eqs. (6.417) i (6.418) podem determinar la distància internuclear d'equilibri R_e :

$$R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu B_e}} \quad (7.198)$$

Vegem-ne un exemple.

- ☞ Per observar espectres rotacionals d'halurs alcalins cal escalfar la mostra a alta temperatura, per tal que s'evapori una quantitat suficient de la sal. L'espectre

rotacional d'absorció del $^{23}\text{Na}^{19}\text{F}$ ha estat registrat mitjançant un feix de molècules produïdes en un forn a uns 980°C (S. E. Veazey and W. Gordy, *Phys. Rev.* **138**, A1303 (1965)). La colimació del feix elimina gran part de l'eixamplament per efectes Doppler i de pressió, aconseguint-se amplades de línia entre 150 i 300 kHz. La següent taula recull la freqüència i l'assignació d'algunes de les línies (consecutives) registrades:

ν/GHz	v	$J + 1 \leftarrow J$
103,147 626	1	$4 \leftarrow 3$
104,229 592	0	$4 \leftarrow 3$
128,928 204	1	$5 \leftarrow 4$
130,280 736	0	$5 \leftarrow 4$
154,704 784	1	$6 \leftarrow 5$
156,327 692	0	$6 \leftarrow 5$
180,476 177	1	$7 \leftarrow 6$
182,369 675	0	$7 \leftarrow 6$

Observem que estan agrupades en parelles de freqüències properes ($\Delta\nu \approx 1$ GHz), amb una separació aproximadament constant entre parelles consecutives (uns 25 GHz). Les línies de menor freqüència de les successives parelles són menys intenses que les de freqüència superior, la qual cosa indica que les primeres corresponen a la sèrie $v = 1$ i les segones a la sèrie $v = 0$. Això vol dir que, com succeeix normalment, B_1 és menor que B_0 . Com a comprovació que la població del nivell $v = 1$ és apreciable calcularem la relació entre aquesta i la del fonamental per a la temperatura de treball. La freqüència vibracional d'aquesta molècula és $\bar{\nu}_e = 536 \text{ cm}^{-1}$, de manera que, aplicant l'eq. (7.196):

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-hc\bar{\nu}_e/k_B T} = e^{-6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 53600 / 1,38 \times 10^{-23} \times (980 + 273,15)} = 0,54$$

és a dir, la població del nivell $v = 1$ és superior a la meitat de la del nivell $v = 0$. L'assignació de les línies de cada sèrie s'ha establert de la mateixa manera que en l'exemple anterior. Així, dividint les freqüències de les dues primeres línies de la sèrie $v = 1$

$$\frac{\nu(1, J + 1 \leftarrow 1, J)}{\nu(1, J + 2 \leftarrow 1, J + 1)} = \frac{103,147626}{128,928204} = 0,80004 \approx \frac{(J + 1)2B_1}{(J + 2)2B_1}$$

s'obté $J \approx 3$. Un cop assignades aquestes dues línies és immediat estendre l'assignació a la resta. Aplicant a cada sèrie el mateix tractament que es va usar en l'exemple anterior per a la sèrie $v = 0$ del CO s'obtenen els valors de B_1 , B_0 i $\mathfrak{D}_e$. Així, un ajust lineal segons l'eq. (7.197) condueix a $B_1 = 12,8945638$ GHz, $\mathfrak{D}_e = 3,476 \times 10^{-5}$ GHz per a la primera sèrie i $B_0 = 13,0298111$ GHz per a la segona (el valor de $\mathfrak{D}_e$ que resulta de la segona sèrie coincideix amb el de la primera en les seves quatre primeres xifres significatives). Resultats similars s'obtenen resolent els sistemes d'equacions oportuns. L'eq. (7.195) permet determinar B_e i α_e a partir de B_0 i B_1 :

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= B_e - \frac{1}{2}\alpha_e = 13,0298111 \\ B_1 &= B_e - \frac{3}{2}\alpha_e = 12,8945638 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \alpha_e &= 0,135247 \text{ GHz} \\ B_e &= 13,097435 \text{ GHz} \end{aligned} \right.$$

La distància internuclear d'equilibri es pot calcular, amb l'ajuda de l'eq. (7.198), a partir de B_e i de la massa reduïda de la molècula, la qual haurà de calcular-se a partir de les masses isotòpiques de cada nucli:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{m(^{23}\text{Na}) \times m(^{19}\text{F})}{m(^{23}\text{Na}) + m(^{19}\text{F})} = \frac{22,98976967 \times 18,9984032}{22,98976967 + 18,9984032} \times m_u \\ &= 10,402189088 \times 1,6605402 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1,727325315 \times 10^{-26} \text{ kg}\end{aligned}$$

$$R_e = \sqrt{\frac{6,6260755 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 1,727325315 \times 10^{-26} \times 13,097427 \times 10^9}} \text{ m} = 1,92599 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Els resultats que hem obtingut difereixen una mica dels que presenten els autors de l'espectre ($\mathfrak{D}_e = 34,797 \pm 0,045 \text{ kHz}$, $\alpha_e = 0,136618 \pm 0,000014 \text{ GHz}$, $B_e = 13,098042 \pm 0,000014 \text{ GHz}$, $R_e = 1,926032 \pm 0,000037 \text{ Å}$); això és degut, principalment, al fet que ells introdueixen correccions d'ordre superior en les expressions per a les energies de rotació i vibració.

Exercici 7.50

En l'article citat en l'exemple anterior es publica també l'espectre rotacional d'absorció del $^{39}\text{K}^{19}\text{F}$ obtingut a partir d'un feix molecular emergent d'un forn a 800°C . Les freqüències en GHz d'algunes línies consecutives d'aquest espectre són: 99,440820; 100,275855; 116,009004; 116,983272; 132,574884; 133,688188. La intensitat d'aquestes línies alterna en augmentar la freqüència, sent la primera menys intensa que la segona. Assigneu les línies indicades i calculeu les constants $\mathfrak{D}_e$, α_e , B_e i R_e . Dades: $m(^{39}\text{K}) = 38,9637069 m_u$; $m(^{19}\text{F}) = 18,9984032 m_u$. Resultats: Les línies senars corresponen a la sèrie $v = 1$ i les parells a la sèrie $v = 0$; la primera línia de cada sèrie és la $6 \leftarrow 5$; $\mathfrak{D}_e = 14,4 \text{ kHz}$ (mitjana dels valors obtinguts per ambdues sèries); $\alpha_e = 0,069595 \text{ GHz}$; $B_e = 8,392161 \text{ GHz}$; $R_e = 2,1715 \text{ Å}$.

Si només es disposa de l'espectre rotacional corresponent a $v = 0$ no es pot aïllar B_e en l'eq. (7.195) i només es podrà efectuar un càlcul molt aproximat de la distància internuclear prenent B_0 com a aproximació a B_e ; és a dir, negligint α_e en aquella equació. Per exemple, prenent el valor de B_0 obtingut per al $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ en el primer exemple d'aquest apartat com a aproximació a B_e , s'obté $R_e = 1,1309 \text{ Å}$, enfront del valor més acurat $1,1283 \text{ Å}$ que obtindrem més endavant a partir de l'espectre vibracional.

Sota l'aproximació de Born-Oppenheimer, els valors de R_e són independents de les masses nuclears, ja que aquestes no intervenen en el càlcul de les funcions $U(R)$ (vegeu la pàg. 323). En canvi, B_e és inversament proporcional a la massa reduïda dels nuclis (eqs. (6.417) i (6.418)) i, en molts casos, és fàcil distingir els espectres rotacionals corresponents a diferents espècies isotòpiques de la molècula.

☞ Vegem com afecta a l'espectre rotacional del CO la substitució del ^{12}C per un ^{13}C . Aplicant les eqs. (6.417) i (6.418) a ambdues espècies isotòpiques podem

establir la següent relació:

$$\frac{B_e(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}{B_e(^{12}\text{C}^{16}\text{O})} = \frac{\frac{h}{8\pi^2\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})R_e^2}}{\frac{h}{8\pi^2\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})R_e^2}} = \frac{\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}{\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}$$

Per obtenir una estimació de la constant B_e del $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ a partir de la del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ podem usar aquesta equació aproximant la massa de cada nucli com el seu nombre màssic multiplicat per la constant de massa atòmica m_u :

$$B_e(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) = B_e(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) \frac{\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}{\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})} \approx 13,097435 \text{ GHz} \frac{\frac{12 \times 16}{12+16}}{\frac{13 \times 16}{13+16}} \approx 12,5 \text{ GHz}$$

La separació entre línies de l'espectre rotacional està bàsicament determinada per B_e i, com que el canvi que experimenta aquesta constant sota la substitució isotòpica (uns 0,6 GHz) és gran en relació amb l'amplada de les línies (de l'ordre de 10^{-4} GHz), serà fàcil distingir els espectres d'ambdues espècies. En una mostra natural la proporció de ^{13}C és del 1,07 %; així, si les línies de l'espectre tenen suficient intensitat, serà possible identificar ambdós espectres.

Exercici 7.51

L'espectre rotacional d'absorció del RbF (vapor) a 720°C presenta una sèrie de línies intenses a intervals de freqüència aproximadament iguals, dues de les quals (consecutives) apareixen a 188,673835 i 201,236076 GHz (S. E. Veazey and W. Gordy, *Phys. Rev.* **138**, A1303 (1965)).

a) Assigneu aquestes línies i determineu les constants rotacional i de distorsió centrífuga corresponents.

b) En les proximitats de cadascuna de les línies d'aquella sèrie hi ha altres dues línies d'intensitats inferiors; així, junt a la de 188,673835 GHz apareixen altres dues a freqüències 187,310440 i 187,882995 GHz. Tenint en compte que, a la temperatura de treball, el nivell $v = 1$ de la molècula es troba apreciablement poblat i que l'isòtop 85 del Rb és unes tres vegades més abundant que el 87, assigneu les línies indicades. *Suggeriment*: Per tenir una idea aproximada d'on apareixeran les línies d'una espècie substituïda poden negligir-se les constants α_e i $\mathfrak{D}_e$, amb la qual cosa, la posició de les línies passa a dependre únicament de B_e . També poden aproximar-se les masses atòmiques mitjançant els nombres màssics multiplicats per m_u .

Resultats: a) $(0, 15 \leftarrow 0, 14)$; $(0, 16 \leftarrow 0, 15)$; $B_0 = 6,2928 \text{ GHz}$; $\mathfrak{D}_e = 8,07 \text{ kHz}$; b) la primera correspon a la transició $(1, 15 \leftarrow 1, 14)$ del $^{85}\text{Rb}^{19}\text{F}$ i la segona a la transició $(0, 15 \leftarrow 0, 14)$ del $^{87}\text{Rb}^{19}\text{F}$.

Molècules poliatòmiques

Els espectres rotacionals de les molècules poliatòmiques tindran aspecte diferent segons el tipus de rotor del que es tracti. Els *rotors esfèrics* tenen dos o més eixos

de simetria no coincidents (pàg. 677), i, conseqüentment, no tindran moment dipolar permanent ni espectre rotacional.⁶⁷

Els *rotors simètrics* poden tenir moment dipolar permanent (dirigit segons el seu eix principal de simetria) i, en aquest cas, presentaran espectre de rotació pura. L'expressió de l'energia rotacional d'un rotor simètric rígid (pàg. 683) és com la d'una molècula diatòmica rígida més un terme que depèn de K , però la regla de selecció $\Delta K = 0$ (eq. 7.129) només permet transicions en què aquest terme no canvia; a més, la regla $\Delta J = 0, \pm 1$ (eq. 7.128) es redueix a $\Delta J = 1$ per a les absorpcions. Per tant, la freqüència d'aquestes vindrà determinada per la mateixa expressió que la de les molècules diatòmiques rígides (eq. (7.194) sense terme en $\mathcal{D}_e$):

$$\nu(J+1, K \leftarrow J, K) = \frac{E_{rot}(J+1, K) - E_{rot}(J, K)}{h} = (J+1)2B \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

D'acord amb aquest resultat, l'espectre constaria de línies equidistants separades $2B$, independentment del nivell vibracional en què es produeixin les transicions. Com en el cas de les molècules diatòmiques, la introducció de correccions derivades de la interacció vibració-rotació condueix a constants rotacionals “efectives” lleugerament diferents per a cada nivell vibracional, la qual cosa permetrà diferenciar els corresponents espectres rotacionals. D'altra banda, la distorsió centrífuga produeix un apropament progressiu de les línies respecte de l'espaiat uniforme i un desdoblament de les mateixes en multiplets de $J+1$ components (associats als diferents valors que pot prendre $|K|$). Aquest desdoblament no es produeix en el cas de molècules lineals, l'energia rotacional de les quals no té terme en K (eq. 6.464).

Els *rotors asimètrics* amb moment dipolar permanent presenten un espectre rotacional complex, pel fet que les energies rotacionals no admeten una expressió analítica senzilla. El lector interessat pot consultar les referències [Levine II] §5.7 o [Townes] cap. 4.

A partir de l'espectre rotacional d'una molècula poliatòmica es poden determinar, en el millor dels casos, les tres constants rotacionals A , B i C . Com que es necessiten $3N - 6$ dades per fixar la geometria molecular, aquesta no pot, en general, deduir-se de l'espectre a no ser que la simetria molecular redueixi suficientment el nombre de paràmetres geomètrics independents o que disposem dels espectres d'un nombre suficient de varietats isotòpiques de la molècula. Per exemple, la molècula H_2CO és plana i té un eix de simetria d'ordre 2, la qual cosa permet reduir els $3N - 6 = 6$ paràmetres geomètrics a tres, que poden ser les distàncies CO i CH i l'angle HCH . En el cas de la molècula HOOH , en canvi es necessitaran, almenys, els espectres de dues varietats isotòpiques per determinar els seus paràmetres geomètrics independents. És evident, tanmateix, que l'aplicació de l'espectroscòpia rotacional a la determinació de geometries moleculars només serà factible per a molècules relativament petites. A més a més, les molècules grans

⁶⁷Una molècula rotor esfèrica pot adquirir un petit moment dipolar per efecte de la distorsió centrífuga que pateix en rotar i, de fet, s'han registrat febles espectres rotacionals de molècules com el CH_4 , la simetria de la qual baixa del grup $\mathcal{T}_d$ al $\mathcal{C}_{3v}$ a causa d'aquella distorsió.

solen tenir modes normals de baixa freqüència a causa de la seva menor rigidesa, la qual cosa fa que es superposin els espectres rotacionals de diferents nivells vibracionals i es compliqui notablement la seva assignació. D'altra banda, és difícil, tret dels casos més senzills, corregir els errors derivats de no haver considerat l'efecte de les vibracions moleculars sobre les constants rotacionals efectives.

En molècules que contenen nuclis amb moment quadrupolar ($I \geq 1$), la interacció entre aquest i el gradient del camp elèctric creat pels electrons en el nucli (eq. 7.25) produeix un acoblament entre els moments angulars rotacional i de spin nuclear que desdobla els nivells rotacionals i les línies de l'espectre. A partir d'aquests desdoblements poden determinar-se les *constants d'acoblament quadrupolar*, que estan relacionades amb els gradients del camp elèctric electrònic i proporcionen informació sobre la distribució de la densitat monoelectrònica en les proximitats del nucli. Mesurant les intensitats d'una mateixa transició rotacional en dos nivells vibracionals que difereixin en l'energia d'un sol mode normal es pot estimar la freqüència vibracional corresponent emprant l'eq. (7.196). En els espectres rotacionals se sol sotmetre la mostra a un camp elèctric estàtic intermitent, amb la finalitat primordial de millorar la sensibilitat (*modulació Stark*). El camp produeix un corriment i un desdoblament de les línies (*efecte Stark*) a partir dels quals poden determinar-se els components del moment dipolar permanent de la molècula sobre els eixos principals d'inèrcia. Com que la major part de les molècules no tenen moment magnètic permanent, l'aplicació de camps magnètics té menys interès que en l'espectroscòpia atòmica; no obstant això, la rotació molecular produeix un moment magnètic que dona lloc a un desdoblament de les línies de l'espectre rotacional per efecte Zeeman ([Townes] cap.11). A partir d'aquests desdoblements es pot determinar el moment quadrupolar de la molècula. L'espectroscòpia rotacional pot emprar-se per a la identificació de compostos, tot i que aquesta aplicació s'ha desenvolupat més en l'estudi de molècules de l'espai interestel·lar que com a tècnica analítica de laboratori. També permet determinar abundàncies isotòpiques i identificar les posicions d'una molècula en les que s'han produït substitucions isotòpiques.

Exercici 7.52

☞ Un feix de molècules de HCN que viatgen a una velocitat de 800 m/s travessa una zona de 27 cm de longitud en què existeix un camp elèctric estàtic que desdobla els estats $M_J = 0$ i $M_J = 1$ del nivell rotacional $J = 1$.

a) Indiqueu si estaran permeses per dipol elèctric les transicions entre aquells dos estats.

b) Calculeu el temps que dura la interacció entre cada molècula i la radiació.

c) A més a més del camp estàtic, s'aplica sobre un feix de molècules radiació monocromàtica la freqüència de la qual escombra un interval d'uns 30 kHz al voltant de la freqüència d'absorció que correspon a les transicions considerades en l'apartat a), que és d'uns 2282 kHz. Calculeu la diferència de freqüències que haurà d'existir entre el màxim de f i el seu primer zero (vegeu l'exercici 7.15 a).

El lector interessat pot consultar la referència T. R. Dyke, G. R. Tomasevich i W. Klemperer: *J. Chem. Phys.* **57**, 2277 (1972) per comprovar que el valor calculat concorda molt bé amb el que s'observa en la gràfica de probabilitat enfront de la freqüència obtinguda experimentalment.

Resultats: a) sí; b) $3,4 \times 10^{-4}$ s; c) 3 kHz.

7.9.2 Espectroscòpia vibracional

Els *espectres vibracionals* o de *vibració-rotació* acostumen a obtenir-se mitjançant tècniques d'absorció. Les interaccions intermoleculars no impedeixen que les molècules vibrin; per tant la mostra podrà estar en fase gasosa, líquida o sòlida. També es poden analitzar superfícies mitjançant la tècnica coneguda com *espectroscòpia infrarroja de reflexió-absorció* (RAIRS: Reflection-Absorption IR Spectroscopy o IRAS: Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy), en la que la absorció s'obté comparant els feixos de radiació incident i reflectit per la superfície. La font habitual de radiació IR és un conductor elèctric incandescent (temperatura típica entre 1000 i 1500 K), i la seva emissió cobreix un ampli interval de freqüències. En algunes zones de l'espectre es poden usar també làsers. El detector pot ser un *bolòmetre* (conductor amb una resistència que varia amb la temperatura), un material fotoconductor (semiconductor que adquireix conductivitat després de l'absorció de radiació de freqüència) suficient, un termoparell, etc. Els espectròmetres poden ser d'escombratge o de transformada de Fourier (*FT-IR*: Fourier Transform IR). En el primer cas ha d'emprar-se un monocromador per seleccionar components monocromàtiques de la radiació. En els de transformada de Fourier s'irradia la mostra mitjançant radiació policromàtica, la qual perd part de la seva intensitat degut a l'absorció de certes components monocromàtiques per part de la mostra. Si poguéssim registrar les oscil·lacions en el temps o en l'espai del camp elèctric (o magnètic) de la radiació, la transformació de Fourier d'aquests registres proporcionaria un espectre en la seva forma convencional (com a funció de ν o de $\bar{\nu}$); però, aquelles oscil·lacions són massa ràpides per poder ser registrades, i ha d'emprar-se un interferòmetre per “traslladar” la informació que contenen a una zona de freqüències més baixes. El senyal registrat es denomina, per això, *interferograma* i, després de la seva digitalització, se sotmet a una transformada de Fourier per obtenir l'espectre en la seva forma convencional ($f(\bar{\nu})$) (vegeu la fig. 7.25 a baix).

Les freqüències de les transicions vibracionals permeses s'obtindran combinant les regles de selecció pertinents amb l'expressió de l'energia associada al moviment intern nuclear ($E_{vib} + E_{rot}$), atès que la component electrònica de l'energia interna no canvia en aquests processos ($\Delta U_e = 0$). Aquestes regles es dedueixen de l'eq. (7.192) prenent $\Psi'_{vib} \neq \Psi''_{vib}$. Això fa que s'anul·lin els termes que contenen el factor: $\int_{vib} \Psi'^*_{vib} \Psi''_{vib} dv_{vib} = 0$, ja que Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} són funcions pròpies de l'hamiltonià

vibracional amb diferent valor propi (teorema 3, pàg. 47), quedant:

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \Psi'_{rot} \Psi'_{vib} \Psi_{el,A} \left| \widehat{d}_X \Psi''_{rot} \Psi''_{vib} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle \\
 &= \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\partial d_a}{\partial Q_i} \right)_e I_{Xa} + \left(\frac{\partial d_b}{\partial Q_i} \right)_e I_{Xb} + \left(\frac{\partial d_c}{\partial Q_i} \right)_e I_{Xc} \right] \int_{vib} \Psi'^*_{vib} Q_i \Psi''_{vib} dv_{vib} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\partial^2 d_a}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e I_{Xa} + \left(\frac{\partial^2 d_b}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e I_{Xb} + \left(\frac{\partial^2 d_c}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e I_{Xc} \right] \\
 &\times \int_{vib} \Psi'^*_{vib} Q_i Q_j \Psi''_{vib} dv_{vib} + \dots \quad (7.199)
 \end{aligned}$$

D'aquesta equació es desprèn que, perquè una molècula presenti espectre vibracional monofotònic, el seu moment dipolar permanent ha de variar en deformar la seva geometria d'equilibri segons alguna coordenada normal. Aquesta condició admet una interpretació clàssica anàloga a la indicada en relació amb les transicions rotacionals: si el moment dipolar oscil·la en vibrar la molècula, aquesta actuarà com una petita antena capaç d'emetre i absorbir radiació. La discussió que segueix a l'eq. (7.111) posa de manifest que el moment dipolar quàntic d'un oscil·lador harmònic fluctua realment durant una transició entre el nivell vibracional fonamental i el primer excitat amb una freqüència igual a la de la transició. Veiem quins canvis poden experimentar els nombres quàntics vibracionals.

⇒ Si $(\partial \vec{d} / \partial Q_i)_e \neq \vec{0}$ estaran permeses per dipol elèctric les transicions entre estats vibracionals Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} tals que no s'anul·li la integral:

$$\begin{aligned}
 \int_{vib} \Psi'^*_{vib} Q_i \Psi''_{vib} dv_{vib} &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{1,v'_1}(Q_1) \Phi_{1,v''_1}(Q_1) dQ_1 \times \dots \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{i,v'_i}(Q_i) Q_i \Phi_{i,v''_i}(Q_i) dQ_i \times \dots \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{3N-6,v'_{3N-6}}(Q_{3N-6}) \Phi_{3N-6,v''_{3N-6}}(Q_{3N-6}) dQ_{3N-6}
 \end{aligned}$$

La integral $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{i,v'_i}(Q_i) Q_i \Phi_{i,v''_i}(Q_i) dQ_i$ s'anul·la si $v'_i \neq v''_i \pm 1$ (eq. 7.113) i els altres factors són productes escalars entre funcions Φ_{i,v_i} ortogonals, de manera que només estaran permeses les transicions que compleixin:

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \text{si} \quad (\partial \vec{d} / \partial Q_i)_e \neq \vec{0}$$

Q_i pot ser qualsevol coordenada normal, la qual cosa ens condueix a la regla de selecció (7.130).

Si per a dues coordenades normals Q_i i Q_j $(\partial^2 \vec{d} / \partial Q_i \partial Q_j)_e \neq 0$ estaran permeses per dipol elèctric les transicions entre estats vibracionals Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} amb

tots els nombres quàntics iguals a excepció de v_i i v_j . Aquests hauran de variar en una unitat perquè sigui:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{i,v_i'}(Q_i) Q_i \Phi_{i,v_i''}(Q_i) dQ_i \times \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{j,v_j'}(Q_j) Q_j \Phi_{j,v_j''}(Q_j) dQ_j \neq 0$$

la qual cosa ens porta a la regla de selecció (7.132):

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \Delta v_j = \pm 1 \quad \Delta v_k = 0 \quad \forall k \neq i, j \quad \text{si} \quad (\partial^2 \vec{d} / \partial Q_i \partial Q_j)_e \neq \vec{0}$$

Les transicions permeses per aquesta regla són, en general, menys intenses que les que compleixen la regla anterior perquè les derivades segones de $\vec{d}$ solen ser més petites que les primeres (eq. 7.199).

Si $(\partial^2 \vec{d} / \partial Q_i^2)_e \neq \vec{0}$, estaran permeses per dipol elèctric les transicions entre estats vibracionals Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} els nombres quàntics dels quals coincideixin a excepció de v_i que haurà de variar en dos unitats, ja que ([Levine II] eq. (4.49)):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{i,v_i \pm 2}(Q_i) Q_i^2 \Phi_{i,v_i}(Q_i) dQ_i \neq 0$$

Això condueix a transicions del tipus (eq. 7.131)

$$\Delta v_i = \pm 2 \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \text{si} \quad (\partial^2 \vec{d} / \partial Q_i^2)_e \neq \vec{0}$$

La inclusió del terme de tercer ordre del desenvolupament (7.190) obriria la possibilitat de transicions vibracionals (en general, menys intenses) amb variacions de ± 1 en tres nombres quàntics, de ± 1 en un i ± 2 en un altre o de ± 3 en un de sol, i així successivament. La inclusió de correccions d'anharmonicitat en les funcions d'ona vibracionals afegeix contribucions addicionals a les probabilitats d'aquests processos.

En totes les transicions vibracionals, els canvis en l'energia rotacional estan determinats per les mateixes integrals $I_{Xa}, \dots, I_{Zc}$ que determinen les regles de selecció de l'espectroscòpia rotacional (compareu les eqs. (7.193) i (7.199)). Malgrat això, les regles de selecció que s'en deriven poden diferir en un i altre cas (compareu, per exemple, les eqs (7.129) i (7.134)). Així, un rotor simètric només pot tenir component del moment dipolar permanent sobre l'eix principal de simetria — d_a o d_c , segons sigui allargat o aplanat— (vegeu la pàg. 737), i per tant les seves regles de selecció per a espectroscòpia rotacional estaran determinades per les integrals $I_{Xa/c}$, $I_{Ya/c}$, i $I_{Za/c}$; en canvi, aquest moment pot experimentar canvis perpendiculars a aquell eix quan varia una coordenada normal (com s'esdevé, per exemple, amb la flexió del CO_2 ; vegeu la fig. 6.93), i s'haurà de tenir en compte la resta de les integrals a l'hora de determinar els canvis en l'energia rotacional que acompanyen a una transició vibracional.

Molècules diatòmiques

L'única coordenada normal que presenta una molècula diatòmica és $Q_1 = \sqrt{\mu}(R - R_e)$ (vegeu [Levine II] §6.2). Si és homonuclear, el seu moment dipolar elèctric s'anul·la a qualsevol distància internuclear i, per tant, estaran prohibides per dipol elèctric totes les transicions vibracionals monofotòniques. Les heteronuclears, per contra, sempre tenen cert moment dipolar que variarà, en major o menor grau, amb la distància internuclear, i presentaran espectre vibracional (eq. 7.124). Les regles (7.130) a (7.132) es redueixen, en aquest cas, a:

$$\Delta v = \pm 1, (\pm 2, \dots)$$

Considerem el cas d'un espectre d'absorció d'una mostra gasosa. Les regles $\Delta J = \pm 1$ si $\Lambda = 0$ o $\Delta J = 0, \pm 1$ si $\Lambda \neq 0$ (eq. 7.125) determinen els canvis possibles de l'energia rotacional. Com que aquesta és molt menor que la vibracional, un augment de la segona ($\Delta v > 0$) correspondrà a una absorció, independentment de que l'energia rotacional augmenti o disminueixi. Cada transició vibracional donarà lloc, doncs, a una *banda* en l'espectre formada per línies properes entre elles associades a diferents canvis en l'energia rotacional, és a dir, una banda amb *estructura fina rotacional* (fig. 7.32). Les línies que corresponen a $\Delta J = -1$ constitueixen la *branca P* de la banda, les que corresponen a $\Delta J = 0$ formen la *branca Q* i les que corresponen a $\Delta J = 1$ formen la *branca R*. En la gran majoria de les molècules diatòmiques l'estat electrònic fonamental correspon a un terme $^1\Sigma$, per la qual cosa les bandes vibracionals no tindran branca Q. Les freqüències de les línies de la branca P d'una transició vibracional $v' \leftarrow v''$ seran (pàg. 652):

$$\begin{aligned} \nu(v', J-1 \leftarrow v'', J) &= \frac{E_{vib}(v') + E_{rot}(v', J-1) - [E_{vib}(v'') + E_{rot}(v'', J)]}{h} \\ &= \left(v' + \frac{1}{2}\right) \nu_e - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \nu_e \chi_e + Y_{00} + (J-1)JB_{v'} - (J-1)^2 J^2 \mathfrak{D}_e \\ &\quad - \left[\left(v'' + \frac{1}{2}\right) \nu_e - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \nu_e \chi_e + Y_{00} + J(J+1)B_{v''} - J^2(J+1)^2 \mathfrak{D}_e\right] \\ &= (v' - v'') \nu_e - (v'^2 + v' - v''^2 - v'') \nu_e \chi_e + (J^2 - J)B_{v'} - (J^2 + J)B_{v''} + J^3 4 \mathfrak{D}_e \end{aligned} \quad (7.200)$$

Els dos primers termes defineixen l'*origen de la banda* $v' \leftarrow v''$, que és la freqüència de la transició que s'observaria si no hi hagués energia rotacional:

$$\nu_{v' \leftarrow v''} \equiv \frac{E_{vib}(v') - E_{vib}(v'')}{h} = (v' - v'') \nu_e - [v'(v' + 1) - v''(v'' + 1)] \nu_e \chi_e \quad (7.201)$$

Els dos termes següents es poden reelaborar introduint la definició de B_v (eq. 7.195) i reagrupant els termes lineals en J per un costat i els quadràtics en J per

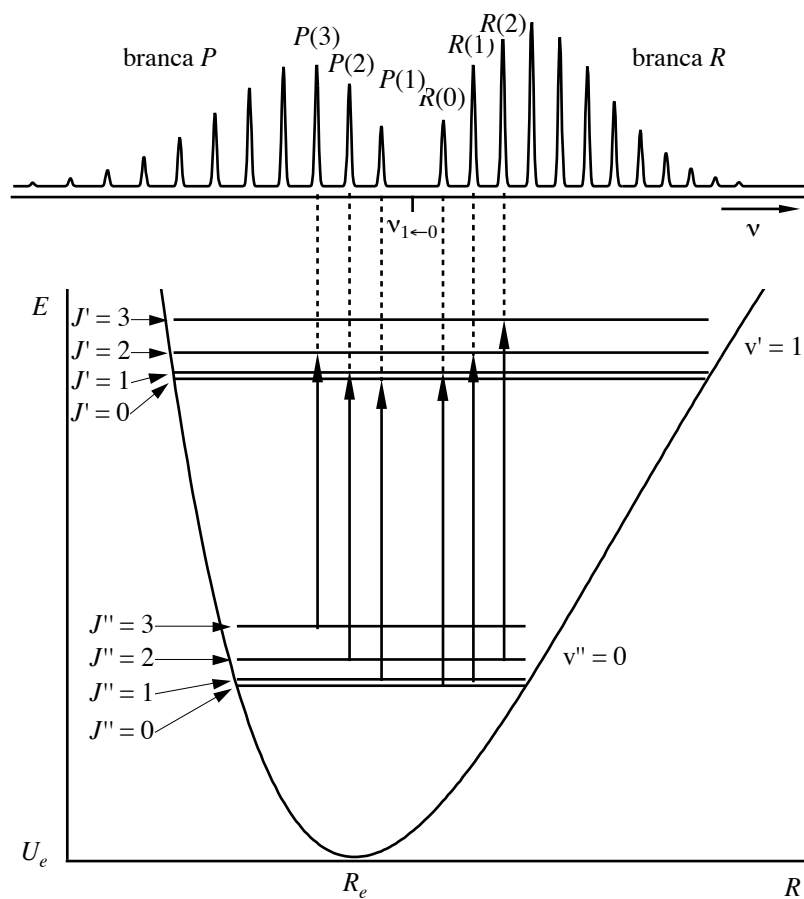


Figura 7.32: Banda fonamental de l'espectre vibracional d'una molècula diatòmica en un estat electrònic $^1\Sigma$ amb estructura fina rotacional resolta. A la part inferior s'indiquen les transicions corresponents a les línies de l'espectre representat a la part superior.

l'altre:

$$\begin{aligned}
 & (J^2 - J) \left[B_e - \left(v' + \frac{1}{2} \right) \alpha_e \right] - (J^2 + J) \left[B_e - \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \alpha_e \right] \\
 &= -J2B_e + J \left(v' + \frac{1}{2} + v'' + \frac{1}{2} \right) \alpha_e + J^2 \left(-v' - \frac{1}{2} + v'' + \frac{1}{2} \right) \alpha_e \\
 &= -J [2B_e - (v' + v'' + 1) \alpha_e] - J^2 (v' - v'') \alpha_e
 \end{aligned}$$

de manera que:

$$\begin{aligned} \text{Branca } P : \nu(v', J-1 \leftarrow v'', J) = & \nu_{v' \leftarrow v''} - J[2B_e - (v' + v'' + 1)\alpha_e] \\ & - J^2(v' - v'')\alpha_e + J^3 4\mathfrak{D}_e \quad J = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (7.202)$$

Anàlogament s'obté, per a les línies de la branca R :

$$\begin{aligned} \text{Branca } R : \nu(v', J \leftarrow v'', J-1) = & \nu_{v' \leftarrow v''} + J[2B_e - (v' + v'' + 1)\alpha_e] \\ & - J^2(v' - v'')\alpha_e - J^3 4\mathfrak{D}_e \quad J = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (7.203)$$

En una primera aproximació negligirem α_e i $\mathfrak{D}_e$ enfront de B_e , la qual cosa condueix a les següents freqüències per a les línies d'una i altra branca:

$$\begin{aligned} \text{Branca } P : \quad \nu(v', J-1 \leftarrow v'', J) & \approx \nu_{v' \leftarrow v''} - J2B_e \quad J = 1, 2, 3, \dots \\ \text{Branca } R : \quad \nu(v', J \leftarrow v'', J-1) & \approx \nu_{v' \leftarrow v''} + J2B_e \quad J = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Les de la branca P són $2B_e, 4B_e, 6B_e, \dots$ inferiors a la de l'origen, i les de la branca R són $2B_e, 4B_e, 6B_e, \dots$ superiors a $\nu_{v' \leftarrow v''}$; és a dir, la separació entre línies consecutives d'una mateixa branca és $2B_e$ i la separació entre la primera línia de la branca P i la primera de la R és $4B_e$. La inclusió de α_e (eqs. (7.202) i (7.203)) té dos efectes: per un costat, el coeficient que multiplica a J disminueix en $(v' + v'' + 1)\alpha_e$, fent que l'espaiat entre línies sigui una mica menor que $2B_e$; d'altra banda, apareix un terme negatiu quadràtic en J que, si $\alpha_e > 0$, produirà un allunyament entre les línies de la branca P (per a les quals té el mateix signe que el terme lineal en J) i un apropament entre les de la branca R (per a les quals els termes lineal i quadràtic tenen signes oposats). El terme degut a la distorsió centrífuga és sempre oposat al lineal en J , i, en conseqüència, aproparà una mica les línies d'una i altra branca. El seu efecte sol ser petit però, com que és proporcional a J^3 , guanyarà importància per a valors de J elevats. En la branca R pot arribar a passar que el terme en α_e ("ajuda" pel terme en $\mathfrak{D}_e$) superi al lineal en J a partir d'un determinat valor d'aquest nombre quàntic; les línies assoliran, llavors, una freqüència màxima (*cap de banda*) i retrocediran després.

Considerem una molècula amb freqüència vibracional d'equilibri elevada (com el HCl), de manera que l'únic nivell apreciablement poblat a temperatura ambient sigui el fonamental (exercici 7.49). Les absorcions vibracionals més probables són, normalment, les que corresponen a $\Delta v = 1$, de manera que la banda vibracional més intensa correspondrà a $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$ (*banda fonamental*). El seu origen apareixerà a una freqüència lleugerament inferior a la que correspondria a un oscil·lador harmònic de freqüència ν_e (eq. 7.201):

$$\nu_{1 \leftarrow 0} = \nu_e - 2\nu_e \chi_e$$

A una freqüència aproximadament del doble s'observarà una banda d'intensitat inferior que es denomina *primer sobretò*:

$$\nu_{2 \leftarrow 0} = 2\nu_e - 6\nu_e \chi_e$$

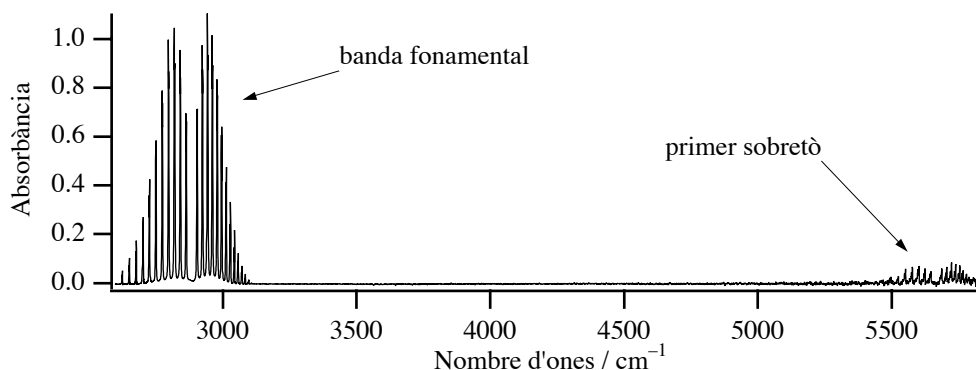


Figura 7.33: Banda fonamental i primer sobretò de l'espectre vibracional del HCl.

a la freqüència

$$\nu_{3\leftarrow 0} = 3\nu_e - 12\nu_e\chi_e$$

apareixerà el *segon sobretò*, i així successivament⁶⁸ (fig. 7.33).

A mesura que disminueix la freqüència vibracional i/o augmenta la temperatura de la mostra augmenta la població relativa dels nivells vibracionals excitats (eq. 7.196) i, amb ella, la intensitat de les bandes vibracionals en les quals el nivell inferior no és el fonamental. Aquestes s'anomenen *bandes calentes*, en referència a l'augment de la seva intensitat amb la temperatura. Així, per al ICl, la freqüència vibracional del qual és relativament petita (384 cm^{-1}), la relació entre les poblacions dels nivells $v = 1$ i $v = 0$ passa de ser 0,16 a 300 K a 0,58 a 1000 K i per al HCl, la freqüència del qual és elevada (2990 cm^{-1}), aquesta relació és negligible a 300 K (6×10^{-7}) però comença a ser apreciable a 1000 K ($1,4 \times 10^{-2}$) (exercici 7.49). D'acord amb la regla de selecció (eq. 7.124), la banda calenta més intensa serà la $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$, l'origen de la qual apareixerà a una freqüència una mica inferior que el de la fonamental:

$$\nu_{2\leftarrow 1} = \nu_e - 4\nu_e\chi_e$$

Vegem com varia la intensitat de les línies dintre d'una mateixa banda; per exemple, una amb $\Delta v = 1$ (les conclusions són extensibles a qualsevol canvi de v). L'estat inicial és qualsevol dels estats rotacionals del nivell vibracional v'' , les poblacions dels quals poden determinar-se aplicant la llei de Boltzmann (eq. 7.148); si tenim en consideració que la degeneració del nivell rotacional $E_{rot}(v'', J'')$ és $2J'' + 1$ (pàg. 650) la seva població relativa al nivell $J'' = 0$ serà (negligint la distorsió centrífuga):

$$\frac{N_{v'', J''}}{N_{v'', 0}} = (2J'' + 1)e^{-J''(J''+1)hB_{v''}/k_B T} \quad (7.204)$$

⁶⁸ Aquesta terminologia té el seu origen en les ones sonores, que es regeixen per unes equacions matemàtiques anàlogues.

Si substituïm aquest resultat en l'eq. (7.170) i calculem el coeficient d'Einstein per a aquest tipus de transicions s'obté (per a un estat electrònic amb $\Lambda = 0$; vegeu l'exercici 7.53):

$$\text{Branca } P : \quad \frac{dE_{abs}}{dt} = \text{constant} \times J'' e^{-J''(J''+1)hB_{v''}/k_B T} \left(\frac{\partial d_a}{\partial Q} \right)_e^2 u(\nu) \nu$$

$$J'' = 1, 2, \dots \quad (7.205)$$

$$\text{Branca } R : \quad \frac{dE_{abs}}{dt} = \text{constant} \times (J'' + 1) e^{-J''(J''+1)hB_{v''}/k_B T} \left(\frac{\partial d_a}{\partial Q} \right)_e^2 u(\nu) \nu$$

$$J'' = 0, 1, \dots \quad (7.206)$$

La intensitat de la radiació incident pot considerar-se constant sobre l'interval de freqüències que cobreix la banda (a no ser que es treballi amb làsers de freqüència fixa) i les variacions de freqüència entre diferents línies d'una mateixa banda són relativament petites, de manera que la forma de les branques P y R vindrà determinada per les funcions $J'' e^{-J''(J''+1)hB_{v''}/k_B T}$ i $(J'' + 1) e^{-J''(J''+1)hB_{v''}/k_B T}$, respectivament. Aquestes funcions augmenten inicialment amb el valor de J'' i, després d'assolir un màxim a

$$J''_{max} \approx \sqrt{\frac{k_B T}{2hB_{v''}}} \quad (7.207)$$

(exercici 7.54), decauen exponencialment cap a zero, tal i com s'aprecia en la fig. 7.32. Observeu que, per a un mateix valor de J'' (mateixa població de l'estat inicial), les línies de la branca R són més intenses que les de la P , especialment per a valors petits de J'' .

Exercici 7.53

⚡a) Apliqueu l'eq. (7.199) a una molècula diatòmica i comproveu que, per a una transició vibracional amb $\Delta v = 1$ (l'extensió a altres increments de v és immediata):

$$\left| \left\langle \Psi'_{rot} \Phi_{v'} \Psi_{el,A} \left| \hat{d} \Psi''_{rot} \Phi_{v''} \Psi_{el,A} \right. \right\rangle \right|^2 = \left(\frac{\partial d_a}{\partial Q} \right)_e^2 (|I_{Xa}|^2 + |I_{Ya}|^2 + |I_{Za}|^2) \times \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{v''+1}(Q) Q \Phi_{v''}(Q) dQ$$

b) Tenint en compte que la probabilitat de la transició d'un estat a un nivell degenerat és la suma de les probabilitats de les transicions a cada estat d'aquest nivell (eq. 7.83) i que, per a una transició amb $J' = J'' + 1$ d'una molècula diatòmica amb $\Lambda = 0$ (vegeu [Townes] §1.4 o [Herzberg] pp. 125 a 127):

$$\sum_{M'_J = -J'}^{J'} |I_{Xa}|^2 + |I_{Ya}|^2 + |I_{Za}|^2 = \frac{J'' + 1}{2J'' + 1}$$

comproveu (considerant les eqs. (7.170), (7.139) i (7.204)) que la intensitat d'una línia de la branca R d'una banda vibracional amb $\Delta v = 1$ ve determinada per l'eq. (7.206), on ν és la freqüència de la línia considerada i 'constant' és independent de J'' . Per a les línies de la branca P s'obté una expressió anàloga en la qual el factor $J'' + 1$ s'ha substituït per J'' (eq. 7.205).

Exercici 7.54

Deriveu les funcions (7.206) i (7.205) respecte de J'' , considerant aquest nombre quàntic com a variable contínua, i comproveu que ambdues presenten un màxim per al valor aproximat de J'' indicat en l'eq. (7.207). *Suggeriment:* Tingueu en compte que, a temperatura ambient, $8k_B T/hB_{v''} \gg 1$ (exceptuant la molècula H_2 , per a la qual és ≈ 28).

Si una banda vibracional té la seva estructura fina rotacional resolta, és a dir, si es distingeixen les línies que la constitueixen (com en el cas representat en la fig. 7.32), poden determinar-se els quatre paràmetres moleculars que apareixen en les eqs. (7.202) o (7.203) —l'origen de la banda i les constants rotacional, d'interacció vibració-rotació i de distorsió centrífuga— mitjançant un ajust de les freqüències de les seves línies a un polinomi de tercer grau en J . Les línies de les branques P i R poden incloure's en el mateix ajust expressant aquelles equacions en funció d'un paràmetre m definit de la següent manera:⁶⁹

$$\begin{aligned} m &\equiv -J'' && \text{per a la branca } P \\ m &\equiv J' && \text{per a la branca } R \end{aligned}$$

En efecte, si introduïm aquests canvis de variable en les eqs. (7.202) i (7.203), aquestes adopten la mateixa forma:

$$\begin{aligned} \nu(v' \leftarrow v'', m) &= \nu_{v' \leftarrow v''} + m[2B_e - (v' + v'' + 1)\alpha_e] \\ &\quad - m^2(v' - v'')\alpha_e - m^3 4D_e \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \end{aligned} \quad (7.208)$$

on els valors negatius de m corresponen a línies de la branca P i els positius a línies de la branca R . Vegem-ne un exemple.

La banda fonamental de l'espectre vibracional d'absorció del $^{12}C^{16}O$ (g), obtinguda amb resolució suficient per apreciar la seva estructura fina rotacional, presenta una sèrie de línies consecutives, els nombres d'ones de les quals reduïts al buit (eq. 7.20) es recullen en la primera columna de la taula 7.3. L'assignació d'aquestes línies és una qüestió trivial, gràcies al fet que la separació existent entre la primera línia d'una i altra branca (uns 8 cm^{-1}) és, aproximadament, el doble de la distància entre línies consecutives de qualsevol d'elles (uns 4 cm^{-1}). Aquesta assignació s'indica en la segona columna de la taula, juntament amb la notació usual en aquest tipus d'espectres (tercera columna): la

⁶⁹No ha de confondre's aquest paràmetre amb el nombre quàntic associat al component z del moment angular orbital dels orbitals moleculars (pàg. 423).

$\bar{\nu}$ (b. fon. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)	$J' \leftarrow J''$	$P/R(J'')$	m	$\bar{\nu}$ (primer sobr. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)
2103,272	$9 \leftarrow 10$	$P(10)$	-10	4218,4880
2107,426	$8 \leftarrow 9$	$P(9)$	-9	4222,9565
2111,546	$7 \leftarrow 8$	$P(8)$	-8	4227,3564
2115,632	$6 \leftarrow 7$	$P(7)$	-7	4231,6874
2119,684	$5 \leftarrow 6$	$P(6)$	-6	4235,9494
2123,702	$4 \leftarrow 5$	$P(5)$	-5	4240,1423
2127,685	$3 \leftarrow 4$	$P(4)$	-4	4244,2659
2131,635	$2 \leftarrow 3$	$P(3)$	-3	4248,3201
2135,549	$1 \leftarrow 2$	$P(2)$	-2	4252,3047
2139,429	$0 \leftarrow 1$	$P(1)$	-1	4256,2196
2147,084	$1 \leftarrow 0$	$R(0)$	1	4263,8396
2150,860	$2 \leftarrow 1$	$R(1)$	2	4267,5445
2154,598	$3 \leftarrow 2$	$R(2)$	3	4271,1790
2158,302	$4 \leftarrow 3$	$R(3)$	4	4274,7430
2161,971	$5 \leftarrow 4$	$R(4)$	5	4278,2365
2165,604	$6 \leftarrow 5$	$R(5)$	6	4281,6592
2169,201	$7 \leftarrow 6$	$R(6)$	7	4285,0111
2172,761	$8 \leftarrow 7$	$R(7)$	8	4288,2918
2176,286	$9 \leftarrow 8$	$R(8)$	9	4291,5014
2179,774	$10 \leftarrow 9$	$R(9)$	10	4294,6397

Taula 7.3: Nombres d'ones en cm^{-1} (reduïts al buit) i assignació d'algunes línies de la banda fonamental (primera columna) i del primer sobretò (cinquena columna) de l'espectre vibracional del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (valors calculats a partir de dades experimentals per R. T. Langemann, A. H. Nielsen and F. P. Dickey: *Phys. Rev.* **72**, 284 (1947)).

lletra P o R , segons la branca a què pertanyi la línia, seguida del valor de J'' entre parèntesi. En la quarta columna s'indica el valor de m per a cada línia. Un ajust dels nombres d'ones a un polinomi de tercer grau en m condueix al resultat següent:⁷⁰

$$\bar{\nu}(1 \leftarrow 0, m)/\text{cm}^{-1} = 2143,274_2 + 3,8275_2 m - 0,01751_0 m^2 - 0,000024_3 m^3$$

Si comparem aquest resultat amb l'eq. (7.208) (dividida per c per expressar-la en nombres d'ones) podem establir les quatre equacions següents:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} &= 2143,274_2 \text{ cm}^{-1} \\ 2\bar{B}_e - (1 + 0 + 1)\bar{\alpha}_e &= 3,8275_2 \text{ cm}^{-1} \\ (1 - 0)\bar{\alpha}_e &= 0,01751_0 \text{ cm}^{-1} \\ 4\bar{D}_e &= 0,000024_3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

La primera i la tercera proporcionen l'origen de la banda i la constant d'interacció

⁷⁰Les xifres indicades com subíndexs no són significatives, però s'inclouen per evitar acumulacions d'errors en els càlculs.

vibració-rotació, respectivament. De les altres dues s'obté:

$$\begin{aligned}\bar{\mathfrak{D}}_e &= 6,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ \bar{B}_e &= 1,9313_0 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

A partir de $\bar{B}_e$ podem determinar la distància internuclear d'equilibri tal i com vàrem fer en els espectres rotacionals (eq. 7.198):⁷¹

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{12 \times 15,9949146221}{12 + 15,9949146221} m_u = 1,138501 \times 10^{-26} \text{ kg} \\ R_e &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu c \bar{B}_e}} = \sqrt{\frac{6,6260755 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 1,138501 \times 10^{-26} \times 299792458 \times 193,13_0}} \text{ m} \\ &= 1,1283_2 \times 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

La constant de distorsió centrífuga que vam obtenir a partir de l'espectre rotacional ($1,846 \times 10^{-4}$ GHz) equival a $6,15_8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Aquest resultat té major precisió que l'obtingut a partir de l'espectre IR, pel fet que les freqüències mesurades en MW tenen major precisió i que la separació relativa entre línies consecutives és més gran en l'espectre rotacional. D'altra banda, les expressions que hem emprat per a l'energia rotacional només inclouen la primera constant de distorsió centrífuga, i les correccions d'ordre superior adquireixen importància per als majors valors de J que hem inclòs en l'ajust de la banda vibracional (un ajust amb menys valors experimentals evitaria aquest problema però reduiria la compensació d'errors aleatoris en les mesures).

Si no es disposa d'una eina de càlcul per efectuar l'ajust polinòmic pot dur-se a terme una avaluació més aproximada dels paràmetres vibro-rotacionals restant les freqüències de parelles de línies que parteixin de o vagin a parar a un mateix nivell. Així, restant les freqüències de les línies ($J+1 \leftarrow J$) i ($J-1 \leftarrow J$) d'una mateixa banda (línies $R(J-1)$ i $P(J+1)$ en la fig. 7.32),

$$\begin{aligned}\nu(v', J+1 \leftarrow v'', J) &= \frac{E_{vib}(v') + E_{rot}(v', J+1) - [E_{vib}(v'') + E_{rot}(v'', J)]}{h} \\ \nu(v', J-1 \leftarrow v'', J) &= \frac{E_{vib}(v') + E_{rot}(v', J-1) - [E_{vib}(v'') + E_{rot}(v'', J)]}{h}\end{aligned}$$

s'obté una equació en la qual només intervenen energies rotacionals del nivell vibracional superior v' :

$$\nu(v', J+1 \leftarrow v'', J) - \nu(v', J-1 \leftarrow v'', J) = \frac{E_{rot}(v', J+1) - E_{rot}(v', J-1)}{h}$$

Anàlogament, si restem les línies ($J \leftarrow J-1$) i ($J \leftarrow J+1$) d'una mateixa banda (línies $R(J-1)$ i $P(J+1)$ en la fig. 7.32) s'obté una equació en què només

⁷¹Aquests resultats difereixen una mica dels que presenten els autors de l'espectre degut, principalment, als fets que aquests no inclouen la constant de distorsió centrífuga en les seves expressions i que no hem usat totes les seves dades per efectuar l'ajust.

intervenen energies rotacionals del nivell vibracional inferior v'' :

$$\nu(v', J \leftarrow v'', J-1) - \nu(v', J \leftarrow v'', J+1) = \frac{E_{rot}(v'', J+1) - E_{rot}(v'', J-1)}{h}$$

La determinació de constants rotacionals a partir d'aquestes equacions no gaudeix de la compensació d'errors que implica un ajust efectuat amb moltes dades, per la qual cosa no val la pena incloure la distorsió centrífuga en l'expressió de l'energia rotacional:

$$\begin{aligned} \nu(v', J+1 \leftarrow v'', J) - \nu(v', J-1 \leftarrow v'', J) &= (J+1)(J+2)B_{v'} - (J-1)JB_{v'} \\ &= (2J+1)2B_{v'} \\ \nu(v', J \leftarrow v'', J-1) - \nu(v', J \leftarrow v'', J+1) &= (J+1)(J+2)B_{v''} - (J-1)JB_{v''} \\ &= (2J+1)2B_{v''} \end{aligned}$$

☞ Per exemple, si restem les dues línies de la taula 7.3 amb $J'' = 1$ obtenim l'equació:⁷²

$$\bar{\nu}(2 \leftarrow 1) - \bar{\nu}(0 \leftarrow 1) = (2150,860 - 2139,429) \text{ cm}^{-1} = 6\bar{B}_1$$

d'on s'obté $\bar{B}_1 = 1,9052 \text{ cm}^{-1}$. Igualment, si restem les línies amb $J' = 1$ s'obté l'equació:

$$\bar{\nu}(1 \leftarrow 0) - \bar{\nu}(1 \leftarrow 2) = (2147,084 - 2135,549) \text{ cm}^{-1} = 6\bar{B}_0$$

que condueix a $\bar{B}_0 = 1,9225 \text{ cm}^{-1}$. Si substituïm aquests resultats en l'eq. (7.195) obtenim:

$$\left. \begin{aligned} 1,9052 \text{ cm}^{-1} &= \bar{B}_e - \frac{3}{2}\bar{\alpha}_e \\ 1,9225 \text{ cm}^{-1} &= \bar{B}_e - \frac{1}{2}\bar{\alpha}_e \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \bar{\alpha}_e &= 0,0173 \text{ cm}^{-1} \\ \bar{B}_e &= 1,931 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right.$$

L'origen de la banda pot obtenir-se a partir de la freqüència de qualsevol de les seves línies; per exemple:

$$2147,084 \text{ cm}^{-1} = \bar{\nu}(1, 1 \leftarrow 0, 0) = \bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} + 2\bar{B}_1 - 0\bar{B}_0 = \bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} + 2 \times 1,9052 \text{ cm}^{-1}$$

d'on s'obté: $\bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 2143,274 \text{ cm}^{-1}$.

El valor de J'' per a la línia més intensa de qualsevol de les branques (J_{max}) permet fer una estimació de la temperatura de la mostra emprant l'eq. (7.207), la qual cosa adquireix especial interès quan hom analitza la radiació que arriba a la terra procedent d'altres astres. Aquesta estimació no és gaire acurada, tal i com posa de manifest el següent exemple: el màxim de la branca R de l'espectre recollit en la taula 7.3 se situa entre les línies amb valors 8 i 9 de J'' , i les temperatures que s'obtenen prenent un i altre valor per a J_{max} (amb $\bar{B}_0 = 1,92 \text{ cm}^{-1}$) són d'uns 350

⁷²Com que totes les dades corresponen a la mateixa banda no indicarem els nombres quàntics vibracionals.

i 450 K (77 i 177°C), respectivament. Per obtenir un resultat més precís podrien ajustar-se les intensitats observades a una funció de J'' del tipus (7.206).

Si disposem dels orígens de diferents bandes de l'espectre vibracional d'una molècula diatòmica podrem calcular també els paràmetres que determinen la seva energia vibracional —freqüència vibracional d'equilibri i constant d'anharmonicitat— utilitzant l'eq. (7.201).

☞ Vegem com poden obtenir-se aquests paràmetres a partir de l'origen de la banda fonamental del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, calculat en l'exemple anterior, i el del primer sobretò. Els nombres d'ones d'algunes línies d'aquesta altra banda s'indiquen en la cinquena columna de la taula 7.3. Ajustant-los a un polinomi de tercer grau en m s'obté: $\bar{\nu}_{2\leftarrow 0} = 4260,0646_0 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{B}_e = 1,93127_2 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\alpha}_e = 0,01750_4 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\mathfrak{D}}_e = 6,12_1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Les diferències entre els paràmetres d'equilibri obtinguts a partir de les dades d'una i altra banda són conseqüència de no haver introduït més correccions en les expressions de l'energia, i fan palès que no totes les xifres indicades són significatives. Si substituïm en l'eq. (7.201) els orígens de les dues bandes tenim:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nu}_{1\leftarrow 0} &= \bar{\nu}_e - 2\bar{\nu}_e\chi_e = 2143,274_2 \text{ cm}^{-1} \\ \bar{\nu}_{2\leftarrow 0} &= 2\bar{\nu}_e - 6\bar{\nu}_e\chi_e = 4260,0646_0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \bar{\nu}_e &= 2169,758_0 \text{ cm}^{-1} \\ \chi_e &= 0,00610_3 \end{aligned} \right.$$

Sovint s'indica el valor del producte $\bar{\nu}_e\chi_e$ (en el nostre cas $13,24_2 \text{ cm}^{-1}$) en lloc del de la constant adimensional d'anharmonicitat. Un altre cop, la precisió d'aquests resultats es veu afectada per la manca de correccions d'ordre superior —en aquest cas anharmonicitats— en l'expressió de l'energia.

Tal i com s'esdevé amb els paràmetres rotacionals, els vibracionals depenen de la massa reduïda, i diferents espècies isotòpiques d'una mateixa molècula tindran espectres vibracionals diferents.

☞ Vegem com afecta a l'espectre vibracional del CO la substitució del ^{12}C per un ^{13}C . La freqüència vibracional d'equilibri depèn de la constant de força k_e i de la massa reduïda μ (eq. 6.415). La primera només depèn de la forma de la funció $U(R)$ en les proximitats del seu mínim (eq. 6.411), i aquesta funció no es veu afectada per canvis en les masses dels nuclis (pàg. 323); per contra, aquests canvis afecten a la massa reduïda i, per tant, a ν_e . La relació entre les freqüències vibracionals del $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ i el $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ serà:

$$\frac{\nu_e(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}{\nu_e(^{12}\text{C}^{16}\text{O})} = \frac{\bar{\nu}_e(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}{\bar{\nu}_e(^{12}\text{C}^{16}\text{O})} = \frac{\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_e}{\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}}}{\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_e}{\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}}} = \sqrt{\frac{\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}{\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}}$$

Podem fer una estimació de $\bar{\nu}_e(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ aproximant la massa de cada nucli com el seu nombre màssic multiplicat per m_u :

$$\bar{\nu}_e(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) = \bar{\nu}_e(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) \sqrt{\frac{\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}{\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})}} \approx 2169,758 \text{ cm}^{-1} \sqrt{\frac{\frac{12 \times 6}{12+16}}{\frac{13 \times 16}{13+16}}} = 2074,4 \text{ cm}^{-1}$$

La constant d'anharmonicitat també es veu afectada per les substitucions isotòpiques (exercici 6.120, pàg. 654) però, com que l'efecte de l'anharmonicitat sobre els orígens de les primeres bandes vibracionals és relativament petit, podem assegurar que l'origen de cadascuna d'aquestes bandes del $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ apareixerà a una freqüència menor que el de la corresponent banda del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$; així, el de la fonamental ($\bar{\nu}_{1\leftarrow 0}$) apareixerà desplaçat uns $2169,8 - 2074,4 \approx 95 \text{ cm}^{-1}$ (desplaçament que és unes 25 vegades superior a la separació entre línies consecutives de la banda del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$), el desplaçament del primer sobretò ($\bar{\nu}_{2\leftarrow 0}$) serà aproximadament el doble, etc. L'efecte de la substitució isotòpica sobre la separació entre les línies de cada branca serà anàleg al que vàrem trobar per als espectres rotacionals en l'apartat anterior (vegeu l'exercici 7.55).

Exercici 7.55

La taula següent recull els nombres d'ones (reduïts al buit) en cm^{-1} d'algunes línies consecutives de la banda fonamental (primera columna) i del primer sobretò (segona columna) del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, i de la banda fonamental del $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ (tercera columna) (D. H. Rank, D. P. Eastman, B. S. Rao and T. A. Wiggings: *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 1 (1962)):

$\bar{\nu}(\text{b. fon. } ^1\text{H}^{35}\text{Cl})$	$\bar{\nu}(\text{primer sobr. } ^1\text{H}^{35}\text{Cl})$	$\bar{\nu}(\text{b. fon. } ^2\text{H}^{35}\text{Cl})$
2798,9432	5577,3319	2046,6099
2821,5691	5601,7665	2058,0482
2843,6254	5625,0289	2069,2719
2865,0991	5647,1057	2080,2773
2906,2479	5687,6514	2101,6204
2925,8977	5706,0951	2111,9512
2944,9146	5723,3033	2122,0506

a) Assigneu les línies de la banda fonamental del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i calculeu el nombre d'ones de l'origen de la banda i els valors de $\bar{B}_e$, $\bar{\alpha}_e$, $\bar{\mathcal{D}}_e$ i R_e . Dades: $m(^1\text{H}) = 1,007825032 m_u$; $m(^{35}\text{Cl}) = 34,96885271 m_u$.

b) Assigneu les línies del sobretò i calculeu el nombre d'ones de l'origen de la banda i els valors de $\bar{\nu}_e$ i $\bar{\nu}_e\chi_e$. Recalculeu els valors de $\bar{B}_e$, $\bar{\alpha}_e$, $\bar{\mathcal{D}}_e$ i R_e amb les dades d'aquesta banda.

c) Assigneu les línies de la banda fonamental del $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ i calculeu el nombre d'ones de l'origen de la banda i els valors de $\bar{B}_e$, $\bar{\alpha}_e$, $\bar{\mathcal{D}}_e$ i R_e . Compareu aquests valors amb els resultats obtinguts en els apartats anteriors i indiqueu les causes principals de les divergències observades. Dades: $m(^2\text{H}) = 2,014101778 m_u$.

d) Comproveu les relacions de proporcionalitat entre els paràmetres $\bar{B}_e$, $\bar{\alpha}_e$ i $\bar{\mathcal{D}}_e$ i les potències de la massa reduïda indicades en l'exercici 6.120 (p. 654).

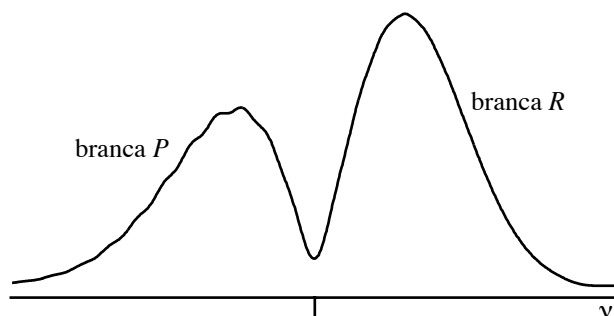


Figura 7.34: Banda vibracional amb estructura fina rotacional no resolta.

Resultats: a) $3 \leftarrow 4, \dots 3 \leftarrow 2$; $\bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 2885,9774 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{B}_e = 10,5922 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\alpha}_e = 0,3039 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\mathcal{D}}_e = 0,0005275 \text{ cm}^{-1}$; $R_e = 1,27462 \text{ \AA}$; b) $3 \leftarrow 4, \dots 3 \leftarrow 2$; $\bar{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 5667,9838 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_e = 2989,9483 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_e \chi_e = 51,9855 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{B}_e = 10,5916 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\alpha}_e = 0,3027 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\mathcal{D}}_e = 0,0005272 \text{ cm}^{-1}$; $R_e = 1,27466 \text{ \AA}$; c) $3 \leftarrow 4, \dots 3 \leftarrow 2$; $\bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 2091,0613 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{B}_e = 5,4485 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\alpha}_e = 0,1124 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\mathcal{D}}_e = 0,0001398 \text{ cm}^{-1}$; $R_e = 1,27462 \text{ \AA}$; manca de correccions d'ordre superior per a la distorsió centrífuga i la interacció vibració-rotació.

Quan l'amplada de les línies que formen una banda vibracional és superior a la separació entre línies i/o al poder de resolució de l'espectròmetre la banda presenta un perfil continu i no és possible extreure tanta informació com en el cas de bandes amb estructura rotacional resolta (fig. 7.34). Malgrat això, sol ser possible determinar els orígens aproximats de les bandes i extreure informació sobre els paràmetres que determinen l'energia vibracional. Els màxims de cada branca, juntament amb la temperatura a la qual s'ha registrat l'espectre, permeten obtenir un valor molt aproximat de B_0 emprant l'eq. (7.207). En les mostres líquides les interaccions intermoleculars produeixen forts eixamplaments de les línies que desdibuixen l'estructura rotacional de les bandes i, en les sòlides, aquesta estructura no existeix pel fet que la rotació molecular està impedida. Això fa que l'aspecte d'una mateixa banda d'un compost canviï d'acord amb l'estat d'agregació de la mostra i, en el cas de dissolucions, amb el dissolvent emprat (que influeix sobre el tipus d'interaccions que afecten les molècules absorbents). Aquestes variables afecten també l'origen de les bandes i llurs intensitats.

Molècules poliatòmiques

Hem vist que, perquè una molècula poliatòmica presenti espectre vibracional, només cal que existeixi algun mode normal que alteri el seu moment dipolar (eqs. (7.130) a (7.132)). No és, doncs, necessari que la molècula presenti moment dipolar en la seva geometria d'equilibri. El CO_2 , per exemple, té una geometria d'equilibri

amb centre d'inversió i, per tant, sense moment dipolar; tanmateix, adquireix un moment alineat amb l'eix internuclear quan es deforma segons la tensió asimètrica —que destrueix la simetria d'inversió— i un moment perpendicular a aquell eix quan es deforma segons la flexió —que destrueix també l'eix C_∞ — (vegeu la fig. 6.93). Les transicions vibracionals més probables d'una molècula poliatòmica són aquelles en què el nombre quàntic vibracional d'un dels modes normals canvia en una unitat mentre que la resta es manté constant (eq. 7.130). El nivell vibracional fonamental és normalment el més poblat (pot ocórrer que algun nivell excitat degenerat de baixa energia adquireixi una població d'equilibri més gran que la del fonamental, como es comprova en l'exercici 7.57 b). En general, les bandes més intenses seran, doncs, les *fonamentals*: $(0, 0, \dots, 1, \dots, 0) \leftarrow (0, 0, \dots, 0, \dots, 0)$. Si restem les energies vibracionals dels nivells implicats obtindrem l'origen de la banda; per exemple, el de la banda fonamental que correspon al primer mode normal serà, en l'aproximació harmònica (eq. 6.468),

$$\begin{aligned} \nu_{(1,0,\dots,0) \leftarrow (0,0,\dots,0)} &= \frac{E_{vib}(1,0,\dots,0) - E_{vib}(0,0,\dots,0)}{h} \\ &\approx \frac{\frac{3}{2}h\nu_1 + \frac{1}{2}h\nu_2 + \dots + \frac{1}{2}h\nu_k - (\frac{1}{2}h\nu_1 + \frac{1}{2}h\nu_2 + \dots + \frac{1}{2}h\nu_k)}{h} = \nu_1 \end{aligned}$$

Si $(\partial \vec{d} / \partial Q_1)_e \neq \vec{0}$ aquesta transició estarà permesa per dipol elèctric, i es diu que el mode normal '1' o la freqüència vibracional ν_1 són *actius en l'IR*. L'origen del primer *sobretò* corresponent a aquesta banda fonamental ($\Delta v_1 = 2$ i $\Delta v_j = 0 \ \forall j > 1$) es calcularà anàlogament:

$$\nu_{(2,0,\dots,0) \leftarrow (0,0,\dots,0)} = \frac{E_{vib}(2,0,\dots,0) - E_{vib}(0,0,\dots,0)}{h} \approx 2\nu_1$$

el del segon sobretò serà $3\nu_1$, etc. La majoria de les molècules poliatòmiques tenen modes vibracionals de baixa freqüència i, en conseqüència, nivells vibracionals excitats apreciablement poblats a temperatura ambient (exercici 7.57 a). Per tant, cal esperar que el seu espectre vibracional presenti *bandes calentes*; per exemple, la banda

$$\nu_{(0,2,\dots,0) \leftarrow (0,1,\dots,0)} \approx \nu_2$$

tindrà el seu origen proper al de la fonamental corresponent al segon mode normal. Com en el cas de les molècules diatòmiques, els orígens d'una i altra banda no coincidiran exactament a causa de les correccions d'anharmonicitat. A més d'aquets tres tipus de bandes, que ja havíem trobat en les molècules diatòmiques, les poliatòmiques presenten *bandes de combinació* que corresponen a transicions en les quals canvia més d'un nombre quàntic vibracional (eq. 7.132). Per exemple,

$$\nu_{(1,1,\dots,0) \leftarrow (0,0,\dots,0)} \approx \nu_1 + \nu_2$$

i

$$\nu_{(2,1,\dots,0) \leftarrow (0,0,\dots,0)} \approx 2\nu_1 + \nu_2$$

seran els orígens de dues bandes de combinació, i

$$\nu_{(1,2,\dots,0) \leftarrow (0,1,\dots,0)} \approx \nu_1 + \nu_2$$

serà el d'una banda de combinació que, a més, és calenta.

☞ Considerem l'espectre vibracional del vapor d'aigua. La molècula H_2O té moment dipolar elèctric en la seva geometria d'equilibri i, si observem la fig. 6.92 (pàg. 662), podem preveure que aquest vector canviï en variar qualsevol de les seves tres coordenades normals de vibració. Per tant, cal esperar que els tres modes normals siguin actius en IR, i donin lloc a tres bandes fonamentals amb orígens propers a les freqüències indicades en la pàg. 687: $\nu_1 = 114,9$, $\nu_2 = 49,4$ i $\nu_3 = 118,2$ THz (nombres d'ones: 3833 , 1648 i 3943 cm^{-1}). Aquestes bandes apareixen de fet a 3657 , 1595 i 3756 cm^{-1} . El sobretò de menor freqüència hauria d'aparèixer al voltant de $2\bar{\nu}_2$:

$$\bar{\nu}_{(0,2,0) \leftarrow (0,0,0)} \approx 2\bar{\nu}_2 = 2 \times 1648 = 3296 \text{ cm}^{-1} \quad (7.209)$$

i es troba, de fet, a 3152 cm^{-1} . A freqüències més altes apareixen dues bandes de combinació, els orígens de les quals s'indiquen a continuació juntament amb els valors calculats en l'aproximació harmònica:

$$\bar{\nu}_{(0,1,1) \leftarrow (0,0,0)} = 5331 \text{ cm}^{-1} \approx \bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3 = 5591 \text{ cm}^{-1} \quad (7.210)$$

$$\bar{\nu}_{(0,2,1) \leftarrow (0,0,0)} = 6872 \text{ cm}^{-1} \approx 2\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3 = 7239 \text{ cm}^{-1} \quad (7.211)$$

Observeu que alguns dels valors mesurats presenten importants divergències respecte de les estimacions obtingudes sota l'aproximació harmònica. Malgrat això, aquestes són d'utilitat per efectuar una primera assignació de les bandes de l'espectre (en l'exercici 7.56 es comprova la seva utilitat per assignar les bandes del CO_2 de la fig. 7.35). Algunes bandes de combinació febles s'endinsen en la zona vermella de l'espectre visible; per això, quan la llum blanca travessa un gran gruix d'aigua s'absorbeix part de la seva component vermella i emergeix amb certa tonalitat blau verdosa (color *cian*, complementari del vermell). L'espectre vibracional de l'aigua no presenta bandes calentes a temperatura ambient a causa de la baixa població del primer nivell vibracional excitat $(0, 1, 0)$:

$$\frac{N_{(0,1,0)}}{N_{(0,0,0)}} = \frac{e^{-E_{(0,1,0)}/k_B T}}{e^{-E_{(0,0,0)}/k_B T}} = e^{-\frac{E_{(0,1,0)} - E_{(0,0,0)}}{k_B T}} = e^{-\frac{hc \times 159500 \text{ m}^{-1}}{k_B \times 298 \text{ K}}} = 4,5 \times 10^{-4}$$

Exercici 7.56

a) Tenint en compte la forma dels modes normals del CO_2 (fig. 6.93, pàg. 664), indiqueu quins seran actius en IR. Useu les freqüències vibracionals indicades en l'exercici 6.135 (pàg. 690) per determinar els orígens aproximats, en cm^{-1} , de les corresponents bandes fonamentals. Compareu els resultats obtinguts amb els valors experimentals (667 i 2349 cm^{-1}) i justifiqueu les diferències observades.

b) ¿Quin serà el nivell vibracional inferior de les bandes calentes més intenses d'aquesta molècula?

c) Per a la banda de menor energia de les considerades en l'apartat anterior, determineu l'origen aproximat.

d) Classifiqueu la banda $(1, 0, 0) \leftarrow (0, 1, 0)$ (fonamental, calenta, etc.) i determineu el seu origen aproximat.

e) Tenint en compte la discussió de l'últim paràgraf de la pàg. 691, justifiqueu les discrepàncies entre els orígens calculats en els apartats c) i d) i els valors experimentals corresponents: 618 i 721 cm^{-1} .

Resultats: a) La flexió i la tensió asimètrica; 673 i 2396 ; aproximació harmònica; b) el $(0, 1, 0)$; c) 673 cm^{-1} ; d) calenta i de combinació; 681 cm^{-1} ; e) la ressonància de Fermi rebaixa l'energia del nivell $(0, 2^0, 0)$ i augmenta la del $(1, 0, 0)$ respecte dels valors calculats sota l'aproximació harmònica.

Exercici 7.57

a) Useu les dades indicades en l'apartat a) de l'exercici 7.56 per calcular la relació aproximada entre les poblacions del primer nivell vibracional excitat i el fonamental del CO_2 a 25°C .

b) ¿A partir de quina temperatura estarà més poblat el primer nivell excitat que el fonamental?

Resultats: a) $0,08$; b) $T = hc\bar{\nu}/k_B \ln 2 = 1384 \text{ K}$.

La simetria molecular pot ser de gran ajuda per saber si una transició vibracional està prohibida per dipol elèctric; en efecte, el moment dipolar elèctric de la transició (eq. 7.199) es pot expressar en la forma:

$$\left\langle \Psi'_{rot} \Psi'_{vib} \Psi'_{el,A} \left| \hat{d} \Psi''_{rot} \Psi''_{vib} \Psi''_{el,A} \right. \right\rangle = \int_{rot} \Psi'^*_{rot} \left(\int_{vib} \Psi'^*_{vib} \vec{d} \Psi''_{vib} dv_{vib} \right) \Psi''_{rot} dv_{rot}$$

on $\vec{d}$ és el moment dipolar elèctric de la molècula per a cada geometria nuclear (eq. 7.186). Perquè l'expressió anterior no s'anul·li, cal que

$$\int_{vib} \Psi'^*_{vib} \vec{d} \Psi''_{vib} dv_{vib} \neq 0$$

la qual cosa exigeix que l'integrand sigui base d'una representació que contingui a la totalment simètrica (teorema 1, pàg. 374). La representació de l'integrand és el

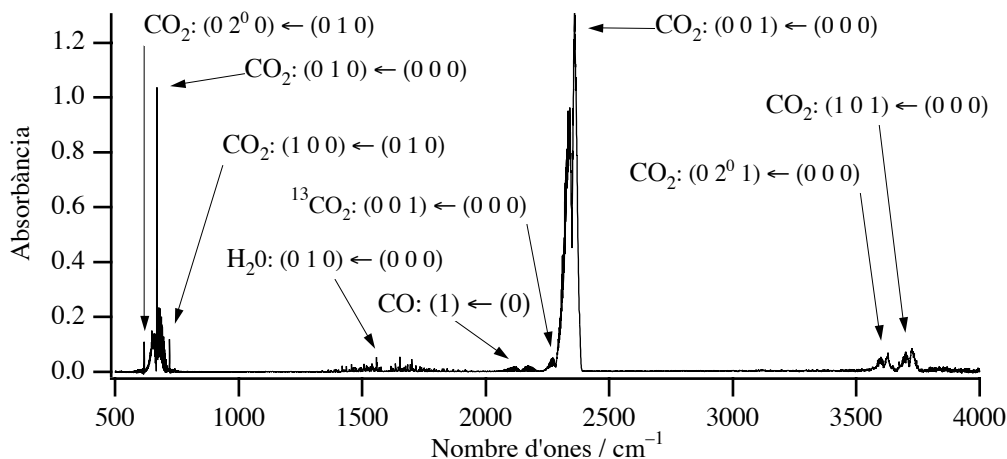


Figura 7.35: Espectre IR d'absorció del gas de combustió d'un llumí de fusta.

producte directe de les de els seus tres factors. La de cada funció d'ona vibracional s'obté fàcilment a partir de les RIs dels modes normals i els valors dels nombres quàntics vibracionals, tal i com es va indicar en la pàg. 690. Els components del moment dipolar elèctric generen les mateixes RIs que les traslacions (representades com x , y i z en les taules de caràcters de l'apèndix A, pàg. 695). Observeu que les conclusions derivades de l'anàlisi anterior són independents del desenvolupament en sèrie del moment dipolar (eq. 7.190), encara que suposen aproximar les funcions d'ona com a productes de components electrònica, vibracional i rotacional. Les consideracions de simetria tenen, doncs, un caràcter molt general, però la informació que proporcionen és parcial, ja que no permeten quantificar la probabilitat de les transicions permeses, que depèn de les derivades del moment dipolar respecte de les coordenades normals.

☞ En el cas del H_2O , totes les transicions vibracionals considerades en l'exemple anterior parteixen de l'estat vibracional fonamental, que és totalment simètric (A_1). Els components del moment dipolar elèctric generen les representacions⁷³ A_1 (d_Z), B_1 (d_X) i B_2 (d_Y), de manera que qualsevol estat vibracional excitat que tingui una d'aquestes tres simetries serà accessible mitjançant transicions per dipol elèctric (vegeu la pàg. 701). Els dos primers modes normals de vibració de la molècula (tensió simètrica i flexió) tenen simetria A_1 , i la del tercer (tensió asimètrica) és de simetria B_2 (pàg. 670), de manera que les tres bandes fonamentals estaran permeses. El nivell (0, 2, 0) té simetria A_1 , la qual cosa explica que estigui permès el sobretò (7.209), i el mateix passa amb les bandes de combinació (7.210) i (7.211), els nivells superiors de les quals són de simetria B_2 . De fet és fàcil comprovar, si tenim present la informació de la

⁷³Encara que aquests components estan referits a uns eixos que giren amb la molècula, els designarem mitjançant la notació emprada en les taules de caràcters (X, Y, Z) en lloc de a, b, c .

pàg. 701, que tots els estats vibracionals del H_2O tenen simetries A_1 o B_2 , per la qual cosa totes les transicions vibracionals possibles estaran permeses. El fet que s'observin o no dependrà del valor que prenguin els seus coeficients d'Einstein, de la població de l'estat de partida i de la sensibilitat del experiment. En l'exercici 7.58 es considerarà una molècula en la qual no totes les transicions vibracionals estan permeses per dipol elèctric.

Exercici 7.58

Feu ús d'arguments basats en la simetria dels estats implicats per determinar si estan permeses per dipol elèctric les següents transicions vibracionals del CO_2 : a) $(1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$; b) $(0, 1, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$; c) $(0, 0, 1) \leftrightarrow (0, 0, 0)$; d) $(0, 2, 0) \leftrightarrow (0, 1, 0)$; e) $(1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 1, 0)$; f) $(1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 2, 0)$; g) $(0, 0, 1) \leftrightarrow (1, 0, 0)$; h) $(0, 0, 1) \leftrightarrow (0, 2, 0)$. Compareu els resultats dels apartats a)-e) amb els obtinguts en l'exercici 7.56. *Suggeriment* : Tingueu en compte l'exemple de les pàgs. 690-691.

Resultats: a) no; b) sí; c) sí; d) sí; e) sí; f) no; g) sí; h) sí.

Tal i com s'esdevé en les molècules diatòmiques, l'**estructura fina** de les bandes vibracionals de les poliatòmiques està determinada pels canvis permesos en l'energia rotacional. En els *rotors esfèrics* i en els *asimètrics* s'aplica la regla de selecció (7.133):

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{excepte } 0 \leftrightarrow 0$$

En els primers el nombre quàntic J determina l'energia rotacional (en l'aproximació rotor rígid) mitjançant una expressió (eq. 6.461) igual a la d'una molècula diatòmica, per la qual cosa les bandes vibracionals presentaran una estructura PQR similar a la d'una diatòmica amb $\Lambda \neq 0$. En els rotors asimètrics l'energia rotacional no depèn únicament del nombre quàntic J ni admet una expressió analítica general, i, en conseqüència, l'estructura fina rotacional de les bandes vibracionals és més complicada. En la fig. 7.35, que presenta l'espectre IR d'un gas de combustió, s'aprecia aquesta estructura per a la banda fonamental que correspon a la flexió del H_2O (les corresponents a les dues tensions no es distingeixen bé perquè se solapen amb bandes de combinació del CO_2).

Per a un *rotor simètric* les derivades del moment dipolar elèctric respecte de les coordenades normals són paral·leles o perpendiculars a l'eix principal de simetria, cosa que permet classificar les bandes vibracionals en *paral·leles* ($\parallel$) o *perpendiculars* ($\perp$).⁷⁴ Per a les primeres la variació del moment dipolar és paral·lela al moment dipolar permanent (si aquest existeix); per exemple, en un rotor simètric aplanat (eix principal de simetria c) ambdós vectors tindran només component c i, d'acord amb les eqs. (7.193) i (7.199), les regles de selecció per a J i K vindran determinades en ambdós casos per les integrals I_{Xc} , I_{Yc} i I_{Zc} . La resolució

⁷⁴Les transicions entre nivells vibracionals degenerats presenten dos components: un paral·lel i l'altre perpendicular.

d'aquestes condueix a les regles (7.134):⁷⁵

$$\left. \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0 \text{ prohibida si } K = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{rotor simètric} \\ \text{banda } \parallel \end{array} \right.$$

Com que $\Delta K = 0$, el terme en K de l'energia rotacional (pàg. 683) no intervindrà en l'expressió de la freqüència de les transicions, la qual adoptarà la mateixa forma que en una molècula diatòmica amb $\Lambda \neq 0$ (estructura PQR). Per a les bandes perpendiculars, els canvis permesos en J i K seran aquells que condueixin a valors no nuls per a les integrals $I_{Xa}, \dots, I_{Zb}$, la resolució de les quals porta a les regles:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta K = \pm 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{rotor simètric} \\ \text{banda } \perp \end{array} \right.$$

Com que K no es manté constant, el terme en K de l'energia rotacional no desapareixerà en deduir l'expressió per a la freqüència de les transicions, i cada banda serà una superposició de diferents subbandes (cadascuna amb estructura PQR) corresponents a diferents valors de K i de ΔK . El resultat és una banda en què, en molts casos, no es distingeixen branques, amb un únic màxim proper al seu origen. En tots els casos, la interacció vibració-rotació i la distorsió centrífuga introdueixen complicacions addicionals en l'estructura fina de les bandes.

Les molècules *lineals* constitueixen un cas especial de rotor simètric en el qual l'energia rotacional no presenta terme en K (eq. 6.464), i les regles que determinen l'estructura rotacional de les bandes vibracionals passen a ser (eq. 7.135):

$$\text{Molècula lineal (estat electrònic } ^1\Sigma) : \left\{ \begin{array}{ll} \Delta J = \pm 1 & \text{banda } \parallel \\ \Delta J = 0, \pm 1 & \text{banda } \perp \end{array} \right.$$

Les bandes paral·leles tenen, en aquest cas, estructura PR , i les perpendiculars estructura PQR . Les diatòmiques (amb $\Lambda = 0$) només tenen bandes del primer tipus ($\vec{d}$ ha d'estar contingut en l'eix internuclear per a qualsevol geometria), però les poliatòmiques tenen coordenades normals que produeixen canvis en el moment dipolar perpendiculars a l'eix internuclear.

- ☞ Considerem les bandes fonamentals de la molècula CO_2 (fig. 7.35). La tensió simètrica és inactiva en IR pel fet que conserva el centre de simetria de la molècula (fig. 6.93, pàg. 664) i, per tant, el moment dipolar elèctric es manté nul al llarg de la vibració. La flexió genera un moment dipolar perpendicular a l'eix internuclear, ja que ha d'estar contingut en l'eix de simetria (C_2) que bisecta l'angle OCO en la molècula flexionada. La banda fonamental corresponent $(0, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ serà, doncs, perpendicular i tindrà estructura PQR . La tensió asimètrica genera un moment dipolar paral·lel a l'eix internuclear (que es manté com a eix de simetria), i donarà lloc a una banda fonamental paral·lela amb estructura PR : $(0, 0, 1) \leftarrow (0, 0, 0)$.

⁷⁵En les regles de selecció per a transicions rotacionals (eqs. (7.128) i (7.129)) no s'ha inclòs la indicació $\Delta J = 0$ prohibida si $K = 0$ pel fet que aquest cas no implica un canvi en l'energia de la molècula.

Exercici 7.59

Els orígens de les dues bandes més intenses de l'espectre IR d'absorció del HCN apareixen a 3311,4733 i 713,460 cm^{-1} (D. H. Rank, G. Skorinko, D. P. Eastman and T. A. Wiggins, *J. Mol. Spectr.* **4**, 518 (1960)). Els perfils d'una i altra són *PR* i *PQR*, respectivament. Què podem dir sobre els modes normals activats per les esmentades absorcions?

Resultats: La de perfil *PQR* ha de correspondre a la flexió de l'enllaç HCN, i la de perfil *PR* podria estar associada a qualsevol dels modes de tensió, atès que ambdós seran actius en IR. Un càlcul teòric de les freqüències d'equilibri podria ajudar-nos a sortir de dubtes.

La presència de nuclis indistingibles en la molècula introdueix alternàncies en les intensitats de les línies de cada banda derivades de l'exigència imposada pel sisè postulat sobre la simetria de la funció d'ona total respecte del bescanvi d'aquells nuclis. Aquest aspecte no serà discutit (el lector interessat pot consultar la referència [Levine II] § 4.8 y 6.10).

Els espectres vibracionals de les molècules poliatòmiques, com els de les diatòmiques, proporcionen informació sobre els paràmetres que determinen les energies vibracionals (freqüències vibracionals i constants d'anharmonicitat) i les rotacionals (si presenten bandes amb estructura rotacional resolta). Nogensmenys, les aplicacions més comunes d'aquesta tècnica espectroscòpica tenen finalitat analítica, ja sigui quantitativa (basada en la llei de Lambert-Beer) o qualitativa. Aquesta última es basa fonamentalment en dos aspectes dels espectres:

- La presència de bandes centrades en *freqüències característiques* de determinats enllaços o grups funcionals (vegeu les pàgs. 666 i 667) és un fort indicatiu que l'espècie absorbent conté aquests grups. Freqüències característiques es presenten, per exemple, en enllaços entre àtoms de masses molt diferents (enllaços C-H, N-H, O-H, C-Cl, C-Br, etc.), la qual cosa és deguda al fet que un dels modes normals és una tensió que afecta quasi exclusivament a aquell enllaç. Quan una molècula té un enllaç molt més fort (o feble) que la resta apareix també una tensió localitzada sobre el mateix. És el cas de l'enllaç C=O en compostos orgànics, molt més fort que els enllaços C-C i C-H. La tensió d'aquest enllaç produeix una banda intensa entre 1645 i 1765 cm^{-1} en els aldehyds, entre 1650 i 1775 en les cetones, entre 1650 i 1800 en els àcids carboxílics i entre 1650 i 1790 en els ésters i lactones. Aquests intervals es poden reduir molt si restringim més el tipus de compost, de manera que, amb l'ajut d'unes taules, resulten molt útils per a la seva identificació (vegeu, per exemple, la referència [Pretsch]). Així, la tensió del grup carbonil apareix en la zona 1720-1740 per als aldehyds alifàtics, entre 1730 i 1765 per als α -alogenats, etc.
- La presència en una molècula d'enllaços de forces similars entre àtoms de masses similars dóna lloc a una sèrie de modes normals deslocalitzats sobre

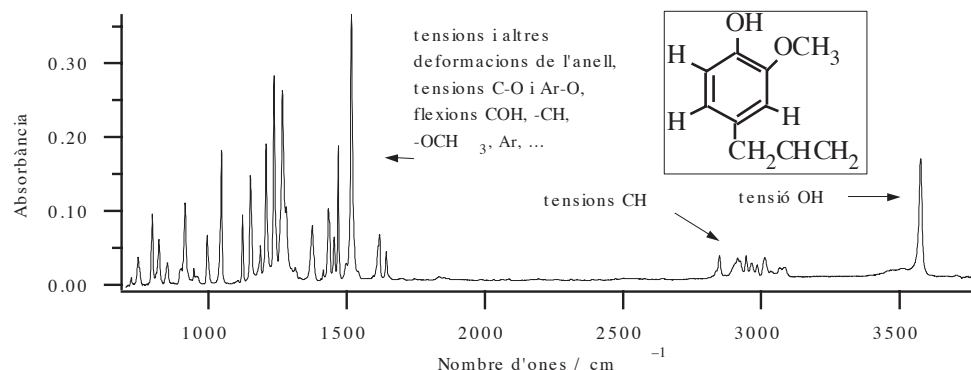


Figura 7.36: Espectre IR del 2-metoxi,4-alilfenol (eugenol) obtingut amb una resolució de 1 cm^{-1} .

tots ells, les freqüències dels quals s'estenen sobre un ampli marge segons una disposició característica de cada molècula (el contrari del que s'esdevé amb les freqüències de grup). És el cas de les tensions C–C de l'esquelet carbonat d'una molècula orgànica, que donen lloc a una sèrie de senyals en la zona $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Aquesta zona s'allarga en ambdós sentits amb les flexions dels enllaços C–H i la seva utilitat per a la identificació de compostos ha fet que s'anomeni l'*empremta dactilar* de la molècula (fig. 7.36).

7.9.3 Espectroscòpia electrònica

Els *espectres electrònics* o *rovibrònics* poden ser d'absorció o d'emissió. En els d'absorció s'irradia la mostra mitjançant una làmpada de tungstè (visible), un tub de descàrrega o un làser. En els dos primers casos ha d'utilitzar-se un monocromador per separar les components monocromàtiques de la radiació. En els espectres d'emissió s'excita electrònicament la mostra mitjançant un tub de descàrrega, una flama, un làser o una reacció química i es registra l'emissió espontània produïda quan les molècules tornen a un estat electrònic inferior (normalment el fonamental), la qual cosa pot anar precedida d'una pèrdua d'energies vibracional i rotacional (vegeu la definició de fluorescència i fosforescència en l'apartat 7.4.5). Això fa que el màxim d'una banda electrònica d'emissió acostumi a aparèixer a una freqüència més baixa que la de la corresponent banda d'absorció. Els detectors poden ser cèl·lules fotoelèctriques o plaques fotogràfiques. En espectroscòpia electrònica s'usen mostres sòlides, líquides i gasoses; el seu estat d'agregació influeix dràsticament sobre el grau de resolució de l'estructura vibrorotacional de les bandes electròniques.

⇒ Les transicions electròniques permeses per dipol elèctric seran aquelles que

compleixin la condició:

$$\left\langle \Psi'_{nuc} \Psi'_{el,A} \left| \widehat{d} \Psi''_{nuc} \Psi''_{el,A} \right. \right\rangle \neq 0$$

Si desglossem l'operador moment dipolar elèctric com a suma de components electrònic i nuclear podem escriure:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi'_{el,A} \left| \widehat{d} \Psi''_{nuc} \Psi''_{el,A} \right. \right\rangle &= \left\langle \Psi'_{nuc}(A) \Psi'_{el,A}(i) \left| \left(\widehat{d}_{nuc} + \widehat{d}_{el} \right) \Psi''_{nuc}(A) \Psi''_{el,A}(i) \right. \right\rangle \\ &= \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \widehat{d}_{nuc} \left[\int_{el} \Psi'^*_{el,A}(i) \Psi''_{el,A}(i) di \right] \Psi''_{nuc}(A) dA \\ &\quad + \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \left[\int_{el} \Psi'^*_{el,A}(i) \widehat{d}_{el} \Psi''_{el,A}(i) di \right] \Psi''_{nuc}(A) dA \end{aligned} \quad (7.212)$$

Com que les funcions $\Psi'_{el,A}$ i $\Psi''_{el,A}$ representen estats electrònics amb diferent energia han de ser ortogonals entre elles, i la contribució de $\widehat{d}_{nuc}$ s'anul·la, quedant:

$$\left\langle \Psi'_{nuc} \Psi'_{el,A} \left| \widehat{d} \Psi''_{nuc} \Psi''_{el,A} \right. \right\rangle = \int_{nuc} \Psi'^*_{nuc}(A) \vec{P}_{el,A} \Psi''_{nuc}(A) dA \quad (7.213)$$

on

$$\vec{P}_{el,A} \equiv \int_{el} \Psi'^*_{el,A}(i) \widehat{d}_{el} \Psi''_{el,A}(i) di \quad (7.214)$$

Com que l'operador $\widehat{d}_{el}$ no afecta a les variables de spin, commuta amb $\widehat{S}^2$ i amb $\widehat{S}_z$. Això permet emprar l'eq. (3.62) (pàg. 144) amb $\widehat{A} = \widehat{d}_{el}$ i $\widehat{B} = \widehat{S}^2$ per afirmar que, si la funció $\Psi''_{el,A}$ és pròpia de $\widehat{S}^2$ amb valor propi S'' (com passa en absència d'efectes relativistes) ho seguirà sent i amb el mateix valor propi després d'aplicar-li l'operador $\widehat{d}_{el}$. Conseqüentment, si la funció $\Psi'_{el,A}$ és pròpia de $\widehat{S}^2$ amb valor propi S' , serà ortogonal a $\widehat{d}_{el} \Psi''_{el,A}$ a no ser que S' sigui igual a S'' (teorema 3, pàg. 47). Si substituïm aquest resultat en les eqs. (7.214) i (7.213) s'obté la regla de selecció (7.122):

$$\Delta S = 0 \quad (7.215)$$

Un raonament anàleg condueix a la regla (7.123):

$$\Delta M_S = 0$$

Podriem pensar en recórrer a la simetria molecular per deduir noves regles de selecció, però aquesta eina no és, en general, directament aplicable a les eqs. (7.213) i (7.214): pot passar que $\vec{P}_{el,A}$ s'anul·li per a certes geometries a causa de la simetria d'aquestes,

però aquest motiu no serà adduïble quan es considerin geometries sense simetria, que també intervindran en la integral sobre A de l'eq. (7.213). Tanmateix, les consideracions de simetria són aplicables de manera rigorosa en alguns casos particulars. Per exemple, les molècules diatòmiques homonuclears presenten centre d'inversió en tots els estats electrònics independentment del valor que prengui la distància internuclear R , és a dir, per a qualsevol geometria. Això fa que les funcions $\Psi'_{el,R}$ i $\Psi''_{el,R}$ siguin parells (g) o senars (u) respecte de la inversió de les coordenades electròniques en un sistema de referència lligat als nuclis (vegeu la pàg. 504). Com que l'operador $\widehat{d}_{el}$ és una funció senar (vegeu l'eq. (7.61)), el producte $\Psi_{el,R}^* \widehat{d}_{el} \Psi''_{el,R}$ només podrà ser parell si $\Psi'_{el,R}$ i $\Psi''_{el,R}$ tenen paritat diferent (apèndix B, pàg. 701). La integral a tot l'espai d'una funció senar s'anul·la (com podeu comprovar integrant respecte de qualsevol coordenada cartesiana), de manera que podem establir la regla de selecció $g \leftrightarrow u$ (eq. 7.127). Anàlogament, les molècules triatòmiques són, necessàriament, planes, cosa que permet classificar els seus estats electrònics com a simètrics o antisimètrics respecte de la reflexió en el pla molecular independentment de la geometria considerada. D'acord amb la taula de caràcters del grup C_s (pàg. 695), el component z del moment dipolar de la transició s'anul·larà si els estats implicats són de la mateixa simetria, i els components x i y ho faran per a estats de simetria diferent.

⇒ L'eq. (7.213) té la mateixa forma que l'eq. (7.189) amb $\vec{P}_{el,A}$ en lloc de $\vec{d}$. Aquests dos vectors tenen una diferència important: $\vec{d}$ depèn explícitament de les coordenades nuclears a través de la contribució nuclear $\widehat{d}_{nuc}$ (eqs. (7.186) i (7.187)); en canvi, la dependència de $\vec{P}_{el,A}$ respecte de les coordenades nuclears es deu únicament a la variació de les funcions d'ona electròniques amb aquestes coordenades. Tal i com vàrem veure en la pàg. 322, aquesta variació ha de ser lenta perquè l'aproximació de Born-Oppenheimer sigui aplicable, la qual cosa es traduirà en una variació també lenta del vector $\vec{P}_{el,A}$. Això permet desenvolupar-lo en sèrie de Taylor al voltant d'alguna geometria (que identificarem mitjançant el subíndex 0) intermèdia entre les d'equilibri dels dos estats electrònics implicats en la transició i retenir únicament els primers termes. Si seguim els mateixos passos que ens van portar des de l'eq. (7.189) fins a l'eq. (7.192), obtenim:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi'_{nuc} \Psi'_{el,A} \left| \widehat{d}_X \Psi''_{nuc} \Psi''_{el,A} \right. \right\rangle &= [(P_{el})_{a,0} I_{Xa} + (P_{el})_{b,0} I_{Xb} + (P_{el})_{c,0} I_{Xc}] \\ &\times \int_{vib} \Psi_{vib}^* \Psi''_{vib} dv_{vib} \\ &+ \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\partial (P_{el})_a}{\partial Q_i} \right)_0 I_{Xa} + \left(\frac{\partial (P_{el})_a}{\partial Q_i} \right)_0 I_{Xb} + \left(\frac{\partial (P_{el})_a}{\partial Q_i} \right)_0 I_{Xc} \right] \\ &\times \int_{vib} \Psi_{vib}^* Q_i \Psi''_{vib} dv_{vib} + \dots \end{aligned} \quad (7.216)$$

Les transicions electròniques més intenses seran aquelles per a les quals no s'anul·li el primer terme d'aquest desenvolupament. A diferència del que

s'observa en relació amb les transicions vibracionals (pas de l'eq. (7.192) a l'eq. (7.199)), la integral:

$$\int_{vib} \Psi_{vib}'^* \Psi_{vib}'' dv_{vib} \equiv \langle \Psi_{vib}' | \Psi_{vib}'' \rangle$$

no s'anul·la necessàriament en el cas de les electròniques. En efecte, en una transició vibracional les funcions Ψ_{vib}' i Ψ_{vib}'' són ortogonals per ser pròpies d'un mateix operador —l'hamiltonià vibracional corresponent a l'únic estat electrònic implicat— amb valors propis diferents, però en una transició electrònica Ψ_{vib}' i Ψ_{vib}'' són funcions pròpies de dos hamiltonians vibracionals diferents, ja que l'energia potencial $U(A)$ que regeix el moviment dels nuclis depèn de l'estat electrònic (vegeu, per exemple, la fig. 6.5, pàg. 328). Per tant, aquestes funcions no tenen per què ser ortogonals, i la probabilitat de la transició serà proporcional al quadrat del mòdul del seu producte escalar, també anomenat *factor de Franck-Condon* de la transició (eq. 7.136):

$$\text{probabilitat} \propto |\langle \Psi_{vib}' | \Psi_{vib}'' \rangle|^2 \quad (7.217)$$

Els canvis d'energia vibracional més probables per a una transició electrònica donada seran, doncs, els que s'efectuïn entre estats vibracionals les funcions d'ona dels quals se solapin més entre elles. Considerem, per exemple, una mostra formada per molècules diatòmiques l'únic nivell apreciablement poblat de les quals sigui el nivell vibracional més baix de l'estat electrònic fonamental. Suposem que les corbes $U(R)$ per a aquest estat i per a un excitat tinguin les formes indicades en la fig. 7.37 a, i que irradiem la mostra en un marge de freqüències suficient perquè les seves molècules puguin passar a qualsevol nivell vibracional de l'estat electrònic excitat. Les transicions més probables aniran a parar als nivells $v' = 4, 5, 6, 7, 8$ i 9 , les funcions d'ona vibracionals dels quals se solapen apreciablement amb la del nivell $v'' = 0$. En canvi, si les dues corbes $U(R)$ tenen mínims molt propers entre ells, les transicions més probables aniran a parar als estats $v' = 0, 1, 2 \dots$ (fig. 7.37 b). El resultat (7.217) rep la impròpia designació de “principi” de *Franck-Condon*, i admet la següent interpretació física: com que els electrons es mouen molt més ràpidament que els nuclis (pàgs. 323 i 324), aquests no poden desplaçar-se gaire en el temps que tarden els primers en reorganitzar-se d'acord amb la nova funció d'ona electrònica. En conseqüència, les transicions més probables es produiran entre estats vibracionals que presentin densitats de probabilitat apreciables per a les mateixes geometries; això exigeix que les dues funcions d'ona vibracionals se solapin apreciablement. En els esquemes de la figura 7.37 les transicions més probables poden representar-se mitjançant línies verticals, imatge que és directament extrapolable a funcions U de més variables. Per això se sol dir que les transicions més probables d'una banda electrònica són les *verticals*, i el màxim de la banda determinarà l'*energia d'excitació vertical*. Aquesta serà més gran (o igual) que l'energia d'excitació *adiabàtica*, que és la diferència entre els nivells vibracionals fonamentals dels estats electrònics implicats.

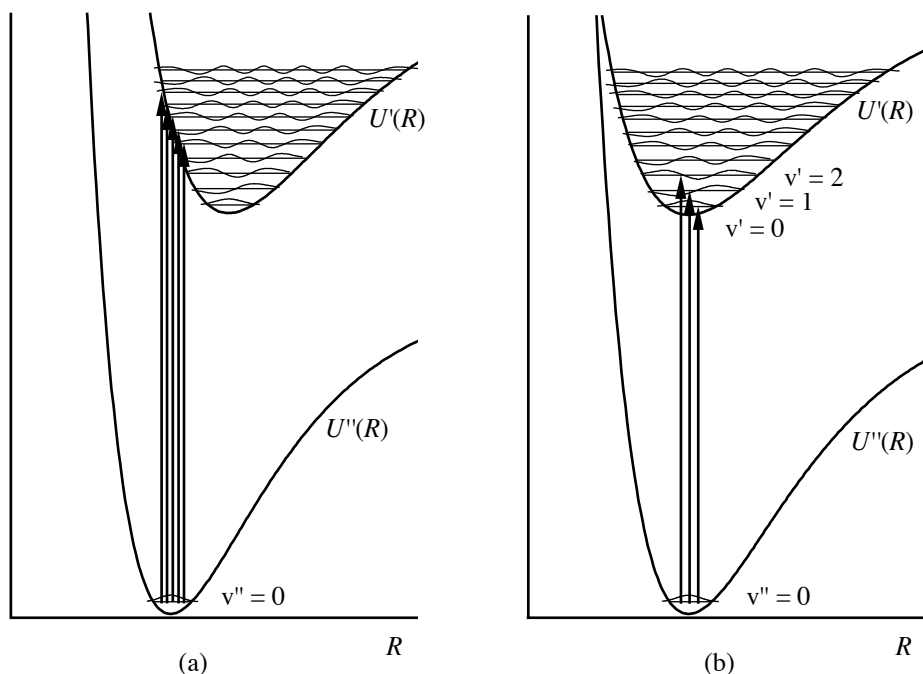


Figura 7.37: Transicions més probables entre dos estats electrònics d'una molècula diatòmica amb distàncies internuclears ben diferenciades (a) i similars (b).

La simetria de les funcions vibracionals pot fer que s'anul·li el factor de Franck-Condon per a determinades transicions. Per exemple, el nivell vibracional més baix (0, 0, 0) de l'estat electrònic fonamental del CO_2 té simetria Σ_g^+ i el nivell (0, 0, 1) d'un estat electrònic excitat amb la mateixa simetria que el fonamental (a la seva geometria d'equilibri) tindrà simetria Σ_u^+ (vegeu l'exemple del final de la pàg. 690); per tant, el producte d'ambdues funcions vibracionals no contindrà la representació totalment simètrica (vegeu el primer paràgraf de la pàg. 377) i el factor de Franck-Condon s'anul·larà (teorema 1, pàg. 374). En canvi, el nivell (0, 0, 2) tindrà simetria Σ_g^+ i serà accessible des del (0, 0, 0) mitjançant absorció d'un fotó. Si les geometries d'equilibri dels estats electrònics implicats en una transició no tenen els mateixos elements de simetria s'escolliria el grup format pels elements comuns a ambdós estats per classificar les funcions vibracionals. Així, si la geometria d'equilibri de l'estat electrònic excitat del CO_2 fos angular, es classificarien les funcions vibracionals d'acord amb el grup C_{2v} . En les molècules diatòmiques l'únic mode normal és sempre totalment simètric i, en conseqüència, el factor de Franck-Condon no s'anul·larà mai per motiu de la simetria.

Consideracions de simetria similars poden aplicar-se també a la integral (7.214), calculada en la geometria intermèdia "0" ($\vec{P}_{el,0}$), per deduir regles de selecció que limitin les transicions permeses entre els diferents estats electrònics de la molècula (eq. 7.216). Així com en l'integrand de l'eq. (7.213) intervenia el vector $\vec{P}_{el,A}$ com a funció de la geometria A, en el desenvolupament (7.216) només intervenen aquest vector i les seves derivades,

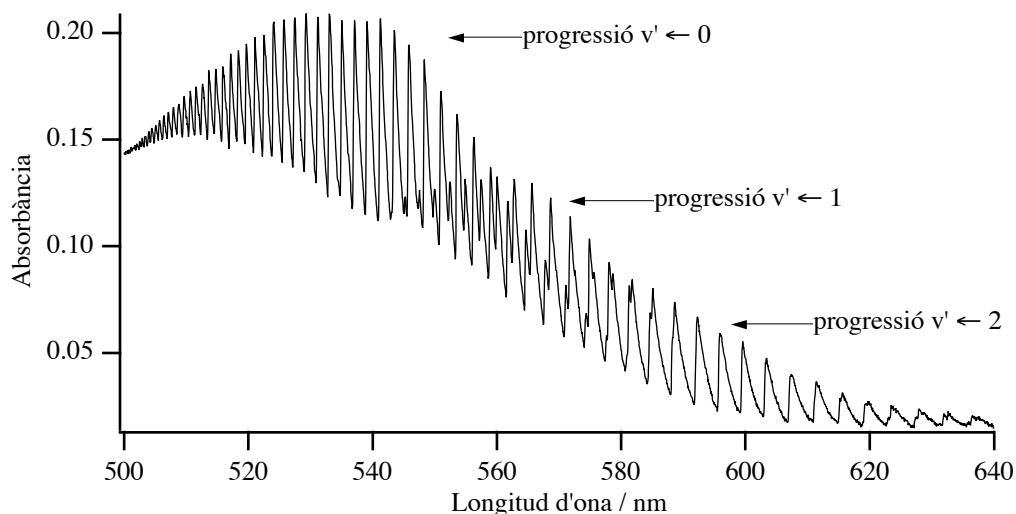


Figura 7.38: Espectre visible d'absorció del $I_2(g)$.

calculats en la geometria intermèdia “0” ($\vec{P}_{el,0}$), la qual cosa permet tenir en compte consideracions derivades de la simetria d'aquesta geometria. Si els estats electrònics implicats tenen geometries d'equilibri amb simetria diferent convé escollir una geometria intermèdia que tingui els elements comuns a ambdues geometries i usar el grup de simetria de l'esmentada geometria intermèdia per classificar les funcions electròniques.

Les integrals entre funcions rotacionals que apareixen en l'eq. (7.216) (I_{Xa} , I_{Xb} e I_{Xc}) són formalment iguals a les introduïdes en relació amb les espectroscòpies de rotació i vibració (eq. 7.191); això no obstant, la seva avaluació pot complicar-se pel fet que les transicions electròniques comporten variacions en la geometria d'equilibri que poden implicar canvis en el tipus de rotor. Així, en la pàg. 331 vàrem veure que la molècula HCN és lineal (rotor simètric) en el seu estat electrònic fonamental i angular (rotor asimètric) en alguns dels seus estats electrònics excitats.

Per a una mateixa transició electrònica podran produir-se diferents canvis en les energies vibracional i rotacional, i el conjunt d'aquestes transicions donarà lloc a una *banda* (més pròpiament, un “sistema de bandes”) en l'espectre ro-vibràtic. Cadascuna d'aquestes bandes estarà, al seu torn, formada per bandes vibracionals més estretes que agrupen transicions amb un mateix canvi en les energies electrònica i vibracional. Depenent del tipus de mostra i de la resolució de l'espectròmetre, les bandes electròniques presentaran estructura fina vibracional (fig. 7.38) i àdhuc rotacional o presentaran un perfil continu. D'ara endavant, prescindirem de l'estructura fina rotacional, la qual només pot apreciar-se en espectres d'alta resolució de molècules lleugeres (constants rotacionals elevades) en mostres gasoses diluïdes. Per evitar possibles confusions entre bandes vibracionals i electròniques anomenarem “línies” a les bandes vibracionals i reservarem el terme “bandes” per a les electròniques.

Molècules diatòmiques

A diferència del que passa amb els espectres rotacional i vibracional, l'existència de moment dipolar elèctric permanent no és requisit perquè una molècula diatòmica presenti espectre electrònic (les probabilitats de transició no depenen de $\vec{d}$, sinó de $\vec{P}_{el}$); conseqüentment, tant les homonuclears com les heteronuclears produiran aquest tipus d'espectre. Si prescindim de les energies rotacionals, podem expressar la freqüència d'una transició electrònica de la següent manera:⁷⁶

$$\begin{aligned}\nu(v' \leftrightarrow v'') &= \frac{U'_e + E'_{vib}(v') - [U''_e + E''_{vib}(v'')]}{h} \\ &= \frac{\Delta U_e}{h} + \Delta Y_{00} + \nu'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \nu'_e \chi'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \nu''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + \nu''_e \chi''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\end{aligned}\quad (7.218)$$

on

$$\Delta U_e \equiv U'_e - U''_e \quad \text{y} \quad \Delta Y_{00} \equiv Y'_{00} - Y''_{00}$$

Com que els dos nivells electrònics implicats en la transició tenen corbes $U(R)$ diferents, també tindran paràmetres vibracionals ν_e , χ_e i Y_{00} diferents (vegeu les pàgs. 646 i 651). Les línies d'una mateixa banda electrònica tindran el mateix valor del terme $\Delta U_e/h + \Delta Y_{00}$ (*origen de la banda electrònica*) i diferiran en la resta de termes; és a dir, en la variació de l'energia vibracional (fig. 7.37).

En els espectres d'absorció els valors que pot adoptar v'' es redueixen als dels estats vibracionals apreciablement poblats del nivell electrònic fonamental; és a dir, a uns pocs valors (en molts casos un de sol) a partir del zero (vegeu l'exercici 7.49). El conjunt de línies d'una banda que corresponen a un mateix valor de v'' rep el nom de *progressió en v'* (fig. 7.39 a).

La fig. 7.38 presenta la banda més intensa de l'espectre electrònic visible d'absorció del I_2 . Aquesta banda correspon a la transició entre l'estat electrònic fonamental, que és de capes tancades $((\sigma_g 5p)^2 (\pi_u 5p)^4 (\pi_g^* 5p)^4 X^1 \Sigma_g^+)$, i el segon estat electrònic excitat $((\sigma_g 5p)^2 (\pi_u 5p)^4 (\pi_g^* 5p)^3 (\sigma_u^* 5p)^1 B^3 \Pi_{0u}^+)$.⁷⁷ Aquesta transició compleix totes les regles de selecció (7.126) i (7.127) excepte $\Delta S = 0$. Això no ha de ser motiu de sorpresa, atès que el iode és un element pesat i per tant cal esperar que els efectes relativistes siguin importants i S no sigui un bon nombre quàntic. De fet, la intensitat d'aquesta banda és suficient per conferir al I_2 la seva característica coloració violàcia. El perfil de la banda presenta tres bonys que corresponen a altres tantes progressions en v' . Com que la població del nivell vibracional inferior decreix amb v'' (eq. 7.196), la progressió més intensa serà la que correspon a $v'' = 0$, li seguirà la $v'' = 1$ i la menys intensa de les tres serà la $v'' = 2$. Observeu que en l'escala horitzontal

⁷⁶En prescindir de l'energia electrònica estem identificant el màxim de cada banda vibracional amb el seu origen ($J' = J'' = 0$). Això introdueix cert error, ja que aquells màxims corresponen, normalment, als "caps de banda" (vegeu [Herzberg] pàgs. 171 i següents).

⁷⁷La interacció spin-òrbita produeix un desdoblament del terme $^3\Pi_u$ en quatre nivells: $^3\Pi_{2u}$, $^3\Pi_{1u}$, $^3\Pi_{0u}^+$ i $^3\Pi_{0u}^-$, on el subíndex numèric indica el valor de $\Omega \equiv |M_J|$ (pàgs. 640 i 641).

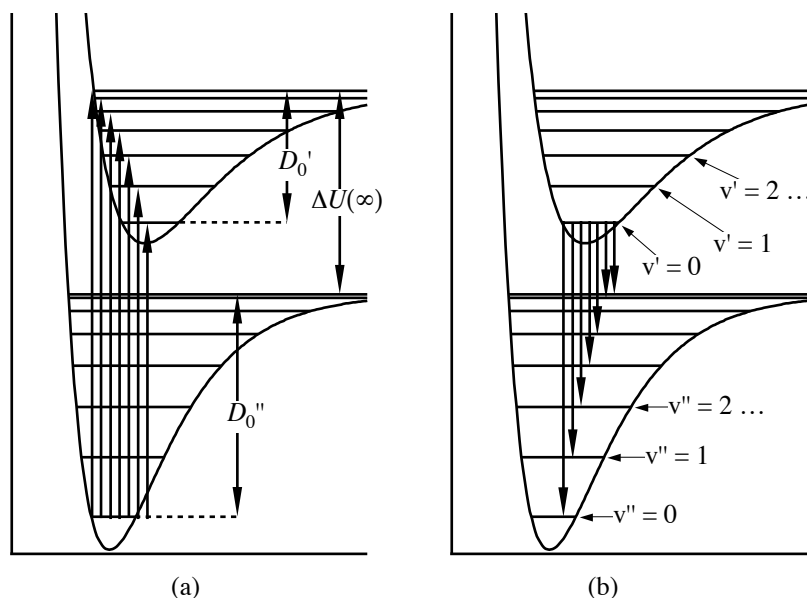


Figura 7.39: Transicions que originen una progressió en v' d'un espectre electrònic d'absorció (a) i una progressió en v'' d'un d'emissió (b).

les longituds d'ona augmenten cap a la dreta, de manera que les transicions més energètiques apareixen a l'esquerra. En desplaçar-nos en aquest sentit observem un apropament progressiu entre les línies d'una mateixa progressió, pel fet que els nivells vibracionals s'aproximen entre ells quan augmenta v' . Les intensitats de les línies d'una mateixa progressió varien d'acord amb els corresponents factors de Franck-Condon (eq. 7.217). El perfil de les línies d'una progressió és, doncs, un reflex dels solapaments entre les funcions vibracionals del nivell electrònic superior i la de l'inferior. Així, la línia més intensa de la progressió $v'' = 0$ correspondrà al valor v' per al qual sigui màxima la integral

$$|\langle \Psi'_{vib}(v') | \Psi''_{vib}(v'' = 0) \rangle|$$

Si una mostra s'excita mitjançant radiació de la freqüència adequada per poblar un sol nivell vibracional de l'estat electrònic superior, el seu espectre d'emissió presentarà una sèrie de línies amb un mateix valor de v' i diferents valors de v'' ; és a dir, una *progressió en v''* (fig. 7.39 b). Les seves línies s'aniran aproximant entre elles a mesura que augmenta v'' ; és a dir, en disminuir la freqüència.

A partir de les posicions de les línies d'una banda poden calcular-se paràmetres vibracionals dels nivells electrònics implicats. Per fer-ho, haurem de començar assignant les línies, és a dir, identificant els valors de v' i v'' que corresponen a cadascuna. En l'exemple anterior hem vist que l'assignació de v'' en un espectre

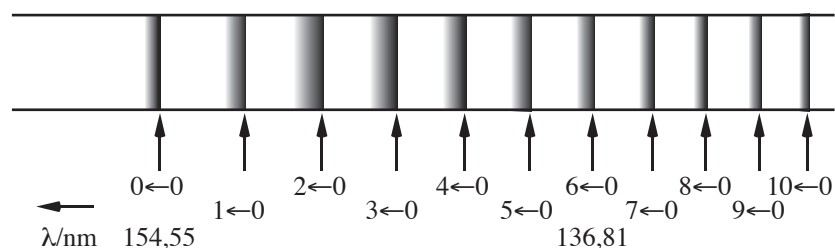


Figura 7.40: Imatge fotogràfica de la progressió $v' \leftarrow 0$ de l'espectre electrònic d'absorció del CO.

d'absorció amb una o més progressions en v' ben diferenciades és immediata. La de v' es també trivial quan hom pot identificar l'*origen* ($0 \leftarrow v''$) de la progressió en v' a la qual pertanyen les línies. Per exemple, la progressió $v' \leftarrow 0$ de la banda electrònica del CO que es presenta en la fig. 7.40 té clarament un punt d'inici a 154,55 nm.

Si no s'observa l'origen de cap progressió, a causa de solapaments entre progressions i/o a factors de Franck-Condon massa petits (en la fig. 7.38, per exemple, la zona de longituds d'ona llargues de la progressió $v' \leftrightarrow 0$ està emmascarada per les progressions $v' \leftrightarrow 1$ i $v' \leftrightarrow 2$), es pot intentar la identificació de *seqüències*, que són conjunts de línies amb un mateix valor de Δv . Això és fàcil quan les freqüències vibracionals dels estats electrònics implicats són semblants, atès que les seqüències apareixen llavors ben diferenciades (fig. 7.41). Suposem que l'estat electrònic superior sigui més anharmonic que l'inferior, de manera que els nivells vibracionals del primer s'aproximin entre ells més ràpidament que els del segon. Llavors, la freqüència de les línies d'una seqüència disminuirà en augmentar v' (o v''). Les línies de major freqüència de les successives seqüències (la $0 \leftrightarrow 3$ de la seqüència $\Delta v = -3$, la $0 \leftrightarrow 2$ de la seqüència $\Delta v = -2$, etc.), indicades amb un traç més llarg a la fig. 7.41, s'aniran separant en augmentar la freqüència per a valors de $\Delta v \leq 0$, i per a $\Delta v > 0$ s'aniran apropant (línies $1 \leftrightarrow 0$, $2 \leftrightarrow 0 \dots$). Això permet identificar la seqüència $\Delta v = 0$ i, a partir d'aquesta, la resta. Si les freqüències vibracionals d'ambdós nivells difereixen considerablement el solapament entre seqüències és important i l'assignació és més complicada, tot i que existeixen pautes que permeten dur-la a terme en la majoria de casos (vegeu [Herzberg] pàgs. 159 a 162). En endavant no ens ocuparem més d'aquest problema i, quan l'assignació dels nombres quàntics vibracionals no sigui trivial, ens limitarem a proporcionar-la com a dada.

Una cop assignades les línies d'una banda electrònica podem ajustar les seves freqüències a un polinomi de segon grau en les variables $(v' + \frac{1}{2})$ i $(v'' + \frac{1}{2})$ (eq. 7.218); els coeficients de l'esmentat ajust proporcionaran els valors de $\frac{\Delta U_e}{h} + \Delta Y_{00}$ (terme independent), ν'_e (terme lineal en la primera variable), $-\nu'_e \chi'_e$ (terme quadràtic en la primera variable), ν''_e (terme lineal en la segona variable) i $-\nu''_e \chi''_e$ (terme quadràtic en la segona variable).

☞ Vegem-ne un exemple. L'espectre electrònic d'emissió del I_2 , obtingut després de l'excitació de la mostra mitjançant un tub de descàrrega i registrat mitjançant una placa fotogràfica, presenta, entre d'altres, una banda en la zona

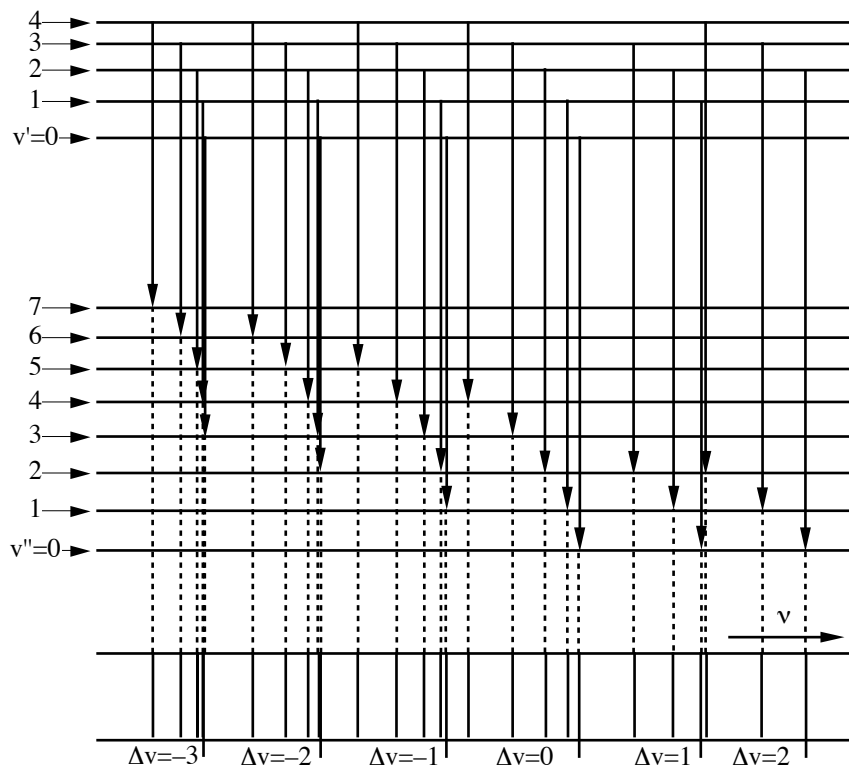


Figura 7.41: Representació esquemàtica de les seqüències que es distingeixen en una banda de l'espectre electrònic d'emissió d'una molècula amb $\nu'_e = \nu''_e$ i $\chi'_e = 3\chi''_e = 0,02\nu'_e$.

224-195 nm (UV) que correspon a transicions des de l'estat electrònic excitat $(\sigma_g 5p)^1(\pi_u 5p)^4(\pi_g^* 5p)^4(\sigma_u^* 5p)^1 H^3\Sigma_{1u}^+$ a l'estat electrònic fonamental $((\sigma_g 5p)^2(\pi_u 5p)^4(\pi_g^* 5p)^4 X^1\Sigma_g^+)$. Com en l'exemple anterior, es compleixen les regles de selecció (7.126) i (7.127) excepte $\Delta S = 0$. La taula 7.4 recull les longituds d'ona dels màxims d'algunes línies de la banda i la seva assignació. Després de convertir aquestes longituds d'ona a nombres d'ona ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) expressats en cm^{-1} , un ajust d'aquests a una expressió del tipus (7.218) condueix al resultat següent:⁷⁸

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(v' \leftarrow v'')/\text{cm}^{-1} = & 48088 + 76,2 \left(v' + \frac{1}{2} \right) - 0,26 \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ & - 214,1 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 0,65 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \end{aligned}$$

⁷⁸Encara que la resolució estimada de les dades (entre 3 i 5 cm^{-1}) és inferior a la correcció deguda a l'índex de refracció de l'aire, no val la pena reduir els nombres d'ona al buit, ja que aquesta correcció és petita enfront de l'error introduït en identificar els màxims de les bandes vibracionals (els caps de banda) amb llurs orígens.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	217,22
2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	216,88
3	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	216,52
4	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	216,16
5	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	215,83
6	...	...	...	...	...	...	...	...	...	214,63	215,50
7	...	...	...	...	...	...	...	...	...	214,26	215,18
8	...	...	...	...	...	...	...	...	...	213,93	214,86
9	...	...	...	...	...	...	...	...	...	213,61	214,52
10	...	...	...	...	...	...	...	...	...	213,27	
11	...	...	...	...	...	...	...	211,12	212,04	212,97	213,93
12	...	...	...	...	...	...	...	...	...	212,66	213,61
13	...	...	...	...	...	...	...	210,55	211,43	212,34	213,27
14	...	...	...	...	...	...	...	210,24	211,12	212,04	
15	...	...	...	...	...	208,17	209,05	209,93	210,81	211,71	
16	...	...	...	...	...	207,88	208,76	209,63	210,50		
17	...	...	...	...	206,67	207,57	208,46	209,33			
18	...	...	...	...	206,40	207,29	208,17				
19	...	...	...	...	206,08	206,99	207,88				
20	...	...	...	204,90	205,78	206,67	207,57				
21	...	...	203,75	204,63	205,51	206,40	207,29				
22	...	...	203,47	204,36	205,24	206,14	207,02				
23	...	...	203,22	204,09	204,96	205,86	206,74				
24	...	...	202,96	203,83	204,70	205,58	206,46				
25	...	...	202,70	203,56	204,44	205,32					
26	...	...	202,43	203,29	204,17	205,06					
27	...	...	202,18	203,04	203,91	204,79	2056,7				
28	...	...	201,93	202,80	203,66	204,54					
29	...	200,83	201,69	202,55	203,40	204,26					
30	...	200,58	201,43	202,26	203,13	204,01					
31	...	200,36	201,20	202,02	202,86						
32	199,32	200,11	200,94	201,79	202,63						
33	199,06	199,94	200,70	201,55							
34	198,86	199,71	200,47	201,33							
35	198,61	199,44	200,23								
36	198,37	199,22	200,05								
37	198,14	198,97	199,82								
38	197,92	198,76	199,59								
39	...	198,54									
40	197,51	198,32									
41	197,24	198,08									
42	...	197,85									
43	196,78										
44	196,61	197,43									
45	196,42										
46	196,23	197,04									

Taula 7.4: Longitud d'ona en nm i assignació d'algunes línies de la banda electrònica $H - X$ de l'espectre UV d'emissió del $^{127}\text{I}_2$.

d'on

$$\begin{aligned}\frac{\Delta U_e}{hc} + \Delta \bar{Y}_{00} &= 48088 \text{ cm}^{-1} \\ \bar{\nu}'_e &= 76,2 \text{ cm}^{-1} & \bar{\nu}'_e \chi'_e &= 0,26 \text{ cm}^{-1} \\ \bar{\nu}''_e &= 214,1 \text{ cm}^{-1} & \bar{\nu}''_e \chi''_e &= 0,65 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (7.219)$$

Si només disposem d'una progressió en v' haurem de conformar-nos amb obtenir paràmetres vibracionals per al nivell electrònic superior. Per a això ajustarem les freqüències de les línies a un polinomi de segon grau en $v' + 1/2$:

$$\nu(v') = a + b \left(v' + \frac{1}{2} \right) + c \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{línies d'una mateixa progressió en } v') \quad (7.220)$$

on

$$\begin{aligned}a &\equiv \frac{\Delta U_e}{h} + \Delta Y_{00} - \nu''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \nu''_e \chi''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ b &\equiv \nu'_e \\ c &\equiv -\nu'_e \chi'_e\end{aligned}\quad (7.221)$$

☞ Així, si en l'exemple anterior fem únicament les dades de la progressió $v'' = 0$ obtenim:

$$\bar{\nu}'_e = 82,4 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}'_e \chi'_e = 0,32 \text{ cm}^{-1}$$

L'error en aquests resultats és molt més gran que el dels resultats obtinguts en l'ajust a dues variables, a causa de la dràstica reducció en el nombre de dades que suposa la utilització d'una única progressió. Prova d'això és la discrepància amb els resultats que s'obtenen a partir de les progressions $v'' = 1$:

$$\bar{\nu}'_e = 65,0 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}'_e \chi'_e = 0,11 \text{ cm}^{-1}$$

i $v'' = 2$:

$$\bar{\nu}'_e = 79,9 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{\nu}'_e \chi'_e = 0,33 \text{ cm}^{-1}$$

Per obtenir valors més precisos podem fer la mitjana dels tres conjunts de resultats.

Anàlogament, les posicions de les línies d'una progressió en v'' permeten determinar ν''_e i χ''_e mitjançant un ajust del tipus:

$$\nu(v'') = a + b \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + c \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{línies d'una mateixa progressió en } v'') \quad (7.222)$$

amb

$$\begin{aligned} a &\equiv \frac{\Delta U_e}{h} + \Delta Y_{00} + \nu'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \nu'_e \chi'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ b &\equiv -\nu''_e \\ c &\equiv \nu''_e \chi''_e \end{aligned}$$

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.

Els espectres electrònics proporcionen també informació sobre les **energies de dissociació** dels estats electrònics implicats. Un cas en què això és especialment senzill es presenta quan pot identificar-se una progressió completa; per exemple, la $v' \leftarrow 0$. La freqüència a la qual desapareix l'estructura vibracional de la progressió, en adquirir aquesta un perfil continu, és el seu *límit de convergència*, $\nu(lc \leftarrow 0)$. A freqüències més grans l'energia de l'estat superior no està quantitzada, ja que la molècula es troba dissociada en dos àtoms l'energia cinètica relativa dels quals

pot prendre qualsevol valor positiu (fig. 7.39 a). L'energia mínima necessària per excitar la molècula des del seu estat fonamental fins a un estat dissociat del nivell electrònic superior serà, doncs, $h\nu(lc \leftarrow 0)$:

$$\nu(lc \leftarrow 0) = \frac{U'(\infty) - [U_e'' + E_{vib}''(0)]}{h}$$

De la fig. 7.39 (a) es desprèn que l'energia de dissociació de l'estat electrònic superior és:

$$D'_0 = h\nu(lc \leftarrow 0) - h\nu(0 \leftarrow 0) \quad (7.223)$$

Si, a més a més, coneixem la diferència d'energia entre els fragments que produeix la dissociació en un i altre estat electrònic:

$$\Delta U(\infty) \equiv U'(\infty) - U''(\infty)$$

podrem calcular també l'energia de dissociació de l'estat electrònic inferior:

$$D''_0 = h\nu(lc \leftarrow 0) - \Delta U(\infty) \quad (7.224)$$

Aquests valors poden transformar-se en energies de dissociació d'equilibri afegint la corresponent energia vibracional del punt zero (vegeu la pàg. 652):⁷⁹

$$D_e = D_0 + E_{vib}(0) \quad (7.225)$$

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 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) 4289 cm⁻¹, 4354 cm⁻¹; b) 12417 cm⁻¹, 12524 cm⁻¹.

Si no ha estat possible identificar l'origen i el límit de convergència de cap progressió, haurem de conformar-nos amb una estimació més crua de les energies de dissociació derivada d'una extrapolació de les dades de què hom disposa. La

⁷⁹ $E_{vib}(0)$ sol calcular-se com $\frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e$; és a dir, negligint el terme constant hY_{00} . Aquest terme no pot determinar-se a partir dels ajustos (7.220) o (7.222), però l'error que introdueix la seva omisió acostuma a ser menor que els que impliquen altres aproximacions habituals; per exemple, la d'identificar el màxim de cada banda vibracional amb el seu origen.

separació entre nivells vibracionals consecutius d'un mateix estat electrònic decreix en augmentar v :

$$\begin{aligned}\Delta E_{vib}(v) &\equiv E_{vib}(v+1) - E_{vib}(v) \\ &= h\nu_e \left(v + \frac{3}{2}\right) - h\nu_e \chi_e \left(v + \frac{3}{2}\right)^2 - h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + h\nu_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &= h\nu_e - 2h\nu_e \chi_e (v+1)\end{aligned}$$

i el nivell vibracional més alt sol tenir una energia molt propera a l'energia mínima del sistema dissociat.⁸⁰ Aquesta energia podrà, doncs, estimar-se en imposar $\Delta E_{vib}(v) = 0$ en l'equació anterior, la qual cosa permet calcular un valor efectiu de v per a l'inici del continu (v_{cont}):

$$h\nu_e - 2h\nu_e \chi_e (v_{cont} + 1) \Rightarrow v_{cont} = \frac{1}{2\chi_e} - 1$$

L'energia de dissociació d'equilibri s'obindrà en substituir aquest valor en l'expressió de E_{vib} :

$$D_e \approx E_{vib}(v_{cont})$$

i, a partir de l'eq. (7.225), podem determinar D_0 :⁸¹

$$\begin{aligned}D_0 &= D_e - E_{vib}(0) \\ &\approx E_{vib}(v_{cont}) - E_{vib}(0) \\ &= h\nu_e \left(v_{cont} + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e \chi_e \left(v_{cont} + \frac{1}{2}\right)^2 - h\nu_e \frac{1}{2} + h\nu_e \chi_e \frac{1}{4} \\ &= h\nu_e v_{cont} [1 - \chi_e (v_{cont} + 1)] \\ &= h\nu_e \frac{v_{cont}}{2} = \frac{h\nu_e}{2} \left(\frac{1}{2\chi_e} - 1\right)\end{aligned}\quad (7.226)$$

Aquesta expressió pot aplicar-se tant al nivell electrònic superior com a l'inferior. El principal error d'aquesta estimació es deurà, en general, al fet de no haber introduït correccions d'anharmonicitat d'ordre superior en l'expressió per a l'energia vibracional, correccions que adquireixen importància en els nivells vibracionals més elevats.

☞ Per exemple, les constants vibracionals que varem obtenir a partir de les línies de la banda $H - X$ del I_2 (eq. 7.219) condueixen a:

$$\begin{aligned}\bar{D}'_e &= 5583 \text{ cm}^{-1} & \bar{D}'_0 &= 5545 \text{ cm}^{-1} \\ \bar{D}''_e &= 17630 \text{ cm}^{-1} & \bar{D}''_0 &= 17523 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

⁸⁰La separació entre nivells consecutius tendeix realment a zero si la molècula dissocia en ions, però molts estats electrònics dissocien en àtoms neutres i posseeixen un nombre finit de nivells vibracionals (vegeu el final de la pàg. 652 i la 653).

⁸¹L'expressió que s'obté d'aquesta manera per a D_0 és essencialment equivalent a la que resulta del mètode tradicional d'extrapolació de Birge-Sponer, la correcta aplicació del qual és una qüestió confusa i no exempta de polèmica (vegeu, per exemple, l'article de L. Lessinger en *J. Chem. Ed.* **71**, 388-391 (1994)).

La manca de precisió d'aquest tipus d'estimacions es posa de manifest en observar la discrepància entre les energies de dissociació que hem obtingut per a l'estat fonamental a partir de la banda $H - X$ i les que s'obtenen a partir de la banda $B - X$ (exercici 7.62). Al seu torn, ambdós conjunts de resultats discrepen notablement dels valors més precisos obtinguts a partir del límit de convergència de la progressió $v' \leftarrow 0$ de la banda $B - X$ (exercici 7.61 apartat b).

Exercici 7.62

Useu les constants vibracionals calculades en l'exercici 7.60 (apartat a) per estimar les energies de dissociació (expressades com a nombres d'ones) $\bar{D}_e$ i $\bar{D}_0$ dels dos nivells electrònics implicats en la banda $B - X$ de l'espectre visible del I_2 .

Resultats: 4344 cm^{-1} i 4279 cm^{-1} per al nivell excitat; 21216 cm^{-1} i 21109 cm^{-1} per al nivell fonamental.

Ja hem apuntat que les transicions que originen la part contínua d'una banda d'absorció (l'estat inferior de la qual sigui lligat) deixen la molècula amb energia suficient per dissociar-se; l'eventual dissociació constitueix un exemple de reacció fotoquímica: una *fotodissociació* (fig. 7.42 a). També pot passar que l'estat superior de la transició electrònica sigui antienllaçant ($U'(R)$ no presenti mínim o presenti un de tan poc profund que no posseeixi estats lligats), i llavors qualsevol transició a aquest estat podrà produir una fotodissociació (fig. 7.42 b). En aquest cas la banda d'absorció presentarà un perfil continu, independentment del grau de resolució de l'espectre. El mateix s'esdevé quan la distància internuclear d'equilibri de l'estat superior és molt més gran que la de l'inferior, tal i com acostuma a passar quan el primer dissocia en ions de càrregues oposades; llavors, el principi de Franck-Condon només permet transicions a la part contínua de l'espectre energètic de l'estat superior, i la banda corresponent no té estructura vibracional (fig. 7.42 c). Una altra possibilitat és que la corba $U'(R)$ de l'estat superior (enllaçant) es creui amb la de l'altre estat antienllaçant (fig. 7.42 d); llavors, una excitació a un nivell vibracional del primer que estigui per sobre la intersecció entre ambdues corbes podrà anar seguida d'una transició no radiativa a l'estat antienllaçant i la subsegüent dissociació. Aquest tipus de dissociació, que segueix a una transició no radiativa, es coneix com a *predissociació*. La predissociació escurça la vida mitjana dels nivells vibracionals propers a la intersecció, la qual cosa, d'acord amb la relació (7.155), pàg. 788, produeix un augment de la seva indeterminació energètica i un eixamplament de les línies espectrals on intervenen aquells nivells.

Molècules poliatòmiques

Les bandes dels espectres electrònics de molècules poliatòmiques tenen una estructura vibracional complexa a causa de l'existència de diversos modes normals de vibració, alguns d'ells amb freqüències petites. En la majoria dels casos, aquesta estructura no pot resoldre's i les bandes presenten un perfil continu. A més, són freqüents els solapaments entre diferents bandes electròniques, cosa que dificulta

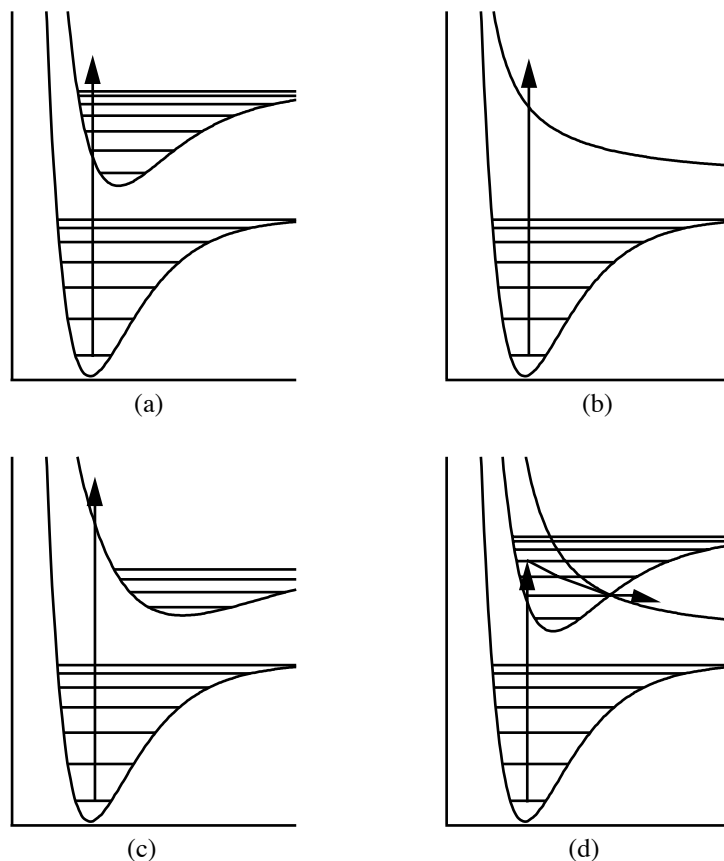


Figura 7.42: Diferents tipus de fotodissociació (a-c) y predissociació (d).

llur identificació. Aquesta resulta molt més fàcil si es disposa d'una estimació teòrica de la posició i intensitat de cada banda.

L'origen d'una banda pot determinar-se restant les energies U'_e i U''_e dels estats electrònics implicats, eventualment corregides mitjançant l'energia vibracional del punt zero. Aquest tipus de càlcul involucra estats excitats la qual cosa obliga, en general, a fer ús de mètodes post-Hartree-Fock (apartat 6.5.2). Això no obstant, moltes transicions electròniques poden identificar-se amb “salts” d'un o més electrons des d'orbitals canònics ocupats en un determinant de Slater que descriu (aproximadament) l'estat inicial cap a orbitals virtuals.⁸² Si els orbitals implicats estan essencialment localitzats sobre un àtom, un enllaç o un grup funcional, la

⁸²A les pàgs. 555 y 556 vam veure que el càlcul de la freqüència d'una transició a partir de les energies dels orbitals implicats en el salt no dóna, en general, bons resultats; tanmateix, la identificació de transicions amb salts electrònics és útil per racionalitzar, desde un punt de vista qualitatiu, la disposició relativa de les bandes electròniques.

frequència de la transició no depèn gaire de la resta de la molècula, i podem parlar d'una *frequència característica* del corresponent *grup cromòfor*.⁸³

☞ Per exemple, una molècula orgànica amb un enllaç doble C=C aïllat té un orbital enllaçant ocupat i un altre antienllaçant virtual essencialment localitzats sobre l'enllaç doble i amb "simetria local" π ; és a dir, aproximadament antisimètrics respecte del "pseudoplà" que conté els àtoms de l'enllaç doble i els adjacents. La banda electrònica de menor freqüència correspon al salt d'un electró de l'orbital π al π^* (transició $\pi - \pi^*$) i el seu màxim se situa al voltant dels 185 nm (1620 THz). En les molècules saturades, en canvi, les transicions menys energètiques són del tipus $\sigma - \sigma^*$ i apareixen a longituds d'ona més curtes. La presència en la molècula d'heteroàtoms amb parells electrònics no enllaçants fa possibles transicions del tipus $n - \sigma^*$ de longitud d'ona relativament llarga; per exemple, 183 nm per al metanol. La longitud d'ona de la banda menys energètica és més llarga encara si l'heteroàtom forma part d'un enllaç insaturat (transició $n - \pi^*$). Així, els aldehids presenten una banda sobre els 280-305 nm i les cetones entre 265 i 300 nm. En molècules amb dobles enllaços conjugats la posició de les bandes $\pi - \pi^*$ i $n - \pi^*$ és més dependent de l'entorn molecular, fet que concorda amb la major deslocalització dels orbitals π . S'han proposat regles empíriques que permeten precisar força la posició d'aquestes bandes segons la disposició i substituents dels dobles enllaços ([Pretsch] §8.3 i 8.4).

Deixant de banda la seva utilitat per a la identificació de compostos, els espectres electrònics tenen una important aplicació en l'anàlisi química quantitativa, donada la proporcionalitat existent entre l'absorbància de la mostra i la concentració de les espècies absorbents (eq. 7.185).

La intensitat total d'una banda electrònica sol quantificar-se mitjançant la *intensitat d'oscil·lador de la transició*. Aquesta és una quantitat adimensional definida com el quocient entre la probabilitat total de les transicions que originen la banda electrònica i la probabilitat d'una transició entre l'estat fonamental i el primer nivell excitat d'un oscil·lador harmònic tridimensional isòtrop de càrrega e , massa m_e i freqüència la del màxim de la banda electrònica. Es pot demostrar, fent l'aproximació de retenir només el primer terme del desenvolupament (7.216), que la intensitat d'oscil·lador de la transició $(\Psi_{el})_s \leftarrow (\Psi_{el})_i$ admet les següents expressions ([Levine II] §7.3):

$$f_{si} \equiv \frac{8\pi^2 m \nu_{si}}{3 h e^2} \left| \vec{P}_{el,0} \right|^2 = \frac{4 m \varepsilon_0 c}{e^2 N_A} \kappa_{si}$$

on $\vec{P}_{el,0} = \int_{el} (\Psi_{el,0})_s^* \widehat{d}_{el} (\Psi_{el,0})_i di$ (eq. 7.214), ν_{si} és la freqüència de l'origen de la banda (eq. 7.101) i κ_{si} és el coeficient d'absorció neperià molar (eq. 7.182). També es demostra ([Craig] §4.10) que la suma de les intensitats d'oscil·lador de les transicions des d'un estat d'un sistema n -electrònic a tota la resta d'estats és

⁸³Aquesta denominació deriva del fet que, quan la transició electrònica cau en el visible, confereix un color característic al compost.

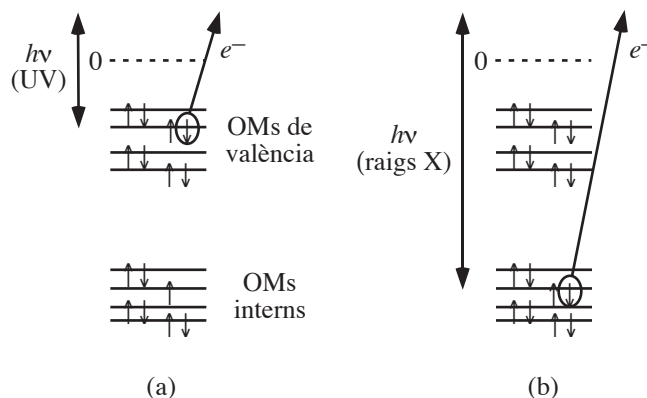
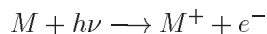


Figura 7.43: Interpretació basada en el teorema de Koopmans dels processos U-PES (a) i X-PES (b).

igual a n , i si aquesta suma es restringeix als estats derivats de l'excitació d'un sol electró el seu valor és igual a la unitat. Normalment l'estat de partida és el fonamental, i en aquest cas tant les freqüències ν_{si} com els f_{si} se'an positiu. Llavors, les intensitats d'oscil·lador de les monoexcitacions estaran compreses entre 0 i 1 i, si una d'elles és molt més intensa que la resta, tindrà un valor de f_{si} proper a la unitat.

Espectroscòpia fotoelectrònica

Existeixen diverses tècniques espectroscòpiques basades en transicions electròniques que s'aparten en major o menor grau de l'esquema anterior i reben noms específics. Entre aquestes cal destacar l'espectroscòpia fotoelectrònica (*PES*: PhotoElectron Spectroscopy), en la qual la mostra s'excita mitjançant radiació aproximadament monocromàtica de freqüència suficient per produir la ionització dels seus àtoms o molècules (M); és a dir, es tracta de transicions electròniques en les quals l'estat superior representa un catió i un electró lliure:



Ens trobem, doncs, davant d'una aplicació de l'efecte fotoelèctric, introduït en l'apartat 1.2.2. L'energia de l'estat superior no està quantitzada, ja que inclou l'energia cinètica de l'electró relativa al catió; en conseqüència podem emprar radiació de qualsevol freqüència superior al llindar d'ionització (ν_0) per excitar la mostra (fig. 1.3). Si s'usa radiació de l'UV llunyà (U-PES o UV-PES) el catió resultant queda en el seu estat electrònic fonamental o en un estat excitat de baixa energia; d'acord amb el teorema de Koopmans (teorema 5, pàg. 406), aquests estats poden interpretar-se com el resultat d'"arrencar" un electró d'un orbital HF de valència del sistema neutre (fig. 7.43 a). En canvi, si irradiem amb raigs X tous (X-PES) és possible arrencar electrons interns o, si fem ús d'un llenguatge més

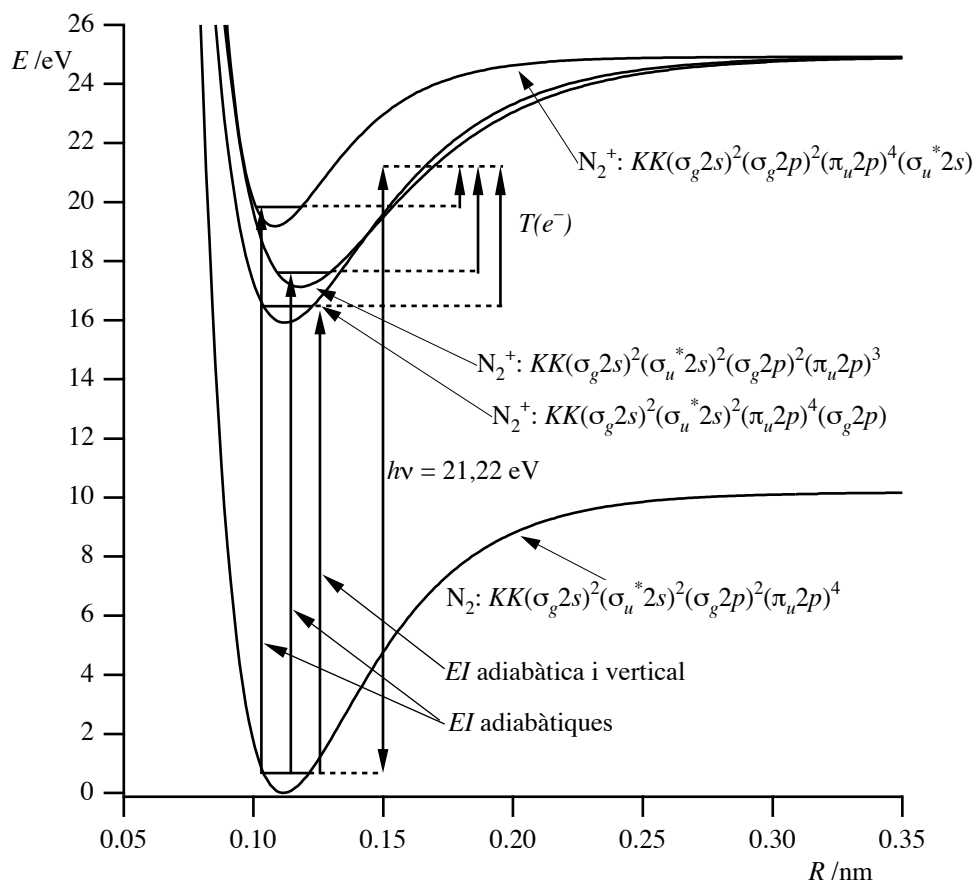


Figura 7.44: Transicions entre l'estat electrònic fonamental del N_2 i els tres estats electrònics més baixos del N_2^+ .

precís, arribar a estats electrònics més excitats del catió (fig. 7.43 b). Si igualem les energies del sistema abans i després de la ionització:

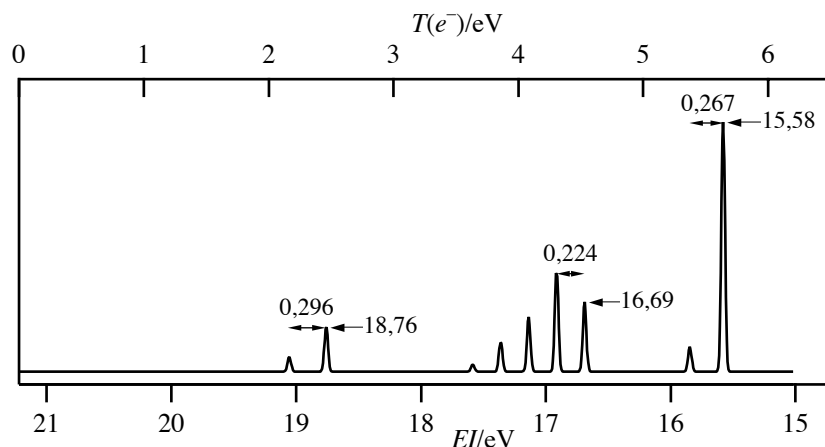
$$E(M) + h\nu = E(M^+) + T(e^-)$$

i reordenem l'equació resultant:

$$h\nu - T(e^-) = E(M^+) - E(M) \equiv EI \quad (7.227)$$

veiem que és possible determinar energies d'ionització (EI) del sistema mesurant la freqüència ν de la radiació incident i les energies cinètiques $T(e^-)$ dels electrons arrencats (fig. 7.44).

La representació del nombre d'electrons detectats per unitat de temps (mitjançant un tub multiplicador d'electrons) en funció de la seva energia cinètica (fig.

Figura 7.45: Espectre U-PES del N_2 .

7.45) produeix un espectre que té molt en comú amb els espectres electrònics ordinaris. En particular, les transicions de l'estat electrònic fonamental del sistema neutre a diferents nivells vibracionals d'un estat electrònic del catió constituiran una banda electrònica amb una estructura vibracional anàloga a la de les bandes que s'obtenen en espectroscòpia electrònica. Com que el mecanisme d'absorció de radiació és el mateix en ambdues tècniques, també ho seran les regles de selecció, i podrem emprar el principi de Franck-Condon per explicar la intensitat relativa de les bandes vibracionals que constitueixen cada banda electrònica.⁸⁴ El mètode habitualment usat per mesurar l'energia cinètica dels electrons expulsats consisteix en determinar el potencial elèctric que s'ha d'aplicar per frenar-los, la qual cosa ha fet que s'acostumi a utilitzar la unitat electró-volt (eV) per expressar l'esmentada energia (vegeu la pàg. 194).

La fig. 7.45 mostra l'espectre fotoelectrònic obtingut excitant una mostra de N_2 amb radiació de 58,4 nm (21,22 eV) emesa per un tub de descàrrega de He I.⁸⁵ La major part de la radiació que produeix aquesta font es deu a la intensa desexcitació $(1s2p)^1P_1 \rightarrow (1s^2)^1S_0$ d'àtoms prèviament excitats per les col·lisions dels electrons (recordem —apartat 7.4.5— que els nivells de la configuració $1s2s$ són metaestables). Aquesta font s'utilitza molt en

⁸⁴ Observem que M i M^+ han de tenir necessàriament valors diferents de S (que serà enter o semienter segons sigui parell o senar el nombre d'electrons); però, això no implica que s'hagi de violar la regla de selecció $\Delta S = 0$, ja que aquesta exigeix que el moment angular de spin total de M sigui igual al del sistema format pel catió M^+ i l'electró expulsat. Igualment, la regla de selecció $\Delta L = 0, \pm 1$ no restringeix les transicions permeses en una espècie atòmica, atès que el fotoelectró sempre pot ser expulsat amb un moment angular orbital que, sumat amb el catió, compleixi la regla.

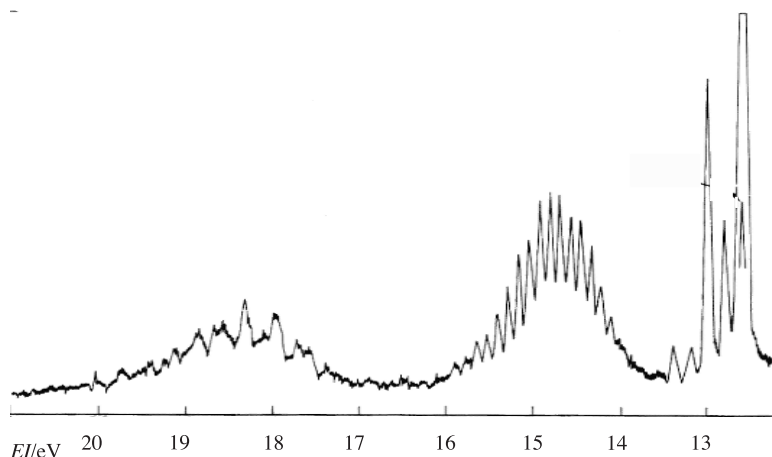
⁸⁵ Els espectroscopistes anomenen He I a l'heli neutre, He II al He^+ , etc. Si modifiquem les condicions de la descàrrega pot ionitzar-se part de l'heli del tub i fer que aquest emeti radiació de 30,4 nm (40,82 eV) produïda per la transició $n = 2 \rightarrow n = 1$ del He II.

U-PES, pel fet que l'emissió és de freqüència suficient per ionitzar qualsevol molècula i molt monocromàtica, ja que es deu a una sola transició. L'energia d'aquesta font permet accedir als tres estats electrònics més baixos del catió N_2^+ (fig. 7.44), la qual cosa origina tres bandes en l'espectre. Com més gran és l'energia cinètica dels electrons arrencats (escala superior de l'espectre de la fig. 7.45) menors seran l'energia del catió resultant i l'energia d'ionització corresponent (escala inferior) (eq. 7.227). D'aquesta manera, la línia que apareix més a la dreta de l'espectre (15,58 eV) correspondrà al procés que deixa el catió en el nivell vibracional més baix del seu estat electrònic fonamental, $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p) X^2\Sigma_g^+$, i determinarà la *EI* mínima. Les ionitzacions que, com aquesta, connecten els mínims vibracionals de dos estats electrònics s'anomenen *adiabàtiques* (vegeu la pàg. 411). A l'esquerra d'aquesta línia apareix un petit pic que correspon al primer nivell vibracional excitat del mateix estat electrònic del catió, i la diferència energètica entre ambdues permet obtenir el nombre d'ones de la transició vibracional $1 \leftarrow 0$ d'aquest estat:

$$\bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} = \frac{0,267 \times e}{hc} = 2150 \text{ cm}^{-1}$$

D'acord amb el principi de Franck-Condon, les poques línies que presenta aquesta banda i el fet que la més intensa (ionització *vertical*) correspongui a la transició $0 \leftarrow 0$ indiquen que els estats electrònics implicats han de tenir distàncies internuclears d'equilibri similars, tal i com s'aprecia a la figura. A partir de 16,69 eV apareixen les línies de la banda associada al primer nivell electrònic excitat del catió: $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^3 A^2\Pi_u$. D'acord amb les configuracions dels estats fonamentals del catió i del sistema neutre (eq. (6.124), pàg. 433), caldria esperar que l'HOMO d'aquest fos l'orbital $\sigma_g 2p$; tanmateix, càlculs Hartree-Fock demostren que l'HOMO és l'orbital $\pi_u 2p$, de manera que el teorema de Koopmans prediu una ordenació energètica incorrecta dels dos processos d'ionització (vegeu la discussió que segueix a l'eq. (6.124)). La segona banda és més ampla que la primera, i la seva línia més intensa no correspon a la ionització adiabàtica, a causa de l'augment de la distància internuclear que comporta, en aquest cas, la ionització. La menor separació que s'observa entre les línies d'aquesta banda ($\bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 1810 \text{ cm}^{-1}$), fa palès que la constant de força del catió és ara més petita; és a dir, l'enllaç s'afebleix més en arrencar-li un electró $\pi_u 2p$ que un $\sigma_g 2p$, en concordància amb l'augment que experimenta la distància internuclear al primer cas. La tercera banda correspon al nivell $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_u^* 2s) B^2\Sigma_u^+$ del catió. Com la primera, presenta només dues línies, la qual cosa concorda amb un canvi petit en la distància d'enllaç. Per al catió, aquesta és menor que en els altres dos estats, i la freqüència vibracional és més gran ($\bar{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 2390 \text{ cm}^{-1}$). Les bandes amb diverses components vibracionals permeten calcular paràmetres vibracionals d'equilibri del catió de la mateixa manera que en els espectres electrònics (exercici 7.63).

☞ La fig. 7.46 mostra l'espectre fotoelectrònic del vapor d'aigua a baixa pressió

Figura 7.46: Espectre U-PES del H_2O .

obtingut amb un tub de descàrrega de He I, en què es distingeixen tres bandes electròniques. L'estat electrònic i vibracional de partida és en els tres casos el fonamental del H_2O , la configuració electrònica del qual és (eq. 6.152):

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

La banda que apareix a energies d'ionització més baixes correspon a processos en els quals s'arrenca un electró de l'HOMO ($1b_1$) del H_2O , resultant un ió H_2O^+ en el seu estat fonamental X^2B_1 . Com que aquest orbital és no enllaçant (cinquè OM de la fig. 6.53, pàg. 457), la seva pèrdua no afebleix gaire l'enllaç entre els àtoms i la geometria de la molècula no pateix una variació important. En conseqüència, les transicions més probables són aquelles en les quals els nombres quàntics vibracionals no canvien o experimenten canvis petits, donant lloc a una banda electrònica estreta (amb poques components vibracionals). A energies d'ionització una mica més grans apareix una segona banda electrònica associada a l'expulsió d'un electró $3a_1$, que deixa el catió en el seu primer estat excitat A^2A_1 . L'orbital $3a_1$ és lleugerament enllaçant a causa del lòbul que presenta entre els dos enllaços OH (quart OM de la fig. 6.53), i els seus electrons afavoreixen l'estructura angular del H_2O , tal i com s'aprecia en la fig. 6.60 (pàg. 473). La pèrdua d'un d'ells té un notable efecte sobre el valor d'aquest angle, que s'obre fins a un valor proper als 180° . El mode normal més afectat per aquesta variació és la flexió de l'angle HOH, el nombre quàntic del qual admet una àmplia sèrie de canvis; això confereix a la banda electrònica una amplada considerable. La tercera banda correspon a l'expulsió d'un electró de l'OM fortament enllaçant $1b_2$ (el tercer de la fig. 6.53), procés que afectarà tant a la longitud dels enllaços com a l'angle. Això es tradueix en un ampli marge de canvis en els nombres quàntics de flexió i tensió i condueix a una banda àmplia amb una estructura vibracional complexa.

Exercici 7.63

L'espectre U-PES del H_2 , obtingut mitjançant un tub de descàrrega de He I, presenta una sèrie de línies que corresponen a la progressió ($v' \leftarrow 0$) de la banda $\text{H}_2^+ (X^2\Sigma_g^+) \leftarrow \text{H}_2 (X^1\Sigma_g^+)$ les energies d'ionització de les quals es recullen en la taula següent (T. H. Lee y J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **61**, 2747 (1974)):

v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EI/eV	15,43	15,70	15,96	16,20	16,42	16,63	16,83	17,01	17,18	17,34

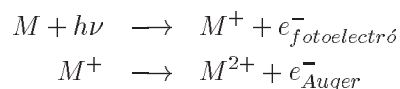
- a) Determineu la freqüència vibracional d'equilibri (en cm^{-1}) i la constant d'anharmonicitat del H_2^+ en el seu estat electrònic fonamental.
b) El límit de convergència de la progressió observada es troba al voltant dels 18,05 eV. Determineu l'energia de dissociació (D_0 en eV) del H_2^+ .
c) La dissociació de la molècula H_2 en el seu estat electrònic fonamental condueix a dos àtoms d'hidrogen en llurs respectius estats fonamentals, i la de l'ió H_2^+ condueix a un àtom d'hidrogen en el seu estat fonamental i un protó. Tenint en compte tot això, determineu l'energia de dissociació (D_0 en eV) del H_2 . *Resultats:* a) 2280; 0,025; b) 2,62; c) 4,44.

L'energia necessària per arrancar un electró 1s d'un àtom depèn essencialment de la càrrega nuclear, la qual cosa fa de la X-PES una excel·lent eina per analitzar qualitativament i quantitativa els elements que constitueixen una mostra. Per això, la X-PES es coneix també com *espectroscòpia electrònica per a l'anàlisi química* (ESCA: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Per a una mateixa càrrega nuclear, l'energia dels electrons 1s depèn lleugerament de l'entorn que envolta el nucli en la molècula, la qual cosa constitueix una valuosa ajuda per identificar la molècula que conté l'àtom en qüestió. Com que els electrons interns es veuen poc afectats per l'estat d'agregació de la mostra, podem utilitzar mostres gasoses, líquides o sòlides per obtenir espectres X-PES; en canvi els espectres U-PES s'obtenen normalment a partir de mostres gasoses a baixa pressió. Les fonts usals en X-PES són metalls bombardejats per electrons; aquests arrenquen electrons interns dels àtoms superficials del metall, i la radiació es produeix quan un electró de valència passa a ocupar el forat que ha deixat l'electró arrencat. El magnesi, per exemple, produeix radiació de 1253,7 eV (K_{α_1}) i 1253,4 eV (K_{α_2}). També es pot usar radiació produïda per un sincrotró (sol o combinat amb un anell d'emmagatzemament), la longitud d'ona del qual pot variar-se des de la zona mil·limètrica fins a la dels raigs X.

La resolució de l'espectroscòpia fotoelectrònica és petita en comparació amb la de l'espectroscòpia electrònica, a causa, principalment, de la baixa precisió dels sistemes de mesura de l'energia cinètica dels electrons. Una manera de millorar la resolució consisteix a emprar una variant de la tècnica, coneguda amb el nom d'*espectroscòpia fotoelectrònica d'energia cinètica nul·la* (ZEKE-PES: ZEro Kinetic Energy PES), on es detecten únicament els electrons amb energia cinètica

nul·la produïts mitjançant una font de radiació monocromàtica sintonitzable (normalment un làser) la freqüència de la qual escombra la zona de l'espectre que volem estudiar.

Quan la PES s'usa per analitzar superfícies sòlides, hom sol anomenar-la *espectroscòpia de fotoemissió* (les sigles són les mateixes). La profunditat màxima dels electrons arrencats és de 0,1-1 nm, la qual cosa assegura que només s'analitzin les capes d'àtoms més superficials. Una altra tècnica molt útil per a l'anàlisi elemental de superfícies, pel·lícules fines i interfases i que està estretament emparentada amb la X-PES és l'*espectroscòpia Auger* (*AES*: Auger Electron Spectroscopy). L'efecte Auger⁸⁶ implica l'expulsió d'un electró intern (el fotoelectró) seguida d'una desexcitació no radiativa del catió resultant que provoca l'expulsió d'un segon electró (l'electró Auger):



La segona etapa del procés pot interpretar-se com una “caiguda” d'un dels electrons de valència del monocatió al “forat” deixat pel fotoelectró, invertint-se l'energia despresa en l'expulsió d'un electró de valència (fig. 7.47 a). La desexcitació de M^+ també pot produir-se per emissió espontània de radiació (fig. 7.47 b), produint el que es coneix amb el nom de *fluorescència de raigs X*. Els espectres Auger són representacions del nombre d'electrons Auger emesos en funció de la seva energia cinètica, i presenten pics característics dels elements que constitueixen la superfície analitzada (a excepció de l'hidrogen i de l'heli, que no tenen electrons interns). Per provocar la primera ionització d'un procés Auger es pot emprar un feix d'electrons d'entre 3 i 20 keV en lloc d'un de raigs X. La *microscòpia Auger d'escombratge* (*SAM*: Scanning Auger Microscopy) és una variant de la tècnica on s'obté un mapa de la superfície a partir d'una sèrie d'escombratges amb un feix d'electrons finament focalitzat.

En l'*espectroscòpia d'estructura fina d'absorció de raigs X estesa* (*EXAFS*: Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) s'analitzen certes oscil·lacions que presenten les corbes d'absorció de raigs X, que són causades per interferències entre les funcions d'ona que corresponen a diferents trajectòries dels fotoelectrons. Algunes d'aquestes trajectòries són dispersades pels àtoms propers, i les interferències entre unes i altres proporcionen informació sobre el nombre atòmic i la disposició dels esmentats àtoms. S'usa per determinar la disposició dels lligands al voltant de metalls de transició, l'estructura de superfícies (*SEXAFS*: Surface EXAFS), etc. Com a font de radiació s'utilitza un sincrotró, que permet escombrar l'interval de freqüències apropiat amb radiació monocromàtica.

⁸⁶Pierre Victor Auger descobrí aquest efecte el 1923, però la tècnica espectroscòpica relacionada inicià el seu desenvolupament el 1967.

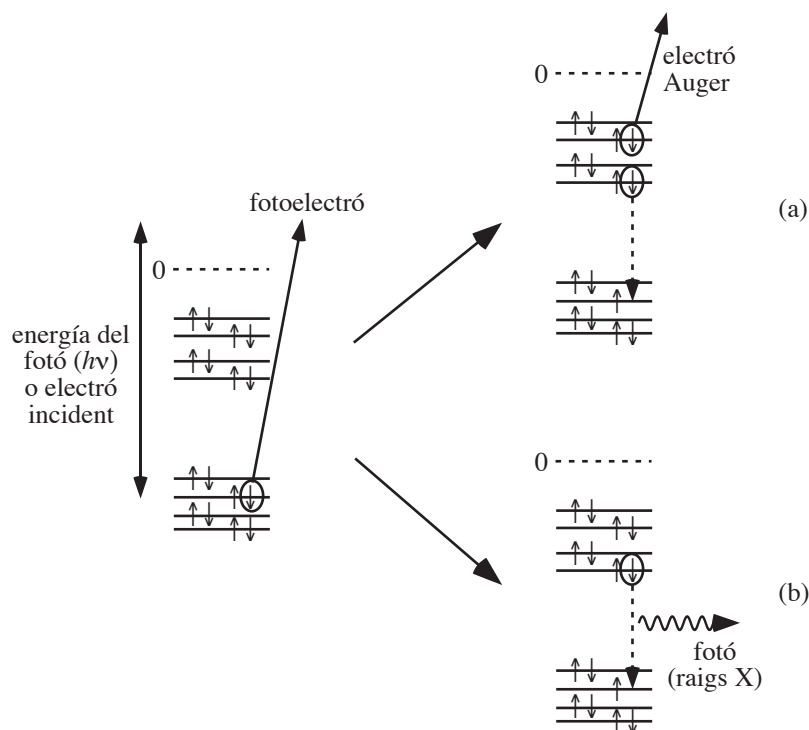


Figura 7.47: Interpretació d'un procés Auger (a) i de la fluorescència de raigs X (b) segons el teorema de Koopmans.

7.10 Làsers

En l'apartat 7.4.5 hem vist que la radiació emesa per les fonts convencionals no és unidireccional ni polaritzada pel fet que es produeix quasi exclusivament per emissió espontània. L'emissió induïda, en canvi, "hereta" les propietats de la radiació inductora, però per produir-la ens trobem davant d'un problema: tot i que les probabilitats d'absorció i d'emissió induïda entre dos estats determinats són iguals (eq. 7.93), el nombre d'absorpcions serà normalment superior al d'emissions induïdes, a causa de la major població dels nivells inferiors, i no s'observarà emissió induïda neta (eq. 7.169). La imatge corpuscular de la radiació proporciona una interpretació senzilla d'aquest fet: els fotons que incideixen sobre la mostra tindran major probabilitat d'interaccionar amb molècules en el nivell inferior que amb les del superior i, en conseqüència, major probabilitat de ser absorbits que d'induir emissions, la qual cosa condueix a una atenuació progressiva del feix incident (vegeu la fig. 7.48 a i la secció 7.8). Es coneixen casos d'emissió induïda natural en gasos a molt baixa pressió, com és el cas del CO_2 de l'atmosfera de Mart sota l'acció de la radiació infraroja solar, o l'emissió de microones per part de núvols gasosos situats a prop de certs estels. En la Terra no es produeixen proporcions

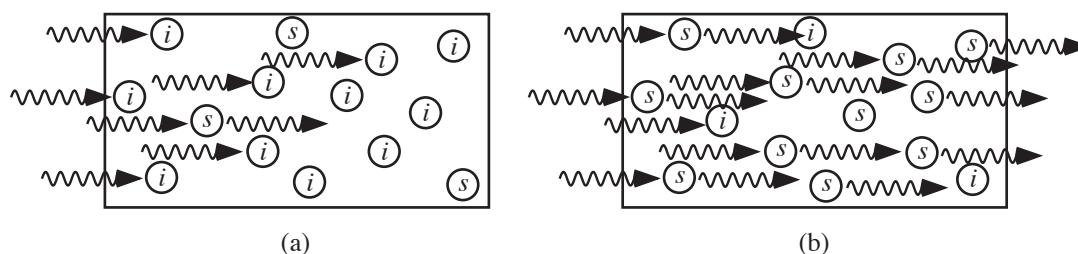


Figura 7.48: En condicions d'equilibri tèrmic la major part de les molècules es troba en l'estat de menor energia (*i*) i domina l'absorció (a), però si s'inverteixen les poblacions s'autoamplifica l'emissió induïda (b).

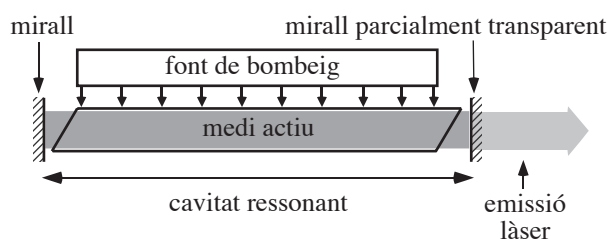


Figura 7.49: Esquema d'un làser.

apreciables d'emissió induïda de forma natural, però podem alterar artificialment les poblacions d'equilibri d'una mostra (eq. 7.161) de manera que la població d'algun estat excitat superi la d'un altre d'energia inferior i l'emissió induïda passi a ser l'efecte predominant. Aquesta alteració de les condicions d'equilibri termodinàmic es coneix com *inversió de poblacions*. Els fotons que travessen una mostra la població de la qual està invertida tindran major probabilitat de trobar molècules en l'estat superior *i*, per tant, provocaran més emissions induïdes que absorcions. Cada fotó produït se sumará al *pool* de potencials inductors *i*, mentre hi hagi suficient proporció de molècules en l'estat superior, anirà augmentant el nombre de fotons; és a dir, la intensitat de la radiació (fig. 7.48 b). Si la radiació correspon a la regió visible de l'espectre o a les seves proximitats direm que s'ha produït efecte *làser* (Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation), i si correspon a la zona de microones l'anomenarem efecte *màser* (Microwave Amplification by the Stimulated Emission of Radiation).

En realitat, un cop invertides les poblacions no és necessària una aportació de radiació externa perquè s'iniciï l'efecte làser: la radiació emesa espontàniament s'autoamplificarà ràpidament per emissió induïda. Per aconseguir que aquesta emissió adquireixi caràcter *dirreccional* (que els seus fotons viatgin paral·lels entre ells) es disposa la substància emissora o *medi actiu* en forma de cilindre prim amb miralls a les cares (fig. 7.49); aquest dispositiu es coneix com *cavitat ressonant* o *ressonador*. La major part de la radiació emesa espontàniament escapa per les parets laterals del ressonador, i només s'amplifica la que es dirigeix paral·lelament

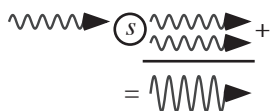


Figura 7.50: Interferència constructiva entre diferents ones en fase.

a l'eix del cilindre. Com que cada fotó induït conserva la direcció de l'inductor, la radiació amplificada tindrà caràcter direccional. Els miralls augmenten el recorregut d'aquesta radiació al llarg de la cavitat, afavorint la seva amplificació i accentuant el seu caràcter direccional. Un d'aquests és parcialment transparent, i permet que part de la radiació làser surti de la cavitat i pugui ser utilitzada. Cada fotó induït conserva també la freqüència de l'inductor, de manera que, si la inversió de poblacions afecta només a una o a unes poques transicions, la radiació làser serà essencialment *monocromàtica* o contindrà un nombre reduït de components monocromàtiques. Amb dispositius especials, és possible reduir l'interval de freqüències de l'emissió molt per sota de l'eixamplament Doppler d'una única transició en fase gasosa. Quan una ona monocromàtica induïx l'emissió de radiació, aquesta no només conserva la direcció i la freqüència de la primera, sinó també la seva *fase*, per la qual cosa els màxims i mínims d'ambdues ones se superposen i produeixen una interferència constructiva (fig. 7.50). Per això, hom diu que la radiació làser és *coherent*. Es pot aconseguir que la radiació làser estigui també *polaritzada linealment*; per exemple, col·locant en els extrems de la cavitat ressonant dues finestres de vidre que formin un determinat angle (angle de Brewster) respecte de l'eix de la cavitat (fig. 7.49). Aquestes finestres eliminen la component de la radiació polaritzada segons la direcció horitzontal i en conseqüència només s'amplifica la component vertical.

Vegem amb una mica més de detall com es produeix l'amplificació de la radiació. En la secció 7.6 hem vist que, en una mostra que conté molècules amb dos nivells d'energia no degenerats $E_s > E_i$, la variació del nombre de molècules en el nivell superior per unitat de temps és (eq. 7.159):

$$\frac{dN_s}{dt} = (N_i - N_s) B_{si} u(\nu_{si}) + N_i R_{s \leftarrow i} - N_s (A_{si} + R_{s \rightarrow i}) \quad (7.228)$$

Si no incideix radiació sobre el medi actiu només actuen els mecanismes de relaxació (els termes independents de $u(\nu)$), per la qual cosa, després de produir-se una inversió de poblacions, s'iniciarà una emissió radiativa espontània. Aquesta produirà una densitat d'energia radiant $u(\nu)$ que induirà emissions i absorcions però, com que $N_s > N_i$, predominaran les primeres i la densitat d'energia $u(\nu)$ augmentarà sostingudament mentre duri la inversió.⁸⁷ Aquest ràpid augment farà

⁸⁷Es fàcil comprovar que, si els nivells E_s i E_i tenen degeneracions d_s i d_i , la condició perquè augmenti la intensitat passa a ser:

$$\frac{N_s}{N_i} > \frac{d_s}{d_i}$$

que el terme proporcional a $u(\nu)$ de l'eq. (7.228) predomini de seguida sobre el d'emissió espontània, amb la qual cosa l'energia neta emesa per unitat de temps serà:

$$\frac{dE_{em}}{dt} = (N_s - N_i) B_{si} u(\nu_{si}) h \nu_{si} \quad (7.229)$$

Un desenvolupament paral·lel al que ens va permetre deduir la llei de Lambert-Beer (de l'eq. (7.171) a l'eq. (7.183)) condueix, a partir de l'eq. (7.229), al resultat següent:

$$I_l(\nu_{si}) = I_0(\nu_{si}) e^{\kappa_{si}([C_s] - [C_i])l} \quad (7.230)$$

on $I_l(\nu)$ és la intensitat radiant per unitat de freqüència en el medi actiu, $[C_s]$ i $[C_i]$ són les concentracions de molècules en els estats superior i inferior i κ_{si} és el coeficient d'absorció neperià molar de la transició (eq. 7.182). Com que $[C_s] > [C_i]$, la intensitat radiant augmentarà exponencialment al llarg de la mostra i es produirà efecte làser. Els miralls de la cavitat ressonant fan que els fotons la recorrin diverses vegades abans d'abandonar-la, la qual cosa es tradueix en un important augment en la longitud efectiva de la cavitat (l) i fa que la intensitat s'amplifiqui encara molt més. La monocromaticitat de la radiació amplificada fa que l'energia d'aquesta es concentri en un interval de freqüències molt petit, podent-se aconseguir valors elevadíssims de la intensitat radiant per unitat de freqüència. Òbviament, el creixement exponencial de la intensitat no és il·limitat atès que produeix una disminució de $[C_s]$ que, a falta d'una aportació energètica que mantingui la inversió poblacional, acabarà canviant el signe de l'exponent i farà desaparèixer l'efecte làser.⁸⁸

En la pràctica, la condició $[C_s] > [C_i]$ no és suficient perquè es produeixi l'autoamplificació de la radiació, atès que, en deduir l'eq. (7.230), no hem tingut en compte la radiació que escapa a través dels miralls o de les parets laterals de la cavitat. Si multipliquem la intensitat radiant pels coeficients de reflexió o *reflectivitats* (tants per u de radiació reflectida) de cada mirall, R_1 i R_2 , i englobem la resta de pèrdues en un paràmetre empíric γ que rebaixi el ritme de l'emissió, obtenim una equació més realista:

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

El guany del làser, que es defineix com la relació d'amplificació de la intensitat en un recorregut d'anada i tornada al llarg de la cavitat:

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

ha de ser superior a la unitat perquè es produeixi efecte làser:

$$R_1 R_2 e^{\{\kappa_{si}([C_s] - [C_i]) - \gamma\}2l} > 1$$

⁸⁸Com que l'eq. (7.230) s'ha deduït a partir d'equacions basades en un tractament pertorba-
cional de la interacció, descriurà bé la primera fase de l'emissió, quan les concentracions no han
variats molt respecte dels seus valors inicials.

és a dir,

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

Si la població del nivell superior no supera la de l'inferior en una proporció tal que es compleixi aquesta desigualtat, el medi actiu actuarà com una font convencional, produint la major part de la radiació per emissió espontània.

Exercici 7.64

¿Com es pot saber que és induïda l'emissió procedent del CO₂ de l'atmosfera de Mart il·luminada pel sol?

Solució: Ha de dependre dràsticament de la disposició del planeta respecte del Sol i serà màxima quan els dos astres i la Terra estiguin alineats.

7.10.1 Tipus de làsers

Hom pot emprar diversos criteris per tal de classificar els làsers: el tipus de material del medi actiu, el mètode usat per aconseguir la inversió de poblacions o *mecanisme de bombeig*, el caràcter *pulsant* o *continu* de l'emissió làser, el nombre de nivells energètics implicats en el procés, el caràcter fix o *sintonitzable* de la freqüència emesa, la zona de l'espectre en què emeten, la seva potència, etc. En lloc de procedir a una classificació sistemàtica ens limitarem a explicar breument les diferències entre els diferents tipus i descriure alguns làsers importants.

El medi actiu d'un làser pot ser un sòlid cristal·lí o vitri, un líquid, un gas, un plasma (gas ionitzat a alta temperatura) o inclús un feix d'electrons lliures en els làsers de raigs X. El mecanisme de bombeig sol ser òptic (una làmpada de flash, un altre làser, ...), elèctric (una descàrrega de corrent a través d'un gas, un flux electrònic a través d'una unió *n-p* entre dos semiconductors, ...) o químic (una reacció que produeixi molècules excitades), tot i que existeixen altres mecanismes, com l'accelerador de partícules d'un làser d'electrons lliures. En els làsers pulsants les transicions $E_s \rightarrow E_i$ provoquen una ràpida despoblació del nivell superior que restableix les condicions d'equilibri tèrmic, amb la qual cosa s'atura l'emissió làser. Aquesta emissió de curta durada o *pols* pot repetir-se després d'un nou bombeig, i així successivament. En els làsers de polsos ultracurts (inferiors a 1 ps) tots els fotons del pols provenen d'un sol fotó emès espontàniament, cosa que garanteix un elevat grau de coherència. En l'extrem oposat estan els làsers continus, el mecanisme de bombeig dels quals és capaç de mantenir la inversió poblacional indefinidament. En teoria, només calen dos nivells energètics per produir emissió làser, però, en la pràctica, solen estar implicats tres o més nivells en el procés de bombeig-emissió, com veurem de seguida. El grau de monocromaticitat s'acostuma a mesurar mitjançant el *factor de qualitat* Q , que és la relació entre la freqüència de la radiació i l'interval de freqüències que abarca ($\nu/\Delta\nu$) o, equivalentment, la inversa de l'amplada relativa. L'interval $\Delta\nu$ pot reduir-se introduint un dispositiu de selecció de freqüències en el ressonador; així, s'aconsegueixen fàcilment

amplades d' 1 cm^{-1} ($0,03\text{ THz}$) en els làsers continus, les quals poden rebaixar-se fins a quatre ordres de magnitud en els làsers amb freqüència estabilitzada. Per a una freqüència de 500 THz , típica del visible, les amplades relatives (10^{-4} - 10^{-8}) arriben a ser inferiors a les causades per l'efecte Doppler ($\approx 10^{-6}$ a temperatura ambient) i properes a l'amplada natural ($\approx 10^{-9}$) (vegeu l'exercici 7.45 b). Una elevada monocromaticitat és essencial per a certes aplicacions espectroscòpiques i per a la separació isotòpica. Les freqüències abarquen des de la zona de microones fins a l'ultraviolat, i inclús els raigs X. La potència dels làsers és molt variable: n'hi ha que emeten polsos de l'ordre del μW que duren $1\text{ }\mu\text{s}$ i d'altres generen més d' 1 MW durant diversos segons. L'energia del raig emès sol ser de l'1 al 2% de l'energia consumida (valors comparables al rendiment lumínic d'una bombeta incandescent), malgrat que hi ha làsers els rendiments dels quals arriben al 70%. Uns operen a temperatures tan baixes com -200°C i d'altres necessiten temperatures suficients per volatilitzar metalls, el vapor dels quals forma el medi actiu.

El 1954 Charles Hard Townes (premi Nobel de física el 1964) construí el primer dispositiu per amplificar l'emissió estimulada: un **màser** on el medi actiu és un feix de molècules **d'amoníac**. Aquestes tenen dos estats vibracionals d'energies molt properes ($\Delta E/h \approx 24\text{ GHz}$), les poblacions dels quals són molt semblants a temperatura ambient (vegeu la fig. 3.20 i l'exercici 7.42 f). La petita diferència entre els moments dipolars d'ambdós estats permet separar-los mitjançant un camp elèctric inhomogeni i seleccionar un feix format per molècules en l'estat excitat.

El 1958 Artur Leonard Schawlow (premi Nobel de física el 1981) i Townes varen descriure les condicions necessàries per amplificar l'emissió induïda en el visible i en l'IR, i el 1959 Schawlow proposà usar una vareta de robí vermell artificial com a medi actiu. Aquestes prediccions es compliren el juliol de 1960, quan Theodore Harold Maiman construí el seu **làser polsant de robí**. Els responsables de la seva emissió són els àtoms del Cr del robí artificial (0,05% de Cr_2O_3 en una xarxa cristal·lina de Al_2O_3) activats mitjançant un sistema de bombeig òptic: una làmpada en espiral que envolta la vareta de robí emet un potent *flash* de llum blanca que excita els àtoms de Cr des de l'estat fonamental ($^4A_2$) als estats excitats $^4T_2$ i $^4T_1$ (fig. 7.51). Aquestes absorcions es produeixen en les zones verda i violeta de l'espectre visible, i són les responsables del color vermell del robí (la llum blanca es pot obtenir superposant feixos de llum vermella, verda i blava). Els àtoms excitats pel *flash* transmeten ràpidament part de la seva energia als modes vibracionals de la xarxa cristal·lina passant a l'estat metaestable ^2E , la vida del qual és uns set ordres de magnitud superior a la dels estats $^4T_2$ i $^4T_1$. L'acumulació d'àtoms en aquell estat produeix un augment de la seva població per sobre de la de l'estat fonamental ($^4A_2$), produint-se un curt però intens pols làser en la zona vermella de l'espectre (vegeu l'exercici 7.65). Cada nou pols requereix un nou *flash*, després de refredar la barra de robí.

Tot i que el pioner làser de robí i algunes variants del mateix se segueixen emprant avui en dia, són molt més freqüents, entre els làsers amb medi actiu sòlid, els de neodimi com impuresa d'una xarxa cristal·lina de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (**Nd-YAG**: Nd-Yttrium Aluminium Garnet) o en una matriu vítria (**Nd-vidre**). En ambdós

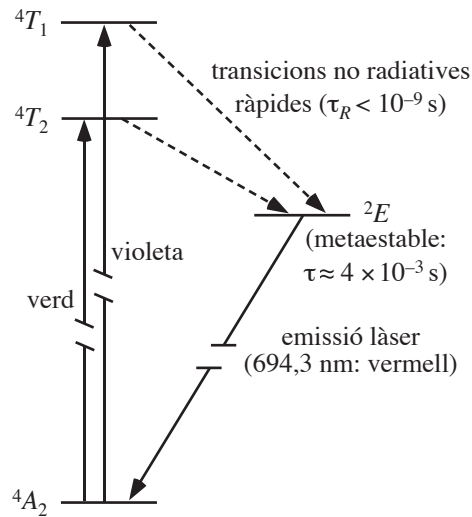


Figura 7.51: Transicions implicades en l'emissió del làser de robí. Les fletxes discontinües representen transicions no radiatives.

casos el bombeig és òptic, i en el primer, l'elevada conductivitat tèrmica del YAG el fa especialment adequat per al funcionament en mode continu.

Exercici 7.65

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

Resposta: No; el color vermell del cristall es deu al fet que les excitacions (permeses) des del nivell fonamental als nivells excitats segon i tercer absorbeixen les components verda i violeta de la llum blanca que el travessa; en canvi, l'emissió làser vermella és deguda al fet que aquest és el color de la radiació produïda en la desexcitació (prohibida) des del primer nivell excitat.

En els **làsers de semiconductor** el medi actiu també és un sòlid, però el seu funcionament difereix considerablement dels anteriors. Si apliquem una diferència de potencial a una unió entre un semiconductor de tipus n i un de tipus p es produeix una caiguda energètica d'electrons des de la banda de conducció del primer fins a la de valència del segon, amb la consegüent emissió de radiació (fig. 7.52). Aquest és, en essència, el funcionament d'un *LED* (Light Emitting Diode). Un disseny adequat del medi emissor condueix a l'amplificació làser de l'emissió, que es manté mentre existeixi un flux suficient de corrent elèctric. Es poden construir làsers de semiconductor més petits que un gra de sal, tot i que tindran divergències relativament grans que hauran de ser corregides mitjançant instruments òptics. El seu ús en els capçals lectors dels discs compactes és ben conegut.

Entre els que utilitzen un medi actiu gasós el més popular és el **làser de He-Ne**

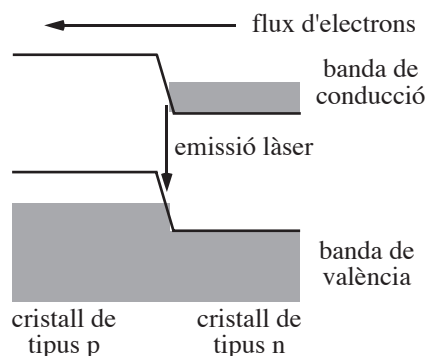


Figura 7.52: Esquema energètic d'un làser de semiconductor.

que, a més, és el primer làser continu construït i el primer en comercialitzar-se, el 1962. La seva cavitat ressonant és un tub de vidre que conté una mescla d'heli i neó a baixa pressió (aproximadament, 1 hPa de He i 0,1 hPa de Ne) amb un elèctrode en cada extrem. En fer passar corrent elèctric entre els elèctrodes, els electrons que travessen el tub col·lisionen amb els àtoms —especialment amb els d'heli, més abundants— excitant-los. Els àtoms d'heli excitats s'acumulen en els nivells metaestables $^3S_1$ i $^1S_0$ de la primera configuració excitada $1s2s$ (vegeu l'apartat 7.4.5). Les energies de desexcitació d'aquests dos nivells són, respectivament, similars a les dels estats de les configuracions $2p^54s$ i $2p^55s$ del neó (fig. 7.53), la qual cosa fa que les col·lisions inelàstiques entre àtoms d'heli i de neó constitueixin una eficaç alternativa per a la desexcitació dels primers per transferència d'energia als segons. D'aquesta manera els estats de les configuracions $2p^54s$ i $2p^55s$ del neó adquireixen poblacions superiors a les d'altres estats excitats de menor energia (que no poden poblar-se mitjançant col·lisions amb àtoms d'heli), amb la qual cosa es pot produir emissió làser en el visible ($2p^55s \rightarrow 2p^53p$) i en l'infraroig ($2p^55s \rightarrow 2p^54p$ i $2p^54s \rightarrow 2p^53p$). Cadascuna d'aquestes emissions consta de diverses línies de longituds d'ona properes (exercici 7.66). En els models més usats, se selecciona la línia que correspon a la transició $(2p^55s)^1P_1 \rightarrow (2p^53p)^3P_2$ (632,8 nm) la qual, tot i estar prohibida per la regla de selecció $\Delta S = 0$, és la més intensa per a les configuracions implicades (la interacció spin-òrbita és important en aquests estats). Per a aquestes transicions, la vida mitjana de l'estat inferior és unes 10 vegades més petita que la del superior, la qual cosa permet el funcionament en mode continu. La potència d'aquest tipus de làsers és petita (uns pocs mil·livats), però també ho és el seu volum i el seu preu, raons per les quals s'han aplicat en camps molt diferents. Un dels més coneguts és el dels lectors de codis de barres dels comerços.

En el **làser d'anhidrid carbònic** el medi actiu és una mescla gasosa de CO_2 , N_2 i He en proporcions variables (valors típics són 1:4:5), i les transicions que intervenen en el procés no són electròniques, sinó vibracionals, i es produeixen, per tant, en la zona infraroja de l'espectre. La inversió de poblacions es produeix per un mecanisme similar al del làser de He-Ne: una descàrrega electrònica

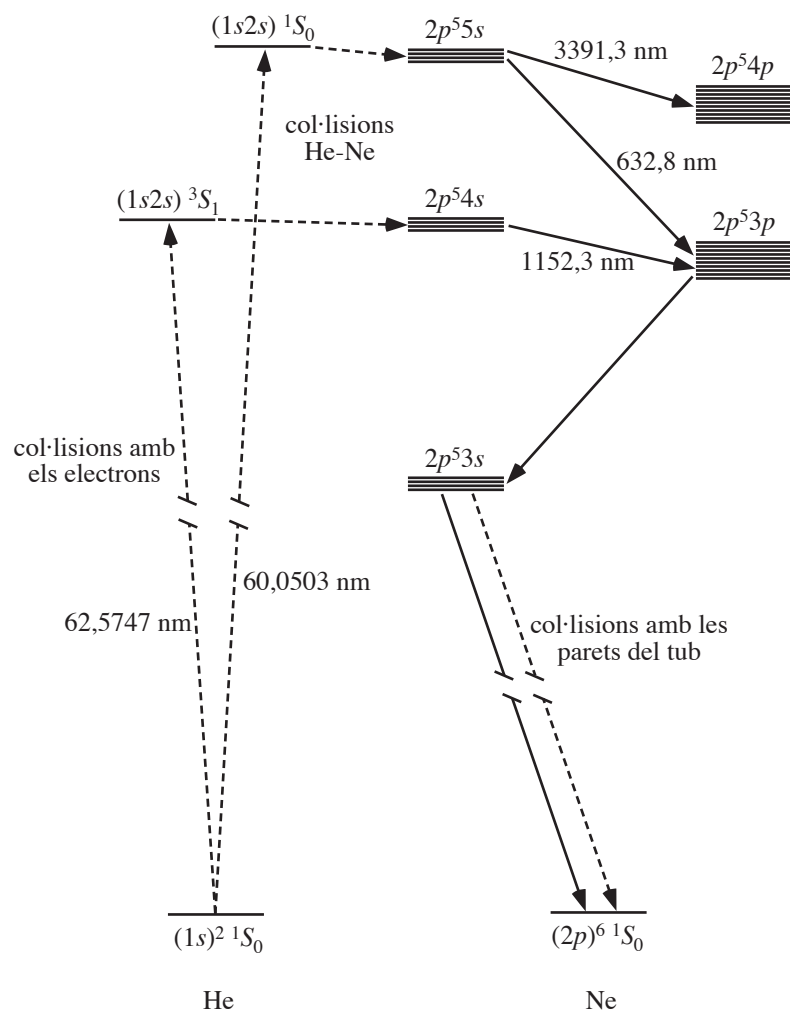


Figura 7.53: Transicions implicades en el làser de He-Ne. Les fletxes discontinúes representen transicions no radiatives.

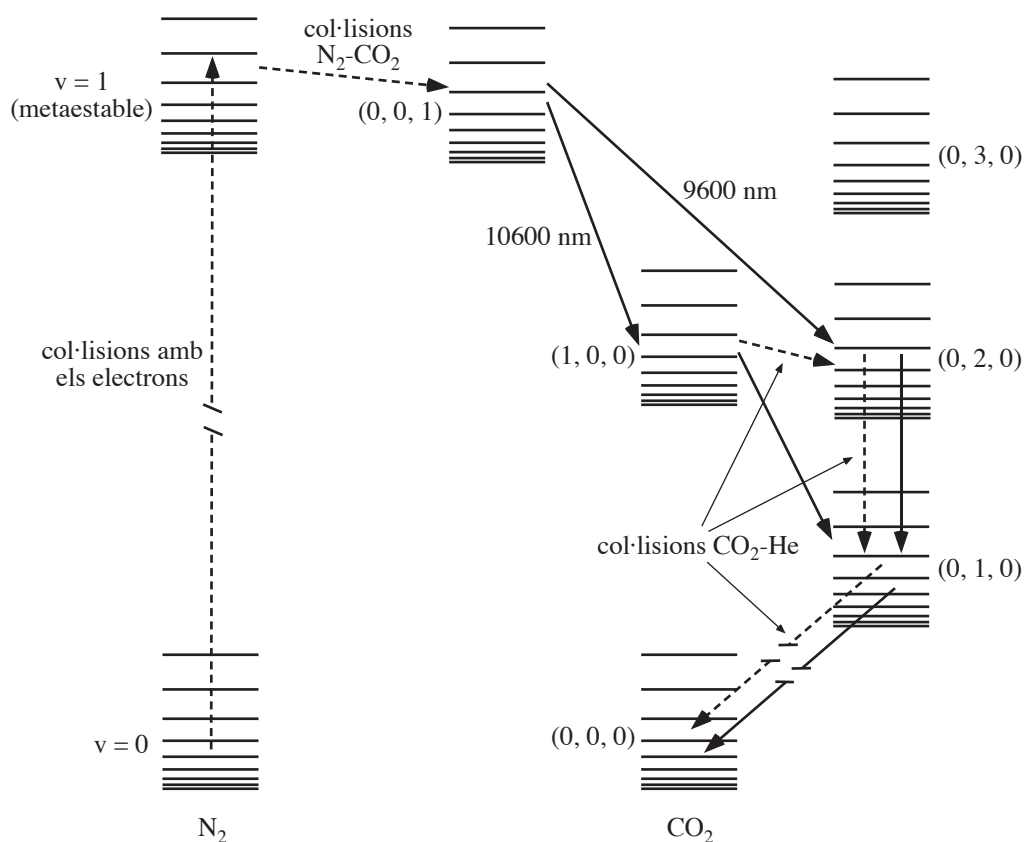


Figura 7.54: Transicions implicades en el làser de CO₂. Les fletxes discontinúes representen transicions no radiatives.

excita molècules de N₂ a diversos nivells rotacionals del primer nivell vibracional excitat (fig. 7.54). Aquests són metaestables, ja que, en no tenir la molècula moment dipolar permanent, estan prohibides les transicions radiatives de retorn al nivell vibracional fonamental. D'altra banda, el CO₂ té un nivell vibracional —el $(0,0,1)$ — amb una energia d'excitació una mica inferior a la del N₂, i això permet una eficient transferència energètica en les col·lisions entre molècules excitades de N₂ i molècules no excitades de CO₂. D'aquesta manera, el nivell $(0,0,1)$ del CO₂ es pobla més que els nivells de menor energia $(1,0,0)$ i $(0,2,0)$, que no poden poblar-se per col·lisions amb àtoms de N₂. L'emissió làser es produeix entorn dels 10600 nm ($(0,0,1) \rightarrow (1,0,0)$) i dels 9600 nm ($(0,0,1) \rightarrow (0,2,0)$) (exercici 7.58). La transició $(1,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ està prohibida, i, en conseqüència, el nivell es desexcitarà a través del $(0,1,0)$ o per col·lisions. La funció del He és, precisament, facilitar les transferències col·lisionals $(1,0,0) \rightarrow (0,2,0)$, $(0,2,0) \rightarrow (0,1,0)$ i $(0,1,0) \rightarrow (0,0,0)$ (les dues últimes també poden produir-se per emissió radiativa). La freqüència de

cada transició depèn dels nivells rotacionals implicats, la qual cosa permet seleccionar diferents longituds d'ona properes als valors indicats avans. D'altra banda, podem modificar la freqüència de la emissió usant CO_2 substituït isotòpicament. Els làsers de CO_2 poden assolir rendiments superiors al 50%; la potència típica és de l'ordre de les desenes de vat, tot i que poden aconseguir-se potències de l'ordre del quilovat amb els models més grans. Els làsers de CO_2 s'utilitzen molt en la indústria per perforar, tallar o soldar materials, per induir reaccions químiques, en cirurgia, etc. Aquesta última aplicació es basa en la vaporització instantània de l'aigua de les cèl·lules i la simultània cauterització dels teixits que envolten el punt d'aplicació del làser, la qual cosa permet tallar teixits amb pèrdues de sang molt menors que les produïdes per un bisturí convencional.

En els **làsers químics**, una reacció química produeix una espècie excitada, la qual presentarà inversió poblacional respecte del seu estat fonamental. Alguns d'aquests no necessiten subministrament de corrent (atès que l'aportació energètica la proporcionen els reactius de la reacció), i és per això que tenen importants àmbits d'aplicació. Un exemple de làser químic és el **de iode**, on es produeixen àtoms excitats d'aquest element per fotodissociació d'un compost seu, provocada per una làmpada de *flash* ultraviolada. En aquesta categoria es poden incloure també els làsers **d'excíplex**, en els quals una reacció química produeix una espècie diatòmica en un estat electrònic excitat enllaçant que, en desexcitar-se, passa a l'estat fonamental, que és no enllaçant (o molt poc enllaçant), i es dissocia. D'aquesta manera, no es produeix acumulació de molècules en l'estat fonamental i es manté fàcilment la inversió poblacional.

Per acabar, direm quelcom dels **làsers de colorant**, que es diferencien en alguns aspectes dels anteriors. El seu medi actiu està constituït per una dissolució d'un colorant orgànic, que acostuma a ser una molècula força gran amb molts modes normals de vibració. Els nivells de vibració-rotació estan molt propers entre ells i se solapen a causa de l'eixamplament produït per les fortes interaccions intermoleculars presents en fase líquida, donant lloc a un continu de nivells per a cada estat electrònic. Després del bombeig òptic des de l'estat electrònic fonamental al continu de nivells del primer nivell excitat, es produeix un ràpid decaïment no radiatiu cap al nivell inferior d'aquell continu, seguit de desexcitació fluorescent cap al continu de nivells de l'estat electrònic fonamental. Aquesta emissió cobrirà un marge continu de freqüències, i necessitarà un element dispersor dintre de la cavitat ressonant perquè l'autoamplificació làser afecti només a una component monocromàtica de l'emissió. Si girem aquest element dispersor pot variar-se contínuament la freqüència de la radiació amplificada, per la qual cosa es tractarà de làsers sintonitzables. Aquesta propietat els fa especialment útils en aplicacions espectroscòpiques.

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 $2p^54s$.

a) Indiqueu els nivells que corresponen a una i altra configuració i les transicions radiatives permeses entre ells.

b) ¿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. $^3P_2 \rightarrow ^3D_{3,2,1}$, $^3P_{2,1} \rightarrow ^3S_1$; $^3P_1 \rightarrow ^3D_{2,1}$, $^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$; $^3P_0 \rightarrow ^3D_1$, $^3P_1 \rightarrow ^3S_1$; $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$, $^1P_1$ i $^1S_0$ (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.

a) 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.

b) ¿De quantes línies cal esperar que consti la radiació làser emesa, si tenim en compte la interacció spin-òrbita?

Resultats: b) 3.

7.11 Processos multifotònics

Des que vàrem introduir el mètode de pertorbacions depenents del temps per estudiar la interacció entre matèria i radiació (apartat 7.4.1) ens hem limitat a analitzar les conseqüències que es deriven del *primer ordre pertorbacional*; en particular, la possibilitat (subjecta a les regles de selecció pertinents) que els sistemes materials experimentin transicions per absorció o emissió de fotons d'energia igual (o molt propera a) la diferència energètica entre els nivells implicats. En cadascun d'aquests processos s'absorbeix o emet un sol fotó, per la qual cosa els hem qualificat de "monofotònics". En aquest apartat veurem que, si estenem el mètode pertorbacional a ordres superiors al primer, s'obre la possibilitat de processos *multifotònics*, on la matèria intercanvia més d'un fotó amb la radiació.

Considerem un sistema sotmès a radiació de freqüència angular ω , que presenta

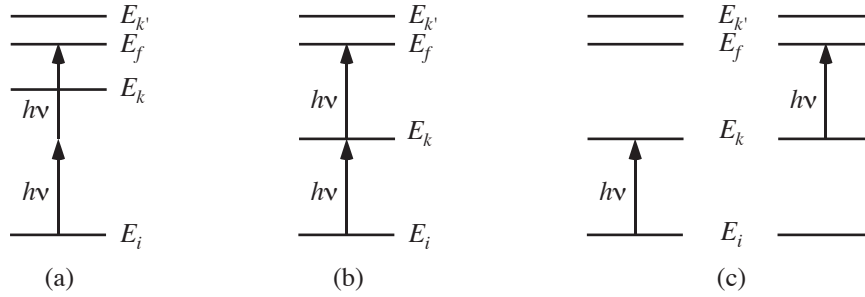


Figura 7.55: Absorció bifotònica no ressonant (a) i ressonant (b), i successió d'absorcions monofotòniques (c) entre dos nivells E_i i E_f .

dos estats Φ_i i Φ_f no degenerats⁸⁹ d'energies E_i i E_f que compleixen:

$$|E_f - E_i| \neq \hbar\omega \quad (7.231)$$

de manera que no puguin produir-se transicions monofotòniques entre els mateixos, i suposem que $\hbar\omega$ no coincideix amb la diferència energètica entre l'estat inicial o final i qualsevol altre estat estacionari Φ_k del sistema:

$$\left. \begin{aligned} |E_k - E_i| &\neq \hbar\omega \\ |E_f - E_k| &\neq \hbar\omega \end{aligned} \right\} \quad (7.232)$$

de manera que tampoc puguin produir-se transicions monofotòniques entre els uns i els altres (fig. 7.55 a). La condició (7.231) fa que el coeficient de primer ordre $c_{fi}^{(1)}(t)$ sigui virtualment nul (apartat 7.4.2), però poden no ser-ho els coeficients d'ordre superior.

⇒ Tal i com indicàrem en l'apartat 7.4.1, les equacions que determinen els coeficients de segon ordre s'obtenen substituint les dels coeficients de primer ordre (eqs. 7.74) en el membre dret de les eqs. (7.72):

$$\begin{aligned} \frac{dc_{fi}(t)}{dt} &\approx \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_{ki}^{(1)}(t) e^{i\omega_{fk}t} \langle \Phi_f | \widehat{H}_{m-r}(t) \Phi_k \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{fi}t} \langle \Phi_f | \widehat{H}_{m-r}(t) \Phi_i \rangle \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_k e^{i\omega_{fk}t} \langle \Phi_f | \widehat{H}_{m-r}(t) \Phi_k \rangle \int_0^t e^{i\omega_{ki}t'} \langle \Phi_k | \widehat{H}_{m-r}(t') \Phi_i \rangle dt' \end{aligned}$$

Integrem entre $t = 0$ i un instant $t \in (0, t_1)$ (tenint en compte que $c_{fi}(0) = 0$

⁸⁹En aquest apartat tornarem a utilitzar la notació emprada fins a l'eq. (7.89): subíndex 'i' per a l'estat inicial i 'f' per al final.

per a $f \neq i$) i anomenem t'' a la nova variable d'integració:

$$c_{fi}(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \Phi_f | \widehat{H_{m-r}}(t') | \Phi_i \rangle dt' \\ - \frac{1}{\hbar^2} \sum_k \int_0^t e^{i\omega_{fk}t''} \langle \Phi_f | \widehat{H_{m-r}}(t'') | \Phi_k \rangle \int_0^{t''} e^{i\omega_{ki}t'} \langle \Phi_k | \widehat{H_{m-r}}(t') | \Phi_i \rangle dt' dt''$$

El primer terme del segon membre és igual a $c_{fi}^{(1)}(t)$ i el segon serà la contribució de segon ordre a $c_{fi}(t)$:

$$c_{fi}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_k \int_0^t e^{i\omega_{fk}t''} \langle \Phi_f | \widehat{H_{m-r}}(t'') | \Phi_k \rangle \int_0^{t''} e^{i\omega_{ki}t'} \langle \Phi_k | \widehat{H_{m-r}}(t') | \Phi_i \rangle dt' dt''$$

Si substituïm $c_{fi}^{(2)}(t)$ a la dreta de les eqs. (7.72) obtindrem les equacions que determinen els coeficients de *tercer ordre*, i així successivament. Introduïm l'expressió de l'operador $\widehat{H_{m-r}}(t)$ per a una ona PML en l'aproximació dipolar (eqs. (7.76) i (7.77)):

$$c_{fi}^{(2)}(t) = \frac{-1}{\hbar^2} \sum_k \int_0^t e^{i\omega_{fk}t''} \langle \Phi_f | -F\widehat{W}\Phi_k \rangle \cos(\omega t'') \\ \times \int_0^{t''} e^{i\omega_{ki}t'} \langle \Phi_k | -F\widehat{W}\Phi_i \rangle \cos(\omega t') dt' dt''$$

i utilitzem la relació $\cos(\omega t) = \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ (eq (A.11), pàg. 267):

$$c_{fi}^{(2)}(t) = \frac{-F^2}{4\hbar^2} \sum_k \langle \Phi_f | \widehat{W}\Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W}\Phi_i \rangle \\ \times \int_0^t [e^{i(\omega_{fk}+\omega)t''} + e^{i(\omega_{fk}-\omega)t''}] \int_0^{t''} [e^{i(\omega_{ki}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{ki}-\omega)t'}] dt' dt'' \\ = \frac{-F^2}{4i\hbar^2} \sum_k \langle \Phi_f | \widehat{W}\Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W}\Phi_i \rangle \\ \times \int_0^t [e^{i(\omega_{fk}+\omega)t''} + e^{i(\omega_{fk}-\omega)t''}] \left[\frac{e^{i(\omega_{ki}+\omega)t''} - 1}{\omega_{ki} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ki}-\omega)t''} - 1}{\omega_{ki} - \omega} \right] dt'' \\ = \frac{-F^2}{4i\hbar^2} \sum_k \langle \Phi_f | \widehat{W}\Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W}\Phi_i \rangle \\ \times \int_0^t \left[\frac{e^{i(\omega_{fk}+\omega_{ki}+2\omega)t''} - e^{i(\omega_{fk}+\omega)t''}}{\omega_{ki} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fk}+\omega_{ki})t''} - e^{i(\omega_{fk}+\omega)t''}}{\omega_{ki} - \omega} \right. \\ \left. + \frac{e^{i(\omega_{fk}+\omega_{ki})t''} - e^{i(\omega_{fk}-\omega)t''}}{\omega_{ki} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fk}+\omega_{ki}-2\omega)t''} - e^{i(\omega_{fk}-\omega)t''}}{\omega_{ki} - \omega} \right] dt''$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{F^2}{4\hbar^2} \sum_k \langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle \\
&\times \left[\frac{e^{i(\omega_{fk} + \omega_{ki} + 2\omega)t} - 1}{(\omega_{ki} + \omega)(\omega_{fk} + \omega_{ki} + 2\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{fk} + \omega)t} - 1}{(\omega_{ki} + \omega)(\omega_{fk} + \omega)} \right. \\
&+ \frac{e^{i(\omega_{fk} + \omega_{ki})t} - 1}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{fk} + \omega_{ki})} - \frac{e^{i(\omega_{fk} + \omega)t} - 1}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{fk} + \omega)} \\
&+ \frac{e^{i(\omega_{fk} + \omega_{ki})t} - 1}{(\omega_{ki} + \omega)(\omega_{fk} + \omega_{ki})} - \frac{e^{i(\omega_{fk} - \omega)t} - 1}{(\omega_{ki} + \omega)(\omega_{fk} - \omega)} \\
&\left. + \frac{e^{i(\omega_{fk} + \omega_{ki} - 2\omega)t} - 1}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{fk} + \omega_{ki} - 2\omega)} - \frac{e^{i(\omega_{fk} - \omega)t} - 1}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{fk} - \omega)} \right] \quad (7.233)
\end{aligned}$$

El mateix raonament usat a l'hora d'analitzar el primer ordre pertorbacional (apartat 7.4.2) ens permetrà negligir els termes entre claudàtors el denominador dels quals no pugui anul·lar-se. En efecte, les hipòtesis (7.232) permeten negligir els quatre termes el denominador dels quals és de la forma $(\omega_{ki} \pm \omega)(\omega_{fk} \pm \omega)$ i els dos que tenen:

$$(\omega_{ki} \pm \omega)(\omega_{fk} + \omega_{ki}) = (\omega_{ki} \pm \omega)\omega_{fi} \quad (7.234)$$

Si expressem els dos termes restants en funció de $\omega_{fi} = \omega_{fk} + \omega_{ki}$ i traiem fora del sumatori els quocients:

$$C_{\pm} \equiv \frac{e^{i(\omega_{fi} \pm 2\omega)t_1} - 1}{\omega_{fi} \pm 2\omega}$$

que no depenen de l'índex k , ens queda:

$$\begin{aligned}
c_{fi}^{(2)}(t) &= \frac{F^2}{4\hbar^2} \left[C_+ \sum_k \frac{\langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{\omega_{ki} + \omega} \right. \\
&\quad \left. + C_- \sum_k \frac{\langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{\omega_{ki} - \omega} \right] \quad (\text{ona PML}) \quad (7.235)
\end{aligned}$$

Observem que, si efectuem la substitució:

$$\sum_k \frac{F^2 \langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{4\hbar^2(\omega_{ki} \pm \omega)} \rightarrow \frac{F \langle \Phi_f | \widehat{W} \Phi_i \rangle}{2\hbar} \quad (7.236)$$

i la de 2ω per ω en l'expressió (7.235) per a $c_{fi}^{(2)}(t)$, aquesta es redueix a l'expressió (7.79) per a $c_{fi}^{(1)}(t)$. En conseqüència, un raonament anàleg al que es va utilitzar en l'apartat 7.4.2 per passar de l'eq. (7.84) a l'eq. (7.86) demostrarà que, si $E_f > E_i$

(és a dir, $\omega_{fi} > 0$), C_- prendrà valors significatius —i molt més grans que C_+ — quan es compleixi la condició $\omega_{fi} \approx 2\omega$, això és,

$$E_f - E_i \approx 2\hbar\omega = 2h\nu \quad (E_f > E_i)$$

la qual cosa permetrà negligir el primer terme del claudàtor de (7.235) enfront del segon. Igualment, per a $E_f < E_i$ ($\omega_{fi} < 0$), podrem negligir el segon terme enfront del primer quan sigui $\omega_{fi} \approx -2\omega$, és a dir,

$$E_i - E_f \approx 2\hbar\omega = 2h\nu \quad (E_f < E_i)$$

En el primer cas, $|c_{fi}^{(2)}(t)|^2$ representarà la probabilitat de la transició de Φ_i a Φ_f per absorció de dos fotons de freqüència $\nu = \frac{1}{2}\nu_{fi}$ (vegeu l'eq. (7.82) i la fig. 7.55 a). En el segon cas, $|c_{fi}^{(2)}(t)|^2$ serà la probabilitat de la transició de Φ_i a Φ_f per emissió induïda de dos fotons de freqüència ν . Per raons òbvies, direm que ambdós processos són de tipus *bifotònic*.

Els processos bifotònics són, en general, poc probables en relació amb els monofotònics a causa del factor $\omega_{ki} \pm \omega$ que apareix dividint en els sumatoris de l'eq. (7.235); això no obstant, la probabilitat dels primers augmentarà dràsticament si existeix un estat Φ_k amb energia tal que $|\omega_{ki}| \approx \omega$, i en aquest cas es diu que l'emissió o absorció bifotònica és *ressonant* (fig. 7.55 b).⁹⁰ D'altra banda, la probabilitat dels processos bifotònics augmenta amb la quarta potència de F ($c_{fi}^{(2)}(t) \propto F^2$) i la dels monofotònics ho fa amb el quadrat de F ($c_{fi}^{(1)}(t) \propto F$), de manera que el pes relatiu dels primers augmentarà a mesura que ho faci la intensitat de la radiació. La imatge corpuscular de la radiació proporciona una senzilla interpretació d'aquest fet: la densitat de fotons, que és proporcional a la intensitat de la radiació, ha de ser elevada perquè existeixi una probabilitat apreciable que dos fotons interaccionin simultàniament amb la molècula.⁹¹ D'acord amb l'eq. (7.96), pàg. 765, la probabilitat d'una absorció o emissió bifotònica és proporcional al quadrat de la densitat d'energia de la radiació $\bar{\rho}_E$, a diferència de les monofotòniques que són lineals en aquesta magnitud. La “no linealitat” és característica de la major part dels fenòmens multifotònics,⁹² que reben la denominació conjunta d'*espectroscòpia no lineal*. Les fonts convencionals de radiofreqüències i de microones tenen suficient intensitat per unitat de freqüència per produir pro-

⁹⁰Si tal estat existeix es compliran les igualtats aproximades $\omega \approx |\omega_{ki}| \approx |\omega_{fk}|$ i haurà de conservar-se un terme més dels que havíem negligit en l'expressió (7.233) de $c_{fi}^{(2)}(t)$: el que té com a denominador $(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{fk} - \omega)$, si $E_f > E_i$, o $(\omega_{ki} + \omega)(\omega_{fk} + \omega)$, si $E_f < E_i$.

⁹¹Tot i que les col·lisions entre tres partícules que es comportin clàssicament són molt poc probables, no succeeix el mateix amb la descripció quàntica del problema pel fet que, encara que les partícules siguin puntuals, la seva densitat de probabilitat s'estén sobre una regió finita de l'espai.

⁹²D'acord amb el tractament semiclàssic tots els processos multifotònics serien no lineals però, com que la teoria quàntica de la radiació permet la creació espontània de fotons, existeixen processos multifotònics lineals en la intensitat de la radiació incident. És el cas de la dispersió Raman que considerarem més endavant.

cessos bifotònics o multifotònics en aquestes zones de l'espectre,⁹³ però en l'IR, el visible i l'UV es fan necessàries fonts de tipus làser. La possibilitat d'absorcions bifotòniques fou suggerida el 1931 per Maria Göppert-Mayer (premi Nobel de física el 1963), però les tècniques basades en aquest tipus de processos no s'han desenvolupat fins a la creació dels primers làsers (anys 60), per a l'IR i el visible, i la introducció dels polsos en la zona de radiofreqüències (anys 70).

S'ha de remarcar que un procés bifotònic és diferent a una successió de dos processos monofotònics: en el segon cas es tracta de dos successos independents que poden estar més o menys separats en el temps i l'energia es conserva en cadascun d'ells (fig. 7.55 c); en canvi, en el primer cas, els dos fotons s'absorbeixen (o emeten) de manera essencialment simultània i l'energia només s'ha de conservar per al procés global. Per exemple, una molècula amb els nivells energètics representats en la fig. 7.55 (a) no pot absorbir un fotó de freqüència ν , ja que no disposa d'un nivell amb energia $E_i + h\nu$ i, si quedés en qualsevol altre nivell, no es conservaria l'energia.⁹⁴ Evidentment, si existeix un estat Φ_k amb energia molt propera a la mitjana aritmètica entre E_i i E_f , serà $|\omega_{ki}| \approx |\omega_{fk}| \approx \omega$ i es conservarà l'energia en el pas de Φ_i a Φ_f tant si es produeix per absorció (o emissió) bifotònica ressonant (fig. 7.55 b) com si ho fa a través de dos processos monofotònics consecutius (fig. 7.55 c).

Les regles de selecció que regeixen les transicions bifotòniques són diferents de les que afecten els processos monofotònics (vegeu l'eq. (7.236)): d'acord amb l'eq. (7.235), una absorció o emissió bifotònica entre els estats Φ_i i Φ_f estarà permesa si existeix algun estat Φ_k tal que

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

la qual cosa exigeix que es compleixin les dues desigualtats següents:

$$\langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_k \rangle \neq 0 \quad \text{i} \quad \langle \Phi_k | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \neq 0 \quad (7.237)$$

mentre que les regles de selecció per a transicions monofotòniques entre aquests mateixos estats es dedueixen de la desigualtat:

$$\langle \Phi_f | \widehat{W} | \Phi_i \rangle \neq 0$$

☞ Així, la transició entre els estats Φ_0 i Φ_2 d'un oscil·lador harmònic unidimensional carregat està prohibida per dipol elèctric en processos monofotònics (eq.

⁹³S'ha de tenir en compte que l'interval de freqüències entorn de la de ressonància que contribueixen significativament a la probabilitat de transició per a un temps d'interacció donat ($\sim 2\pi/t_1$) és relativament més gran a freqüències baixes (vegeu la fig. 7.8, pàg. 761).

⁹⁴De vegades s'atribueix una existència real, encara que fugaç, als estats intermedis Φ_k (també anomenats "virtualls") que apareixen en els desenvolupaments pertorbacionals d'ordre superior al primer. Perquè això no violi el principi de conservació de l'energia s'ha d'admetre que el pas de la molècula per aquests estats és tan breu que la indeterminació en la seva energia, exigida per la relació d'indeterminació energia-temps (eq. 7.155), englobi l'excés o defecte energètic necessari per restablir la conservació.

7.109) però estarà permesa per dipol elèctric en processos bifotònics, ja que, d'acord amb l'eq. (7.113),

$$\langle \Phi_2 | \widehat{d}_x | \Phi_1 \rangle \neq 0 \quad \text{i} \quad \langle \Phi_1 | \widehat{d}_x | \Phi_0 \rangle \neq 0$$

L'eq. (7.113) o la regla de selecció (7.114) condueixen a la següent generalització del resultat anterior: si $\langle \Phi_{n'} | \widehat{d}_x | \Phi_{n''} \rangle$ s'anul·la per a $n' - n'' \neq \pm 1$, el producte $\langle \Phi_{n'} | \widehat{d}_x | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \widehat{d}_x | \Phi_{n''} \rangle$ s'anul·larà a no ser que n difereixi en una unitat de n' i de n'' . Les transicions permeses hauran de tenir, doncs, $n' = n''$ o $n' = n'' \pm 2$, de manera que la regla de selecció per a transicions bifotòniques serà:⁹⁵

$$\Delta n = 0, \pm 2$$

Els processos bifotònics seran, en aquest cas, ressonants, ja que la conservació de l'energia exigirà que la freqüència de la radiació sigui $\nu = \frac{1}{2}\nu_{20} = \nu_{10} = \nu_{21}$.⁹⁶

Les diferències entre les regles de selecció dels processos monofotònics i bifotònics fan que, en molts casos, l'espectroscòpia bifotònica permeti obtenir informació no assequible mitjançant tècniques monofotòniques, i viceversa. Per exemple, l'espectroscòpia electrònica d'absorció monofotònica no permet obtenir informació sobre estats excitats d'una molècula diatòmica homonuclear amb la mateixa simetria que el fonamental, ja que ho prohibeix la regla de Laporte $g \leftrightarrow u$ (eq. 7.127); aquests estats són accessibles, però, mitjançant absorcions bifotòniques (exercici 7.68 b).

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.

Resultat: b) Regla de selecció per a processos bifotònics: $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$.

⁹⁵En realitat, el cas $\Delta n = 0$ no representa un canvi energètic en l'oscil·lador, i correspon a una col·lisió elàstica entre un fotó i l'oscil·lador.

⁹⁶Aquestes igualtats mai es compliran exactament en un oscil·lador real a causa de l'existència d'anharmonicitats.

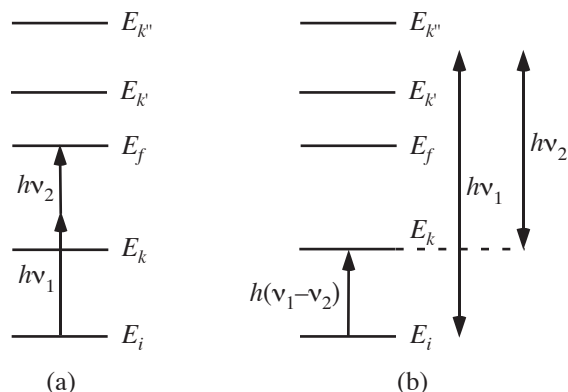


Figura 7.56: (a) Absorció bifotònica (no ressonant) de dos fotons de diferent freqüència. (b) Dispersió Raman estimulada (els fotons entrant i sortint tenen freqüències ν_1 i ν_2 respectivament).

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), deduïu la regla de selecció que correspon a transicions bifotòniques per dipol elèctric.

Resultat: $\Delta n = \text{parell}$.

Un desenvolupament anàleg al que ens ha conduït a l'eq. (7.235), aplicat a un sistema sotmès a **dos fonts de radiació** de freqüències ν_1 i ν_2 condueix a una expressió una mica més complicada per a $c_{fi}^{(2)}(t)$ on apareixen termes que representen absorcions i emissions de dos fotons d'una i altra freqüència (fig. 7.56 a) subjectes a la següent condició de conservació de l'energia:

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

Les freqüències ν_1 i ν_2 poden correspondre a la mateixa zona de l'espectre o a zones diferents. Així, un làser IR juntament amb un feix intens de MW poden produir transicions bifotòniques a estats vibracionals no assequibles mitjançant l'espectroscòpia IR convencional. S'ha comprovat que la probabilitat d'aquestes transicions augmenta de manera pronunciada quan la freqüència del segon feix s'aproxima a la d'alguna línia de l'espectre rotacional (monofotònic) de l'estat vibracional inferior (absorció bifotònica ressonant).

L'expressió de $c_{fi}^{(2)}(t)$ per a dos feixos també conté termes que representen processos de *dispersió* o *difusió* on la molècula absorbeix radiació d'una de les freqüències (per exemple, ν_1) alhora que emet a l'altra freqüència (ν_2). La imatge corpuscular de la radiació mostra aquests processos com *col·lisions inelàstiques*

entre un fotó d'energia $h\nu_1$ i una molècula en un nivell E_i on aquesta passa a un altre nivell E_f i el fotó surt rebotat amb energia $h\nu_2$. L'energia del sistema molècula + fotó ha de conservar-se:

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

o, dit d'una altra manera, l'energia que guanya (o perd) la molècula ha de ser igual a la que perd (o guanya) el fotó (fig. 7.56 b):

$$E_f - E_i = h\nu_1 - h\nu_2 \quad (7.238)$$

Aquest procés es coneix com *dispersió Raman induïda* o *estimulada* (pel feix de freqüència ν_2). D'acord amb els resultats anteriors és fàcil entendre que si estenem el mètode pertorbacional al tercer ordre s'obrirà la possibilitat de diversos tipus de processos trifotònics, i així successivament.

En els processos multifotònics que es deriven del tractament semiclàssic les emissions són sempre *induides* per la radiació incident. Si es descriu la radiació mitjançant un formalisme quàntic es fa palès que, a més a més dels processos explicables en el context semiclàssic, poden donar-se altres en què s'emeten fotons de freqüències diferents que la(les) de la(les) font(s) —com la *dispersió Raman*, que considerarem a continuació— o, àdhuc, emissions multifotòniques *espontànies*. Aquestes últimes són, en general, poc probables, però poden adquirir importància en determinades condicions.

☞ Així, la transició monofotònica $(2s)^2S_{1/2} \rightarrow (1s)^2S_{1/2}$ de l'àtom d'hidrogen està prohibida per les regles de Laporte i $\Delta l = \pm 1$, i, malgrat que la desexcitació espontània del nivell superior a través del $(2p)^2P_{1/2}$ està permesa per dipol elèctric, és un procés molt poc probable (li correspon una vida mitjana de desenes d'anys) a causa de la baixa freqüència de la transició $(2s)^2S_{1/2} \rightarrow (2p)^2P_{1/2}$ (vegeu l'exercici 7.28, pàg. 789, i la fig. 7.18 b, pàg. 799). En canvi, la vida mitjana de la desexcitació bifotònica ressonant $(2s)^2S_{1/2} \rightarrow (1s)^2S_{1/2}$, en què es produeix un fotó de la freqüència que correspon al procés $(2s)^2S_{1/2} \rightarrow (2p)^2P_{1/2}$ (MW) i un altre ressonant amb la transició $(2p)^2P_{1/2} \rightarrow (1s)^2S_{1/2}$ (UV), és de 1/7s.

Un procés trifotònic de considerable interès pràctic és la *duplicació de freqüències* o *generació del segon harmònic*, en el qual en incidir sobre una mostra un feix intens de freqüència ν es produeixen fotons de freqüència 2ν . La generació d'harmònics s'usa per obtenir radiació UV monocromàtica a partir de làsers que emeten en el visible.

7.11.1 Espectroscòpia Raman

Entre les tècniques espectroscòpiques basades en processos bifotònics cal destacar, pel seu interès pràctic, l'espectroscòpia Raman. En aquesta, la mostra és irradiada mitjançant un intens feix monocromàtic de freqüència ν_{exc} —la *freqüència excitatriu*, normalment en el visible o l'UV— i s'analitza la radiació dispersada

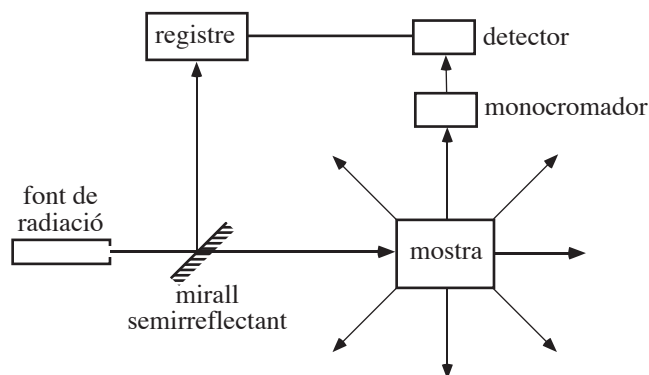


Figura 7.57: Esquema d'un espectròmetre Raman. En els espectròmetres de transformada de Fourier el monocromador es substitueix per un interferòmetre.

per la mostra (fig. 7.57). Els processos Raman són col·lisions inelàstiques entre una molècula i un fotó anàlegs als que hem trobat en la dispersió Raman estimulada, amb la diferència que en els primers la mostra és irradiada a una sola freqüència ν_{exc} i en la segona se li aplica un segon feix que estimula la dispersió. A més, aquesta és essencialment paral·lela al feix estimulador, mentre que la dispersió Raman, que és de caràcter espontani, es reparteix en totes les direccions. La intensitat de la radiació dispersada mostrarà màxims pronunciats per a les freqüències ν que compleixin la condició de conservació de l'energia (eq. 7.238), que expressarem:

$$E_f - E_i = h\nu_{exc} - h\nu \quad (7.239)$$

Òbviament, també es produiran *col·lisions elàstiques* en què no existeix intercanvi energètic entre la molècula i el fotó, tot i que aquest pot canviar de direcció i/o polarització.⁹⁷ Aquest fenomen es coneix com a *dispersió Rayleigh* en honor a lord John William Strutt Rayleigh (premi Nobel de física el 1904), el qual establí una llei de proporcionalitat entre la intensitat de radiació dispersada i la quarta potència de la freqüència de la radiació. Aquesta llei explica, per exemple, que les molècules del cel dispersin millor la llum blava que la blanca, com es fa palès durant el crepuscle si comparem la llum groguenca que ens arriba desde les proximitats del sol amb la blava del cel sobre la nostra vertical. La distribució angular de la dispersió Rayleigh proporciona informació sobre la grandària i la massa molar mitjana de les molècules dispersants.⁹⁸

⁹⁷Observem que, dels termes que hem negligit en l'eq. (7.233), els dos que tenen el terme (7.234) en el denominador adquireixen importància quan decreix ω_{fi} . En el límit $\omega_{fi} \rightarrow 0$ la molècula no experimenta canvi energètic i la radiació és dispersada sense que es vegi afectada la seva freqüència.

⁹⁸La llei de Rayleigh és vàlida quan les partícules dispersants són molt menors que la longitud d'ona de la radiació, i en aquest cas es diu que la dispersió és de tipus Rayleigh. Si les partícules tenen una grandària comparable amb λ , com s'esdevé en el visible amb les partícules d'aigua d'un núvol i amb macromolècules en dissolució, el mecanisme de la dispersió és diferent, malgrat que s'acostuma a designar també com a dispersió Rayleigh.

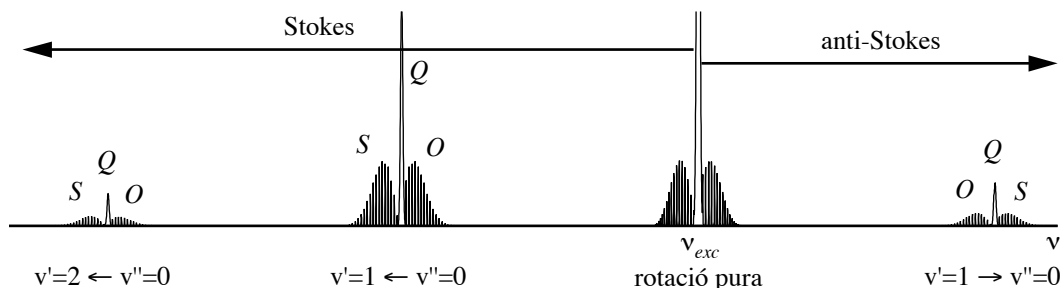


Figura 7.58: Esquema d'un espectre Raman d'una molècula diatòmica.

La dispersió Raman s'anomena *Stokes* quan és de freqüència inferior a l'excitatriu ($\nu < \nu_{exc}$), és a dir, quan la molècula guanya energia en el procés, i *anti-Stokes* quan implica una transferència d'energia molecular cap al fotó ($\nu > \nu_{exc}$). Les energies E_i i E_f corresponen normalment a diferents estats vibracionals i/o rotacionals de l'estat electrònic fonamental de la molècula, encara que poden observar-se també transicions electròniques. Tal i com vàrem veure en la secció 7.9, la població dels nivells vibracionals d'una molècula disminueix, normalment, en augmentar el seu grau d'excitació, raó per la qual la banda Stokes corresponent a una transició vibracional serà més intensa que la banda anti-Stokes que correspon a la transició inversa (fig. 7.58). Els intercanvis energètics que es produeixen entre el fotó incident i la molècula en un procés Raman poden arribar a ser molt petits comparats amb l'energia del fotó; llavors, la freqüència d'aquest experimentarà canvis petits ($|\nu_{exc} - \nu| \ll \nu_{exc}$) i es necessitaran fonts de radiació molt monocromàtiques per detectar-los. Aquest fet, juntament amb la importància que adquireix la intensitat de la font en els processos multifotònics, expliquen que, malgrat que l'efecte Raman fou descobert el 1928 pel físic indi Sir Chandrasekhara Venkata Raman (premi Nobel de física el 1930), l'ús de la tècnica espectroscòpica basada en aquest efecte no s'hagi generalitzat fins els anys 60. La resolució típica que s'assoleix amb aquestes fonts és de l'ordre dels cm^{-1} . Per evitar que el gruix de la radiació (que travessa la mostra sense dispersar-se) incideixi sobre el detector, aquest es col·loca en angle amb el feix incident (fig. 7.57).

Si s'utilitza una descripció quàntica de la radiació i es negligeixen les contribucions de moments diferents del dipolar elèctric, es dedueix ([Craig] §6.4) una expressió per a la intensitat de la dispersió corresponent a una transició entre dos estats vibracionals Ψ'_{vib} i Ψ''_{vib} d'un estat electrònic $(\Psi_{el})_i$ que és quadràtica en les integrals:

$$\langle \Psi'_{vib} | [\alpha_{ab}(\nu_{exc})]_i | \Psi''_{vib} \rangle \quad (7.240)$$

on

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

és el component ab ($a, b = x, y$ o z) de la *polaritzabilitat (de dipol) dinàmica electrònica* de l'estat electrònic considerat i la suma s'estén als estats electrònics de la molècula.⁹⁹ En la major part dels casos l'estat $(\Psi_{el})_i$ és el fonamental, i s'omet la indicació d'aquest en la notació de la polaritzabilitat: $\alpha_{ab}(\nu_{exc})$. Llavors, $(U_e)_k > (U_e)_i \forall k$, i

$$(U_e)_k - (U_e)_i + h\nu_{exc} \gg |(U_e)_k - (U_e)_i - h\nu_{exc}|$$

la qual cosa permet negligir el segon sumand de cada terme del sumatori:

$$\alpha_{ab}(\nu_{exc}) = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle (\Psi_{el})_0 | \widehat{d}_a (\Psi_{el})_k \rangle \langle (\Psi_{el})_k | \widehat{d}_b (\Psi_{el})_0 \rangle}{(U_e)_k - (U_e)_0 - h\nu_{exc}} \quad (7.241)$$

Com en el cas de les absorcions o emissions bifotòniques, les regles de selecció per a processos Raman podran deduir-se a partir de les que regeixen els processos monofotònics (eq. 7.237). Nogensmenys, la teoria de grups permet establir aquestes regles de manera més directa. Els components cartesianes de la polaritzabilitat tenen el mateix comportament enfront de les operacions del grup de simetria puntual de la molècula que els productes de les coordenades cartesianes que apareixen com a subíndexs d'aquells components: $x^2, xy, xz, \dots, z^2$ (vegeu [Schonland] App. E); això permet emprar el teorema 1 del tom 2 (pàg. 374) juntament amb la informació dels apèndixs A i B del mateix tom per establir regles de selecció. Un tractament similar pot aplicar-se a les absorcions i emissions bifotòniques.

☞ Vegem, com a exemple, si està permesa en espectroscòpia Raman la transició entre l'estat vibracional fonamental del CO_2 i el $(1, 0, 0)$. Ambdós són totalment simètrics (vegeu l'exemple de les pàgs. 690-691), i també ho és la

⁹⁹Per deduir el resultat anterior s'ha de suposar que la freqüència de la radiació dispersada és semblant a la de la incident i que ni una ni l'altra estan properes a cap banda de l'espectre electrònic monofotònic de la molècula; és a dir, que $h\nu_{exc}$ i $h\nu$ difereixin substancialment de $|(U_e)_k - (U_e)_i|$ per a qualsevol estat electrònic $(\Psi_{el})_k$ diferent de l'inicial. Això permet negligir el canvi en l'energia vibracional enfront de $(U_e)_k - (U_e)_i \pm h\nu_{exc}$. A més, s'ha prescindit de la part rotacional de la funció d'ona i del canvi energètic corresponent. D'aquesta manera es comprova fàcilment que la definició de la polaritzabilitat dinàmica es redueix a la de l'estàtica (eq. 7.50) per a $\nu_{exc} = 0$. Si la freqüència de la radiació incident està propera a alguna banda de l'espectre electrònic d'absorció de la molècula (*dispersió Raman ressonant*), no podem negligir el canvi en l'energia vibracional. S'obté doncs una expressió diferent per a la probabilitat de transició, i certes transicions prohibides en espectroscòpia Raman no ressonant passen a estar permeses.

suma dels components xx i yy de la polaritzabilitat (vegeu la línia que conté la funció $x^2 + y^2$ en la taula de caràcters del grup $\mathcal{D}_{\infty h}$, pàg. 698). Així doncs, el producte $(\Psi_{vib})_{100}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy})(\Psi_{vib})_{000}$ serà també totalment simètric (pàg. 701) i la seva integral no serà necessàriament nul·la (teorema 1, pàg. 374); és a dir, la transició $(1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$ estarà permesa en espectroscòpia Raman o, dit d'una altra manera, la tensió simètrica del CO_2 serà un mode normal *actiu en Raman*. En canvi, les simetries dels estats $(0, 1, 0)$ i $(0, 0, 1)$ (Π_u i Σ_u^+) no coincideixen amb les de cap producte de dues coordenades cartesianes i, per tant, els productes $(\Psi_{vib})_{010}\alpha_{ab}$ i $(\Psi_{vib})_{001}\alpha_{ab}$ no contindran la representació irreductible totalment simètrica (vegeu el primer punt de la pàg. 377). El mateix passarà amb el resultat de multiplicar aquests productes per $(\Psi_{vib})_{000}$, i la integral de la funció resultant serà nul·la; és a dir, les transicions $(0, 1, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$ i $(0, 0, 1) \leftrightarrow (0, 0, 0)$ estaran prohibides en espectroscòpia Raman (la flexió i la tensió asimètrica seran modes normals inactius en Raman). Observem que aquests resultats són oposats als obtinguts en espectroscòpia infraroja (exercici 7.58) i, per tant, ambdues tècniques proporcionaran informacions complementàries.

La observació que conclou l'exemple anterior il·lustra la *regla d'exclusió mútua*: en una molècula amb centre de simetria en la seva geometria d'equilibri no hi poden haver transicions vibracionals permeses en IR i en Raman a la vegada.¹⁰⁰ Així, tot i que les molècules diatòmiques homonuclears no presenten espectres de MW ni IR (pel fet que no tenen moment dipolar permanent), presentaran espectres Raman rotacional i vibracional. En molècules amb poca simetria la majoria de les transicions vibracionals estan permeses en IR i en Raman; això no obstant, les seves intensitats són diferents en un i altre cas, i ocorre sovint que transicions difícils de detectar en IR es detecten amb facilitat en Raman, o viceversa. En particular, les bandes de baixa freqüència tenen intensitats relativament petites en l'IR pel fet que aquesta és proporcional a la freqüència de la radiació (eq. (7.170), pàg. 816); en espectroscòpia Raman, en canvi, la intensitat passa a dependre de la quarta potència de la freqüència dispersada ([Craig] eq. (6.5.1)) i, com que totes les línies tenen freqüències relativament properes i majors que les del IR, serà més fàcil observar aquelles bandes.

Exercici 7.70

Indiqueu si estan permeses en espectroscòpia Raman les següents transicions vibracionals de la molècula CO_2 : a) $(v_1, 0, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$ amb $v_1 > 1$; b) $(v_1, 1, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$ amb v_1 qualsevol; c) $(v_1, 2, 0) \leftrightarrow (0, 0, 0)$ amb v_1 qualsevol; d) $(1, 2, 3) \leftrightarrow (0, 0, 0)$.

Solució: a) sí; b) no; c) sí; d) no.

¹⁰⁰Per demostrar aquesta regla només cal estendre l'exercici 7.68 (b) a transicions vibracionals de molècules poliatòmiques amb centre de simetria en la seva geometria d'equilibri.

Exercici 7.71

☞ Tenint en compte que, en l'eq. (7.212), el vector $\int_{el} \Psi'_{el,A}(i) \widehat{d}_{el} \Psi''_{el,A}(i) di$ no representa un observable i, en conseqüència, no ha de tenir necessàriament la simetria de la molècula, justifiqueu el fet que les molècules diatòmiques homonuclears (que, com es va veure en la secció 7.9, no tenen espectres monofotònics rotacional ni vibracional) presenten espectre Raman vibracional i rotacional.

Solució: D'acord amb les eqs. (7.240) i (7.241), per cada transició monofotònica desde l'estat electrònic fonamental cap a un d'excitat, permesa per dipol elèctric, hi haurà una contribució a la probabilitat de dispersió Raman.

A continuació indicarem algunes *regles de selecció* que regeixen en sistemes moleculars per a *processos de dispersió Raman* provocats per *radiació isòtropa no polaritzada* (o qualsevol altre tipus de radiació si els àtoms o molècules de la mostra canvien d'orientació ràpidament).¹⁰¹

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 $^1\Sigma$): $\Delta J = 0, \pm 2$ (7.242)

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

Rotor simètric: $\Delta K = 0$

Transicions vibracionals:

$$\Delta v_i = \pm 1; \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si } (\partial \alpha_{ab}(\omega) / \partial Q_i)_e \neq 0 \\ \text{per a algun parell de coord. } a, b \\ \text{(mode } i \text{ actiu en Raman)} \end{array} \right. \quad (7.243)$$

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

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

Les línies que formen cada banda vibracional (estructura fina rotacional) es designen mitjançant les lletres *O*, *P*, *Q*, *R* i *S* segons corresponguin a $\Delta J \equiv J' - J'' = -2, -1, 0, 1$ i 2 . En molècules amb nuclis indistingibles, la intensitat d'aquestes línies presentarà alternàncies del mateix tipus que les que s'observen en els espectres IR de molècules poliatòmiques (vegeu [Levine II] § 4.8 i 6.10).

Els canvis permesos en els nombres quàntics vibracionals es dedueixen sotmetent la integral (7.240) a un tractament similar al que aplicarem a la integral (7.199) en relació amb l'espectroscòpia infraroja. Com en aquella tècnica, poden observar-se, a més de les transicions vibracionals representades per l'eq. (7.243), transicions

¹⁰¹ Tot i que no ho discutirem, la utilització de fonts de radiació polaritzada, comú en aquestes tècniques espectroscòpiques, proporciona informació addicional (per exemple, sobre la simetria dels estats implicats en una transició vibracional) en mostres les molècules de les quals estiguin totalment o parcial orientades. Les regles de selecció depenen, llavors, de l'estat de polarització de la radiació i són més restrictives.

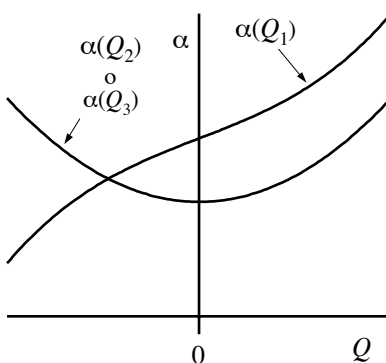


Figura 7.59: Variació (qualitativa) de la mitjana dels components diagonals de la polaritzabilitat ($\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$) d'una molècula lineal del tipus *ABA* amb les seves coordenades normals.

—en general menys probables— amb altres canvis en els nombres quàntics vibracionals, les probabilitats de les quals depenen de les successives derivades de la polaritzabilitat respecte de les coordenades normals. Les bandes vibracionals dels espectres Raman reben les mateixes denominacions que les bandes corresponents de l'IR (fonamentals, sobretons, bandes de combinació, etc.). Així com en espectroscòpia IR és fàcil veure si existeix algun element de simetria que exigeixi l'anul·lació del moment dipolar (i de les seves derivades), aquest criteri no es pot traslladar a l'espectroscòpia Raman, ja que tota molècula és polaritzable en major o menor grau. Malgrat tot, els arguments qualitatius, basats o no en la simetria molecular, poden ser també d'utilitat en aquesta tècnica.

☞ Per exemple, la condició $(\partial\alpha_{ab}(\omega)/\partial Q_i)_e \neq 0$ exigeix que la polaritzabilitat no presenti, en la geometria d'equilibri, un màxim, mínim o punt d'inflexió respecte de la coordenada normal Q_i . Considerem la flexió (Q_2) del CO_2 . Els desplaçaments en un i altre sentit d'aquesta coordenada normal (el desplaçament representat en el primer dibuix de la fig. 6.93 (pàg. 664) i el que s'obté invertint en aquest dibuix el sentit de les fletxes) produeixen deformacions equivalents per simetria respecte de la geometria d'equilibri, i en conseqüència, el canvi que experimenta la polaritzabilitat ha de ser igual en ambdós casos.¹⁰² Per tant, la polaritzabilitat ha de presentar un extrem en la geometria d'equilibri (fig. 7.59) i, com ja havíem deduït fent ús de la informació de les taules de caràcters, aquest mode normal ha de ser inactiu en Raman. El mateix raonament pot aplicar-se a la tensió asimètrica Q_3 (últim dibuix de la fig. 6.93) però no a la tensió simètrica Q_1 (tercer dibuix), que condueix a geometries no equivalents per a un i altre sentit de l'oscil·lació.

¹⁰²Com que els components de la polaritzabilitat es comporten com productes de dos coordenades cartesianes enfront de les operacions de simetria de la molècula, han de ser invariants enfront de la inversió de les esmentades coordenades.

Aquest és, doncs, l'únic mode que pot ser actiu en Raman.

- ☞ En la molècula H_2O els tres modes normals són actius en IR i en Raman, però les intensitats difereixen notablement en una i altra tècnica. Les tres bandes de l'IR són intenses, pel fet que els tres modes normals produeixen canvis importants en el moment dipolar de la molècula (la contribució de cada enllaç es pot aproximar com $R\delta(+)$). En canvi, com que aquests tres moviments afecten essencialment als nuclis d'hidrogen modifiquen poc el “gruix” de la densitat electrònica, que està localitzat sobre l'oxigen. En conseqüència, la polaritzabilitat de la molècula variarà poc i les bandes de l'espectre Raman seran poc intenses.

Molècules diatòmiques

La fig. 7.58 mostra una representació esquemàtica de l'espectre Raman d'una molècula diatòmica l'estat electrònic fonamental de la qual és de simetria $^1\Sigma$. La línia més intensa, que apareix a la freqüència excitatriu, correspon a la dispersió Rayleigh. Prop d'aquesta, a un i altre costat, es troba l'**espectre Raman rotacional** o “de rotació pura”. La freqüència de les seves línies vindrà determinada per l'equació de conservació de l'energia (eq. 7.239) i la regla de selecció $\Delta J = \pm 2$. L'espectre constarà, doncs d'una branca Stokes i una branca anti-Stokes. Per a les línies Stokes,

$$\begin{aligned}\text{Branca Stokes: } \nu_{exc} - \nu(v, J+2 \leftarrow v, J) &= \frac{E_{rot}(v, J+2) - E_{rot}(v, J)}{h} \\ &= (J+2)(J+3)B_v - (J+2)^2(J+3)^2\mathfrak{D}_e - [J(J+1)B_v - J^2(J+1)^2\mathfrak{D}_e] \\ &= (2J+3)2B_v - (2J^3 + 9J^2 + 15J + 9)4\mathfrak{D}_e \\ &= (2B_v - 3\mathfrak{D}_e)(2J+3) - \mathfrak{D}_e(2J+3)^3 \quad J = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

Les línies més intenses (normalment, les úniques que s'observen) correspondran al nivell vibracional més poblat: $v = 0$. Com que l'energia que guanya la molècula en el procés $J+2 \leftarrow J$ és la mateixa que perd en el procés $J+2 \rightarrow J$, la posició de les línies anti-Stokes serà:

$$\begin{aligned}\text{Branca anti-Stokes: } \nu_{exc} - \nu(v, J+2 \rightarrow v, J) \\ = -(2B_v - 3\mathfrak{D}_e)(2J+3) + \mathfrak{D}_e(2J+3)^3 \quad J = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

Observem que la variació energètica que experimenta la molècula no és proporcional a la freqüència de la radiació detectada, com ocorria en els processos monofotònics, sinó a la diferència entre aquesta i l'excitatriu. Si negligim la distorsió centrífuga obtenim un espaïat uniforme de $4B_v$ entre les línies d'una mateixa branca, i la primera d'elles apareix a una freqüència de $6B_v$ de l'excitatriu. La distorsió centrífuga va reduint aquell espaïat a mesura que augmenta J . A fi i efecte d'eliminar l'error sistemàtic que introdueix la imprecisió en el valor absolut

de la freqüència excitatriu, s'acostuma a mesurar la diferència de freqüències per a parelles de línies d'una i altra branca:

$$\Delta\nu_J = \frac{\nu(v, J+2 \rightarrow v, J) - \nu(v, J+2 \leftarrow v, J)}{2} = (2B_v - 3\mathfrak{D}_e)(2J+3) - \mathfrak{D}_e(2J+3)^3$$

Si dividint aquesta equació per $2J+3$ obtenim una expressió que permet determinar B_v i $\mathfrak{D}_e$ mitjançant un ajust lineal:

$$\frac{\Delta\nu_J}{2J+3} = \frac{\nu(v, J+2 \rightarrow v, J) - \nu(v, J+2 \leftarrow v, J)}{2(2J+3)} = 2B_v - 3\mathfrak{D}_e - \mathfrak{D}_e(2J+3)^2$$

☞ L'espectre Raman rotacional del $^{15}\text{N}_2$ ha estat registrat fotogràficament a partir d'una mostra enriquida (95% de ^{15}N) a una pressió de 500 hPa col·locada en la cavitat ressonant d'un làser d'argó. La primera columna de la taula següent recull les separacions entre parelles de línies d'una i altra branca de l'espectre (R. J. Butcher i W. J. Jones: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **70**, 560 (1974)):

$\Delta\bar{\nu}_J/\text{cm}^{-1}$	J	$(2J+3)^2$	$\Delta\bar{\nu}_J/(2J+3)$
33,4336	3	81	3,714844
40,8632	4	121	3,714836
48,2897	5	169	3,714592
55,7082	6	225	3,713880
63,1305	7	289	3,713559
70,5537	8	361	3,713353
77,9760	9	441	3,713143
85,3921	10	529	3,712700
92,8020	11	625	3,712080
100,2143	12	729	3,711641
107,6175	13	841	3,710948

Les línies més properes a l'excitatriu acostumen a estar emmascarades per aquesta, per la qual cosa s'han d'assignar els valors de J de cada parella. Com que aquests són enters, podem prescindir de la distorsió centrífuga, com vàrem fer amb els espectres de MW. A partir de les dues primeres dades s'obté:

$$\frac{\Delta\bar{\nu}_J}{\Delta\bar{\nu}_{J+1}} \approx \frac{2\bar{B}_0(2J+3)}{2\bar{B}_0(2J+5)} = \frac{33,4336}{40,8632} = 0,818184 \Rightarrow J = 3$$

la qual cosa permet escriure la segona columna de la taula. Un ajust lineal entre els valors de les columnes tercera i quarta condueix al resultat següent:

$$\frac{\Delta\bar{\nu}_J}{2J+3} = 3,71527 \text{ cm}^{-1} - 5,073 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} (2J+3)^2$$

d'on

$$\begin{aligned}\bar{\mathfrak{D}}_e &= 5,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ \bar{B}_0 &= 1,8576 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Exercici 7.72

L'espectre Raman rotacional del $^{35}\text{Cl}_2$, registrat fotogràficament a partir d'una mostra enriquida isotòpicament a una pressió de 880 hPa irradiada mitjançant un làser d'ió argó ($\lambda = 488,0$ nm) presenta, entre d'altres, les parelles de línies amb les separacions següents (H. G. M. Edwards, E. A. M. Good i D. A. Long: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **72**, 927 (1976)): 9,2387; 10,2109; 11,1780; 12,1552; 13,1197; 14,0965; 15,0709; 16,0452; 17,0143; 17,9858; 18,9571; 19,9253; 20,8945; 21,8703 i 22,8367; totes elles en cm^{-1} . Calculeu la constant rotacional de l'estat vibracional fonamental i la constant de distorsió centrífuga expressades en cm^{-1} .

Resultats: $\bar{B}_0 = 0,2431 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{D}_e = 1,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

Les transicions vibracionals impliquen un intercanvi energètic més gran que les rotacionals i, en conseqüència, les línies de l'**espectre Raman vibracional** es trobaran més allunyades de la línia excitatriu que les del de rotació pura. La fig. 7.58 mostra dues bandes vibracionals Stokes —la banda fonamental ($v' = 1 \leftarrow v'' = 0$) i el primer sobretò ($v' = 2 \leftarrow v'' = 0$)— i una anti-Stokes —la banda $v' = 1 \rightarrow v'' = 0$ —. La regla de selecció $\Delta J = 0, \pm 2$ imprimeix a cada banda un perfil amb tres branques: *S* ($\Delta J = 2$), *Q* ($\Delta J = 0$) i *O* ($\Delta J = -2$). La posició de cada línia s'obté restant les energies dels nivells implicats; així, per a la branca *Q* de la banda Stokes $v' \leftarrow v''$ s'obté, negligint la distorsió centrífuga:

$$\begin{aligned} \text{Branca } Q : \nu_{exc} - \nu(v', J \leftarrow v'', J) &= \frac{E_{vib}(v') + E_{rot}(v', J) - [E_{vib}(v'') + E_{rot}(v'', J)]}{h} \\ &= \nu_{v' \leftarrow v''} + J(J+1)(B_{v'} - B_{v''}) \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

on hem introduït la definició d'origen de banda ($\nu_{v' \leftarrow v''}$) utilitzada en l'espectroscòpia IR (eq. 7.201). Com que les constants rotacionals dels diferents nivells vibracionals són semblants, les línies de la branca *Q* estaran molt properes entre elles. Per a les línies de la branca *S* tindrem

$$\begin{aligned} \text{Branca } S : \nu_{exc} - \nu(v', J+2 \leftarrow v'', J) &= \nu_{v' \leftarrow v''} + (J+2)(J+3)B_{v'} - J(J+1)B_{v''} \\ &= \nu_{v' \leftarrow v''} + 6B_{v'} + (5B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

i, per a les de la branca *O*:

$$\begin{aligned} \text{Branca } O : \nu_{exc} - \nu(v', J \leftarrow v'', J+2) &= \nu_{v' \leftarrow v''} + J(J+1)B_{v'} - (J+2)(J+3)B_{v''} \\ &= \nu_{v' \leftarrow v''} - 6B_{v''} + (B_{v'} - 5B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Si negligim la diferència entre $B_{v'}$ i $B_{v''}$ obtenim freqüències de $6B_e$, $10B_e$, $14B_e$, ... per sota i per sobre, respectivament, de la branca *Q*. Observem que les línies amb ΔJ positiu apareixen a freqüències més baixes (més allunyades de l'excitatriu) que les que tenen ΔJ negatiu, a diferència del que ocorre en els espectres vibracionals d'absorció o emissió. Anàlogament, la branca *S* d'una banda anti-Stokes

es troba més allunyada de la freqüència excitatriu que la branca O (fig. 7.58). El càlcul de constants vibracionals i/o rotacionals a partir de les línies d'un espectre Raman vibracional és similar a l'efectuat per als espectres monofotònics (apartat 7.9.2).

Exercici 7.73

L'espectre Raman d'una mostra de I_2 gasós presenta una banda Stokes intensa, el màxim de la qual es troba a 213 cm^{-1} de la línia excitatriu, i una banda d'intensitat menor a 424 cm^{-1} d'aquesta línia (W. Holzer, W. F. Murphy i H. J. Bernstein: *J. Chem. Phys.* **52**, 399 (1970)). Calculeu la freqüència vibracional d'equilibri de la molècula (en cm^{-1}) i la seva constant d'anharmonicitat. Compareu els resultats amb els valors obtinguts a partir de la banda $H - X$ de l'espectre electrònic (eq. 7.219).

Resultats: $\bar{\nu}_e = 215\text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_e\chi_e = 1\text{ cm}^{-1}$; $\chi_e = 0,005$.

7.12 Activitat òptica

Diem que una molècula és *quiral* quan no es pot superposar amb la seva imatge especular; en aquest cas, ambdues estructures constitueixen diferents *isòmers òptics* o *enantiòmers* del mateix compost químic. Dit d'una altra manera, si apliquem una reflexió a un dels enantiòmers obtenim una estructura que no pot fer-se coincidir amb l'original sense deformar-la, és a dir, efectuant només translacions i rotacions pròpies. En l'apartat 6.4.1 hem vist que una rotació impròpia equival a una rotació pròpia seguida d'una reflexió (l'ordre d'aquestes dues operacions és irrellevant); per tant, els elements de simetria d'una molècula quiral no poden incloure eixos de rotació impròpia (S_n), inclosos els plans de simetria (S_1) i el centre d'inversió (S_2). En efecte, l'existència d'un d'aquests elements implicaria la coincidència entre la molècula i l'estructura que resulta en aplicar-li un gir i una reflexió i, com que aquesta transforma la molècula en la seva imatge especular, una i altra es podrien superposar. Això redueix els grups de simetria puntual possibles per a les molècules quirals als que només tenen rotacions pròpies: C_n , D_n , T , O e I (apartat 6.4.2). La major part de les molècules aquirals tenen algun pla de simetria o centre d'inversió, la qual cosa fa que sigui fàcil reconèixer la seva aquiralitat. Això no és tan evident, però, en molècules amb grup de simetria puntual que tinguin eixos impropis però no plans ni de centre d'inversió (S_4 , S_8 , ...).

☞ Considerem, per exemple, la molècula representada en la fig. 7.60 (grup S_4).

La reflexió sobre un pla perpendicular a l'eix z que contingui el carboni central transforma aquest tetrafluoroespirononà en la seva imatge especular, la qual, mitjançant un gir de 90° entorn de l'eix z es superposa amb l'estructura original. La molècula és, doncs, aquiral, malgrat que no té centre d'inversió ni plans de simetria.

Un medi que conté molècules quirals en proporció no racèmica (diferent proporció d'ambdós enantiòmers) presenta certes peculiaritats en relació amb la seva

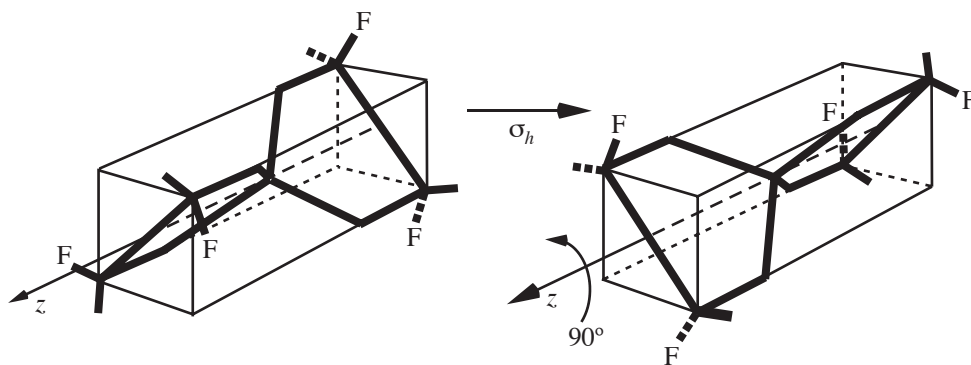


Figura 7.60: La reflexió sobre el pla σ_h transforma aquest tetrafluoroespirononà en la seva imatge especular, la qual, mitjançant un gir de 90° entorn de l'eix z es superposa amb l'estructura original.

interacció amb la radiació que anomenarem, en conjunt, *activitat òptica*. També es diu que el medi és *òpticament actiu* o que posseeix *propietats quiròptiques*. L'activitat òptica es presenta també en sòlids l'estructura cristal·lina dels quals sigui quirals (encara que no ho siguin els àtoms o molècules que els constitueixen) i en substàncies formades per molècules que, malgrat ser aquirals quan estan aïllades, hagin vist reduïda llur simetria a causa d'una deformació induïda per un agent quirals: una molècula quirals propera (*dicroisme circular induït*), un camp estàtic elèctric (*efecte Kerr*) o magnètic (*efecte Faraday* i *dicroisme circular magnètic*), una ona electromagnètica intensa polaritzada circularment (*efecte Kerr òptic*), etc. Ens limitarem a discutir el cas de medis la quiralitat dels quals és deguda al fet que contenen molècules quirals.

7.12.1 Dicroisme circular

Entre les propietats quiròptiques més importants figura el *dicroisme circular* (CD: Circular Dichroism): un medi òpticament actiu presenta coeficients d'Einstein diferents per a l'absorció de radiació polaritzada circularment en un i altre sentit (D o L) (fig. 7.61 a). Si l'absorció es produeix en la zona visible de l'espectre, una mostra il·luminada amb llum blanca polaritzada circularment presentarà, per transparència, colors diferents per a un i altre sentit de la polarització, la qual cosa constitueix l'origen del terme "dicroisme". Una ona polaritzada linealment equival a una superposició de dues ones d'amplituds iguals polaritzades circularment en sentits oposats (exercici 7.3 d, pàg. 725), mentre que si aquestes ones tenen amplituds diferents la seva superposició presenta polarització el·líptica. En conseqüència, quan una ona polaritzada linealment travessa un medi òpticament actiu, la diferent absorció dels seus dos components circulars farà que un d'aquests perdi més intensitat que l'altre, i l'ona emergent del medi tindrà polarització el·líptica (fig. 7.61 b).

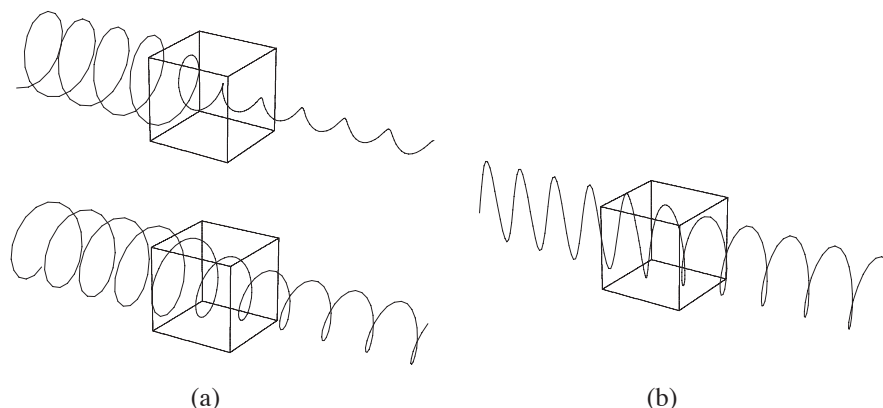


Figura 7.61: Dues manifestacions del dicroisme circular: absorció diferencial de radiació polaritzada D o L (a) i aparició d'el·lipticitat en una ona polaritzada linealment (b).

⇒ La intensitat del dicroisme circular en un medi quiral serà proporcional a la diferència entre les probabilitats d'absorció que presenten les seves molècules pels dos components circulars d'una ona polaritzada linealment. En l'exercici 7.16, (pàg. 767) es va obtenir l'expressió de la probabilitat d'una transició provocada per una ona plana polaritzada circularment (eq. 7.103):

$$P_{D/L}(s \leftrightarrow i) = \frac{t_1}{2\hbar^2\epsilon_0} \left| \vec{u}_{D/L,z}^* \cdot \vec{T} \right|^2 u(\nu_{si}) \quad (\text{ona PC}) \quad (7.244)$$

on hem indicat explícitament que el vector $\vec{u}_{D/L}$ correspon a una ona que es propaga segons la direcció de l'eix z :

$$\vec{u}_{D/L,z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x \pm i\vec{u}_y) \quad (7.245)$$

i $\vec{T}$ és el vector

$$\vec{T} \equiv \left\langle \Phi_s \left| \hat{d} \Phi_i \right. \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu} \Phi_i \right. \right\rangle \quad (7.246)$$

De la mateixa manera que, en l'apartat 7.4.3, es va estendre la probabilitat de transició corresponent a una ona plana polaritzada linealment (eq. 7.100) al cas d'una ona isòtropa no polaritzada (eq. 7.117), anem a estendre la equació (7.244) al cas d'una ona que es propaga de manera isòtropa però mantenint una polarització circular. Els resultats que obtinguem seran també aplicables a una mostra les molècules de la qual canvien ràpidament d'orientació (fases gasosa o líquida) sotmesa a radiació no isòtropa polaritzada circularment.

Per deduir l'eq. (7.117) es van sumar tres contribucions corresponents als components de la radiació segons tres eixos cartesianes (eq. 7.115), però ara

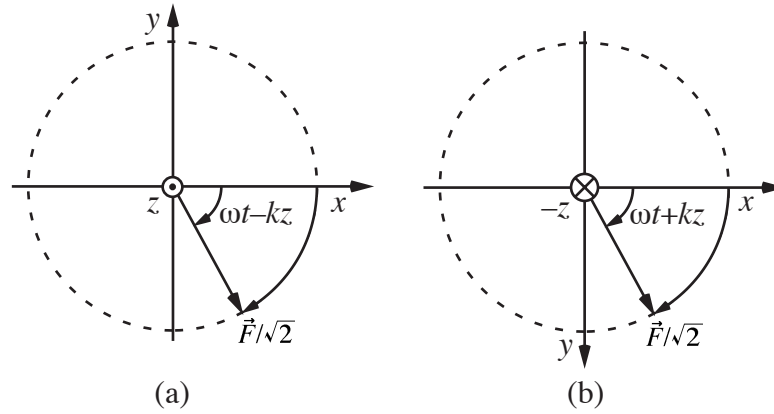


Figura 7.62: Evolució del camp elèctric per a dues ones PMC dextrògires que es propaguen segons les direccions dels semieixos z (a) i $-z$ (b). En ambdòs casos la direcció de propagació apunta cap al lector.

la situació és una mica més complicada: la contribució d'una ona amb polarització D que es propaga segons la direcció del semieix z positiu resulta ser diferent de la d'una ona amb la mateixa polarització D que es propagui en sentit oposat, de manera que haurem de sumar les sis contribucions corresponents als semieixos $x, y, z, -x, -y, -z$. Els vectors $\vec{u}_{D/L}$ corresponents a ones que es propaguen segons les direccions dels semieixos x i y s'obtenen immediatament permutant cíclicament els índexs x, y, z en l'eq. (7.245):

$$\vec{u}_{D/L,x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_y \pm i\vec{u}_z) \quad \vec{u}_{D/L,y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_z \pm i\vec{u}_x)$$

A la vista de la fig. 7.62 i de l'eq. (7.11) es fàcil escriure el component elèctric que correspon a una ona que es propaga segons la direcció del semieix $-z$:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{D/L,-z} &= \vec{u}_x \frac{1}{\sqrt{2}} F \cos(\omega t + kz) \pm \vec{u}_y \frac{1}{\sqrt{2}} F \sin(\omega t + kz) \\ &= \frac{F}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{u}_x \mp i\vec{u}_y) e^{i(\omega t + kz)} + \text{cc} \end{aligned}$$

i, d'acord amb l'eq. (7.12),

$$\vec{u}_{D/L,-z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_x \mp i\vec{u}_y) = \vec{u}_{D/L,z}^*$$

Els dos vectors restants es poden obtenir de nou mitjançant permutacions cícliques dels índexs:

$$\begin{aligned} \vec{u}_{D/L,-x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_y \mp i\vec{u}_z) = \vec{u}_{D/L,x}^* \\ \vec{u}_{D/L,-y} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_z \mp i\vec{u}_x) = \vec{u}_{D/L,y}^* \end{aligned}$$

Si la radiació arriba a la molècula amb la mateixa intensitat des de totes les direccions (sempre amb polarització circular del mateix sentit) tindrem, en lloc de l'eq. (7.116),

$$u_x(\nu) = u_y(\nu) = u_z(\nu) = u_{-x}(\nu) = u_{-y}(\nu) = u_{-z}(\nu) = \frac{1}{6}u(\nu)$$

i la probabilitat de la transició serà:¹⁰³

$$\begin{aligned} P_{D/L}(s \leftrightarrow i) &= \frac{t_1}{2\hbar^2\varepsilon_0} \left(\left| \vec{u}_{D/L,z}^* \cdot \vec{T} \right|^2 + \left| \vec{u}_{D/L,x}^* \cdot \vec{T} \right|^2 + \left| \vec{u}_{D/L,y}^* \cdot \vec{T} \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \left| \vec{u}_{D/L,-z}^* \cdot \vec{T} \right|^2 + \left| \vec{u}_{D/L,-x}^* \cdot \vec{T} \right|^2 + \left| \vec{u}_{D/L,-y}^* \cdot \vec{T} \right|^2 \right) \frac{1}{6} u(\nu_{si}) \\ &= \frac{t_1}{24\hbar^2\varepsilon_0} \left(|T_x \mp iT_y|^2 + |T_y \mp iT_z|^2 + |T_z \mp iT_x|^2 \right. \\ &\quad \left. + |T_x \pm iT_y|^2 + |T_y \pm iT_z|^2 + |T_z \pm iT_x|^2 \right) u(\nu_{si}) \end{aligned}$$

Si desenvolupem el primer dels quadrats:

$$\begin{aligned} |T_x \mp iT_y|^2 &= (T_x \mp iT_y)^* (T_x \mp iT_y) \\ &= (T_x^* \pm iT_y^*) (T_x \mp iT_y) \\ &= T_x^* T_x + T_y^* T_y \mp i (T_x^* T_y - T_y^* T_x) \end{aligned}$$

i el comparem amb el quart terme:

$$\begin{aligned} |T_x \pm iT_y|^2 &= (T_x \pm iT_y)^* (T_x \pm iT_y) \\ &= (T_x^* \mp iT_y^*) (T_x \pm iT_y) \\ &= T_x^* T_x + T_y^* T_y \pm i (T_x^* T_y - T_y^* T_x) \end{aligned}$$

veiem que les contribucions de dues ones que es propaguen en sentits oposats no són iguals, com ja havíem anticipat. En sumar-les s'anul·len els termes creuats, de manera que, si fem el mateix amb la resta de contribucions obtenim

$$\begin{aligned} P_{D/L}(s \leftrightarrow i) &= \frac{t_1}{12\hbar^2\varepsilon_0} (T_x^* T_x + T_y^* T_y + T_y^* T_y + T_z^* T_z + T_z^* T_z + T_x^* T_x) u(\nu_{si}) \\ &= \frac{t_1}{6\hbar^2\varepsilon_0} (T_x^* T_x + T_y^* T_y + T_z^* T_z) u(\nu_{si}) \\ &= \frac{t_1}{6\hbar^2\varepsilon_0} (\vec{T}^* \cdot \vec{T}) u(\nu_{si}) \\ &= \frac{t_1}{6\hbar^2\varepsilon_0} |\vec{T}|^2 u(\nu_{si}) \end{aligned}$$

¹⁰³Si tenim en compte que l'equació $\vec{B}_{D/L} = \mp \frac{i}{c} \vec{E}_{D/L}$ (eq. 7.18) no es veu afectada per la inversió del sentit de propagació de la radiació, és fàcil comprovar que aquesta inversió tampoc afecta el vector $\vec{T}$. Aquest sí depèn, en canvi, del fet que l'ona sigui D o L (signe $\mp$ de l'equació (7.246)), encara que no ho haguem indicat per no sobrecarregar la notació.

Si derivem respecte de t_1 i substituïm la definició (7.246) de $\vec{T}$ obtenim la constant de velocitat per a la transició:

$$\begin{aligned}(w_{si})_{D/L} &= \frac{1}{6\hbar^2\varepsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right|^2 u(\nu_{si}) \\ &= (B_{si})_{D/L} u(\nu_{si})\end{aligned}$$

on s'han introduït els *coeficients d'Einstein d'absorció (per dipols elèctric i magnètic) per a radiació polaritzada circularment*:

$$(B_{si})_{D/L} \equiv \frac{1}{6\hbar^2\varepsilon_0} \left| \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right|^2 \begin{cases} \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació,} \\ \text{polarització circular} \end{cases}$$

Si desenvolupem el quadrat del mòdul que apareix en la definició anterior:

$$\begin{aligned}& \left| \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right|^2 \\ &= \left(\left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right) \cdot \left(\left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right)^* \right) \\ &= \left(\left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle^* \pm \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle^* \right) \cdot \left(\left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right) \right) \\ &= \left| \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \right|^2 + \frac{1}{c^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right|^2 \\ &\quad \mp \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle^* \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \pm \frac{i}{c} \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle^* \right) \\ &= \left| \left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle \right|^2 + \frac{1}{c^2} \left| \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right|^2 \pm \frac{2}{c} \text{Im} \left(\left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle^* \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right) \right)\end{aligned}$$

veiem que la diferència entre els coeficients d'absorció per als components D i L es deu al terme creuat:

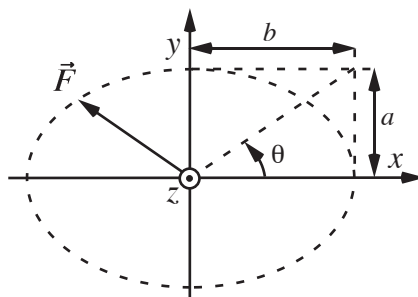
$$\begin{aligned}(B_{si})_D - (B_{si})_L &= \frac{2}{3\hbar^2\varepsilon_0 c} \text{Im} \left(\left\langle \Phi_s \left| \vec{d}\Phi_i \right\rangle^* \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right) \right) \\ &= \frac{2}{3\hbar^2\varepsilon_0 c} \text{Im} \left(\left\langle \Phi_i \left| \vec{d}\Phi_s \right\rangle \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right) \right)\end{aligned}$$

Si definim la *intensitat rotatòria òptica* R_{si} com

$$R_{si} \equiv \text{Im} \left(\left\langle \Phi_i \left| \vec{d}\Phi_s \right\rangle \cdot \left\langle \Phi_s \left| \hat{\mu}\Phi_i \right\rangle \right) \right) \quad (7.247)$$

obtenim, finalment,

$$(B_{si})_D - (B_{si})_L = \frac{2}{3\hbar^2\varepsilon_0 c} R_{si} \begin{cases} \text{radiació isòtropa o} \\ \text{molèc. en rotació,} \\ \text{polarització circular} \end{cases} \quad (7.248)$$

Figura 7.63: El·lipticitat (θ) d'una ona amb polarització el·líptica.

És fàcil veure que, en absència de correccions relativistes i de camps externs estàtics, la contribució del moment magnètic *de spin* a la intensitat rotatòria d'una transició s'anul·la. Llavors, es pot comprovar que, si les funcions d'ona Φ_s i Φ_i són reals, el producte escalar $\langle \Phi_i | \hat{d} \Phi_s \rangle \cdot \langle \Phi_s | \hat{\mu} \Phi_i \rangle$ és imaginari pur i només cal dividir-lo per i per obtenir el valor (real) de R_{si} .

⇒ En efecte, com que l'hamiltonià no relativista d'un sistema aïllat commuta amb l'operador moment dipolar magnètic de spin $\hat{\mu}_S$ (vegeu la nota al peu de la pàg. 478), la funció $\hat{\mu}_S \Phi_i$ haurà de ser pròpia de l'hamiltonià amb la mateixa energia que Φ_i (vegeu l'eq. (3.62) i la discussió que l'acompanya). Per tant, serà ortogonal a qualsevol altra funció d'ona estacionària amb energia diferent:

$$\langle \Phi_s | \hat{\mu}_S \Phi_i \rangle = 0 \quad \text{si } E_s \neq E_i$$

D'altra banda, si les funcions d'ona Φ_s i Φ_i són reals també ho serà el vector $\langle \Phi_i | \hat{d} \Phi_s \rangle$, atès que l'operador $\hat{d}$ sempre és real. En canvi, la component orbital de $\langle \Phi_s | \hat{\mu} \Phi_i \rangle$ serà imaginària pura, ja que ho és l'operador moment magnètic orbital (per exemple, per a un electró, $\hat{\mu}_L = \frac{-e}{2m_e} \hat{L} = \frac{-e}{2m_e} \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla})$). Per tant, el producte escalar $\langle \Phi_i | \hat{d} \Phi_s \rangle \cdot \langle \Phi_s | \hat{\mu} \Phi_i \rangle$ serà imaginari pur.

Com més gran sigui R_{si} més gran serà la diferència entre els coeficients d'absorció dels dos components circularment polaritzats d'una ona amb polarització lineal — l'*absorció diferencial*— i major serà el grau d'*el·lipticitat* que adquireix aquesta ona a mesura que travessa la mostra. Aquest s'expressa com l'angle θ la tangent del qual és igual al quocient entre l'eix menor i l'eix major de l'el·lipse traçada pel vector $\vec{F}$ (fig. 7.63):

$$\theta = \arctan \frac{a}{b}$$

Si s'absorbeix completament un dels components l'ona que emergeix de la mostra tindrà polarització circular ($\theta = \pi/4$), i la mostra actuarà com un filtre polaritzador. Un espectre de dicroisme circular pot obtenir-se restant els espectres d'absorció obtinguts amb radiació polaritzada circularment en un i altre sentit, o mesurant l'el·lipticitat que adquireix una ona polaritzada linealment quan travessa la mostra. Tot i que, en l'actualitat, aquest segon mètode està en desús, se segueix emprant l'el·lipticitat per expressar els valors registrats (s'arriben a detectar el·lipticitats de l'ordre del mil·ligrau).

La intensitat rotatòria R_{si} pren valors oposats per als dos enantiòmers d'un compost quiràl. En efecte, per passar d'un enantiòmer a l'altre només cal aplicar-li una reflexió, la qual cosa és equivalent, pel que fa a la interacció amb la radiació, a aplicar la reflexió a aquesta (una reflexió aplicada sobre la matèria i la radiació simultàniament equival a una redefinició del sistema d'eixos cartesianes). Aquesta operació inverteix el sentit de polarització d'una ona PC i, per tant, invertirà el signe de $(B_{si})_D - (B_{si})_I$ i de R_{si} (eq. 7.248). En conseqüència, una mescla racèmica no presentarà dicroisme circular. Evidentment, l'absorció diferencial per una molècula aquiral ha de ser nul·la, atès que ha de ser oposada a la de la seva imatge especular, que coincideix amb la molècula original. El signe de l'absorció diferencial pot ser diferent per a diferents transicions d'un mateix enantiòmer.

En la major part dels espectres de dicroisme circular es detecten transicions electròniques (*ECD*: Electronic CD), per a la qual cosa se sol treballar en l'UV proper o en el visible; això no obstant, cada vegada s'empren més els espectres de dicroisme circular vibracional (*VCD*: Vibracional CD). A més de l'evident aplicació a la determinació de la puresa enantiomèrica d'una espècie quiràl, el CD s'utilitza per determinar l'estructura secundària de proteïnes i àcids nucleics en dissolució i, en especial, per seguir els canvis conformationals provocats per la temperatura, agents desnaturalitzants, canvis de pH, etc. També s'usa per a l'elucidació estructural d'altres productes naturals o d'interès farmacèutic, tant en fase gasosa o líquida com en dissolució.

D'acord amb les eqs. (7.248) i (7.247), perquè una transició pugui observar-se en un espectre de CD ha d'estar permesa per dipol elèctric i per dipol magnètic a la vegada, i els seus moments dipolars elèctric i magnètic no han de ser perpendiculars entre ells. Una anàlisi de les oscil·lacions que experimenta la densitat monoelectrònica d'una molècula quiràl quan interacciona amb una ona PMC, similar a l'efectuat en l'apartat 7.4.3 per a un oscil·lador harmònic que interacciona amb una ona PML, mostra que els desplaçaments de la densitat són de tipus helicoidal. Això explica la diferència entre les interaccions amb ones *D* i *L*, els camps de les quals avancen describint hèlixs amb orientacions diferents. És fàcil demostrar que les regles de selecció per dipol elèctric i per dipol magnètic coincideixen per a les molècules quirals.

- ⇒ L'operador $\hat{d}$ canvia de signe enfront de la inversió de les coordenades de posició (eq. 7.61), i es diu que és un vector *polar*. En canvi, $\hat{\mu}$ no es veu afectat per aquesta operació, i direm que és un vector *axial*. En efecte, aquest vector es comporta com un moment angular (eqs. (7.34) a (7.37)); si es tracta d'un de

spin no depèn de coordenades espacials, i si és de tipus orbital la inversió de les coordenades produeix dos canvis de signe i l'operador no canvia. Així, per a una partícula,

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times \left[-i\hbar \left(\vec{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \\ &= (-\vec{r}) \times \left[-i\hbar \left(\vec{u}_x \frac{\partial}{\partial(-x)} + \vec{u}_y \frac{\partial}{\partial(-y)} + \vec{u}_z \frac{\partial}{\partial(-z)} \right) \right]\end{aligned}$$

Els vectors polars tenen la mateixa simetria que les translacions x , y i z , i els axials tenen la simetria de les rotacions R_x , R_y i R_z (vegeu l'apèndix A del tom 2). Un vector axial i un polar paral·lels es comporten de la mateixa manera enfront de les rotacions pròpies i, com que els grups de simetria de les molècules quirals només contenen operacions d'aquest tipus, els components de $\hat{\vec{d}}$ i $\hat{\vec{\mu}}$ correspondran a les mateixes representacions irreductibles de qualsevol d'aquells grups i es veuran afectades per les mateixes regles de selecció.

En general, la intensitat de qualsevol propietat quiròptica depèn (independentment del tipus de radiació utilitzada) dels components del *tensor rotatori òptic* R_{si} , que es defineixen de la manera següent ([Craig] cap.8):

$$\begin{aligned}(\mathbf{R}_{si})_{xx} &\equiv \text{Im} \left(\langle \Phi_i | \hat{d}_x \Phi_s \rangle \langle \Phi_s | \hat{\mu}_x \Phi_i \rangle \right) \\ (\mathbf{R}_{si})_{xy} &\equiv \text{Im} \left(\langle \Phi_i | \hat{d}_x \Phi_s \rangle \langle \Phi_s | \hat{\mu}_y \Phi_i \rangle \right) \\ &\text{etc.}\end{aligned}$$

És immediat comprovar que la intensitat rotatòria òptica és la suma dels components diagonals d'aquest tensor:

$$R_{si} = (\mathbf{R}_{si})_{xx} + (\mathbf{R}_{si})_{yy} + (\mathbf{R}_{si})_{zz}$$

Exercici 7.74

a) Introduïu el desenvolupament del vector $\hat{\mu}_x \Phi_i$ en una base ortonormal d'estats estacionaris $\{\dots \Phi_s \dots\}$ (vegeu l'eq. (2.66)) per demostrar que:

$$\langle \Phi_i | \hat{d}_x \hat{\mu}_x \Phi_i \rangle = \sum_s \langle \Phi_i | \hat{d}_x \Phi_s \rangle \langle \Phi_s | \hat{\mu}_x \Phi_i \rangle$$

Suggeriment: Tingueu en compte l'hermiticitat de l'operador $\hat{d}_x$ (eq. 2.32).

b) Empleu la relació anterior per demostrar que

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

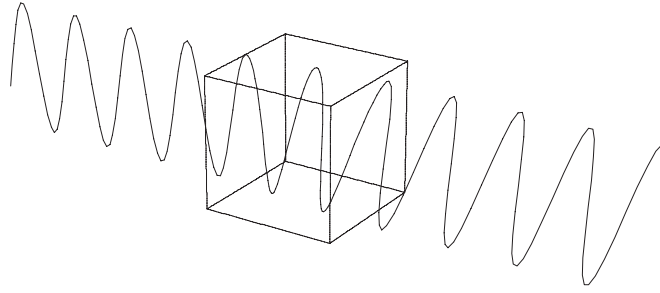


Figura 7.64: Rotació òptica.

i, donat el caràcter hermític de l'operador $\hat{\vec{d}} \cdot \hat{\vec{\mu}}$, concloure que la suma de les intensitats rotatòries òptiques estesa a un conjunt ortonormal complet d'estats estacionaris Φ_s del sistema (per a un estat Φ_i determinat) és nul·la:

$$\sum_s R_{si} = 0$$

7.12.2 Rotació òptica

Una propietat quiròptica que està estretament relacionada amb el dicroisme circular és la *rotació òptica* o *birrefringència circular*. Consisteix en una rotació gradual del pla de polarització de la llum linealment polaritzada a mesura que aquesta travessa un medi quiral (fig. 7.64 a). El raonament que sol utilitzar-se per explicar aquest fenomen parteix d'una consideració de tipus macroscòpic: un medi quiral presenta *índexs de refracció* diferents per a ones polaritzades circularment en un i altre sentit (per això es fa ús també del terme *birrefringència circular*). L'índex de refracció és la relació entre les velocitats de fase de la radiació en el buit i en el medi considerat (vegeu les eqs. (7.19) i (A.7)):

$$n_{\text{medi}} = \frac{c}{c_{\text{medi}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}}$$

de manera que els components D i L d'una ona PML viatjaran amb velocitats de fase diferents a través del medi. Això implica un desfasament progressiu entre ambdós components que condueix a l'esmentada rotació del pla de polarització de l'ona PML que resulta en sumar-los (vegeu l'exercici 7.3 e, pàg. 725).

L'estudi de la rotació òptica des del punt de vista molecular comporta una anàlisi de la dispersió Rayleigh “cap endavant” (sense canvi en la direcció de propagació, però amb possibilitat de canvi en la polarització) per part d'una molècula quiral. Com que les dispersions són processos bifotònics (secció 7.11), aquesta anàlisi requereix un tractament pertorbacional de segon ordre. Com a resultat del mateix s'obté ([Craig] §8.4 i 8.5) que, per a una dissolució diluïda amb N_i/V molècules quirals per unitat de volum (totes en l'estat Φ_i), l'angle de rotació del

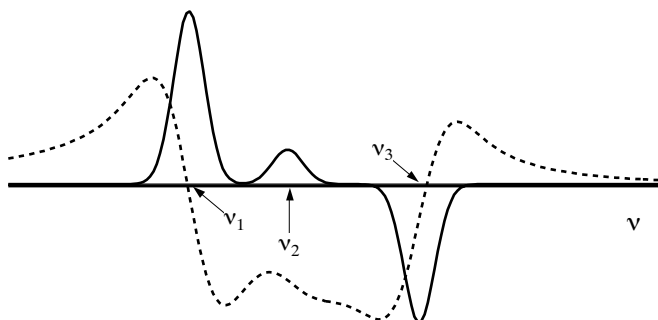


Figura 7.65: Espectres de dicroisme circular (traç continu) i de dipersió rotatòria òptica (traç discontinu) d'una mateixa mostra amb tres bandes de absorció a les freqüències ν_1 , ν_2 i ν_3 .

pla de polarització de la llum per unitat de longitud recorreguda per l'ona a través de la dissolució (*rotació específica*) és:

$$\alpha_i = \frac{2N_i}{3\hbar\epsilon_0 c^2 V} \sum_s \frac{\nu_{si}^2 R_{si}}{\nu_{si}^2 - \nu^2} \quad (7.249)$$

on l'índex ' i ' identifica l'estat de les molècules quirals en la dissolució (normalment el fonamental) i el sumatori s'estén a un conjunt complet d'estats estacionaris $\{\dots\Phi_s\dots\}$. En la zona visible de l'espectre, α_i augmenta amb la freqüència, pel fet que les substàncies transparents (en el visible) presenten absorció en l'UV i el quocient $\nu_{si}^2 R_{si}/(\nu_{si}^2 - \nu^2)$ creix quan ν s'apropa a la freqüència ν_{si} de la primera d'aquestes absorcions. En sobrepassar aquesta freqüència es produeix un canvi bruscat de signe en aquell quocient (passa de ∞ a $-\infty$). Aquesta discontinuïtat és conseqüència de no haver-se inclòs l'absorció en la deducció de l'eq. (7.249), i apareix suavitzada en el comportament real de α_i .

La representació de la rotació específica enfront de la freqüència constitueix un espectre de *dipersió rotatòria òptica* (ORD: Optical Rotatory Dispersion), i les oscil·lacions que presenten aquests espectres en les proximitats de les freqüències d'absorció es coneixen com *efecte Cotton*, en honor a Aimé Cotton que les observà per primer cop el 1896 (línia discontinua de la fig. 7.65). Es diu que aquest efecte és positiu quan el màxim apareix a una longitud d'ona més gran (freqüència més petita) que el mínim i negatiu en cas contrari. L'efecte Cotton positiu/negatiu es correspon amb una absorció diferencial positiva/negativa en l'espectre de CD (línia contínua de la fig. 7.65). Molts productes naturals contenen alguna ciclohexanona el grup cabonil de la qual produeix una absorció sobre els 280 nm (transició $\pi^* \leftarrow n$) amb efecte Cotton positiu o negatiu segons la disposició dels substituents d'un carboni asimètric proper. El signe d'aquest efecte, juntament amb certes regles empíriques (com la dels "octants") permeten deduir la disposició dels substituents entorn del carboni asimètric; és a dir, la seva configuració absoluta.

El dicroisme circular i la rotació òptica són diferents manifestacions d'un mateix fenomen: la interacció d'una ona electromagnètica amb un medi òpticament actiu. Si aquest és transparent a la radiació emprada i aquesta està polaritzada linealment observarem rotació òptica i, si es produeix una absorció significativa, l'efecte més evident serà l'el·liptització de l'ona, la qual, a més, anirà acompanyada de certa rotació de l'eix major de l'el·lipse. De fet, es pot demostrar que els espectres d'ORD contenen la mateixa informació que els de CD (és a dir, qualsevol d'ells pot obtenir-se a partir de l'altre), encara que raons de caire pràctic fan que els primers s'usin menys que els segons. En particular, el lent decaïment del terme $\nu_{si}^2 R_{si}/(\nu_{si}^2 - \nu^2)$ que domina l'expressió (7.249) en les proximitats de ν_{si} en comparació amb el ràpid decaïment que tenen les probabilitats d'absorció en el visible-UV (exercici 7.45) fa que el solapament entre les bandes sigui molt més gran en els espectres d'ORD, la qual cosa dificulta la identificació de grups cromòfors amb freqüències properes. Per exemple, les tres bandes de l'hipotètic espectre mostrat en la fig. 7.65 seran fàcilment identificables en l'espectre de CD però la central queda emmascarada en l'espectre d'ORD a causa del solapament amb les bandes laterals (una amb efecte Cotton positiu i l'altra amb efecte Cotton negatiu). El fet que les bandes en els espectres d'ORD s'estenguin molt lluny de la freqüència de ressonància permet, en ocasions, identificar-les malgrat que estiguin centrades fora de l'interval de freqüències que abasta l'espectròmetre.

7.13 Ressonància magnètica nuclear

El tractament quàntic de la interacció matèria-radiació desenvolupat fins ara està basat en el mètode de pertorbacions dependents del temps introduït en l'apartat 7.4.1. La major part de les aplicacions que hem estudiat poden analitzar-se sense passar del primer ordre pertorbacional, malgrat que, en l'apartat 7.11, hem considerat algunes tècniques espectroscòpiques l'anàlisi de les quals requereix anar a ordres pertorbacionals superiors. En determinades circumstàncies (fonts de radiació intenses, mecanismes de relaxació poc eficients, ...) els canvis poblacionals produïts per la radiació són massa importants per poder ser descrits mitjançant un tractament pertorbacional. La tècnica espectroscòpica més important en la qual concorren aquestes circumstàncies és, sens dubte, la *ressonància magnètica nuclear* (RMN), a la qual dedicarem la present secció. Una altra tècnica important en la qual es poden donar aquelles circumstàncies és la *ressonància de spin electrònic* (RSE). Ambdues tècniques estan estretament emparentades: en la RMN s'estudien transicions entre nivells d'energia associats a diferents orientacions dels moments angulars de spin nuclears en relació a un camp magnètic estàtic aplicat sobre la mostra; en la RSE els nivells implicats corresponen a diferents orientacions del moment angular electrònic respecte del camp extern. Aquests nivells estan degenerats en absència del camp, però es desdoblen en presència d'aquest a causa d'un *efecte Zeeman nuclear* o *electrònic* anàleg a l'efecte Zeeman atòmic descrit en les pàgs. 637 a 639. L'estudi de la RSE pot abordar-se de manera similar al de la RMN i no serà desenvolupat.

Introduïrem la RMN mitjançant un tractament paral·lel al que hem seguit

per a altres tècniques espectroscòpiques: determinació dels nivells d'energia implicats i de les regles de selecció que determinen les transicions permeses entre ells en el primer ordre pertorbacional. Aquest tractament proporciona una explicació pràcticament completa de la —avui obsoleta— RMN *d'escombratge* o *d'ona contínua* (*CW-NMR*: Continuous Wave NMR), i molts dels seus resultats són aplicables també a la versió moderna de la tècnica, basada en l'ús *de polsos* de radiació i *transformada de Fourier* del senyal (*pulsed NMR* o *FT-NMR*: Fourier Transform NMR). Nogensmenys, els aspectes més rellevants d'aquesta última no poden explicar-se mitjançant aquell tractament, la qual cosa ens obligarà a reconsiderar el problema de l'evolució temporal des d'una òptica diferent: resolent l'equació de Schrödinger dependent del temps de manera essencialment exacta.

7.13.1 Tractament pertorbacional de l'evolució

Analitzarem en primer lloc el cas de molècules els spins nuclears de les quals no interaccionen entre ells i introduïrem després l'acoblament internuclear.

Nuclis no acoblats

Considerem un nucli aïllat amb nombre quàntic de spin I (vegeu el segon paràgraf de la pàg. 200) sobre el que apliquem un **camp magnètic estàtic** i uniforme $\vec{B}_0$. L'energia clàssica d'interacció entre el nucli i el camp és, d'acord amb l'eq. (7.31),¹⁰⁴

$$-\vec{B}_0 \cdot \vec{\mu} \quad (7.250)$$

i l'operador hamiltonià del nucli (en absència de radiació i sense correccions relativistes) serà la suma de l'operador energia cinètica del nucli i l'hamiltonià d'interacció amb $\vec{B}_0$:

$$\widehat{H}^0 = \widehat{T}_{nuc} - \vec{B}_0 \cdot \widehat{\vec{\mu}}$$

Si prenem l'eix z segons la direcció de $\vec{B}_0$ i expressem $\widehat{\mu}_z$ en funció de $\widehat{I}_z$ (ec. 7.37) obtenim:

$$\widehat{H}^0 = \widehat{T}_{nuc} - B_0 g_N \frac{e}{2m_p} \widehat{I}_z = \widehat{T}_{nuc} - B_0 \gamma \widehat{I}_z \quad (7.251)$$

on la constant γ , *raó giromagnètica* del nucli, és un paràmetre empíric relacionat amb el factor g nuclear de la següent manera:

$$\gamma \equiv g_N \frac{e}{2m_p} \quad (7.252)$$

Aquesta constant depèn dels nombres atòmic i màssic del nucli; és a dir, del *núclid* considerat. L'operador $\widehat{H}^0$ és separable en dos termes, $\widehat{T}_{nuc}$ i $-B_0 \gamma \widehat{I}_z$, que depenen

¹⁰⁴Com que, en aquesta secció, ens referirem sempre al spin nuclear, prescindirem del subíndex I en el moment magnètic associat ($\vec{\mu}$) i en el nombre quàntic associat al seu component z (m).

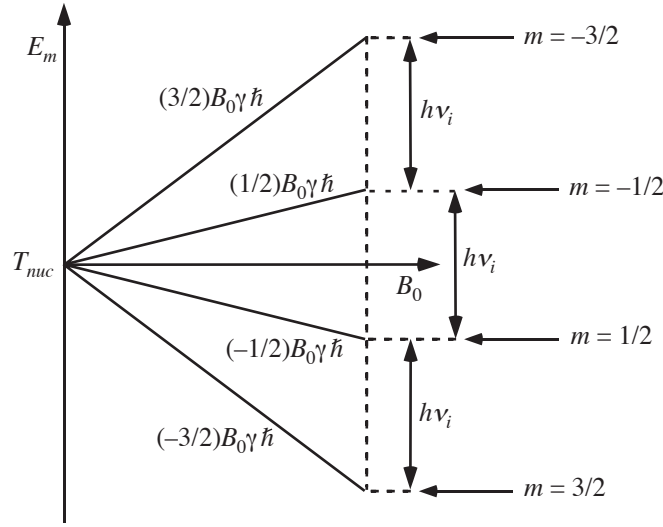


Figura 7.66: Desdoblament de les energies dels estats d'un nucli amb spin $I = 3/2$ i $\gamma > 0$, sotmès a un camp magnètic estàtic uniforme $B_0 \vec{u}_z$.

de coordenades diferents: les d'espai (X, Y, Z) el primer i la de spin nuclear (Ω) el segon. Per tant, podem escollir les seves funcions pròpies com a productes d'una funció pròpia del primer terme, que dependrà de les coordenades espacials (eqs. (3.3) o (3.4)), i una altra pròpia del segon, que dependrà de la coordenada de spin (observem l'analogia amb les funcions pròpies del hamiltonià d'un àtom hidrogenoide, eq. (4.38)):

$$\begin{aligned} \widehat{H}^0 \phi_{nuc}(\vec{R}) g_m(\Omega) &= \widehat{T}_{nuc} \phi_{nuc}(\vec{R}) g_m(\Omega) - B_0 \gamma \hat{I}_z \phi_{nuc}(\vec{R}) g_m(\Omega) \\ &= g_m(\Omega) \widehat{T}_{nuc} \phi_{nuc}(\vec{R}) - B_0 \gamma \phi_{nuc}(\vec{R}) \hat{I}_z g_m(\Omega) \\ &= (T_{nuc} - B_0 \gamma m \hbar) \phi_{nuc}(\vec{R}) g_m(\Omega) \end{aligned}$$

amb $m = I, I-1, \dots, -I$. En absència de camps externs, els estats que comparteixen la mateixa part espacial i difereixen en la de spin tenen la mateixa energia, però el camp magnètic estàtic $\vec{B}_0$ els desdobla en $2I + 1$ nivells amb una separació de $B_0 \gamma \hbar$ entre cada dos consecutius (fig. 7.66):

$$E_m = T_{nuc} - B_0 \gamma \hbar m \quad \text{amb} \quad m = I, I-1, \dots, -I \quad (7.253)$$

Si, a més del camp estàtic $\vec{B}_0$, apliquem sobre el nucli una **ona electromagnètica PML** de freqüència igual a la separació energètica entre dos nivells dividida entre $\hbar$ podran produir-se transicions monofotòniques entre aquests nivells, sempre que ho permetin les regles de selecció pertinents. Vegem quines regles es deriven del primer ordre pertorbacional.

- ⇒ El fet que l'operador moment dipolar elèctric no depengui de la coordenada de spin, juntament amb la ortogonalitat entre funcions de spin amb diferent valor

propi de $\hat{I}_z$, fan que qualsevol transició que comporti un canvi de m estigui prohibida per dipol elèctric (eq. 7.118):

$$\langle \phi_{nuc} g_m | \hat{d}_a \phi_{nuc} g_{m'} \rangle = \langle \phi_{nuc} | \hat{d}_a \phi_{nuc} \rangle \langle g_m | g_{m'} \rangle = 0 \quad a = x, y \text{ o } z \quad (7.254)$$

Per veure si està permesa per dipol magnètic (eq. 7.119) hem de calcular el moment magnètic de la transició. Si tenim en compte que l'operador moment magnètic de spin no depèn de coordenades espacials és fàcil veure que el component z d'aquell vector s'anul·la:¹⁰⁵

$$\langle \phi_{nuc} g_m | \hat{\mu}_z \phi_{nuc} g_{m'} \rangle = \langle \phi_{nuc} | \phi_{nuc} \rangle \langle g_m | \gamma \hat{I}_z g_{m'} \rangle = \gamma \hbar m' \langle g_m | g_{m'} \rangle = 0 \quad (7.255)$$

No s'esdevé el mateix amb el component x ; per comprovar-ho expressarem $\hat{I}_x$ en funció d'operadors escala (eqs. (4.19) i (4.20)) i usarem l'eq. (4.32):

$$\begin{aligned} \langle \phi_{nuc} g_m | \hat{\mu}_x \phi_{nuc} g_{m'} \rangle &= \langle \phi_{nuc} | \phi_{nuc} \rangle \langle g_m | \gamma \hat{I}_x g_{m'} \rangle \\ &= \langle g_m | \gamma \frac{1}{2} (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) g_{m'} \rangle \\ &= \frac{\gamma}{2} \sqrt{I(I+1) - m'(m'+1)} \langle g_m | g_{m'+1} \rangle \quad (7.256) \\ &\quad + \frac{\gamma}{2} \sqrt{I(I+1) - m'(m'-1)} \langle g_m | g_{m'-1} \rangle \end{aligned}$$

Aquest resultat només difereix de zero si $m = m' + 1$ ($\langle g_m | g_{m'+1} \rangle = 1$) o si $m = m' - 1$ ($\langle g_m | g_{m'-1} \rangle = 1$), de manera que el component x del moment magnètic de la transició només pot contribuir a la probabilitat d'aquesta si $m = m' \pm 1$. Per al component y s'obté el mateix resultat, la qual cosa permet establir la següent regla de selecció:

$$\Delta m = \pm 1 \quad (\text{transicions monofotòniques per dipol magnètic})$$

Com que els nivells (7.253) estan equiespaiats (fig. 7.66), totes les transicions permeses s'observaran en la mateixa posició de l'espectre: la *freqüència* (o *freqüència angular*) de *ressonància* del nucli aïllat:

$$\nu = \frac{|E_{m+1} - E_m|}{h} = \frac{B_0 \gamma}{2\pi} \quad \text{o} \quad \omega = \frac{|E_{m+1} - E_m|}{\hbar} = B_0 \gamma \quad (\text{nucli aïllat}) \quad (7.257)$$

Els camps magnètics estàtics dels espectròmetres comercials abarquen, actualment, des de 1,41 T fins a 21,14 T. Aquests valors corresponen a freqüències de

¹⁰⁵Com en el cas dels spinorbitals, suposarem que les parts espacial i de spin de la funció d'ona estan normalitzades per separat.

ressonància entre 60 i 900 MHz per al protó ($\gamma = 26,75 \times 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$) i entre 15,1 i 226,3 MHz per al ^{13}C ($\gamma = 6,728 \times 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$), que són els nuclis més importants en RMN. Totes elles es troben en la zona de radiofreqüències. La intensitat del camp magnètic estàtic sol expressar-se a través de la freqüència de ressonància del protó; així, diem que un espectròmetre és de 500 MHz quan el seu camp magnètic és tal que la freqüència de ressonància del protó pren aquell valor. El màxim aprofitament de la radiació per induir transicions s'obté disposant el seu camp magnètic perpendicularment al camp estàtic $\vec{B}_0$, atès que el component z del primer no contribueix a la probabilitat de transició; en efecte, aquesta depèn del producte escalar entre el camp magnètic de la radiació i el moment magnètic de la transició (eq. 7.102), i aquest és perpendicular a l'eix z (eq. 7.255).

D'acord amb la llei de Boltzmann (eq. 7.148) els nivells energètics inferiors estaran més poblats que els superiors quan la mostra es troba en equilibri tèrmic. Quan la sotmetem a radiació electromagnètica de la freqüència de ressonància, es produirà una absorció neta d'energia, resultat d'un balanç entre l'absorció i l'emissió induïda (recordem que l'emissió espontània és negligible per a les transicions de baixa freqüència, tal i com es va fer palès en l'exercici 7.45 g, pàg. 823). En la RMN d'ona contínua aquesta absorció es detecta, bé efectuant un escombratge de freqüències entorn de la de ressonància, o bé mantenint la freqüència de la radiació en un valor fix ν_{esp} i escombrant el camp magnètic entorn del valor que resulta d'aïllar B_0 en l'eq. (7.257):

$$B_0 = \frac{2\pi\nu_{esp}}{\gamma}$$

Tot i que l'anàlisi anterior s'ha efectuat a partir d'un nucli aïllat, l'extensió dels resultats obtinguts a un **nucli que forma part d'una molècula** és immediata si la interacció del seu moment magnètic de spin amb els dels altres nuclis de la molècula és negligible, tal i com s'esdevé quan aquests estan allunyats del nucli considerat.¹⁰⁶ En efecte, el camp que actua sobre un nucli i d'una molècula sotmesa a un camp estàtic $\vec{B}_0$ serà la suma d'aquest camp i el creat pels electrons sobre el nucli:

$$\vec{B}_i = \vec{B}_0 + \vec{B}_{el,i} \quad (7.258)$$

Aquest últim pot expressar-se, en bona aproximació, com a producte d'un *tensor d'apantallament* pel camp extern:¹⁰⁷

$$\begin{pmatrix} B_{el,x} \\ B_{el,y} \\ B_{el,z} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{0,x} \\ B_{0,y} \\ B_{0,z} \end{pmatrix} \quad (7.259)$$

¹⁰⁶Els nuclis d'una molècula tenen un moment magnètic *orbital*, associat al seu moment angular rotacional, que també pot donar lloc a desdoblaments per efecte Zeeman i a les conseqüents transicions. Això no obstant, és improbable que aquestes transicions s'observin en els espectres de RMN pel fet que aquests cobreixen intervals de freqüències molt estrets.

¹⁰⁷A fi i efecte d'alleugerir la notació, prescindirem del subíndex i que fa referència al nucli considerat en el camp electrònic, el tensor d'apantallament i altres magnituds relacionades.

En mostres fluïdes el ràpid moviment molecular fa que els nuclis percebin un camp electrònic amitjanat sobre les rotacions, el qual resulta ser paral·lel al camp extern:

$$\langle \vec{B}_{el} \rangle = -\sigma \vec{B}_0 \quad (7.260)$$

La constant de proporcionalitat σ és la mitjana dels elements diagonals del tensor d'apantallament:

$$\sigma \equiv \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (7.261)$$

i s'anomena *constant d'apantallament*. Un tractament pertorbatiu similar al que condueix a l'eq. (7.50) per a la polaritzabilitat (apèndix B) permet expressar la constant d'apantallament com a suma de dos termes: un *diamagnètic* i l'altre *paramagnètic* (vegeu la descomposició anàloga (eq. 7.54) de la magnetitzabilitat):

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p$$

El primer, positiu, produeix una disminució del camp que sent el nucli i el segon, negatiu, el reforça. El primer és més gran que el segon per als protons, de manera que resulta un valor positiu per a σ (aquest és el motiu que s'inclogui el signe menys en l'eq. (7.259) que defineix l'apantallament). Com en el cas de la magnetitzabilitat, la component paramagnètica és difícil de calcular pel fet que inclou un sumatori sobre els estats estacionaris del sistema. Aquesta supera a la diamagnètica en molècules amb estats electrònics excitats de baixa energia.¹⁰⁸

D'acord amb l'eq. (7.260), el camp mitjà total que actua sobre un nucli en una mostra fluïda és:

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

La freqüència de ressonància del nucli en aquest entorn s'obtindrà en substituir B_0 per $(1 - \sigma)B_0$ en l'eq. (7.257):

$$\boxed{\nu = \frac{(1 - \sigma)B_0\gamma}{2\pi}} \quad (\text{nucli apantallat}) \quad (7.262)$$

Les constants d'apantallament prenen valors molt petits (de l'ordre de 10^{-6} o 10^{-5} per al protó, de 10^{-4} per al ^{13}C , etc.), de manera que les freqüències de ressonància de nuclis del mateix tipus (mateix núclid) en entorns químics diferents seran molt semblants. Així, en un espectròmetre de 900 MHz, tots els protons tindran freqüències molt properes als 900 MHz, tots els ^{13}C tindran freqüències properes als 226,3 MHz, etc. (exercici 7.75). En un espectre de RMN s'escombra l'estreta franja de freqüències que correspon a un sol núclid; així, un espectre de protó recollirà els senyals produïts pels nuclis de ^1H , però no els del ^{13}C o els del

¹⁰⁸El càlcul de constants d'apantallament es veu afectat pel problema de la invariança gauge, anotat en la pàg. 749.

^{19}F . Com més gran sigui el camp magnètic més gran serà la freqüència de resonància de cada nucli i la separació entre senyals d'un mateix núclid en diferents entorns (eq. 7.262), la qual cosa facilita la identificació d'aquests senyals. Això proporciona una valuosa informació per tal de determinar l'estructura de les molècules presents en la mostra, ja que cada entorn té una constant d'apantallament característica. Com que l'error implícit en la mesura de B_0 no permet obtenir valors absoluts suficientment precisos d'aquestes constants, es tabulen els seus valors relatius a una substància de referència afegida a la mostra. Aquesta ha de contenir nuclis del mateix tipus que els estudiats, i és convenient que aquests produeixin un senyal únic, intens i ben diferenciat d'altres senyals del mateix núclid. Per als espectres de protó i de ^{13}C sol emprar-se el tetrametilsilà, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS), els 12 protons del qual produeixen un únic i intens senyal que no acostuma a interferir amb els de la mostra (l'apantallament d'aquests protons és molt elevat). La diferència relativa entre les freqüències del senyal produït per un nucli de la substància analitzada (ν) i el de la substància de referència (ν_{ref}), multiplicada per 10^6 per obtenir una xifra més manipulable, es coneix amb el nom de *desplaçament químic* del nucli analitzat:

$$\delta \equiv \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6$$

Si introduïm l'eq. (7.262) i tenim en compte que $\sigma_{ref} \ll 1$, obtenim:

$$\delta = \frac{(1 - \sigma)B_0\gamma - (1 - \sigma_{ref})B_0\gamma}{(1 - \sigma_{ref})B_0\gamma} \times 10^6 = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \times 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \times 10^6 \quad (7.263)$$

i, en conseqüència, el desplaçament químic representa també una constant d'apantallament relativa a la de la substància de referència i multiplicada pel factor d'escala 10^6 . La presència d'aquest factor fa que els valors de δ acostumin a acompanyar-se de la indicació "ppm" (parts per milió). El lector interessat pot trobar una recopilació força extensa de desplaçaments químics en la referència [Pretsch] (§2.2, 2.3, 4 i 5).

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.

Exercici 7.76

⚡L'energia d'interacció entre un nucli d'un sòlid o d'una molècula que no gira i un camp magnètic estàtic apantallat pels electrons és (eqs. (7.250), (7.258) i (7.259)):

$$\langle E \rangle = \langle -(\vec{B}_0 + \vec{B}_{el}) \cdot \vec{\mu} \rangle = -(1 - \sigma) \vec{B}_0 \cdot \langle \vec{I} \rangle \gamma$$

on σ és el tensor d'apantallament del nucli. Desenvolpeu el producte escalar de l'expressió anterior i comproveu que $\partial^2 \langle E \rangle / \partial B_{0a} \partial \langle I_b \rangle = (\delta_{ab} - \sigma_{ab}) \gamma$.

Nuclis acoblats

Considerem una molècula amb dos nuclis (d'igual o diferent tipus) els spins dels quals interaccionen entre ells. El mateix tipus d'interacció que apareix entre dos imants quan els aproximem fa que l'energia clàssica de dos nuclis suficientment propers depengui de la magnitud i la disposició relativa dels seus moments magnètics. Aquesta interacció, coneguda com a *acoblament dipolar* o *directe*, produeix importants desdoblaments en els senyals dels espectres de RMN de mostres sòlides o mostres líquides parcialment orientades (com els cristalls líquids). L'explicació qualitativa d'aquests desdoblaments és senzilla. Suposem que ambdós nuclis tenen $I = 1/2$ —el cas més senzill i, al seu torn, el més important—. Si els nuclis no interaccionessin, cadascun produiria un senyal a una freqüència proporcional al camp magnètic efectiu $(1 - \sigma)B_0$ que experimenta (eq. 7.262). La presència del segon nucli afegeix un nou component a aquest camp efectiu, atès que tot moment magnètic crea un camp magnètic al seu voltant. Aquest nou component se sumaria o restaria a $(1 - \sigma)B_0$ en funció de l'orientació que adopti el segon moment en relació a $\vec{B}_0$. En el primer cas, la freqüència del senyal produït pel primer nucli serà més gran que la que s'obtingria en absència d'interacció, i en el segon serà inferior. El senyal del primer nucli adoptarà, doncs la forma d'un doblet centrat en la freqüència que correspondria al nucli no acoblat, i el mateix passarà amb el senyal del segon nucli. Normalment, s'ha d'afegir a la interacció entre els dos nuclis de la molècula interaccions més febles amb nuclis d'altres molècules properes, la qual cosa produeix desdoblaments addicionals de menor magnitud. L'efecte conjunt de tots aquests desdoblaments és un eixamplament de les línies de cada doblet que sol ser molt més gran que les variacions de freqüència degudes a l'entorn químic, la qual cosa impedeix mesurar els desplaçaments químics. En mostres líquides o gasoses les molècules giren ràpidament en qualsevol direcció i s'ha de fer la mitjana de la interacció dipolar respecte d'aquests moviments. Aquesta mitjana fa desaparèixer el desdoblament dels senyals ([Levine II] §8.7), donant lloc a espectres amb línies molt més estretes on es poden distingir nuclis del mateix tipus en entorns diferents (espectres de RMN *d'alta resolució*). Tanmateix, la interacció dipolar segueix actuant i juga un paper decisiu en la relaxació dels spins nuclears.

Existeix un segon tipus d'interacció entre spins nuclears, més feble que el dipolar, que produeix desdoblaments de línies inclús en mostres líquides. Es tracta de l'*acoblament escalar* o *indirecte*, que es transmet a través dels electrons que enllacen els nuclis. Per fer-nos una idea del seu origen considerarem una molècula de capes tancades, els electrons de la qual estan aparellats. La interacció entre els spins d'una parella d'electrons i el spin d'un nucli estabilitza lleugerament un

dels electrons i desestabilitza l'altre, trencant parcialment l'aparellament entre ells. Aquesta asimetria fa que les interaccions d'un i altre electró amb un segon spin nuclear no tinguin la mateixa magnitud, amb la qual cosa, els electrons transmeten al segon nucli informació sobre l'spin del primer. Per tenir en compte la interacció escalar entre dos nuclis, A i X , s'ha d'incloure en el hamiltonià un terme de la forma:

$$hJ_{AX} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_X}{\hbar^2} \quad (7.264)$$

on la *constant d'acoblament* J_{AX} és un paràmetre amb unitats de freqüència que pot ser positiu o negatiu i mesura la intensitat de l'acoblament entre els nuclis. Com que les transicions de RMN només afecten als spins nuclears, podem prescindir de la part espacial de les funcions d'ona i emprar un hamiltonià que contingui només els termes dependents d'aquests spins. Per al cas d'una molècula en rotació amb dos nuclis acoblats sotmesa a un camp magnètic estàtic $\vec{B}_0$, aquest *hamiltonià de spin* contindrà els termes d'interacció de cada nucli amb el camp efectiu i el terme d'acoblament escalar:

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

Si multipliquem i dividim els dos primers termes per $\hbar$ i introduïm les freqüències de ressonància dels nuclis A i X en absència d'acoblament (eq. 7.262):

$$\nu_A = \frac{(1 - \sigma_A) B_0 \gamma_A}{2\pi} \quad \nu_X = \frac{(1 - \sigma_X) B_0 \gamma_X}{2\pi} \quad (7.265)$$

podem reescriure $\widehat{H}^0$ en la forma:

$$\widehat{H}^0 = -h\nu_A \frac{\hat{I}_{zA}}{\hbar} - h\nu_X \frac{\hat{I}_{zX}}{\hbar} + hJ_{AX} \frac{\hat{I}_A \cdot \hat{I}_X}{\hbar^2} \quad (7.266)$$

Tot i que l'equació de Schrödinger independent del temps que correspon a aquest hamiltonià admet solució analítica (vegeu [Levine II] §8.5), és suficient, en la major part dels casos (espectre és *de primer ordre*), obtenir solucions aproximades emprant el mètode de pertorbacions *estacionàries* a primer ordre, ja que el terme d'acoblament sol ser petit enfront dels d'interacció amb el camp (*acoblament feble*) i l'equació de valors propis d'aquests és trivial.¹⁰⁹ Veiem com són aquelles solucions aproximades en el cas $I_A = I_X = 1/2$.

¹⁰⁹Observem que estem usant el mètode de pertorbacions estacionàries a primer ordre per resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps i, després, utilitzarem el mètode de pertorbacions dependents del temps (també a primer ordre) per determinar les regles de selecció.

⇒ L'operador que queda en eliminar del hamiltonià el terme d'acoblament és separable en dos termes que depenen de coordenades de spin nuclear diferents, Ω_A y Ω_X , la qual cosa ens permet recórrer al teorema 6 (pàg. 129) per expressar funcions i valors propis a partir dels d'aquells termes.¹¹⁰

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

Les energies d'ordre zero són, llavors,

$$E_{m_A m_X}^{(0)} = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X \quad (7.267)$$

on $m_A = \pm 1/2$ i $m_X = \pm 1/2$. Calculem ara les correccions de primer ordre a aquestes energies no pertorbades (eq. 5.38):

$$E_{m_A m_X}^{(1)} = \left\langle g_{m_A} g_{m_X} \left| h J_{AX} \frac{\hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X}{\hbar^2} g_{m_A} g_{m_X} \right. \right\rangle$$

Desenvolupem el producte escalar $\hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X$ en components cartesianes i introduïm els operadors escala (4.19) i (4.20):

$$\begin{aligned} \hat{\vec{I}}_A \cdot \hat{\vec{I}}_X &= \hat{I}_{xA} \hat{I}_{xX} + \hat{I}_{yA} \hat{I}_{yX} + \hat{I}_{zA} \hat{I}_{zX} \\ &= \left(\frac{\hat{I}_{+A} + \hat{I}_{-A}}{2} \right) \left(\frac{\hat{I}_{+X} + \hat{I}_{-X}}{2} \right) + \left(\frac{\hat{I}_{+A} - \hat{I}_{-A}}{2i} \right) \left(\frac{\hat{I}_{+X} - \hat{I}_{-X}}{2i} \right) + \hat{I}_{zA} \hat{I}_{zX} \\ &= \frac{1}{4} \left(\hat{I}_{+A} \hat{I}_{+X} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{-X} + \hat{I}_{+A} \hat{I}_{-X} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+X} \right) \\ &\quad - \frac{1}{4} \left(\hat{I}_{+A} \hat{I}_{+X} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{-X} - \hat{I}_{+A} \hat{I}_{-X} - \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+X} \right) + \hat{I}_{zA} \hat{I}_{zX} \\ &= \frac{1}{2} \left(\hat{I}_{+A} \hat{I}_{-X} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+X} \right) + \hat{I}_{zA} \hat{I}_{zX} \end{aligned} \quad (7.268)$$

Usarem la notació $g_{1/2} = \alpha$, $g_{-1/2} = \beta$, introduïda en la pàg. 207 per designar funcions de spin electròniques. D'acord amb l'eq. (4.32),

$$\hat{I}_{+}\alpha = \hat{I}_{-}\beta = 0 \quad \hat{I}_{+}\beta = \hbar\alpha \quad \hat{I}_{-}\alpha = \hbar\beta$$

d'on

$$\left(\hat{I}_{+A} \hat{I}_{-X} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+X} \right) \alpha_A \alpha_X = \hat{I}_{+A} \alpha_A \hat{I}_{-X} \alpha_X + \hat{I}_{-A} \alpha_A \hat{I}_{+X} \alpha_X = 0$$

¹¹⁰El superíndex '0' que porta el hamiltonià (7.266) fa referència al caràcter conservatiu (sense termes dependents del temps) del sistema que descriu (vegeu la secció ??). Ara, hauríem d'afegir un segon superíndex '0' per designar els dos primers termes d'aquell operador, que constitueixen el hamiltonià no pertorbat en el tractament de pertorbacions estacionàries: $(\hat{H}^0)^0$. No obstant això, evitarem aquesta sobrecarregada notació escrivint explícitament aquells dos termes.

i la correcció a l'energia de l'estat $\alpha\alpha$ es redueix a

$$E_{\alpha\alpha}^{(1)} = \left\langle \alpha_A \alpha_X \left| hJ_{AX} \frac{\hat{I}_{z_A} \hat{I}_{z_X}}{\hbar^2} \alpha_A \alpha_X \right. \right\rangle = \left\langle \alpha_A \alpha_X \left| hJ_{AX} \frac{\frac{1}{2}\hbar \frac{1}{2}\hbar}{\hbar^2} \alpha_A \alpha_X \right. \right\rangle = \frac{1}{4} hJ_{AX} \quad (7.269)$$

De la mateixa manera s'obté:

$$E_{\beta\beta}^{(1)} = \frac{1}{4} hJ_{AX} \quad (7.270)$$

Per a l'estat $\alpha\beta$,

$$\begin{aligned} E_{\alpha\beta}^{(1)} &= \left\langle \alpha_A \beta_X \left| hJ_{AX} \frac{\frac{1}{2} (\hat{I}_{+A} \hat{I}_{-X} + \hat{I}_{-A} \hat{I}_{+X}) + \hat{I}_{z_A} \hat{I}_{z_X}}{\hbar^2} \alpha_A \beta_X \right. \right\rangle \\ &= hJ_{AX} \left(0 + \frac{1}{2} \langle \alpha_A \beta_X | \beta_A \alpha_X \rangle + \left\langle \alpha_A \beta_X \left| \frac{\frac{1}{2}\hbar \frac{-1}{2}\hbar}{\hbar^2} \alpha_A \beta_X \right. \right\rangle \right) \\ &= -\frac{1}{4} hJ_{AX} \end{aligned} \quad (7.271)$$

i, anàlogament,

$$E_{\beta\alpha}^{(1)} = -\frac{1}{4} hJ_{AX} \quad (7.272)$$

Observem que l'únic terme del desenvolupament (7.268) que contribueix a les correccions de primer ordre és $\hat{I}_{z_A} \hat{I}_{z_X}$, per la qual cosa podem escriure el terme perturbatiu de la següent manera:¹¹¹

$$hJ_{AX} \frac{\hat{I}_{z_A} \hat{I}_{z_X}}{\hbar^2} \quad (7.273)$$

La interpretació física d'aquests resultats és evident: en absència d'acoblament, els nuclis són independents i l'energia del sistema que formen és la suma de les energies d'interacció de cadascun amb el camp magnètic extern (eq. 7.267); com que cadascuna d'aquestes energies pot prendre dos valors, el sistema format pels dos nuclis tindrà quatre nivells energètics:

$$\begin{aligned} E_{\alpha\alpha}^{(0)} &= -\frac{1}{2} h\nu_A - \frac{1}{2} h\nu_X & E_{\alpha\beta}^{(0)} &= -\frac{1}{2} h\nu_A + \frac{1}{2} h\nu_X \\ E_{\beta\alpha}^{(0)} &= +\frac{1}{2} h\nu_A - \frac{1}{2} h\nu_X & E_{\beta\beta}^{(0)} &= +\frac{1}{2} h\nu_A + \frac{1}{2} h\nu_X \end{aligned}$$

El terme d'acoblament és proporcional al producte entre els components z dels spins d'un i altre nucli (eq. 7.273), la qual cosa explica que, per a $J_{AX} > 0$, la correcció energètica de primer ordre (eqs. (7.269) a (7.272)) sigui positiva quan

¹¹¹No passa el mateix amb nuclis de spin superior a 1/2.

els spins són paral·lels entre ells i negativa quan són antiparal·lels (a l'inrevés si $J_{AX} < 0$):

$$\boxed{E_{m_A m_X}^{(0)} + E_{m_A m_X}^{(1)} = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X + hJ_{AX} m_A m_X} \quad (7.274)$$

L'esquema de nivells energètics corregits fins a primer ordre serà, doncs, el representat en la fig. 7.67 a). Les regles de selecció per a transicions monofotòniques permeten canvis d'un sol spin en cada transició.

- ⇒ En efecte, suposem que la molècula interacciona amb una ona electromagnètica PML amb el seu camp elèctric dirigit segons la direcció de l'eix x (com en el cas de nuclis no acoblats, aquest camp ha de ser perpendicular a $\vec{B}_0$ perquè el seu aprofitament sigui màxim). La probabilitat d'una transició monofotònica entre dos estats $m_A m_X$ i $m'_A m'_X$ dependrà del component x del seu moment dipolar magnètic:

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

Aquestes “integrals binuclears” poden separar-se en productes d’“integrals mononuclears”, de la mateixa manera que les integrals bielectròniques es varen separar en productes d’integrals monoelectròniques en la pàg. 384:

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

Si tenim en compte l'eq. (7.256) i l'ortonormalitat de les funcions de spin, arribem a la conclusió que el primer terme de l'equació anterior haurà d'anul·lar-se a no ser que sigui $m_A = m'_A \pm 1$ i $m_X = m'_X$. Anàlogament, el segon terme s'anul·larà si no es compleixen les condicions: $m_A = m'_A$ i $m_X = m'_X \pm 1$. Les regles de selecció per dipol magnètic permeten, doncs, transicions en les quals el component z d'un dels spins canvia en una unitat i la de l'altre es manté constant (eq. 7.137).

Això condueix a quatre transicions possibles entre els quatre nivells d'energia (7.274), les freqüències de les quals apareixen agrupades en dos doblets centrats en les freqüències de ressonància dels nuclis no acoblats (fig. 7.67 b):

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha\beta \leftarrow \alpha\alpha} &= \nu_X - \frac{J_{AX}}{2} & \nu_{\beta\beta \leftarrow \beta\alpha} &= \nu_X + \frac{J_{AX}}{2} \\ \nu_{\beta\alpha \leftarrow \alpha\alpha} &= \nu_A - \frac{J_{AX}}{2} & \nu_{\beta\beta \leftarrow \alpha\beta} &= \nu_A + \frac{J_{AX}}{2} \end{aligned}$$

La condició perquè l'espectre sigui de primer ordre (acoblament feble) és que la constant d'acoblament sigui petita enfront de la diferència entre les freqüències de ressonància dels dos nuclis:

$$|J_{AX}| \ll |\nu_A - \nu_X| \quad (\text{acoblament feble}) \quad (7.275)$$

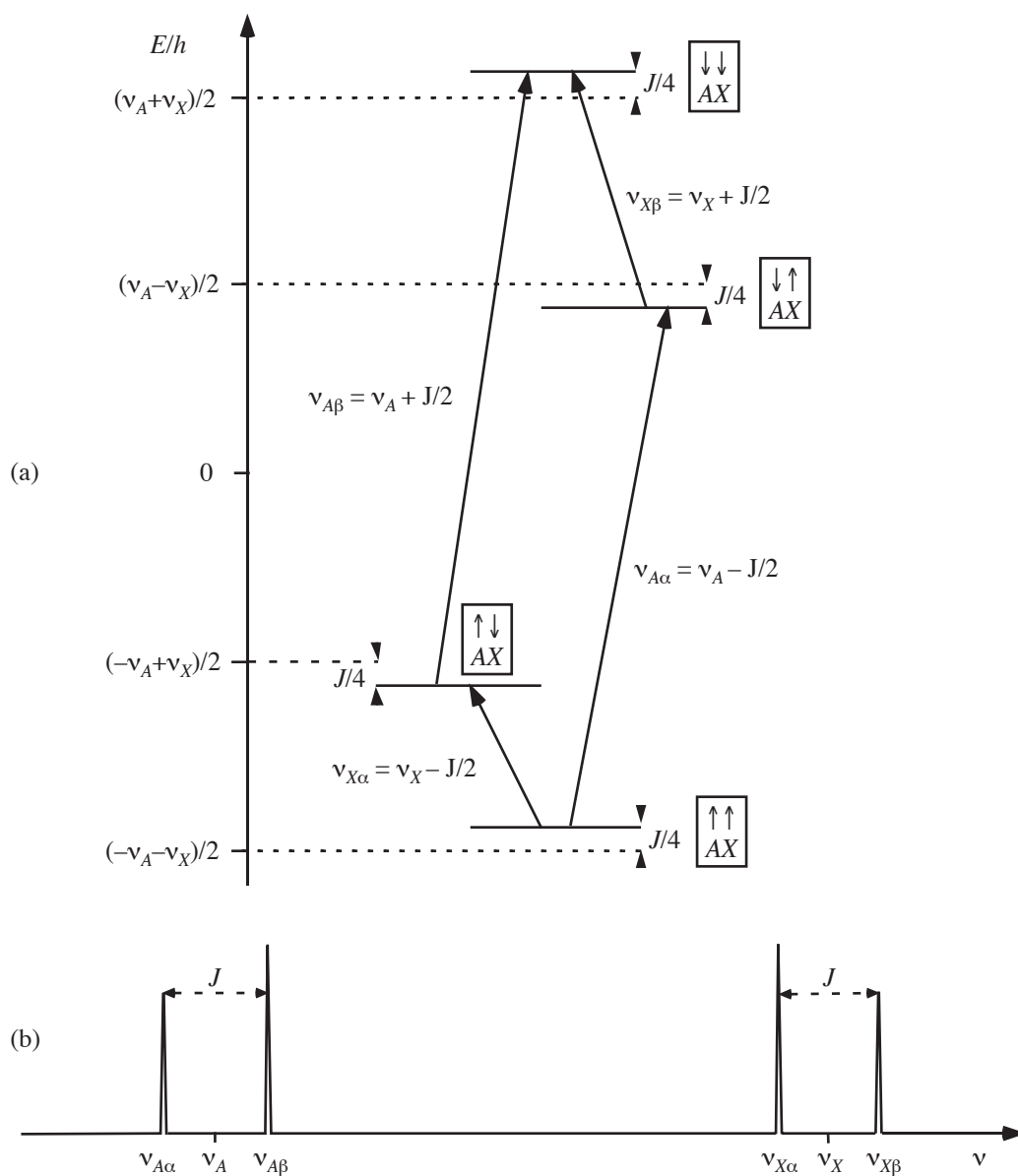


Figura 7.67: (a) Esquema de nivells energètics per a dos nuclis de spin $1/2$ amb $\gamma > 0$ acoblats feblement (amb $J > 0$) i transicions permeses entre ells. Les línies de punts indiquen les energies d'ordre zero (acoblament nul). (b) Espectre de RMN per al sistema considerat en (a).

Això permet identificar amb facilitat els senyals que constitueixen cada doblet, atès que estaran molt properes a la que produiria el nucli corresponent en absència d'acoblament.

El desdoblament produït per l'acoblament escalar admet una interpretació anàloga a la indicada per a l'acoblament dipolar al principi d'aquest apartat: el nucli A de cada molècula sent un camp una mica afeblit o reforçat per l'efecte del nucli X segons l'orientació de l'spin d'aquest últim, la qual cosa es traduirà en una disminució o un augment de la seva freqüència de ressonància. Si designem per $\nu_{A\alpha}$ ($\nu_{A\beta}$) la freqüència del senyal produït pels nuclis A acoblats a un nucli X amb spin α (β), tindrem:

$$\nu_{A\alpha} \equiv \nu_{\beta\alpha\leftarrow\alpha\alpha} = \nu_A - \frac{J_{AX}}{2} \quad (7.276)$$

$$\nu_{A\beta} \equiv \nu_{\beta\beta\leftarrow\alpha\beta} = \nu_A + \frac{J_{AX}}{2} \quad (7.277)$$

i equacions anàlogues per al nucli X .

La condició (7.275) es compleix sobradament quan els nuclis A i X són de diferent tipus (diferent núclid), a causa de la diferència en llurs constants giro-magnètiques (eqs. 7.265). Així, la constant d'acoblament entre el ^{13}C i els protons del $^{13}\text{CH}_4$ és de 125 Hz, i, en els espectròmetres de camp més baix, els senyals d'uns i altres apareix al voltant dels 60 i 15,1 MHz, respectivament. Per a **nuclis del mateix tipus** ($\gamma_A = \gamma_X = \gamma$) en entorns químics diferents, la condició es complirà si les constants d'apantallament d'un i altre entorn difereixen apreciablement i el camp magnètic és suficientement intens; en efecte, aquests dos factors tendeixen a augmentar la diferència $|\nu_A - \nu_X|$:

$$\nu_A - \nu_X = \frac{(1 - \sigma_A)B_0\gamma}{2\pi} - \frac{(1 - \sigma_X)B_0\gamma}{2\pi} = \frac{(\sigma_X - \sigma_A)B_0\gamma}{2\pi} \quad (7.278)$$

i, en canvi, no afecten a J_{AX} . Així doncs, pot ocórrer que l'espectre d'una mateixa mostra sigui de primer ordre en un espectròmetre de camp elevat i no ho sigui en un de camp baix. Aquest és un dels motius que justifiquen l'interès per aconseguir camps magnètics estables d'elevada intensitat. Un altre motiu és potenciar la intensitat del senyal: un augment de B_0 implica un increment de la separació entre els nivells energètics implicats en les transicions (fig. ??) i de la diferència poblacional entre ells (eq. 7.148), dos factors que contribueixen a augmentar la intensitat de l'absorció (eq. 7.169).

Si introduïm en l'eq. (7.278) la freqüència del nucli sense apantallar (eq. 7.257) i la definició del desplaçament químic (eq. 7.263):

$$\nu_A - \nu_X = (\sigma_X - \sigma_A)\nu = (\delta_A - \delta_X)\nu \times 10^{-6}$$

s'obté una expressió més pràctica que la (7.275) per a la condició sota la qual l'acoblament entre dos nuclis del mateix tipus pot considerar-se feble:

$$|J_{AX}| \ll |\delta_A - \delta_X|\nu \times 10^{-6} \quad (\text{acoblament feble}) \quad (7.279)$$

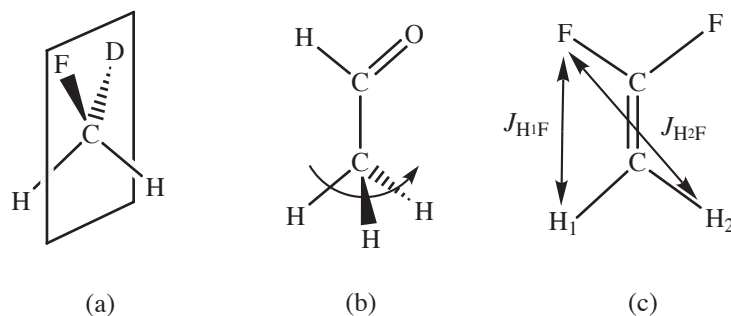


Figura 7.68: Aquestes tres molècules tenen protons químicament equivalents, però només en les dues primeres aquests nuclis són, a més, magnèticament equivalents.

☞ Per exemple, els protons units al primer carboni del $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ tenen desplaçaments químics de 4,87 i 4,94 ppm, i la seva constant d'acoblament és de 2,0 Hz. En un aparell de 60 MHz la separació entre les freqüències de ressonància d'un i altre protó és del mateix ordre que aquesta constant ($(4,94 - 4,87) \times 60 = 4,2$ Hz), i l'acoblament no podrà considerar-se feble; sí ho serà, en canvi, en un de 600 MHz, on l'esmentada separació (42 Hz) és 21 vegades més gran que J . S'ha d'assenyalar que, encara que el desdoblament causat per l'acoblament no depengui del camp, es veurà més petit en l'espectre de camp alt, que abasta un interval de freqüències més gran.

Diem que dos o més nuclis del mateix tipus són *químicament equivalents* o *isòcronos* quan els seus desplaçaments químics són iguals. És el cas dels dos protons de la molècula CH_2FD (fig. 7.68 a), que són equivalents per simetria (la reflexió sobre el pla FCD els intercanvia). Els tres protons del grup metil de l'etanal, $\text{CH}_3\text{-CHO}$, són químicament equivalents a causa de la facilitat amb què s'intercanvien llurs posicions mitjançant el gir del grup CH_3 entorn de l'enllaç C-C (fig. 7.68 b). La condició (7.279) mai es compleix per a dos nuclis equivalents acoblats, ja que $\delta_A - \delta_X = 0$. En aquest cas l'acoblament no pot tractar-se com a pertorbació, i l'equació de Schrödinger independent del temps ha de resoldre's de manera exacta. Les energies que s'obtenen (vegeu [Levine II] §8.5) s'han representat en la fig. 7.69, i només estan permeses les dues transicions indicades. Ambdues tenen la mateixa freqüència, la qual coincideix amb la freqüència de ressonància que tindrien els nuclis en absència d'acoblament. L'espectre constarà, doncs, d'un únic senyal la intensitat del qual (mesurada integrant l'àrea sota la línia que conforma el senyal) serà el doble de la que correspondria a un sol nucli no acoblat.

Es diu que dos o més nuclis químicament equivalents, $A_1, A_2, \dots, A_n$, són *magnèticament equivalents* o *isògams* quan tenen la mateixa constant d'acoblament amb qualsevol altre nucli X de la molècula:

$$J_{A_1X} = J_{A_2X} = \dots = J_{A_nX} \quad \forall X$$

Els dos protons del CH_2FD són químicament i magnèticament equivalents, el mateix que els del grup metil del $\text{CH}_3\text{-CHO}$; en canvi, els del $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ (fig. 7.68

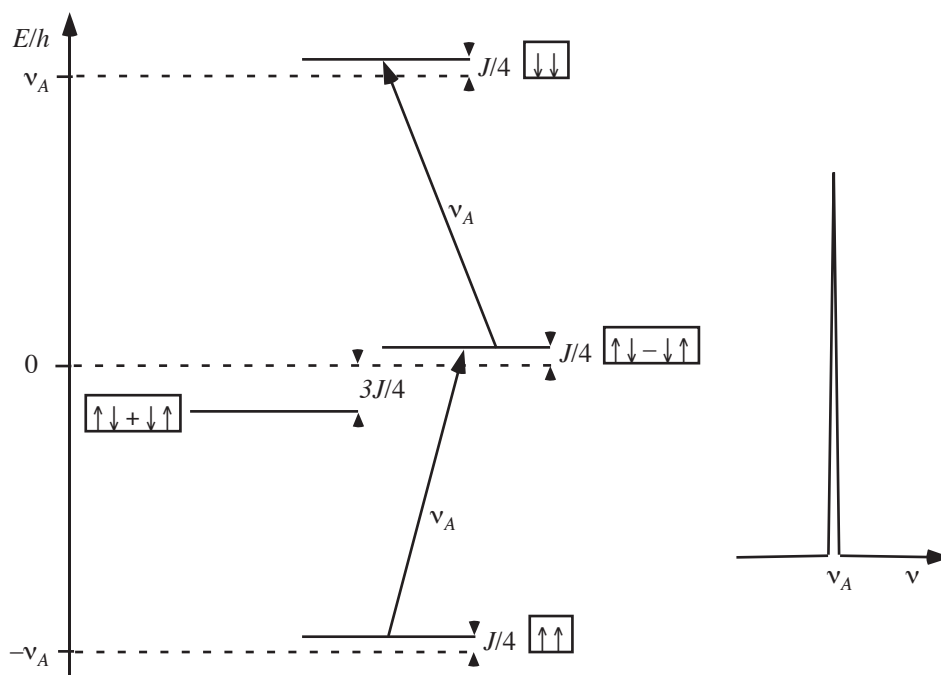


Figura 7.69: Espectre de RMN de dos nuclis de spin 1/2 químicament equivalents amb freqüència de ressonància ν_A i constant d'acoblament $J > 0$.

c) són químicament equivalents però no magnèticament equivalents, ja que les seves constants d'acoblament amb un (qualsevol) dels nuclis F són diferents: $J_{H_1F} \neq J_{H_2F}$. Les equivalències química o magnètica entre nuclis són importants factors a tenir en compte a l'hora d'interpretar un espectre, tal i com evidencien les següents generalitzacions d'alguns dels resultats que hem discutit per a sistemes de dos spins 1/2:

- Un grup de n nuclis químicament equivalents no acoblats amb altres nuclis de la molècula (sistema A_n) produeix un sol senyal d'intensitat proporcional a n .
- Un sistema format per un grup de n nuclis A de spin 1/2 magnèticament equivalents acoblats feblement als d'un altre grup de m nuclis X de spin 1/2 magnèticament equivalents (sistema A_nX_m) dóna lloc a un conjunt de $m + 1$ línies centrades en ν_A i a un altre conjunt de $n + 1$ línies centrades en ν_X . La separació entre línies d'un o altre multiplet és J_{AX} . Les intensitats totals dels multiplets A_n i X_m són proporcionals a n i m respectivament. Les intensitats de cada línia del multiplet A_n són proporcionals als coeficients binomials $\binom{m}{k}$ amb $k = 0, 1, \dots, m$, i les de les línies del multiplet X_m són proporcionals a $\binom{n}{k}$ amb $k = 0, 1, \dots, n$.

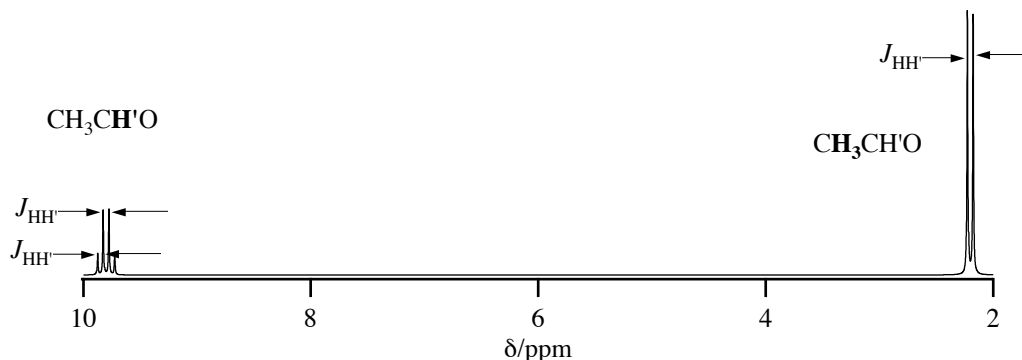


Figura 7.70: Espectre de RMN de protó del etanal: $\text{CH}_3\text{-CHO}$ (espectròmetre de 60 MHz).

- L'espectre d'un grup de n nuclis A magnèticament equivalents acoblat feblement a un altre grup de m nuclis M magnèticament equivalents el qual, al seu torn, està acoblat feblement a un tercer grup de l nuclis X magnèticament equivalents (sistema $A_nM_mX_l$), tots ells de spin $1/2$, pot deduir-se aplicant primer la regla anterior per acoblar el grup A_n amb M_m i tornant-la a aplicar després per obtenir el desdoblament de cada component del multiplet M_m produït per l'acoblament amb el grup X_l .

Observem que hem emprat lletres allunyades en l'alfabet per designar nuclis feblement acoblats. Quan l'acoblament és fort s'usen lletres contíguies; per exemple, un sistema A_2B estaria format per dos nuclis químicament equivalents acoblats fortament amb un tercer. Vegem-ne alguns exemples que il·lustren les regles anteriors.

- ☞ Els sis protons del benzè (C_6H_6) són químicament equivalents entre ells (sistema A_6), i per tant, donaran un sol senyal, malgrat que existeixen acoblaments importants entre ells.

Els protons del grup metil de l'etanal ($\text{CH}_3\text{-CHO}$) són magnèticament equivalents i estan feblement acoblats amb el protó aldehydic (sistema A_3X), per la qual cosa donaran un doblet; aquest apareix centrat a un desplaçament químic de 2,20 ppm respecte del TMS, valor típic dels protons units al carboni en α d'un aldehyd alquílic (δ entre 2,0 i 2,5 ppm). El protó aldehydic donarà un quadruplet, amb una intensitat total tres cops inferior a la del doblet (fig. 7.70); la seva posició ($\delta = 9,80$ ppm) és també característica dels aldehyds alquílics (δ entre 9,0 i 10,1 ppm). La separació entre línies de cada multiplet ve determinada per la constant d'acoblament entre els dos tipus de protons: $J_{\text{HH}'} = 3,0$ Hz (valors per a la resta d'aldehyds alquílics entre 0 i 3 Hz), la qual, en l'escala de desplaçaments químics equival a $3,0/60 = 0,05$ ppm (eq. 7.279).

Els dos protons del CH_2F_2 són magnèticament equivalents i el mateix passa

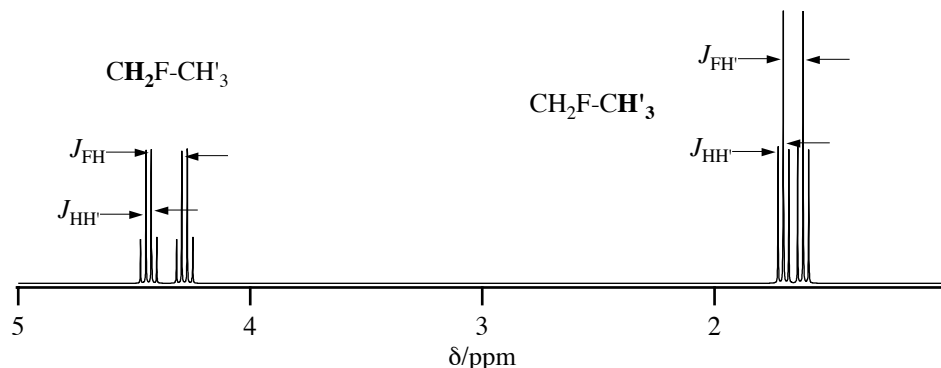


Figura 7.71: Espectre de RMN de protó del $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_3$ (espectròmetre de 300 MHz).

amb els nuclis de fluor, de manera que constituiran un sistema A_2X_2 . Els primers donaran lloc a un triplet en l'espectre de RMN de protó, i els segons produiran un altre triplet, amb la mateixa separació entre línies, en el de ^{19}F . En el $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, en canvi, ni els protons ni els fluors són magnèticament equivalents i direm que formen un sistema $AA'XX'$. Els seus espectres seran, en general, més complicats que els d'un sistema A_2X_2 (depenen no només de J_{AX} , $J_{A'X}$ i $\delta_A - \delta_X$, sino també de $J_{AA'}$ i $J_{XX'}$).

L'espectre de protó del flouroetà ($\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_3$) donarà dos multiplets que correspondran als grups CH_2 y CH_3 , amb intensitats totals en relació 2:3 (fig. 7.71). L'acoblament entre els dos grups de protons desdoblarà en quatre línies el senyal del primer i en tres el del segon, amb una separació entre línies de $J_{HH'} \approx 7 \text{ Hz}$ (0,02 ppm). Al seu torn, cada grup es desdoblarà en dos per l'acoblament entre els protons i el fluor ($J_{FH} \approx 46 \text{ Hz}$ i $J_{FH'} \approx 25 \text{ Hz}$, que equivalen a 0,15 y 0,08 ppm), de manera que el sistema de spins serà del tipus A_2M_3X .

L'acoblament escalar proporciona una valuosa font d'informació sobre la forma en què estan enllaçats els diferents nuclis en una molècula. Existeixen taules de constants d'acoblament i fórmules empíriques que faciliten l'assignació dels espectres (vegeu [Pretsch]). De vegades, interessa eliminar l'efecte d'un o més acoblaments amb la finalitat, per exemple, de simplificar l'espectre, de "concentrar" els senyals de multiplets febles i/o dispersos per facilitar la seva detecció o d'identificar parelles de nuclis acoblats. Una manera d'eliminar l'efecte sobre un nucli A de l'acoblament amb un altre nucli X (*desacoblar* A i X) consisteix en irradiar intensament la mostra a la freqüència de ressonància de X (saturar-la) mentre es registra el senyal de A , la qual cosa implica l'aplicació simultània de dues fonts de radiació. Una explicació simplista d'aquest tipus de desacoblament és la següent: la intensa irradiació sobre X provoca transicions tan ràpides entre els seus estats de spin que el nucli A no pot "distingir-los".

Exercici 7.77

El cloropropà (C_3H_7Cl) 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 7 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.

7.13.2 Tractament exacte de l'evolució

En l'apartat anterior hem vist que els fets essencials de la RMN d'ona contínua, forma habitual de la RMN fins a principis de la dècada dels setenta, poden explicar-se usant el mètode de pertorbacions dependents del temps aplicat en primer ordre (amb o sense el recurs del mètode de pertorbacions estacionàries per determinar els nivells energètics). Un dels principals inconvenients d'aquesta tècnica espectroscòpica és la seva baixa sensibilitat, conseqüència, sobretot, de la petita diferència que existeix entre les poblacions dels dos nivells implicats en cada transició. L'acumulació d'espectres és un mètode eficaç per millorar la relació senyal/soroll, però resulta un procés tediós en els espectròmetres d'escombratge, pel fet que la durada dels escombratges ha de ser llarga comparada amb els temps de relaxació (que per a mostres líquides varien entre 10^{-2} i 10^2 s), a fi i efecte d'evitar distorsions dels senyals que es produeixen quan la mostra s'aparta molt del règim estacionari. Aquest és un dels motius que ha portat a substituir la RMN d'escombratge per la RMN de polsos, la qual permet una acumulació d'espectres molt més ràpida. Altres motius són la infinitat de possibilitats que proporciona per manipular els espectres l'aplicació successiva de polsos de durada, freqüència i direcció de polarització convenientment escollides, separats per intervals en què la mostra evoluciona lliurement. D'aquesta manera, s'aconsegueix simplificar l'assignació dels senyals separant la informació que contenen i/o eliminant certs desdoblements, transferir intensitat de senyals intensos a altres més febles amb la finalitat de facilitar la detecció d'aquests últims i, en definitiva, extreure la màxima informació possible de cada espectre. Tot això ha fet de la RMN una tècnica de gran utilitat en camps molt diversos; especialment, en la determinació d'estructures de molècules complexes, com les proteïnes o els àcids nucleics.

Un pols és una irradiació d'elevada intensitat i curta durada (de l'ordre dels μ s) els camps elèctric i magnètic del qual evolucionen sinusoidalment durant el temps que dura la irradiació. Tot i que és possible associar una freqüència a aquest tipus d'ona (la freqüència *nominal* del pols o *portadora*), la seva limitació en el temps la distingeix de les ones monocromàtiques infinites descrites en la secció

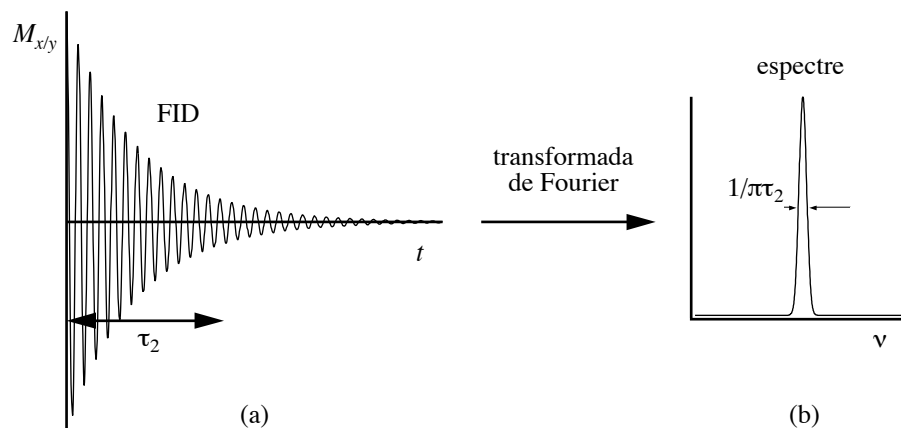


Figura 7.72: Espectre de RMN d'un sol nucli obtingut mitjançant un pols, abans (a) i després (b) de ser sotmès a la transformació de Fourier.

7.1. En l'apèndix D es mostra que un pols de freqüència angular ω és equivalent a una superposició d'ones monocromàtiques infinites amb freqüències distribuïdes entorn de ω , de la mateixa manera que la llum blanca és equivalent a una superposició d'ones monocromàtiques amb freqüències repartides al llarg de l'espectre visible. En conseqüència, l'aplicació d'un pols a una mostra equival a la irradiació simultània d'aquesta mitjançant ones monocromàtiques de totes les freqüències que el constitueixen i, de fet, proporciona la mateixa informació que un escombratge de freqüències. En el cas del pols, la informació corresponent a les diferents freqüències es troba "mesclada" i és precís separar-la. Així com les components monocromàtiques de la llum blanca es poden separar "físicament" usant un prisma o una xarxa de difracció, les components d'un pols de radiofreqüències se separen "virtualment" registrant l'evolució temporal del senyal per, després de digitalitzar aquesta funció, calcular la seva *transformada de Fourier* amb l'ajut d'un ordinador. Aquesta operació matemàtica transforma la funció temporal en una funció de la freqüència essencialment coincident amb l'espectre que s'obté mitjançant una tècnica d'escombratge (fig. 7.72).

Un pols pot produir canvis poblacionals importants (inclús la inversió de les poblacions d'equilibri) en molt poc temps, la qual cosa implica fortes desviacions respecte de la condició (7.73), pàg. 781, necessària per a l'aplicabilitat del mètode de perturbacions dependents del temps. En particular, el primer ordre perturbacional prediu una evolució monòtona de la diferència poblacional cap a un valor estacionari (exercici 7.43, pàg. 814), essent incapaç d'explicar el canvi de signe que experimenta aquesta diferència en una inversió poblacional. Per sort, l'equació de Schrödinger dependent del temps (eq. 7.68) admet solució analítica per al cas d'un sol spin sotmès a un camp magnètic estàtic i a radiació, i les principals conclusions que es deriven d'aquesta solució són estensibles a molts casos de major interès pràctic.

Considerem el cas més senzill: una mostra fluida les molècules de la qual tenen **un sol nucli amb spin**. Tot i que és possible determinar l'evolució exacta de la funció d'ona del spin de cada molècula, ens limitarem a estudiar com evoluciona el valor esperat del moment magnètic de spin ($\langle \vec{\mu} \rangle$), que és l'observable rellevant en RMN. En efecte, els espectròmetres de RMN registren l'evolució de la *magnetització transversal* de la mostra, que és el component perpendicular a $\vec{B}_0$ de la magnetització $\vec{M}$.¹¹² Aquesta és una propietat macroscòpica definida com el moment magnètic per unitat de volum (apartat 7.3.3) i, per al cas considerat, serà la suma dels moments magnètics de spin nuclear de les molècules contingudes en un volum unitat de mostra. Analitzarem l'evolució de $\langle \vec{\mu} \rangle$ per a un nucli i, després, estendrem el resultat a l'escala macroscòpica.

⇒ En l'apartat 3.7.2 es deduí, a partir de l'equació de Schrödinger dependent del temps, l'equació que determina l'evolució temporal del valor esperat de qualsevol observable l'operador del qual no depengui del temps (eq. 3.58). Apliquem aquest resultat a l'observable μ_x :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{\mu}_x | \Psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{\mu}_x, \hat{H}] | \Psi \rangle \quad (7.280)$$

on el hamiltonià de spin contindrà la interacció del moment magnètic amb el camp estàtic $\vec{B}_0$ i amb el camp oscil·lant de la radiació $\vec{B}_1$:

$$\hat{H} = -\vec{B} \cdot \hat{\vec{\mu}}$$

amb¹¹³

$$\vec{B} = (1 - \sigma)\vec{B}_0 + \vec{B}_1$$

Evaluem el commutador de l'eq. (7.280):

$$\begin{aligned} [\hat{\mu}_x, \hat{H}] &= [\hat{\mu}_x, B_x \hat{\mu}_x + B_y \hat{\mu}_y + B_z \hat{\mu}_z] \\ &= -B_x [\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_x] - B_y [\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y] - B_z [\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_z] \\ &= -B_y \gamma^2 [\hat{I}_x, \hat{I}_y] - B_z \gamma^2 [\hat{I}_x, \hat{I}_z] \end{aligned}$$

Si emprem les relacions de commutació (4.17) obtenim:

$$\begin{aligned} [\hat{\mu}_x, \hat{H}] &= -B_y \gamma^2 (i\hbar \hat{I}_z) - B_z \gamma^2 (-i\hbar \hat{I}_y) \\ &= i\hbar \gamma (\hat{\mu}_y B_z - \hat{\mu}_z B_y) \end{aligned}$$

¹¹²Es pot demostrar que l'aparició d'un component transversal en la magnetització està directament relacionada amb l'absorció d'energia per part de la mostra, de manera que la mesura d'aquella és una manera indirecta de detectar l'absorció radiativa.

¹¹³Prescindirem de l'efecte de l'apantallament sobre $\vec{B}_1$, el qual té poca transcendència pràctica.

i en substituir aquest resultat en l'eq. (7.280):

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\Psi|\widehat{\mu}_x\Psi\rangle &= \gamma\langle\Psi|(\widehat{\mu}_yB_z - \widehat{\mu}_zB_y)\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|\widehat{\mu}_y\Psi\rangle B_z\gamma - \langle\Psi|\widehat{\mu}_z\Psi\rangle B_y\gamma \\ &= \left(\langle\Psi|\widehat{\vec{\mu}}\Psi\rangle \times \vec{B}\right)_x\gamma\end{aligned}$$

Resultats anàlegs s'obtenen per a la resta de components cartesianes de $\langle\vec{\mu}\rangle$, de manera que

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi|\widehat{\vec{\mu}}\Psi\rangle = \langle\Psi|\widehat{\vec{\mu}}\Psi\rangle \times \vec{B}\gamma \quad (\text{evolució quàntica}) \quad (7.281)$$

Anem a veure que aquest resultat és idèntic al que s'obté mitjançant un tractament clàssic del problema. L'equació clàssica d'evolució del moment angular $\vec{L}$ d'un sistema sotmès a unes forces amb moment o *parell* $\vec{\tau}$ és (vegeu la secció 3.10):

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}$$

Si el sistema té un moment magnètic $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$ i està sotmès a un camp magnètic $\vec{B}$, aquest exercirà un parell $\vec{\mu} \times \vec{B}$ ([Alonso II] §15.6) sobre aquell, de manera que

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

i, multiplicant per γ ,

$$\boxed{\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}\gamma} \quad (\text{evolució clàssica}) \quad (7.282)$$

El moment magnètic clàssic evoluciona, doncs, de la mateixa manera que el valor esperat del moment magnètic quàntic (eq. 7.281). Aquesta coincidència permet utilitzar raonaments clàssics per explicar els aspectes més elementals de la RMN de polsos (*model vectorial*). En endavant, designarem el moment magnètic nuclear mitjançant la notació clàssica $\vec{\mu}$, la qual haurà de substituir-se per $\langle\vec{\mu}\rangle$ per passar al context quàntic.

Si la mostra conté N molècules iguals per unitat de volum, cadascuna amb un nucli amb spin, la magnetització serà la suma dels moments magnètics d'aquelles:

$$\boxed{\vec{M} = \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j} \quad (7.283)$$

Si sumem les equacions del tipus (7.282) corresponents a les N molècules (i tenim present que γ i σ són iguals per a totes elles) obtenim l'equació d'evolució de $\vec{M}$:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \vec{B}\gamma \quad (7.284)$$

Molts aspectes de la RMN són més fàcils d'analitzar des d'un sistema de referència en rotació que des d'un inercial. Vegem com afecta a l'equació d'evolució (7.282) (o a les eqs. (7.281) o (7.284)) el canvi de sistema.

⇒ El mateix raonament que permet deduir la relació que existeix entre les velocitats d'una partícula vistes des de dos sistemes amb el mateix origen i moviment relatiu giratori (vegeu [Alonso I] §6.4), condueix a una relació anàloga entre les derivades temporals de $\vec{\mu}$ calculades en un sistema inercial ($d\vec{\mu}/dt$) i en un que giri amb una velocitat angular $\vec{\omega}$ ($\delta\vec{\mu}/\delta t$):

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} + \vec{\mu} \times \vec{\omega}$$

Si substituïm l'eq. (7.282) obtenim:

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \vec{B}\gamma + \vec{\mu} \times \vec{\omega} = \vec{\mu} \times \left(\vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \gamma$$

i, si definim el *camp magnètic efectiu* $\vec{B}_{ef}$ com

$$\boxed{\vec{B}_{ef} \equiv \vec{B} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}} \quad (7.285)$$

arribem a

$$\boxed{\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ef}\gamma} \quad (\text{sistema giratori}) \quad (7.286)$$

És a dir, l'evolució de $\vec{\mu}$ en el sistema giratori sota un camp $\vec{B}$ és igual que la que s'observaria en un sistema inercial (eq. 7.282) sota el camp efectiu (7.285).

Il·lustrarem la utilitat d'aquest tipus de canvi de sistema analitzant l'evolució de $\vec{\mu}$ sota un **camp magnètic estàtic** $\vec{B}_0$, que serà percebut com $(1 - \sigma)\vec{B}_0$ per un nucli apantallat.¹¹⁴ Si passem a un sistema que giri amb velocitat angular:

$$\vec{\omega} = -(1 - \sigma)\vec{B}_0\gamma \quad (7.287)$$

$\vec{B}_{ef}$ s'anul·larà:

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

¹¹⁴En aquestes condicions el sistema és conservatiu (secció 2.9) i, si es troba en un estat estacionari, els valors esperats dels seus observables no canvien amb el temps (apartat 2.9.1). Tot i així, la qüestió plantejada és rellevant per a la RMN, ja que els polsos prèviament aplicats sobre la mostra poden haver conduït els seus spins a estats no estacionaris.

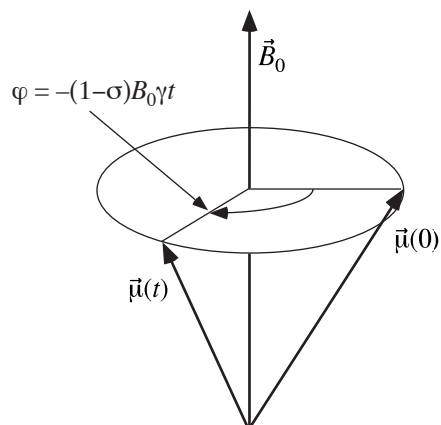


Figura 7.73: Moviment de precessió al voltant d'un camp magnètic $\vec{B}_0$ del moment magnètic d'un nucli amb $\gamma > 0$ i constant d'apantallament σ .

i el mateix passarà amb $\delta\vec{\mu}/\delta t$ (eq. 7.286). Per tant, $\vec{\mu}$ es mantindrà fix en el sistema giratori i, en conseqüència, girarà en el sistema inercial amb la velocitat angular del primer (fig. 7.73). Aquesta rotació de $\vec{\mu}$ al voltant de $\vec{B}_0$ s'anomena *moviment de precessió*, i la seva freqüència de gir:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{(1-\sigma)B_0\gamma}{2\pi} \quad (\text{freqüència de ressonància o de Larmor}) \quad (7.288)$$

és la freqüència de ressonància del nucli (eq. 7.262). En el context clàssic se l'anomena també *freqüència de Larmor*.

En absència de camps externs, una mostra en equilibri termodinàmic té els moments magnètics dels seus nuclis orientats a l'atzar, i consegüentment la magnetització resultant és nul·la. Si sotmetem la mostra a un camp estàtic i uniforme $\vec{B}_0$ els moments de cada nucli precessaran al voltant de la direcció d'aquest vector amb la velocitat angular indicada en l'eq. (7.287). Com que aquests girs s'inicien a partir d'una distribució aleatòria d'orientacions, les seves fases¹¹⁵ es distribuiran aleatòriament entre 0 i 2π , i els components perpendiculars a $\vec{B}_0$ dels moments $\vec{\mu}_i$ produiran una magnetització transversal resultant nul·la. La magnetització serà, doncs, paral·lela a $\vec{B}_0$ i la mostra es comportarà com un imant amb els seus pols alineats amb $\vec{B}_0$.

Introduïm ara un **pols** de freqüència ω que es propagui segons la direcció de $\vec{B}_0$. Prendrem l'eix z segons aquesta direcció i l'origen de coordenades en la posició del nucli. Tot i que les fonts de radiació que s'empren emeten ones amb polarització aproximadament lineal, una ona d'aquest tipus pot expressar-se com superposició de dues ones polaritzades circularment (ones PMC) amb sentits de polarització oposats (exercici 7.3 d, pàg. 725 i fig. 7.74). Es pot comprovar que aquestes dues

¹¹⁵El terme 'fase' es refereix aquí a l'angle inicial de gir de cada moment magnètic al voltant de $\vec{B}_0$ (vegeu la nota a peu de pàg. 721).

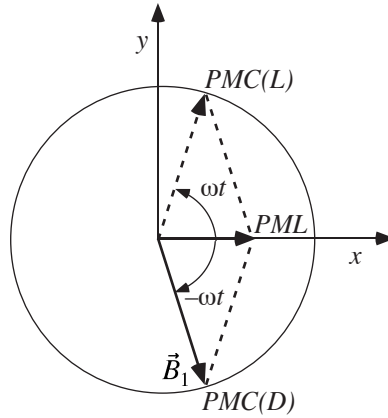


Figura 7.74: Descomposició d'una ona PML en dues ones PMC amb sentits de polarització oposats.

ones transporten moments angulars amb components oposats sobre la direcció de propagació ([Alonso II] §19.3). Una transició de RMN implica una variació en el component z del moment angular de spin nuclear (exercici 7.78 a), la qual haurà de compensar-se amb una variació oposada del moment angular de la radiació perquè el moment angular total es conservi. Això fa que només una de les ones PMC pugui induir la transició i puguem prescindir de l'altra. Per a $\gamma > 0$ aquesta és l'ona destrógi (exercici 7.78 b) (per tractar el cas $\gamma < 0$ només cal canviar el signe de ω en les equacions que segueixen). El camp magnètic d'aquesta, representat amb línia contínua en la fig. 7.74, evoluciona amb el temps de la següent manera (exercici 7.79):

$$\vec{B}_1 = B_1 (\vec{u}_x \cos \omega t - \vec{u}_y \sin \omega t) \quad (7.289)$$

Aquest camp es veurà estàtic des d'un sistema que giri al voltant de l'eix z amb velocitat angular de mòdul ω i sentit horari vist des del semieix $z > 0$, la qual cosa simplifica molt l'anàlisi de l'evolució de $\vec{\mu}$. En efecte, l'evolució en el sistema giratori vindrà determinada per l'eq. (7.286) amb:

$$\vec{B}_{ef} \equiv (1 - \sigma)\vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (7.290)$$

Aquesta equació és formalment idèntica a la que determina la seva evolució en un sistema inercial (eq. 7.282), amb les correspondències

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} \longleftrightarrow \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} \quad \text{i} \quad \vec{B} \longleftrightarrow \vec{B}_{ef}$$

Per tant, si en un sistema inercial $\vec{\mu}$ segueix un moviment de precessió al voltant d'un camp estàtic $\vec{B} = (1 - \sigma)\vec{B}_0$ amb velocitat angular $-\vec{B}\gamma$ (eq. 7.287), en el sistema giratori considerat (en què $\vec{B}_{ef}$ és estàtic) $\vec{\mu}$ farà un moviment de precessió

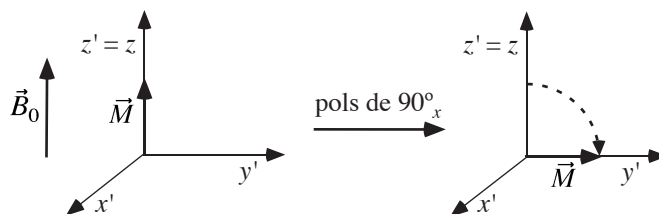


Figura 7.75: Evolució de la magnetització en el sistema giratori durant un pols ressonant de 90° al voltant de l'eix x' per a un nucli amb $J > 0$.

amb velocitat angular $-\vec{B}_{ef}\gamma$. Si tots els nuclis amb spin de la mostra tenen iguals γ i σ els seus moments descriuran moviments de precessió amb la mateixa velocitat angular, i el mateix succeirà amb la magnetització $\vec{M}$ de la mostra. Així, un pols de durada t_1 provocarà un gir en la magnetització d'angle $\vartheta = -B_{ef}\gamma t_1$ al voltant de la direcció de $\vec{B}_{ef}$ (en el sistema giratori). Si la freqüència de la radiació és igual a la de ressonància (eq. 7.288), l'últim terme de l'eq. (7.290) es compensa amb el primer i

$$\vec{B}_{ef} \equiv \vec{B}_1 \quad (\text{pols ressonant}) \quad (7.291)$$

Direm, llavors, que s'ha aplicat a la mostra un *pols ressonant* d'angle ϑ segons la direcció de l'eix x' (l'eix x del sistema giratori), i el designarem com ϑ_x . Per exemple, si apliquem un pols ressonant de 90° segons la direcció de l'eix x' a una mostra en equilibri (magnetització paral·lela a $\vec{B}_0$), $\vec{M}$ girarà entorn de l'eix x' fins a alinear-se amb l'eix y' (el $-y'$ si fos $\gamma < 0$) (fig. 7.75). Per a freqüències diferents de la de ressonància, l'eix del gir de la magnetització no coincidirà amb la direcció $\vec{B}_1$, atès que $\vec{B}_{ef}$ tindrà un component segons la direcció de l'eix z . Això no obstant, la freqüència portadora del pols s'escull normalment propera a les de ressonància dels nuclis que volem observar (eq. 7.288), de manera que serà:

$$\left| (1 - \sigma)\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right| \ll B_1 \quad (\text{pols quasiressonant})$$

i l'eix sobre el que gira la magnetització serà proper a $\vec{B}_1$. El cas oposat es presenta quan apliquem un pols a una freqüència molt diferent de la de ressonància (per exemple, a la freqüència de ressonància d'un altre núclid):

$$\left| (1 - \sigma)\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right| \gg B_1 \quad (\text{pols no ressonant}) \quad (7.292)$$

Llavors el camp $\vec{B}_{ef}$ serà pràcticament paral·lel a l'eix z , i l'angle que forma la magnetització amb aquest eix no es veurà afectat (aquesta evoluciona sota l'efecte

de $\vec{B}_0$ exclusivament).

Exercici 7.78

☞ a) Comproveu, tenint en compte l'eq. (7.253), que un nucli amb spin $I \neq 0$ i $\gamma > 0$ no acoblat que experimenta una absorció monofotònica des del nivell E_{m+1} al E_m , experimenta una disminució de $\hbar$ en el valor de I_z .

b) Cada fotó d'una ona PMC amb sentit de polarització dextrògir/levògir té un moment angular amb component segons la direcció de propagació $\mp \hbar$, respectivament. Quina d'aquestes dues ones podrà induir la transició considerada en l'apartat anterior?

Resultat: b) la dextrògira.

Exercici 7.79

☞ Deduïu l'eq. (7.289) a partir de l'eq. (7.18) prenent l'ona dextrògira en l'origen ($z = 0$), fixant la fase arbitrària φ en $\pi/2$ i definint l'amplitud B_1 com $B/\sqrt{2}$ (l'amplitud B_1 així definida difereix en un factor de $1/\sqrt{2}$ respecte de la usada en el tractament pertorbacional desenvolupat en l'apartat anterior).

El detector d'un espectròmetre de RMN de polsos registra l'evolució temporal del component transversal de la magnetització.¹¹⁶ En iniciar un experiment la mostra es troba en equilibri termodinàmic i la seva magnetització ($\vec{M}_{eq}$) té només component *longitudinal* (paral·lela a $\vec{B}_0$), que no té moviment de precessió i no produeix senyal en el detector. En aplicar-li un pols d'angle $\vartheta \neq n\pi$ la magnetització s'aparta de l'eix z i, un cop interrompuda la irradiació, el camp que actua sobre la mostra torna a ser estàtic, de manera que $\vec{M}$ descriurà un moviment de precessió entorn d'aquell eix a la freqüència de Larmor (fig. 7.76). Els seus components x i y oscil·laran sinusoidalment amb el temps i produiran un senyal en el detector la transformada de Fourier del qual presentarà un pic a la freqüència de l'oscil·lació (fig. 7.72). La relaxació no radiativa, que fins el moment no ha estat considerada, produeix un esmoreïment progressiu del senyal, ja que tendeix a tornar la magnetització al seu valor d'equilibri. Aquesta relaxació no afecta per igual als components longitudinal ($\vec{M}_{||}$) i transversal ($\vec{M}_{\perp}$) de la magnetització i els seus ritmes d'evolució cap a l'equilibri es caracteritzen pels *temps de relaxació longitudinal* (τ_1) i *transversal* (τ_2), respectivament.¹¹⁷ La inclusió d'aquests efectes en l'equació d'evolució lliure (en absència de radiació) de la magnetització condueix a l'*equació de Bloch*, proposada pel físic suís Felix Bloch (premi Nobel de física el 1952). Aquesta pot plantejar-se tant en el sistema inercial com en el giratori. En

¹¹⁶En realitat, els espectròmetres registren l'evolució que s'observaria des d'un sistema que girés a la freqüència portadora del pols, amb la qual cosa s'obtenen freqüències relatives a la de la radiació. Com que aquesta s'escull normalment propera a la de ressonància dels nuclis estudiats, les freqüències relatives que es mesuren (de l'ordre de les audiofreqüències) són molt menors que les freqüències absolutes de ressonància (radiofreqüències), massa elevades per poder ser registrades.

¹¹⁷Encara que la notació usual per a aquests temps és T_1 i T_2 , emprarem la lletra τ en lloc de T per coherència amb la notació utilitzada a la secció 7.6.

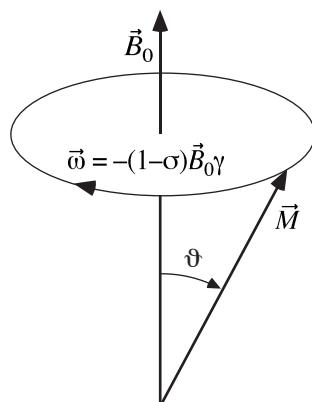


Figura 7.76: Després d'un pols d'angle ϑ la magnetització fa un moviment de precessió entorn de $\vec{B}_0$ amb la freqüència de Larmor.

el primer adopta la forma:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times (1 - \sigma)\vec{B}_0\gamma + \frac{\vec{M}_{eq} - \vec{M}_{\parallel}}{\tau_1} - \frac{\vec{M}_{\perp}}{\tau_2}$$

El terme en τ_1 fa que $\vec{M}_{\parallel}$ augmenti fins a assolir el seu valor d'equilibri $\vec{M}_{eq}$, i el terme en τ_2 , negatiu, produirà una disminució de $\vec{M}_{\perp}$ fins fer-la desaparèixer.¹¹⁸ La magnetització transversal ha d'haver desaparegut quan la longitudinal recuperi el seu valor d'equilibri, de manera que $\tau_2 \leq \tau_1$. La disminució de $\vec{M}_{\perp}$ fa que el senyal registrat pel detector vagi perdent amplitud amb el temps (fig. 7.72 a), per la qual cosa aquest registre s'anomena *decaïment lliure de la inducció (FID: Free Induction Decay)*. Les propietats matemàtiques de la transformació de Fourier fan que el senyal corresponent de l'espectre en funció de la freqüència sigui més ample com més ràpid és el decaïment (fig. 7.72 b), la qual cosa constitueix una forma particular d'examplament per col·lisions (secció 7.7) en la que les interaccions intermoleculars intervenen de manera indirecta: aquestes provoquen un moviment desordenat de les molècules que fa fluctuar les interaccions entre spins i entre aquests i el camp estàtic. Aquests camps fluctuants induïen transicions que tendeixen a restaurar la magnetització d'equilibri. Els electrons desaparellats i els nuclis amb moment quadrupolar ($I > 1/2$) produeixen interaccions fluctuants addicionals que acceleren notablement la relaxació. Les inhomogeneïtats del camp estàtic provoquen diferències entre les freqüències de precessió en diferents punts de la mostra que desfasen les seves contribucions a la magnetització transversal i favoreixen la desaparició d'aquesta, tot disminuint el valor efectiu de τ_2 . D'altra banda, el registre del senyal s'ha d'interrompre quan la seva intensitat s'aproxima

¹¹⁸En la secció 7.6 es considerarà únicament l'efecte de la relaxació sobre les poblacions dels nivells implicats en la transició, les quals determinen la magnetització longitudinal ($M_{\parallel} = n\gamma\hbar m$). Això no obstant, com que en RMN es detecta $\vec{M}_{\perp}$, adquireix major importància la relaxació transversal.

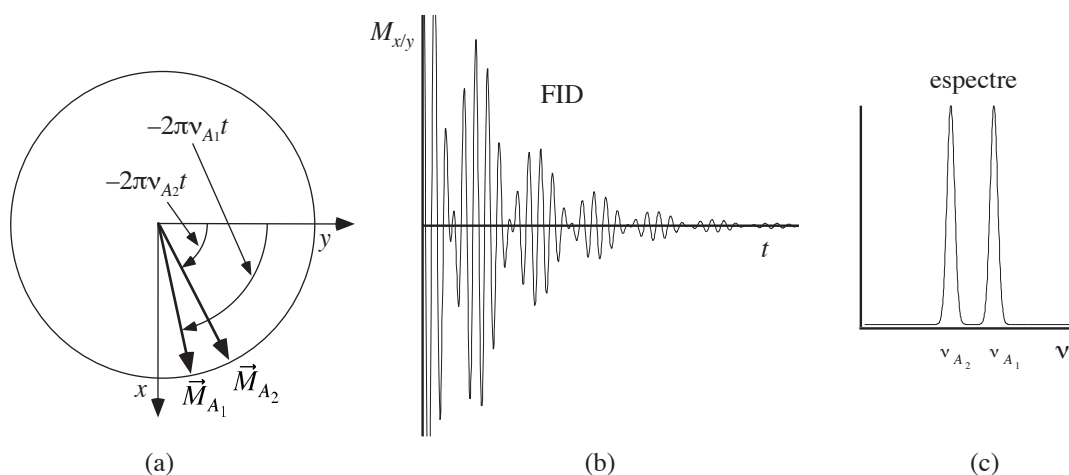


Figura 7.77: (a) Precessió de dos nuclis del mateix tipus, A_1 i A_2 , amb desplaçaments químics diferents després d'un pols ressonant de 90° al voltant de l'eix x . (b) FID resultant de la precessió. (c) Transformada de Fourier del FID.

a la del soroll de fons, la qual cosa produeix un truncament del FID que es tradueix en un eixamplament adicional del senyal. Els temps de relaxació són de l'ordre dels segons o desenes de segons per a la major part dels líquids, tot i que poden reduir-se alguns ordres de magnitud en presència de substàncies paramagnètiques o de nuclis amb moment quadrupolar. Tot i així, aquests temps són llargs comparats amb la durada dels polsos, cosa que permet prescindir de l'efecte de la relaxació durant la irradiació.

L'extensió de l'anàlisi anterior a mostres que contenen molècules amb **diversos nuclis no acoblats** és immediata: la magnetització observada serà la resultant de les contribucions de cada nucli, les quals evolucionaran independentment d'acord amb les pautes deduïdes per al cas d'un sol nucli. En condicions d'equilibri sota $\vec{B}_0$, totes les contribucions estaran dirigides al llarg de l'eix z . Suposem que hi ha dos tipus de nuclis amb raons giromagnètiques γ_A i γ_X . Si apliquem un pols de 90° entorn de l'eix x a la freqüència de ressonància dels primers, la seva contribució a la magnetització s'apartarà de l'eix z fins a orientar-se segons l'eix y' (fig. 7.75) i, a partir de llavors, seguirà un moviment de precessió entorn de $\vec{B}_0$ amb freqüència ν_A . En canvi, la contribució dels nuclis X es mantindrà pràcticament alineada amb l'eix z (vegeu l'eq. (7.292) i la discussió subsegüent). Si, entre els nuclis de tipus A , n'hi ha amb diferents desplaçaments químics (δ_{A_1} , δ_{A_2} , ...), les freqüències de precessió d'uns i altres al voltant de l'eix z seran lleugerament diferents (fig. 7.77 a) i si registrem el FID, observarem una superposició d'oscil·lacions sinusoidals (atenuades) d'aquelles dues freqüències (fig. 7.77 b). La transformada de Fourier d'aquest FID presentarà un pic per a cadascuna de les freqüències (fig. 7.77 c).

Per veure com afecta l'acoblament a l'esquema anterior considerarem el cas

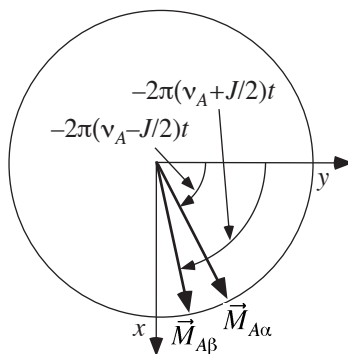


Figura 7.78: Precessió dels dos components de la magnetització produïda per un nucli A de spin $1/2$ acoblat feblement amb un altre nucli X (amb γ i J positives).

de dos **nuclis acoblats**, A i X , de spin $1/2$ i diferent tipus. Com varem veure en l'apartat 7.13.1, els nuclis A que estan acoblats a un nucli X amb spin α sentirien un camp una mica diferent que els acoblats a un de spin β . Això fa que les freqüències de Larmor d'uns i altres difereixin (eqs. (7.276) i (7.277)), i, en conseqüència, el FID registrat després d'un pols (quasi)ressonant amb ells serà una superposició de dues oscil·lacions de diferent freqüència (fig 7.78). La transformada de Fourier d'aquest FID mostrarà dues línies a una i altra freqüència. Comentaris anàlegs s'aplicarien als senyals produïts pels nuclis X després d'un pols ressonant amb ells. La discussió anterior pot estendre's al cas de dos nuclis del mateix tipus (no equivalents) acoblats feblement, tret del fet que, en aquest cas, el pols serà quasiressonant amb ambdós, i un mateix espectre mostrarà els senyals d'uns i altres (fig. 7.67 b).

Veiem, doncs, que, tal i com anticipàrem a l'inici d'aquest apartat, l'espectre de RMN registrat després de l'aplicació d'un pols és anàleg a un d'ona contínua. El tipus d'anàlisi que hem presentat, basat en premises essencialment clàssiques (model vectorial), pot estendre's a alguns experiments de RMN més complicats, en què s'apliquen diversos polsos sobre la mostra abans de procedir al registre del FID. Tanmateix, aquestes combinacions de polsos poden produir efectes l'explicació dels quals exigeix un tractament quàntic de l'evolució de la mostra. Aquest és el cas dels efectes de correlació que descriurem en l'apartat següent.

7.13.3 Tècniques multipols i multidimensionals

Al primer paràgraf de l'apartat anterior hem apuntat que l'aplicació de polsos de diferents característiques separats per intervals d'evolució lliure (**tècniques multipols**) constitueix una potent eina per manipular la mostra en RMN. En aquest apartat il·lustrarem l'afirmació anterior mitjançant alguns exemples senzills.

Hem vist que nuclis del mateix tipus, $A_1, A_2, \dots$ en entorns químics diferents descriuen precessions amb velocitats diferents després de l'aplicació d'un pols (quasi)ressonant (fig. 7.77 a). Això produeix un desfasament progressiu entre

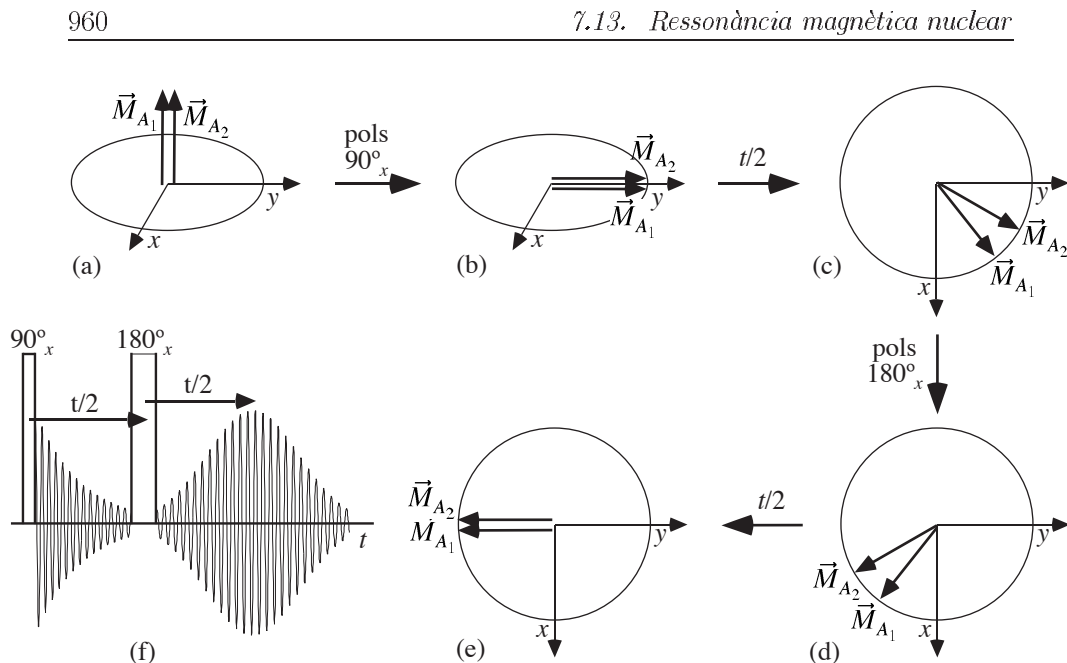


Figura 7.79: Evolució de la magnetització d'una mostra amb dos nuclis de spin 1/2 del mateix tipus, A_1 i A_2 , no acoblats en un eco de spin (a-e) i representació esquemàtica del procés (f).

les contribucions de A_1 , A_2 , ... a la magnetització transversal produïda pel núclid A , amb la consegüent disminució de la magnitud d'aquesta. Una manera senzilla de reunir aquelles contribucions per recuperar la magnitud que tenia originalment la magnetització consisteix en produir un *eco de spin*. Per simplificar la discussió suposarem que les molècules de la mostra tenen només dos nuclis de spin 1/2 del mateix tipus, A_1 i A_2 , no acoblats. Com sempre, el punt de partida és la mostra en equilibri termodinàmic sota $\vec{B}_0$ amb la seva magnetització alineada segons la direcció d'aquest camp (fig. 7.79 a). Un pols de 90° aplicat segons la direcció de l'eix x durà la magnetització sobre l'eix y (fig. 7.79 b). A continuació, un temps $t/2$ d'evolució lliure permetrà que cada nucli descriuï una precessió entorn de $\vec{B}_0$ amb la seva freqüència de ressonància (7.288). Si aquesta freqüència és superior per als nuclis A_1 que per als A_2 els primers tindran un moviment de precessió més ràpid i la seva contribució ($\vec{M}_{A_1}$) a la magnetització s'anirà avançant respecte de la dels segons ($\vec{M}_{A_2}$) (fig. 7.79 c). Passat el temps $t/2$, apliquem un pols de 180° segons l'eix x , la qual cosa duu $\vec{M}_{A_1}$ i $\vec{M}_{A_2}$ a posicions del pla xy simètriques respecte d'aquell eix (fig. 7.79 d). Aquest pols haurà deixat $\vec{M}_{A_1}$ en una posició retardada respecte de $\vec{M}_{A_2}$ un angle igual al que havia "guanyat" en el primer període d'evolució lliure, de manera que un nou període $t/2$ de precessió lliure permetrà al vector $\vec{M}_{A_1}$ atrapar a $\vec{M}_{A_2}$ (fig. 7.79 e). En finalitzar aquest període ambdós vectors coincidiran sobre l'eix $-y$, independentment dels valors que prenguin els desplaçaments químics de A_1 i de A_2 . La magnetització

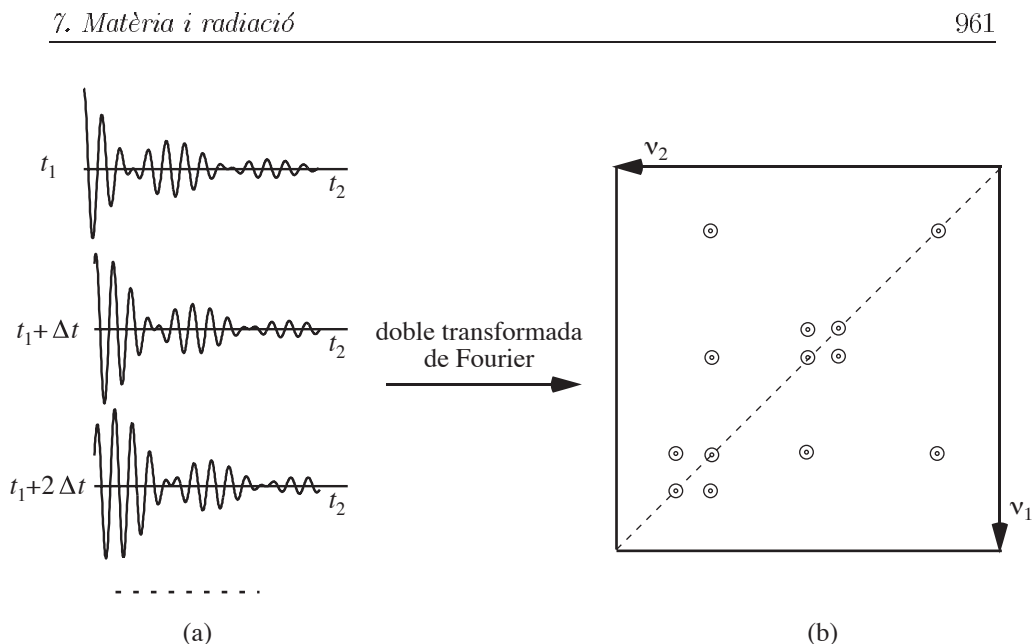


Figura 7.80: Conjunt de FIDs (a) i transformada de Fourier (b) d'un espectre de RMN bidimensional.

que s'havia perdut després del primer període de $t/2$ per efecte del desfasament, es recupera (una mica esmorteïda per la relaxació) al cap del segon període, en clara analogia a la recuperació del so després d'un viatge d'anada i tornada cap a una paret; d'aquí que s'anomeni "eco" a aquest efecte. Les tècniques multipols solen representar-se mitjançant esquemes en els quals el temps evoluciona cap a la dreta i, sobre un eix vertical, es dibuixen rectangles d'amplada proporcional a l'angle (o la durada) del pols (fig. 7.79 f). Es pot incloure també una representació esquemàtica de les oscil·lacions del component x o y de la magnetització.

Les tècniques multipols obren les portes a la **RMN multidimensional**. Els espectres que hem considerat fins al moment són unidimensionals, en el sentit que poden representar-se mitjançant una funció d'una sola variable: el temps, si es tracta del FID, o la freqüència si es tracta de la seva transformada de Fourier. Si registrem molts espectres multipols unidimensionals idèntics en tot, tret de la durada d'un dels períodes d'evolució lliure —anomenem-lo t_1 — el qual s'incrementa una mica en cada espectre respecte de la de l'anterior, obtindrem un conjunt de senyals dependents de dues variables temporales: l'interval t_1 i el temps durant el qual es registra cada FID (t_2). Aquest conjunt de senyals pot sotmetre's a una doble transformada de Fourier per donar una funció de dues freqüències (ν_1 i ν_2) que constitueix un espectre de RMN bidimensional (fig. 7.80). Si són dos els períodes d'evolució lliure que es van incrementant independentment tindrem un espectre tridimensional, i així successivament. Si anomenem N al nombre de dades que hem d'emmagatzemar per tal de digitalitzar el FID d'un espectre unidimensional, per a un bidimensional necessitarem N^2 dades, per a un tridimensional N^3 , i així

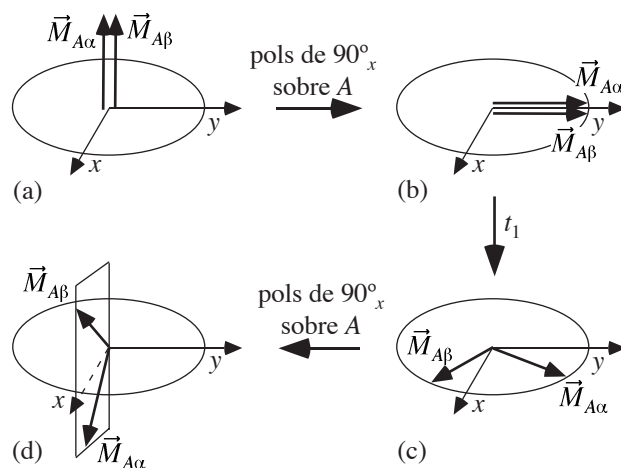


Figura 7.81: Evolució de la magnetització produïda pel núclid A , acoblat a un altre núclid X , ambdós de spin $1/2$, amb $\gamma_A > \gamma_X > 0$ i $J > 0$ en un experiment COSY heteronuclear.

successivament. Aquest creixement exponencial del volum d'informació i del temps necessari per obtenir-la, juntament amb la dificultat que presenta la visualització de funcions de més de dues variables, fa que les tècniques multidimensionals més emprades siguin les de dimensió dos. L'augment de la dimensionalitat pot facilitar la interpretació dels espectres, separant senyals que es trobaven superposades en els espectres unidimensionals i/o aportant nova informació no disponible en aquests. Vegem-ne un exemple.

Una de les tècniques bidimensionals més senzilles és l'*espectroscòpia de correlació* (COSY: Correlation Spectroscopy). Encara que, en la major part dels espectres COSY s'analitza l'acoblament o *correlació* entre nuclis del mateix tipus (correlació *homonuclear*), estudiarem el cas de dos nuclis diferents (correlació *heteronuclear*), que és més fàcil d'explicar. Considerem una mostra fluïda les molècules de la qual tenen dos nuclis de spin $1/2$, A i X , de diferent tipus, amb $\gamma_A > \gamma_X > 0$ (per exemple, ^1H i ^{13}C), acoblats i amb $J > 0$. En la situació inicial d'equilibri sota $\vec{B}_0$, les contribucions d'ambdós nuclis a la magnetització de la mostra estaran alineades amb el camp extern. Un pols de 90° aplicat sobre l'eix x a la freqüència de ressonància dels nuclis A durà la magnetització produïda per aquests ($\vec{M}_A$) a l'eix y (fig. 7.81 a i b). La mostra es deixa llavors evolucionar lliurement durant un temps t_1 , en què cada nucli A descriurà un moviment de precessió entorn de $\vec{B}_0$ amb una freqüència $\nu_{A\alpha}$ o $\nu_{A\beta}$ (eqs. (7.276) i (7.277)) segons tingui spin α o spin β el nucli X de la seva molècula. Les contribucions d'uns i altres nuclis A a la magnetització, $\vec{M}_{A\alpha}$ i $\vec{M}_{A\beta}$, s'aniran separant en el seu gir al voltant de $\vec{B}_0$ a causa de la petita diferència existent entre les seves freqüències de precessió. Suposem que els components de $\vec{M}_{A\alpha}$ i $\vec{M}_{A\beta}$ sobre l'eix y siguin oposats

al cap del temps t_1 , tal i com s'indica en la fig. 7.81 c:

$$\begin{aligned}(M_{A\alpha})_y &= M_{A\alpha} \cos(2\pi\nu_{A\alpha}t_1) > 0 \\ (M_{A\beta})_y &= M_{A\beta} \cos(2\pi\nu_{A\beta}t_1) < 0\end{aligned}$$

Un segon pols de 90° entorn de l'eix x , ressonant de nou amb els nuclis A , transformarà aquests components transversals en longitudinals (fig. 7.81 d):

$$(M_{A\alpha})_z = M_{A\alpha} \cos(2\pi\nu_{A\alpha}t_1) < 0 \quad (7.293)$$

$$(M_{A\beta})_z = M_{A\beta} \cos(2\pi\nu_{A\beta}t_1) > 0 \quad (7.294)$$

$(M_{A\beta})_z$ ha de ser igual a la suma dels components z del moment magnètic dels $N_{A\beta}$ nuclis A que tenen el nucli X en β :

$$(M_{A\beta})_z = \sum_{i=1}^{N_{A\beta}} (\mu_{Az})_i = \gamma_A \sum_{i=1}^{N_{A\beta}} (I_{Az})_i$$

Si, d'aquests nuclis, hi ha $N_{\alpha\beta}$ amb $m_A = 1/2$ i $N_{\beta\beta}$ amb $m_A = -1/2$, tindrem:

$$(M_{A\beta})_z = \gamma_A \left[N_{\alpha\beta} \frac{\hbar}{2} + N_{\beta\beta} \left(-\frac{\hbar}{2} \right) \right] = \gamma_A \frac{\hbar}{2} (N_{\alpha\beta} - N_{\beta\beta})$$

Per tant, el caràcter positiu de $(M_{A\beta})_z$ implica una major població del nivell inferior ($m_A = 1/2$) per als nuclis A amb X en β ($N_{\alpha\beta} > N_{\beta\beta}$). De la mateixa manera, el caràcter negatiu de $(M_{A\alpha})_z$ indica una major població del nivell superior per als nuclis A amb X en α ($N_{\beta\alpha} > N_{\alpha\alpha}$), tal i com s'indica en la fig. 7.82 b. Aquesta distribució poblacional implica una inversió entre les poblacions dels nivells $E_{\alpha\alpha}$ i $E_{\alpha\beta}$ respecte dels seus valors d'equilibri (fig. 7.82 a) i, en conseqüència, un valor negatiu per a $(\vec{M}_{X\alpha})_z$, mentre que $(\vec{M}_{X\beta})_z$ pren un valor positiu ($N_{\beta\alpha} > N_{\beta\beta}$). D'aquesta manera, tot i que els dos polsos s'han aplicat a la freqüència de ressonància del nucli A , els canvis poblacionals produïts han suposat una transferència de magnetització del núclid A , més “magnetitzable” (major γ) al nucli X , menys magnetitzable. Això té especial interès quan el senyal que produeix el núclid X després d'un pols a la seva freqüència de ressonància és massa feble per poder ser detectat. Finalment, un pols de 90° sobre l'eix x a la freqüència de ressonància de X transforma la magnetització longitudinal d'aquest nucli en transversal i permet registrar el corresponent FID durant el temps t_2 posterior al pols. Aquesta seqüència de polsos s'ha representat esquemàticament en la fig. 7.83 a. La transformada de Fourier d'aquest FID produirà l'espectre monodimensional del nucli X , que presentarà dos senyals a les freqüències $\nu_2 = \nu_{X\alpha} = \nu_X - J_{AX}/2$ i $\nu_2 = \nu_{X\beta} = \nu_X + J_{AX}/2$. La primera serà negativa (emissió) i la segona positiva (absorció), com s'indica a la fig. 7.82 b. L'amplitud d'aquests senyals dependrà de les magnituds de $(\vec{M}_{X\alpha})_z$ i $(\vec{M}_{X\beta})_z$ després del segon pols les quals, al seu torn, estan relacionades amb les magnituds que tenien $(M_{A\alpha})_z$ i $(M_{A\beta})_z$ en aquest moment. Un tractament més rigorós, que queda fora dels objectius d'aquest text,¹¹⁹ mostra que els dos primers components estan modulats

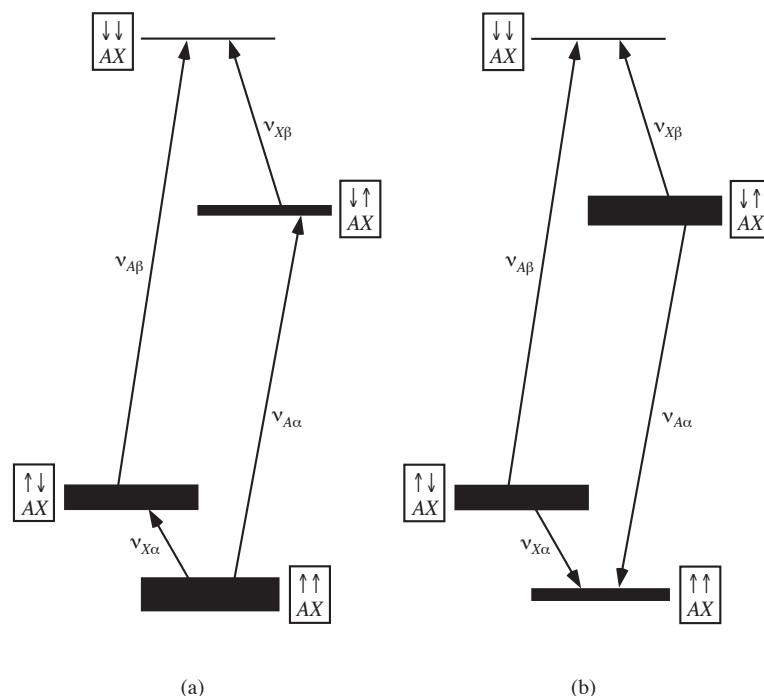


Figura 7.82: Distribució poblacional dels nivells energètics del sistema considerat en la fig. 7.81 en les condicions d'equilibri inicials (a) i després de l'aplicació del segon pols (b). La població de cada nivell és aproximadament proporcional al gruix de la línia que el representa. Les fletxes ascendents i descendents indiquen absorció neta i emissió neta, respectivament.

pels mateixos factors que els dos segons (eqs. (7.293) i (7.294)); és a dir, varien sinusoidalment (amb freqüències $\nu_{A\alpha}$ i $\nu_{A\beta}$) amb el temps t_1 que separa els dos primers polsos. Així doncs, si es registra una sèrie d'espectres amb diferents valors de t_1 podrà sotmetre's la col·lecció de funcions de ν_2 resultant a una segona transformada de Fourier respecte de t_1 que produirà senyals a les freqüències $\nu_1 = \nu_{A\alpha} = \nu_A - J_{AX}/2$ i $\nu_1 = \nu_{A\beta} = \nu_A + J_{AX}/2$. D'aquesta manera, la doble transformada de Fourier de la col·lecció de FIDs produeix una funció de dues variables, ν_1 i ν_2 , que és l'espectre bidimensional COSY. La fig. 7.83 b mostra una representació esquemàtica d'aquesta funció obtinguda mitjançant corbes de nivell.

El fonament dels espectres COSY homonuclears és més difícil de comprendre,

¹¹⁹Una explicació completa d'aquesta i de la major part de las tècniques multipols en RMN exigeix utilitzar el formalisme de l'operador densitat per descriure l'estat quàntic de la mostra. El lector interessat en una aproximació elemental al significat de l'operador densitat pot consultar l'article de J. C. Paniagua i A. Moyano "On the way of introducing some basic NMR aspects", *Journal of Chemical Education* **73**, 310-318 (1996). En la referència [Canet] es presenta una introducció assequible a la RMN emprant tant el model vectorial com el formalisme de l'operador densitat.

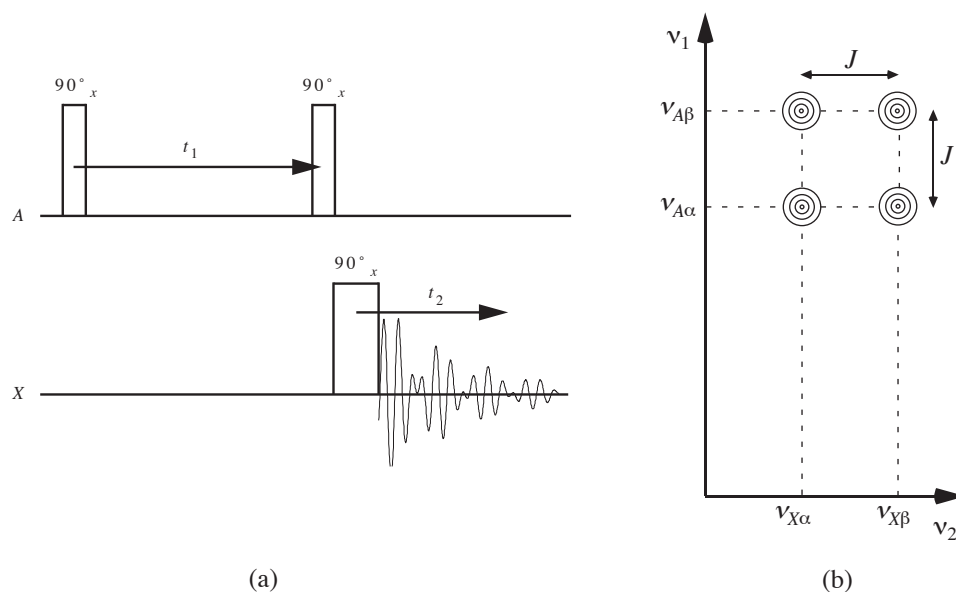


Figura 7.83: Seqüència de polsos aplicada sobre dos núclids A i X en un experiment COSY heteronuclear (a) i representació esquemàtica de l'espectre per al cas $J > 0$ (b).

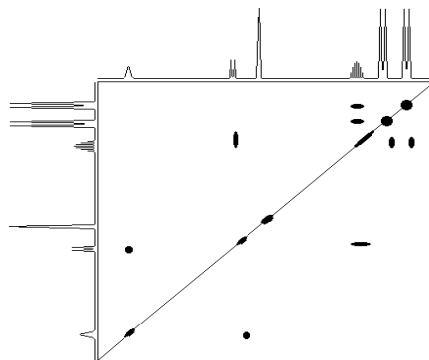


Figura 7.84: Representació esquemàtica d'un espectre COSY homonuclear de protó de l'anió N-acetilvalinat ($\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH(COO}^-\text{)-CH(CH}_3\text{)}_2$).

però la seva interpretació és senzilla: per cada parella de nuclis, A i X , entre els que existeixi un acoblament escalar feble s'obtenen quatre senyals centrats a les freqüències (ν_A, ν_A) , (ν_A, ν_X) , (ν_X, ν_A) i (ν_X, ν_X) (fig. 7.84). Cadascun d'aquests és, al seu torn, una agrupació de quatre "pics" propers anàlegs als obtinguts en l'espectre COSY heteronuclear descrit en el paràgraf anterior; així el senyal centrat en el punt de coordenades (ν_A, ν_X) estarà format per quatre pics de coordenades

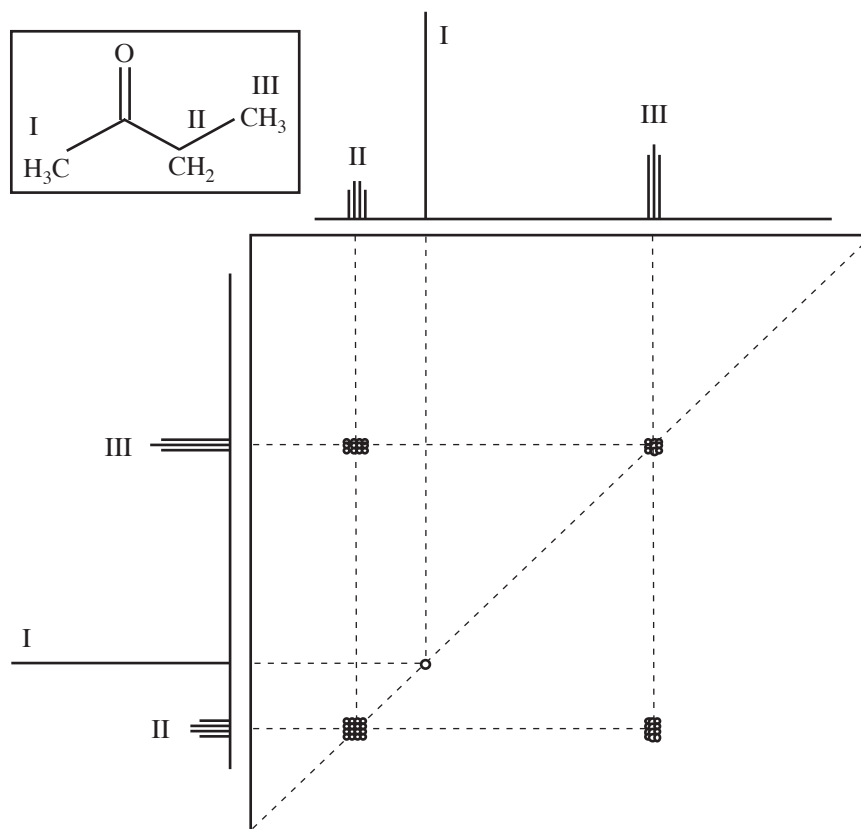


Figura 7.85: Representació esquemàtica de l'espectre COSY de protó de la metiletilcetona.

$\nu_1 = \nu_A \pm J_{AX}/2$ i $\nu_2 = \nu_X \pm J_{AX}/2$. Un nucli M no acoblat produeix un únic senyal *diagonal* de coordenades (ν_M, ν_M) , de manera que la presència dels senyals *creuats* (ν_A, ν_X) i (ν_X, ν_A) proporcionen una clara indicació de l'acoblament entre els nuclis A i X (exercici 7.80).

La fig. 7.85 mostra una representació esquemàtica de l'espectre COSY de protó de la metiletilcetona. Els protons I estan aïllats i produeixen un únic senyal en la diagonal; els protons II i III, en canvi, estan acoblats, tal i com posa de manifest la presència dels pics creuats.

Així com, en els espectres COSY, la presència de pics creuats indica un acoblament *escalar* entre els nuclis les freqüències de ressonància dels quals coincideixen amb les coordenades del pic, en un espectre *NOESY* (Nuclear Overhauser Effect correlation Spectroscopy) aquests pics revelen acoblaments *dipolars* entre els nuclis corresponents. Malgrat que, en mostres líquides, aquests acoblaments no produeixen desdoblaments dels senyals, la seva presència indica que els nuclis acoblats

estan suficientment propers en l'espai per tenir un efecte mutu en la relaxació. Aquesta informació és cabdal, per exemple, per conèixer la forma en què es troba plegada una macromolècula. Els experiments COSY i NOESY pertanyen a la classe d'experiments més emprats en RMN multidimensional: els de *correlació*.

A més a més de la informació estructural, l'espectroscòpia de RMN proporciona també informació sobre la dinàmica molecular en una escala de temps que abarca des del picosegon fins al segon: moviment rotacional de les molècules, freqüències de canvis conformationals, interconversió d'isòmers, intercanvi de lligands i, molts altres processos químics. Si, en lloc d'un camp magnètic estàtic uniforme, s'usa un amb un determinat gradient, la freqüència dels senyals produïts per nuclis amb els mateixos γ i σ dependrà de la seva posició. Això obre noves possibilitats per a la manipulació dels espectres i, a més, permet obtenir informació sobre la ubicació dels nuclis en la mostra. L'aplicació més coneguda és l'obtenció d'imatges mitjançant RMN (*MRI*: Magnetic Resonance Imaging) que, com a tècnica de diagnòstic, és més versàtil i innòcua que la radiografia per raigs X. Els espectres de RMN de mostres sòlides o parcialment orientades (com els cristalls líquids) són més complexos que els de les mostres líquides pel fet que, en aquestes últimes, el moviment de les molècules elimina certs efectes. Nogensmenys, els primers contenen informació addicional que pot ser extreta fent ús de tècniques especials. Aquests i altres factors expliquen l'explosiu desenvolupament que ha tingut la RMN durant els últims 30 anys, tant en química com en bioquímica, medicina, ciència dels aliments, ciència de materials i física de l'estat sòlid.

Exercici 7.80

La fig. 7.84 mostra l'espectre COSY (esquemàtic) de protó de l'anió N-acetilvalinat ($\text{CH}_3\text{--CO--NH--CH}(\text{COO}^-)\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$). Assigneu les taques de l'espectre. *Sugeriment*: Teniu en compte que, a causa del moment quadrupolar del ^{14}N , el senyal del protó enllaçat a aquest nucli s'eixampla en comptes de desdoblar-se per l'acoblament amb els nuclis propers i que els senyals d'aquest no són desdoblat per aquell protó.

Solució: De esquerra a dreta (sobre l'espectre unidimensional), protó del NH, protó en α al NH, protons del grup acetil, protó en β al NH, protons d'un grup CH_3 i protons de l'altre.

7.14 Bibliografia

[Aguilar]: Aguilar, A., Gómez, E. i Lucas, J. M. *Cinética química*. Barcelona: Llibres de l'Índex, 1997.

[Alonso I]: Alonso, M. i Finn, E. J. *Física. Volumen I: Mecánica*. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.

[Alonso II]: Alonso, M. i Finn, E. J. *Física. Volumen II: Campos y ondas*. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.

- [**Canet**]: Canet, D. *La RMN. Concepts et méthodes*. Paris: InterEditions, 1991.
- [**Craig**]: Craig, D. P. i Thirunamachandran, T. *Molecular Quantum electrodynamics. An introduction to radiation-molecule interactions*. London: Academic Press, 1984.
- [**Gomes**]: Gomes, J. A. N. F. i Paniagua, J. C. *Quantum electrodynamics*, en *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity*, ed. por S. Fraga, Studies in Physical and Theoretical Chemistry vol. 77(B). Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [**Herzberg**]: Herzberg, G. H. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2a ed., New York: Van Nostrand, 1950.
- [**Jensen**]: Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. New York: Wiley, 1999.
- [**Levine II**]: Levine, I. N. *Espectroscopía molecular*. Madrid: AC, 1985.
- [**Moss**]: Moss, R. E. *Advanced molecular quantum mechanics. An introduction to relativistic quantum mechanics and the quantum theory of radiation*. London: Chapman and Hall, 1973.
- [**Pretsch**]: Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Herrera, A. i Martínez, R. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Barcelona: Springer, 2001.
- [**Schonland**]: Schonland, D. S. *Molecular Symmetry*. London: Van Nostrand, 1965.
- [**Townes**]: Townes, C. H. i Schawlow, A. L. *Microwave spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1955.

Capítol 8

Aplicacions: mètodes ab initio

Un cop exposades les bases de la mecànica quàntica i dels mètodes de càlcul que s'han desenvolupat per aplicar-la a l'estudi de l'estructura d'àtoms i molècules i de la seva interacció amb la radiació electromagnètica, passarem en aquest capítol a descriure algunes de les principals aplicacions d'aquests mètodes en el camp de la química. Els fonaments de la mecànica quàntica quedaren establerts de manera definitiva als voltants de l'any 1925, fonamentalment en els treballs de Heisenberg i de Schrödinger. Molt aviat es va fer evident que la nova teoria era el marc escaient per analitzar l'enllaç químic i, per tant, l'estructura molecular. Els primers treballs dedicats a l'enllaç van sortir a la llum a la fi de la dècada dels vint, i va ser a principis dels anys trenta que els treballs pioners de Pauling, Mulliken i Hückel van començar a adreçar problemes d'interès per a la química. Malgrat la influència notable que han tingut posteriorment aquests treballs en la descripció de l'estructura i la reactivitat d'àtoms i molècules, les idees mecanoquàntiques no començaren a tenir un impacte important en la química fins uns vint anys més tard. Fou a la dècada dels cinquanta que els químics començaren a interessar-se seriosament per la mecànica quàntica com a eina útil en la interpretació dels fenòmens que observaven experimentalment. El primer reconeixement de la importància de la química quàntica com a part fonamental de la química fou l'atorgament del Premi Nobel de química a L. Pauling l'any 1954 per la seva recerca sobre la naturalesa de l'enllaç químic emprant el mètode d'enllaç-valència. Aquest reconeixement fou complementat l'any 1966 amb la concessió del Premi Nobel a R. S. Mulliken, pioner de l'aplicació del mètode de l'orbital molecular a l'estudi de l'estructura electrònica molecular. En la dècada dels seixanta es comença a generalitzar la utilització dels ordinadors en la química quàntica, disciplina que des d'aquest moment queda estretament lligada a l'evolució de la informàtica i dels avenços tecnològics en aquest camp. En les dècades dels setanta i els vuitanta, l'esforç dels químics quàntics es concentra en el desenvolupament de codis informàtics capaços de resoldre de manera eficient les complexes equacions implicades en l'estudi de sistemes

polieletrònics. Paral·lelament a aquest desenvolupament, en aquests vint anys el llenguatge de la química quàntica, i en concret el derivat de la teoria dels orbitals moleculars, va arrelant en la comunitat científica i penetrant en els llibres de text de pràcticament totes les branques de la química. En reconeixement de la importància que aquests conceptes havien anat tenint en la racionalització de l'estructura i la reactivitat moleculars, l'any 1981 l'acadèmia sueca atorgà el Premi Nobel de química a K. Fukui i R. Hoffmann pels seus treballs en aquest camp. El vertiginós desenvolupament de les eines informàtiques que es comença a viure a la darrereria de la dècada dels vuitanta ha desembocat en una aplicació generalitzada dels mètodes de la química quàntica per part de tota la comunitat científica. La disponibilitat de programes d'ús relativament senzill, que poden ser instal·lats fins i tot en ordinadors personals, ha fet que avui en dia els càlculs basats en la mecànica quàntica hagin passat a ser una eina més, com ara l'espectroscòpia IR o la ressonància magnètica nuclear, de la qual disposa el químic tant per interpretar els resultats dels seus experiments com per a la planificació de nous temes de recerca. En reconeixença del conjunt de químics quàntics que han fet possible aquesta situació actual, l'any 1998 es va concedir el Premi Nobel de Química a J. A. Pople, un dels pioners del desenvolupament de codis informàtics en el camp de la química quàntica, i a W. Kohn, pare de la teoria moderna del funcional de la densitat, que ha permès una aplicació generalitzada de la química quàntica a molècules cada cop més complexes.

Per donar una visió general de les tècniques computacionals que té actualment el químic al seu abast, hem decidit incloure dos capítols en els quals s'aniran presentant les principals aplicacions de la química quàntica, prenent com a fil conductor els problemes per resoldre, més que no pas els mètodes per abordar-los. En el primer presentem les principals aplicacions dels mètodes anomenats *ab initio*, en els quals no s'usa cap simplificació basada en dades empíriques per a la resolució del problema de l'estructura electrònica, mentre que el darrer capítol està dedicat als principals mètodes semiempírics, en els quals se simplifica el problema computacional introduint diverses aproximacions basades en dades experimentals. Aquests dos capítols no pretenen en cap cas ser una recopilació exhaustiva de les diferents aplicacions que s'han fet de cadascun dels mètodes exposats, sinó donar una visió general de les eines de les què es disposa, així com del seu camp d'aplicació. L'exposició es complementa amb exemples pràctics d'utilització d'un dels codis informàtics més populars en el camp de la química quàntica, amb la intenció que el lector no tan sols es familiaritzi amb el fonament dels diferents mètodes, sinó que acabi sent també capaç de realitzar ell mateix càlculs usant els programes disponibles. En el capítol dedicat als mètodes semiempírics s'ha inclòs també una discussió bastant detallada d'alguns mètodes, com ara el Hückel o el PPP, que, malgrat que avui en dia tinguin una aplicació molt limitada perquè han estat ampliament superats per mètodes més sofisticats, posen de manifest conceptes importants des del punt de vista pedagògic que no són tan evidents en altres mètodes més complexos.

8.1 Mètodes *ab initio*, DFT i semiempírics

L'estudi de l'estructura electrònica d'àtoms i molècules es fonamenta en la majoria dels casos en una de les dues aproximacions següents: en primer lloc tenim els mètodes que es basen en la determinació prèvia de la funció d'ona del sistema per trobar-ne l'energia total, i en segon lloc, aquells que se centren en la densitat electrònica com a via per arribar a l'energia total del sistema.

Els mètodes basats en la primera aproximació es poden classificar en tres grups:

- El mètode *Hartree-Fock* ens permet separar un sistema d' N electrons en N sistemes d'un sol electró interaccionant amb la distribució electrònica promitjada creada per la resta d'electrons del sistema i representa el nivell bàsic d'aproximació al problema polieletrònic.
- Les millores introduïdes sobre aquesta aproximació per tenir en compte les desviacions entre el sistema d' N electrons real i aquest model d'electrons independents, donen lloc als mètodes anomenats genèricament *post-HF* o mètodes que tenen en compte la correlació electrònica. Com ja s'ha discutit en el capítol 6, l'elecció en aquest sentit és força variada i s'han desenvolupat un seguit de tècniques diferents per a atacar el problema.
- El tercer grup de mètodes basats en la funció d'ona està enfocat en una direcció radicalment diferent. L'aplicació del mètode HF i dels seus refinaments posteriors per incloure la correlació electrònica és sovint prohibitiva a causa de l'alt cost computacional que representa. El càlcul de les nombroses integrals bielectròniques fa que aquests mètodes no siguin, avui en dia, aplicables de manera rutinària a sistemes amb més d'un centenar d'àtoms (bastant menys si s'usen mètodes postHF sofisticats o es volen estudiar compostos amb metalls de transició o àtoms pesants). Per tal de solucionar aquest problema pràctic, s'han desenvolupat tot un seguit de mètodes aproximats que, basant-se en els supòsits de l'aproximació HF, eviten el càlcul costós de nombroses integrals bielectròniques introduint informació experimental a aquest efecte. La utilització d'aquesta informació en l'esquema de càlcul dóna lloc al terme *semiempíric*, utilitzat per designar aquest tipus de mètodes en contraposició amb els mètodes HF i postHF, que s'anomenen genèricament mètodes *ab initio*, expressió llatina que vol dir "basats en primers principis", ja que es basen en l'aplicació estricta de la mecànica quàntica introduint només aproximacions de caire matemàtic en la resolució numèrica del problema.

Els mètodes que empen la segona aproximació s'anomenen genèricament *mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat* o, breument, *mètodes DFT* (apartat 6.5.17), i presenten importants avantatges pràctics si es comparen amb els mètodes *ab initio* tradicionals, ja que permeten obtenir resultats d'una qualitat similar a la d'alguns mètodes postHF emprant recursos computacionals semblants als que són necessaris per dur a terme un càlcul HF. Hi ha certa controvèrsia sobre si els mètodes DFT s'haurien de classificar com a *ab initio* o com a semiempírics, atès

que, malgrat que estan basats en una aplicació rigorosa de la mecànica quàntica, el desconeixement de l'expressió exacta del funcional que permet obtenir l'energia un cop coneguda la densitat electrònica, fa necessari introduir en el disseny d'aquest funcional aproximacions que sovint incorporen dades empíriques.

En aquest primer capítol dedicat a les aplicacions de la química quàntica hem optat per fer una descripció conjunta dels mètodes *ab initio* tradicionals (HF i postHF) i dels mètodes DFT basant-nos en l'observació que la qualitat dels resultats obtinguts per ambdós tipus d'aproximacions és comparable, i emprarem el terme *ab initio* per referir-nos a uns i altres indistintament. Començarem el capítol discutint l'estructura general dels programes més populars de què es disposa avui en dia per resoldre les equacions de Hartree-Fock, en els mètodes *ab initio*, o les equacions de Kohn-Sham, en els mètodes DFT. A continuació descriurem les característiques principals del funcionament d'un d'aquests paquets informàtics, el GAUSSIAN, que s'usarà per il·lustrar posteriorment les aplicacions més importants que es donen actualment a aquests mètodes. En el capítol següent descriurem els mètodes semiempírics més rellevants i donarem una visió global del seu camp d'aplicació.

8.2 Com es fa en la pràctica un càlcul *ab initio*?

L'estructura general de tots els paquets que s'utilitzen per realitzar càlculs *ab initio* és similar. Tots consten d'un mòdul dedicat a la lectura de les dades corresponents al problema concret que es vol estudiar, un mòdul en el qual es realitza el càlcul autocoherent per resoldre les equacions de HF o de KS, diversos mòduls per dur a terme càlculs postHF en cas que es requereixin i, finalment, diversos mòduls per calcular propietats del sistema a partir de la informació obtinguda en mòduls anteriors.

Per fer un càlcul s'ha de crear un fitxer de dades (*input*) en el qual s'especificaran totes les característiques del càlcul que es vol realitzar. La informació imprescindible que ha de contenir aquest fitxer inclou en primer lloc la geometria molecular del sistema que volem estudiar, és a dir, el tipus o nombre atòmic dels àtoms que el constitueixen i la seva disposició relativa en l'espai. Com veurem més endavant, aquesta darrera es pot especificar de diferents maneres, de les quals les més comunes són o bé indicar les coordenades de cada àtom usant un sistema d'eixos cartesianes arbitrari, o bé indicar un conjunt de paràmetres moleculars (distàncies d'enllaç angles d'enllaç i angles diedres) que es coneixen com a coordenades internes. A part de la geometria molecular, ens caldrà saber el nombre d'electrons (o, equivalentment, la càrrega) del nostre sistema i la multiplicitat de spin de l'estat electrònic que vulguem estudiar.

☞ Com a exemple, podem considerar un càlcul per a l'estat fonamental de la molècula d'aigua per al qual les dades experimentals ens donen una distància O-H de 0,957Å i un angle HOH de 104,5°.

Amb aquesta informació podem calcular les coordenades cartesianes de cadascun dels àtoms de la molècula un cop escollit un sistema d'eixos. Situarem, per

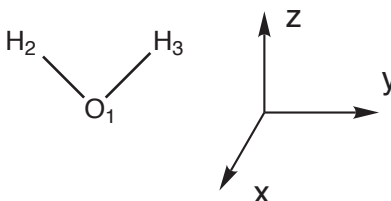


Figura 8.1: Geometria per a una molècula d'aigua.

exemple, l'àtom d'oxigen a l'origen de coordenades, farem coincidir l'eix C_2 de la molècula amb l'eix z i suposarem que el pla de la molècula coincideix amb el pla yz (Figura 8.1). Pel que fa a les unitats de longitud emprades, la majoria de programes permeten usar tant àngstroms ($\text{\AA}$) com unitats atòmiques, i, per tant, cal consultar en cada cas el manual del programa en qüestió per saber, per omissió, quin dels dos sistemes s'usa. Les coordenades cartesianes, expressades en $\text{\AA}$, de cadascun dels àtoms, són en aquest cas:

O	0.0000	0.0000	0.0000
H	0.0000	-0.7569	0.5859
H	0.0000	0.7569	0.5859

A part d'aquestes dades, haurem d'indicar que es tracta d'un sistema neutre (o, alternativament, que hi ha 10 electrons en el sistema) i que l'estat que volem estudiar és un singlet ($2S + 1 = 1$).

Cal notar que l'elecció de l'orientació de la molècula en l'espai és totalment arbitrària (en absència de camps externs, la funció d'ona i les propietats moleculars són, evidentment, independents d'aquesta orientació), malgrat que és recomanable seguir les indicacions donades en l'apartat 6.4.2 per tal d'obtenir una orientació estàndard. Malgrat que l'elecció d'eixos no tingui cap influència en els valors de les propietats calculades, l'expressió d'algunes magnituds, com per exemple el vector moment dipolar elèctric d'un sistema carregat, sí que en depèn, i cal ser coherent en tot moment amb l'elecció escollida. Cal dir també que alguns dels programes realitzen un canvi de coordenades abans del càlcul SCF per, d'aquesta manera, partir d'una orientació que permeti simplificar el problema des del punt de vista numèric tot aprofitant la simetria molecular.

A part de les dades sobre la naturalesa del sistema, caldrà indicar quin mètode de càlcul es vol usar; per exemple: el mètode HF o el mètode KS emprant el funcional híbrid B3LYP. La majoria de programes disponibles permeten realitzar tant càlculs restringits (de capes tancades i de capes obertes) com càlculs no restringits. Si el sistema és de capes obertes, s'haurà d'indicar l'opció escollida juntament amb el mètode. A part, atès que la gran majoria de programes es basa en l'aproximació LCAO, caldrà especificar també un conjunt de funcions de base.

En el fitxer de dades s'haurà d'incloure també informació referent al tipus de càlcul que volem dur a terme. Les opcions més usuals són realitzar un càlcul puntual (per a una disposició determinada dels àtoms en l'espai) de la funció d'ona i l'energia del sistema, o bé dur a terme una optimització de la geometria molecular (buscar la disposició dels àtoms que minimitzi l'energia potencial, U). A part podem especificar que es vol calcular també alguna propietat en concret (per exemple, freqüències de vibració o un mapa del potencial electrostàtic). Per a algunes de les propietats caldrà especificar també informació addicional (per exemple, en un càlcul de magnituds termodinàmiques haurem d'especificar la temperatura a la qual aquestes es volen avaluar, o per obtenir un mapa de la densitat electrònica en un pla haurem d'especificar quin és aquest pla).

La manera d'especificar tota aquesta informació pot arribar a ser molt diferent en cada programa i cal, doncs, consultar detingudament el manual en cada cas per conèixer els detalls. La majoria de programes moderns disposen addicionalment d'una interfície gràfica que permet simplificar la creació del fitxer de dades a través d'un seguit de finestres en les quals se'ns va demanant la informació necessària. Aquest tipus d'aproximació simplifica notablement la creació del fitxer de dades, especialment pel que fa a la manera d'indicar la geometria molecular, ja que avui en dia es disposa de programes gràfics altament sofisticats que permeten "construir" una molècula de manera molt intuïtiva, afegint els àtoms d'un en un (o per grups amb una estructura determinada) usant simplement el ratolí de l'ordinador i una paleta d'opcions.

En la propera secció es descriurà amb més detall com crear un fitxer de dades per al paquet GAUSSIAN-98, que serà el que s'usarà en tots els exemples i exercicis proposats en aquest text. Malgrat haver-hi disponibles diverses interfícies gràfiques per a aquest paquet, creiem interessant que el lector aprengui a crear "manualment" aquests fitxers, tot i que posteriorment es puguin preparar usant una interfície gràfica.

Un cop creat el fitxer de dades, simplement cal executar el programa, que s'encarregarà d'anar cridant els mòduls necessaris per al càlcul especificat. Els resultats finals són imprimits, conjuntament amb informació del transcurs del càlcul (nombre d'iteracions en el càlcul SCF, variació de l'energia en cada cicle, etc.) en un fitxer de resultats. La quantitat d'informació continguda en aquest fitxer es pot controlar normalment des del fitxer de dades (per exemple, si no estem interessats en l'expressió de la funció d'ona com a combinació lineal dels orbitals de base, podem indicar que se suprimeixi la impressió d'aquesta informació al fitxer de resultats, limitant-ne d'aquesta manera l'extensió). A part del fitxer principal de resultats, la majoria de programes permeten obtenir també altres fitxers secundaris que s'usen posteriorment (per exemple, fitxers amb dades per representar gràficament els orbitals moleculars, fitxers amb resultats intermedis que permeten reiniciar el càlcul en cas que aquest s'interrompi per causes no desitjades, com ara un tall en el subministrament elèctric, etc.).

8.3 Càlculs *ab initio* amb GAUSSIAN

Com ja s'ha esmentat, GAUSSIAN és un paquet de programes d'ús general per realitzar càlculs quàntics per a àtoms i molècules. L'usuari de GAUSSIAN té a la seva disposició diferents algorismes de la química quàntica que li permeten estudiar tant l'estructura electrònica com tot un ventall de propietats relacionades amb aquesta. Seguint la filosofia general d'aquest tipus d'aplicacions informàtiques, haurem d'especificar en cada cas la informació sobre el sistema que s'ha d'estudiar, el mètode de càlcul que es vol usar i les propietats que es volen avaluar. A part d'aquesta informació, s'hauran d'indicar també algunes dades referents a l'execució del càlcul pròpiament dita, com ara la memòria que es reserva per al càlcul i la localització i el tractament que s'ha de donar a diferents fitxers auxiliars. Per facilitar l'ús del programa, moltes de les dades necessàries ja tenen uns valors predefinitos, de manera que si l'usuari es vol dedicar només a fer càlculs estandard, no cal que es preocupi d'especificar tots els detalls necessaris per a l'execució del càlcul.

Començarem aquesta secció descrivint l'estructura d'un fitxer de dades que conté la informació mínima per realitzar un càlcul de la funció d'ona i l'energia total per a una molècula amb la geometria fixa considerant un estat singlet de capes tancades. El fitxer de dades consisteix en una sèrie de línies de text (caràcters ASCII) que es pot crear usant qualsevol editor. Si usem un processador de textos caldrà recordar-se, a l'hora de desar el fitxer, d'activar l'opció de fer-ho en format ASCII o "text", per evitar que s'incloguin caràcters addicionals (retorns de carro, tabuladors, etc.) en el fitxer, ja que el farien il·legible per GAUSSIAN. L'estructura bàsica del fitxer de dades consta de diferents seccions, algunes de les quals han d'acabar amb una línia en blanc. Oblidar aquestes línies en blanc és sovint una font important d'errors per als usuaris novells del programa.

- ☛ Anem a veure tot això en un primer exemple. Suposem que volem emprar el mètode HF per trobar l'energia de l'estat fonamental de la molècula d'aigua usant una base doble zeta amb funcions de polarització a l'àtom d'oxigen i la geometria molecular indicada anteriorment. El fitxer de dades necessari és:

```
#p HF/6-31G(d)
```

```
molecula d'aigua de l'aixeta: energia HF 28/Des/02
```

```
O 1
O 0.0000 0.0000 0.0000
H 0.0000 -0.7569 0.5859
H 0.0000 0.7569 0.5859
```

Aquest fitxer de dades senzill conté tres seccions on s'especifiquen la *ruta*, el *títol* i *les dades del sistema*, totes elles acabades amb una línia en blanc. En aquest cas, tant la secció on s'indica la ruta com la del títol consten d'una sola línia cadascuna. Si cal, es pot incloure un nombre arbitrari de línies en

aquestes seccions, recordant que el programa n'identificarà el final quan trobi una línia en blanc.

En la secció de la ruta indicarem al programa el mètode, la base i, opcionalment, el tipus de càlcul i les propietats que es volen calcular. Amb aquesta informació, el programa principal de GAUSSIAN estableix quines són les diferents parts del programa que cal activar en cada cas (emprant la nomenclatura de GAUSSIAN, quina "ruta" s'ha de seguir a través dels diferents "enllaços" o *LINKS* dels quals consta el programa).

La secció de la ruta, cal començar-la amb el símbol # i la lletra *p*, que serveix per indicar que volem que s'escrigui en el fitxer de resultats més informació de la que s'escriu en un càlcul estàndard. A continuació s'especifiquen el mètode de càlcul i la base que es vol usar emprant la notació *MÉTODO/BASE*. En l'exemple s'indica el mètode Hartree-Fock i la base 6-31G(d), és a dir, una base doble zeta amb funcions *d* de polarització a l'oxigen. Per obtenir informació detallada tant dels diferents mètodes quàntics com de les funcions de base i les paraules clau associades, recomanem al lector que consulti el manual d'usuari de GAUSSIAN o la referència [Foresman].

La secció del títol conté simplement una cadena de caràcters que usarem per donar un identificador al càlcul que estem fent i poder distingir-lo així d'altres càlculs que estem duent a terme en el nostre estudi. Aquesta informació serà copiada pel programa sense cap modificació i escrita en el fitxer de resultats que es genera durant el càlcul. Això és especialment útil quan el nostre estudi implica tota una sèrie de càlculs, ja que ens permet identificar fàcilment els diferents fitxers que possiblement continguin dades similars.

La secció on s'introdueixen les dades referents al sistema concret que es vol estudiar s'inicia amb una línia on s'indiquen la càrrega del sistema i la multiplicitat de spin mitjançant dos nombres enters. La càrrega serà 0 per a una molècula neutra, positiva per als cations i negativa per als anions. La multiplicitat de spin, $2S + 1$, valdrà 1 per als singlets, 2 per als doblets, 3 per als triplets i així successivament. A continuació, sense deixar cap línia en blanc, s'indica la geometria molecular. Aquí es pot optar per diferents sistemes de coordenades. En l'exemple anterior s'usen coordenades cartesianes, per a les quals cal incloure una línia per a cada àtom dels que componen el sistema, en la qual indicarem en primer lloc el símbol de l'element i tres nombres reals corresponents a les coordenades *x*, *y* i *z* de l'àtom en qüestió. Per omissió, la unitat emprada per especificar les coordenades cartesianes a GAUSSIAN és l'àngstrom. L'elecció de l'origen de coordenades i l'orientació de la molècula en l'espai és arbitrària, però en executar el càlcul el programa la canvia per adoptar-ne una que li permet simplificar els càlculs internament. És important recordar que cal tancar la secció d'entrada de dades sobre el sistema amb una línia en blanc.

L'estructura en seccions del fitxer de dades permet introduir canvis en aquest de manera molt senzilla. Imaginem que volem repetir el càlcul usant aquest cop la teoria del funcional de la densitat amb el funcional híbrid B3LYP amb la

mateixa base augmentada amb funcions de polarització als àtoms d'hidrogen. Per a això només ens cal fer una còpia del fitxer de dades anterior i reemplaçar la línia on s'indica la ruta per:

```
#p B3LYP/6-31G(d,p)
```

En executar-se el programa es crea un fitxer de resultats, del qual mostrem uns extractes a continuació. En primer lloc hi trobem algunes dades tècniques sobre l'execució del programa, i a continuació, una nota sobre el *copyright* i una llista dels autors de GAUSSIAN, que és la referència que s'ha de posar en les publicacions per citar el programa.

```
Entering Gaussian System, Link 0=g98
```

```
Initial command:
```

```
/disk/g98/l1.exe /disk/work/Gau-57836.inp -scrdir=/disk/work/
```

```
Entering Link 1 = /disk/g98/l1.exe PID=      57873.
```

```
Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998 Gaussian, Inc.
```

```
All Rights Reserved.
```

```
This is part of the Gaussian(R) 98 program. It is based on  
the Gaussian 94(TM) system (copyright 1995 Gaussian, Inc.),  
the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992 Gaussian, Inc.),  
the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990 Gaussian, Inc.),  
the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988 Gaussian, Inc.),  
the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986 Carnegie Mellon  
University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983  
Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered  
trademark of Gaussian, Inc.
```

```
...
```

```
Cite this work as:
```

```
Gaussian 98, Revision A.6,
```

```
M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria,
```

```
M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery,
```

```
R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam,
```

```
A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
```

```
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
```

```
S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui,
```

```
K. Morokuma, D. K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari,
```

```
J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu,
```

```
A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin,
```

```
D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara,
```

```
C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen,
```

M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon,
E.S. Replogle, and J.A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

A continuació el programa comença a escriure la informació referent al càlcul que hem realitzat. En primer lloc se'ns indiquen la versió i la revisió del programa que estem usant: la revisió A.6 de GAUSSIAN-98, en aquest cas. Les diferents versions del programa, per exemple GAUSSIAN-92, GAUSSIAN-94 i GAUSSIAN-98, han anat incorporant successivament nous algorismes de càlcul o modificacions substancials en els algorismes de versions anteriors. Aquestes versions han anat apareixent amb uns intervals aproximats de dos a quatre anys (les dues xifres indiquen l'any en què s'ha distribuït cadascuna de les versions). Durant el temps en què es prepara una nova versió, es van corregint els petits errors que es van detectant. D'aquesta manera es va donant lloc a les diferents revisions d'una mateixa versió. En cas que trobem que el programa no funciona correctament, si ens volem posar en contacte amb els programadors de GAUSSIAN és important saber quina versió i quina revisió estem usant, per tal que puguin localitzar l'origen del nostre problema. A continuació el programa ens retorna la informació que hem especificat en el fitxer de dades, perquè, en cas que ens trobem amb un error en l'execució, puguem comprovar si hem especificat correctament les dades del sistema que volem estudiar.

```
*****
Gaussian 98:  SGI-G98RevA.6 19-Oct-1998
              23-Sep-2002
*****
-----
#p HF/6-31G(d)
-----
1/38=1/1;
2/17=6,18=5/2;
3/5=1,6=6,7=1,11=9,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,32=1,38=4/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
99/5=1,9=1/99;
-----
molecula d'aigua: energia Hartree-Fock 28/Des/01
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge =  0 Multiplicity = 1
O              0.          0.          0.
H              0.         -0.7569      0.5859
H              0.          0.7569      0.5859
```

En l'apartat següent, GAUSSIAN ens torna a llistar les coordenades que li

hem introduït. Quan usem coordenades cartesianes aquesta informació és redundant, però quan es fan servir coordenades internes és útil obtenir un llistat de les coordenades cartesianes calculades a partir de les primeres per poder comprovar si realment estem emprant la geometria correcta. A continuació obtenim la matriu de distàncies, en la qual s'indiquen totes les distàncies que hi ha entre els diferents àtoms de la molècula. L'anàlisi d'aquesta matriu, i en concret la de la seva simetria, és molt útil per detectar possibles errors en la geometria. En el nostre cas podem comprovar que en la geometria que hem donat per a la molècula d'aigua els dos àtoms d'hidrogen estan a la mateixa distància de l'àtom d'oxigen. El programa ens indica també el valor d'alguns angles d'enllaç, en aquest cas, l'angle H-O-H, que val 104.5146° , i informació sobre la simetria molecular, C_{2v} , en aquest cas.

```
-----
                        Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1  Length/X      N2  Alpha/Y      N3  Beta/Z  J
-----
   1   1   O    0   0.0000          0.0000          0.0000
   2   2   H    0   0.0000        -0.7569          0.5859
   3   3   H    0   0.0000         0.7569          0.5859
-----

                        Z-Matrix orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X          Y          Z
-----
   1          8          0        0.0000    0.0000    0.0000
   2          1          0        0.0000   -0.7569    0.5859
   3          1          0        0.0000    0.7569    0.5859
-----

                        Distance matrix (angstroms):
                        1          2          3
   1   O    0.000000
   2   H    0.957171  0.000000
   3   H    0.957171  1.513800  0.000000

                        Interatomic angles:
                        H2-O1-H3=104.5146
Stoichiometry      H2O
Framework group    C2V[C2(O),SGV(H2)]
```

A partir de la geometria molecular indicada enl fitxer de dades, GAUSSIAN fa un canvi de coordenades i situa la molècula en l'espai segons una orientació estàndard definida internament i que s'indica en el fitxer de sortida. En aquest cas, el programa ha fet una rotació de 180° al voltant de l'eix x (els signes de les coordenades y i z han canviat) i una translació de la molècula per situar-ne el centre de masses en l'origen de coordenades. A continuació trobem

el valor de les constants rotacionals (i els isòtops usats per calcular-les), les representacions irreduïbles de les funcions de base adaptades a la simetria de la molècula, el nombre de funcions de base i el d'electrons α i β (que ha de coincidir per a un singlet). Per acabar aquesta secció, s'indica també el tipus de funció d'ona que s'usa per iniciar (*guess*) el cicle autocohrent; en aquest cas, una funció obtinguda mitjançant el mètode semiempíric INDO.

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.0000	0.0000	0.11718
2	1	0	0.0000	0.7569	-0.46872
3	1	0	0.0000	-0.7569	-0.46872

Rotational constants (GHZ): 822.4329894 437.6481576 285.64532

Isotopes: O-16,H-1,H-1

Standard basis: 6-31G(d) (6D, 7F)

There are 10 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.

There are 1 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.

There are 3 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.

There are 5 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.

Estim. of integral set expansion from redundant integrals=1.4

Integral buffers will be 262144 words long.

Raffenetti 1 integral format.

Two-electron integral symmetry is turned on.

19 basis functions 36 primitive gaussians

5 alpha electrons 5 beta electrons

nuclear repulsion energy 9.1952562860 Hartrees.

One-electron integrals computed using PRISM.

NBasis= 19 RedAO= T NBF= 10 1 3 5

NBsUse= 19 1.00D-04 NBFU= 10 1 3 5

Projected INDO Guess.

En l'apartat següent es presenta informació sobre el procés autocohrent. Podem veure que el càlcul SCF ha convergit en sis cicles. Per a cadascun dels cicles trobem, entre d'altres dades, l'energia total del sistema (E) i, a partir del segon cicle, la diferència d'energia respecte del cicle anterior (ΔE). Si el càlcul progressa correctament, aquesta diferència va disminuint fins a arribar a ser menor que un valor llindar (per omissió, es considera que el càlcul ha convergit quan la diferència d'energies s'ha fet menor que 0,1 kcal/mol i la diferència en els valors dels elements de la matriu densitat, menor que 0,001). En finalitzar el procés iteratiu, el programa ens dona l'energia total (-76,0105306182 hartree), el nombre d'iteracions fetes (6 cicles), la diferència de l'energia en les dues darreres iteracions ($0,3051 \times 10^{-4}$ hartree), el valor

de $-V/T$ (2,0025) i el valor esperat d' S^2 (0,0000). Aquest darrer ha de ser exactament zero per a un singlet.

```
Cycle 1 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.849582830145851D+02
DIIS: error= 2.79D-01 at cycle 1.
T= 2835. Gap= 0.652 NK=0 IS= 1 IE= 19
NO(<0.9)= 0 NV(>0.1)= 0 5.00e < EF 0.00e >EF Err=1.0D-13
RMSDP=2.60D-02 MaxDP=2.00D-01
```

```
Cycle 2 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.851788690540237D+02 Delta-E= -0.220586039439
DIIS: error= 4.75D-02 at cycle 2.
Coeff:-0.487D-01-0.951D+00
T= 2640. Gap= 0.783 NK=0 IS= 1 IE= 19
NO(<0.9)= 0 NV(>0.1)= 0 5.00e < EF 0.00e >EF Err=1.2D-11
RMSDP=7.60D-03 MaxDP=5.98D-02
```

```
Cycle 3 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.851998252677049D+02 Delta-E= -0.020956213681
DIIS: error= 2.86D-02 at cycle 3.
Coeff: 0.219D-01-0.304D+00-0.717D+00
T= 2320. Gap= 0.720 NK=0 IS= 1 IE= 19
NO(<0.9)= 0 NV(>0.1)= 0 5.00e < EF 0.00e >EF Err=6.0D-12
RMSDP=2.83D-03 MaxDP=3.00D-02
```

```
Cycle 4 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.852053607644021D+02 Delta-E= -0.005535496697
DIIS: error= 4.01D-03 at cycle 4.
Coeff:-0.661D-02 0.150D+00 0.288D+00-0.143D+01
T= 1426. Gap= 0.710 NK=0 IS= 1 IE= 19
NO(<0.9)= 0 NV(>0.1)= 0 5.00e < EF 0.00e >EF Err=0.0D+00
RMSDP=1.27D-03 MaxDP=9.44D-03
```

```
Cycle 5 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.852057801558353D+02 Delta-E= -0.000419391433
DIIS: error= 6.55D-04 at cycle 5.
Coeff: 0.122D-03-0.133D-01-0.118D-01 0.189D+00-0.116D+01
RMSDP=1.78D-04 MaxDP=1.29D-03
```

```
Cycle 6 Pass 1 IDiag 1:
E=-0.852057869176166D+02 Delta-E= -0.000006761781
DIIS: error= 9.65D-05 at cycle 6.
Coeff: 0.19D-03-0.28D-02-0.51D-02 0.17D-01 0.13D+00-0.11D+01
RMSDP=3.06D-05 MaxDP=2.11D-04
```

```
SCF Done:  E(RHF) = -76.0105306317      A.U. after   6 cycles
              Convg =   0.3059D-04          -V/T =  2.0025
              S**2   =   0.0000
KE= 7.582167081D+01 PE=-1.988775542D+02 EE= 3.785009650D+01
```

A continuació trobem l'anàlisi poblacional, juntament amb la simetria dels diferents orbitals moleculars, la simetria de l'estat electrònic, $^1A_1$ en aquest cas, les energies corresponents a cada orbital individual (només es donen les energies per als spin-orbitals α , ja que en un càlcul RHF les corresponents als β són exactament iguals) i les càrregues localitzades sobre els àtoms, calculades segons el mètode de Mulliken (*Total atomic charges*).

Population analysis using the SCF density.

Orbital Symmetries:

```
Occupied  (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
Virtual   (A1) (B2) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (A2)
          (B1) (A1) (B2) (A1)
```

The electronic state is 1-A1.

```
Alpha occ. eigenv. -20.5603 -1.3418 -0.7070 -0.5709 -0.4979
Alpha virt. eigenv.  0.2107  0.3041  1.0226  1.1317  1.1677
Alpha virt. eigenv.  1.1717  1.3808  1.4340  2.0201  2.0337
Alpha virt. eigenv.  2.0677  2.6223  2.9473  3.9706
```

Condensed to atoms (all electrons):

	1	2	3
1 O	8.335733	0.265324	0.265324
2 H	0.265324	0.320145	-0.018659
3 H	0.265324	-0.018659	0.320145

Total atomic charges:

	1
1 O	-0.866381
2 H	0.433190
3 H	0.433190

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

	1
1 O	0.000000
2 H	0.000000
3 H	0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 18.9419

Charge= 0.0000 electrons

A continuació trobem els moments dipolar, quadrupolar, octupolar i hexadecapolar elèctrics. Analitzant les càrregues veureu que l'àtom d'oxigen té una càrrega parcial negativa ($-0,866381$ electrons), mentre que la que hi ha sobre els hidrògens és positiva ($0,433190$ electrons). Aquest fet dóna lloc a un moment dipolar no nul de $2,2247$ Debye orientat segons l'eix z (l'orientació d'aquest, així com tots els resultats donats en aquesta secció, estan referits a l'origen i l'orientació estàndard usats pel programa).

Dipole moment (Debye):

X= 0.000 Y= 0.0000 Z= -2.2247 Tot= 2.2247

Quadrupole moment (Debye-Ang):

XX= -7.2264 YY= -4.1310 ZZ= -5.9786

XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

Octapole moment (Debye-Ang**2):

XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= -1.4454 XYY= 0.0000

XXY= 0.0000 XXZ= -0.3846 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000

YYZ= -1.3805 XYZ= 0.0000

Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):

XXXX= -5.2067 YYYY= -5.4659 ZZZZ= -6.0642 XXXY= 0.0000

XXXZ= 0.0000 YYYX= 0.0000 YYYZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000

ZZZY= 0.0000 XXYY= -2.0406 XXZZ= -1.9289 YYZZ= -1.5867

XXYZ= 0.0000 YYXZ= 0.0000 ZZXY= 0.0000

N-N= 9.195256285D+00 E-N=-1.988771171D+02 KE= 7.582171982D+01

Symmetry A1 KE= 6.774090171474D+01

Symmetry A2 KE= 0.000000000000D+00

Symmetry B1 KE= 4.554826867609D+00

Symmetry B2 KE= 3.525991293066D+00

El fitxer de resultats es tanca amb un resum de les principals característiques del càlcul i una cita escollida a l'atzar.

```
1\1\GINC-QUIPU\SP\RHF\6-31G(d)\H2O1\PERE\23-Sep-2002\0\#\ HF/6-31G(D)\
\molecula d'aigua: energia Hartree-Fock 28/Des/01\0,1\0,0,0.,0.,0.\H,
0,0.,-0.7569,0.5859\H,0,0.,0.7569,0.5859\Version=SGI-G98RevA.6\State=
1-A1\HF=-76.0105306\RMSD=3.051e-05\Dipole=0.,0.,0.875251\PG=C02V [C2(0
1),SGV(H2)]\@
```

IF I HAVE SEEN FARTHER, IT IS BY STANDING ON THE
SHOULDERS OF GIANTS. -- SIR ISAAC NEWTON

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 40.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF=10 Int= 0 D2E= 0 Chk= 5 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 98.

Si al final del fitxer no hi trobeu la cita juntament amb informació referent al temps emprat per realitzar el càlcul, hi ha hagut algun problema durant l'execució que ha fet que aquell s'interrompés abans de finalitzar. Els problemes més habituals que donen lloc a aquesta situació són:

- Errors o inconsistències en el fitxer de dades.
- Falta de recursos informàtics (bàsicament memòria o espai en el disc) per realitzar el càlcul.
- No s'ha assolit la convergència del procés SCF en el nombre màxim de cicles indicat (si no l'especifiquem, aquest nombre es limita a 64 cicles).

Normalment podrem esbrinar, llegint la informació que s'inclou en el fitxer de resultats, quin ha estat el motiu pel qual el càlcul no ha finalitzat correctament.

Exercici 8.1

Useu el programa GAUSSIAN per calcular l'energia de: *a*) la molècula de formaldehid, i *b*) la molècula d'etè emprant el mètode Hartree-Fock i una base de tipus 6-31G. Repetiu els càlculs incloent funcions de polarització a la base per als àtoms de carboni i d'oxigen. Amb quina base s'obté una energia menor? Justifiqueu la vostra resposta.

Nota: Per calcular la posició de cadascun dels àtoms, suposeu que la molècula de formaldehid és plana, amb una distància C-O d'1,21 Å, una distància C-H d'1,08 Å i un angle HCH de 116,5°. Per a la molècula d'etè, useu una geometria plana amb C-C = 1,32 Å, C-H = 1,08 Å i HCH = 116,2°.

Solució: *a*) $E_{HF} = -113,49$ a.u. ($-113,54$ a.u. amb polarització); *b*) $E_{HF} = -78,00$ a.u. ($-78,03$ a.u. amb polarització).

En l'exemple anterior s'ha realitzat un càlcul requerint la mínima informació al programa. Sovint és interessant conèixer els coeficients que ens donen l'expressió de la funció d'ona com a combinació lineal dels orbitals atòmics de la base. Aquesta informació, juntament amb l'anàlisi de població de Mulliken, serveix per obtenir una descripció qualitativa de l'estructura electrònica, que pot ser important per a la interpretació de dades experimentals. Per obtenir aquesta informació cal incloure la paraula clau POP (abreviatura de *population*) en la línia d'instruccions del fitxer d'entrada. L'acció d'aquesta paraula clau es pot modificar mitjançant una sèrie d'opcions. Per omisió s'usa POP=Minimal que limita l'escriptura a les energies orbitals i les càrregues totals. L'opció més usada és POP=Regular, que, a més, inclou els coeficients per als darrers cinc orbitals ocupats i els primers cinc orbitals virtuals, les matrius de densitat i l'anàlisi de població de Mulliken complet (tant orbital per orbital, com àtom per àtom). Si ens interessen els coeficients per a tots els orbitals moleculars, haurem de posar POP=Full. Cal anar en compte en usar aquesta opció, especialment quan la molècula és gran i el nombre d'orbitals elevat, atès que es pot generar un fitxer de resultats molt llarg.

☞ Com s'analitza la forma dels orbitals moleculars a partir dels coeficients obtinguts en el càlcul SCF? Per il·lustrar aquest punt usarem com a exemple un càlcul amb base mínima (STO-3G). En la línia de comandes inclourem la paraula clau POP=Full per obtenir el llistat complet de coeficients:

```
#p HF/STO-3G POP=Full
```

El primer que cal saber per analitzar la forma dels orbitals moleculars és quants en tenim. El nombre d'orbitals moleculars és igual al nombre d'orbitals atòmics inclosos en la base. En el nostre exemple tenim una base mínima amb dos orbitals *s* (1*s* i 2*s*) i tres orbitals *p* (2*p_x*, 2*p_y* i 2*p_z*) per a l'àtom d'oxigen i un orbital 1*s* per a cadascun dels àtoms d'hidrogen, la qual cosa ens dóna set orbitals atòmics de base, que es combinaran per donar set orbitals moleculars. En el llistat es mostra el fragment del fitxer de resultats on es troben els coeficients corresponents a cada orbital molecular. Els coeficients de l'expressió (vegeu l'equació 6.140)

$$\begin{aligned}\phi_i &= \sum_{s=1}^m c_{si} \chi_s \\ &= c_{1i} \chi_{1sO} + c_{2i} \chi_{2sO} + c_{3i} \chi_{2p_xO} + c_{4i} \chi_{2p_yO} \\ &\quad + c_{5i} \chi_{2p_zO} + c_{6i} \chi_{1sH_2} + c_{7i} \chi_{1sH_3}\end{aligned}$$

s'agrupen en set columnes, una per a cada valor de l'índex *i*, que figura a l'encapçalament de cada columna. La segona entrada a cada columna ens indica la simetria de l'orbital molecular corresponent i si es tracta d'un orbital ocupat (O) o virtual (V). En l'entrada següent trobem el valor propi (l'energia ϵ_i) corresponent a cada orbital molecular, i a continuació els set coeficients c_{i1} a c_{i7} . Per saber l'ordre en què es llisten els coeficients cal mirar les quatre primeres columnes, just a sota de la paraula *EIGENVALUES*. En la primera se'ns indica simplement l'índex *s*. En la columna següent, els nombres indiquen sobre quin àtom està centrat l'orbital de base en qüestió. La numeració és la que hem escollit en definir la geometria i, per tant, a l'àtom d'oxigen li correspon el nombre 1 i als dos àtoms d'hidrogen els corresponen el 2 i el 3, respectivament. En la columna següent s'especifica a quin element correspon cada àtom de la molècula, i a la quarta columna, a quin tipus d'orbital correspon cada coeficient.

Per poder realitzar un esquema qualitatiu de la forma dels orbitals moleculars cal, en primer lloc, saber com està orientada la molècula en l'espai. Per a això haurem de mirar l'apartat on s'indica l'orientació estàndard que ha pres GAUSSIAN per realitzar el càlcul. És molt important en aquest punt numerar correctament els àtoms, especialment els que corresponen a un mateix element, ja que en molts casos els àtoms equivalents per simetria tenen els mateixos coeficients, però amb diferents signes, i la forma dels nodes de l'orbital molecular només s'obté de manera correcta seguint escrupolosament la numeració dels àtoms que hem triat en el fitxer d'entrada. L'anàlisi qualitativa detallada de la forma dels orbitals moleculars obtinguts en aquest càlcul i la seva representació gràfica, les podeu trobar a les pàgines 455-459.¹

¹Els signes dels coeficients no coincideixen amb els de l'exemple discutit en les pàgines 455-459 perquè l'orientació estàndard de GAUSSIAN és diferent de l'emprada en aquell cas.

Molecular Orbital Coefficients

				1	2	3	4	5
				(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	(A1)--O	(B1)--O
EIGENVALUES				-20.24207	-1.26854	-0.61811	-0.45305	-0.39141
1	1	O	1S	0.99413	-0.23278	0.00000	-0.10320	0.00000
2			2S	0.02656	0.83348	0.00000	0.53704	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
4			2PY	0.00000	0.00000	0.60661	0.00000	0.00000
5			2PZ	-0.00435	-0.12954	0.00000	0.77658	0.00000
6	2	H	1S	-0.00597	0.15874	0.44487	-0.27801	0.00000
7	3	H	1S	-0.00597	0.15874	-0.44487	-0.27801	0.00000

				6	7
				(A1)--V	(B2)--V
EIGENVALUE				0.60571	0.74224
1	1	O	1S	-0.13238	0.00000
2			2S	0.88471	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000
4			2PY	0.00000	0.99051
5			2PZ	-0.74252	0.00000
6	2	H	1S	-0.79711	-0.83880
7	3	H	1S	-0.79711	0.83880

8.3.1 La matriu Z

Tal com s'ha esmentat anteriorment, a l'hora d'especificar la geometria molecular podem escollir entre dues opcions: les coordenades cartesianes o les coordenades internes. En l'exemple anterior hem usat les coordenades internes (distàncies i angles d'enllaç de la molècula d'aigua) per determinar les coordenades cartesianes de cadascun dels àtoms i introduir posteriorment aquesta informació en el fitxer de dades. GAUSSIAN ofereix la possibilitat d'introduir la geometria directament en coordenades internes, deixant que sigui el mateix programa el que realitzi la conversió a coordenades cartesianes. Per descriure la geometria d'una molècula mitjançant coordenades internes ens caldrà construir una taula de distàncies d'enllaç, angles d'enllaç i angles diedres que determinin de manera unívoca la posició relativa de cadascun dels àtoms que formen la molècula. Per construir aquesta taula, anomenada sovint *matriu Z* (*Z-matrix* en anglès), per a una molècula formada per N àtoms, haurem de triar $3N - 6$ paràmetres geomètrics linealment independents. L'elecció d'aquests paràmetres no és única i la construcció d'una matriu Z senzilla que reflecteixi de manera clara la geometria molecular és sovint una tasca complicada per a la qual es requereix una bona dosi d'experiència i de visualització de relacions geomètriques tridimensionals. A continuació il·lustrarem, mitjançant

alguns exemples, la construcció de matriu Z per a diferents molècules usant la sintaxi específica de GAUSSIAN. Malgrat que els diferents programes disponibles en l'actualitat poden presentar lleugeres variacions en la manera d'especificar les dades en una matriu Z , la filosofia general és la mateixa en tots ells i caldrà només consultar el manual del programa que es vulgui usar per informar-se de les particularitats que es puguin presentar en cada cas.

☞ Com a primer exemple usarem la geometria experimental de la molècula d'aigua (distància O-H de 0,957 Å, angle HOH de 104,5°). La matriu Z està formada per un conjunt de línies del fitxer de dades, una per cada àtom que forma la molècula, en la qual s'indiquen els paràmetres geomètrics (distàncies, angles i diedres) necessaris per localitzar-lo en l'espai sense ambigüitats. El primer pas és triar un àtom per començar la matriu Z i situar-lo conceptualment en l'origen de coordenades de l'espai tridimensional. Així doncs, en la primera línia només caldrà indicar de quin tipus d'àtom es tracta, i el programa el situa automàticament en l'origen de coordenades. A GAUSSIAN indicarem el tipus d'àtom simplement mitjançant el seu símbol atòmic, al qual es pot afegir opcionalment un nombre enter per distingir entre els diferents àtoms d'un mateix tipus que hi ha a la molècula. En el nostre cas escollim l'oxigen de la molècula d'aigua com a primer àtom, i, per tant, la primera línia de la matriu Z es limitarà simplement al símbol atòmic d'aquest element.

A continuació s'escull un segon àtom enllaçat al primer, en el nostre cas, un dels dos hidrògens, per al qual cal indicar tant el símbol atòmic com la distància (en Å) a què es troba del primer àtom:

```
H 1 0.957
```

El nombre 1 que hi ha darrere el símbol de l'àtom indica que 0,975 Å és la distància entre l'àtom indicat en la primera línia, l'oxigen en el nostre cas, i l'àtom que estem definint. GAUSSIAN situarà aquest segon àtom sobre l'eix z .

Per al tercer àtom haurem d'indicar el seu símbol atòmic, la distància d'enllaç respecte d'un dels dos àtoms que hem definit prèviament i l'angle d'enllaç (en graus) que forma amb el tercer:

```
H 1 0.957 2 104.5
```

En aquest cas, hem escollit definir la posició del tercer àtom a partir de la seva distància respecte al primer, l'oxigen, indicant aquest fet amb el nombre 1, que s'ha inclòs després del símbol atòmic i l'angle d'enllaç respecte a l'altre hidrogen (l'àtom indicat en la línia 2). Així doncs, l'angle format pels àtoms 3-1-2 serà de 104,5°. Amb aquestes dades, GAUSSIAN situarà aquest tercer àtom en el pla xz .

El fitxer de dades complet usant coordenades internes per especificar la geometria, queda, doncs, de la manera següent:

```
# HF/STO-3G POP=Reg
```

```
molecula H2O: exemple coordenades internes 28/Des/02
```

```
O 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

L'elecció d'un conjunt de coordenades internes no és única. En aquest cas hauríem pogut emprar, per exemple, la distància entre ambdós hidrògens (1,5138 Å) per definir la posició del tercer àtom. Si escollim aquesta opció, la matriu Z corresponent és:

```
O
H 1 0.9570
H 2 1.5138 1 37.75
```

on cal notar que en la tercera línia s'han invertit els dos nombres que indiquen respecte de quins àtoms es defineixen la distància i l'angle d'enllaç; el valor d'aquest és ara de $37,75^\circ$ (angle H-H-O). Malgrat que ambdues matrius Z ens defineixen exactament la mateixa geometria, és molt millor usar la primera, en la qual es pot reconèixer immediatament la simetria de la molècula (ambdues distàncies O-H són iguals).

Una opció molt pràctica que ofereix GAUSSIAN és la possibilitat d'usar variables per a la definició de la geometria molecular. En aquest cas, designarem els diferents paràmetres mitjançant una etiqueta alfanumèrica, indicant els valors que pren cada variable en un bloc de línies que s'inclouen després de la definició de la matriu Z :

```
O
H 1 dOH
H 1 dOH 2 aHOH
```

```
dOH = 0.957
aHOH = 104.5
```

És important remarcar que les línies en les quals s'indica la matriu Z han d'anar separades de les que serveixen per donar valors a les variables per una línia en blanc.

- ☞ Un exemple més complex de matriu Z és el que s'ha d'usar per especificar la geometria d'una molècula d'etilè. Suposem que aquesta ha estat determinada experimentalment i que s'ha trobat que es tracta d'una molècula plana amb els paràmetres geomètrics indicats en la figura 8.2a.

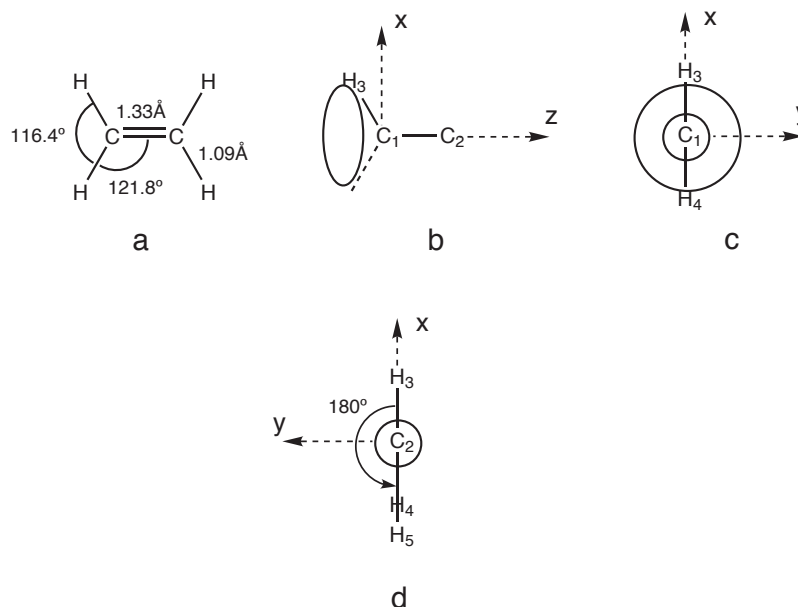


Figura 8.2: Geometria per a una molècula d'etè.

Per començar a construir la matriu Z podem escollir un dels dos àtoms de carboni i, a continuació, situar l'altre sobre l'eix z . Indicant la distància d'enllaç H-C i l'angle H-C-C podem situar el primer dels quatre hidrògens en el pla xz :

```

C
C 1 1.33
H 1 1.09 2 121.8

```

Fins aquí la definició és anàloga a la que hem descrit en l'exemple anterior per a la molècula d'aigua. El problema apareix quan volem definir un nou àtom. Si ens limitem a indicar la distància C-H i l'angle H-C-C per a l'altre hidrogen enllaçat a l'àtom de carboni de la primera línia, veiem que amb aquests dos paràmetres no queda definida de manera unívoca la posició de l'àtom en l'espai. De fet, qualsevol punt de la circumferència indicada en la figura 8.2b compleix aquests requisits. Per indicar exactament a quin punt d'aquesta circumferència volem situar el nou àtom, cal especificar l'angle diedre que formen el pla que conté els àtoms 4-1-2 i el que conté els àtoms 3-1-2. La millor manera de visualitzar la posició del nou àtom és usar una projecció de Newman, mitjançant la qual es representa la molècula de la manera en què es veuria en la direcció indicada pels dos primers nombres enters indicats en la línia corresponent de la matriu Z (1 i 2 en el nostre exemple). En la figura 8.2c es mostra la projecció de Newman corresponent a mirar la molècula en la direcció de l'enllaç

C₁-C₂, en la qual l'àtom C₁ es representa com un punt i l'àtom C₂, que queda al darrere en aquesta perspectiva, es representa mitjançant un cercle. En la figura s'ha inclòs també com a referència la circumferència que s'indica en la figura 8.2b. L'angle diedre és simplement l'angle que formen el nou àtom i l'àtom que s'indica amb el tercer nombre enter en la línia corresponent de la matriu *Z* (3, en aquest cas). Per aconseguir una molècula plana haurem de donar un valor de 180° al diedre.

```
H 1 1.09 2 121.8 3 180
```

Per definir els dos àtoms restants haurem d'indicar en cada cas una distància, un angle d'enllaç i un diedre. La matriu *Z* completa per a l'etilè és:

```
C
C 1 1.33
H 1 1.09 2 121.8
H 1 1.09 2 121.8 3 180
H 2 1.09 1 121.8 3 180
H 2 1.09 1 121.8 5 180
```

Cal fixar-se que en la definició del cinquè i el sisè àtoms de la molècula s'ha invertit l'ordre dels dos nombres que defineixen la distància i l'angle d'enllaç (els hidrògens estan enllaçats ara a l'àtom 2 i formen l'angle aHCC amb l'àtom 1), per la qual cosa cal canviar la projecció de Newman de la figura 8.2c. Mirant la molècula en la direcció C₂-C₁ obtenim la projecció mostrada en la figura 8.2d. És fàcil veure que l'angle diedre de 180° respecte de l'àtom 3 que s'indica en la cinquena línia de la matriu *Z* situa el nou àtom d'hidrogen, H₅, en la posició *trans* respecte de l'àtom H₃. En definir en la sisena línia l'angle diedre respecte d'H₅, ens assurem que H₆ ocupi la posició correcta en la molècula. Alternativament s'hauria pogut referir l'angle diedre en aquesta sisena línia a l'àtom H₃, cas en que hauríem hagut d'indicar un valor de 0° per aconseguir que H₆ se situés en *cis* respecte d'H₃.

Exercici 8.2

Construïu la matriu *Z* per a les molècules següents: F₂C=CH₂, *cis* HFC=CFH i *trans* HFC=CFH.

Sugeriment: considereu que les distàncies C=C = 1,33 Å, C-H = 1,08 Å i C-F = 1,35 Å són iguals en les tres molècules, que els angles X-C-X (on X = H o F) són tots iguals a 120° i que totes tres molècules són planes.

Sovint és interessant referir els angles diedres respecte d'un punt de l'espai on no hi ha situat cap àtom. Per a això es pot usar un àtom "fantasma" (*dummy* en anglès), que no s'inclou posteriorment en el càlcul. A GAUSSIAN els *dummies* s'indiquen mitjançant el símbol X.

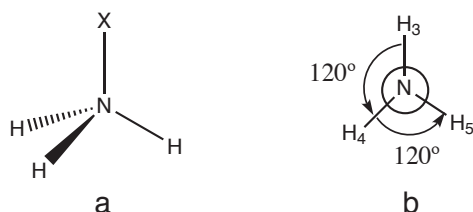


Figura 8.3: Geometria per a una molècula d'amoníac. La lletra X indica la posició de l'àtom *dummy*.

- ☞ Per il·lustrar la utilització de *dummies* construirem la matriu Z per a la molècula d'amoníac, en la qual usarem un *dummy* en la posició que ocupa el parell solitari d'electrons (figura 8.3a). Els paràmetres geomètrics necessaris per a aquest cas són la distància N-H ($1,02 \text{ \AA}$) i l'angle X-N-H ($105,8^\circ$), que es considera igual per als tres àtoms d'hidrogen. La matriu Z per a aquest cas és:

```

N
X 1 5.0
H 1 1.02 2 105.8
H 1 1.02 2 105.8 3 120.0
H 1 1.02 2 105.8 3 240.0

```

Per començar, situem l'àtom de nitrogen en l'origen de coordenades i el *dummy* en la direcció de l'eix z . La distància del *dummy* al nitrogen, $5,0 \text{ \AA}$ en aquest cas, és totalment irrellevant, atès que a l'hora del càlcul no es considerarà cap nucli atòmic ni cap funció de base centrats en la posició del *dummy*. Els angles diedres de 120° i 240° que s'usen per definir la posició dels àtoms H_4 i H_5 estan determinats per l'existència d'un eix de rotació C_3 en la direcció N-X (figura 8.3b).

- ☞ En l'exemple següent indicarem com es construeix una matriu Z per a la conformació alternada de la molècula d'età (figura 8.4a). Les dades geomètriques necessàries són: la distància C-C ($r_{CC} = 1,5 \text{ \AA}$), la distància C-H ($r_{CH} = 1,1 \text{ \AA}$) i l'angle d'enllaç H-C-C ($a_{HCC} = 111^\circ$). Començarem a construir la matriu Z a partir d'un dels àtoms de carboni i situant l'enllaç C-C sobre l'eix z i un dels hidrògens en el pla xz :

```

C
C 1 rCC
H 1 rCH 2 aHCC

```

A continuació indicarem la posició dels altres dos àtoms d'hidrogen que es troben enllaçats al primer carboni. La simetria de la molècula (fig. 8.4b) ens

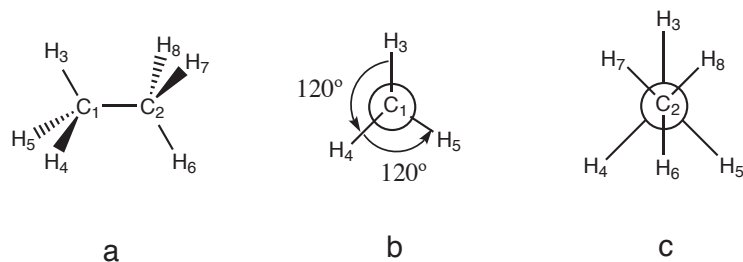


Figura 8.4: Geometria per a la conformació alternada de l'età.

indica que els angles diedres respecte a l'àtom H_3 hauran de ser de 120° i 240° , respectivament:

```
H 1 rCH 2 aHCC 3 120.0
H 1 rCH 2 aHCC 3 240.0
```

En aquest exemple s'han usat de manera combinada les variables per indicar alguns dels paràmetres i el valor numèric directe per indicar-ne d'altres. El pas següent és indicar la posició del primer dels tres hidrògens enllaçats a C_2 . En aquest cas s'ha usat com a referència l'àtom d'hidrogen H_3 :

```
H 2 rCH 1 aHCC 3 180.0
```

En una configuració alternada podem posar el nou àtom en una disposició *trans* respecte d' H_3 introduint un diedre de 180° . Per indicar la posició dels dos àtoms restants és més pràctic referir-los a H_6 (fig. 8.4c):

```
H 2 rCH 1 aHCC 6 120.0
H 2 rCH 1 aHCC 6 240.0
```

Per obtenir una matriu Z per a la conformació eclipsada de l'età només caldrà canviar el diedre de H_6 de 180° a 0° :

```
C
C 1 rCC
H 1 rCH 2 aHCC
H 1 rCH 2 aHCC 3 120.0
H 1 rCH 2 aHCC 3 240.0
H 2 rCH 1 aHCC 3 0.0
H 2 rCH 1 aHCC 6 120.0
H 2 rCH 1 aHCC 6 240.0
rCC = 1.5
rCH = 1.1
aHCC = 111.0
```

Exercici 8.3

Construïu la matriu Z per a l'anió CuCl_4^{2-} amb geometria planoquadrada. Modifiqueu les dades anteriors per obtenir una matriu Z que ens permeti estudiar el canvi de geometria de planoquadrada a tetraèdrica.

Suggeriment: useu un àtom *dummy* enllaçat a l'àtom de coure per definir la posició dels quatre lligands clorur en la geometria planoquadrada. Per definir el camí que ens porta d'aquesta geometria a la geometria tetraèdrica només caldrà que varieu de manera escaient els angles X-Cu-Cl .

Com a darrer cas, construïrem una matriu Z per a un sistema cíclic. Un problema específic que apareix aquí és que, en anar definint les coordenades de cada àtom en funció de la posició dels que s'han definit prèviament, l'acumulació d'errors numèrics pot donar com a resultat un trencament de la simetria de l'anell, ja que el darrer àtom no "enganxa" correctament amb el primer en completar el cicle. Per evitar això és molt útil definir un àtom *dummy* al centre de l'anell i especificar les posicions de tots els àtoms a partir d'aquest.

- ☞ Com a exemple concret d'aquesta tècnica construïrem la matriu Z per a la molècula de benzè (fig. 8.5). Els àtoms de carboni es troben disposats formant un hexàgon regular i, per tant, els angles C-C-C són tots de 120° . La resta de dades necessàries són la distància C-C ($r_{\text{CC}} = 1,4 \text{ \AA}$) i la distància C-H ($r_{\text{CH}} = 1,1 \text{ \AA}$).

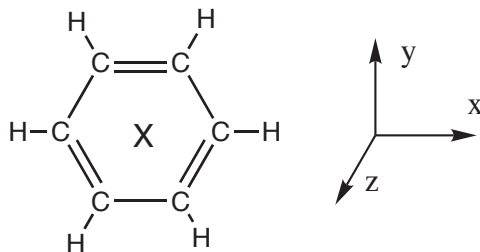


Figura 8.5: Geometria per a una molècula de benzè. La X indica la posició del *dummy*.

En primer lloc, situarem un àtom *dummy* al centre de l'anell i un dels àtoms de carboni sobre l'eix x . En un hexàgon regular, la distància del centre a un dels vèrtexs és igual a la longitud d'una aresta, r_{CC} . A continuació indicarem la posició dels altres àtoms de carboni, usant com a referència el centre de l'anell. Els angles i els diedres necessaris venen fixats per la simetria D_{6h} de la molècula:

```
X
C 1 rCC
C 1 rCH 2 60.
C 1 rCH 3 60. 2 180.0
C 1 rCH 4 60. 3 180.0
C 1 rCH 5 60. 4 180.0
C 1 rCH 6 60. 5 180.0
```

Hi ha diferents maneres alternatives d'indicar la posició dels àtoms d'hidrogen. En aquest cas, hem triat referir l'angle i el diedre a dos dels àtoms de carboni de l'anell:

```
H 2 rCH 3 120.0 4 180.0
H 3 rCH 4 120.0 5 180.0
H 4 rCH 5 120.0 6 180.0
H 5 rCH 6 120.0 7 180.0
H 6 rCH 7 120.0 2 180.0
H 7 rCH 2 120.0 3 180.0
```

Exercici 8.4

Construïu la matriu Z per a l'anió ciclopentadienil (simetria D_{5h}) prenent com a dades $r_{CC}=1,4$ Å i $r_{CH}=1,1$ Å.

8.4 Models computacionals

L'estudi de les propietats d'una determinada molècula o del mecanisme d'una reacció química mitjançant els mètodes de la química quàntica implica una sèrie de decisions del tipus: quin mètode i quina base cal escollir per calcular l'energia d'una molècula?, o és factible optimitzar la geometria amb una base i/o un mètode més econòmic i fer el càlcul de les energies posteriorment emprant una base i/o un mètode més sofisticats? Les respostes a aquest tipus de qüestions donen lloc a uns procediments metodològics que s'acostumen a anomenar *models computacionals*, o, fent una traducció literal del terme anglès químiques model. A aquests models computacionals se'ls exigeixen les característiques següents:

- Un model computacional ha d'estar unívocament definit per a qualsevol configuració de nuclis i electrons. Les úniques dades necessàries dins el model per arribar a la solució aproximada de l'equació de Schrödinger han de ser, doncs, l'estructura molecular i la multiplicitat de spin de l'estat.
- El model ha de ser capaç de tractar qualsevol compost en igualtat de condicions i, per tant, no ha d'utilitzar procediments especials per a diferents tipus específics de compostos.

Un cop definit el model computacional, serà necessari emprar-lo per a un conjunt variat de sistemes per als quals es disposi d'informació experimental fiable, per tal de comparar-ne els resultats obtinguts i poder determinar-ne els límits d'aplicabilitat. Un model computacional es basa normalment en una combinació d'un mètode de càlcul de les propietats moleculars i un conjunt de funcions de base emprades per a aquesta tasca. En la figura 8.6 es mostren, de manera esquemàtica, els diferents models computacionals que s'obtenen combinant les bases més comunament emprades amb els mètodes *ab initio* tradicionals. Cada entrada de la taula defineix un model computacional que designarem emprant les sigles corresponents al mètode i a la base separades per una barra inclinada; p. ex., HF/STO-3G indica un càlcul Hartree-Fock amb una base tipus STO-3G. El nivell de correlació que es té en compte augmenta en anar cap a la dreta de la taula; així, el mètode HF (que no considera la correlació electrònica) és el nivell més senzill, i la interacció de configuracions completa (FCI), l'extrem oposat. En general, un cop escollida una base, tant la qualitat dels resultats com el cost computacional s'incrementen en moure's d'esquerra a dreta de la taula. En aquesta taula, les files corresponen a bases cada cop més completes. La darrera fila de la taula correspon a una base completament flexible i les diferents entrades corresponen al límit per a cada mètode; en concret, la primera entrada de l'última fila correspon al límit HF, la millor aproximació que es pot fer de l'energia del sistema sense tenir en compte la correlació electrònica. La solució exacta es dona, almenys idealment, en realitzar una interacció de configuracions completa amb una base completament flexible, i correspondria a la darrera entrada de l'última fila de la taula. Com ja s'ha vist en el capítol 6, la diferència d'energia entre aquesta i la corresponent al límit HF és l'energia de correlació.

STO-3G	HF	MP2	MP3	MP4	QCI		FCI
6-31G							
6-31G(d)							
6-31+G(d)							
.....							
∞	HF	MP2	MP3	MP4	QCI		FCI

Figura 8.6: Representació esquemàtica dels models computacionals que es poden obtenir combinant els mètodes *ab initio* tradicionals (files) amb les bases de Pople i col·laboradors (columnes). La grandària dels rectangles indica el grau d'aproximació a la solució exacta (càlcul FCI amb una base infinitament flexible, darrera columna de la darrera fila) de cadascun dels models.

L'elecció d'un model computacional implica sempre un compromís entre la qualitat dels resultats que es vol obtenir i el cost computacional per arribar-hi. Els càlculs més sofisticats amb bases esteses impliquen un alt cost computacional i sovint són impracticables en sistemes amb un gran nombre d'àtoms. Pel que fa a això, hem de recordar que no té massa sentit estudiar una família de compostos emprant models computacionals diferents segons la mida del sistema, ja que els resultats obtinguts no seran comparables. Per tant, el sistema més gran que vulguem considerar ens marcarà el límit superior per al model computacional que aplicarem. L'elecció d'un model estarà evidentment determinada pel tipus de propietats que volem estudiar. Així doncs, per exemple, el model HF/6-31G(d) pot ésser vàlid per reproduir geometries moleculars en molècules orgàniques, però si el que volem és calcular l'energia d'activació per a una reacció entre compostos d'aquest tipus, haurem d'introduir d'alguna manera la correlació electrònica si volem descriure correctament aquesta propietat. En la discussió posterior intentarem donar algunes recomanacions molt generals sobre les limitacions dels models computacionals a l'hora de determinar diferents propietats moleculars.

L'experiència ha mostrat que no sempre és necessari emprar un mateix model computacional en tots els càlculs implicats en un estudi. Acabem de mencionar que les geometries obtingudes per a compostos orgànics amb el model HF/6-31G(d) són raonables en el major nombre de casos, encara que les energies relatives dels diferents punts de la SEP no estiguin ben representades a aquest nivell. Aquest fet, que és força general, ja que la geometria molecular d'equilibri és una de les propietats més fàcils de reproduir aplicant mètodes mecanoquàntics, ha donat lloc que freqüentment s'utilitzin models computacionals compostos en els quals s'optimitza la geometria amb un model i es calcula posteriorment l'energia per a aquestes estructures emprant un altre model més sofisticat. Aquest tipus de models computacionals compostos se solen indicar normalment separant els dos models emprats mitjançant una doble barra inclinada. Així, per exemple, MP2/6-311+G(d,p) // HF/6-31G(d) significa que s'han calculat les energies (o altres propietats) emprant el model MP2/6-311+G(d,p) per a estructures optimitzades a nivell HF/6-31G(d). És evident que en aquesta combinació de mètodes no té cap sentit optimitzar les geometries a un nivell de càlcul més elevat que el que s'utilitza per avaluar les energies, amb la qual cosa es poden eliminar moltes combinacions de mètodes i bases aplicant només el sentit comú. Malgrat que en la figura 8.6 només s'hagin inclòs els mètodes *ab initio* tradicionals, es poden construir models computacionals semblants emprant mètodes basats en la DFT o en mètodes semiempírics, i es poden construir models compostos combinant qualsevol dels models proposats.

A part dels models esmentats, s'han proposat esquemes compostos molt més sofisticats per predir amb una gran precisió algunes dades termoquímiques. En aquests mètodes, com ara el mètode G2 de Pople i els seus col·laboradors o els mètodes CBS de Petersson i els seus col·laboradors, s'estableixen un seguit de passos per anar refinant cada cop més els valors obtinguts emprant models computacionals cada cop més sofisticats. Encara que permetin obtenir resultats molt acurats per a dades termoquímiques, aquests models compostos són sovint inaplicables a molècules amb més de 10-20 àtoms i han estat emprats en un nombre

limitat d'estudis.

Atès el gran nombre de mètodes i de bases disponibles actualment, és fàcil veure que hi ha múltiples possibilitats a l'hora de triar un model computacional, i, per tant, en les properes seccions intentarem guiar una mica el lector pel “bosc de sigles” en què s'ha convertit en l'actualitat la química quàntica aplicada.

8.5 Aplicació dels mètodes *ab initio* i DFT

En aquesta secció intentarem descriure, de manera molt resumida, la qualitat que es pot esperar obtenir quan es calculen diferents propietats moleculars emprant diversos models computacionals basats en mètodes *ab initio* tradicionals o en mètodes DFT. Per a resums més detallats sobre aquest tema, recomanem al lector interessat la consulta dels textos més especialitzats que s'indiquen en la bibliografia recollida al final del capítol.

8.5.1 Geometries moleculars

L'energia potencial U d'una molècula depèn de la seva geometria, és a dir, de la disposició en l'espai dels nuclis atòmics. Canvis petits en la geometria molecular poden donar lloc a canvis importants en l'energia, per la qual cosa és important determinar acuradament les geometries moleculars d'equilibri si es volen estudiar altres propietats com, per exemple, les termoquímiques (calors de formació, de reacció, etc.). Així doncs, la pregunta de quina geometria cal utilitzar en els càlculs mecanicoquàntics² serà especialment important en els resultats que s'obtinguin.

En el capítol 6 hem vist que l'energia U en funció de les posicions nuclears s'anomena *superfície d'energia potencial* o, abreujadament, SEP. Per a les molècules diatòmiques, la SEP és simplement la corba que ens dona l'energia en funció de la distància internuclear. Especialment interessants són les corbes per a les quals es troba un mínim, ja que, com s'ha esmentat en el capítol 6, la distància internuclear corresponent a aquest mínim (distància d'equilibri) es pot determinar experimentalment. El procediment per localitzar la posició d'aquest mínim s'anomena *optimització de la geometria molecular*. Matemàticament, es tracta de localitzar un mínim de l'energia en funció de la distància, i és ben sabut que per buscar un extrem en una funció d'una sola variable cal trobar el valor d'aquesta variable per a la qual s'anul·la la primera derivada de la funció:

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_e} = 0.$$

Un cop trobat aquest valor R_e , podem esbrinar si correspon veritablement a un mínim comprovant que el valor de la segona derivada de la funció en aquest

²Estem suposant en tot moment que acceptem l'aproximació Born-Oppenheimer, que ens permet estudiar l'estructura electrònica per a una geometria molecular fixa.

punt sigui positiu:

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_e} > 0.$$

Per a una molècula poliatòmica, la SEP depèn de $3N-6$ coordenades, on N és el nombre de nuclis que hi ha a la molècula, i encara que no sigui possible visualitzar la funció, el procediment matemàtic seguit per localitzar la geometria d'equilibri és una generalització immediata del que s'ha vist per a les molècules diatòmiques. El primer pas serà localitzar els punts estacionaris sobre la SEP; això és, tots aquells punts on s'anul·li el gradient de l'energia:

$$\vec{\nabla}U(R_1, R_2, \dots, R_{3N-6}) = 0.$$

S'han desenvolupat nombrosos algorismes per localitzar numèricament els punts estacionaris sobre una superfície de potencial i existeix una extensa literatura sobre aquest tema. El lector interessat en aquests aspectes podrà trobar més informació a [Schlegel].

Igual que en el cas de la molècula diatòmica, no n'hi ha prou amb buscar els punts estacionaris de la SEP, sinó que cal caracteritzar-los. En aquest cas cal estudiar la matriu de forces o matriu hessiana del sistema:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_{3N-6}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_{3N-6} \partial R_1} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_{3N-6}^2} \end{pmatrix}$$

En el cas dels mínims en els quals estem interessats en aquesta secció, es pot demostrar [Scales] que la diagonalització d'aquesta matriu dona lloc a $3N-6$ valors propis positius.

Un problema que es fa evident molt aviat és que per a una molècula complexa és molt fàcil que existeixin múltiples mínims en la seva SEP, amb la qual cosa serà difícil a partir dels càlculs decidir quina serà la geometria d'equilibri. Des d'un punt de vista estrictament matemàtic podem distingir el mínim global (el punt d'energia més baixa de tota la SEP) dels mínims locals (altres mínims d'energia més elevada). Des d'un punt de vista químic, el problema és força més complex. Si tenim en compte només aspectes termodinàmics, és fàcil arribar a la conclusió que, donat un conjunt de molècules idèntiques, a una temperatura donada, els diferents mínims de la seva SEP estaran poblats en funció de les seves energies relatives i el mínim global serà el més poblat de tots. Si la diferència d'energia entre el mínim global i la resta de mínims locals és considerable, llavors la població dels mínims locals (que decau exponencialment amb l'energia relativa al mínim global) serà menyspreable i podrem identificar la geometria corresponent al mínim global amb la geometria d'equilibri.

Aquesta conclusió no és en general vàlida si considerem que la SEP no es redueix a una superfície "plana" amb uns "forats" corresponents als mínims, sinó que

es tracta més aviat d'una superfície semblant a un paisatge muntanyenc, on, per anar del fons d'una vall (corresponent a un mínim sobre la SEP) a una altra cal passar per uns colls de muntanya (corresponents als punts estacionaris denominats *estats de transició* (veg. el capítol 6, pàg. 335-342). La diferència d'energia entre els mínims i els estats de transició té un paper important en l'accessibilitat dels diferents mínims. Pot arribar a succeir que, en una SEP on el mínim global es trobi separat de la resta per estats de transició d'energia elevada, a temperatures baixes les molècules amb geometries properes a mínims locals no puguin passar a la geometria corresponent al mínim global i les poblacions relatives siguin molt diferents de les que caldria esperar aplicant només criteris termodinàmics basats en l'energia relativa dels mínims. En general, la combinació dels factors termodinàmics i els factors de tipus cinètic com els que acabem d'exposar condiciona d'una manera important les estructures que poden ser observades experimentalment en unes condicions donades.

Una classificació útil en aquest context és la distinció entre isòmers i conformers d'una mateixa molècula. Els primers correspondran a geometries moleculars caracteritzades per mínims sobre la SEP més o menys profunds i que es troben separats per barreres apreciables, la qual cosa fa que siguin aïllables experimentalment. La diferència energètica entre dues geometries corresponents a isòmers diferents sol ser considerable. Un exemple d'aquest cas és la SEP del sistema C_2H_3N , on hi ha dos mínims corresponents al cianur de metil CH_3CN i l'isocianur de metil CH_3NC . En aquest cas, el mínim global correspon a l'acetonitril, que es troba unes 21 kcal/mol per sota del mínim local corresponent a l'isocianur de metil. L'estat de transició que separa ambdós mínims es troba unes 40 kcal/mol per sobre del corresponent a l'isocianur de metil, cosa que indica que la interconversió entre ambdós isòmers serà difícil a temperatures moderades. Quan vulguem estudiar aquests compostos, haurem de prendre com a geometria d'equilibri l'una o l'altra en funció de quin dels dos isòmers es consideri.

Un cas diferent es dona, per exemple, en l'età, ja que en la seva SEP hi ha tot un conjunt de mínims equivalents corresponents a les diferents formes alternades que s'obtenen per rotació al voltant de l'enllaç C-C central. Evidentment, tots aquests mínims tenen la mateixa energia. En aquest cas, la barrera de rotació és baixa, d'unes 3 kcal/mol, amb un estat de transició en el qual els àtoms d'hidrogen dels dos grups metil es troben eclipsats. A temperatures moderades, el sistema és capaç de superar la barrera amb facilitat. Aquest fenomen s'anomena en química orgànica *rotació lliure* al voltant de l'enllaç C-C central. En aquest exemple, com que tots els mínims són equivalents, aquest fet no representa cap problema i simplement s'escull arbitràriament un dels mínims com a geometria d'equilibri. En altres casos l'elecció no és tan senzilla. Si considerem la molècula d'1,2-difluoroetà, trobem una situació semblant, però en aquest cas la geometria corresponent a un dels mínims no és equivalent a la dels altres i les energies corresponents són lleugerament diferents. No és possible escollir una geometria d'equilibri i s'ha d'anar en compte quan s'estudien propietats moleculars com ara, per exemple, el moment dipolar. Les dades experimentals en fase gas es correspondran amb un valor de mitjana del moment dipolar de les diferents geometries, ponderat per l'energia

relativa d'aquestes. S'ha d'anar, doncs, amb compte en aquests casos quan es volen comparar propietats amb dades experimentals. Un problema addicional és que l'equilibri entre diferents conformers es pot veure fàcilment afectat per la interacció amb altres molècules, com passa, per exemple, en una dissolució, i, per tant, les dades experimentals obtingudes en solució poden ser molt diferents de les que es trobin en fase gas.

Un problema difícil de solucionar relacionat amb aquest tema es dona en molècules complexes, on és impossible estudiar tota la SEP. Els algorismes d'optimització disponibles parteixen d'una configuració nuclear prefixada i van variant, de manera més o menys eficient, la disposició relativa dels nuclis fins a arribar a un punt en què s'anul·la el gradient de l'energia. El problema és decidir si aquest mínim és rellevant o no sense conèixer la resta de la SEP. El nombre de punts estacionaris creix molt ràpidament amb les dimensions del sistema, i és impossible rastrejar sistemàticament tota la SEP cercant mínims per tal de tenir-los tots localitzats. Un tema molt actual en recerca avui en dia és el de la cerca del mínim global d'una SEP complexa. Aquests temes estan molt lligats a la dinàmica de plegament de molècules complexes, com ara les proteïnes, que en determinades condicions presenten un plegament molt ràpid des de les formes desnaturalitzades fins a les estructures natives, molt més compactes. Un dels problemes més interessants de la química teòrica actual és esbrinar quin és el camí sobre la SEP que segueix una d'aquestes macromolècules per no quedar "atrapada" en els múltiples mínims locals que aquesta presenta i anar així a parar amb gran rapidesa al seu estat natural.

Un cop s'han trobat les geometries corresponents als mínims sobre la SEP, el problema està lluny d'estar completament resolt, ja que la comparació amb les dades experimentals no és de cap manera trivial. Molts cops no es disposa d'estructures experimentals fiables, fet que, contràriament al que es creu generalment, no es limita al cas d'espècies inestables, inaccessibles a moltes de les tècniques experimentals disponibles, sinó que es presenta també per a molts compostos estables. La determinació estructural de molècules en fase gas emprant tècniques espectroscòpiques (p. ex., tècniques de microones) és molt tediosa i s'ha restringit de moment a molècules petites. Les tècniques de difracció (de raigs X, de neutrons o d'electrons) permeten una determinació més senzilla de l'estructura i s'han convertit fins i tot en rutinàries, com és el cas de la difracció de raigs X. Aquesta tècnica no permet, però, en molts casos, una determinació estructural completa (posició dels hidrògens, problemes deguts al desordre, manca de cristalls aptes per a l'estudi, etc.), i, en cas contrari, quan es vol comparar amb les dades obtingudes en un càlcul s'haurien de tenir en compte els efectes que pot tenir sobre la geometria molecular l'entorn cristal·lí, que en particular pot afectar de manera important les preferències conformacionals de molècules flexibles. Els ions moleculars presenten també problemes a l'hora de la comparació entre geometries calculades i geometries experimentals a causa que la presència de diferents contraions en el cristall pot donar lloc a canvis importants en la geometria molecular. D'altra banda, s'ha de tenir en compte que els nuclis estan constantment en moviment, fins i tot al zero absolut de temperatura. De fet, més endavant

veurem que per realitzar càlculs precisos de magnituds termoquímiques és necessari considerar l'energia vibracional corresponent a l'estat vibracional fonamental (energia del punt zero). L'augment de la població en estats vibracionals excitats en augmentar la temperatura pot comportar canvis en la geometria que, en alguns casos, arriben a ser significatius. L'anharmonicitat en la corba de potencial d'una molècula diatòmica implica, per exemple, que en anar poblant estats vibracionals excitats es vagi augmentant la distància internuclear mitjana, que s'anirà apartant progressivament del valor corresponent al mínim de la corba.

Un cop discutida la problemàtica de l'obtenció de geometries moleculars a partir de càlculs quàntics i de la seva comparació amb dades experimentals, mostrarem en primer lloc com s'optimitza la geometria molecular emprant GAUSSIAN i a continuació descriurem alguns exemples de la qualitat de les geometries que es poden obtenir.

Optimització de geometries amb GAUSSIAN

En una optimització geomètrica es comença amb una estructura molecular i es va seguint un camí per la SEP fins a arribar a localitzar un punt estacionari. En aquesta secció ens centrarem en la localització de mínims sobre la SEP, i deixarem el problema de localitzar estats de transició per a més endavant. En cadascun dels passos de l'optimització es troba una nova estructura molecular, per a la qual s'avaluen l'energia i el gradient, informació que s'usa per determinar la direcció i la distància d'un nou punt d'energia més baixa sobre la SEP. El gradient ens indica en aquesta cerca quina és la direcció sobre la SEP en la qual l'energia disminueix més ràpidament, així com el pendent en aquesta direcció. La majoria dels algorismes realitzen també una estimació o un càlcul complet de la matriu hessiana. Les constants de força que conté aquesta matriu serveixen també per obtenir informació valuosa a l'hora d'escollir la nova geometria en el camí cap al mínim.

A escala computacional, l'optimització es dona per finalitzada quan el procés iteratiu ha convergit, és a dir, quan les forces (el gradient canviat de signe) per a una estructura determinada són pràcticament nul·les i quan la nova geometria determinada per l'algorisme d'optimització és pràcticament indistingible de la del pas anterior. A GAUSSIAN, els criteris concrets per finalitzar una optimització són els següents:

- El component màxim de la força ha de ser menor que un valor llinar de 0,00045.
- El valor quadràtic mitjà de les forces ha de ser menor que un valor llinar de 0,00030.
- El desplaçament del nucli que més es mourà en passar al proper pas ha de ser menor que un valor llinar de 0,00180.
- El valor quadràtic mitjà dels desplaçaments de cada nucli calculats per al proper pas ha de ser menor que un valor llinar de 0,0012.

Cal notar que el canvi de l'energia d'un pas a l'altre no es pren explícitament com a criteri de convergència, encara que resta implícit que, en anar fent el pas entre una estructura i una altra cada vegada més petit, les diferències d'energia aniran disminuint de manera similar. L'ús de quatre criteris simultanis de convergència evita la localització prematura de mínims. En una regió de la SEP molt plana podria passar que es complissin els dos primers criteris (forces pràcticament nul·les), però que encara fóssim lluny del mínim absolut, per la qual cosa l'algorisme seguiria predint desplaçaments grans. El cas contrari es dona en regions on el pendent de la SEP és molt pronunciat. En aquests casos, el desplaçament predit sol ser molt petit, mentre que les forces segueixen tenint valors considerables.

L'optimització de la geometria molecular amb GAUSSIAN es realitza incloent la paraula clau OPT en el fitxer de dades. La geometria de partida pot estar indicada tant en les coordenades cartesianes com en les coordenades internes, o en una mescla d'ambdues. En el resultat final hi trobarem, si la optimització convergeix, la geometria optimitzada expressada en les coordenades d'entrada.

☞ Ara veurem un exemple senzill d'optimització, la de la geometria molecular per a la molècula d'aigua emprant el model HF/6-31G(d). Per a aquest primer exemple, escollim les coordenades cartesianes per especificar la geometria molecular. El fitxer d'input corresponent és:

```
#p HF/6-31G(d) OPT

molecula d'aigua de l'aireta: optimitzacio 28/Des/02

O 1
O 0.0000  0.0000  0.0000
H 0.0000 -0.7569  0.5859
H 0.0000  0.7569  0.5859
```

En executar el programa s'obté un fitxer de resultats en el qual després de la informació esmentada anteriorment per als càlculs puntuals, hi trobem la informació següent sobre el procés d'optimització:

! Initial Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!

! R1	R(1,2)	0.9572	estimate D2E/DX2	!
! R2	R(1,3)	0.9572	estimate D2E/DX2	!
! A1	A(2,1,3)	104.5146	estimate D2E/DX2	!

Malgrat haver indicat la geometria en les coordenades cartesianes, el programa

fa un canvi en les coordenades internes³. Després d'haver finalitzat el càlcul de l'energia per a la geometria de partida, que identificarem en el fitxer mitjançant les paraules "SCF Done":

```
SCF Done: E(RHF) = -76.0105309115      A.U. after 11 cycles
          Conv = 0.9175D-09              -V/T = 2.0025
          S**2 = 0.0000
```

el programa escriu la informació següent referent al procés d'optimització:

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Internal Forces: Max      0.010421873 RMS      0.008607997
Search for a local minimum.
Step number 1 out of a maximum of 20
...
Var   Old X   -DE/DX   Delta X   Delta X   Delta X   New X
              (Linear) (Quad) (Total)
R1    1.80879 -0.01042  0.00000  -0.01857 -0.01857  1.79022
R2    1.80879 -0.01042  0.00000  -0.01857 -0.01857  1.79022
A1    1.82412  0.00225  0.00000   0.01403  0.01403  1.83815
      Item           Value   Threshold Converged?
Maximum Force      0.010422   0.000450      NO
RMS Force          0.008608   0.000300      NO
Maximum Displacement 0.014213   0.001800      NO
RMS Displacement   0.011575   0.001200      NO
Predicted change in Energy=-2.091049D-04
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
```

Al començament, el programa ens indica quin algorisme utilitza per a l'optimització i que es tracta de localitzar un mínim en la SEP, que la informació que s'escriu en aquest moment correspon al primer pas de l'optimització i que s'intentarà trobar el mínim en un nombre màxim de vint passos⁴. Després d'escriure informació diversa sobre el procés d'optimització, que hem retallat al llistat indicant-ho amb els punts suspensius, el programa ens indica (en bohrs i radians) els valors que prenen els paràmetres que s'han optimitzar (Old X) i els nous paràmetres proposats per l'algorisme d'optimització (New X). A continuació s'inclou la informació corresponent als quatre criteris de

³En realitat es tracta d'un conjunt de coordenades internes redundants (sovint n'hi ha més de les 3N-6 coordenades internes linealment independents) que s'ha mostrat especialment efectiu en l'optimització de molècules amb molts àtoms. La idea és agafar més coordenades de les necessàries per, en cada pas del procés d'optimització, triar-ne les 3N-6 més escaients, que poden ser diferents d'un pas a l'altre. Per a més detalls sobre com es trien les coordenades redundants i dels algorismes d'optimització usant aquest tipus de coordenades consulteu la referència [Schlegel].

⁴Es pot canviar el nombre màxim de passos incloent simplement l'opció MaxCycle en la paraula clau OPT. Així doncs, si volem que el programa faci un màxim de cinquanta passos per localitzar un punt estacionari, escriurem OPT=(MaxCycle=50) en el fitxer de dades.

convergència esmentats anteriorment. Podem veure que els valors calculats de forces i desplaçaments per a aquesta primera geometria (Value) són tots quatre superiors als valors llindar (Threshold) i que, per tant, no n'hi ha cap de convergit. El procés es donarà per finalitzat quan en la darrera columna d'aquesta secció aparegui quatre vegades la paraula YES.

En aquest exemple, el procés d'optimització convergeix en tres passos. Per al darrer pas trobem:

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
...
Step number   3 out of a maximum of  20
...
      Item                Value      Threshold  Converged?
Maximum Force          0.000142      0.000450      YES
RMS      Force          0.000096      0.000300      YES
Maximum Displacement    0.000446      0.001800      YES
RMS      Displacement    0.000427      0.001200      YES
Predicted change in Energy=-5.549974D-08
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

                        -----
                        !   Optimized Parameters   !
                        ! (Angstroms and Degrees)  !
                        -----
! Name  Definition          Value          Derivative Info.  !
-----
! R1    R(1,2)              0.9474          -DE/DX =  -0.0001 !
! R2    R(1,3)              0.9474          -DE/DX =  -0.0001 !
! A1    A(2,1,3)            105.5411         -DE/DX =  -0.0001 !
-----
```

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
```

que ens indica que el procés ha convergit en tres cicles i la geometria final correspon a una estructura de simetria C_{2v} (les dues distàncies O-H, indicades com a R(1,2) i R(1,3), són iguals, i l'angle H-O-H, A(2,1,3), és diferent de 180°). Podem veure, comparant els paràmetres optimitzats amb els inicials, que durant el procés d'optimització s'ha escurçat lleugerament la distància O-H i s'ha obert lleugerament l'angle H-O-H. Això és degut a les aproximacions implícites en el mètode HF i en la base utilitzada.

Per trobar l'energia corresponent a la geometria optimitzada cal anar a buscar-la per sobre d'aquesta informació (el programa fa primer el càlcul SCF i n'escriu el resultat, i després comprova si aquesta nova geometria compleix els requisits de convergència). Unes quantes línies per sobre del fragment anterior trobem l'energia:

```
SCF Done:  E(RHF) =  -76.0107464603      A.U. after      8 cycles
```

```
Conv = 0.1610D-08      -V/T = 2.0020
S**2 = 0.0000
```

La resta del llistat, des de que s'escriu el valor dels paràmetres optimitzats fins al final, és idèntica a la d'un càlcul puntual i inclou informació (segons les opcions indicades en el fitxer de dades) sobre els orbitals moleculars i les seves energies, l'anàlisi de població i els moments multipolars.

Exercici 8.5

Useu el model B3LYP/6-31G(d) per optimitzar les molècules d'aigua, de sulfur d'hidrogen i de seleniur d'hidrogen. Quant val l'angle H-A-H en cada cas?

Resultats: H₂O: $\theta = 103,6^\circ$; H₂S: $\theta = 92,7^\circ$; H₂Se: $\theta = 90,7^\circ$.

- ☛ Com a segon exemple, inclourem l'optimització de la geometria molecular per a la molècula d'amoníac, especificant la geometria inicial en coordenades internes. Per a això usarem la matriu Z discutida en la secció anterior, on s'usava un *dummy* en la direcció de l'eix C_3 :

```
#p HF/6-31G(d) OPT
```

```
amoniac: optimitzacio HF en coord. internes 28/Des/02
```

```
O 1
N
X 1 5.0
H 1 1.02 2 105.8
H 1 1.02 2 105.8 3 120.0
H 1 1.02 2 105.8 3 240.0
```

En aquest cas, el procés d'optimització de la geometria convergeix en cinc iteracions. Com a resultat s'obté la geometria següent:

```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
...
Step number   5 out of a maximum of  20
...

```

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000026	0.000450	YES
RMS	Force	0.000018	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.000171	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000076	0.001200	YES

```
Predicted change in Energy=-5.040687D-09
Optimization completed.
```

-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !			
! (Angstroms and Degrees) !			

! Name	Definition	Value	Derivative Info. !

! R1	R(1,2)	1.0025	-DE/DX = 0. !
! R2	R(1,3)	1.0025	-DE/DX = 0. !
! R3	R(1,4)	1.0025	-DE/DX = 0. !
! A1	A(2,1,3)	107.1864	-DE/DX = 0. !
! A2	A(2,1,4)	107.1864	-DE/DX = 0. !
! A3	A(3,1,4)	107.1864	-DE/DX = 0. !
! A4	L(2,1,4,3,-2)	245.2027	-DE/DX = 0. !

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad			

Cal recordar que, en llistar els paràmetres optimitzats no es contenen els àtoms *dummy*. En aquest cas, les distàncies R(1,2) a R(1,4) es refereixen a les distàncies N-H, i els angles A(2,1,3) a A(3,1,4), als angles H-N-H i no als angles X-N-H que hem indicat en el fitxer de dades. El paràmetre L(2,1,4,3,-2) s'anomena *ghost torsion* i és un angle diedre definit a partir de cinc posicions a l'espai (la posició indicada per -2 s'introdueix automàticament en definir les coordenades redundants), per evitar la situació en què els quatre àtoms coincideixen sobre una mateixa línia, cas en què l'angle diedre resta indefinit.

Exercici 8.6

Empreu la geometria de la molècula d'etilè indicada en la secció anterior per optimitzar l'estructura d'aquesta molècula usant el model B3LYP/6-31G(d). Quina és la distància C=C a l'estructura òptima? I l'angle H-C-H?

Resultat: $d_{C-C}=1,331 \text{ \AA}$; $\alpha_{HCH} = 116,27^\circ$.

- ☞ En la introducció d'aquesta secció s'ha esmentat que, en diagonalitzar la matriu hessiana, si el punt estacionari que hem localitzat és un mínim, s'obtenen $3N-6$ valors propis positius. En cas d'obtenir un valor propi negatiu, aquest procediment ens indica que el punt estacionari al qual hem arribat és un estat de transició. En aquest exemple indicarem com es realitza aquest tipus d'anàlisi. Per a això optimitzarem en un primer càlcul la geometria de la molècula de formaldehid, i en un segon càlcul usarem la paraula clau FREQ en el fitxer de dades per tal que el programa diagonalitzi la matriu hessiana:

%Chk=form


```
#p HF/6-31G(d) OPT

formaldehid

0 1
C    0.000000    0.000000   -0.519440
O    0.000000    0.000000    0.664725
H    0.000000    0.924088   -1.100579
H    0.000000   -0.924088   -1.100579

--Link1--
%Chk=form
#p HF/6-31G(d) Freq Geom=Check Guess=Read

0 1
```

La instrucció **%Chk=form** en la primera línia del fitxer de dades s'usa per guardar els resultats del càlcul en un fitxer intern (*checkpoint file*) anomenat en aquest cas **form.chk** (l'extensió **.chk** s'afegeix al nom indicat en la instrucció). La informació donada es llegirà en el segon càlcul. Les dades d'aquest s'han afegit a continuació de les del primer càlcul; per això, després de la línia en blanc que hi ha darrere la geometria i que serveix per tancar les dades del primer càlcul, s'inclou la línia **--Link1--**, que obre un segon càlcul. En aquest tornem a especificar que volem usar el mateix fitxer *checkpoint* que hem creat abans. La paraula clau **Freq** s'usa per diagonalitzar la matriu hessiana, i la paraula clau **Geom=Check** s'usa per indicar que la geometria que volem usar en aquest segon càlcul està continguda en el fitxer *checkpoint*. La paraula clau **Guess=Read** indica que llegirem els orbitals de prova per al cicle SCF del fitxer *checkpoint*, és a dir, que agafarem com a prova els orbitals obtinguts en el càlcul anterior. Tancarem el segon bloc de dades amb la càrrega i la multiplicitat de spin per al segon càlcul i una línia en blanc. No cal incloure-hi la geometria perquè la llegirem del fitxer *checkpoint*.

En el fitxer de resultats trobem en primer lloc la informació corresponent al primer càlcul, entre la qual hi ha la geometria optimitzada:

! Optimized Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!

! R1	R(1,2)	1.1842	-DE/DX = 0.0004	!
! R2	R(1,3)	1.0916	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(1,4)	1.0916	-DE/DX = 0.	!

```

! A1  A(2,1,3)      122.1649      -DE/DX =    0.      !
! A2  A(2,1,4)      122.1649      -DE/DX =    0.      !
! A3  A(3,1,4)      115.6702      -DE/DX =    0.      !
! A4  L(3,1,4,2,-2)  180.          -DE/DX =    0.      !
-----

```

Pel que fa al segon càlcul, hi trobem tota la informació que el programa escriu en un càlcul HF normal i, a continuació, la informació sobre les freqüències (relacionades amb l'arrel quadrada dels valors propis de la matriu hessiana (vegeu l'equació [6.439] a la pàgina 660):

		1			2			3		
		B1			B2			A1		
Frequencies --		1336.0100			1383.3222			1679.8598		
Red. masses --		1.3691			1.3443			1.1039		
Frc consts --		1.4398			1.5156			1.8354		
IR Inten --		0.3635			23.1797			8.6048		
Raman Activ --		0.7684			4.5067			12.8619		
Depolar --		0.7500			0.7500			0.5903		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00
2	8	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.08
3	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	-0.65	0.00	-0.35	-0.61
4	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	0.65	0.00	0.35	-0.61

		4			5			6		
		A1			A1			B2		
Frequencies --		2028.8832			3160.0132			3231.5448		
Red. masses --		7.2485			1.0491			1.1205		
Frc consts --		17.5797			6.1723			6.8945		
IR Inten --		150.3111			49.8190			136.1625		
Raman Activ --		8.1033			137.6547			58.3489		
Depolar --		0.3280			0.1827			0.7500		
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.06	0.00	0.10	0.00
2	8	0.00	0.00	-0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	1	0.00	-0.46	-0.19	0.00	0.61	-0.35	0.00	-0.60	0.37
4	1	0.00	0.46	-0.19	0.00	-0.61	-0.35	0.00	-0.60	-0.37

Veiem que, per a la molècula de formaldehid, amb quatre àtoms, surten sis freqüències (en cm^{-1}) reals (per als valors propis negatius de la hessiana s'obtidrien freqüències imaginàries) com calia esperar per a un mínim. La resta d'informació que s'inclou amb les freqüències, la comentarem més endavant, en la secció dedicada específicament al càlcul de freqüències i a la

simulació d'espectres IR.

Exercici 8.7

Comproveu que la geometria optimitzada per a l'aigua en l'exercici 8.5 correspon realment a un mínim sobre la SEP.

- ☞ En el darrer exemple indicarem què cal fer per realitzar una optimització parcial de l'estructura molecular. En aquest cas, optimitzarem la geometria de la molècula d'età mantenint la conformació eclipsada; és a dir, fixarem els angles diedres i en el procés d'optimització només farem variar les distàncies i els angles d'enllaç. El fitxer de dades, construït a partir de la geometria en coordenades internes indicada anteriorment, és:

```
#p HF/6-31G(d) OPT=Z-matrix

eta eclipsat: optimitzacio en coordenades internes 28/Des/02

0 1
C
C 1 rCC
H 1 rCH 2 aHCC
H 1 rCH 2 aHCC 3 d1
H 1 rCH 2 aHCC 3 d2
H 2 rCH 1 aHCC 3 phi
H 2 rCH 1 aHCC 6 d1
H 2 rCH 1 aHCC 6 d2
Variables
rCC = 1.5
rCH = 1.1
aHCC = 111.0
Constants
d1 = 120.
d2 = 240.
phi = 180.
```

Com a novetats remarcables, cal dir que en aquest cas hem forçat, mitjançant l'opció **Z-Matrix** de la paraula clau **Opt**, que l'optimització es realitzi usant les coordenades internes d'entrada (que no s'usin les coordenades redundants que s'empren per omissió). Una altra diferència important és que, en posar el mateix nom a diferents variables, p. ex., rCH per a les sis distàncies C-H de la molècula, estem forçant que el programa prengui el mateix valor per a totes les variables amb el mateix nom, imposant restriccions en el procés d'optimització que mantenen la simetria de la molècula. La darrera diferència és que, dividint el bloc on s'especifiquen els valors numèrics de les variables en dues parts, podem aconseguir que el programa mantingui fixes les tres darreres

variables: **d1**, **d2** i **phi**. Es tracta, doncs, d'una optimització parcial en què mantenim la simetria D_{3h} per a la molècula.

En el fitxer de resultats podem comprovar que, efectivament, només s'han optimitzat tres variables:

```
-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
!   Name   Value   Derivative information (Atomic Units) !
-----
!   rCC     1.5     estimate D2E/DX2                      !
!   rCH     1.1     estimate D2E/DX2                      !
!   aHCC    111.    estimate D2E/DX2                      !
!   d1      120.    Frozen                                !
!   d2      240.    Frozen                                !
!   phi     180.    Frozen                                !
-----
```

malgrat que llisti les sis variables per al punt estacionari al qual arriba:

```
-- Stationary point found.
-----
!      Optimized Parameters    !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
!   Name   Value   Derivative information (Atomic Units) !
-----
!   rCC     1.5273  -DE/DX =    0.                      !
!   rCH     1.0856  -DE/DX =  -0.0001                   !
!   aHCC    111.2104 -DE/DX =  -0.0001                   !
!   d1      120.    -DE/DX =    0.                      !
!   d2      240.    -DE/DX =    0.                      !
!   phi     180.    -DE/DX =    0.                      !
-----
```

Exercici 8.8

Optimitzeu la molècula d'età en la seva conformació eclipsada usant el model HF/6-31G(d) i sense fixar més paràmetres dels imprescindibles. Quin valor s'obté per a la distància C-C?

Resultat: $d_{CC} = 1,541 \text{ \AA}$.

Models adients per optimitzar geometries moleculars

En aquesta secció repassarem alguns exemples de la qualitat de les geometries que es poden obtenir emprant diferents models computacionals basats en mètodes *ab initio* tradicionals o en mètodes DFT. En el capítol 9 discutirem alguns exemples corresponents a l'ús de mètodes semiempírics. Atès que existeixen problemes específics per a diferents conjunts de molècules, s'ha dividit aquesta secció, de manera arbitrària, en quatre parts, que s'il·lustren amb càlculs realitzats per a molècules petites, molècules orgàniques, molècules amb metalls de transició i molècules en estats excitats.

Molècules petites. Per començar la discussió, veurem com es comporten els diferents models computacionals quan s'apliquen a l'estudi de la geometria de molècules petites formades per àtoms lleugers i per a les quals es disposa d'informació experimental d'alta qualitat. Començarem analitzant l'efecte que tenen la base i el mètode escollits sobre la geometria, i, per acabar, donarem algunes recomanacions generals per a l'estudi d'aquest tipus de sistemes.

molècula	STO-3G	6-31G	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	exp.
H ₂	0,712	0,730	0,732	0,734	0,741
Li ₂	2,698	2,815	2,812	2,784	2,673
Na ₂	2,359	3,190	3,130	3,198	3,078
HF	0,956	0,921	0,901	0,897	0,917
CO	1,129	1,131	1,114	1,104	1,128
CS	1,519	1,569	1,520	1,513	1,535
N ₂	1,134	1,089	1,078	1,067	1,098
F ₂	1,315	1,413	1,345	1,330	1,412
Cl ₂	2,063	2,157	1,990	2,000	1,988

Taula 8.1: Distàncies d'enllaç (Å) en molècules diatòmiques calculades mitjançant el mètode Hartree-Fock emprant bases de diferent qualitat .

En la taula 8.1 es mostren els resultats de l'optimització geomètrica emprant el mètode HF amb bases de diferent qualitat per a un conjunt de molècules diatòmiques. S'ha escollit un conjunt variat de situacions d'enllaç, que van des de l'enllaç senzill de la molècula d'hidrogen fins a l'enllaç triple present en la de nitrogen. De les dades recollides en aquesta taula es despren que, en general, el mètode HF, tot i que negligeix la correlació electrònica, és capaç de reproduir les distàncies d'enllaç correctament, amb desviacions respecte dels valors experimentals que són de prop d'unes poques centèsimes d'ångström. Pel que fa a l'efecte de la base, cal destacar que, llevat de la base mínima, que dona resultats molt dolents en algun cas, com ara la molècula Na₂, amb la resta de bases es troben unes distàncies d'enllaç molt similars. Cal destacar que, molts cops, una base més modesta dona, per compensació fortuïta d'errors, un resultat millor que una base més estesa (per exemple, en el cas de la molècula Li₂). En resum, podem concloure que, per a molècules diatòmiques, la inclusió de funcions de polarització o de funcions difuses

en càlculs de nivell HF no té cap efecte important, i els càlculs amb una base del tipus 6-31G es podrien considerar acceptables en la majoria dels casos.

Si estudiem molècules més complexes, on s'hagin de determinar no només les distàncies d'enllaç, sinó altres paràmetres, com ara els angles d'enllaç i els angles diedres, la situació canvia una mica. En la taula 8.2 es recullen les dades obtingudes en optimitzacions de la geometria molecular per a un petit conjunt de molècules simples formades per àtoms lleugers.

De les dades que es presenten en la taula 8.2 es dedueix que, com en el cas de les molècules diatòmiques, el mètode HF amb una base relativament modesta, com ara la 6-31G, és capaç de reproduir correctament les distàncies d'enllaç en la majoria de casos. Si ens fixem, però, en els angles d'enllaç i els angles diedres, la situació canvia. En la molècula d'aigua, per exemple, un càlcul amb la base 6-31G prediu un angle massa obert i és necessari incloure funcions de polarització en la base per tal de reproduir acceptablement aquest paràmetre. Aquest resultat és totalment generalitzable, i es troba que les funcions de polarització sobre els àtoms pesats són imprescindibles per descriure acuradament les geometries al voltant d'aquests àtoms. Incloure funcions de polarització sobre els àtoms d'hidrogen o funcions difoses en la base no millora substancialment els resultats. Així doncs, emprant el mètode HF i una base de tipus 6-31G(d), es pot reproduir la geometria d'un gran nombre de molècules d'aquest tipus amb uns errors de poques centèsimes d'ångström en les distàncies i al voltant d'un grau en els angles. Pel que fa als angles diedres, la informació experimental de què es disposa és més limitada a causa de la flexibilitat que presenten moltes molècules al voltant d'un enllaç senzill. En general, però, es troba que el mètode HF combinat amb una base 6-31G(d) és suficient en la majoria de casos.

molècula	paràmetre	A	B	C	D	E	exp.
H ₂ O	O-H	0,989	0,949	0,947	0,943	0,940	0,957
	H-O-H	100,0	111,5	105,5	106,0	106,3	104,5
H ₂ S	S-H	1,329	1,353	1,326	1,327	1,326	1,336
	H-S-H	92,5	96,2	94,4	94,4	94,1	92,12
HCN	N-C	1,153	1,144	1,133	1,133	1,124	1,157
	H-C	1,070	1,053	1,059	1,059	1,056	1,062
	H-C-N	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
NH ₃	N-H	1,033	0,991	1,003	1,001	0,998	1,011
	H-N-H	104,2	116,1	107,2	107,6	108,0	106,7
H ₂ O ₂	O-O	1,396	1,462	1,397	1,395	1,387	1,475
	O-H	1,001	0,954	0,949	0,946	0,941	0,950
	H-O-O	101,1	101,2	102,1	102,3	102,9	94,8
	H-O-O-H	124,9	180,0	115,9	116,1	111,13	116 - 120

Taula 8.2: Distàncies (Å), angles i angles diedres (graus) calculats per a diferents molècules poliatòmiques emprant el mètode Hartree-Fock i bases de diferent qualitat: A = STO-3G, B = 6-31G, C = 6-31G(d), D = 6-31G(d,p), E = 6-311+G(2d,2p).

molècula	HF	MP2	SVWN	BLYP	B3LYP	exp.
H ₂	0,732	0,734	0,765	0,747	0,743	0,741
Li ₂	2,812	2,673	2,735	2,728	2,725	2,673
Na ₂	3,130	3,170	2,962	3,048	3,039	3,078
HF	0,901	0,921	0,933	0,937	0,925	0,917
CO	1,114	1,151	1,142	1,150	1,138	1,128
CS	1,520	1,535	1,551	1,566	1,548	1,535
N ₂	1,078	1,131	1,111	1,118	1,106	1,098
F ₂	1,345	1,421	1,389	1,434	1,403	1,412
Cl ₂	1,990	2,015	2,012	2,078	2,042	1,988

Taula 8.3: Distàncies d'enllaç (Å) calculades per a diverses molècules diatòmiques emprant diferents mètodes computacionals *ab initio* i DFT. En tots els casos s'usa una base de funcions gaussianes de tipus 6-31G(d,p).

Un cop analitzat el comportament del mètode HF en el càlcul de la geometria molecular, és interessant preguntar-se quin és l'efecte de la correlació sobre aquesta, per la qual cosa prendrem com a referència els càlculs HF realitzats amb la base 6-31G(d,p) i considerarem els resultats obtinguts emprant diferents mètodes que tenen en compte la correlació electrònica (Taula 8.3).

La conclusió que es pot treure en analitzar aquestes dades és que la correlació electrònica té una influència relativament petita en les distàncies interatòmiques i que qualsevol mètode ens dona pràcticament la mateixa geometria. L'únic cas recollit en la taula en què els mètodes correlacionats donen una geometria significativament millor que el mètode HF, és el de la molècula Li₂.

	SVWN		B3LYP		MP2		exp.
	6-31G	6-31G(d)	6-31G	6-31G(d)	6-31G	6-31G(d)	
F ₂	1,456	1,387	1,468	1,403	1,503	1,421	1,412
Cl ₂	2,180	2,012	2,206	2,042	2,229	2,015	1,988

Taula 8.4: Distàncies d'enllaç (Å) per a les molècules de fluor i de clor emprant diferents models computacionals.

Una observació general que és força interessant és la que es troba en analitzar l'efecte que té la inclusió de funcions de polarització en la base quan s'utilitzen mètodes que consideren la correlació. En la taula 8.4 es pot veure que, per a tots tres mètodes considerats, la inclusió en la base de funcions *d* es tradueix en un escurçament de les distàncies considerable, que representa una millora important respecte del valor experimental. Aquest efecte es deu al fet que els orbitals virtuals, en els quals la participació dels orbitals *d* és més important, juguen un paper destacat en la descripció de la correlació electrònica. Aquesta tendència és força general: en emprar mètodes que considerin la correlació, s'han d'usar bases amb funcions de polarització, com ara la 6-31G(d), per obtenir resultats acurats. L'efecte dels orbitals de polarització és especialment important quan s'estudien

àtoms del segon període o més pesants.

En la taula 8.5 es presenten els resultats de l'optimització geomètrica d'algunes molècules poliatòmiques senzilles emprant mètodes que consideren la correlació electrònica. En l'optimització de la geometria molecular s'ha emprat en tots els casos una base de qualitat 6-31G(d,p). Les dades recollides en la taula ens mostren, igual que en el cas de les molècules diatòmiques discutit anteriorment, que els efectes de la correlació sobre la geometria molecular són força petits. Les distàncies d'enllaç no difereixen significativament de les obtingudes a nivell HF. Pel que fa als angles i angles diedres, les modificacions respecte del mètode HF són més grans.

molècula	paràmetre	HF	MP2	SVWN	BLYP	B3LYP	exp.
H ₂ O	O-H	0,943	0,961	0,973	0,977	0,965	0,957
	H-O-H (°)	106,0	103,7	103,6	102,6	103,7	104,5
H ₂ S	S-H	1,327	1,330	1,358	1,359	1,348	1,336
	H-S-H	94,4	92,9	91,8	92,2	92,7	92,12
HCN	N-C	1,133	1,065	1,091	1,107	1,068	1,157
	H-C	1,059	1,178	1,006	1,020	0,992	1,062
	H-C-N	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
NH ₃	N-H	1,001	1,013	1,026	1,028	1,018	1,011
	H-N-H	107,6	106,1	105,8	104,6	105,7	106,7
H ₂ O ₂	O-O	1,395	1,468	1,436	1,495	1,456	1,475
	O-H	0,946	0,969	0,981	0,982	0,971	0,950
	H-O-O	102,3	98,6	99,9	98,5	99,8	94,8
	H-O-O-H	116,1	120,2	116,6	119,9	118,4	116 - 120

Taula 8.5: Distàncies d'enllaç (Å), angles i angles diedres (graus) calculats per a diferents molècules poliatòmiques emprant diversos mètodes computacionals i una base 6-31G(d,p).

Un cas especialment interessant de molècules senzilles per a les quals la determinació de l'estructura molecular pot ser problemàtica, és el de les molècules *hipervalents*. En aquestes, hi ha àtoms per als quals el nombre d'electrons de valència excedeix el previst per la regla de l'octet i les distàncies internuclears calculades depenen fortament de la base. En la taula 8.6 es presenten les distàncies internuclears obtingudes en optimitzacions geomètriques realitzades per a molècules d'aquest tipus. Aquestes dades mostren que la utilització de funcions de polarització és absolutament necessària per obtenir resultats fiables en aquests casos, mentre que els efectes de la correlació electrònica són relativament menors. Per a aquests compostos, les distàncies trobades emprant una base mínima són del tot inadequades.

Resumint el que s'ha vist en aquest apartat, podem dir que, per obtenir geometries fiables per a molècules relativament senzilles, formades per àtoms lleugers, en general, és suficient un càlcul de tipus HF amb una base que inclogui funcions de polarització per als àtoms que no siguin l'hidrogen. La influència de la correlació electrònica en la geometria molecular és petita per a aquest tipus de molècules.

	A	B	C	D	exp.
PF ₅ (P-F _{ax})	1,612	1,535	1,569	1,569	1,534
PF ₅ (P-F _{eq})	1,623	1,568	1,598	1,598	1,577
SO ₃ (S-O)	1,599	1,405	1,459	1,435	1,420
SO ₂ (S-O)	1,675	1,414	1,478	1,464	1,431
SF ₆ (S-F)	1,652	1,554	1,595	1,601	1,564

Taula 8.6: Distàncies d'enllaç (Å) en algunes molècules hipervalents calculades usant diferents models computacionals: A = HF/STO-3G, B = HF/6-31G(d), C = MP2/6-31G(d), D = B3LYP/6-31G(d).

Molècules orgàniques. Els resultats esmentats en l'apartat anterior són també vàlids per a la majoria de molècules orgàniques. Aquests compostos es caracteritzen, en general, per la baixa simetria que implica que no hi hagi massa orbitals degenerats, per la qual cosa presenten gairebé tots ells estats fonamentals de tipus singlet de capes tancades. Com a exemple de la qualitat que pot obtenir-se en una optimització de la geometria molecular, en la taula 8.7 es presenten els valors de les distàncies C-C optimitzades en un conjunt de molècules orgàniques amb diferents tipus d'enllaços: un de senzill, un de doble, un de triple i, per acabar, un compost aromàtic. Seguint les recomanacions de l'apartat anterior, s'utilitza en l'optimització un conjunt de funcions de base amb orbitals de polarització, en aquest cas tant per al carboni com per a l'hidrogen.

	HF	SVWN	BLYP	B3LYP	MP2	exp.
C ₂ H ₆	1,528	1,512	1,542	1,530	1,524	1,532
C ₂ H ₄	1,317	1,330	1,340	1,330	1,335	1,339
C ₂ H ₂	1,185	1,212	1,215	1,205	1,219	1,203
C ₆ H ₆	1,386	1,392	1,406	1,396	1,396	1,396

Taula 8.7: Distàncies d'enllaç C-C (Å) calculades emprant diversos mètodes *ab initio* i la base 6-31G(d,p).

Malgrat que en la taula només es presentin quatre valors diferents per a cada mètode, les desviacions mitjanes que s'observen respecte de les dades experimentals són força indicatives del grau de precisió de cadascun dels mètodes emprats. Així, el mètode HF és el que presenta una desviació més gran, tot i que aquesta és només de 0,014 Å, valor que no és gaire més gran que l'error comès en les determinacions experimentals. És interessant comprovar com el mètode HF subestima sistemàticament les distàncies d'enllaç. Quan s'incorpora la correlació electrònica, les distàncies tendeixen, en general, a fer-se més llargues, amb valors optimitzats que alguns cops són més grans que no pas els experimentals. Dels mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat, el mètode local dona unes desviacions (0.011 Å) similars a les del mètode HF, el funcional no local millora els resultats fins a una desviació de 0.008 Å i el mètode híbrid, que és el que més s'ajusta a les dades experimentals, presenta una desviació de només 0.003 Å. Pel que fa

als mètodes post-HF, el mètode MP2 dóna unes distàncies C-C amb una desviació respecte de les dades experimentals de 0.008 Å, que és del mateix ordre que l'obtinguda emprant el funcional no local.

Una dada important que s'ha de tenir en compte a l'hora d'escollir un mètode per optimitzar la geometria d'una molècula, és el temps de càlcul necessari. Aquest dependrà, evidentment, del model computacional escollit, de l'algorisme d'optimització i la geometria molecular de partida emprats i, evidentment, del programa i l'ordinador amb els quals es realitzen els càlculs. Per tenir una idea orientativa del temps de càlcul relatiu entre els mètodes emprats, podem comparar els temps necessaris per optimitzar la geometria de la molècula de benzè partint d'una estructura amb la simetria correcta (angles corresponents a un hexàgon regular) i distàncies d'1,4 Å per a l'enllaç C-C i 1,0 Å per al C-H i mantenint totes les altres condicions iguals. Si prenem el temps necessari per optimitzar la molècula emprant el mètode HF com a unitat, veiem que els altres mètodes són més lents, amb uns temps relatius d'1,6 (SVWN), 2,2 (BLYP), 1,7 (B3LYP) i 4,4 (MP2). És, doncs, evident que els mètodes basats en la DFT proporcionen resultats molt millors emprant uns temps de càlcul que només són unes dues vegades superiors. Per contra, el mètode MP2 requereix de més de quatre vegades el temps necessari en un càlcul HF per donar un resultat que no és millor que l'obtingut emprant els mètodes DFT.

molècula	paràmetre	HF	MP2	B3LYP	exp.
CH ₄	C-H	1,084	1,090	1,093	1,094
	H-C-H	109,5	109,5	109,5	109,5
CH ₃ OH	C-H	1,082	1,097	1,096	1,094
	C-O	1,430	1,471	1,452	1,425
	O-H	0,950	0,979	0,978	0,945
	C-O-H	113,4	110,1	110,1	108,5
CH ₃ NH ₂	C-H	1,085	1,100	1,099	1,099
	C-N	1,451	1,478	1,460	1,471
	N-H	0,994	1,015	1,012	1,010
	H-C-N	116,5	114,2	115,6	-
	H-N-H	113,4	111,4	112,6	107,1
CH ₃ Cl	Σ	346,4	339,8	343,8	-
	C-H	1,075	1,081	1,084	1,090
	C-Cl	1,791	1,792	1,805	1,785
	H-C-Cl	108,1	108,5	108,1	108,2
H ₂ C=O	C-H	1,081	1,100	1,103	1,099
	C-O (Å)	1,210	1,258	1,231	1,203
	H-C-O	121,7	121,9	122,2	121,8
	H-C-H	116,6	116,2	115,6	116,4

Taula 8.8: Distàncies (Å), angles i angles diedres (graus) calculats per a diferents molècules orgàniques emprant diversos mètodes computacionals i una base 6-31G(d).

Per tal de donar una visió més general dels resultats que es poden esperar en optimitzar les geometries de molècules orgàniques emprant mètodes de la mecànica quàntica, en la taula 8.8 es recullen dades corresponents a les optimitzacions totals d'alguns exemples representatius, entre els quals hi ha tant hidrocarburs com molècules amb enllaços entre el carboni i diferents àtoms.

Si s'analitzen aquestes dades es pot comprovar que un càlcul a nivell HF/6-31G(d) és suficient per reproduir la geometria experimental de la majoria de molècules orgàniques amb un grau de precisió acceptable. Per tal d'augmentar aquesta precisió en cas que sigui necessari, es pot recomanar el mètode híbrid B3LYP, que dona resultats lleugerament millors a un cost computacional raonable. Els tres mètodes emprats en la confecció de la taula proporcionen geometries amb uns errors en les distàncies de poques centèsimes d'ångström i, en els angles, d'un o dos graus com a màxim. El mètode HF tendeix, en general, a donar les distàncies lleugerament més curtes que els mètodes que tenen en compte la correlació electrònica. És interessant remarcar que tots tres mètodes són capaços de reproduir correctament aspectes geomètrics més subtils, com ara el grau de piramidalització de l'àtom de nitrogen a CH_3NH_2 , que es pot mesurar calculant la desviació de la suma dels angles H-N-H i $2 \times \text{C-N-H}$ (Σ a la taula) de 360° .

compost	paràmetre	HF	MP2	B3LYP	exp.
C_3H_4 (ciclopropè)	C=C	1,286	1,321	1,304	1,296
	C-C(Å)	1,515	1,544	1,527	1,509
C_3H_6 (ciclopropà)	C-C	1,505	1,526	1,517	1,512
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (epòxid)	C-C	1,463	1,485	1,479	1,466
	C-O(Å)	1,459	1,524	1,490	1,431
C_4H_6 (ciclobutè)	C=C	1,331	1,365	1,348	1,342
	C-C'	1,524	1,542	1,530	1,517
	C'-C'	1,574	1,600	1,586	1,566

Taula 8.9: Distàncies d'enllaç (Å) calculades per a diferents molècules orgàniques amb anells tensionats emprant diversos mètodes computacionals i una base 6-31G(d).

Un cas interessant per comprovar l'eficàcia dels càlculs mecanicoquàntics en la reproducció de la geometria molecular és el dels anells de carboni amb tres o quatre centres. En aquests casos, si els anells són plans, la geometria cíclica implica uns angles C-C-C de 60° i 90° , respectivament, que són molt menors que l'angle de 109.5° que correspon a la geometria tetraèdrica de l'àtom de carboni en una configuració de tipus sp^3 . En la taula 8.9 es presenten les distàncies entre els àtoms que formen l'anell per a un conjunt de molècules amb aquest tipus d'anells tensionats. En el cas del ciclobutè, la geometria calculada, en concordança amb les dades experimentals, és plana. No s'ha inclòs en la taula el cas del ciclobutà, ja que tant experimental com computacionalment es troba que la geometria d'equilibri implica una pèrdua de la planaritat de l'anell, que dona com a resultat en uns angles d'enllaç superiors als 90° previstos per la geometria plana.

Per acabar, creiem que és interessant esmentar un cas especial en el qual les recomanacions donades fins a aquest moment no són aplicables. Els compostos que s'han estudiat en aquest apartat són tots neutres, però hi ha vegades que ens interessa conèixer la geometria d'espècies carregades, ja siguin aniòniques o catiòniques. El cas dels anions és especialment delicat, ja que, com mostra l'exemple següent un càlcul de tipus HF amb una base 6-31G(d) no dóna, en general, resultats satisfactoris. En la taula 8.10 es presenten dades comparatives entre el metanol (forma gauche) i l'ió metòxid calculades emprant el mètode HF amb una base que podríem denominar estàndard, la 6-31G(d), i una base que inclou funcions difuses, la 6-31+G(d).

De les dades de la taula es desprèn que, per a l'espècie neutra, la inclusió de funcions difuses en la base té un efecte negligible tant en la determinació de distàncies com en la d'angles. El cas de l'anió és, però, diferent. Si ens fixem en les distàncies, veurem que aquestes són pràcticament independents de la base emprada, però si el que ens interessa són els angles d'enllaç, llavors la situació canvia i s'observen diferències significatives ($> 1^\circ$) entre ambdós càlculs. Aquest exemple ens il·lustra el resultat general que es troba per a les espècies aniòniques, on l'ús de funcions difuses és necessari per a una descripció correcta de la distribució de càrrega en la molècula, ja que aquesta s'estén a distàncies dels nuclis majors que en el cas de les espècies neutres. Una descripció pobre d'aquesta distribució de càrrega pot donar com a resultat, com en l'exemple anterior, una geometria molecular significativament diferent. Per al cas de les espècies carregades positivament, es troba, en canvi que les funcions difuses no són necessàries, i es recomana, en general, emprar els mateixos models computacionals que per a les molècules neutres. Per a les espècies carregades, la influència del medi que les envolta serà, evidentment, molt important, i sovint els resultats obtinguts en un càlcul realitzat per al compost en fase gas, no coincideixen amb els resultats experimentals corresponents a una fase condensada. En una secció posterior es tractaran més detalladament els aspectes relacionats amb la inclusió dels efectes que pot tenir un dissolvent en les propietats d'una molècula en solució.

molècula	paràmetre	6-31G(d)	6-31+G(d)
CH ₃ OH	C-O	1,452	1,402
	C-H	1,082	1,087
	H-C-H	108,4	108,7
	H-C-O	112,0	111,7
CH ₃ O ⁻	C-O	1,311	1,330
	C-H	1,133	1,121
	H-C-H	101,6	103,4
	H-C-O	116,5	115,0

Taula 8.10: Distàncies (Å) i angles d'enllaç calculats per al metanol i l'ió metòxid emprant el mètode Hartree-Fock amb les bases 6-31G(d) i 6-31+G(d).

Molècules amb metalls de transició. En els apartats anteriors s'ha donat una visió general del grau de qualitat que es pot obtenir en l'optimització de geometries d'equilibri per a molècules formades per àtoms lleugers, i s'ha arribat a la conclusió de que la correlació no és especialment important en aquests casos i que les geometries obtingudes emprant el mètode HF són, en la majoria dels casos, acceptables. La situació canvia, però, quan es consideren compostos en els quals hi ha àtoms de metalls de transició. La majoria d'aquests compostos presenten estructures electròniques força més complexes i en molts casos hi ha més d'un estat electrònic excitat amb energies molt properes a les de l'estat fonamental, per la qual cosa no sempre és fàcil determinar amb exactitud quin és precisament aquest estat fonamental. En molts casos ens trobem també amb el problema afegit de tenir estats fonamentals amb capes obertes per als quals els càlculs de l'estructura electrònica són més complexos que per als sistemes amb capes tancades. Tots aquests fets són indicatius que en aquests sistemes la correlació electrònica pot arribar a tenir un paper crucial en la determinació de la geometria molecular i que sovint el mètode HF no serà capaç de descriure correctament els paràmetres geomètrics. Aquestes dificultats, juntament amb l'elevat nombre d'electrons que normalment hi ha en aquest tipus de compostos han fet que el terreny de l'estructura electrònica de compostos amb electrons *d* i *f* hagi quedat relativament inexplorat si es compara amb l'ús intensiu de mètodes mecanicoquàntics que s'ha realitzat en el camp de la química orgànica. L'estudi de la química dels compostos amb metalls de transició mitjançant mètodes quàntics, s'ha limitat fins als darrers anys a l'estudi de molècules molt senzilles, de poc interès per a la química experimental, emprant mètodes post-HF molt sofisticats o a l'estudi de molècules més complexes, similars a les estudiades experimentalment, emprant mètodes que, encara que estan basats en la mecànica quàntica, introdueixen aproximacions molt importants que fan que només s'obtinguin resultats qualitius (vegeu el capítol següent per a una descripció més detallada d'aquest tipus de mètodes). En els darrers anys la irrupció dels mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat ha permès realitzar estudis rigorosos de l'estructura electrònica d'aquests compostos, cosa que ha permès obrir tot un món nou al camp de la química quàntica. Malgrat la gran activitat desenvolupada últimament en aquest terreny, encara no s'ha arribat a disposar de prou informació per poder treure conclusions generals com en el camp de la química orgànica, per la qual cosa ens limitarem a donar només alguns exemples d'aquest tipus d'estudis.

En la taula 8.11 es presenten algunes dades estructurals obtingudes per a un conjunt de compostos organometàl·lics emprant diferents mètodes de càlcul. Els resultats mostren clarament que el mètode HF és incapaç de descriure correctament les geometries moleculars per a aquest tipus de compostos, ja que dona unes distàncies metall·ligand clarament superiors a les tobadas experimentalment. Un cas especialment interessant és el del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, per al qual el mètode HF prediu, en contradicció amb les dades experimentals, una estructura distorsionada, amb unes distàncies metall·ligand molt diferents per als lligands axials i els lligands equatorials. En la taula es pot veure com un tractament DFT local ja és capaç de donar geometries bastant més acurades que no pas el mètode HF. En general, la

compost	paràmetre	HF	LDA	GGA	exp.
Ni(CO) ₄	Ni-C	1,921	1,794	1,841	1,838
Fe(CO) ₅	Fe-C _a	2,047	1,774	1,817	1,807
	Fe-C _{eq}	1,874	1,798	1,814	1,827
Cr(CO) ₆	Cr-C	2,000	1,868	1,909	1,914
Fe(Cp) ₂	Fe-Cp	1,880	1,600	1,648	1,650

Taula 8.11: Distàncies d'enllaç (Å) calculades per a diferents compostos organometàl·lics emprant el mètode Hartree-Fock i mètodes basats en la DFT emprant funcionals locals (LDA) i no locals (GGA).

utilització d'un funcional no local dóna distàncies d'enllaç lleugerament més curtes que les experimentals. Com a regla general s'ha vist que, mentre que el mètode HF sobreestima les distàncies metall-ligand en uns 0,05-0,2 Å, els funcionals locals donen distàncies entre 0,02 i 0,05 Å, massa curtes. En la taula es veu clarament que el funcional local és capaç de descriure correctament l'entorn de coordinació del ferro en el Fe(CO)₅. Per millorar els resultats es pot optar per un funcional no local. Les dades de la taula mostren que aquesta opció permet, en general, obtenir geometries totalment satisfactòries.

Un punt especialment delicat és el de l'estudi de compostos amb metalls de la tercera sèrie de transició. En aquest cas, els efectes relativistes poden donar lloc a canvis significatius en les geometries, que es manifesten normalment en contraccions de les distàncies metall-ligand d'uns 0,1 Å. En la taula 8.12 es comparen les distàncies metall-carboni per a una mateixa sèrie de carbonils metàl·lics, tenint en compte aquests efectes i emprant pseudopotencials relativistes (aproximació quasirelativista (QR); vegeu la pàg. 632).

En la taula s'observa que, mentre que per als metalls de la primera i la segona sèries de transició els efectes relativistes són insignificants (el funcional no local dóna resultats satisfactoris), quan considerem un element de la tercera sèrie de transició, l'ús de pseudopotencials relativistes escurça significativament la distància, ja que l'acosta al valor experimental. En aquest cas, la tendència del funcional local a donar distàncies massa curtes fa que sigui aquest mètode el que fortuïtament proporciona una distància més semblant a l'experimental. La

	Cr(CO) ₆	Mo(CO) ₆	W(CO) ₆
LDA	1,866	2,035	2,060
GGA	1,910	2,077	2,116
GGA+QR	1,910	2,076	2,049
exp.	1,918	2,063	2,058

Taula 8.12: Distàncies metall - carboni (Å) per a diferents compostos organometàl·lics calculats mitjançant mètodes basats en la DFT emprant funcionals locals (LDA), no locals (GGA) i no locals amb pseudopotencials que inclouen correccions quasirelativistes (GGA-QR).

conclusió general és, però, que en estudiar compostos amb metalls pesants és molt recomanable tenir en compte els efectes relativistes, encara que sigui simplement emprant pseudopotencials.

Estats excitats. Fins aquí només hem considerat la geometria de molècules en el seu estat fonamental. Hi ha, però, estats excitats produïts, per exemple, en irradiar un compost amb radiació UV-visible, que poden ser estudiats experimentalment. Aquests estats són importants en camps com ara la fotoquímica i l'espectroscòpia electrònica. Les dificultats experimentals per estudiar-los (generalment tenen vides mitjanes relativament curtes) han fet de la química quàntica una eina especialment útil per a la seva caracterització. Cal tenir, però, en compte que l'estudi d'estats excitats emprant mètodes quàntics no és senzill. La majoria de mètodes han estat dissenyats per a l'estudi de l'estat fonamental de les molècules i la seva aplicació a estats excitats no és immediata. Un dels principals problemes en l'estudi dels estats excitats serà evitar que el mètode convergeixi cap a la solució corresponent a l'estat fonamental. Per a l'estudi dels estats excitats cal, en general, aplicar mètodes força sofisticats, que s'allunyen del que podríem considerar la pràctica rutinària de la química quàntica. Per tenir una primera estimació de les característiques d'un estat excitat es pot emprar el mètode CI-S (CI-Singles, veg. pàg. 556), basat a modelitzar l'estructura electrònica d'un estat excitat a partir de combinacions d'excitacions senzilles de l'estat fonamental obtingut amb el mètode HF. Tal com esmenten els seus creadors, es tracta d'un mètode comparable al Hartree-Fock per a l'estat fonamental, ja que, encara que és qualitativament acurat, en molts casos les prediccions que se'n deriven no són quantitativament precises. Un dels principals avantatges del mètode CI-S és que es tracta d'un mètode relativament econòmic des d'un punt de vista computacional, fet que el fa força atractiu com a mètode prospectiu, i el més aconsellable d'emprar abans d'embarcar-se en un estudi més acurat.

☞ Com a exemple d'utilització del mètode CI-S en la determinació de la geometria dels estats excitats, usarem el programa GAUSSIAN per determinar la geometria del formaldehid en el seu estat excitat de més baixa energia. El fitxer de dades necessari parteix de la geometria optimitzada per a l'estat fonamental:

```
%Chk=form
#p CIS(Root=3)/6-31G(d)

formaldehid geometria HF/6-31G(d)

0 1
C   0.000000    0.000000   -0.519440
O   0.000000    0.000000    0.664725
H   0.000000    0.924088   -1.100579
H   0.000000   -0.924088   -1.100579
```

```
--Link1--
%Chk=form
#p CIS(Root=1,Read)/6-31G(d) Opt Freq
  Geom=Check Guess=Read
```

```
0 1
```

En aquest fitxer realitzem dos càlculs CI-S. En el primer calculem l'energia dels tres primers estats excitats (l'opció `Root=3` restringeix el càlcul als tres primers estats excitats). El segon usa els resultats d'aquest primer càlcul per començar l'optimització i inclou l'opció `Read` en la paraula clau `CIS`. El resultat d'aquest segon càlcul és la geometria optimitzada següent:

! Optimized Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!

! R1	R(1,2)	1.2584	-DE/DX = -0.0002	!
! R2	R(1,3)	1.0804	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(1,4)	1.0804	-DE/DX = 0.	!
! A1	A(2,1,3)	119.2158	-DE/DX = 0.	!
! A2	A(2,1,4)	119.2158	-DE/DX = 0.	!
! A3	A(3,1,4)	121.5685	-DE/DX = 0.	!
! A4	L(2,1,3,4,-2)	180.	-DE/DX = 0.	!

Aquesta geometria no correspon a un mínim, com podem comprovar analitzant les freqüències calculades:

```
*****   1 imaginary frequencies (negative Signs) *****
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole),
Raman scattering activ. (A**4/AMU), Raman depolarization ratios,
reduced mass (AMU), force const. (mDyne/A) and normal coord.
```

	1	2	3
	B1	B2	A1
Frequencies --	-426.7463	980.6944	1438.1127
Red. masses --	1.3313	1.3127	1.0776
Frc consts --	0.1428	0.7438	1.3130
IR Inten --	175.6230	2.4938	43.3408
Raman Activ --	0.0000	0.0000	0.0000
Depolar --	0.0000	0.0000	0.0000

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.17	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.01
2	8	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.07
3	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	-0.65	0.00	-0.34	-0.62
4	1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	0.65	0.00	0.34	-0.62

El valor negatiu de la primera freqüència indica que aquesta és imaginària i que el punt estacionari que hem localitzat correspon a un estat de transició. Si analitzem la geometria trobada, veurem que aquesta és plana i que es tracta de l'estat de transició que hi ha entre dues estructures on s'ha piramidalitzat l'àtom de carboni, que es troba per sobre o per sota del pla format pels altres tres àtoms. Per intentar convergir el procés de piramidalització cap a una de les estructures no planes, podem provar de partir d'una geometria inicial on s'ha desplaçat l'àtom de carboni fora del pla yz:

```
%Chk=form
#p CIS/6-31G(d)

formaldehid geometria inicial no plana

O 1
C   0.300000   0.000000  -0.519440
O   0.000000   0.000000   0.664725
H   0.000000   0.924088  -1.100579
H   0.000000  -0.924088  -1.100579

--Link1--
%Chk=form
#p CIS(Root=1,Read)/6-31G(d) Opt Freq
  Geom=Check Guess=Read

O 1
```

Amb aquesta geometria inicial trobem la següent estructura optimitzada per al formaldehid en el seu primer estat excitat:

! Optimized Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!

! R1	R(1,2)	1.258	-DE/DX = 0.0001	!
! R2	R(1,3)	1.0848	-DE/DX = -0.0001	!
! R3	R(1,4)	1.0848	-DE/DX = -0.0001	!
! A1	A(2,1,3)	117.2711	-DE/DX = 0.	!

```
! A2    A(2,1,4)      117.2711    -DE/DX =    0.      !
! A3    A(3,1,4)      117.671     -DE/DX =   -0.0001  !
! A4    L(2,1,3,4,-2) 148.472     -DE/DX =    0.      !
```

...

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.119001	0.000000	-0.555178
2	8	0	-0.073561	0.000000	0.687962
3	1	0	-0.062762	0.928243	-1.086316
4	1	0	-0.062762	-0.928243	-1.086316

L'anàlisi de les freqüències d'aquesta estructura ens mostra que totes són reals i que aquesta correspon, per tant, a un mínim sobre la SEP. Les característiques més remarcables d'aquest estudi són que, d'acord amb les dades experimentals, la molècula de formaldehid perd la planaritat en ser excitada. Malgrat que en aquest exemple s'ha emprat una base relativament modesta, en general, per a l'estudi d'estats excitats és recomanable incloure funcions difuses en la base per tal de descriure l'estructura electrònica correctament. La comparació amb dades experimentals és difícil i generalment la informació de què es disposa sobre estats excitats prové d'experiments espectroscòpics, tema que serà tractat més endavant.

Per tal de millorar la qualitat dels resultats obtinguts per a estats excitats sovint s'utilitza el mètode CASSCF. Aquest és un mètode multiconfiguracional autocohent (MCSCF) (vegeu el capítol 6, pàg 559-568). Atès que els orbitals Hartree-Fock emprats en el mètode CI-S estan esbiaixats cap a l'estat fonamental, la utilització del mètode CASSCF, en què s'optimitzen els orbitals per a cada configuració considerada, representa sovint una millora considerable pel que fa a la descripció de l'estructura electrònica de l'estat excitat.

8.5.2 Propietats moleculars

Atès que els mètodes moderns de la química quàntica permeten reproduir acuradament l'energia d'una molècula, cal esperar que ofereixin també informació addicional sobre l'estructura electrònica que permeti comparar els resultats obtinguts amb dades experimentals. En les seccions següents presentarem de manera breu el conjunt de diferents propietats fisicoquímiques de diferents tipus de molècules. Aquest repàs no pretén ser en cap moment exhaustiu, sinó que pretén donar una visió de conjunt del camp de la química quàntica i de les seves principals aplicacions. Per a estudis més detallats d'aspectes particulars recomanem al lector que consulti les referències donades al final del capítol.

Densitat electrònica i volum molecular

La densitat electrònica⁵ total d'una molècula és una magnitud que es pot determinar experimentalment a partir d'estudis de difracció de raigs X d'alta qualitat. La determinació és, però, força tediosa i està subjecta a diverses fonts d'error, per la qual cosa no es disposa actualment d'aquesta informació per a massa molècules. Des del punt de vista de la química quàntica, en canvi, la densitat electrònica és una propietat relativament fàcil d'obtenir (de fet, els mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat es basen en la densitat electrònica per calcular l'energia). Per a una funció d'ona monodeterminantal, la densitat electrònica a un punt determinat de l'espai s'obté sumant contribucions de cada orbital ocupat (eq. 6.317):

$$\rho(x, y, z) = \sum_{i=1}^{oc} n_i |\phi_i(x, y, z)|^2$$

Avaluant la densitat electrònica en una xarxa de punts (x_j, y_j, z_j) al voltant de les posicions dels nuclis obtenim un mapa de densitat electrònica (fig. 8.7) que ens permet estudiar la distribució dels electrons en diferents zones de l'espai. En línies generals, les densitats electròniques no depenen de manera important ni de la base ni del mètode de càlcul escollits, encara que alguns detalls sí que es poden veure afectats si s'empra una base massa senzilla. Com a recomanació general, podríem dir que el model HF/6-31G(d) és suficient en la majoria dels casos per obtenir densitats electròniques essencialment correctes. La comparació amb les dades experimentals és difícil no només pel fet de disposar de pocs estudis d'aquest tipus, sinó perquè en ser la densitat una funció de la posició i no un simple escalar, com ara l'energia, els criteris per avaluar l'acord entre les dades experimentals i les calculades solen ser de tipus estadístic o es redueixen a una inspecció visual qualitativa.



Figura 8.7: Mapes de densitat electrònica per a la molècula H_2 amb separacions internuclears de 4,0 i 2,0 u.a..

Una propietat relacionada amb la densitat i que és especialment interessant en l'estudi de l'enllaç és l'anomenada *densitat de deformació*. Aquesta no és res

⁵Tot i que en l'apartat 6.5.15 hem anomenat aquesta propietat *densitat monoelectrònica* per tal de distingir-la de la densitat bielectrònica, $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (eq. 6.309), ara només parlarem de la primera i prescindirem del qualificatiu *monoelectrònica* per simplificar.

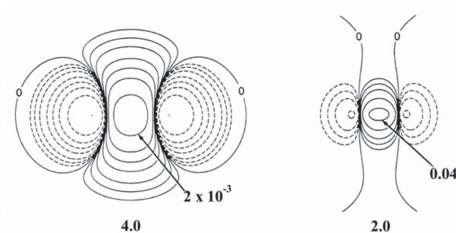


Figura 8.8: Mapes de densitat de deformació per a la molècula H_2 amb separacions internuclears de 4,0 i 2,0 u.a.. Les línies contínues representen densitats de deformació positives, les línies discontinües densitats de deformació negatives.

més que la diferència entre la densitat electrònica real de la molècula i la que tindria un sistema ideal format pels mateixos àtoms en les mateixes posicions de l'espai però que no interaccionessin entre si. Les zones amb densitat de deformació positiva indiquen regions de l'espai on s'acumula densitat electrònica en formar-se la molècula i solen coincidir amb les zones on es formen enllaços. Estudiant la forma de les regions en les quals hi ha una densitat de deformació negativa es pot deduir d'on provenen els electrons que han passat a formar els enllaços. En la figura 8.8 es mostra un mapa de la densitat de deformació per a la molècula d'hidrogen amb diferents distàncies internuclears, on es pot apreciar que, en acostar-se els dos àtoms, apareix una zona d'acumulació de densitat electrònica en la regió que queda entre els dos nuclis i dues zones de la perifèria, on la densitat electrònica disminueix respecte de la que hi havia originalment en els dos àtoms aïllats.

Una aplicació que s'ha donat a la densitat electrònica és la seva utilització en la determinació del “volum molecular”. Des de fa molt temps se sap que la “forma” i el “volum” d'una molècula tenen un paper important en la determinació de moltes propietats fisicoquímiques i que poden tenir un paper important en qüestions relacionades amb la reactivitat i els fenòmens de transport. Un exemple típic és l'anomenada *hipòtesi de la clau i el pany* per explicar la selectivitat en la catàlisi enzimàtica. Segons aquesta hipòtesi, una molècula determinada només serà susceptible de ser atacada per l'enzim si la seva forma i el seu volum encaixen amb els del forat corresponent al receptor o centre actiu de l'enzim. Una branca relativament jove de la química quàntica és l'anomenada *farmacologia quàntica*, en la qual s'empren les eines de la química quàntica per orientar el disseny de fàrmacs. La idea és trobar candidats que puguin bloquejar un determinat receptor molecular, per a la qual cosa és essencial que la forma i el volum de la molècula destinada a aquesta tasca siguin els adequats. Evidentment, per trobar un bon fàrmac no n'hi ha prou amb determinar aquestes característiques, ja que, a part dels criteris estèrics, cal que es compleixin també uns requisits energètics que permetin no només que la molècula en qüestió s'insereixi en el receptor, sinó també que aquesta sigui capaç d'establir unes interaccions prou fortes per donar una certa estabilitat en la unió receptor-substrat. Més endavant veurem com s'han d'estudiar

aquests requisits energètics. De moment, però, ens limitarem al problema de determinar el volum i la forma d'una molècula.

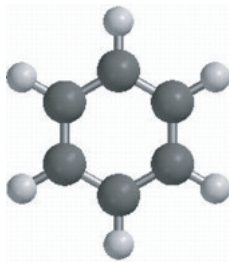


Figura 8.9: Representació de l'estructura de la molècula de benzè com a model de boles i vares (*ball and stick model*).

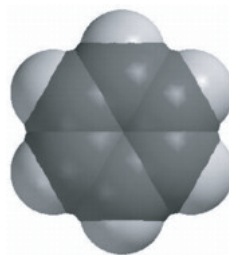


Figura 8.10: Representació de l'estructura de la molècula de benzè com a model que ocupa tot l'espai (*space filling model*).

En una configuració nuclear fixa, la forma de la molècula queda en gran part determinada per la posició dels nuclis. Els típics models moleculars que uneixen els àtoms amb tubs de plàstic (fig. 8.9) ens donen una idea de l'esquelet molecular, però no permeten tenir una visió clara del volum efectiu de la molècula. Una solució és emprar els anomenats “*models que ocupen l'espai*” (*space filling models*), on cada àtom es representa mitjançant una esfera amb un radi determinat, que se suposa que representa el volum de l'àtom en qüestió. De la superposició de les esferes s'obté un model que dóna una idea del volum que realment ocupa la molècula (fig. 8.10). El desenvolupament de la informàtica gràfica ha permès en els darrers anys que es pugui disposar de representacions tridimensionals d'aquest tipus de models, amb totes les eines necessàries per manipular-los (traslladar, girar en l'espai, canviar de color, etc.) en temps real, fins i tot en petits ordinadors personals. L'evolució d'aquestes eines gràfiques ha posat de manifest que la densitat electrònica pot ser d'utilitat en aquest camp. Quan es representen models moleculars sempre apareixen dubtes d'aquest tipus: ¿a partir de quina distància hem de considerar que dos àtoms estan enllaçats?, o ¿quin radi hem d'escollir per

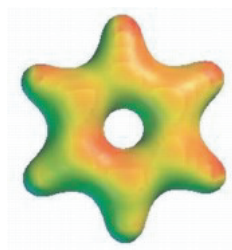


Figura 8.11: Isosuperfície corresponent a una densitat electrònica de 0,2 u.a. per a la molècula de benzè.

a les esferes que representen el volum de cada àtom individual? Una solució a aquests problemes és emprar la densitat electrònica en la construcció de models moleculars tridimensionals. La densitat electrònica és una magnitud positiva en qualsevol punt de l'espai, però decreix molt ràpidament en allunyar-nos dels nuclis i és pràcticament zero a una distància de 3 o 4 Å d'aquests. Quan representem els mapes de densitat electrònica, com el de la figura 8.7, el que fem és dibuixar diferents línies que uneixen punts que tenen una mateixa densitat electrònica. Si estenem aquest procediment a tot l'espai, obtindrem diferents superfícies, més o menys complexes, que correspondrien a punts de l'espai amb una mateixa densitat electrònica. Una superfície d'aquestes corresponent a un valor alt de $\rho(x, y, z)$ com ara 0,5 a.u., ens donarà un conjunt d'esferes aïllades centrades cadascuna al voltant d'un dels nuclis. Si escollim una densitat electrònica molt baixa, per exemple inferior a 0,0005 a.u el que trobem és una superfície més o menys esfèrica amb l'origen en el centre de masses de la molècula. L'experiència ha mostrat que, en la majoria de casos, una superfície corresponent a 0,2 a.u dóna una visió similar a la d'un model de boles i enllaços (fig. 8.11), mentre que la superfície corresponent a 0,002 a.u permet obtenir una bona representació del volum molecular (fig. 8.12).

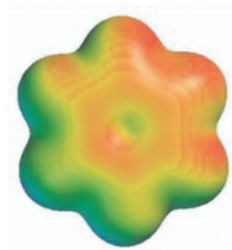


Figura 8.12: Isosuperfície corresponent a una densitat electrònica de 0,002 u.a. per a la molècula de benzè.

Aquestes dues superfícies s'empren molt en el disseny molecular, ja que per-

meten descriure bé els efectes estèrics. Sovint s'utilitzen també per representar damunt seu, mitjançant una degradació de colors, una propietat que doni un altre tipus d'informació, de manera que s'obté una representació força visual de diferents aspectes relacionats amb la reactivitat. Una de les propietats més freqüentment representada d'aquesta manera és el potencial electrostàtic, que es tractarà en una propera secció.

Densitat de spin

Una magnitud estretament relacionada amb la densitat electrònica en sistemes amb electrons desaparellats és l'anomenada densitat de spin, que no és res més que la diferència entre les densitats formades pels electrons α i β (eq. 6.312):

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r}).$$

En les molècules amb tots els electrons aparellats, la densitat de spin és evidentment zero en qualsevol punt de l'espai. En els sistemes amb capes obertes, la densitat de spin és un bon indicador d'on es troben els electrons desaparellats i del seu grau de deslocalització. La densitat de spin és un indicador obvi de la reactivitat dels radicals lliures: els enllaços es crearan en els centres on la densitat de spin sigui més gran. Per exemple, la densitat de spin en el radical al·lil (figura 8.13) indica que reaccionarà preferentment per un dels dos carbonis terminals, i no pas pel carboni central, en bona concordança amb el que es dedueix de les estructures de ressonància convencionals.

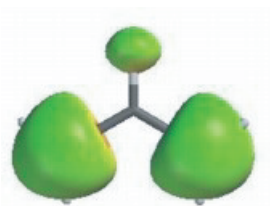


Figura 8.13: Densitat de spin per al radical al·lil.

La densitat de spin és també útil en l'anàlisi de l'acoblament magnètic entre centres amb electrons desaparellats.

Potencial electrostàtic

Una de les propietats que més sovint es representa sobre la superfície de densitat electrònica constant és el potencial electrostàtic. Qualsevol distribució de càrregues crea un potencial $V(\vec{r})$ al seu entorn. Si es tracta d'un conjunt de càrregues puntuals, l'expressió clàssica d'aquest potencial és:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}|},$$

on q_i és el valor de cadascuna de les càrregues i $\vec{r}_i$ és la seva posició. En el cas d'una distribució de càrrega contínua descrita per la densitat $\rho(\vec{r})$, s'ha de substituir la suma per una integral. Per a una molècula tindrem dues contribucions diferents al potencial electrostàtic: la dels nuclis i la que prové de la densitat electrònica. Com que el moviment dels nuclis és relativament lent podem fer servir l'expressió clàssica per a la seva contribució. La dels electrons s'ha de calcular com el valor esperat de l'operador corresponent, però el resultat d'aquest càlcul coincideix amb l'expressió clàssica per a una distribució contínua de càrrega electrònica (vegeu l'eq. 6.329 i la discussió que la precedeix):

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}'.$$

El signe del potencial electrostàtic en un punt determinat de l'espai depèn de si predomina la contribució deguda als nuclis o la que prové dels electrons. Així doncs, un reactiu electròfil/nucleòfil que s'acosti es veurà al principi atret cap a les zones on el potencial electrostàtic sigui més negatiu/positiu. D'aquesta manera, representant el potencial electrostàtic molecular es pot esbrinar fàcilment quines zones de la molècula seran preferentment atacades per un reactiu de caràcter electròfil/nucleòfil. L'aspecte qualitatiu d'aquest índex de reactivitat és evident, ja que no té en compte els efectes que pot induir l'electròfil en acostar-se suficientment a la molècula (polarització del núvol electrònic i distorsió de la geometria molecular). En la figura 8.14 es mostra el potencial electrostàtic del p-fluorotoluen sobreimposat a la isosuperfície de densitat electrònica de valor 0,002 a.u. Malgrat que en la reproducció com a escala de grisos no es pugui apreciar la diferència, quan es representa la figura emprant una escala de colors que vagi del vermell (potencial electrostàtic negatiu) al blau (potencial electrostàtic positiu), s'observa la zona del fluor (a la part superior de la figura) en color vermell i la zona corresponent als àtoms d'hidrogen i al grup metil en blau, cosa que indica que els reactius electròfils es veuran atrets per l'àtom de fluor.

El potencial electrostàtic s'ha utilitzat molt en estudis de reconeixement molecular, on s'intenta esbrinar quines són les preferències en l'orientació relativa entre dues molècules, que, per exemple, poden ser un substrat i el centre actiu d'un enzim. També s'ha emprat per esbrinar quines són les regions d'una molècula més aptes per formar enllaços d'hidrogen. Aquest tipus d'estudis són importants quan s'ha de decidir quin és l'empaquetament més favorable per a una molècula orgànica a l'hora de formar un sòlid cristal·lí.

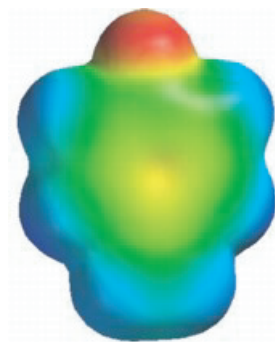


Figura 8.14: Potencial electrostàtic per a la molècula de *p*-fluorotoluen representat com a codi de colors sobre la isosuperfície corresponent a una densitat electrònica de 0,002 u.a..

Càrregues localitzades sobre els àtoms

Les càrregues localitzades sobre els àtoms o, per simplificar, càrregues atòmiques, formen part del llenguatge quotidià del químic, i, a part de les geometries moleculars i les energies corresponents, són una de les magnituds més freqüentment buscades mitjançant l'aplicació de càlculs químicocuàntics. El coneixement de la distribució de càrregues és certament una informació molt valuosa per a un químic experimental, ja que pot donar pistes sobre aspectes complexos, com ara la reactivitat d'una molècula. Com a exemple, podem considerar les estructures de ressonància de l'anió fenòxid (figura 8.15).

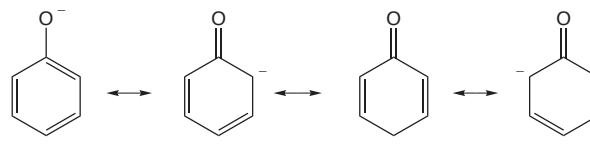


Figura 8.15: Estructures de ressonància de l'anió fenòxid.

que indiquen que la càrrega negativa no es trobarà només sobre l'àtom d'oxigen, sinó que estarà repartida també sobre els carbonis orto i para de l'anell, però no sobre els que es troben en posició meta. Aquestes dades suggereixen que un atac electròfil sobre l'anell tindrà lloc sobre les posicions orto i para. Per arribar a aquestes conclusions a partir d'un càlcul químicocuàntic, podem emprar un mapa de potencial electrostàtic com els que s'han discutit anteriorment, o, com a alternativa més senzilla, dividir la densitat electrònica total entre els diferents àtoms que formen la molècula i obtenir així càrregues atòmiques.

Malgrat la utilitat que tenen aquestes càrregues, representen un problema des

del punt de vista de la química quàntica, ja que, en no ser quantitats mesurables (vegeu l'apartat 6.5.16), no hi ha una manera unívoca de definir-les. En la pràctica s'han dissenyat diferents estratègies per obtenir unes càrregues atòmiques raonables (d'acord amb la intuïció química) que permetin realitzar interpretacions qualitatives com la que acabem de fer sobre la reactivitat de l'ió fenòxid. De totes maneres, cal no oblidar que es tracta de magnituds dependents tant del model computacional escollit com del procediment emprat per calcular-les, i que no té sentit considerar-les rigoroses ni realitzar comparacions entre els valors obtinguts mitjançant procediments diferents. En no ser cap quantitat mesurable, òbviament no és possible comparar-les amb dades experimentals per contrastar-ne la validesa.

A la pàgina 606 s'ha descrit l'anàlisi de població proposada per Mulliken, que permet obtenir càrregues atòmiques a partir dels elements de la matriu de densitat D_{st} i el solapament entre els diferents orbitals atòmics de la base S_{st} . A part de l'anàlisi de població de Mulliken, que és l'esquema de partició més senzill de tots, s'han proposat múltiples alternatives, que empren línies de raonament similars i arriben a diferents definicions de càrregues atòmiques. Cada mètode proposat té els seus avantatges i els seus inconvenients i no creiem necessari en un text introductori discutir aquest tema: ens limitarem a comentar els resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi de població de Mulliken.

- ☞ Un càlcul de les càrregues atòmiques per a l'ió fenòxid a nivell HF/6-31G(d) ens confirma la visió qualitativa obtinguda mitjançant les estructures de resonància. En aquest cas la geometria molecular és:

Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.006170	0.000445	0.000276
2	8	0	2.303494	0.000120	-0.000827
3	6	0	0.308031	-1.212100	0.000212
4	1	0	0.783387	-2.034705	0.000189
5	6	0	-1.091013	-1.212971	-0.000148
6	1	0	-1.566109	-2.035525	-0.000256
7	6	0	-1.791259	-0.000615	-0.000619
8	1	0	-2.741039	-0.000957	-0.001379
9	6	0	-1.092108	1.212444	0.000342
10	1	0	-1.567806	2.034638	0.000482
11	6	0	0.307138	1.212775	0.000950
12	1	0	0.781865	2.035726	0.001510

En aquesta estructura podem identificar l'àtom 1 com el carboni lligat a l'oxigen, el 3 i l'11 com els carbonis en *orto* respecte de l'oxigen, el 5 i el 9 com els carbonis en *meta* respecte de l'oxigen i el 7 com el carboni en *para* respecte

de l'oxigen. En el resultat que dóna GAUSSIAN trobem les càrregues netes localitzades Q_A sobre cada àtom A que estan relacionades amb les càrregues localitzades q_A per l'equació $Q_A = Z_A - q_A$, on Z_A és la càrrega nuclear corresponent a l'àtom A.

Total atomic charges:

```
1
1  C    0.516613
2  O   -0.880144
3  C   -0.311535
4  H    0.121698
5  C   -0.155962
6  H    0.119435
7  C   -0.286084
8  H    0.102605
9  C   -0.155977
10 H    0.119449
11 C   -0.311775
12 H    0.121676
Sum of Mulliken charges= -1.00000
```

Podem veure, doncs, que als àtoms de carboni en meta respecte de l'oxigen els correspon una càrrega negativa més petita que als corresponents a les posicions orto i para.

Un procediment alternatiu per obtenir càrregues atòmiques és intentar ajustar un conjunt de càrregues puntuals centrades sobre els àtoms de manera que aquestes reproduïxin correctament una propietat molecular que sí que estigui ben definida. L'elecció òbvia, en aquest cas, és el potencial electrostàtic discutit en la secció anterior. L'ajust de càrregues atòmiques mitjançant el potencial electrostàtic es basa a trobar un conjunt de càrregues atòmiques efectives (Q_A) que compleixi (vegeu la pàgina 609):

$$V(\vec{r}) \approx \sum_{A=1}^N \frac{Q_A}{|\vec{r}_A - \vec{r}|}.$$

Per realitzar aquest ajust s'han descrit diferents procediments, però en tots els casos s'utilitza una xarxa de punts al voltant de la molècula per als quals es calcula el potencial electrostàtic, que serveix per determinar, mitjançant el mètode dels mínims quadrats, el conjunt de càrregues que minimitza la diferència entre el valor del potencial electrostàtic verdader i l'ajustat. Aquest procediment és, evidentment, força més costós des del punt de vista computacional que l'anàlisi poblacional de Mulliken, encara que, com veurem en els exemples següents, les càrregues obtingudes mitjançant un ajust del potencial electrostàtic presenten una dependència molt menor amb el model computacional emprat.

En la taula 8.13 es presenten els resultats obtinguts per a les càrregues atòmiques de la molècula de formaldehid emprant el mètode HF amb bases de diferent qualitat. Les càrregues han estat calculades mitjançant una partició de Mulliken i mitjançant l'ajust del potencial electrostàtic.

mètode	àtom	STO-3G	6-31G(d)	6-31G (d,p)
Mulliken	C	+0,07	+0,14	+0,20
	O	-0,19	-0,42	-0,38
	H	+0,06	+0,14	+0,09
Pot. electrostàtic	C	+0,35	+0,44	+0,42
	O	-0,29	-0,46	-0,46
	H	-0,03	+0,01	+0,02

Taula 8.13: Càrregues atòmiques localitzades calculades per a la molècula de formaldehid emprant el mètode Hartree-Fock amb diferents bases i usant diferents procediments per a realitzar l'anàlisi poblacional.

De les dades de la taula es desprèn que, des d'un punt de vista qualitatiu, s'obté en tots els casos, amb independència de la base emprada, el resultat esperat per a la polaritat de l'enllaç C-O amb la càrrega negativa sobre l'àtom d'oxigen.

Com afecta la correlació electrònica a les càrregues atòmiques? En general, la tendència és reduir-ne el valor absolut. Això es pot entendre de manera qualitativa si pensem que el que fem en introduir la correlació és moure els electrons de la zona on "es troben" (regions negatives) cap a zones on "no hi són" (regions positives) per tal de disminuir la repulsió interelectrònica. En el cas del formaldehid, per exemple, l'excitació electrònica més important en considerar la correlació és la que mou un electró del parell solitari sobre l'oxigen a l'orbital π^* , que té una contribució més important sobre l'orbital p del carboni que no pas sobre el de l'oxigen. El resultat net de considerar la participació d'una configuració excitada d'aquest tipus és una disminució del valor absolut de la càrrega sobre ambdós àtoms. En la taula 8.14 es presenten els resultats obtinguts emprant diferents mètodes de càlcul, tots ells amb el mateix conjunt de funcions de base, 6-31G(d).

mètode	àtom	HF	MP2	SVWN	MP2
Mulliken	C	+0,14	+0,06	0,00	+0,08
	O	-0,42	-0,32	-0,28	-0,32
	H	+0,14	+0,13	+0,14	+0,12
Pot. electrostàtic	C	+0,44	+0,41	+0,37	+0,41
	O	-0,46	-0,39	-0,37	-0,39
	H	+0,01	-0,01	0,00	-0,01

Taula 8.14: Càrregues atòmiques localitzades calculades per a la molècula de formaldehid emprant diferents mètodes *ab initio* amb la bases 6-31G(d) i usant diferents procediments per a realitzar l'anàlisi poblacional.

Dels valors recollits en la taula es desprèn un altre cop que els valors obtinguts

per a les càrregues atòmiques en una anàlisi de poblacions de Mulliken són més sensibles al mètode que no pas els obtinguts mitjançant un ajust del potencial electrostàtic. És interessant remarcar que, si bé en general les càrregues de Mulliken són qualitativament correctes, en alguns casos poden donar resultats contradictoris en funció del model computacional emprat. En la taula es veu que la càrrega positiva sobre l'àtom de carboni pot arribar a desaparèixer segons el mètode emprat. Els valors obtinguts mitjançant ajustos del potencial electrostàtic són més coherents en aquest aspecte.

Un tema interessant sobre el qual hi ha hagut bastanta discussió recentment és saber si és possible emprar les càrregues obtingudes mitjançant mètodes *ab initio* per construir els potencials empírics emprats en els mètodes de mecànica molecular. La resposta és afirmativa, i sembla que per a molècules orgàniques la millor opció és emprar les càrregues ajustades al potencial electrostàtic obtingut a partir de càlculs de tipus MP2 o DFT i una base de qualitat 6-31G(d).

Moments dipolars i moments multipolars superiors

Com ja s'ha esmentat en la secció 7.3, una manera de caracteritzar la distribució de càrrega d'una molècula és a través de l'expansió d'aquesta en moments multipolars. Des del punt de vista experimental, el moment dipolar elèctric és una magnitud relativament accessible i es disposa de força informació per poder comparar els resultats amb els obtinguts en càlculs mecanicoquàntics. Encara que també es disposi d'informació experimental per a moments multipolars d'ordre superior, aquesta és molt més limitada i la comparació amb els valors calculats és més difícil, per la qual cosa dedicarem la major part d'aquesta secció al càlcul de moments dipolars elèctrics, però farem una breu menció al final del moment quadripolar elèctric.

Els moments multipolars elèctrics són, a diferència de la geometria molecular, magnituds que no depenen de l'energia, sinó que ho fan de la funció d'ona. En els mètodes aproximats en els quals es basen els càlculs químicquàntics sempre és molt més fàcil calcular l'energia acuradament que no pas obtenir la funció d'ona aproximada corresponent. Una altra font d'error en l'estimació de moments multipolars elèctrics és, evidentment, la geometria de partida que s'utilitza en cada cas. Normalment, per a les geometries optimitzades els moments multipolars se solen calcular emprant el mateix model computacional que s'utilitza per a l'optimització geomètrica, encara que en el cas de molècules molt grans sovint l'optimització es realitza emprant un model de menor qualitat. És difícil estimar la magnitud de l'error que es comet en els moments dipolars a causa dels errors associats a la geometria, per la qual cosa no inclourem aquí una discussió detallada d'aquest punt.

- ☛ Com a exemple de càlcul de moments dipolars usant GAUSSIAN, avaluarem aquesta magnitud per a la piridina usant el model computacional HF/6-31G(d). Per a això només cal un fitxer d'entrada on optimitzem la geometria molecular:

HF/6-31G(d) OPT

piridina

O 1

n	0.0000	-1.400599	0.000
c	-1.1305	-0.717497	0.000
h	-2.0356	-1.299360	0.000
c	-1.1901	0.666210	0.000
h	-2.1396	1.168583	0.000
c	0.0000	1.372333	0.000
h	0.0000	2.447754	0.000
c	1.1901	0.666172	0.000
h	2.1396	1.168517	0.000
c	1.1305	-0.717530	0.000
h	2.0356	-1.299422	0.000

Un cop optimitzada l'estructura, hem de considerar l'orientació estàndard per interpretar els moments multipolars:

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-1.182537	0.750523	0.000000
2	6	0	0.000000	1.338967	0.000000
3	1	0	-0.006266	2.414946	0.000000
4	6	0	1.200212	0.647816	0.000000
5	1	0	2.133167	1.180285	0.000000
6	6	0	1.158671	-0.735377	0.000000
7	1	0	2.066657	-1.311650	0.000000
8	6	0	-0.075272	-1.361785	0.000000
9	1	0	-0.159936	-2.432641	0.000000
10	6	0	-1.211605	-0.569995	0.000000
11	1	0	-2.187906	-1.022366	0.000000

Amb aquestes dades veiem que la molècula queda orientada com es mostra en la figura 8.16 i que el moment dipolar:

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 1.9534 Y= -1.2398 Z= 0.0000 Tot= 2.3136

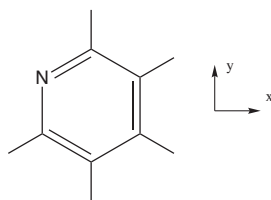


Figura 8.16: Orientació en l'espai escollida per al càlcul del moment dipolar elèctric de la molècula de piridina.

és aproximadament en la direcció de la bisectriu dels eixos x i y . El valor calculat per al mòdul del moment dipolar reproduïx força bé el valor experimental, que és de 2,19 Debye.

En la taula 8.15 es presenten alguns exemples de la qualitat dels resultats que es pot esperar en calcular moments dipolars elèctrics mitjançant el mètode Hartree-Fock emprant bases de diferent qualitat. Malgrat que el moment dipolar elèctric sigui una magnitud vectorial, de la qual es poden calcular tots tres components, la comparació amb les dades experimentals es limita sovint al seu mòdul (en el cas del CO, el signe indica també la direcció del vector al llarg de l'eix molecular).

	STO-3G	6-31G	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	exp.
H ₂ O	1,71	2,50	2,15	2,02	1,94
H ₂ S	1,03	1,87	1,39	1,15	0,97
NH ₃	1,88	1,38	1,84	1,62	1,47
PH ₃	0,60	1,29	0,89	0,76	0,58
CH ₃ F	1,15	2,65	1,98	2,03	1,86
CH ₃ Cl	2,34	2,81	2,25	2,19	1,87
CO	0,12	-0,57	-0,26	-0,15	0,11
CS	1,01	0,74	1,34	1,78	1,97
LiCl	5,40	8,37	7,65	7,39	7,12
NaCl	9,14	10,25	9,53	9,49	8,50

Taula 8.15: Mòdul del moment dipolar elèctric (D) calculat per a diferents molècules emprant el mètode HF amb bases de diferent qualitat. El signe negatiu en el cas del CO indica que el moment dipolar calculat és en la direcció oposada a la del determinat experimentalment.

Els resultats recollits en la taula mostren que l'error comès en l'avaluació del moment dipolar elèctric emprant el mètode HF pot arribar a ser considerable, fins i tot emprant bases esteses. En general, s'obté una descripció qualitativament correcta del moment dipolar, encara que, des del punt de vista quantitatiu, els valors calculats no són massa fiables. És curiós observar que en molts casos, a causa d'una cancel·lació d'errors fortuïta, el moment dipolar obtingut emprant

una base mínima és més semblant a l'experimental que no pas els corresponents a bases de major qualitat. Aquesta tendència no és, però, sistemàtica (per exemple per al fluorometà amb base mínima s'obté un valor massa petit, mentre que per al clorometà s'obté un valor massa gran) i no es recomana emprar els càlculs HF amb base mínima per fer estimacions del moment dipolar elèctric si no és estrictament necessari per les dimensions del sistema que es preten estudiar.

Un cas interessant que s'ha emprat molt sovint per il·lustrar les mancances del mètode HF en l'estimació de moments dipolars elèctrics és el de la molècula de CO. En la taula s'aprecia que, excepte per al càlcul amb base mínima, el signe del moment dipolar calculat és contrari a l'obtingut experimentalment (el signe positiu correspon a una polaritat $C^\delta-O^\delta+$). En aquest cas, la descripció del moment dipolar donada pel mètode HF és fins i tot qualitativament incorrecta, situació que s'ha utilitzat, de manera injusta, per deduir que el mètode HF no és fiable en el càlcul de moments dipolars elèctrics. La situació real, creiem, però, que no és tan pessimista. Per a la majoria de molècules, el mètode HF dóna, tal i com ja s'ha esmentat, una descripció qualitativament correcta de la polaritat de la molècula, encara que en casos en què el valor del moment dipolar és petit s'ha d'anar amb compte i s'ha de preveure que potser l'orientació no sigui correcta.

Excepte casos com el del CO, que podem denominar *patològics*, es pot concloure que, emprant una base que com a mínim inclogui funcions de polarització, el mètode HF és capaç de donar valors raonables per al moment dipolar elèctric per a la majoria de molècules, encara que aquests s'han de considerar només semiquantitatius i poden presentar unes discrepàncies significatives respecte dels valors experimentals. Un estudi amb un nombre major de compostos confirma la tendència que s'intueix en la taula 8.15: els moments dipolars calculats a nivell HF amb bases d'una qualitat raonable tendeixen a ser una mica superiors als determinats experimentalment, mentre que en el cas de les bases mínimes el valor calculat tendeix a ser infraestimat. L'addició de funcions de polarització tendeix normalment a reduir el valor calculat (compareu els valors de les columnes 6-31G i 6-31G(d,p)). Un fet general que s'ha observat és que l'error comès en el moment dipolar elèctric avaluat mitjançant el mètode HF és molt menor (de l'ordre d'un terç) en molècules amb enllaços senzills que no pas en compostos amb enllaços múltiples.

Observant els valors recollits en la taula 8.16 es dedueix que la inclusió de la correlació electrònica en el càlcul és capaç de millorar substancialment els valors dels moments dipolars elèctrics calculats a nivell HF. En general, s'observa que els mètodes basats en la DFT solen ser més fiables que no pas el mètode MP2, que com pot observar-se en la taula, segueix predint de manera incorrecta la direcció del moment dipolar en la molècula de CO.

Els moments multipolars superiors no són fàcils de mesurar experimentalment, raó per la qual no es disposa de massa informació fiable sobre aquestes propietats. Pel que fa al moment quadrupolar elèctric, la tècnica emprada és l'espectroscòpia Zeeman-rotacional, que, encara que no es tracta d'una tècnica rutinària, sí que permet en l'actualitat obtenir uns valors força acurats per a aquesta magnitud. Des del punt de vista computacional, totes les consideracions que hem esmentat per

	HF	SVWN	BLYP	B3LYP	MP2	exp.
H ₂ O	2,15	2,09	1,99	2,04	2,20	1,94
NH ₃	1,84	1,91	1,84	1,85	1,93	1,47
CH ₃ F	1,98	1,55	1,61	1,71	2,10	1,86
CO	-0,26	0,19	0,14	0,06	-0,44	0,11
LiCl	7,65	-	-	-	7,64	7,12

Taula 8.16: Mòdul del moment dipolar elèctric (D) calculat per a diferents molècules emprant diferents mètodes *ab initio* amb la base 6-31G(d,p). El signe negatiu en el cas del CO indica que el moment dipolar calculat és en la direcció oposada a la del determinat experimentalment.

al moment dipolar són, en general, vàlides per al moment quadrupolar. Malgrat que alguns programes com ara GAUSSIAN calculen moments multipolars elèctrics superiors (moments octupolar i hexadecapolar) de manera rutinària, aquestes propietats tenen un interès relativament escàs en els camps més convencionals de la química, per la qual cosa no han estat mesurades extensivament. Dels pocs estudis realitzats comparant les dades experimentals amb els resultats de càlculs mecánicoquàntics es poden treure conclusions similars a les donades per als moments dipolar i quadrupolar: els càlculs HF amb una base que inclogui funcions de polarització són capaços de reproduir correctament les dades experimentals. De totes maneres, tal com apunten alguns autors, no hi ha cap raó particular per suposar que els valors experimentals que es troben en la bibliografia per a moments multipolars elèctrics superiors siguin més fiables que els calculats.

Funcions resposta

Fins a aquest moment ens hem limitat a l'estudi de les propietats moleculars que poden ser determinades directament, ja sigui a partir de l'energia total del sistema o de la funció d'ona de l'estat en qüestió. En aquesta secció ens fixarem en un conjunt de propietats que determinen la resposta d'una molècula a la presència d'un camp elèctric i/o magnètic extern. Començarem la discussió de les anomenades *funcions resposta* considerant la influència d'un camp elèctric sobre les propietats moleculars.

Polaritzabilitat i hiperpolaritzabilitats. La resposta de les molècules a un camp elèctric extern és força diferent si aquest és estàtic o dinàmic, per la qual cosa sovint es troben determinacions experimentals tant de funcions resposta dinàmiques com de funcions resposta estàtiques. En aquest treball, ens limitarem a l'estudi de les funcions resposta estàtiques, que en el cas d'un camp elèctric s'anomenen *polaritzabilitat* i *hiperpolaritzabilitat estàtiques*.

En l'apartat 7.3.1 s'ha vist que la presència d'un camp elèctric estàtic $\vec{F}$ modifica els moments multipolars elèctrics d'un sistema. Aquestes modificacions es poden expressar com desenvolupaments en sèrie de potències del camp i de les seves derivades (eqs. 7.38 i 7.39); en aquest cas, les polaritzabilitats i les hi-

perpolaritzabilitats són els coeficients d'aquests desenvolupaments, i aquestes es poden definir com derivades dels moments multipolars elèctrics respecte d'un camp elèctric estàtic i uniforme aplicat sobre el sistema (eqs. 7.43 i 7.46) o com derivades de l'energia total respecte del camp (eqs. 7.47 a 7.49).

Les dues definicions anteriors ens permeten accedir computacionalment a la polaritzabilitat i la hiperpolaritzabilitat de dues maneres alternatives: estudiant la variació de l'energia amb el camp extern emprant la teoria de pertorbacions o estudiant la variació del moment dipolar elèctric en aplicar el camp. L'opció més emprada és aquesta segona, per la qual cosa limitarem la nostra exposició a desenvolupar només aquesta tècnica.

Una alternativa per dur a terme aquest propòsit és el mètode del camp finit desenvolupat per Kurtz *et al.* (H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart i K. M. Dieter, J. Comput. Chem. **11**, 82 (1990)) i que es basa a aplicar un camp elèctric uniforme alineat amb la direcció dels eixos o amb les bisectrius d'aquests. Utilitzant valors petits per a la intensitat del camp es poden deduir les equacions següents per als components del tensor de polaritzabilitat α :

$$\alpha_{aa}F_a = \frac{2}{3} [d_a(F_a) - d_a(-F_a)] - \frac{1}{12} [d_a(2F_a) - d_a(-2F_a)]$$

$$\alpha_{ab}F_b = \frac{2}{3} [d_a(F_b) - d_a(-F_b)] - \frac{1}{12} [d_a(2F_b) - d_a(-2F_b)]$$

Així doncs, per calcular els components del tensor de polaritzabilitat α emprant aquest mètode, s'hauran de realitzar dotze càlculs SCF, amb intensitats de camp $\pm F_a$ i $\pm 2F_a$, amb $a = x, y, z$. Per als components del tensor corresponent a la primera hiperpolaritzabilitat β , es poden deduir unes equacions similars que impliquen les mateixes determinacions del moment dipolar, per la qual cosa no cal realitzar cap càlcul addicional per avaluar-los. Les equacions per determinar els components del tensor corresponent a la segona hiperpolaritzabilitat (γ), impliquen la determinació del moment dipolar elèctric quan el camp està dirigit segons la bisectriu dels eixos, $d_a(\pm F_a, \pm F_b)$, per la qual cosa són necessaris dotze càlculs SCF addicionals.

Per al càlcul dels moments dipolars induïts pel camp, s'ha de modificar la matriu de Fock emprada en el càlcul autocoherent (eq. 6.145):

$$f_{st}^{(1)} = f_{st}^{(0)} + F_a \langle \chi_s | r_a \chi_t \rangle.$$

Un cop construïda la matriu de Fock en presència del camp, es calcula de manera autoconsistent la matriu de densitat pertorbada que permet avaluar el moment elèctric induït. En estudis realitzats per a diferents molècules s'ha trobat que els valors més acurats per a les funcions resposta emprant aquest mètode s'obtenen per a valors del camp elèctric F_a de 10^{-2} a 10^{-3} u.a.. Pel que fa als conjunts de base que s'han d'emprar en aquests estudis, s'ha vist que les bases més emprades comunament per a la determinació de la geometria molecular solen donar resultats bastant dolents per a les funcions resposta. Aquest fet es pot explicar

tenint en compte que en l'optimització de la geometria molecular les regions més allunyades del nucli tenen una influència relativament petita i, en canvi, com que aquestes regions són precisament les més polaritzables, la seva influència en les funcions resposta és molt important. Així doncs, s'han dissenyat conjunts de funcions de base especials per al càlcul de les funcions resposta. Es tracta de conjunts de qualitat triple zeta de valència i amb funcions de polarització sobre tots els àtoms.

Les dades experimentals disponibles sovint es limiten a la polaritzabilitat mitjana:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

i l'anisotropia de la polaritzabilitat $|\Delta\alpha|^2$:

$$|\Delta\alpha|^2 = \frac{3\text{Tr}\alpha^2 - (\text{Tr}\alpha)^2}{2}.$$

La primera hiperpolaritzabilitat mitjana $\bar{\beta}$ es defineix com:

$$\bar{\beta} = \frac{3}{5} \sum_{a=x,y,z} \beta_{aaz},$$

on z és la direcció del moment dipolar elèctric permanent de la molècula.

La quantitat relacionada amb la segona hiperpolaritzabilitat que sol donar-se en els estudis experimentals és el seu valor mitjà, definit com:

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{5} \sum_{a,b=x,y,z} \gamma_{aabb}.$$

Com a exemple de la qualitat dels resultats que es poden esperar en un estudi computacional d'aquestes propietats, en la taula 8.17 es recullen els valors calculats per a les polaritzabilitats d'algunes molècules usant diferents mètodes computacionals.

Estudis més exhaustius mostren que els resultats obtinguts en el càlcul de les funcions resposta elèctriques presenten uns errors de prop del 10% per a $\bar{\alpha}$, del 20% per a $\bar{\beta}$ i del 30% per a $\bar{\gamma}$. Aquesta precisió permet realitzar estudis qualitius fiables de les tendències mostrades per a les hiperpolaritzabilitats en variar l'estructura electrònica dels diferents compostos. Cal recordar, però, que, tal com s'ha esmentat anteriorment, aquests resultats depenen fortament de la base escollida i és necessari emprar funcions de base especialment optimitzades per a aquest tipus de càlculs. És curiós comprovar com el mètode HF, tot i predint una orientació incorrecta per al moment dipolar de la molècula de CO, és capaç de reproduir de manera força acurada els valors d' $\bar{\alpha}$ i de $\bar{\beta}$.

Magnetitzabilitat. Com s'ha vist en l'apartat 7.3 els àtoms i les molècules en estats electrònics degenerats poden tenir moment dipolar magnètic permanent.

molècula	mètode	$\bar{\alpha}$	$ \Delta\alpha $	$\bar{\beta}$	$\bar{\gamma}$
H ₂ O	HF	8,55	1,05	-10,80	-
	CCSD(T)	9,79	0,34	-18,00	1800,0
	BLYP	10,26	0,32	-22,30	2179,3
	exp.	9,92	0,66	-22,0±0,9	2311,0±120,0
NH ₃	HF	12,96	0,58	-15,10	-
	CCSD(T)	14,38	2,01	-34,30	4200,0
	BLYP	14,94	2,31	-34,87	4742,5
	exp.	14,53	1,94	-48,9±1.2	6147,0±110,0
CO	HF	12,23	3,37	21,10	-
	CCSD(T)	13,04	3,92	23,50	1590,0
	BLYP	13,43	3,54	21,99	1960,7
	exp.	13,37	3,59	30,2±3,2	1720,0±48,0

Taula 8.17: Polaritzabilitats mitjanes, anisotropies de la polaritzabilitat, primeres hiperpolaritzabilitats mitjanes i segones hiperpolaritzabilitats mitjanes (totes les dades en unitats atòmiques) calculades emprant diferents mètodes computacionals i bases dissenyades expressament per al càlcul de funcions resposta elèctriques. Dades extretes de: P. Calaminici et al. J. Phys. Chem., 109 (1998), 7756.

De totes maneres, atès que per a la gran majoria de molècules estables l'estat fonamental és un singlet de capes tancades, es dedueix que les molècules amb moment dipolar magnètic permanent diferent de zero són relativament poc abundants. En presència, però, d'un camp magnètic extern, es crea un moment dipolar magnètic induït, que pot ser descrit pel desenvolupament en sèrie de potències del camp magnètic (eq. 7.51). El terme més important d'aquest desenvolupament és la magnetitzabilitat ξ , l'anàleg magnètic de la polaritzabilitat. Aquesta magnitud se sol dividir en dos termes: la component diamagnètica ξ^d (negativa) i la component paramagnètica ξ^p (positiva), donades per les equacions 7.56 i 7.55, respectivament.⁶ Tant ξ^d com ξ^p són propietats tensorials.

El càlcul de la contribució diamagnètica a la magnetitzabilitat, que és la component dominant de la susceptibilitat macroscòpica (vegeu l'eq. ??) en molècules que no tenen moment magnètic permanent, és relativament senzill, i la concordança amb les dades experimentals és força bona emprant càlculs HF amb bases moderades. La relació entre la magnetitzabilitat (propietat microscòpica) i la susceptibilitat magnètica molar (propietat macroscòpica) és:

$$(\chi_m^d)_{aa} = \mu_0 N_A \xi_{aa}^d.$$

En la taula 8.18 es recullen alguns resultats per a la susceptibilitat magnètica molar d'alguns compostos aromàtics obtinguts mitjançant càlculs HF amb una base triple-z de valència amb funcions de polarització.

⁶Aquesta partició de la magnetitzabilitat depèn de l'origen que s'esculli per al gauge, per la qual cosa s'ha d'anar en compte amb la interpretació que es fa de cadascun dels termes per separat.

		$\chi_{aa}^d / 10^{-5} \text{JT}^{-2} \text{mol}^{-1}$	
<i>compost</i>		<i>calc.</i>	<i>exp.</i>
furà	xx	-317,2	-313,9
	yy	-188,3	-189,5
	zz	-186,8	-182,5
benzè	xx = yy	-291,2	-286,0
	zz	-509,6	-508,0
piridina	xx	-733,3	-732,4
	yy	-515,4	-509,7
	zz	-296,6	-293,3

Taula 8.18: Susceptibilitat magnètica molar d'alguns compostos aromàtics obtinguts mitjançant càlculs HF amb una base triple-z de valència amb funcions de polarització.

El càlcul de la contribució paramagnètica és una mica més difícil i no ens estendrem més sobre aquest tema. El problema principal d'aquestes dificultats és que la pertorbació és imaginària (hi intervé l'operador $\widehat{L}_z$), i això fa que les funcions d'ona d'ordre zero siguin complexes.

Per acabar aquest apartat, és important remarcar que en una molècula immersa en un camp magnètic, l'hamiltonià haurà de ser modificat per tenir en compte la presència de nuclis amb un moment dipolar magnètic permanent, que contribuiran a la susceptibilitat magnètica de la mostra. Aquests efectes són especialment importants en els experiments de ressonància magnètica nuclear i seran estudiats més endavant, en la secció dedicada al càlcul de constants d'apantallament.

8.5.3 Espectroscòpia

En les seccions següents presentarem de manera breu la informació sobre diferents tipus de tècniques espectroscòpiques que es pot obtenir avui en dia mitjançant mètodes *ab initio* o DFT. Aquest repàs no pretén ser en cap moment exhaustiu, sinó que pretén donar una visió de conjunt de les principals aplicacions de la química quàntica en aquest camp. Per a estudis més detallats d'aspectes particulars, recomanem al lector que consulti les referències que es donen al final del capítol.

Freqüències de vibració i espectres IR / Raman

Els mètodes de la química quàntica actual són capaços de reproduir força acuradament l'energia total de les diferents configuracions espacials d'àtoms i, per tant, la geometria molecular. Tenint en compte aquest fet, és fàcil suposar que no només es reproduirà correctament l'energia total per als mínims de la superfície d'energia potencial, sinó que també serà possible obtenir energies correctes per als punts propers de la SEP i variacions de l'energia total en funció dels canvis geomètrics, que és el que ens interessa més en aquesta secció. Aquest tipus d'informació es pot ob-

tenir experimentalment a partir dels espectres vibracionals, ja que les freqüències vibracionals d'equilibri són les segones derivades de l'energia total respecte de la geometria molecular (vegeu la secció 6.6 i l'apartat 7.9.2). A causa de la dependència de les segones derivades de l'energia, aquest tipus de propietats són més difícils d'avaluar amb precisió que no pas les estructures d'equilibri, però, malgrat tot, veurem que els mètodes de la química quàntica permeten obtenir informació força fiable en aquest camp.

Els dos paràmetres principals que s'empren per caracteritzar les transicions en un espectre vibracional són la freqüència (o nombre d'ones) a la qual es dona la transició i la intensitat d'aquesta. En la figura 7.36 es mostra un espectre vibracional (IR) típic, en el qual s'indiquen les freqüències dels pics més característics. Com ja s'ha indicat en el capítol 7, la intensitat de les transicions depèn de les derivades del moment dipolar elèctric respecte de la geometria molecular (eq. 7.199), magnituds que són accessibles computacionalment d'una manera relativament fàcil.

En primer lloc s'optimitzarà l'estructura molecular. Després s'obtindrà la matriu de constants de força o matriu hessiana del sistema per a la geometria optimitzada, que cal diagonalitzar per obtenir els modes normals de vibració (pàgines 656 a 662) i les freqüències associades a cadascun d'aquests. En aquest punt és important comprovar que realment es disposa d'una estructura d'equilibri, és a dir, corresponent a un mínim sobre la SEP, mirant que s'hagin obtingut $3N-6$ valors propis positius⁷ (o, equivalentment, $3N-6$ freqüències de vibració reals). Si obtinguéssim una freqüència imaginària, ens trobaríem en el cas d'un estat de transició, situació que serà descrita més endavant. Les geometries amb més d'una freqüència imaginària no tenen cap interès interpretatiu. En alguns casos, sobretot quan el mínim que interessa es troba en una regió bastant plana de la superfície d'energia potencial, l'error numèric comès en la localització del mínim pot donar lloc a freqüències de vibració imaginàries. En efecte, per a les direccions al voltant del mínim per a les quals la SEP varii molt lentament, s'haurien d'obtenir freqüències de vibració molt baixes (valors propis petits en la diagonalització de la hessiana), i pot ser que, a causa de la imprecisió dels càlculs, s'obtinguin valors propis negatius (freqüències imaginàries). Un cas típic d'aquest problema és el de les molècules orgàniques on hi ha grups (per exemple, el metil) amb una barrera de rotació molt baixa al voltant de l'enllaç C-C. L'anàlisi del mode corresponent a la freqüència imaginària ens indicarà en cada cas de quin tipus de moviment nuclear es tracta. Per solucionar el problema es pot intentar millorar els llimdars de convergència en el procés d'optimització, per tal d'acostar-se tant com sigui possible al mínim sobre la SEP.

Seguint el procediment descrit, es poden obtenir dades corresponents tant a espectres IR com a espectres Raman. La diferència entre ambdues tècniques estarà determinada per les intensitats relatives de les diferents transicions, que s'hauran de calcular avaluant les integrals de dipol o de polaritzabilitat implicades en les regles de selecció de cadascuna de les dues tècniques (vegeu els apartats 7.9.2 i 7.11.1). Tal com s'ha vist en seccions anteriors, les dades que depenen de l'energia

⁷Per a molècules lineals n'obtidrem $3N-5$.

del sistema (per exemple, les freqüències de vibració) són més fàcils d'avaluar que no pas les que depenen de la funció d'ona (com ara les integrals de dipol o de polaritzabilitat necessàries per calcular les intensitats de les transicions). Per aquest fet, les intensitats calculades per a les transicions espectroscòpiques només es poden considerar de manera qualitativa, mentre que l'acord entre les freqüències calculades i els seus valors obtinguts experimentalment és força satisfactori.

- ☞ Com a exemple, estudiarem l'espectre IR/Raman de la molècula de CO₂ calculat emprant el model HF/6-31G. En aquest cas, usarem un fitxer de dades compost de dos càlculs que s'executen seqüencialment: en primer lloc, l'optimització de la geometria, i, en segon lloc, el càlcul de l'espectre pròpiament dit:

```
$RunGauss
%chk=co2
#t RHF/6-31G Opt

CO2 // Optimitzacio de la geometria

O 1
C
O 1 dhh
O 1 dhh 2 180.

dhh = 1.14

--Link1--
%chk=co2
#t RHF/6-31G  Geom=Check Guess=Read Freq

CO2 // Calcul de freqüencies de vibracio

O 1
```

En el fitxer de sortida trobem en primer lloc la geometria de la molècula optimitzada (cal prendre l'orientació standard per interpretar posteriorment de manera correcta els moviments dels àtoms en cada mode de vibració):

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	O	0.000000	0.000000	0.000000
2	8	O	0.000000	0.000000	1.161011
3	8	O	0.000000	0.000000	-1.161011

En la informació que s'escriu en el segon càlcul trobem la llista de les freqüències de vibració i els corresponents modes normals de vibració:

Full mass-weighted force constant matrix:

Low freq. 0.001 0.001 0.001 1.373 1.373 656.576

Low freq. 656.576 1407.436 2374.452

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),

Raman scattering activ. (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coord.

		1	2	3
		PIU	PIU	SGG
Frequencies --		656.5762	656.5762	1407.4364
Red. masses --		12.8774	12.8774	15.9949
Frc consts --		3.2708	3.2708	18.6677
IR Inten --		67.1640	67.1640	0.0000
Raman Activ --		0.0000	0.0000	12.0137
Depolar --		0.0000	0.0000	0.2040

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.88	0.00	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	8	0.00	-0.33	0.00	-0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71
3	8	0.00	-0.33	0.00	-0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.71

		4
		SGU
Frequencies --		2374.4524
Red. masses --		12.8774
Frc consts --		42.7764
IR Inten --		918.7882
Raman Activ --		0.0000
Depolar --		0.0000

Atom	AN	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.88
2	8	0.00	0.00	-0.33
3	8	0.00	0.00	-0.33

En primer lloc veiem les 3N freqüències calculades, de les quals, tal com cal esperar per a una molècula lineal, cinc són pràcticament nul·les. A continuació s'inclou una taula per a cadascun dels 3N-5 modes vibracionals, on s'indica la simetria dels modes vibracionals, la freqüència de vibració, les intensitats a l'IR i l'activitat al Raman, seguides dels desplaçaments atòmics corresponents a cadascun dels modes. L'anàlisi dels modes normals de vibració (vegeu l'exercici 6.121, a la pàg. 666) es realitza de manera anàloga a la que s'ha discutit en els exemples de les pàgines 662-664. El resultat és el que es mostra gràficament a la pàgina 664. És interessant comprovar que només són actius a l'IR els modes 1, 2 i 4, mentre que el mode 3 ho és al Raman.

Pel que fa a la comparació de les dades calculades amb valors experimentals, aquesta no és gens trivial. En condicions ideals, les freqüències vibracionals es poden mesurar amb una precisió de prop d'1 cm^{-1} o fins i tot menor. En molècules amb més de cinc o sis àtoms apareixen, però, problemes addicionals que dificulten la mesura. A temperatura ambient, en aquests sistemes hi ha molts estats rotacionals amb poblacions significatives, per la qual cosa en l'espectre s'obtenen bandes amples en lloc de pics estrets. En les regions de l'espectre on apareguin un gran nombre de transicions - per exemple, en la zona on apareixen les tensions dels enllaços C-H en una molècula d'hidrocarbur-, les envelopants rotacionals dels diferents pics se sobreposen i és força difícil localitzar un pic concret. En aquestes condicions no és estrany trobar diferències de fins a 50 cm^{-1} en assignacions de freqüències.

Pel que fa als mètodes computacionals, tenim, a part de l'error inherent al model emprat, dues fonts d'error addicionals: les incerteses numèriques del mètode emprat per obtenir les segones derivades necessàries per construir la matriu Hessiana i les incerteses numèriques del mètode emprat en l'obtenció de la geometria d'equilibri. Per als mètodes més usuals (HF, MP2 i DFT), es disposa d'algoritmes per al càlcul analític de les segones derivades que eliminen els errors relacionats amb el càlcul d'aquestes magnituds. En altres mètodes més complexos, les segones derivades s'han d'obtenir numèricament i cal tenir en compte els errors relacionats amb la precisió del mètode numèric emprat. En general, si es pot escollir entre el procediment analític i el numèric per avaluar les segones derivades, és molt millor usar el primer. Les freqüències calculades de diferents maneres solen coincidir entre si, amb discrepàncies de valors que ronden els 5 cm^{-1} , encara que en alguns casos, poc freqüents, les discrepàncies poden superar els 20 cm^{-1} . Els errors deguts a petites diferències en les geometries d'equilibri utilitzades per al càlcul de freqüències poden arribar a ser més importants. En la taula 8.19 es donen les freqüències calculades per a la molècula d'amoníac emprant tres estructures lleugerament diferents.

mode	simetria	freqüències calculades (cm^{-1})		
		geom. equilibri	N-H + 0,005 Å	H-N-H + 0,5°
tensió-s	a_1	3695	3638	3694
deformació-s	a_1	1203	1228	1179
tensió-d	e	3829	3769	3830
deformació-d	e	1847	1856	1845

Taula 8.19: Freqüències de vibració calculades per a la molècula d'amoníac (HF/6-31G(d)) emprant la geometria d'equilibri, una geometria amb els enllaços N-H 0,005 Å més llargs i una geometria on s'ha incrementat els angles H-N-H en 0,5°.

Els valors d'aquesta taula posen de manifest que és extremament important, per al càlcul de freqüències de vibració, disposar d'una geometria d'equilibri tan precisa com sigui possible.

Com a exemple de la qualitat dels resultats que es poden esperar en calcular la informació que proporciona un espectre vibracional, considerarem en primer lloc

molècula	freqüència calculada					freqüència experimental	
	HF	MP2	SVWN	BLYP	B3LYP	d'equilibri	origen banda
H ₂	4647	4528	4206	4372	4451	4401	4160
CO	2438	2113	2167	2105	2208	2170	2143
N ₂	2763	2173	2401	2336	2457	2360	2331
F ₂	1245	1008	1084	985	1061	923	891
Li ₂	339	368	330	332	342	351	346

Taula 8.20: Freqüències de vibració calculades per a algunes molècules diatòmiques emprant diferents mètodes computacionals. En tots els casos s'usa una base de qualitat 6-31G(d).

les freqüències per a un conjunt de molècules diatòmiques. En la taula 8.20 es recullen els valors de la freqüència calculats emprant diferents models computacionals amb la base amb 6-31G(d), comparats amb les dades experimentals disponibles. Per a aquests compostos, hi ha suficient informació espectroscòpica per poder determinar les freqüències vibracionals d'equilibri, que són més apropiades per a la comparació amb les dades calculades que no pas els orígens de les bandes (vegeu l'apartat 8.3.10.2). Les primeres es desvien significativament de les segones: són, de mitjana, aproximadament un 3% majors. Malauradament, només es poden determinar freqüències d'equilibri experimentals per a molècules molt petites, per la qual cosa caldrà, en el cas general, tenir en compte que les freqüències mesurades experimentalment no són comparables directament amb les calculades (llevat que es calculin també les constants d'anharmonicitat).

molècula	mode	freq. calc.				freq. exp.	
		HF	MP2	BLYP	B3LYP	d'eq.	or. banda
H ₂ O	<i>a</i> ₁ <i>s-stretch</i>	4070	3772	3584	3735	3832	3657
	<i>a</i> ₁ <i>bend</i>	1826	1737	1607	1647	1648	1595
	<i>b</i> ₁ <i>a-stretch</i>	4188	3916	3709	3857	3943	3756
HCN	σ^+ <i>stretch CH</i>	3679	3517	3381	3467	3311	3442
	σ^+ <i>stretch CN</i>	2438	2038	2132	2223	2097	2129
	π <i>bend</i>	889	702	765	805	712	727
H ₂ CO	<i>a</i> ₁ CH ₂ <i>s-stretch</i>	3159	3019	2804	2917	2783	2944
	<i>a</i> ₁ CO <i>stretch</i>	2028	1786	1775	1850	1746	1764
	<i>a</i> ₁ CH ₂ <i>scissor</i>	1680	1567	1521	1563	1500	1563
	<i>b</i> ₁ CH ₂ <i>a-stretch</i>	3231	3064	2839	2968	2843	3009
	<i>b</i> ₁ CH ₂ <i>rock</i>	1384	1249	1242	1279	1249	1287
	<i>b</i> ₂ CH ₂ <i>wag</i>	1336	1194	1154	1198	1167	1191

Taula 8.21: Freqüències de vibració calculades per a algunes molècules poliatòmiques emprant diferents mètodes computacionals. En tots els casos s'usa una base de qualitat 6-31G(d).

La tendència general observada en la taula 8.20 és que en la major part dels

<i>model</i>	<i>factor d'escala</i>	
	<i>freqüències</i>	<i>correcció ZPE</i>
HF/6-31G(d)	0,8929	0,9135
MP2/6-31G(d)	0,9427	0,9646
SVWN/6-31G(d)	0,9833	1,0079
BLYP/6-31G(d)	0,9940	1,0119
B3LYP/6-31G(d)	0,9613	0,9804

Taula 8.22: Factors d'escala usats per corregir les freqüències vibracionals en la simulació d'espectres de vibració i en l'estimació de l'energia del punt zero (ZPE).

casos se sobreestimen lleugerament les freqüències vibracionals. Per al mètode HF, la tendència és més exagerada, amb diferències significatives que arriben fins i tot als 400 cm^{-1} . Les freqüències calculades a nivell MP2 o emprant els mètodes basats en la DFT s'acosten més a les experimentals.

En la taula 8.21 es presenten freqüències de vibració calculades, emprant diferents mètodes, per a unes quantes molècules poliatòmiques senzilles. Les tendències generals observades són les mateixes que les esmentades anteriorment per a les molècules diatòmiques: tots els mètodes tendeixen a sobreestimar el valor de les freqüències de vibració. En aquest cas, la desviació és especialment significativa per al mètode HF.

En estudis més exhaustius s'ha trobat que es tracta d'un error sistemàtic i que, per tant, la desviació entre les freqüències calculades i les experimentals es pot minimitzar multiplicant els valors calculats per un factor constant. En la taula 8.22 es mostren els factors d'escala utilitzats per a alguns dels models computacionals més emprats. S'hi inclou també el factor d'escala adoptat per a l'avaluació de l'energia del punt zero en càlculs de magnituds termodinàmiques (vegeu la secció 8.5.4), que és lleugerament diferent de l'emprat per calcular freqüències de vibració.

Transicions electròniques i espectres UV / visible

Una de les tècniques més sovint emprades en l'estudi de les propietats moleculars és l'espectroscòpia electrònica, en la qual s'estudien les transicions entre estats electrònics. Aquesta tècnica permet obtenir no només informació sobre l'estat fonamental de la molècula, sinó també sobre algunes de les característiques d'estats excitats que són difícils d'obtenir per altres vies experimentals. Una de les principals dades que es poden obtenir emprant aquesta tècnica és la separació energètica entre l'estat electrònic fonamental i els diferents estats excitats. En aquesta secció ens limitarem a presentar alguns exemples de com els mètodes de càlcul mecànic quàntic han estat emprats en la interpretació d'espectres UV/visibles. Com en el cas de l'espectroscòpia vibracional discutida en l'apartat anterior, no només és possible avaluar l'energia a la qual apareixerà una transició, sinó que també en podem calcular la intensitat avaluant les integrals de dipol corresponents (vegeu l'apartat 7.9.3).

En l'estudi teòric d'espectres electrònics s'han d'emprar mètodes que ens permetin estudiar estats excitats. Un d'aquests és el mètode CI-S, en el qual es modelitzen els estats excitats a partir d'una combinació de determinants mono-substituïts construïts a partir del determinant HF de l'estat fonamental (vegeu la pàgina 556). Es tracta d'un tractament correcte d'ordre zero per a molts estats excitats, encara que cal recordar que el seu nivell de predictibilitat no deixa de ser qualitatiu. Per a estudis més precisos, s'haurà de recórrer a mètodes més sofisticats, que, a part de ser molt més costosos, són sovint difícils d'utilitzar per a una persona amb poca experiència prèvia. Al final de la secció esmentarem alguns d'aquests mètodes en relació amb una discussió de les situacions en què el mètode CI-S no és capaç de proporcionar un tractament adequat d'algun dels estats excitats.

☞ Com a primer exemple, comentarem l'espectre electrònic de la molècula d'etilè. En la taula 8.23 es presenten les energies relatives a l'estat fonamental dels quatre estats excitats de més baixa energia per a la molècula d'etilè, calculades emprant el mètode CI-S amb una base de tipus 6-31+G(d). Els càlculs dels estats excitats estan fets amb la geometria d'equilibri de l'estat fonamental, de manera que corresponen a processos d'excitació verticals (vegeu l'apartat 7.9.3). En aquest tipus de càlculs generalment és necessari incloure funcions difoses a la base, ja que aquestes són essencials per descriure correctament l'estructura electrònica dels estats excitats.

estat	transició	E. d'excitació (eV)	
		calc.	exp.
$^3B_{1u}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,78	4,36
$^3B_{3u}$	$\pi \rightarrow 3s$	7,43	7,66
$^1B_{3u}$	$\pi \rightarrow 3s$	7,83	6,98
$^1B_{1u}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,98	7,15

Taula 8.23: Energies d'excitació (eV) per als estats excitats de més baixa energia de la molècula d'etilè calculats amb el model CI-S/6-31+G(d).

Els resultats indicats en la taula mostren que es reproduïxen qualitativament les energies relatives dels diferents estats excitats, encara que els errors comesos són considerables. En la tercera transició s'ha de tenir en compte que el valor experimental correspon a una transició adiabàtica, i no pas vertical. El valor d'aquesta serà més alt, d'acord amb el valor calculat.

☞ Un cas clàssic d'estudi d'estats excitats és el de la molècula de benzè. En la taula 8.23 es mostra el resultat de les energies i les intensitats d'oscil·lador obtingudes per a les sis transicions més baixes emprant el mètode CI-S⁸ amb una base 6-31+G(d). En aquest cas, la inclusió de les funcions difoses és essencial, ja que, si no es tenen en compte, no es troben els estats corresponents

⁸Com que hi ha tres estats excitats doblement degenerats, cal buscar les primeres nou energies d'excitació més baixes en el càlcul CI-S.

estat	transició	ΔE	f
B_{2u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,15	0,0
B_{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,31	0,0
E_{1g}	$\pi \rightarrow 3s$	7,13	0,0
A_{2u}	$\pi \rightarrow 3p$	7,45	0,1
E_{2u}	$\pi \rightarrow 3p$	7,75	0,0
E_{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,94	0,95

Taula 8.24: Energies d'excitació (eV) i intensitats d'oscil·lador per als estats excitats de més baixa energia de la molècula de benzè calculats amb el model CI-S/6-31+G(d).

a excitacions als orbitals 3s i 3p. Per descriure aquests estats, anomenats estats Rydberg, en els quals l'electró excitat ocupa un orbital d'una capa superior a la de valència, és imprescindible emprar funcions difoses en la base. Els estats Rydberg són observables en experiments d'ionització multifotònica. Si analitzem les intensitats d'oscil·lador calculades per a les sis transicions de la taula 8.24, veiem que en un espectre UV/visible l'única transició que tindrà una intensitat apreciable serà la darrera de totes.

Una manera alternativa de calcular les energies d'excitació és emprar els mètodes denominats *dependents del temps* o *mètodes basats en propagadors* o *funcions de Green*. De manera breu, en aquests mètodes s'estudia la polaritzabilitat dinàmica d'un sistema sotmès a un camp elèctric oscil·lant $F = F_0 \cos(\omega t)$, la qual es pot aproximar per l'equació:

$$\alpha_{ab}(\omega) = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle (\Psi_{el})_o | \hat{d}_a | (\Psi_{el})_k \rangle \langle (\Psi_{el})_k | \hat{d}_b | (\Psi_{el})_0 \rangle}{(U_e)_k - (U_e)_0 - \hbar\omega},$$

on els termes que apareixen en el numerador del sumatori són integrals de dipol de transició entre l'estat electrònic fonamental (0) i els diferents estats electrònics excitats (k) de la molècula. Si $\hbar\omega$ coincideix amb la diferència d'energia entre un estat excitat i l'estat fonamental la polaritzabilitat dinàmica del sistema presenta un pol, és a dir, divergeix perquè s'anul·la el denominador. Usant mètodes basats en propagadors o funcions de Green és possible calcular els pols de la polaritzabilitat dinàmica sense haver de determinar totes les funcions d'ona corresponents als estats excitats i a les seves energies. Les equacions resultants són força complexes i queden fora de l'abast d'aquest llibre, per la qual cosa ens limitarem a fer-ne un breu comentari. Dins l'*aproximació de fase aleatòria* (*Random Phase Approximation*, *RPA*) les integrals que són necessàries per calcular les energies d'excitació són essencialment les mateixes que en un càlcul CI amb determinants monosubstituïts i disubstituïts. El mètode RPA inclou, doncs, excitacions de dos electrons, per la qual cosa és millor que no pas el mètode CI-S. L'inconvenient que presenta és que no permet determinar una funció d'ona per als estats excitats, cosa que sí permet el mètode CI-S. El mètode RPA es pot aplicar tant a funcions HF com a funcions MCSCF.

Una metodologia DFT estretament relacionada amb la RPA és l'anomenada *teoria DFT dependent del temps* (*Time Dependent DFT* (TD-DFT)), en la qual s'usen les energies dels orbitals KS i diverses integrals de bescanvi en comptes dels elements de la matriu de l'hamiltonià. La metodologia TD-DFT és especialment acurada per a excitacions de baixa energia; les energies KS per a orbitals virtuals d'energia molt alta són bastant pobres.

☞ En la taula 8.25 es recullen les energies calculades per a diverses transicions del benzè usant diferents mètodes computacionals. Es pot comprovar que el mètode RPA, malgrat que representa una millora considerable per a alguna de les transicions respecte del mètode CI-S, dona un error mitjà molt similar. El mètode TD-B3LYP dona, en canvi, un error mitjà francament petit i representa una millora important per a totes les transicions.

estat	transició	energia d'excitació (eV)			
		CI-S	RPA	TD-B3LYP	exp.
B_{2u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,15	5,96	5,40	4,90
B_{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,31	6,01	6,06	6,20
E_{1g}	$\pi \rightarrow 3s$	7,13	7,12	6,34	6,33
A_{2u}	$\pi \rightarrow 3p$	7,45	7,43	6,84	6,93
E_{2u}	$\pi \rightarrow 3p$	7,75	7,74	6,88	6,95
E_{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,94	7,52	6,96	7,00
error mitjà		0,7	0,6	0,1	

Taula 8.25: Energies d'excitació (eV) per als estats excitats de més baixa energia de la molècula de benzè calculades emprant diversos mètodes computacionals amb la base 6-31+G(d). Dades extretes de: Stratmann, R.E. et al. *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).

Espectres RMN

Els nuclis i els electrons tenen moments dipolars magnètics associats a un moment angular de spin diferent de zero i, per tant, l'aplicació d'un camp magnètic extern produeix una sèrie de nivells energètics que corresponen a diferents orientacions dels moments magnètics en relació amb el camp. Les transicions entre aquests nivells es poden observar emprant les tècniques de ressonància magnètica nuclear (RMN) i ressonància de spin electrònic (RSE) introduïdes a la secció 7.13. El càlcul dels paràmetres característics d'un espectre d'RMN o d'RSE es basa en un procediment similar al descrit en la secció sobre les funcions resposta. Ja hem esmentat en l'apartat 7.13.1 que, en aplicar un camp magnètic extern sobre una molècula, el camp magnètic sentit per cadascun dels nuclis de la molècula es veu pertorbat pel camp magnètic creat pels moments dipolars magnètics dels electrons i de la resta de nuclis de la molècula. La relació entre el camp magnètic extern i el camp magnètic creat pels electrons sobre un nucli és el tensor d'apantallament del nucli (eq. 7.259).

En un experiment d'RMN en l'estat sòlid es poden distingir els tres components de la diagonal principal del tensor, però en solució, a causa del moviment ràpid de les molècules només se'n pot determinar la traça, i el paràmetre que se sol emprar és l'anomenada *constant d'apantallament* σ (eq. 7.261) o el desplaçament químic δ (eq. 7.263). Un altre paràmetre important en la caracterització dels espectres de ressonància magnètica nuclear és la constant d'acoblament J_{AX} , que sorgeix en considerar la interacció entre el moment dipolar magnètic d'un nucli A i el moment dipolar magnètic d'un altre nucli X .

Des d'un punt de vista computacional, per calcular aquests paràmetres cal emprar tècniques similars a les exposades per a l'avaluació de la magnetitzabilitat. Per exemple, si expressem l'energia d'una molècula sotmesa a un camp magnètic uniforme mitjançant un desenvolupament en sèrie de potències del camp extern, els components del tensor d'apantallament es poden obtenir a partir de la relació següent (vegeu l'exercici 7.76):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial B_a \partial I_b} = \gamma(\delta_{ab} - \sigma_{ab}).$$

Encara que no entrarem en més detalls sobre com s'avaluen aquests termes, sí que és important esmentar que en els càlculs d'aquest tipus apareixen sovint problemes d'invariància de gauge (vegeu la nota a peu de la pàgina 7.3.3), relacionats amb el fet d'emprar bases truncades que solen portar a valors per als paràmetres que depenen de l'orientació de la molècula en l'espai. Per solucionar aquests problemes s'han ideat diferents procediments basats a emprar un conjunt de funcions de base especialment adaptades al problema. En el mètode IGLO (*Individualized Gauge for Local Orbitals*) s'utilitza un conjunt d'orbitals moleculars localitzats per avaluar el tensor d'apantallament, per a cadascun dels quals s'escull un origen en el centre del núvol electrònic corresponent. Una solució alternativa és emprar una base formada per orbitals atòmics dependents del camp magnètic (mètode GIAO (*Gauge Including Atomic Orbitals*)):

$$\chi_s(\vec{r}, \vec{B}) = \exp \left[-\frac{i}{2c} (\vec{B} \times \vec{R}_s) \cdot \vec{r} \right] \chi_s(\vec{r}, \vec{0})$$

on $\chi_s(\vec{r}, \vec{0})$ és l'expressió per a l'orbital atòmic en absència del camp i $\vec{R}_s$ és el vector que indica on està centrat aquest orbital.

- ☛ Per calcular el desplaçament químic en RMN de protó per a qualsevol molècula orgànica, cal en primer lloc calcular els valors per la constant d'apantallament del tetrametilsilà, compost que es pren habitualment com a referència per definir els desplaçaments. Per calcular la constant d'apantallament amb GAUSSIAN inclourem la paraula clau NMR=GIAO en el fitxer de dades:

```
$RunGauss
%Chk=tms
```

```
#p B3LYP/6-31G(d) nmr=giao

tms estructura optimitzada hf/6-31G(d) 19/07/02

O 1
si 0.000027 -0.000084 -0.000362
c -1.366482 -1.114190 -0.697349
c 1.692536 -0.776603 -0.356676
c -0.097236 1.707333 -0.818601
c -0.228925 0.183473 1.872928
h -1.340665 -2.111665 -0.241792
h -2.361387 -0.691925 -0.509974
h -1.262860 -1.244393 -1.781575
h 2.507727 -0.159325 0.040492
h 1.780442 -1.770867 0.098238
h 1.861661 -0.891479 -1.434409
h 0.025627 1.638220 -1.906424
h -1.063969 2.188596 -0.626117
h 0.685013 2.377144 -0.440843
h 0.548116 0.822431 2.310072
h -1.199768 0.632594 2.115997
h -0.179678 -0.788242 2.379582
```

En el fitxer de resultats trobem la informació següent per a cadascun dels àtoms de la molècula:

```
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
1 Si Isotropic = 414.5630 Anisotropy = 0.4535
  XX= 414.8586 YX= -0.0753 ZX= -0.0225
  XY= 0.0037 YY= 414.4970 ZY= -0.0644
  XZ= -0.0674 YZ= -0.0078 ZZ= 414.3335
Eigenvalues: 414.3209 414.5028 414.8654
2 C Isotropic = 189.7039 Anisotropy = 7.1350
  XX= 191.0256 YX= 3.0223 ZX= 1.8881
  XY= 3.0196 YY= 189.8165 ZY= 1.5416
  XZ= 1.9058 YZ= 1.5156 ZZ= 188.2697
...
6 H Isotropic = 32.1840 Anisotropy = 9.3911
  XX= 29.5453 YX= 1.9446 ZX= 0.3391
  XY= 1.7819 YY= 37.4437 ZY= -2.4726
  XZ= 0.4026 YZ= -2.3372 ZZ= 29.5629
```

Aquesta informació indica la constant d'apantallament σ (on diu Isotropic) en ppm per a cadascun dels nuclis. Quan, per exemple, vulguem calcular el desplaçament químic d'un protó en una altra substància, li haurem de restar aquesta magnitud, 32.184, a la constant d'apantallament corresponent.

Com es pot observar en el llistat anterior, en el càlcul obtenim el tensor d'apantallament complet, malgrat que en experiments en solució només es pugui trobar la constant d'apantallament.

En la taula 8.26 es presenten els valors calculats per al desplaçament químic en un conjunt de molècules petites, emprant una base de tipus GIAO de qualitat quàdruple-z, amb funcions de polarització i diferents nivells de càlcul per a l'estructura electrònica:

molècula	nucli	HF	SVWN	BLYP	B3LYP	MP2	exp.
C ₂ H ₆	C	11,7	17,0	17,8	16,0	13,5	14,2
C ₂ H ₄	C	135,8	151,4	140,4	140,9	130,3	130,6
C ₂ H ₂	C	81,8	93,7	81,8	83,3	78,2	77,9
C ₆ H ₆	C	140,7	152,0	143,8	144,4	137,5	137,9
CH ₃ CN	C	4,8	11,4	10,4	9,2	7,9	7,4
	C	135,1	139,0	129,7	132,2	125,4	121,3
	N	309,2	310,8	295,7	301,0	263,0	272,6
CO ₂	C	147,9	146,5	139,6	142,7	138,0	136,6
	O	112,1	129,0	118,3	118,8	103,8	100,6
HCN	C	127,6	130,7	119,6	122,4	114,2	113,0
	N	318,6	326,3	308,4	313,4	275,2	284,9

Taula 8.26: Desplaçament químic (ppm) per a algunes molècules petites calculat emprant diferents mètodes i una base de tipus GIAO de qualitat quàdruple-z amb funcions de polarització. Dades extretes de: Cheeseman, J.R. et al. *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).

En general hi ha una bona concordança entre els valors calculats i els experimentals. El mètode MP2 és el que dona uns resultats més propers als experimentals. Els mètodes DFT, si n'excloem els funcionals locals, donen valors lleugerament millors que els obtinguts emprant el mètode Hartree-Fock.

Emprant els mètodes descrits, avui en dia és possible la predicció computacional de desplaçaments químics per a molècules relativament grans. Com a exemple, en la figura 8.17 es presenten els valors per als desplaçaments químics de ¹³C calculats per a la molècula de taxol (C₄₇H₅₁NO₁₄), un potent anticancerígen descobert recentment. Els resultats coincideixen remarcablement bé amb els experimentals, amb un error mitjà de 6.4 ppm. L'error màxim, de 18.7 ppm, és, segons els autors del treball, probablement degut a algun problema associat a la falta de precisió en la descripció de la geometria molecular. Malgrat aquests errors, la qualitat obtinguda per als desplaçaments químics calculats és d'una precisió suficient per poder emprar els càlculs com a ajuda en l'assignació dels pics en l'espectre experimental.

Quan s'estudien sistemes amb àtoms pesants o amb metalls de transició, s'ha de tenir en compte que l'acoblament spin-òrbita té un paper molt important en els desplaçaments químics. Sense entrar en detalls sobre aquest tema, direm que, en general, per calcular acuradament el valor dels desplaçaments químics en sistemes

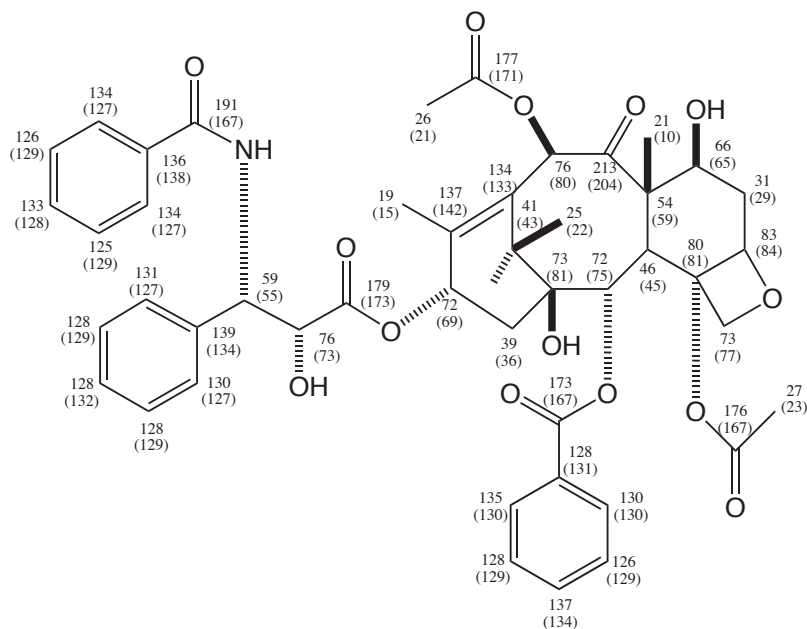


Figura 8.17: Diagrama esquemàtic de la molècula de taxol ($C_{47}H_{51}NO_{14}$) mostrant els desplaçaments de RMN de ^{13}C relatius al TMS calculats emprant el mètode GIAO i el model HF/6-31G(d). Entre parèntesi s'indiquen les dades experimentals. Dades extretes de: Cheeseman et al. *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).

amb àtoms que no siguin del primer període, molts cops serà necessari incloure en els càlculs les correccions corresponents a aquest efecte.

Pel que fa a les constants d'acoblament entre spins nuclears, un càlcul *ab initio* és força més complex. L'acoblament entre els spins nuclears té lloc a través de diferents mecanismes que impliquen, cadascun d'ells, un terme en l'hamiltonià. D'aquests, la interacció entre el camp magnètic creat pel moment dipolar magnètic d'un nucli i el moment dipolar magnètic d'un altre nucli, és el terme més important quan es fa l'espectre emprant una mostra en fase sòlida. En la major part dels experiments, però, s'empra una mostra líquida en la qual a causa de la rotació ràpida de les molècules, el terme d'interacció dipol magnètic - dipol magnètic s'anul·la en fer la mitjana sobre totes les orientacions relatives possibles entre ambdós dipols. En aquestes condicions, el terme que predomina és degut a una interacció indirecta entre els spins nuclears transmesa a través dels electrons (vegeu l'eq. 7.264 i el paràgraf precedent). La constant d'acoblament és la mitjana dels elements diagonals d'un tensor d'acoblament indirecte:

$$J_{AX} = \frac{1}{3} (J_{AXxx} + J_{AXyy} + J_{AXzz}).$$

La interacció responsable d'aquest acoblament indirecte és la interacció hiper-

<i>molècula</i>	<i>acoblament</i>	J^{SD}	J^{SO}	J^{FC}	J^{calc}	J^{exp}
C ₂ H ₆	¹³ C- ¹³ C	0.55	0.04	17.4	18.0	34.6
C ₂ H ₄	¹³ C- ¹³ C	3.67	-4.83	69.2	68.0	67.6
C ₂ H ₂	¹³ C- ¹³ C	0.35	1.89	190.7	192.9	171.5
CH ₃ F	¹³ C-H	-0.4	0.4	172.8	172.8	148.8
	¹³ C- ¹⁹ F	19.6	32.4	-149	-97.0	-161.9
	¹⁹ F-H	-4.2	12.3	58.5	66.6	46.3
	H-H	0.6	1.0	-31.6	-30.0	-9.6

Taula 8.27: Constants d'acoblament entre spins nuclears (Hz) per a algunes molècules orgàniques. J^{SD} : terme degut a la interacció clàssica entre moments dipolars magnètics; J^{SO} : terme degut a la interacció entre l'spin nuclear i el moment orbital electrònic; i J^{FC} : terme degut al contacte de Fermi.

fin a entre el moment dipolar magnètic nuclear i el moment dipolar magnètic de l'electró. Aquesta se sol dividir en tres contribucions: una deguda a la interacció clàssica entre ambdós moments dipolars magnètics, vàlida només quan la distància nucli-electró és suficientment gran per poder considerar puntual el moment dipolar magnètic del nucli, una altra vàlida per a distàncies electró-nucli petites, anomenada de *contacte de Fermi*, i una tercera deguda a la interacció entre l'spin nuclear i el moment orbital electrònic. D'aquests termes es troba que, en general, el més important és el mecanisme de contacte de Fermi, que depèn de $|\psi(0)|^2$, on $\psi(0)$ és el valor de la funció d'ona que descriu l'electró quan aquest es troba sobre el nucli.

Seguint un tractament pertorbatiu similar al desenvolupat per la magnetitzabilitat i el tensor d'apantallament, la constant d'acoblament entre els nuclis es pot relacionar amb la segona derivada de l'energia respecte dels dos moments de spin dels nuclis implicats. El desenvolupament dóna lloc a expressions complicades, en les quals no entrarem. En la taula 8.27 es comparen els valors obtinguts per a cadascuna de les tres contribucions a J_{AX} esmentades. La concordança entre els valors calculats i els experimentals és acceptable, malgrat que en alguns casos, com per exemple l'acoblament entre els protons al fluorometà, els valors calculats difereixin de forma substancial dels experimentals. Es pot veure també que, en general, el càlcul de la contribució deguda al contacte de Fermi és suficient per donar una idea qualitativa del valor de la constant d'acoblament.

Més interessant que el càlcul directe de les constants d'acoblament és la discussió d'alguns trets qualitius que presenten aquestes aproximacions, que han permès obtenir unes relacions empíriques relativament senzilles entre les constants d'acoblament nucli-nucli i l'estructura electrònica de la molècula. El tractament pertorbatiu de les constants d'acoblament dóna un resultat segons el qual el terme degut al contacte de Fermi depèn de la probabilitat de trobar l'electró sobre tots dos nuclis. Si suposem que el parell d'electrons ocupa un orbital molecular

$$\psi = c_A \chi_A + c_X \chi_X,$$

la constant d'acoblament nucli-nucli es pot expressar com [Atkins §13.17]:

$$J_{AX} \approx \left(\frac{2\mu_0 g_e \mu_B}{3} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 |\chi_A(0)|^2 |\chi_X(0)|^2 \frac{c_A^2 c_X^2}{\Delta_T},$$

on Δ_T és l'energia d'excitació per donar l'estat triplet. Els únics orbitals atòmics que participaran en aquesta expressió són els orbitals de tipus *s*, que són els únics que no s'anul·len en la posició del nucli. Aquest fet permet, per exemple, estudiar els acoblaments entre nuclis de ^{13}C i ^1H enllaçats directament trobant simplement la participació de l'orbital *2s* de l'àtom de carboni en qüestió.

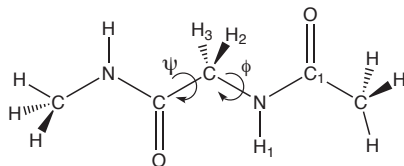


Figura 8.18: Dipèptid model emprat en l'estudi de la variació de les constants d'acoblament J_{HH} i J_{CH} amb la geometria molecular.

Una aplicació important del càlcul de constants d'acoblament entre spins nuclears és l'obtenció d'informació estructural en macromolècules d'interès biològic. Malgrat l'ús intensiu de tècniques d'RMN multidimensional per a l'estudi de l'equilibri conformacional d'aquest tipus de molècules, gran part de la informació continguda en l'espectre no pot ser emprada per a la determinació estructural perquè no es coneixen les correlacions existents entre els desplaçaments químics o les constants d'acoblament i els paràmetres estructurals. En el cas de les constants d'acoblament se sol emprar la relació de Karplus, en la qual es relaciona la constant d'acoblament entre dos àtoms *A* i *X* en un fragment *A-N-M-X* i l'angle diedre ϕ al voltant de l'enllaç *N-M*:

$$J_{AX} = C_1 \cos^2 \phi - C_2 \cos \phi + C_3,$$

on C_1 , C_2 i C_3 són tres paràmetres que depenen de la naturalesa dels quatre àtoms del fragment i de les característiques de la resta de la molècula. En realitat, però, les constants d'acoblament depenen de tots els paràmetres estructurals, no només de l'angle diedre, i, en aquest sentit, els càlculs *ab initio* sobre compostos model emprant geometries optimitzades poden ser molt útils per estudiar la variació de les constants d'acoblament amb la geometria nuclear. Un exemple d'aquest tipus d'estudis és el de Malkin et al., que estudien les constants d'acoblament J_{HH} i J_{CH} en el dipèptid model indicat en la figura 8.18 emprant càlculs basats en la metodologia DFT. En la figura 8.19 es mostren els resultats d'aquest estudi, comparant els valors obtinguts en el càlcul amb els que resulten d'aplicar la relació de Karplus, amb un conjunt de paràmetres àmpliament acceptat. La tendència observada per a totes dues constants queda en aquest cas correctament reproduïda

per la relació de Karplus. En el treball de Malkin *et al.* es presenten també altres correlacions més complexes entre les constants calculades i els paràmetres estructurals del dipèptid model, les quals haurien de permetre, en principi, obtenir una informació estructural més detallada a partir dels espectres d'RMN de sistemes més complexos.

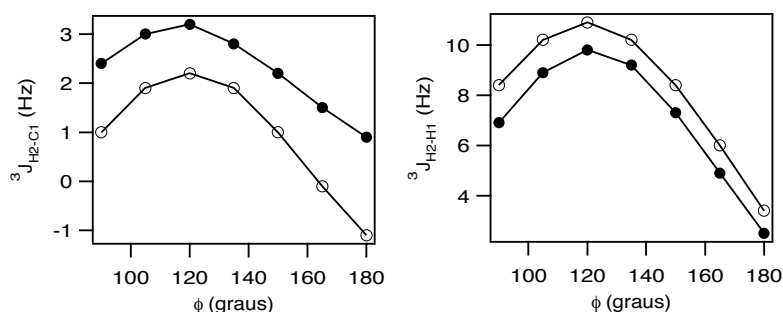


Figura 8.19: Variació de les constants d'acoblament J_{HH} i J_{CH} amb l'angle diedre ϕ al dipèptid model indicat a la figura 8.15. Els símbols blancs corresponen a les dades calculades emprant mètodes DFT mentre que els símbols negres corresponen als valors trobats emprant la relació de Karplus. Dades extretes de: Malkin, V.G. *et al.* a *Modern Density Functional Theory: a Tool for Chemistry*, Seminario J.M. i Politzer P. (eds.), Elsevier (1995).

Espectres RSE

En la ressonància de spin electrònic (RSE), el que s'estudia és l'efecte d'un camp magnètic extern sobre el moment dipolar magnètic degut al moment angular de spin dels electrons d'una molècula. Per a un electró lliure, el moment magnètic de spin $\vec{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{s}$ interacciona amb el camp magnètic extern $\vec{B}$, amb una energia d'interacció donada per $E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$. Suposant un camp extern uniforme en la direcció de l'eix z , els valors de l'energia d'interacció estaran, doncs, restringits als valors $-g_e \mu_B B m_s$, amb $m_s = \pm 1/2$. Quan el sistema se sotmet a una radiació electromagnètica de freqüència ω , s'observa una absorció ressonant corresponent a la transició entre els dos estats permesos per a l'orientació de l'spin electrònic quan es compleix:

$$\hbar\omega = g_e B \mu_B.$$

Quan l'electró forma part d'una molècula sent a més del camp extern el camp induït, modificant-se la condició de ressonància per donar

$$\hbar\omega = g_e(1 - \sigma) B \mu_B,$$

on σ és el tensor d'apantallament. La quantitat $g_e(1 - \sigma)$ s'identifica amb un sol paràmetre g , anomenat *factor g de la molècula*. L'avaluació computacional d'aquest factor es basa en la inclusió en l'hamiltonià d'un terme

$$H = \vec{s} \mathbf{g} \vec{B},$$

on g és el tensor desplaçament del factor g_e de l'electró lliure. La quantitat que se sol donar normalment en aquest cas és el valor g mitjà, definit a partir dels elements diagonals del tensor:

$$g = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$

indicant sovint la diferència d'aquest valor, Δg , respecte del que pren per a l'electró lliure. En molècules amb àtoms lleugers, g sol ser molt semblant al valor del factor g per a l'electró lliure, però en el cas de compostos amb metalls de transició, les desviacions de g respecte de g_e solen ser més importants.

Les tècniques per avaluar computacionalment el tensor $\mathbf{g}$, malgrat que són anàlogues a les emprades en el càlcul del tensor d'apantallament a RMN, no han estat tan àmpliament desenvolupades. Una dificultat addicional que es troba en intentar comparar els valors calculats de g amb els experimentals, és que, en la majoria de casos, els espectres d'RSE es fan amb mostres en les quals el radical que s'estudia es troba com a hoste en una matriu cristal·lina, de manera que s'obtenen valors de g significativament diferents en canviar el cristall amfitrió.

<i>molècula</i>	<i>component</i>	<i>DFT-NL</i>	<i>HF</i>	<i>experimental</i>
CO ₂ ⁻	Δg^{xx}	1522	1800	880
	Δg^{yy}	-7210	-3900	-5070
	Δg^{zz}	-803	100	-710
O ₃ ⁻	Δg^{xx}	-554	0	1300
	Δg^{yy}	19380	28940	16400
	Δg^{zz}	10542	11540	10000
NO ₂ ²⁻	Δg^{xx}	-472	0	600
	Δg^{yy}	9082	10010	5500
	Δg^{zz}	4319	6970	4800
NO ₂	Δg^{xx}	4158	3460	3800
	Δg^{yy}	-13717	-10274	-11700
	Δg^{zz}	-760	-218	500
NF ₂	Δg^{xx}	-738	0	-100
	Δg^{yy}	7619	10180	6200
	Δg^{zz}	4678	4000	2800

Taula 8.28: Components principals del factor g (ppm) de radicals AB₂ calculats emprant bases de tipus IGLO i càlculs DFT. Dades extretes de: Schreckenbach, G. i Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **101**, 3388 (1997).

En la taula 8.28 es presenten els resultats obtinguts per Schreckenbach i Ziegler en un estudi del factor g per a una sèrie de radicals AB_2 emprant metodologia DFT. Els resultats presentats mostren que aquest tipus de càlculs permeten reproduir de manera aproximada tant el valor del desplaçament isotròpic de g com components de la diagonal del tensor. Les limitacions actuals més importants d'aquesta metodologia es troben en l'avaluació de g per a sistemes amb àtoms més pesats, bàsicament a causa del deficient tractament pertorbacional dels efectes relacionats amb l'acoblament spin-òrbita.

L'altre paràmetre important d'un espectre d'RSE que és accessible a partir de càlculs *ab initio* és el tensor d'acoblament hiperfi $\mathbf{T}$. Les interaccions més importants entre els electrons desaparellats i el moment magnètic dels nuclis es poden dividir en diferents components: una d'anisotròpica, deguda a la interacció entre els dipòls magnètics de l'electró i del nucli, i una d'isotròpica, deguda al terme de contacte de Fermi. En experiments en solució on les molècules es troben girant a velocitats elevades, només es poden detectar les contribucions isotròpiques, els valors de les quals es donen emprant la constant d'acoblament hiperfi isotròpica:

$$A_{iso} = \frac{1}{3} (T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}).$$

Els experiments d'RSE en solució permeten només obtenir el valor absolut d'aquesta magnitud, per la qual cosa és interessant poder avaluar-la teòricament per determinar-ne el signe. En la taula 8.29 es presenten alguns exemples de càlculs del tensor d'acoblament hiperfi realitzats emprant bases del tipus IGLO i càlculs DFT per a alguns radicals senzills.

radical	àtom	A_{iso}	T_{xx}	T_{yy}	T_{zz}
HCN ⁻	H	118,3 (137,2)	-2,3 (-5,0)	-1,2 (0,0)	3,5 (5,0)
	C	111,7 (75,4)	-5,5 (-6,1)	14,9 (16,1)	-9,7 (-10,0)
	N	4,5 (7,1)	-7,1 (-7,1)	14,4 (13,9)	-7,1 (-7,1)
FCN ⁻	F	450,5 (486,4)	-182,4 (-152,1)	-181,8 (-134,3)	364,2 (286,1)
	C	254,7 (231,1)	-13,6 (-13,1)	-8,2 (-7,3)	21,9 (20,5)
	N	4,0 (6,4)	-3,9 (-4,6)	-5,7 (-5,3)	9,6 (9,7)
NH ₂	N	9,8 (10,0)	-16,1 (-15,9)	-15,7 (-15,4)	31,8 (31,3)
	H	-18,0 (-24,0)	-19,3 (-19,8)	-2,6 (-1,9)	21,8 (23,5)
NO ₂	N	58,4 (54,7)	-6,3 (-5,4)	-6,8 (-7,8)	13,1 (13,3)
	O	-20,5 (-21,8)	19,5 (21,0)	18,5 (16,8)	-37,9 (-37,9)

Taula 8.29: Components principals del tensor d'acoblament hiperfi (G) d'alguns radicals triatòmics calculats emprant bases de tipus IGLO i càlculs DFT. Els valors entre parèntesi corresponen a les dades experimentals. Els valors dels components T_{aa} es donen com a diferències respecte del valor isotròpic. Dades extretes de: Malkin, V.G. et al. a *Modern Density Functional Theory: a Tool for Chemistry*, Seminario J.M. i Politzer P. (eds.), Elsevier (1995).

El càlcul de les constants d'acoblament hiperfi isotròpiques requereix una descripció acurada tant de la correlació electrònica com de la densitat electrònica en

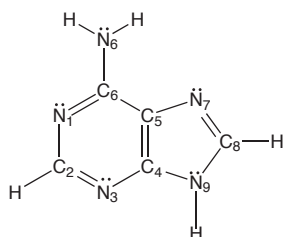


Figura 8.20: Estructura de l'adenina indicant la numeració dels àtoms emprada en les dades de la taula 8.30.

el nucli (conjunt de funcions de base adequat), mentre que per a les contribucions anisotròpiques aquests requeriments no són tan importants.

El càlcul de constants d'acoblament hiperfí en radicals és molt útil en la caracterització d'espècies que només poden ser estudiades mitjançant RSE. Un exemple d'aplicació interessant és l'estudi dels efectes de la radiació sobre l'ADN. La radiació ionitzant pot tenir efectes dràstics sobre l'ADN, que poden produir mutacions i fins i tot la mort d'organismes vius. La major part d'aquests efectes estan relacionats amb la formació de radicals, tant en les bases com en el sucre, que posteriorment reaccionen per donar unions ADN-proteïna o trencaments de la cadena d'ADN. La comprensió del mecanisme d'aquests processos passa per la caracterització dels radicals formats determinant les seves constants d'acoblament hiperfí per RSE. L'anàlisi del DNA complet mitjançant aquesta tècnica és, però, molt complexa a causa de la superposició de múltiples senyals que són difícils d'assignar a un radical format a partir del sucre o d'una base concreta. El càlcul de les constants d'acoblament hiperfí per als possibles radicals que es poden formar té, doncs, un paper important en aquest tipus de treballs. En la taula 8.30 es presenten les constants d'acoblament hiperfí per al catió format a partir de l'adenina (fig 8.20), juntament amb les dades experimentals obtingudes per a aquesta espècie:

àtom	A_{iso}	T_{xx}	T_{yy}	T_{zz}
H(N6)	-6,3 (-7,0)	-4,7 (-4,5)	-1,5 (-1,3)	6,2 (5,8)
H'(N6)	-6,6 (-7,3)	-5,2 (-5,2)	-1,4 (-1,1)	6,6 (6,3)
H(C8)	-5,5 (-4,9)	-3,0 (-2,5)	-0,7 (-0,4)	3,7 (2,9)

Taula 8.30: Components principals del tensor d'acoblament hiperfí (G) per al catió format a partir de l'adenina calculats emprant bases de tipus IGLO i càlculs DFT. Els valors entre parèntesi corresponen a les dades experimentals. Els valors dels components T_{aa} es donen com a diferències respecte del valor isotròpic. Dades extretes de: Wetmore, S.D. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10602 (1998).

La comparació de les constants calculades amb les dades experimentals disponibles en aquest cas, mostra una concordança suficient per confiar que les constants hiperfines calculades per a altres espècies radicals de les quals no es disposa

d'informació experimental permetin la seva identificació, en cas d'aparèixer, en espectres obtinguts a partir de mostres d'ADN irradiat.

8.5.4 Termoquímica

Un dels grans camps d'aplicació dels mètodes de la química quàntica és la predicció de magnituds termodinàmiques dels compostos. En els capítols previs s'ha vist que una molècula es pot trobar en un gran nombre d'estats energètics associats tant a la seva estructura electrònica (estats electrònics) com al moviment nuclear (estats translacionals, rotacionals i vibracionals). Un pas de gran interès per a la química serà, doncs, la utilització del coneixement de l'energia dels estats d'una molècula individual per a la interpretació de les propietats observades en mostres macroscòpiques formades per un gran nombre de molècules idèntiques. El pont d'unió entre el món microscòpic i les observacions macroscòpiques és la termodinàmica estadística, de la qual n'introduïrem de manera molt resumida els conceptes bàsics. El lector que hi estigui interessat podrà trobar un desenvolupament més detallat de les relacions que es donaran a continuació en qualsevol llibre de text de termodinàmica estadística com per exemple, [Hill] i [McQuarrie].

Funció de partició molecular

El pas crucial per relacionar les propietats d'una molècula individual amb les funcions termodinàmiques d'una mostra macroscòpica és considerar el comportament mitjà d'un nombre elevat de molècules. Per començar, fixem-nos en un sistema aïllat format per un nombre N molt gran de molècules idèntiques. Malgrat que l'energia total d'aquest sistema, E , sigui constant, en general, no és possible discernir com aquesta energia es troba distribuïda entre els diferents nivells moleculars. Degut a que les col·lisions que tenen lloc constantment entre les molècules, hi ha una redistribució contínua d'energia no només entre molècules, sinó també entre els seus diferents tipus de moviment. La distribució de l'energia en el sistema macroscòpic es descriu mitjançant la població de cada estat, que es defineix com el nombre mitjà, n_i , de molècules que ocupen l'estat d'energia ε_i . Aquesta població és pràcticament constant, encara que la identitat de les molècules individuals que es troben en cada estat pot anar variant amb cada col·lisió. La fita principal de la termodinàmica estadística és el càlcul d'aquestes poblacions per a un sistema qualsevol. En la discussió que es dona a continuació, simplifiquem el problema suposant que les molècules que formen el sistema macroscòpic són independents, en el sentit que l'energia total del sistema és la suma de les energies individuals de cada molècula. En tot el desenvolupament es considera també una hipòtesi addicional, anomenada principi de que *a priori* totes les distribucions per a l'energia total són igualment probables.

Cada molècula individual es pot trobar en diferents estats d'energia ($\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$), i en el que segueix, l'energia de l'estat fonamental, ε_0 , es pren com a origen de l'escala d'energies ($\varepsilon_0 = 0$). A cada instant tindrem n_0 molècules amb energia ε_0 , n_1 molècules amb energia ε_1 , etc. L'especificació del conjunt de poblacions de cada estat $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$ dona la configuració instantània del sistema, que va

fluctuant amb el temps pel fet que les diferents poblacions van canviant. Donades N molècules, es pot assolir una configuració general de W maneres diferents, on W s'anomena *pes de la configuració* i ve donat per:

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots},$$

expressió que correspon al nombre de maneres distingibles de distribuir N objectes en diferents capses amb n_i objectes a la caixa i -èsima. Per a valors molt grans d' N , és vàlida l'expressió:

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i.$$

El pes de cada configuració és diferent, i per trobar la configuració més probable es busca el conjunt de nombres $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$ que fan màxim W , imposant les restriccions que es mantinguin tant el nombre de molècules:

$$\sum_i n_i = N,$$

com l'energia total del sistema:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E.$$

Seguint aquest procediment, es troba que la configuració més probable és la que correspon a la *distribució de Boltzmann*, en la qual la població de cada nivell ve determinada per:

$$n_i = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}.$$

En aquesta expressió, $\beta = 1/kT$, on T és la temperatura i $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$, l'anomenada *constant de Boltzmann*, i el sumatori s'estén al conjunt de tots els estats estacionaris de la molècula. Per a les aplicacions posteriors, és més útil expressar la població d'un nivell en termes de la fracció $p_i = n_i/N$ de molècules en l'estat i -èsim:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}.$$

El sumatori que apareix en el denominador de l'expressió anterior té un paper fonamental en la descripció de les propietats del sistema, ja que, com veurem més endavant, totes les funcions termodinàmiques d'aquest es poden posar en funció d'aquest sumatori, que es coneix com a *funció de partició molecular* q . Com que

els estats amb la mateixa energia donen lloc a la mateixa contribució a q , podem expressar aquesta funció mitjançant una suma estesa als nivells de la molècula i multiplicant cada terme per la degeneració d_j del nivell:

$$q = \sum_j d_j e^{-\beta \varepsilon_j}.$$

Exercici 8.9

Escriu l'expressió per a la funció de partició:

- D'una partícula de massa m en una caixa monodimensional de longitud l .
- D'un rotor rígid lineal amb constant rotacional. B
- D'un oscil·lador harmònic amb nombre d'ona $\bar{\nu}$.

Resultat: a) $q = \sum_n e^{-(n^2-1)\beta h^2/(8ml^2)}$, b) $q = \sum_J (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$, c) $q = \sum_n e^{-\beta nhc\bar{\nu}}$.

Considerant el comportament de la funció de partició amb la temperatura, és fàcil veure que quan aquesta tendeix a zero, la funció de partició tendeix a d_0 , la degeneració de l'estat fonamental, mentre que, quan la temperatura tendeix a infinit, també ho fa la funció de partició. Aquest comportament permet emprar la funció de partició com a indicador dels estats del sistema accessibles a una temperatura determinada. A $T = 0$ només es troba poblat l'estat fonamental, mentre que a temperatures elevades pràcticament tots els estats del sistema són accessibles.

Hem vist en el capítol 6 que l'energia d'una molècula es pot expressar com la suma de contribucions dels seus diferents tipus de moviment:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^{tr} + \varepsilon_j^{rot} + \varepsilon_j^{vib} + \varepsilon_j^{el},$$

on els superíndexs tr , rot , vib i el es refereixen a les contribucions translacional, rotacional, vibracional i electrònica, respectivament. En realitat, aquesta separació és només aproximada (excepte per a la translació), a causa que els tipus de moviment no són totalment independents (vegeu, per exemple, la correcció deguda a la interacció rotació - vibració per a molècules diatòmiques, a la pàg. 652), encara que en la majoria dels casos és suficientment satisfactòria. Aquesta separació de l'energia en diferents termes dona lloc a una factorització de la funció de partició molecular:

$$q = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j^{tr} + \varepsilon_j^{rot} + \varepsilon_j^{vib} + \varepsilon_j^{el})} = q^{tr} \cdot q^{rot} \cdot q^{vib} \cdot q^{el},$$

que permet estudiar cada contribució a la funció de partició per separat.

Funció de partició translacional. Per a una molècula de massa m que es mou lliurement en un contenidor cúbic de volum $V = l_x l_y l_z$, l'energia de translació es

pot expressar com la suma de les energies de translació en totes tres direccions (vegeu l'exercici 3.8, a la pàgina 134):

$$\varepsilon_j^{tr} = \varepsilon_{n_x}^x + \varepsilon_{n_y}^y + \varepsilon_{n_z}^z,$$

on

$$\varepsilon_{n_a}^a = \frac{n_a^2 h^2}{8m l_a^2}, \quad \text{amb } n_a = 1, 2, 3, \dots \quad i \quad a = x, y, z.$$

Prenent el nivell inferior com a zero d'energies, es té

$$\varepsilon_{n_a}^a = (n_a^2 - 1) \varepsilon^a, \quad \text{amb } n_a = 1, 2, 3, \dots \quad i \quad \varepsilon^a = \frac{h^2}{8m l_a^2}.$$

Aquesta separació de l'energia translacional permet expressar la funció de partició translacional com a producte de tres funcions de partició:

$$q^{tr} = q^x \cdot q^y \cdot q^z,$$

on

$$q^a = \sum_{n_a=1}^{\infty} e^{-(n_a^2-1)\beta\varepsilon^a}.$$

Atès que en un contenidor de dimensions macroscòpiques els nivells translacionals són molt propers entre si en l'escala d'energies, aquest sumatori es pot substituir per una integral, la resolució de la qual dóna:

$$q^a = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{1}{2}} l_a,$$

amb la qual cosa trobem per a la funció de partició translacional l'expressió següent:

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3},$$

on V és el volum del contenidor i

$$\Lambda = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

és l'anomenada *longitud d'ona tèrmica de la molècula*.

Exercici 8.10

Calculeu la funció de partició translacional d'una molècula d'hidrogen que es troba en un contenidor d'1 litre de volum a 25°C. Repetiu el càlcul per a una molècula de benzè. Quina de les dues molècules tindrà més estats translacionals disponibles en aquestes condicions? Compareu la magnitud de la longitud d'ona tèrmica de les molècules amb les dimensions del contenidor.

Resultat: $q^{tr}(\text{H}_2) = 2.8 \times 10^{26}$; $q^{tr}(\text{C}_6\text{H}_6) = 6.5 \times 10^{29}$ (molècula de benzè).

El resultat de l'exercici anterior mostra que, per a contenidors amb unes dimensions grans respecte de les longituds d'ona tèrmiques de les molècules, hi ha

un gran nombre d'estats translacionals ocupats.

Funció de partició rotacional. Per a un rotor rígid lineal, l'energia de rotació és (eq. 6.464):

$$\varepsilon^{rot}(J) = hc\overline{B}J(J+1),$$

on B és la constant rotacional. Cal remarcar que, en aquest cas, al nivell fonamental ($J = 0$) ja li correspon una energia nul·la, i per tant, no cal desplaçar els nivells. Per construir la funció de partició s'ha de tenir en compte que cada nivell rotacional és $2J + 1$ vegades degenerat; per tant, en aquest cas:

$$q^{rot} = \sum_J (2J+1) e^{-\beta hc\overline{B}J(J+1)}.$$

A temperatura ambient, $kT/hc \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, mentre que les constants rotacionals de la majoria de molècules són de prop d' 1 cm^{-1} , amb la qual cosa es troba que hi ha un nombre important d'estats ocupats. En aquestes condicions, es pot substituir el sumatori de l'equació anterior per una integral que dóna:

$$q^{rot} = \frac{kT}{hc\overline{B}}.$$

Una anàlisi més detallada del problema indica que s'ha de tenir en compte la simetria de la molècula, ja que, en el cas de molècules amb simetria $D_{\infty h}$, una rotació de 180° al voltant d'un eix perpendicular a l'eix molecular ens dóna un estat de la molècula indistingible del de partida. Per tenir en compte aquest fet, s'introdueix en l'expressió anterior el nombre de simetria σ :

$$q^{rot} = \frac{kT}{\sigma hc\overline{B}},$$

que val 1 per a molècules de simetria $C_{\infty v}$ i 2 per a molècules amb simetria $D_{\infty h}$.

Exercici 8.11

Determineu el valor de la funció de partició rotacional per a les molècules de iode ($\overline{B} = 0,037 \text{ cm}^{-1}$) i de iodur d'hidrogen ($\overline{B} = 6,5 \text{ cm}^{-1}$) a 25° .

Resultat: $q^{rot}(\text{I}_2) = 2800,3$; $q^{rot}(\text{HI}) = 31,9$.

Per a una molècula no lineal amb constants rotacionals $\overline{A}$, $\overline{B}$, i $\overline{C}$, es troba una expressió similar per a la funció de partició rotacional:

$$q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{\overline{A}\overline{B}\overline{C}} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

En aquest cas, el nombre de simetria correspon al nombre d'elements del subgrup rotacional de la molècula, és a dir, el grup que resulta d'eliminar del grup puntual

	I ₂	CO ₂	HI	HCl	CH ₄	H ₂
Θ_R/K	0.05	0.56	7.5	9.4	15	88

Taula 8.31: Temperatura rotacional d'algunes molècules senzilles.

de la molècula totes les operacions de simetria, excepte la identitat i les rotacions pròpies. En el cas de la molècula d'aigua (grup C_{2v}), si eliminem totes les operacions excepte la identitat i les rotacions, ens queda un grup $C_2 = \{E, C_2\}$, i, per tant, $\sigma = 2$.

Exercici 8.12

Determineu el nombre de simetria per a les molècules de CO₂, d'amoníac, de benzè i de metà.

Resultat: 2, 3, 12 i 12.

En la deducció de les equacions que s'han donat per a q^{rot} es fan certes aproximacions matemàtiques (substitució d'un sumatori per una integral) que impliquen que només siguin vàlides a temperatures relativament elevades. Una manera força útil d'expressar les temperatures per a les quals són vàlides les expressions anteriors és definir la temperatura rotacional d'una molècula:

$$\Theta_R = \frac{hc\overline{B}}{k}$$

i considerar les temperatures relativament altes quan es compleixi $T \gg \Theta_R$. Per a molècules on tinguem dues o tres constants rotacionals, es defineix la temperatura rotacional corresponent a cadascuna de les diferents constants rotacionals. En la taula 8.31 es dona la temperatura rotacional per a algunes molècules típiques:

Això permet preveure que, en les aplicacions de càlculs termodinàmics en condicions de temperatura ambient o superior, les aproximacions emprades funcionaran raonablement bé.

Funció de partició vibracional. Si suposem que l'aproximació harmònica és vàlida, l'energia vibracional d'una molècula diatòmica estarà determinada per

$$\varepsilon^{vib}(v) = (v + \frac{1}{2})hc\overline{\nu}, \quad \text{amb } v = 0, 1, 2, \dots,$$

on $\overline{\nu}$ és el nombre d'ones vibracional. Prenent el nivell fonamental com a origen d'energies, l'expressió que es troba per a la funció de partició vibracional és:

$$q^{vib} = \sum_n e^{-\beta v h c \overline{\nu}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h c \overline{\nu}}}.$$

Exercici 8.13

Calculeu el valor de la funció de partició vibracional per a la molècula de iode ($\bar{\nu} = 214,6 \text{ cm}^{-1}$) a 25°C . Quina és la població dels primers quatre nivells vibracionals a aquesta temperatura? Repetiu el càlcul per a la molècula de HCl ($\bar{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$).

Resultat: $q^{vib}(\text{I}_2) = 1,55$, $p_0 = 0,645$, $p_1 = 0,229$, $p_2 = 0,081$, $p_3 = 0,029$, $p_4 = 0,010$;

$q^{vib}(\text{HCl}) = 1,00$, $p_0 = 0,999$, $p_1 = 5 \times 10^{-7}$, $p_2 = 3 \times 10^{-13}$, $p_3 = 2 \times 10^{-19}$, $p_4 = 9 \times 10^{-26}$.

Amb les dades de l'exercici anterior és fàcil veure que, a diferència dels nivells translacionals i rotacionals, a temperatures moderades, per a la majoria de molècules diatòmiques només està poblat de manera significativa el nivell vibracional fonamental.

Per a una molècula poliatòmica, el moviment vibracional es pot descompondre en l'aproximació harmònica en 3N-6 (3N-5 si la molècula és lineal) modes normals de vibració. Com que l'energia total de vibració ve donada per la suma de les energies de cada mode individual, per a la funció de partició vibracional tindrem un producte amb 3N-6 (3N-5 si la molècula és lineal) termes:

$$q^{vib} = q_1^{vib} \cdot q_2^{vib} \cdot \dots \cdot q_{3N-6}^{vib},$$

on

$$q^{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h c \bar{\nu}_i}}$$

és la funció de partició vibracional associada al mode i -èsim.

Una manera pràctica de veure si la funció de partició vibracional per a un mode determinat diferirà significativament de la unitat, és definir l'anomenada *temperatura característica de vibració* per a cada mode:

$$(\Theta_{vib})_i = \frac{h c \bar{\nu}_i}{k},$$

Si ens trobem a temperatures $T \gg (\Theta_{vib})_i$, el mode en qüestió tindrà una població apreciable en nivells vibracionals excitats i la seva contribució a la funció de partició

serà diferent de la unitat.

Exercici 8.14

a) Calculeu la funció de partició vibracional per a les molècules d'aigua ($\bar{\nu}_i = 3656,7; 1594,8$ i $3755,8 \text{ cm}^{-1}$) i de CO_2 ($\bar{\nu}_i = 1388; 667,4(\times 2)$ i 2349 cm^{-1}) a 1.500°C . b) Repetiu el càlcul a 500 K avaluant primer les diferents temperatures crítiques vibracionals, i indiqueu quins modes participen significativament en la funció de partició.

Resultat: a) $q^{vib}(\text{H}_2\text{O}) = 1,35$; $q^{vib}(\text{CO}_2) = 6,71$; b) $q^{vib}(\text{H}_2\text{O}) = 1,01$; només cal considerar $\bar{\nu}_2$; $q^{vib}(\text{CO}_2) = 1,98$, cal considerar tots quatre modes. Si menyspreem la contribució de $\bar{\nu}_4$, trobem $q^{vib}(\text{CO}_2) = 1,96$.

En molècules no rígides, com ara l'età, un dels moviments interns de la molècula no s'ajusta al model harmònic, ja que es tracta d'una rotació interna quasi lliure, és a dir, la rotació al voltant d'un enllaç d'una part de la molècula respecte a la resta d'aquesta. En una anàlisi de freqüències, les rotacions internes apareixen com a modes de vibració amb nombres d'ona relativament baixos. En la majoria d'aplicacions rutinàries, la contribució de les rotacions lliures a la funció de partició molecular es realitza considerant-les un mode normal de vibració més. En alguns casos amb barreres de rotació baixes (números d'ona petits), aquesta aproximació no és massa bona i cal un tractament diferenciat de les rotacions internes en construir la funció de partició molecular. Per a més detalls sobre aquest tema, adresem el lector a textos més especialitzats [Díaz Peña].

Funció de partició electrònica. Les diferències energètiques entre el nivell electrònic fonamental i els nivells electrònics excitats són normalment suficientment grans perquè la població dels nivells excitats a temperatures moderades sigui menyspreable. En aquestes condicions, la funció de partició electrònica es redueix simplement a la degeneració del nivell fonamental, atès que es pren l'energia del nivell fonamental com l'origen de l'escala d'energies:

$$q^{el} = d_0^{el}.$$

Alguns àtoms i algunes molècules presenten, però, estats electrònics excitats amb energies relativament properes a la del nivell fonamental i que poden ser ocupats tèrmicament. En aquests casos, s'inclouran en la funció de partició electrònica els diferents termes corresponents a cadascun dels estats:

$$q^{el} = \sum_i d_i^{el} e^{-\beta \epsilon_i^{el}}.$$

Exercici 8.15

Calculeu la funció de partició electrònica per a la molècula de NO a 25°C tenint en compte que l'estat fonamental d'aquesta molècula correspon al terme $^2\Pi$. En realitat, l'acoblament spin-òrbita trenca la degeneració d'aquest estat en els nivells $^2\Pi_{1/2}$ i $^2\Pi_{3/2}$, separats $121,3\text{ cm}^{-1}$ entre si (vegeu l'exercici 6.116, a la pàgina 640). Quant val la funció de partició electrònica a 25°C si considereu l'efecte de l'acoblament spin-òrbita?

Resultat: $q^{el} = 4$ sense acoblament spin-òrbita; $q^{el} = 3,1$ considerant l'acoblament spin-òrbita.

Obtenció de funcions termodinàmiques

Com ja s'ha esmentat anteriorment, el coneixement de la funció de partició molecular q permet, mitjançant l'aplicació de les equacions de la mecànica estadística, obtenir valors numèrics per a totes les propietats termodinàmiques del sistema. En condicions de nombre de partícules, volum i temperatura constants, la relació entre la termodinàmica clàssica i la mecànica estadística ve donada per l'energia lliure de Helmholtz A :

$$A - A(0) = -kT \ln Q,$$

on Q és l'anomenada *funció de partició canònica* i $A(0)$ l'energia de Helmholtz quan $T = 0$. En el cas que les partícules del sistema siguin indistingibles (per exemple, en un gas pur), la relació entre Q i la funció de partició molecular és

$$Q = \frac{q^N}{N!}.$$

Un cop conegudes aquestes dues relacions fonamentals és immediat, aplicant les relacions entre magnituds termodinàmiques, deduir expressions basades en la funció de partició molecular per a qualsevol funció termodinàmica. Sense estendre'ns en la seva deducció, ens limitarem a donar les expressions per a les funcions emprades més comunament (Taula 8.32). El lector podrà trobar la deducció detallada d'aquestes relacions en qualsevol text d'introducció a la termodinàmica estadística.

Atès que la funció de partició translacional és la única que depèn del volum, és molt fàcil deduir que, per a la pressió:

$$P = NkT \left(\frac{\partial}{\partial V} (\ln V - 3 \ln \Delta)_{T,N} \right) = \frac{NkT}{V},$$

Considerant que $N = nN_A$, on n és el nombre de mols i $N_A k = R$, és fàcil reconèixer que l'expressió anterior correspon a l'equació d'estat d'un gas ideal:

$$PV = nRT.$$

Funció	
A	$A - A(0) = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$
U	$U - U(0) = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N}$
S	$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln \frac{q^N}{N!}$
C_V	$C_V = kN \left[2T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} + T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2} \right)_{v,N} \right]$
P	$P = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$

Taula 8.32: Expressions trobades a partir de la mecànica estadística per a les funcions termodinàmiques més usuals.

Aquesta relació ens permet obtenir expressions senzilles per a les dues funcions termodinàmiques més emprades en termoquímica: l'entalpia i l'energia lliure de Gibbs:

$$\begin{aligned} H &= U + PV & H - H(0) &= U - U(0) + nRT \\ G &= A + PV & G - G(0) &= -nRT \ln \frac{q}{N} \end{aligned}$$

Un cop deduïdes totes les expressions necessàries, podem passar a un exemple concret de càlcul de funcions termodinàmiques. Considerem el model computacional HF/4-31G per a la molècula d'aigua. El primer pas serà realitzar una optimització geomètrica per determinar la geometria d'equilibri. Els resultats obtinguts en aquest primer pas són:

Simetria C_{2v} ; distància O-H: 0.95 Å, angle H-O-H: 111.2° amb una energia total $E_T = -75.88597$ ua.⁹

Emprant aquesta informació, podem calcular les tres constants rotacionals (pàg. 682-683) per a aquesta molècula. La majoria de programes de química quàntica donen el valor de les constants rotacionals per a la geometria d'equilibri obviant el seu càlcul, que és una mica tediós. En el nostre cas, es troba:

$$\overline{A} = 32,69 \text{ cm}^{-1}, \overline{B} = 13,59 \text{ cm}^{-1} \text{ i } \overline{C} = 9,60 \text{ cm}^{-1}.$$

Un càlcul de freqüències per a la geometria d'equilibri ens permet trobar les freqüències harmòniques per als tres modes normals de vibració de l'aigua:

$$\overline{\nu}_1 = 3958 \text{ cm}^{-1}, \overline{\nu}_2 = 4109 \text{ cm}^{-1} \text{ i } \overline{\nu}_3 = 1742 \text{ cm}^{-1}.$$

Amb totes aquestes dades podem avaluar les diferents propietats termodinàmiques d'un gas ideal format per molècules d'aigua a unes condicions de pressió i temperatura determinades, que en aquest cas escollirem com $T = 298,15$ K i $P = 1$ atm. Per començar, haurem de calcular les diferents contribucions a la funció de partició molecular.

⁹En aquest context emprarem el símbol E_T per a l'energia total d'una molècula, $U = E_{el} + V$ en la resta del text, per evitar confusions amb l'energia interna, magnitud termodinàmica per a la qual emprarem, com és habitual, el símbol U .

Per a la longitud d'ona tèrmica Λ , trobem $\Lambda = 2,3824 \times 10^{11} \text{m}$, amb la qual cosa podem avaluar la funció de partició translacional:

$$q^{tr} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{0,0244 \text{ m}^3}{(2,3824 \times 10^{11} \text{m})^3} = 1,8045 \times 10^{30}.$$

Per a la funció de partició rotacional tenim

$$q^{rot} = \frac{1,0270 \text{ K}^{-\frac{3}{2}} \text{cm}^{-\frac{3}{2}}}{2} \times \frac{(298,15 \text{ K})^{\frac{3}{2}}}{(32,69 \times 13,59 \times 9,60 \text{ cm}^{-3})^{\frac{1}{2}}} = 40,4799,$$

i per a la funció de partició vibracional :

$$\begin{aligned} q^{vib} &= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1,4388 \text{Kcm} \times 3958 \text{cm}^{-1}}{298,15 \text{K}}\right)} \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1,4388 \text{Kcm} \times 4109 \text{cm}^{-1}}{298,15 \text{K}}\right)} \times \\ &\quad \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1,4388 \text{Kcm} \times 1742 \text{cm}^{-1}}{298,15 \text{K}}\right)} \\ &= 1,0002. \end{aligned}$$

Per a la funció de partició electrònica, atès que l'estat fonamental de l'aigua és un estat no degenerat, tenim:

$$q^{el} = 1.0000.$$

L'energia total que obtenim en el càlcul, $E_T = -75,88597 \text{ ua.}$, ens permet calcular l'energia interna a 0 Kelvin si li afegim l'energia del punt 0, és a dir, l'energia vibracional a 0 K :

$$U(0) = E_T + E_{ZP}.$$

En el nostre cas tenim:

$$\begin{aligned} E_{ZP} &= \frac{1}{2}hc(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3) \\ &= 0,0224 \text{ u.a.} \\ &= 14,0242 \text{ kcal/mol}, \end{aligned}$$

amb la qual cosa trobem per a l'energia interna de l'aigua (gas ideal) a 0 K

$$\begin{aligned} U(0) &= -75,8636 \text{ u.a.} \\ &= -47605,1328 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Per conèixer l'energia interna d'un mol d'aigua (gas ideal) a 298,15 K i 1 atm, haurem de calcular les diferents contribucions a aquesta magnitud que

resulten de poblar els diferents estats translacionals, rotacionals, vibracionals i electrònics en aquestes condicions. Sense desenvolupar les equacions corresponents a cadascuna d'aquestes contribucions, que es poden trobar en qualsevol text de termodinàmica estadística, en donarem aquí els resultats per al nostre exemple.

Per a les diferents contribucions a $U - U(0)$, es troba:

- Energia interna translacional

$$\begin{aligned} U^{tr} &= \frac{3}{2}RT \\ &= 0,889 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

- Energia interna rotacional (aquesta expressió només és vàlida a temperatures per a les quals $T \gg \Theta_{rot}$):

$$\begin{aligned} U^{rot} &= \frac{3}{2}RT \\ &= 0,889 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

- Energia interna vibracional:

$$\begin{aligned} U^{vib} &= \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{hc\bar{\nu}_i}{e^{\beta hc\bar{\nu}_i} - 1} \\ &= 0,001 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

- Energia interna electrònica:

$$U^{el} = 0,$$

ja que en la molècula d'aigua no hi ha cap estat electrònic excitat accessible tèrmicament.

Amb aquestes dades trobem per a l'energia interna total de l'aigua:

$$\begin{aligned} U - U(0) &= U^{tr} + U^{rot} + U^{vib} + U^{el} \\ &= 1,779 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Per al càlcul de l'entropia emprarem l'equació corresponent de la taula 8.32. Aquesta es pot reescriure per a un mol com:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + R(\ln q - \ln N_A + 1).$$

Emprant les funcions de partició calculades prèviament, trobem les contribucions següents a l'entropia:

- Entropia translacional¹⁰

$$\begin{aligned} S^{tr} &= \frac{U^{tr}}{T} + R(\ln q^{tr} - \ln N_A + 1) \\ &= 144,802 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

- Entropia rotacional:

$$\begin{aligned} S^{rot} &= \frac{U^{rot}}{T} + R \ln q^{rot} \\ &= 43,243 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

- Entropia vibracional:

$$\begin{aligned} S^{vib} &= \frac{U^{vib}}{T} + R \ln q^{vib} \\ &= 0,017 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

- Entropia electrònica:

$$S^{el} = 0.$$

En conjunt, per a l'entropia trobem:

$$\begin{aligned} S &= S^{tr} + S^{rot} + S^{vib} + S^{el} \\ &= 188,062 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &= 44,948 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

La darrera magnitud termodinàmica que calcularem en aquest exemple és la capacitat calorífica a volum constant (c_V). Les diferents contribucions a aquesta magnitud són

- Capacitat calorífica translacional

$$\begin{aligned} c_V^{tr} &= \frac{3}{2}R \\ &= 12,472 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

¹⁰El terme $-\ln N_A + 1$ de l'entropia total s'inclou per conveni a la contribució translacional a l'entropia.

- Capacitat calorífica rotacional (aquesta expressió només és vàlida a temperatures per a les quals $T \gg \Theta_{rot}$):

$$\begin{aligned} c_V^{rot} &= \frac{3}{2}R \\ &= 12,472 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

- Capacitat calorífica vibracional:

$$\begin{aligned} c_V^{vib} &= R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{u_i^2 e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} \quad \text{on } u_i = \frac{(\Theta_{vib})_i}{T} \\ &= 0,131 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

- Capacitat calorífica electrònica:

$$c_V^{el} = 0.$$

La capacitat calorífica total a volum constant es troba sumant totes aquestes contribucions:

$$\begin{aligned} c_V &= c_V^{tr} + c_V^{rot} + c_V^{vib} + c_V^{el} \\ &= 25,074 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &= 5,993 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}. \end{aligned}$$

Si fem la paraula clau *FREQ* a GAUSSIAN per realitzar un càlcul de freqüències, ens sortirà també imprès el càlcul de l'energia interna, la capacitat calorífica a volum constant i l'entropia, totals i desglossades, en les seves contribucions translacionals, electròniques, rotacionals i vibracionals, amb la qual cosa ens estalviem de realitzar a mà tots els càlculs presentats en l'exemple anterior.

A partir de tot el que s'ha exposat fins aquí, és fàcil veure que les dades més importants a l'hora de reproduir les funcions termodinàmiques d'un compost requereixen disposar d'una geometria optimitzada i unes freqüències de vibració harmòniques satisfactòries. A aquestes darreres, se'ls aplica normalment un factor de correcció empíric, que depèn del model computacional emprat per a la seva obtenció (vegeu la secció 8.5.3). Quan es tracta del càlcul de magnituds termodinàmiques associades a una reacció química, el terme ΔE_0 , la diferència d'energia entre reactius i productes a 0 graus, és, però, crucial. Per a moltes aplicacions, es pot fins i tot menysprear la contribució vibracional a l'energia del punt zero, emprant, de manera qualitativa, la diferència d'energia entre reactius i productes per decidir l'estabilitat relativa d'uns i altres. Atès que el punt clau per determinar la termodinàmica d'una reacció és calcular de manera tan acurada com sigui possible el valor de ΔE_0 , en les seccions següents discutirem quins són els mètodes més escaients per a aquesta tasca.

Predicció de dades termoquímiques

La precisió amb què es pot determinar la diferència d'energia entre reactius i productes d'una reacció química depèn d'una manera molt important del tipus de reacció que es consideri. En general, en una reacció química no es conserva el nombre d'electrons aparellats (enllaços i parells no enllaçants), per la qual cosa un tractament aproximat de la correlació electrònica pot donar lloc a diferències significatives en l'energia de correlació de reactius i de productes, que es traduiran en un error que pot arribar a ser important en avaluar per diferència les funcions termodinàmiques de la reacció. Un exemple il·lustratiu d'aquest problema és el càlcul de l'energia de dissociació de la molècula d'hidrogen. En aquest cas extrem, per als àtoms separats no cometem cap error en avaluar l'energia de correlació, atès que es tracta de sistemes monoelectrònics. En calcular l'energia per a la molècula, en canvi, sí que estarem cometent un error i l'energia que trobarem per a aquest sistema estarà per sobre de la verdadera en cas d'emprar un mètode basat en el teorema variacional. El resultat global serà que trobarem una energia de dissociació massa petita. De quin ordre de magnitud és l'error que cometem? L'energia límit Hartree-Fock per a la molècula d'hidrogen és -1,1338 u.a., mentre que l'energia exacta és -1,1746 u.a., és a dir, tenim en aquest cas una energia de correlació de 0,0408 u.a., que en les unitats més habituals en termoquímica és igual a 25,6 kcal/mol o, en les unitats més habituals per expressar energies de dissociació és 1,11 eV. L'error que cometem en l'avaluació de l'energia de dissociació emprant el mètode Hartree-Fock és, doncs, considerable: 3,64 eV, enfront dels 4,75 eV experimentals: és a dir, aproximadament un 23% d'error. En el cas d'emprar bases truncades estarem introduint una nova font d'error, aquest però s'introdueix també en el càlcul de l'energia dels àtoms, i, en general, l'efecte que té sobre l'energia de dissociació és molt menor que el degut a la correlació, sempre que no s'emprin bases massa reduïdes. Un altre font d'errors possible és la geometria molecular emprada en el càlcul. Estudis detallats han mostrat, però, també en aquest cas, que l'error introduït per aquesta causa és molt menor que el degut a la no-inclusió de l'energia de correlació en el tractament de l'estructura electrònica. La conclusió important a la qual s'arriba és que, per poder comparar les dades termoquímiques obtingudes computacionalment amb les dades experimentals, cal introduir els efectes de la correlació electrònica en els càlculs.

reacció de dissociació	HF	MP2	MP3	MP4	exp.
$\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}$	85	101	105	106	109
$\text{F}_2 \longrightarrow \text{F} + \text{F}$	-33	35	24	30	38
$\text{NH} \longrightarrow \text{N} + \text{H}$	50	71	72	73	79
$\text{CH}_3\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$	69	99	96	97	97
$\text{CH}_3\text{-OH} \longrightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{OH}^\bullet$	58	98	91	92	98
$\text{NH}_2\text{-NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$	34	73	65	67	73

Taula 8.33: Energies de dissociació (kcal/mol) calculades amb el mètode HF i introduint la correlació de manera pertorbativa.

En la taula 8.33 es donen alguns valors d'energies de dissociació calculats amb el mètode Hartree-Fock i introduint la correlació de manera perturbativa. Es pot apreciar que, a nivell MP2, l'acord amb les dades experimentals millora ja notablement. Dels valors recollits en la taula es desprèn que l'error comès en un càlcul Hartree-Fock pot arribar a ser fins i tot qualitativament important. A aquest nivell de càlcul trobem, per exemple, que la molècula de fluor és inestable enfront de la dissociació per donar dos àtoms de fluor en el seu estat fonamental. L'error és degut exclusivament al fet de no tenir l'energia de correlació en compte, tal i com queda demostrat repetint el càlcul a nivell MP2.

En realitat, el panorama no és tan pessimista com pot semblar a partir del que s'ha exposat fins ara, i per a moltes reaccions es poden avaluar magnituds termodinàmiques que estan en d'acord amb les dades experimentals emprant mètodes senzills com ara l'HF. Per decidir quin mètode caldrà emprar en un càlcul de magnituds termoquímiques per a una reacció determinada és força útil seguir la classificació següent de les reaccions químiques:

- Reaccions en les quals no es conserva el nombre total d'electrons aparellats (enllaços i/o parells solitaris). En són un exemple les dissociacions homolítiques d'enllaços discutides anteriorment, per exemple:



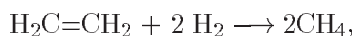
- Reaccions en les quals es conserva el nombre total d'electrons aparellats, però en les quals hi ha parells enllaçants que passen a ser parells solitaris o viceversa. Un cas típic és el del trencament heterolític d'un enllaç:



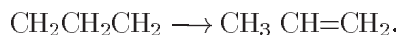
o el d'algunes isomeritzacions estructurals:



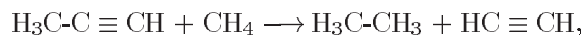
- Reaccions en les quals es conserven tant el nombre de parells d'electrons enllaçants com el nombre de parells solitaris. Aquest és un tipus força comú de reacció, en el qual trobem, per exemple, les reaccions d'hidrogenació:



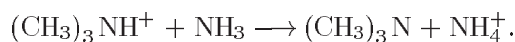
o alguns casos d'isomerització estructural:



- Reaccions en les quals es conserva cada tipus de parell enllaçant. En aquesta classe de reaccions, anomenades *reaccions isodèsmiques*, hi trobem, per exemple, les reaccions de separació d'enllaços, com ara:



o les reaccions de transferència protònica:



Tots els canvis conformacionals es poden incloure també en aquest darrer tipus de reacció.

L'experiència ha mostrat que, en càlculs de magnituds termoquímiques, els efectes de la correlació electrònica són especialment importants per al primer tipus de reaccions. Per a aquestes, es requereix la utilització d'un model computacional que tingui en compte la correlació electrònica (mètodes postHF o DFT) i la utilització de conjunts de funcions de base relativament estesos amb funcions de polarització i, en alguns casos, fins i tot amb funcions difuses. Com a exemple dels resultats que es poden esperar per a aquest tipus de reaccions, en la taula 8.34 es donen les energies de dissociació calculades, per a algunes molècules diatòmiques d'elements del primer període, amb diferents mètodes i emprant una base relativament modesta, la 6-31G(d). En general, s'observa que el mètode HF dona energies de dissociació massa petites o fins i tot negatives. En emprar un mètode basat en la teoria del funcional de la densitat, cal evitar els funcionals locals, com el SVWN, que donen lloc a una sobreestimació sistemàtica de les energies de dissociació.

reacció	HF	MP2	SVWN	BLYP	B3LYP	exp.
$\text{B}_2 \longrightarrow 2\text{B}$	0,45	2,31	4,02	3,04	2,71	3,10
$\text{C}_2 \longrightarrow 2\text{C}$	0,47	6,22	-	6,43	5,17	6,30
$\text{N}_2 \longrightarrow 2\text{N}$	4,71	9,25	11,62	10,17	9,66	9,91
$\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}$	1,36	5,25	7,83	6,03	5,41	5,21
$\text{F}_2 \longrightarrow 2\text{F}$	-1,42	1,59	3,80	2,42	1,83	1,66

Taula 8.34: Energies de dissociació (eV) calculades emprant diferents mètodes i la base 6-31G(d).

Per a les reaccions en les quals es conserva el nombre total d'electrons aparellats, incloses les dissociacions heterolítiques, els requeriments computacionals són menors i, en general, la seva termoquímica sol estar descrita acceptablement pel mètode HF. En aquest cas, és recomanable la utilització de conjunts de funcions de base estesos amb funcions de polarització i, en cas que la reacció impliqui la formació d'espècies aniòniques, funcions difuses. Com a exemple, en la taula 8.35 es presenten les entalpies de reacció per a algunes hidrogenacions calculades emprant diferents conjunts de base i diferents mètodes computacionals. L'acord entre dades experimentals i dades calculades és, en general, bo. Cal remarcar, però, que en certs casos, com ara la hidrogenació de la molècula de fluor, si no s'empra una base estesa, els valors calculats emprant els mètodes que inclouen la correlació electrònica poden estar en un desacord notable amb les dades experimentals. El càlcul amb una base més completa revela que es tracta d'un error associat al conjunt de funcions de base. Aquestes dades mostren que les energies d'hidrogenació convergeixen més lentament amb la mida de la base pel mètode HF

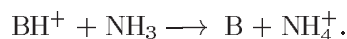
reacció	mètode	6-31G(d)	6-311+G(2d,p)	exp.
$\text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_4$	HF	-22	-21	-19
	SVWN	-17	-17	
	B3LYP	-19	-20	
	MP2	-16	-19	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_4$	HF	-66	-61	-57
	SVWN	-70	-67	
	B3LYP	-62	-58	
	MP2	-58	-59	
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{HF}$	HF	-126	-145	-133
	SVWN	-106	-134	
	B3LYP	-105	-131	
	MP2	-116	-140	

Taula 8.35: Energies d'hydrogenació (kcal/mol) calculades usant diferents mètodes i bases. Dades extretes de [Hehre].

que pels mètodes amb correlació electrònica. Per a molècules grans, on una base estesa com l'emprada en la taula 8.35 és impracticable, el mètode HF amb la base 6-31G(d) és una alternativa raonable que cal considerar.

Finalment, per a les reaccions isodèsmiques, els models més senzills (Hartree-Fock amb bases relativament modestes) permeten una descripció acceptable de les magnituds termodinàmiques. Si s'estudien reaccions d'aquest tipus amb mètodes que inclouen la correlació electrònica (postHF o DFT) es pot arribar a produir la contradicció aparent que per obtenir resultats similars als que es troben amb el mètode HF sigui necessari ampliar la base respecte a l'emprada amb aquest mètode.

Càlcul de calors de reacció per a reaccions isodèsmiques. Començarem per les afinitats protòniques de bases nitrogenades respecte de l'amoniac, les quals es defineixen com les entalpies de la reacció:



En la taula 8.36 es mostren els valors calculats per a algunes bases. En general, l'acord amb les dades experimentals és bo, amb errors d'unes quantes kcal/mol, fins i tot pel mètode HF

La relativa facilitat amb què es poden descriure les magnituds termodinàmiques per a reaccions isodèsmiques, ha fet que s'hagin emprat aquest tipus de reaccions per descriure la termodinàmica de reaccions més complexes. Un exemple d'aquest fet és la utilització d'aquestes per l'obtenció de calors de formació de compostos orgànics. Per a això s'utilitza un tipus especial de reaccions isodèsmiques, anomenades *reaccions de separació d'enllaços*. Amb aquest nom es coneixen les reaccions que descomponen qualsevol molècula amb tres o més àtoms pesants (no hidrògens) i que pugui ser representada mitjançant una estructura de valència clàssica, en el

base	HF	SVWN	B3LYP	MP2	exp.
nitrogen	-99	-95	-96	-91	-94
acetonitril	-23	-23	-23	-23	-17
etilamina	14	11	13	14	12
trimetilamina	22	14	19	22	19

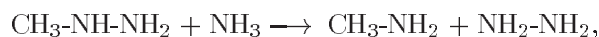
Taula 8.36: Afinitats protòniques de bases nitrogenades respecte de l'amoniac (kcal/mol) calculades usant diferents mètodes i la base 6-31G(d). Dades extretes de [Hehre].

conjunt més simple de molècules amb dos àtoms pesants que continguin els mateixos enllaços que la molècula de partida. Anem a veure un parell d'exemples per il·lustrar aquest tipus de reacció. En la reacció de separació d'enllaços del metilcetè, $\text{CH}_3\text{-CH=C=O}$, haurem d'emprar dues molècules de metà per tal de descompondre la molècula en tres fragments: un amb un enllaç C-C, un altre amb un enllaç C=C i un darrer amb un enllaç C=O:



Podem comprovar que es tracta d'una reacció isodèsmica comptant el nombre de parells electrònics que implica. En el metilcetè tenim un enllaç C-C, un enllaç C=C, un enllaç C=O, quatre enllaços C-H i dos parells solitaris associats a l'oxigen. A aquests, els hem d'afegir els vuit enllaços C-H corresponents a les molècules de metà. És fàcil veure que els productes de la reacció tenen exactament el mateix nombre i el mateix tipus de parells electrònics.

Altres exemples de reaccions de separació d'enllaços són la de la metilhidrazina:



en la qual cal afegir una molècula d'amoniac per formar un producte amb un enllaç N-N, o la del benzè:



en la qual es parteix d'una estructura d'enllaç-valència per al benzè amb tres dobles enllaços i tres enllaços senzills alternats.

Es pot demostrar que, per a cada estructura de valència clàssica, existeix una única reacció de separació d'enllaços, que és, per tant, característica de la molècula en qüestió. Per altra banda, cal esperar que la utilització de reaccions de separació d'enllaços en combinació amb mètodes aproximats de teoria en l'obtenció de dades termoquímiques, sigui més fiable en el cas de molècules amb una única estructura clàssica de valència, com ara el metilcetè o la metilhidrazina, que no pas en els

casos on hi hagi múltiples possibilitats, com ara el benzè.

Exercici 8.16

Escriu les reaccions de separació d'enllaços per a les molècules de: a) propà, b) propè, c) propí, d) CO₂, e) ciclopropà, f) ciclopentadiè i g) tiofè.

Suggeriment: en el cas g), emreu el sulfur d'hidrogen per formar els enllaços C-S necessaris.

En la taula 8.37, presentem una comparació de les calors de reacció calculades i experimentals per a algunes reaccions d'aquest tipus. En general, s'observa una bona concordança entre els valors calculats emprant qualsevol dels models computacionals inclosos en la taula i les dades experimentals. En un estudi més exhaustiu, [Hehre] es troba un error mitjà de prop de 2-4 kcal/mol per als quatre mètodes considerats.

compost	HF	SVWN	B3LYP	MP2	exp.
CH ₃ CH ₂ CH ₃	2	1	2	1	3
CH ₃ CH=CH ₂	5	4	7	5	5
CH ₃ C≡CH	8	8	12	10	7
CO ₂	66	61	68	62	61
C ₆ H ₆	71	58	73	66	64
C ₃ H ₆	-24	-26	-30	-25	-22
C ₅ H ₆	21	11	22	17	22

Taula 8.37: Calors de reacció per a les reaccions de separació d'enllaços de diverses molècules orgàniques (kcal/mol) calculades usant diferents mètodes i la base 6-31G(d). Dades extretes de [Hehre].

La possibilitat de descriure acuradament l'energètica de les reaccions de separació d'enllaços, permet emprar aquestes reaccions per a la determinació de calors de formació. Per exemple, la calor de formació de la metilhidrazina es pot determinar combinant les dades termodinàmiques següents:

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{NHNH}_2) = -\Delta H_{sep} - \Delta H_f(\text{NH}_3) + \Delta H_f(\text{CH}_3\text{NH}_2) + \Delta H_f(\text{NH}_2\text{NH}_2),$$

on ΔH_{sep} correspon a l'entalpia de la reacció de separació d'enllaços de la metilhidrazina. Atès que es disposa de dades experimentals (o obtingudes en càlculs *ab initio* d'alt nivell) acurades per a les calors de formació de la gran majoria de molècules formades en les reaccions de separació d'enllaços, es poden utilitzar aquestes dades, en combinació amb les energies de separació d'enllaços, per realitzar estimacions força fiables de les calors de formació de compostos relativament complexos. En la taula 8.38 es recullen algunes de les calors de formació calculades segons aquest procediment i emprant diferents nivells de càlcul per a l'entalpia associada a la reacció de separació d'enllaços corresponent.

En l'estudi del qual s'han pres aquestes dades [Hehre] es troba una bona correlació entre les calors de formació calculades i experimentals per a una sèrie de

compost	HF	SVWN	B3LYP	MP2	exp.
propà	-24	-25	-24	-25	-25,0
isobutà	-27	-31	-28	-31	-32,1
neopentà	-31	-39	-32	-39	-40
etilamina	-11	-13	-12	-12	-11,4
trimetilamina	0	-6	-2	-6	-5,7
etanol	-54	-56	-55	-55	-56,1
dimetilsulfur	-7	-8	-8	-9	-9
trifluorometà	-165	-176	-167	-170	-164,5
diclorometà	-20	-25	-23	-24	-22,1
benzè	26	11	17	13	19,8
piridina	44	30	37	31	33,8
ciclobutè	47	43	43	41	37,5

Taula 8.38: Calors de formació de diversos compostos orgànics (kcal/mol) calculades a partir de les reaccions de separació d'enllaços usant diferents mètodes i la base 6-31G(d). Dades extretes de [Hehre].

quaranta-un compostos. En la figura 8.21 es presenta la comparació entre les dades experimentals i les dades obtingudes mitjançant el mètode HF. L'error mitjà per a aquesta mostra és de 6,4 kcal/mol, amb una desviació estàndard de 6,9 kcal/mol i un error màxim de 32,5 kcal/mol per a la calor de formació per a la piridazina. Les dades obtingudes amb el mètode B3LYP presenten un error mitjà lleugerament inferior: 4,3 kcal/mol (desviació estàndard: 4,3 kcal/mol), amb un error màxim, per al mateix compost, de 24,5 kcal/mol.

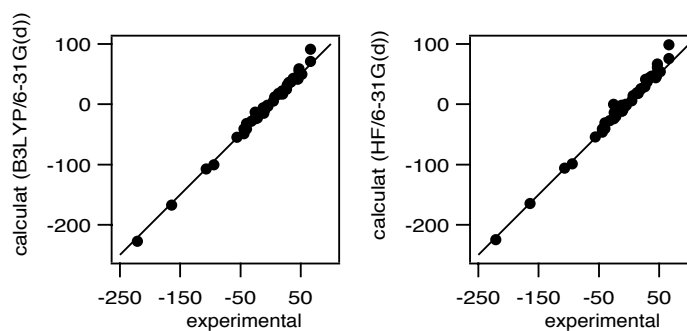


Figura 8.21: Comparació entre les calors de formació calculades mitjançant reaccions de separació d'enllaços i els models HF/6-31G(d) o B3LYP/6-31G(d) i les dades experimentals. Dades extretes de [Hehre].

Un altre conjunt de dades termoquímiques accessibles mitjançant models computacionals relativament senzills, és la comparació energètica entre isomers estructurals o entre conformers. En la taula 8.39 es presenten tres exemples del càlcul

de les energies relatives entre parells d'isòmers estructurals obtingudes mitjançant el mètode HF i el mètode B3LYP i utilitzant dues bases de diferent qualitat.

més estable / menys estable	mètode	6-31G(d)	6-311+G(2d,p)	exp.
acetonitril / isocianur de metil	HF	24,1	20,7	20,9
	B3LYP	26,7	24,0	
acetaldehid / oxaciclopropà	HF	30,5	32,1	26,2
	B3LYP	27,5	28,0	
acetona / propionaldehid	HF	7,4	7,5	6,5
	B3LYP	7,7	7,8	

Taula 8.39: Energies relatives d'isòmers estructurals (kcal/mol) calculades usant diferents mètodes i bases. Dades extretes de [Hehre].

Emprant qualsevol dels dos mètodes, es troba, en la majoria de casos, un acord raonable entre les dades experimentals i les dades calculades. En general, una millora de la base dóna lloc a una millora de l'energia relativa, encara que, com pot apreciar-se en la taula, hi ha casos en què l'efecte és precisament l'invers (acetaldehid / oxaciclopropà) o pràcticament inapreciable (acetona / propionaldehid). En comparar càlculs amb bases diferents, cal tenir en compte que les diferències energètiques no s'originen només pel fet de canviar el conjunt de funcions de base, sinó que hi ha un canvi de geometria òptima que porta també associada una variació energètica.

Les mateixes tendències s'observen en el cas del càlcul de l'energia relativa entre diferents conformers d'una mateixa molècula. En la taula 8.40 es presenten dades relatives a uns quants exemples d'equilibris conformacionals calculats a diferents nivells de teoria. En aquest cas, es donen només els resultats obtinguts amb la base 6-31G(d), que per a aquest tipus d'estudi és suficient en la majoria de casos. Els resultats obtinguts amb una base més estesa són pràcticament coincidents.

molècula	alta E / baixa E	HF	B3LYP	MP2	exp.
n-butà	trans / gauche	0,9	0,8	0,7	0,77
1,3-butadiè	trans / gauche	3,0	3,6	2,6	2,5
acroleïna	trans / cis	1,7	1,7	1,5	2,0
metilciclohexà	eq. / axial	2,3	2,1	1,9	1,8
tert-butilciclohexà	eq. / axial	6,3	5,3	-	5,4

Taula 8.40: Energies relatives de diferents conformers d'una mateixa molècula (kcal/mol) calculades usant diferents mètodes i la base 6-31G(d). Dades extretes de [Hehre].

Mètodes compostos

Del que s'ha discutit en la secció anterior es desprèn que emprant els models computacionals més habituals es pot assolir una descripció qualitativament correcta de la termoquímica d'una reacció en fase gas. La precisió amb què es poden calcular

model	error	desv. st.
HF/6-31G(d)	51.0	41.2
HF/6-31+G(d,p)	46.7	40.6
MP2/6-31+G(d,p)	11.4	8.1
BLYP/6-311G(d,p)	3.9	3.2
B3LYP/6-31G(d)	7.9	9.5
B3LYP/6-311G(2d,p)	3.1	3.2

Taula 8.41: Error mitjà i desviació estàndard obtinguts amb diferents models computacionals per a les energies incloses al conjunt G2. Dades extretes de [Foresman].

les calors de reacció es troba en general al voltant d'unes ± 10 kcal/mol, malgrat que en alguns casos l'error comès pugui ser més petit. Per a càlculs quantitativament és necessari, però, reduir encara més aquest error, fent-lo baixar fins a ± 2 kcal/mol. El primer pas que s'ha de fer en dissenyar models computacionals que permetin assolir una precisió d'aquest ordre és escollir un conjunt de dades de referència amb les quals puguem avaluar la bondat d'un model assajat. Per a aquest fi, es va establir l'anomenat *conjunt G2*, un recull de dades termodinàmiques determinades experimentalment amb gran precisió que inclou 55 energies d'atomització, 38 potencials d'ionització, 25 afinitats electròniques i 7 afinitats protòniques de molècules formades per àtoms del primer i el segon períodes. Es tracta d'un test força estricte, ja que en el conjunt s'inclouen compostos amb estructures electròniques no trivial, com ara ions, sistemes de capes obertes o molècules hipervalents. En la taula 8.41 es donen els resultats obtinguts per a alguns models computacionals habituals en l'avaluació de les dades del conjunt G2. Veiem que pel millor dels models inclosos en la taula, el B3LYP/6-311+G(2d,p), es troba un error mitjà de 3,1 kcal/mol i una desviació estàndard de 3,0 kcal/mol, és a dir, que dos terços de les energies del conjunt G2 es reproduïen amb una precisió de $\pm 6,1$ kcal/mol. Per a altres mètodes habituals es troben resultats pitjors. És interessant notar que els efectes de la base són extremament importants en la determinació de les dades termodinàmiques, però no són massa rellevants en l'optimització geomètrica prèvia. Aquest fenomen es pot comprovar comparant les dades corresponents als models B3LYP/6-311+G(2d,p) i B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d). Per a aquest darrer, es troba un error mitjà de 3,2 kcal/mol, amb una desviació estàndard de 3,0 kcal/mol, valors pràcticament coincidents amb els del mètode B3LYP/6-311+G(2d,p).

De totes maneres, per assolir una precisió superior a les 2 kcal/mol per a les dades del conjunt G2, els models habituals són tots insuficients. Cal, doncs, emprar models computacionals més sofisticats. Carpenter i els seus col·laboradors (*J. Chem. Phys.*, **96**, 9030 (1992)) han calculat les 125 energies del conjunt G2 emprant el model QCISD(T)/6-311+G(3df,2p), i han trobat un error mitjà d'1,7 kcal/mol. És evident, però, que no es pot emprar aquest model de manera rutinària en el càlcul de magnituds termodinàmiques, especialment en el cas de molècules més grans que les considerades en el conjunt G2. Per tal de disposar d'un model

útil en estudis de compostos més complexos sense haver de sacrificar la precissió, s'han dissenyat diversos models compostos en els quals es tracta d'obtenir resultats similars als que s'obtingrien emprant un model molt sofisticat a partir d'una sèrie de càlculs realitzats amb models més modestos. Ens limitarem a exposar aquí els models Gaussian-1 i Gaussian-2, desenvolupats per Pople i els seus col·laboradors.

El model Gaussian-1, també conegut per G1, consta dels següents set passos:

1. Es comença optimitzant la molècula amb el model HF/6-31G(d), verificant que la geometria òptima correspongui realment a un mínim de la SEP. Es calculen a aquest nivell les freqüències de vibració harmòniques que s'usen per avaluar l'energia del punt zero emprant un factor d'escala de 0,8929.
2. Partint de la geometria anterior, es determina la geometria òptima mitjançant el model MP2/6-31G(d). Aquesta geometria serà la que s'utilitzarà en tots els passos posteriors.
3. Calcularem l'energia a nivell MP4/6-311G(d,p). Aquesta energia, l'anomenarem *energia de referència* (E^{ref}).
4. Calcularem l'energia a nivell MP4/6-311+G(d,p) per avaluar l'influència de les funcions difuses a la base. Anomenarem ΔE^+ la diferència entre aquesta energia i E^{ref} .
5. Calcularem l'energia a nivell MP4/6-311G(2df,p) per tal d'avaluar la influència de les funcions de polarització addicionals. Anomenarem ΔE^{2df} la diferència entre aquesta energia i E^{ref} .
6. Corregirem l'energia de correlació realitzant un càlcul QCISD(T)/6-311G(d,p). Anomenarem ΔE^{QCI} la diferència entre aquesta energia i E^{ref} .
7. Corregirem l'energia del pas anterior introduint la correlació d'alt nivell mitjançant la fórmula empírica

$$\Delta E^{HLC} = -0.00019n_\alpha - 0.00595n_\beta,$$

on n_α i n_β són el nombre d'electrons que ocupen els spinorbitals α i β , respectivament.

En el model G1, l'energia total es troba sumant les contribucions de cada pas:

$$E^{G1} = E^{ref} + \Delta E^+ + \Delta E^{2df} + \Delta E^{QCI} + \Delta E^{HLC} + ZPE,$$

que és una aproximació a l'energia calculada directament mitjançant el model QCISD(T)/6-311+G(2df,p).

En el model Gaussian-2 s'afegeixen dos passos més als anteriors per tal d'incloure algunes correccions addicionals en l'energia final. El primer pas és corregir l'error implícit en el mètode G1 en suposar que les correccions ΔE^+ i ΔE^{2df} són additives. Per a això, es realitza un càlcul amb una base més estesa, però a un nivell de

teoria més baix. D'un càlcul MP2/6-311+G(3df,2p) es troba E^{pas8} , que s'utilitza per avaluar la correcció:

$$\Delta^{G2} = E^{pas8} - E^{pas5(MP2)} - E^{pas4(MP2)} + E^{pas3(MP2)}.$$

En un darrer pas, s'introdueix una petita correcció en la correlació d'alt nivell afegint $\Delta^{HLC} = 0.00114n_{\beta}$. En el mètode Gaussian-2, l'energia total serà:

$$E^{G2} = E^{G1} + \Delta^{G2} + \Delta^{HLC}.$$

Aquests dos mètodes donen una precisió molt elevada per al conjunt G2. En la taula 8.42 es pot veure que en ambdós casos s'assoleix un error mitjà per sota de 2 kcal/mol.

model	error mitjà	dev. stand.	error abs. màx.
G1	1,6	1,4	9,2
G2	1,2	0,9	5,1
CBS-Q	1,0	0,8	3,8
CBS-4	2,0	1,4	7,0

Taula 8.42: Error mitjà, desviació estàndard i error absolut màxim obtinguts amb diferents models computacionals compostos per a les energies incloses al conjunt G2. Dades extretes de [Foresman].

En la taula anterior es donen també les dades per dos mètodes compostos, el CBS-Q i el CBS-4, proposats per Petersson i els seus col·laboradors (*J. Chem. Phys.*, **104** 2598 (1996)), en els quals s'utilitzen procediments per extrapolar els resultats corresponents a càlculs amb bases truncades als que correspondrien a bases completes (CBS són les sigles de *Complete Basis Sets*). Els lectors que hi estiguin interessats poden consultar detalls sobre aquests mètodes en les referències indicades al final del capítol. Per acabar, cal esmentar que en paquets de càlcul *ab initio* moderns, com ara GAUSSIAN-98, els càlculs amb models compostos es realitzen de manera automatitzada; per tant, només cal un únic fitxer de dades, a partir del qual el programa realitza tots els passos pertinents.

8.5.5 Interaccions intermoleculars, sistemes en solució

En tot el text hem aplicat fins ara la mecànica quàntica per estudiar les propietats d'àtoms i de molècules aïllades. Les propietats calculades en aquestes condicions es poden comparar amb les obtingudes experimentalment en fase gas a pressions relativament baixes, on la influència de les interaccions entre molècules es pot considerar menyspreable. La majoria dels estudis experimentals es realitzen, però, en fases condensades, en condicions molt allunyades de les esmentades. L'efecte de les interaccions intermoleculars pot arribar a ser molt important induint canvis tant en la geometria com en les propietats moleculars. A continuació descriurem breument alguns exemples d'estudis en els quals es tenen en compte les interaccions entre molècules. En primer lloc, tractarem els problemes específics que sorgeixen

en intentar calcular l'energia d'interacció entre dues molècules, i a continuació descriurem el tractament de sistemes en solució.

Interaccions febles i enllaços d'hidrogen

Les interaccions entre diferents molècules són en general molt més febles que les corresponents a un enllaç químic típic. Normalment, les interaccions intermoleculars se solen dividir en dos grans grups. Per un costat hi ha les interaccions anomenades de *van der Waals*, terme sota el qual s'engloben diferents contribucions. Per a molècules poc polars, les forces de dispersió o de London, degudes a la correlació instantània del moviment dels electrons d'una molècula amb el moviment dels electrons d'una altra, són les que predominen. Es tracta d'interaccions molt febles: l'atracció entre dos àtoms d'heli ha estat mesurada experimentalment i ha donat una energia d'interacció de 0,021 kcal/mol. Per a molècules polars es troben altres tipus d'interaccions de caire electrostàtic, com ara la interacció entre els dipòls elèctrics permanents d'ambdues molècules. Dins d'aquesta categoria, són especialment importants per la seva rellevància en moltes molècules orgàniques i d'interès biològic, els anomenats *enllaços d'hidrogen*, formats entre un hidrogen unit covalentment a un àtom i un altre àtom que pot pertànyer a la mateixa molècula o a una molècula diferent. Les energies implicades en un enllaç d'hidrogen són una mica més fortes que les degudes a les forces de dispersió i van des de les 2,03 kcal/mol típiques per a un enllaç d'hidrogen feble, com el que es troba en el dímer $\text{CO}\cdots\text{HF}$, fins a les 6,24 kcal/mol corresponents a un enllaç d'hidrogen fort, com el que es troba en el dímer $\text{HCN}\cdots\text{HF}$. En la taula 8.43 es donen, en les unitats més emprades, els ordres aproximats de les energies implicades en els diferents tipus d'interacció, incloent-hi, per poder comparar, les energies d'un enllaç senzill, que solen trobar-se entre les 38 kcal/mol per a un enllaç relativament feble, com el de la molècula de fluor, fins a les 109 kcal/mol que es troben per a la molècula d'hidrogen.¹¹

	u.a.	eV	kcal/mol	kJ/mol
enllaç senzill	0,1 - 0,2	2 - 4	50 - 100	200 - 400
enllaç H	0,002 - 0,02	0,04 - 0,4	1 - 10	4 - 40
van der Waals	< 0,002	< 0,04	< 1	< 4

Taula 8.43: Ordre de magnitud de les energies d'interacció entre àtoms.

En aquesta secció analitzarem en primer lloc els problemes que sorgeixen en l'avaluació de les energies i les geometries dels complexos moleculars units per interaccions de van der Waals o per enllaços d'hidrogen. El mètode HF hauria, en principi, de ser totalment incapaç de modelar les forces de dispersió que són purament conseqüència de la correlació electrònica. Malgrat això, sovint es troba que les energies d'interacció entre dues molècules calculades amb el mètode HF

¹¹En la taula es donen números arrodonits, per tal de facilitar-ne la memorització. Les equivalències entre columnes no són, doncs, exactes: per exemple, 1 kcal/mol es correspon amb 4.184 kJ/mol, i no amb 4, com es podria pensar en veure la taula.

amb bases del tipus 6-31G(d) o similars, són força correctes com a resultat d'una cancel·lació d'errors.

El fet de no tenir en compte la correlació electrònica té com a resultat una reducció important de la magnitud de les energies d'interacció intermolecular. Així doncs, per arribar a resultats finals correctes ha d'haver-hi errors que compensin l'absència de correlació i doni lloc a una sobreestimació de l'energia d'interacció. D'aquests, el més important és l'anomenat *error de superposició de base* (*Basis Set Superposition Error*, (BSSE)). Per entendre el seu origen, considerem l'energia d'interacció entre dues molècules, A i B . La manera d'avaluar-la seria calcular l'energia total del sistema $A \cdots B$ i restar-li posteriorment l'energia de cadascun dels fragments A i B :

$$E_{int} = E^{a\cup b}(A \cdots B) - E^a(A) - E^b(B),$$

on el superíndex indica el conjunt de funcions de base usat en cada càlcul: a per a la base de la molècula A , b per a la de la molècula B i $a\cup b$ per al conjunt de totes les funcions de base. Si a i b no són conjunts infinits de funcions, llavors tindrem més funcions de base en el càlcul del dímer que en els càlculs per a cada molècula individual. La major flexibilitat variacional en el càlcul del dímer pot donar lloc a una disminució artificial de l'energia del dímer, el BSSE, a causa que cadascun dels monòmers utilitza les funcions de base de l'altre per millorar la seva pròpia funció d'ona.

Una de les maneres de corregir el BSSE que s'ha proposat és l'anomenat *mètode counterpoise* (CP), on es calcula l'energia d'interacció segons:

$$E_{int}^{CP} = E^{a\cup b}(A \cdots B)_{A\cdots B} - E^{a\cup b}(A)_{A\cdots B} - E^{a\cup b}(B)_{A\cdots B} + [E^a(A)_{A\cdots B} - E^a(A)_A] + [E^b(B)_{A\cdots B} - E^b(B)_B],$$

on els subíndexs que apareixen darrere els parèntesis indiquen la geometria emprada en el càlcul de l'energia. Els tres primers termes d'aquesta equació representen l'energia resultant de posar en contacte els dos fragments, A i B , cadascun amb la geometria que adopten en el dímer. Els tres càlculs es realitzen amb un mateix conjunt de funcions de base, $a\cup b$. Per als càlculs dels monòmers s'inclouen les funcions de base de l'altre monòmer centrades en la mateixa posició que en el dímer. Aquestes funcions de base extra, centrades en punts de l'espai on no hi ha nuclis, s'anomenen *funcions fantasma* (*ghost functions*). Pel que fa als dos termes entre claudàtors, representen l'energia per distorsionar cadascun dels monòmers des de la seva geometria d'equilibri fins a a la geometria que adopten en el dímer. Com que no és trivial determinar on s'han de localitzar les funcions fantasma quan els monòmers adopten la seva geometria d'equilibri, aquests càlculs es realitzen emprant només la base corresponent a cada monòmer.

Els mètodes postHF, com que inclouen correlació electrònica, són capaços de reproduir més o menys satisfactòriament les energies d'interacció intermoleculars, malgrat que en aquest cas també s'haurà de tenir en compte la incertesa derivada del BSSE. Pel que fa als mètodes DFT, les interaccions degudes a forces de dispersió (de tipus van der Waals) no estan ben descrites pels funcionals actuals.

dímer	HF	MP2	MP4	SVWN	BLYP	B3LYP	exp.
HF···HF	-3,79	-3,88	-3,87	-7,44	-3,94	-4,68	-4,56±0,29
H ₂ O···H ₂ O	-3,62	-4,44	-4,38	-7,93	-3,95	-4,82	-5,4±0,7
C ₂ H ₂ ···H ₂ O	-2,30	-2,56	-2,52	-4,69	-2,32	-2,65	-
CH ₄ ···H ₂ O	0,20	-0,21	-0,24	-1,36	0,09	-0,12	-
NH ₃ ···NH ₃	-1,96	-2,64	-2,60	-4,38	-2,08	-2,67	-

Taula 8.44: Energies d'interacció (kcal/mol) corregides mitjançant el mètode *counterpoise* per a diferents parells de molècules. Les energies han estat calculades emprant diferents mètodes i la base 6-31++G(2d,2p). Dades extretes de: Novoa J.J i Sosa, C. *J. Phys. Chem.* **99**, 15837 (1995).

De fet, els dímers de gasos nobles, com ara el He₂ o el Ne₂ se sap que presenten un mínim en la superfície de potencial, mentre que la DFT prediu una corba repulsiva a totes les distàncies en cas d'usar bases saturades. En usar bases truncades, l'error de superposició de base és capaç d'introduir un mínim artificial en la corba de potencial localitzat aproximadament a la distància correcta. Per als enllaços d'hidrogen, on les interaccions són majoritàriament de tipus electrostàtic, els mètodes DFT donen energies d'interacció i de geometries raonables.

Com a exemple de la qualitat que es pot obtenir per a diferents interaccions febles, en la taula 8.44 es mostren els valors de l'energia d'interacció (corregida emprant el mètode CP) per a diversos dimers units per enllaços d'hidrogen [base 6-31++G(2d,2p)]. Prenent com a referència el valor experimental (quan ha estat determinat) o el valor calculat amb el mètode MP4 es troba que el mètode HF, com calia esperar, subestima l'energia d'interacció, malgrat que permet obtenir resultats força raonables. Pel que fa als mètodes DFT, el mètode local, SVWN, dóna en tots els casos valors massa grans per a les energies d'interacció, mentre que tant el mètode BLYP com el B3LYP donen, en general, energies d'interacció similars a les calculades amb el mètode MP4 excepte per a la interacció més feble de totes, per a la qual el mètode BLYP prediu el signe incorrecte. Si comparem les energies obtingudes amb el mètode MP2 amb les energies obtingudes amb el mètode MP4 veiem que el primer mètode dóna en tots els casos uns resultats excel·lents amb un esforç computacional molt menor.

Sistemes en solució

L'estudi, mitjançant els mètodes de la química quàntica, d'una molècula en dissolució, podria realitzar-se, en principi, de manera anàloga a l'emprada per a l'estudi dels dímers descrit en la secció anterior, modelitzant el dissolvent mitjançant un nombre elevat de molècules distribuïdes al voltant de la molècula de solut. Aquest procediment és, però, inviable en la pràctica a causa de dos problemes fonamentals. El primer és, evidentment, la grandària del sistema que s'ha de considerar, ja que pot ser necessari incloure un gran nombre de molècules de dissolvent per reproduir de manera correcta l'entorn del solut en el si de la dissolució. L'altre problema és el de l'estructura del dissolvent al voltant del solut. La resposta a

preguntes com: quantes molècules de dissolvent cal considerar?, quina orientació relativa prenem per a les molècules de dissolvent?, les considerem amb geometria fixa o les optimitzem juntament amb el solut?, no és gens fàcil, i el millor procediment seria realitzar una simulació emprant mètodes de la mecànica estadística per recollir una informació de mitjana corresponent a un gran nombre d'orientacions relatives (i/o de geometries moleculars) de les molècules de solut incloses en el model. Aquesta opció implica un volum de càlcul considerable, ja que s'hauria de calcular l'energia per a un gran nombre de configuracions del sistema per poder obtenir uns valors de mitjana fiables. Això és, en l'actualitat, inviable, i s'han de buscar solucions alternatives.

Com a exemple per clarificar els termes que s'exposaran, considerem una dissolució diluïda d'una molècula polar com el clorometà, CH_3Cl , en aigua. Les molècules d'aigua que es trobin al costat del solut on hi ha l'enllaç C-Cl tendiran a orientar-se amb els àtoms d'hidrogen, carregats positivament, apuntant cap a l'àtom de clor del solut, mentre que les molècules d'aigua que quedin al costat del solut on hi ha els tres àtoms d'hidrogen tendiran a orientar-se de manera que els seus àtoms d'oxigen es trobin propers als d'hidrogen del clorometà. Un altre efecte que s'haurà de considerar és que el moment dipolar elèctric permanent del clorometà induirà un moment dipolar en les molècules d'aigua que hi ha al seu voltant, que s'afegirà al seu moment dipolar elèctric permanent. El resultat global d'aquests efectes d'orientació i d'inducció és que el dissolvent adquireix una polarització en la regió de cada molècula de solut. Aquesta genera en la zona on es troba la molècula de solut, un camp elèctric que s'anomena *camp de reacció*, que distorsiona la funció d'ona electrònica del solut respecte de la que tenia en fase gas. Aquesta distorsió provoca un moment dipolar elèctric induït en el solut, el qual, a la vegada, polaritza el dissolvent. Aquesta polarització afecta a la vegada el moment dipolar del solut, i així successivament.

Ja hem esmentat abans que és pràcticament inviable modelitzar una molècula en el si d'una dissolució envoltant-la d'un nombre elevat de molècules de dissolvent. La solució que s'ha adoptat en la majoria dels casos és emprar un model molt més groller per al dissolvent, i menysprear la seva estructura atòmica. En aquest procediment se situa la molècula de solut en una cavitat creada en el si d'un medi dielèctric continu i infinit, caracteritzat únicament per la seva constant dielèctrica ϵ_r per a la qual es pren el valor determinat experimentalment. La interacció entre el solut i el dissolvent es tradueix en un terme $\widehat{V}_{int}$, que s'afegeix a l'hamiltoniana molecular $\widehat{H}_S^0$ del solut aïllat. És evident que la utilització d'aquest tipus de models continus està limitada a casos on no hi hagi interaccions específiques solut-dissolvent importants, com ara enllaços d'hidrogen.

El procediment habitual és deixar que la funció d'ona del solut variï en passar de considerar el sistema aïllat a considerar-lo en el si de la dissolució. El terme d'interacció $\widehat{V}_{int}$ dependrà de la distribució de càrrega en el solut, per la qual cosa caldrà resoldre el problema iterativament, fins a arribar a l'autoconsistència entre la distribució de càrrega del solut i el camp de reacció. S'han dissenyat nombrosos procediments en els quals s'arriba a aquesta autoconsistència, models que s'anomenen de manera genèrica SCRF (*Self Consistent Reaction Field*). Les

diferències fonamentals entre els diferents models es troben en l'elecció del volum i la forma de la cavitat en la qual se situa el dissolvent, així com en les aproximacions introduïdes en el càlcul del terme $\widehat{V}_{int}$.

El model SCRF més senzill de tots, conegut com a *model d'Onsager*, es basa en l'elecció d'una cavitat esfèrica de radi a . En aquest model, la interacció entre la distribució molecular de càrrega i el camp de reacció es calcula aproximant la primera mitjançant un dipol elèctric fixat al centre de la cavitat. Per a aquest model, Onsager va demostrar l'any 1936 que el camp elèctric en la cavitat (camp de reacció) produït per la polarització del dissolvent pel moment dipolar elèctric $\vec{d}_S$ del solut, ve determinat (en unitats atòmiques) per

$$\vec{E}_R = \frac{2(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)a^3} \vec{d}_S.$$

L'expressió pel terme d'interacció electrostàtica entre $\vec{d}_S$ i el camp de reacció $\vec{E}_R$ és:

$$\widehat{V}_{int} = -\vec{d}_S \cdot \vec{E}_R.$$

En un càlcul amb el model SCRF d'Onsager, es parteix de la densitat electrònica del solut en fase gas, $\rho_S^{(0)}(\vec{r})$, que s'utilitza per trobar el moment dipolar elèctric d'aquest, $\vec{d}_S^{(0)}$, que s'utilitza per obtenir una primera estimació del camp de reacció, $\vec{E}_R^{(0)}$, i del terme d'interacció, $\widehat{V}_{int}^{(0)}$. Emprant aquest últim es recalcula la densitat electrònica, $\rho_S^{(1)}(\vec{r})$, sota l'efecte del camp de reacció i es va repetint el procés fins a assolir l'autoconsistència en $\rho_S(\vec{r})$, $\vec{d}_S$ i $\vec{E}_R$. La geometria molecular s'hauria de reoptimitzar en presència del camp de reacció, encara que sovint aquest pas no es du a terme perquè els canvis en la geometria en passar de fase gas a la dissolució no solen ser massa importants. Si el solut que s'estudia té una càrrega neta q , cal afegir un terme addicional a $\widehat{V}_{int}$. L'expressió per a aquesta correcció, que va ser introduïda al model per Born, és:

$$-\frac{(\epsilon_r - 1)q^2}{\epsilon_r a}.$$

En el model d'Onsager, una molècula neutra sense moment dipolar elèctric permanent no es veu afectada per la presència del dissolvent. En realitat, però, hi haurà termes d'interacció entre els moments quadrupolar i octupolar del solut i el dissolvent que donaran també lloc a un camp de reacció. En un estudi sobre la influència que tenen els termes electrostàtics d'ordre superior en la interacció solut-dissolvent (Foresman, J. B.; Keith, T. A.; Wiberg, K. B.; Snoonian, J. i Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098-16104), s'ha arribat però a la conclusió que el model d'Onsager dona resultats acceptables a causa d'una cancel·lació d'errors. La forma poc realista de la cavitat cancel·la parcialment els errors introduïts en menysprear els termes electrostàtics més enllà del dipol i el resultat global és qualitativament acceptable. La introducció de multipols superiors en la interacció mantenint un model amb la cavitat esfèrica empitjora el resultat. Per il·lustrar

cavitat	L=1	L=2	L=3	L=4
esfèrica	-0,13	-0,75	0,29	0,42
el·lipsoïdal	-0,64	-1,72	-1,11	-1,05

Taula 8.45: Diferència d'energia (kcal/mol) entre els conformers *syn* i *anti* del furfuraldehid emprant una cavitat esfèrica o el·lipsoïdal i un nombre creixent de termes en l'energia d'interacció electrostàtica.

aquests resultats, en la taula 8.45 es dona l'energia relativa $E_{syn}-E_{anti}$ calculada amb el mètode HF/6-31G(d) per als dos conformers *syn* i *anti* del furfuraldehid (fig. 8.22) en un medi amb constant dielèctrica $\epsilon_r = 12,0$, corresponent al dimetil éter a -120°C . S'han emprat dos tipus diferents de cavitat i s'ha inclòs un nombre creixent de termes en l'energia d'interacció electrostàtica: Si comparem aquestes dades amb el valor experimental, que és de $-0,58$ kcal/mol, es pot veure que el model d'Onsager, corresponent a una cavitat esfèrica amb $L=2$, dona un resultat sorprenentment coincident amb la dada experimental. Aquesta coincidència es deu a una cancel·lació fortuïta d'errors, ja que la sèrie electrostàtica és de convergència molt lenta, i es dona la paradoxa que, en millorar el tractament de la interacció, empitjora el resultat. Per a una cavitat el·lipsoïdal, la convergència de la sèrie electrostàtica és més ràpida, però malgrat que millora la descripció tant de la cavitat com de la interacció solut-dissolvent, la qualitat de les energies relatives d'ambdós conformers no millora apreciablement.

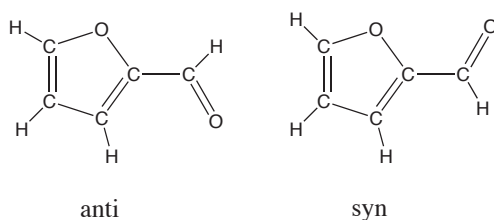


Figura 8.22: Isòmers *anti* i *syn* del furfuraldehid.

El càlcul *ab initio* dels efectes del dissolvent requereix, per assolir uns nivells de fiabilitat semiquantitatius, un tractament més realista de la forma de la cavitat emprada, juntament amb un tractament millorat de la interacció electrostàtica. En el model PCM (*Polarizable-Continuum Model*) de Miertus, Scrocco i Tomasi, es defineix la cavitat emprada a partir de la superposició d'un conjunt d'esferes centrades sobre cadascun dels àtoms de la molècula. El radi que s'escull per a cada una d'aquestes esferes és 1.2 vegades el radi de van der Waals corresponent a cada àtom. A causa de la forma complexa que adopta la cavitat, en aquest model no és possible emprar una expressió analítica per a la interacció solut-dissolvent i es recorre a un mètode numèric basat en un resultat de l'electrostàtica clàssica que demostra que el potencial elèctric produït per un dielèctric polaritzat és igual

al potencial elèctric creat per una càrrega superficial aparent distribuïda per la superfície de la cavitat molecular. La densitat superficial d'aquesta càrrega varia d'un punt a un altre de la superfície de la cavitat. En la pràctica se substitueix, però, aquesta distribució contínua, per un conjunt gran de càrregues puntuals repartides per la superfície de la cavitat. Atès que ni el potencial elèctric a l'interior de la cavitat ni el valor d'aquestes càrregues són coneguts inicialment, cal un procés autoconsistent per a la seva determinació. Un refinament posterior del mètode PCM es basa a substituir la cavitat emprada en aquest per una superfície de densitat electrònica constant; normalment es pren el valor de $0,0004 \text{ e/bohr}^3$, de la molècula. El mètode resultant es coneix com a *mètode IPCM (Isodensity Polarizable Continuum Model)*. Els valors obtinguts emprant aquests dos models en l'estudi de l'equilibri conformacional del furfuraldehid esmentat anteriorment són de -0.48 i -0.88 kcal/mol pels mètodes PCM i IPCM, respectivament. Per acabar, esmentarem el mètode COSMO (*Conductorlike Solvation Model*), en el qual s'utilitza una cavitat similar a l'emprada en el mètode PCM, però el procediment per trobar les càrregues superficials aparents és una mica diferent, ja que s'empren les condicions adequades per a un medi conductor en comptes d'un dielèctric. Un cop determinades aquestes càrregues, se'ls aplica un factor corrector per tal d'obtenir uns valors apropiats per a un dielèctric. L'avantatge d'aquest procediment enfront del mètode PCM és que és més efectiu des del punt de vista computacional.

Una de les magnituds més interessants de calcular per a una molècula en solució, és la seva energia de Gibbs de solvatació estàndard ΔG_{solv}^0 , que es defineix com ΔG^0 pel procés que porta del solut en fase gas més el dissolvent líquid pur a la dissolució. Els tractaments teòrics donats per calcular ΔG_{solv}^0 solen separar aquesta magnitud en diferents contribucions. La contribució electrostàtica $\Delta G_{solv,el}^0$ es pot trobar a partir d'un càlcul SCRF. A aquesta contribució, cal afegir-li un terme anomenat *de cavitació*, $\Delta G_{solv,cav}^0$, que representa el treball necessari per formar les cavitats en les que es troben allotjades les molècules de solut. Els termes de dispersió i de repulsió, $\Delta G_{solv,disp}^0$ i $\Delta G_{solv,rep}^0$, tenen en compte la contribució de les forces de London i de la repulsió electrònica entre les molècules de solut i les de dissolvent. Per acabar, cal afegir un terme degut a l'agitació tèrmica, $\Delta G_{solv,term}^0$, que sorgeix de tenir en compte els canvis en el moviment molecular del solut en passar de la fase gas a la dissolució. Aquest darrer terme només arriba a ser significatiu en compostos amb modes vibracionals de baixa freqüència (canvis conformacionals), que es poden veure fortament afectats per la presència del dissolvent, i en la majoria dels casos se sol menysprear.

8.5.6 Estudi del mecanisme de les reaccions químiques

El coneixement detallat del mecanisme microscòpic pel qual té lloc una reacció química, és un dels reptes més importants de la química teòrica. Tot i que la geometria i les propietats dels reactius i els productes d'una reacció són generalment accessibles experimentalment usant una àmplia gama de tècniques espectroscòpiques, l'estudi detallat del mecanisme de la reacció topa amb la dificultat

que aquestes mateixes tècniques solen proporcionar molt poca informació sobre els estadis intermedis que hi ha entre aquests dos estats, cosa que dificulta enormement la descripció del procés que té lloc. En aquest punt, la química quàntica pot arribar a ser molt útil, ja que en principi es pot emprar per descriure qualsevol arranjamant espacial d'un conjunt de nuclis, independentment de si es tracta o no d'un mínim sobre la superfície d'energia potencial o no. Una superfície de potencial pot ser explorada amb el grau de precisió desitjat emprant exactament els mateixos mètodes que s'han descrit per a l'estudi de les estructures d'equilibri corresponents a reactius i productes. Abans de passar a donar alguns exemples de l'aplicació d'aquests mètodes a l'estudi de les reaccions químiques, farem, però, una descripció molt breu dels mètodes teòrics desenvolupats per a l'estudi de la reactivitat química.

Teories de la reactivitat química

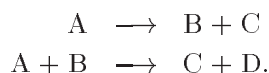
L'objectiu fonamental de tota teoria que pretengui justificar i/o predir el comportament cinètic d'una determinada reacció química és obtenir la velocitat d'aquesta en funció de totes les variables rellevants del sistema, és a dir, les concentracions inicials de reactius, la temperatura, etc. La majoria de les reaccions químiques observades són en realitat reaccions compostes, amb un mecanisme més o menys complex format per un conjunt d'etapes elementals. Aplicant les lleis de la cinètica química, és factible descriure el comportament d'una reacció global si se'n coneix el mecanisme i el comportament cinètic de cadascuna de les etapes elementals que la componen. Tenint en compte aquestes circumstàncies, el desenvolupament i l'aplicació directa dels models teòrics s'ha centrat, en general, en la descripció de les propietats de les reaccions elementals, ja que és en aquestes on les propietats atòmiques de les espècies reactives tenen una influència més significativa en la velocitat de la reacció.

L'única magnitud necessària per caracteritzar una reacció elemental és la seva constant de velocitat i la dependència d'aquesta respecte de la temperatura. Si aquesta segueix, com és el cas de nombroses reaccions, un comportament que compleix aproximadament la llei d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

la descripció teòrica de la reacció haurà d'explicar aquest tipus de dependència de la constant de velocitat respecte de la temperatura i haurà de proporcionar valors per al factor preexponencial A i per a l'energia d'activació E_a que siguin consistents amb els resultats experimentals.

En general, podem distingir dos grans tipus de processos elementals:



El primer correspon a un procés unimolecular en el qual una molècula del compost A es descompon per donar B i C . En aquesta categoria es poden classificar

els processos de dissociació, d'isomerització (s'obté com a únic producte un isòmer d'A) i de canvi conformacional (en aquest cas, el producte seria també únic i correspondria a un conformer diferent de la mateixa molècula A). En el segon cas, tenim un procés bimolecular en el qual dues molècules A i B col·lideixen i donen les molècules C i D. Els processos en els quals té lloc la col·lisió simultània de tres o més molècules són molt poc probables, per la qual cosa no cal considerar-los en una primera aproximació.

El primer pas d'una reacció unimolecular és l'increment de l'energia de la molècula A que ha de reaccionar. Aquesta activació pot tenir lloc per una col·lisió amb una altra molècula o per excitació radiativa. Aquesta és, normalment, de tipus electrònic; l'excés d'energia adquirit es redistribueix pels modes de vibració de la molècula i com a resultat pot succeir que alguns dels moviments vibracionals siguin tan grans que acabin induint canvis irreversibles en la geometria molecular. Del que s'ha dit, és fàcil entendre que les teories de les reaccions unimoleculars estan estretament lligades a les de les vibracions moleculars.

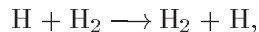
En una reacció bimolecular, dues molècules, que poden estar en els seus estats fonamentals o en estats excitats, col·lideixen i donen els productes corresponents, que es poden trobar també tant en l'estat fonamental com en estats excitats. El tractament mecanico quàntic rigorós de les reaccions bimoleculars es basa en la teoria de les col·lisions o de la dispersió (*scattering*), que té com a objectiu principal la determinació de la secció eficaç, definida com el quocient entre els fluxos de partícules dispersat i incident. Si la naturalesa i l'energia de les molècules dispersades són les mateixes que les de les partícules incidents, es parla de *dispersió elàstica*, mentre que si l'energia cinètica de les partícules dispersades ha canviat, es parla de *dispersió inelàstica*. El cas més complex, és a dir, quan la naturalesa de les partícules dispersades és diferent de la de les partícules incidents s'anomena *dispersió reactiva*. La constant de velocitat d'una reacció bimolecular es pot relacionar amb la secció eficaç, de manera que s'estableix el nexa entre la teoria a nivell molecular i les dades mesurables experimentalment¹². El càlcul de la secció eficaç és, però, molt complex, per la qual cosa és relativament difícil disposar de valors teòrics acurats per a aquesta magnitud.

Una simplificació que es pot realitzar en aquest sentit és suposar que durant el transcurs de la reacció el sistema es manté en tot moment en la mateixa superfície d'energia potencial (*aproximació adiabàtica*). Això significa suposar que no hi ha cap excitació electrònica i que l'aproximació Born-Oppenheimer és vàlida en tot moment (vegeu la secció 6.2). En aquest supòsit, la descripció d'un procés elemental es tradueix en la solució de les equacions que descriuen la dinàmica dels nuclis sotmesos a l'energia potencial donada per la SEP. L'ús de la SEP en els càlculs permet donar una interpretació visual dels resultats matemàtics obtinguts: reactius i productes corresponen a estats que oscil·len al voltant dels mínims locals d'energia de la superfície de potencial i la reacció es pot interpretar com una transició del mínim de reactius al mínim de productes. Es pot veure, doncs, que la

¹²Encara que hi ha experiments sofisticats que han permès mesurar directament seccions eficaçes per a algunes reaccions químiques, el més habitual és disposar només de constants de velocitat.

superfície d'energia potencial té un paper clau en l'estudi teòric de la reactivitat química.

El moviment dels nuclis sobre la superfície d'energia potencial es pot resoldre emprant les lleis de la mecànica clàssica o les lleis de la mecànica quàntica. El tractament quàntic és extremament complex, fins i tot per a sistemes relativament senzills, i de moment s'ha limitat a l'estudi d'uns quants casos, com, per exemple, la reacció:



en la qual es bescanvia un dels àtoms de la molècula d'hidrogen per l'àtom d'hidrogen incident. Quan s'utilitza la mecànica clàssica per estudiar el moviment nuclear, els nuclis segueixen una trajectòria definida sobre la SEP que depèn, evidentment, de les condicions inicials. En aquest tipus d'aproximació, anomenat *anàlisi de trajectòries clàssiques*, es generen aleatòriament moltes condicions inicials per al moviment nuclear (velocitat relativa i estats vibracionals i rotacionals compatibles amb la temperatura i la pressió de la mostra) i posteriorment es determina la trajectòria que segueixen els nuclis integrant numèricament les equacions del moviment. Normalment, s'imposa a les condicions inicials la condició que l'energia ha de coincidir amb un dels nivells vibracionals i rotacionals quantitzats, per la qual cosa se sol parlar de *trajectòries quasiclàssiques*. La secció eficaç s'obté a partir de l'anàlisi estadística d'un conjunt format per un gran nombre de trajectòries. Depenent de les condicions inicials, es troben trajectòries que donen lloc a una transició de reactius a productes i trajectòries en les quals això no succeeix i els nuclis retornen a l'estat inicial. Quan l'energia total és inferior a un llindar mínim, no es troba cap trajectòria que doni lloc als productes. Si aquesta és, en canvi, superior, es troba que hi ha múltiples trajectòries (que no passen necessàriament per l'estat de transició) que donen lloc a reactius, mentre que d'altres, tot i que parteixen amb energia total suficient per superar la barreira energètica, no ho fan a causa que l'energia disponible no es troba repartida de manera eficient entre els diferents modes de moviment de les molècules de reactius.

El mètode de les trajectòries quasiclàssiques pot resultar poc acurat a causa dels errors comesos en la determinació de la superfície de potencial, a causa d'errors estadístics atribuïbles a un nombre insuficient de trajectòries o, simplement, a causa de la insuficiència del tractament clàssic de la descripció de certs aspectes de la dinàmica de la reacció. Una de les mancances manifestes del mètode en aquest darrer sentit és deguda al fet de no considerar els nivells vibracionals quantitzats dels productes de la reacció. Una altra font de possibles discrepàncies entre els resultats clàssics i els quàntics es dona en les reaccions on l'efecte túnel pot arribar a tenir un paper important, amb una reactivitat no menyspreable a energies inferiors a la corresponent al llindar clàssic. L'efecte túnel és especialment important en reaccions en les quals es transfereix un àtom lleuger (hidrogen o deuteri) i en les quals hi ha barreres relativament baixes i estretes (vegeu la secció 3.5).

Per a sistemes més complexos, es pot realitzar una estimació de la constant de velocitat emprant la teoria de l'estat de transició formulada per Wigner, Polanyi, Evans i, especialment, Eyring. En aquesta teoria, aplicable a reaccions elementals

electrònicament adiabàtiques, es traça sobre la superfície d'energia potencial una línia divisòria imaginària que passa per l'estat de transició i que serveix per separar les configuracions corresponents a reactius i productes. El càlcul de la velocitat de reacció es basa en l'aplicació de raonaments de tipus estadístic per determinar el nombre de supermolècules que passen de la zona de reactius a la zona de productes per unitat de temps. La teoria es basa en les hipòtesis següents per determinar la velocitat de reacció:

1. Només es converteixen en productes aquelles supermolècules que, en la seva evolució, arriben a creuar la línia divisòria. Un cop ha estat creuada aquesta línia, les molècules no poden tornar a la configuració de reactius.
2. La distribució energètica de reactius és durant tota la reacció aquella que correspon a la distribució en condicions d'equilibri tèrmic (Maxwell-Boltzmann).
3. Es postula que el moviment de la supermolècula segons la coordenada de reacció, és a dir, en la direcció que condueix a productes, és separable de la resta de moviments de la supermolècula, i que es pot tractar mitjançant les lleis de la mecànica clàssica.

Basant-se en aquestes tres hipòtesis de treball, per a una reacció entre dues molècules A i B per donar productes, s'arriba a l'expressió següent per a la constant de velocitat en termes de les propietats estructurals de les molècules de reactius i de les de l'estat de transició corresponent:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\varepsilon^\ddagger / k_B T},$$

on $\varepsilon^\ddagger$ és l'energia corresponent a l'estat de transició referida a reactius i q_A , q_B i $q^\ddagger$ són les funcions de partició, respectivament, de les molècules de reactius i de la supermolècula corresponent a l'estat de transició. El càlcul de $q^\ddagger$ és anàleg al de la funció de partició d'una molècula qualsevol, amb l'excepció que no s'hi inclou la contribució vibracional associada al mode normal amb freqüència imaginària.

Aquesta equació s'assembla formalment a la que s'obté aplicant la mecànica estadística per calcular la constant d'equilibri d'una reacció química bidireccional; en aquest cas, la reacció entre les dues molècules A i B per donar la supermolècula corresponent a l'estat de transició.¹³ Si considerem aquesta analogia formal, podem reescriure l'expressió per a la constant de velocitat de la manera següent:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger,$$

on $K_c^\ddagger$ correspon a la pseudoconstant d'equilibri del procés $A + B \longrightarrow [AB]^\ddagger$. Tenint present la relació que hi ha entre la constant d'equilibri d'una reacció i l'energia de Gibbs estàndard associada, trobem:

$$\Delta^\ddagger G^\circ = -RT \ln \left[K_c^\ddagger (c^\circ)^{n-1} \right],$$

¹³Es tracta només d'una analogia formal, ja que és evident que el procés en qüestió no és bidireccional, atès que la hipòtesi 1 estableix que les supermolècules en la configuració d'estat de transició no poden tornar enrere cap a la configuració de reactius.

on n és la molecularitat de la reacció elemental i $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. $\Delta^\ddagger G^\circ$ representa l'energia lliure de Gibbs estàndard associada al pas que porta les molècules de reactius a la configuració de supermolècula en l'estat de transició. Tenint en compte la relació termodinàmica:

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ + T\Delta^\ddagger S^\circ$$

i la definició d'energia d'activació:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT},$$

s'arriba a les expressions següents per a l'energia d'activació i el factor preexponencial de la llei d'Arrhenius, respectivament:

$$\begin{aligned} E_a &= \Delta^\ddagger H^\circ + nRT \\ A &= \frac{k_B T}{h} (c^\circ)^{n-1} e^n e^{\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right)}. \end{aligned}$$

Aquestes equacions ens permeten realitzar estimacions de constants de velocitat a diferents temperatures a partir de les magnituds $\Delta^\ddagger H^\circ$ i $\Delta^\ddagger S^\circ$. $\Delta^\ddagger H^\circ$ i l'energia d'activació presenten valors numèrics molt propers, ja que el factor nRT sol ser petit respecte a $\Delta^\ddagger H^\circ$ en l'interval de temperatures en què es treballa usualment. Per altra banda, el terme $\Delta^\ddagger S^\circ$ serà determinant per a dues reaccions amb energies d'activació similars. La reacció per a la qual $\Delta^\ddagger S^\circ$ sigui més gran, presentarà una constant de velocitat major.

La teoria de l'estat de transició en la seva versió estadística, és a dir, quan la constant de velocitat s'avalua directament a partir de les funcions de partició, és una eina força útil per predir el valor de la constant de velocitat d'una reacció elemental. L'obtenció de dades numèriques fiables pressuposa un coneixement acurat de la superfície de potencial, en concret, de les configuracions corresponents a reactius i a l'estat de transició. Del que s'ha discutit anteriorment es dedueix que els mètodes de la química quàntica són capaços de proporcionar aquesta informació per als mínims d'energia corresponents a geometries d'equilibri de manera força fiable. L'aplicació d'aquests mètodes al càlcul de les propietats de les configuracions corresponents a l'estat de transició es discuteix en la secció següent. Això no obstant, cal fer esment que els resultats proporcionats per la teoria no són absolutament coincidents amb els experimentals, ni tan sols en aquells casos en els quals es disposa de superfícies de potencial molt precises. En general, la teoria subestima les velocitats de reacció calculades respecte de les experimentals. Estudis dinàmics més detallats han mostrat que la hipòtesi 1 de la teoria no és del tot correcta i que, de fet, algunes de les molècules que travessen la línia divisòria que separa reactius de productes acaben retornant a la configuració inicial. Un altre punt feble de la teoria és que no es pot aplicar a reaccions molt ràpides en les quals no es pot garantir que la distribució d'energies en les molècules s'ajusti a la distribució de Maxwell-Boltzmann. Per acabar, esmentarem que la teoria tampoc té en compte l'increment de reactivitat degut a l'efecte túnel que té lloc en algunes reaccions.

Caracterització dels estats de transició

L'aplicació dels mètodes de la química quàntica a la descripció del mecanisme d'una reacció química està basada fonamentalment en l'anàlisi de la superfície d'energia potencial dels processos elementals que componen el mecanisme. Les geometries d'equilibri corresponen als mínims d'aquesta superfície, i esbrinar el mecanisme consisteix a descriure els possibles camins factibles que uneixen el mínim corresponent a reactius amb el que correspon a productes. Un cop trobats tots els possibles camins, s'utilitzaran criteris energètics per discernir quin serà el mecanisme més plausible per a la reacció en unes condicions determinades. Una dificultat important d'aquest procés es deriva del fet que, llevat de les reaccions més senzilles (amb un nombre petit d'àtoms), és molt difícil estar segur que s'han trobat totes les vies alternatives possibles per passar de reactius a productes. Evidentment, aquesta dificultat s'agreuja quan, a part del mínim corresponent a reactius i productes, apareixen altres mínims sobre la SEP, atribuïbles a intermedis de reacció. El fet d'haver trobat un camí de reacció plausible no ens dona mai la seguretat que aquest sigui el camí més probable.

Del que s'ha discutit fins aquí es desprèn que un punt fonamental en l'estudi de la reactivitat química mitjançant els mètodes de la química quàntica és la caracterització de les configuracions corresponents als estats de transició. El procediment és anàleg al descrit en la secció 8.5.1 per trobar geometries d'equilibri. Es tracta de buscar els punts estacionaris de la superfície i, a continuació, calcular per a cadascun d'ells la matriu hessiana. Diagonalitzant aquesta matriu, obtindrem $3N-6$ valors propis positius en cas que el punt correspongui a un mínim local. Si es tracta, en canvi, d'un estat de transició, apareixeran $3N-7$ valors propis positius i un de negatiu (punt de sella de primer ordre). El mode normal associat a aquest valor propi negatiu, amb freqüència imaginària, correspon al moviment en la direcció del camí de reacció. Seguint la superfície de potencial per aquest camí, arribarem al mínim corresponent a reactius o a productes, depenent de la direcció en què ens moguem (vegeu les pàgines 671 a 674).

Localitzar estats de transició sobre una superfície d'energia potencial és, en general, més difícil que la tasca semblant de localitzar mínims. Les raons que justifiquen aquest fet són les següents:

1. El problema matemàtic de localitzar un punt de sella de primer ordre és probablement (però no necessàriament) més complex que el de localitzar un mínim. Els algorismes per localitzar punts de sella estan, avui en dia, molt menys desenvolupats que els corresponents a la minimització. La raó d'aquesta diferència es deu possiblement al fet que la minimització és un dels mètodes matemàtics més importants en camps molt diversos de la ciència i la tecnologia, mentre que la localització de punts de sella té un interès relativament limitat fora de la química teòrica.
2. Les superfícies de potencial solen variar molt més suaument al voltant dels estats de transició que no pas al voltant dels mínims locals. Aquest fet complica la localització de l'estat de transició de dues maneres. En primer lloc, és més difícil aproximar la SEP al voltant d'un estat de transició amb

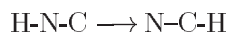
funcions quadràtiques que no pas al voltant d'un mínim. Atès que la gran majoria d'algorismes d'optimització es basen en un comportament quadràtic de la funció estudiada, funcionaran molt millor quan es tracti de localitzar un mínim. Si la funció varia poc al voltant de l'estat de transició, és probable que emprant diferents models computacionals arribem a geometries per a l'estat de transició que puguin ser bastant diferents. En cas que es produïxi aquesta situació, l'estratègia sovintment emprada d'optimitzar primer el sistema emprant un model computacional més senzill per utilitzar la geometria trobada com a punt de partida del model més sofisticat pot no tenir el resultat desitjat en el cas d'un estat de transició.

3. Atès que els estats de transició impliquen configuracions amb enllaços parcialment o completament trencats, cal esperar que l'energia de correlació tingui un paper important en la seva descripció satisfactòria, per la qual cosa no serà massa recomanable aplicar models computacionals senzills per estudiar-les.
4. A diferència del que passa amb les geometries d'equilibri, disposem de molt poca informació experimental sobre les geometries dels estats de transició, fet que sovint ens impedeix predir-ne l'estructura aproximada, i per tant disposar d'una bona geometria inicial per al procés iteratiu de localització.

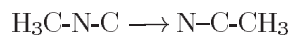
Malgrat aquestes limitacions, en els darrers anys s'ha realitzat un esforç important per tal de superar aquestes mancances, i tant la millora en els algorismes matemàtics com la seva aplicació sistemàtica fa presagiar que, en un futur no massa llunyà, la localització i l'estudi dels estats de transició acabaran sent pràcticament idèntics als de les geometries d'equilibri.

La determinació de les geometries dels estats de transició està subjecta a totes les consideracions que han estat discutides en la secció dedicada a les geometries moleculars. Recordem, però, un cop més, que, en tractar-se de configuracions nuclears amb enllaços parcialment trencats, és gairebé sempre imprescindible considerar la correlació electrònica per obtenir geometries fiables. En aquest cas, la comparació amb les dades experimentals no és, en general, possible i ens hauriem de conformar amb la comparació amb dades obtingudes en càlculs basats en models computacionals més sofisticats. A continuació discutirem alguns exemples concrets per il·lustrar els resultats que es poden obtenir en el càlcul de geometries d'estats de transició i d'energies d'activació.

Isomeritzacions del cianur d'hidrogen i del cianur de metil. Les reaccions d'isomerització:



i



han estat molt estudiades tant des del punt de vista teòric com des del punt de vista experimental. L'estat de transició que es troba per a ambdues reaccions té una estructura cíclica (fig 8.23). En la taula 8.46 es poden trobar les dades estructurals més rellevants per a l'estat de transició d'ambdues reaccions calculat emprant diferents models computacionals.

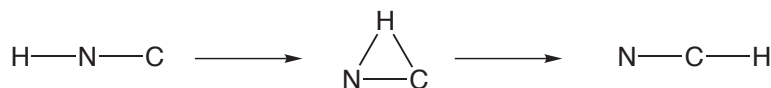


Figura 8.23: Reacció d'isomerització del cianur d'hidrogen.

Una comparació dels resultats obtinguts mostra que la qualitat de les geometries calculades és molt similar en tots els mètodes, exceptuant l'HF, que dona unes distàncies lleugerament inferiors i que sobreestima significativament el valor de l'angle.

	HCN			CH ₃ CN		
Model	C-N(Å)	C-H(Å)	HCN(°)	C-N(Å)	C-C(Å)	CCN(°)
HF	1,161	1,157	78,2	1,165	1,755	79,0
SVWN	1,182	1,203	69,9	1,193	1,751	70,1
B3LYP	1,181	1,193	71,4	1,187	1,805	73,1
BLYP	1,193	1,214	69,0	1,199	1,850	71,5
MP2	1,188	1,175	73,4	1,197	1,777	75,5
QCISD(T)	1,195	1,192	70,9	-	-	-

Taula 8.46: Geometries per a l'estat de transició per a les reaccions d'isomerització del cianur d'hidrogen i el cianur de metil calculades emprant diferents mètodes de càlcul i la base 6-311+G(2d,2p).

Experimentalment, es disposa només d'informació relativa a l'energia d'activació i a la calor de reacció per a la reacció $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C} \longrightarrow \text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$.

model	E_a (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
HF / 6-311+G(3df,3pd)	42,8	-21,1
B3LYP / 6-31G(d)	39,3	-24,1
B3LYP / 6-311+G(d,p)	38,7	-24,0
B3LYP / 6-311+G(2d,2p)	38,2	-23,8
MP2 / 6-31G(d)	41,1	-28,4
MP2 / 6-311+G(d,p)	41,5	-26,0
experimental	38,4	-23,7

Taula 8.47: Energies d'activació per a la reacció d'isomerització del cianur de metil (kcal/mol) calculades usant diferents models computacionals. Dades extretes de [Hehre].

Aquesta informació, juntament amb l'obtinguda computacionalment emprant diversos models, es presenta en la taula 8.47. Es veu que, en general, els models computacionals emprats reproduïxen de manera correcta tant les energies d'activació com l'exotermicitat d'aquesta reacció. El mètode HF, que menysprea la correlació electrònica, sobreestima l'energia d'activació en 4.4 kcal/mol. Aquest valor es redueix una mica en introduir pertorbativament la correlació electrònica, encara que el mètode MP2 segueix presentant una sobreestimació significativa. El mètode B3LYP amb una base estesa dóna, en aquest cas, uns resultats pràcticament coincidents amb els experimentals.

Electrociclació butadiè-ciclobutè. La reacció d'electrociclació del butadiè per donar ciclobutè (figura 8.24) ha estat àmpliament estudiada aplicant diversos models computacionals.



Figura 8.24: Reacció d'electrociclació del 1,3-butadiè.

Els paràmetres geomètrics obtinguts emprant diferents mètodes són tots molt similars i donen un estat de transició en el qual els quatre àtoms de carboni no es troben sobre el mateix pla. En la taula 8.48 es donen els valors calculats per a les quatre distàncies C-C en l'estat de transició, juntament amb l'angle diedre C1-C2-C2-C4, que indica el grau de desviació de l'anell respecte del pla.

	HF	MP2	BLYP
C1-C2 (Å)	1,367	1,385	1,380
C2-C3 (Å)	1,416	1,431	1,441
C3-C4 (Å)	2,127	2,131	2,154
C4-C1 (Å)	1,416	1,431	1,441
φ ($^{\circ}$)	-21,8	-22,2	-19,7

Taula 8.48: Geometria de l'estat de transició per a la reacció d'electrociclació del butadiè calculada emprant diferents mètodes i la base 6-311+G(d,p).

La barrera d'activació trobada experimentalment per a l'obertura de l'anell és de $32,9 \pm 0.5$ kcal/mol. En la taula 8.49 es dóna el valor calculat per a aquesta magnitud tenint en compte l'energia del punt zero, que en aquest cas és d'aproximadament unes 2 kcal/mol. Els mètodes MP2, SVWN i B3LYP donen, en aquest cas, barreres que són pràcticament coincidents amb les dades experimentals. Com calia esperar, el mètode HF, que no té en compte la correlació electrònica, sobreestima considerablement aquesta magnitud. Sorprenentment, el mètode BLYP dóna una barrera massa petita, un resultat pitjor que l'obtingut amb un funcional local.

L'experiència ha mostrat que, per a reaccions d'obertura d'anells, els càlculs de la barrera d'activació emprant un funcional local donen resultats força acceptables, fet, però, que no és extrapolable a altres tipus de reaccions.

model	HF	MP2	SVWN	BLYP	B3LYP
E_a (kcal / mol)	42,8	32,5	32,6	27,4	32,3

Taula 8.49: Energia d'activació (kcal/mol) per a la reacció d'electrociclació del butadiè calculada emprant diferents mètodes i la base 6-311+G(d,p).

Desplaçament [3,3] sigmatròpic. La transposició de Cope de l'1,5-hexadiè (figura 8.25) pot tenir lloc seguint, com a mínim, dos possibles mecanismes de reacció: un de concertat i un altre que implica dos passos (fragmentació en dos fragments al·lil i recombinació posterior d'aquests).



Figura 8.25: Transposició de Cope de l'1,5-hexadiè.

A partir dels estudis experimentals es pot concloure que, per a un sistema sense substituents, la reacció passa per un estat de transició aromàtic, amb el trencament i la formació dels nous enllços sincronitzats. En principi hi ha dues possibles estructures per a aquest estat de transició, una amb conformació tipus cadira i l'altra amb conformació tipus bot. L'energia d'activació ha estat determinada experimentalment tant per a aquestes dues possibilitats com per al mecanisme en dues etapes. En la taula 8.50 es presenten els valors obtinguts per a aquestes tres magnituds emprant diferents models computacionals.

model	cadira	bot	al·lil
HF	-	56,6	-
MP4 // MP2	44,9	32,7	-
QCISD(T)	45,0	34,8	57,9
SVWN	33,2	19,8	
BLYP	36,0	29,3	
B3LYP	42,0	34,2	54,0*
experimental	44,7±2,0	33,3±0,5	59,7

Taula 8.50: Energia d'activació (kcal/mol) per a la transposició de Cope de l'1,5-hexadiè calculada emprant diferents mètodes i la base 6-31G(d).

Amb les dades recollides en la taula es constata que el mètode HF dona una barrera exageradament elevada. El mètodes basats en la DFT tendeixen a donar energies d'activació massa baixes, especialment els que empen funcionals locals

com el SVWN. La utilització d'un funcional no local com el BLYP millora una mica la situació, però segueix subestimant considerablement el valor de l'energia d'activació. Per a aquest cas, els mètodes MP4, QCISD(T) i el B3LYP donen resultats que presenten una bona concordança amb les dades experimentals.



Figura 8.26: Transposició de Claisen de l'al·lil-vinil éter.

S'ha estudiat també el cas d'un heteroàtom involucrat en el procés de trencament/formació d'enllaços (figura 8.26) conegut com a *transposició de Claisen*. Aquest sistema, que resulta és un repte important per a les tècniques computacionals, presenta una energia d'activació experimental de 36 kcal/mol. El mètode HF/6-31G sobreestima en aquest cas la barrera i dona 47.7 kcal / mol. Una estimació millor s'obté amb el mètode CASSCF / 6-31G(d) (6,6), amb un valor de 42.5 kcal/mol. Els mètodes basats en la DFT subestimen també en aquest cas l'energia d'activació. El millor resultat DFT es troba emprant el mètode B3LYP, amb 26.8 kcal/mol.

Reaccions de Diels-Alder. La reacció entre l'etilè i l'1,3-butadiè per donar ciclohexè (figura 8.27) és el prototipus de cicloadició permesa tèrmicament i ha suscitat un gran interès tant des del punt de vista teòric com des del punt de vista experimental. L'estudi del mecanisme d'aquesta reacció aplicant diverses tècniques computacionals ha donat lloc a més d'una dècada de controvèrsia, amb un intens debat sobre l'aplicabilitat dels diferents models computacionals en el seu estudi. Avui en dia s'accepta generalment que la reacció té lloc a través d'un mecanisme concertat.



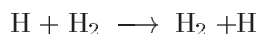
Figura 8.27: Reacció de Diels-Alder entre l'etilè i l'1,3-butadiè.

En la taula 8.51 es presenten els valors de l'energia d'activació calculats emprant diferents mètodes tant per a la reacció de l'etilè amb l'1,3-butadiè com amb el pentadiè. S'observen les tendències trobades en els altres exemples. El mètode HF tendeix a sobreestimar considerablement l'energia d'activació, mentre que els mètodes basats en la DFT, especialment els que usen funcionals no locals, tendeixen a subestimar-la. En aquest cas, el mètode MP2 dona també valors massa baixos per a l'energia d'activació.

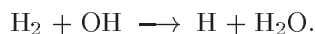
	1,3-butadiè		ciclopentadiè	
	sense ZPE	amb ZPE	sense ZPE	amb ZPE
HF / 6-31G(d)	45,0	-	39,7	-
MP2 / 6-31G(d)	16,6	-	10,6	-
QCISD(T) / 6-31G(d)	25,5	-	-	-
SVWN / 6-31G(d,p)	1,7	3,6	-0,6	1,4
BLYP / 6-31G(d,p)	20,7	23,1	18,8	21,2
B3LYP / 6-31G(d,p)	22,4	24,9	20,1	22,5
experimental		25,1		22,5

Taula 8.51: Energia d'activació (kcal/mol) per a reacció de Diels-Alder entre l'etilè i l'1,3-butadiè calculada emprant diferents models computacionals.

Abstracció d'hidrogen de la molècula d'hidrogen. En aquesta secció discutirem l'aplicació dels mètodes computacionals a l'estudi de les reaccions:



i



Es tracta de dos casos on és força difícil obtenir energies d'activació acurades des del punt de vista computacional. Per a la primera reacció, es troba un estat de transició lineal simètric amb una distància H-H entre 0.9 i 1.0 Å, significativament més llarga que la distància d'equilibri a la molècula d'hidrogen, que és de 0.74 Å. En la taula 8.52 es donen els valors calculats per a aquesta distància, juntament amb les barreres d'activació trobades, inclosa l'energia del punt zero.

model	r (Å)	E _a (kcal/mol)
HF	0,932	17,67
MP2	0,917	13,77
G2	-	8,94
BLYP	0,935	2,96
B3LYP	0,929	4,32

Taula 8.52: Distància H··H a l'estat de transició i energia d'activació (kcal/mol) per a la reacció $\text{H}_2 + \text{H}$ calculada emprant diferents models computacionals.

Cap dels mètodes més usuals és capaç de reproduir correctament el valor experimental per a l'energia d'activació que és de 9,7 kcal/mol. En aquest cas, cal recórrer a un mètode compost, com el G2, per determinar la barrera amb una precisió inferior a 1 kcal/mol. Els mètodes HF i MP2 sobreestimen significativament el valor de la barrera, mentre que els mètodes basats en la DFT, d'acord amb les tendències discutides en els exemples anteriors, la subestimen.

En la taula 8.53 es presenten els resultats trobats per a la reacció entre la molècula d'hidrogen i el radical hidroxil. En aquest cas s'indiquen les barreres

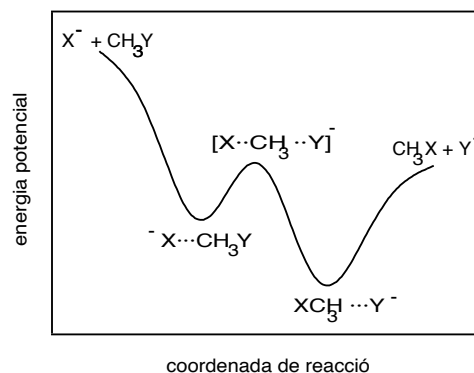
model	$E_a(\text{directa})$	$E_a(\text{inversa})$	ΔE
HF / 6-31G(d) + ZPE	26.5	24.4	2.1
MP2 / 6-311G(2df,p)	9.3	28.8	-20.7
MP4 / 6-311G(2df,p)	9.4	23.2	-13.8
QCISD / 6-311G(d,p)	8.8	20.3	-11.5
G2 + EPZ	6.7	20.4	-13.7
B3LYP / 6-311++G(3df,3pd) + ZPE	1.9	13.0	-11.1
experimental	4.0 ± 0.7	18.6 ± 3	-14.6 ± 3

Taula 8.53: Energies d'activació directa i inversa i la seva diferència (kcal/mol) per a la reacció $\text{OH} + \text{H}$ calculades emprant diferents models computacionals.

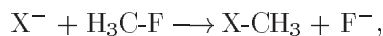
per a la reacció directa i inversa, així com la calor de reacció. Les tendències observades són les mateixes que en el cas anterior. El mètode HF sobreestima de manera molt important les barreres, especialment per a la reacció directa. Els mètodes MP_n i QCISD tendeixen a sobreestimar les energies d'activació, mentre que el mètode DFT amb el funcional híbrid B3LYP dóna barreres massa baixes. En aquest cas, cal tornar a emprar un mètode compost, com el G2, per assolir uns resultats amb una desviació dels experimentals inferior a 2 kcal/mol.

Reaccions de tipus $\text{S}_\text{N}2$. Una de les famílies de reaccions orgàniques que ha rebut més atenció tant des del punt de vista experimental com des del punt de vista teòric és la de les substitucions nucleòfiles bimoleculars ($\text{S}_\text{N}2$). Des dels treballs pioners de Hughes i Ingold, s'han realitzat grans esforços per correlacionar les dades obtingudes en estudis cinètics amb dades estructurals o termodinàmiques. L'èxit d'aquests intents s'ha vist, però, limitat fortament per la important dependència de les velocitats d'aquestes reaccions respecte de la naturalesa del dissolvent en el si del qual tenen lloc, la qual cosa dificulta la separació de les característiques intrínseques de la reacció dels efectes de solvatació. En un intent de clarificar la situació Brauman, i els seus col·laboradors realitzaren, a la dècada dels vuitanta, una sèrie de treballs experimentals en fase gas que han servit posteriorment de base per a nombrosos treballs teòrics en els quals s'analitzen diversos aspectes del mecanisme d'aquest tipus de reaccions. Dels treballs de Brauman i els seus col·laboradors es desprèn que, en absència de dissolvent, el perfil energètic de la reacció té la forma mostrada en la figura 8.28. Els mínims que presenta aquest perfil corresponen a complexos io-molècula, estables a causa de l'atracció electrostàtica, mentre que la barrera central que separa aquests dos mínims pot ser associada al concepte clàssic d'estat de transició per a la reacció. La forma general d'aquest perfil energètic ha estat confirmada a partir de nombrosos estudis computacionals.

En un estudi computacional força interessant per a aquest tipus de reacció s'intenta correlacionar les característiques estructurals de l'estat de transició amb les calors de reacció per a un conjunt de reaccions de tipus $\text{S}_\text{N}2$. En concret, es

Figura 8.28: Perfil energètic per a una reacció de tipus S_N2 .

van estudiar deu reaccions del tipus:



on $X = H, H_2N, HO, HCC, CH_3O, F, NC, HOO, CN$ i FO .

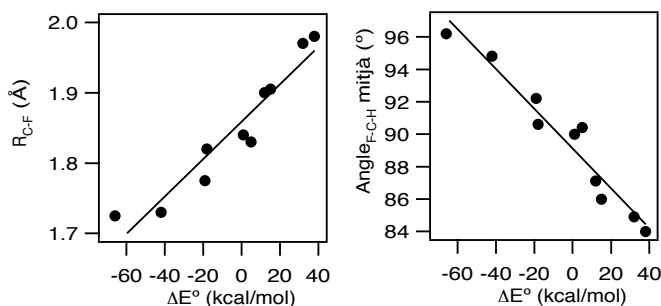


Figura 8.29: Variació de a) la distància C-F i b) l'angle F-C-H en les estructures dels estats de transició enfront de l'energia de reacció per a reaccions S_N2 de tipus $X^- + CH_3F$. Dades extretes de: S. Wolfe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7692 (1981).

Els resultats d'aquest estudi es mostren en les figures 8.29a i 8.29b, on es pot veure que com menys exotèrmica es torna la reacció, més llarga és la distància C-F en l'estat de transició i més petit és l'angle H-C-F. Aquestes dades confirmen la tendència indicada per Bell, Evans, Polanyi, Leffler i Hammond, que prediu que com més exotèrmica és una reacció, més s'assembla l'estructura de l'estat de

X	Y	n_X	n_Y	$n_X + n_Y$
F	H	0,593	0,406	0,999
F	OH	0,546	0,455	1,001
F	CCH	0,491	0,510	1,001
F	NH ₂	0,591	0,421	1,012
F	CN	0,442	0,558	1,000
F	OOH	0,438	0,566	1,004
F	OCH ₃	0,509	0,492	1,001
H	NH ₂	0,482	0,513	0,995
H	OH	0,445	0,549	0,994
H	CCH	0,423	0,570	0,993
H	CN	0,389	0,610	0,999
HO	CN	0,426	0,583	1,009

Taula 8.54: Ordres d'enllaç C-X i C-Y calculats per a l'estat de transició de diferents reaccions de tipus S_N2. Dades extretes de: Wolfe, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7692 (1981).

transició a l'estructura dels reactius. Les dades calculades es poden emprar també per confirmar que es compleix una altra predicció teòrica: la conservació de l'ordre d'enllaç al llarg de la coordenada de reacció. Segons aquest postulat, per a una reacció de tipus S_N2 haurem de tenir:

$$n_X + n_Y = 1,$$

on n_X i n_Y són els ordres dels enllaços C-X i C-Y, respectivament, que es poden obtenir a partir de la relació de Pauling:

$$R - R_e = a_X \ln(n_X),$$

on la constant de proporcionalitat a_X es pot deduir a partir de l'estructura corresponent a l'estat de transició per a la reacció amb $X = Y$, per a la qual $n_X = 0.5$ i R_e correspon a la distància C-X d'equilibri en la molècula CH₃X. En la taula 8.54 es presenten els valors calculats per a n_X , n_Y i $n_X + n_Y$ per a diverses reaccions, valors que confirmen plenament la validesa del postulat de conservació de l'ordre d'enllaç.

Barreres de rotació i d'inversió en molècules conformationalment flexibles. En molècules conformationalment flexibles té lloc un intercanvi continu entre conformers. Les configuracions nuclears corresponents als diferents conformers es troben separades entre si per configuracions d'energia més alta que corresponen als màxims de les barreres energètiques que s'han de superar en passar d'un conformer a un altre. El càlcul d'aquestes barreres energètiques és especialment important en el disseny de camps de força que s'utilitzaran posteriorment per a l'estudi dinàmic de molècules d'aquest tipus. Malgrat que es tracta de barreres relativament petites, el fet que en aquest cas l'estructura electrònica de l'estat de

molècula	HF	SVWN	B3LYP	MP2	exp.
CH ₃ -CH ₃	3,0	2,9	2,8	3,1	2,9
CH ₃ -NH ₂	2,4	2,3	2,4	2,6	2,0
CH ₃ -OH	1,4	1,5	1,4	1,5	1,1
CH ₃ -CHO	1,0	1,2	1,1	1,0	1,2
HO-OH (barrera <i>cis</i>)	9,2	9,6	8,9	9,4	7,0
HO-OH (barrera <i>trans</i>)	0,9	0,9	0,7	0,6	1,1
HS-SH (barrera <i>cis</i>)	8,5	9,2	8,2	8,7	6,8
HS-SH (barrera <i>trans</i>)	6,1	6,0	5,5	5,9	6,8

Taula 8.55: Barreres de rotació (kcal/mol) calculades emprant diferents mètodes i la base 6-31G(d). Dades extretes de [Hehre].

transició corresponent sigui molt semblant a la de les configuracions de reactius o de productes, simplifica notablement el seu càlcul, que pot realitzar-se emprant models computacionals relativament senzills. Normalment se sol distingir entre barreres de rotació, com la que es dona per exemple en la molècula d'età i barreres d'inversió, com la que es troba en la molècula d'amoníac.

En la taula 8.55 es recullen algunes barreres de rotació calculades emprant diferents models computacionals. L'acord general entre els dades calculades i les dades experimentals és bo, malgrat que, a causa dels petits valors de les barreres, una diferència d'1 kcal/mol pot arribar a ser important.

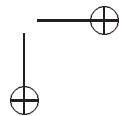
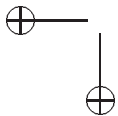
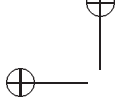
8.6 Bibliografia

- [Cramer] : Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. New York: Wiley, 2002.
- [Díaz Pea] : Díaz Pea, M. *Termodinámica estadística*. Madrid: Alhambra, 1979.
- [Foresman] : Foresman, J. B.; Frisch, AE. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.
- [Hehre] : Hehre, W. J. *Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*. Irvine: Wavefunction, Inc., 1995.
- [Hill] : Hill, T. L. *Introducción a la termodinámica estadística*. Madrid: Paraninfo, 1970.
- [Jensen] : Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. New York: Wiley, 1999.
- [Koch] : Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's guide to density functional theory*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [Leach] : Leach, A.R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Harlow: Longman, 1996.

[McQuarrie] : McQuarrie, D. A. *Statistical mechanics*. New York: Harper Collins, 1976.

[Scales] : Scales, L. E. *Introduction to Non-linear Optimization*. Basingstoke: Macmillan, 1985.

[Schlegel] : Schlegel, H. B. *Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces*. a *Advances Series in Physical Chemistry*, vol. 2., Yarkony, D. R. (ed.). Singapur: World Scientific, 1995.



Capítol 9

Mètodes semiempírics

Un cop discutides les aplicacions més rellevants dels mètodes de càlcul *ab initio*, passarem en aquest capítol a estudiar les aproximacions més importants que es poden introduir per donar lloc a una gran diversitat de mètodes semiempírics (vegeu l'apartat 6.5.13). Aquests mètodes han tingut una importància molt gran en el desenvolupament de la química quàntica, especialment en els seus començaments, ja que van permetre aplicar la teoria quàntica a la química en una època en què, malgrat que es disposava dels coneixements físicomatemàtics necessaris, no s'havia desenvolupat encara la tecnologia informàtica imprescindible per a una aplicació més acurada d'aquests. Encara que avui en dia aquesta barrera ha estat superada amb escreix, els mètodes semiempírics segueixen tenint un gran camp d'aplicació, especialment en àrees de la química en les quals es requereix l'estudi de compostos amb un elevat nombre d'àtoms (sistemes bioquímics, organometàl·lics o de ciències de materials). Aquests mètodes també ofereixen sovint una interessant font d'informació complementària a l'obtinguda mitjançant mètodes més sofisticats, la qual, a causa essencialment del seu caràcter més intuïtiu, ha propiciat grans avenços en el camp experimental.

Començarem el capítol discutint les aproximacions bàsiques que, partint de les equacions de Hartree-Fock en la formulació donada per Roothan, ens permeten arribar a cadascun dels diferents mètodes proposats. Aquests seran descrits posteriorment a partir d'algunes de les seves aplicacions més il·lustratives. Un bon punt de partida per al nostre propòsit són les cinc condicions que, segons John A. Pople, ha de complir tot mètode aproximat:

1. El mètode resultant ha de ser suficientment senzill per poder ser aplicat a molècules moderadament grans sense pressuposar un esforç computacional excessiu.
2. Malgrat haver d'introduir aproximacions en la seva formulació, aquestes no hauran de ser mai prou severes per eliminar alguna de les forces físiques principals que determinen l'estructura i l'enllaç en les molècules que es pretén estudiar.

3. Les funcions d'ona aproximades s'han de formular de manera que no portin implícites idees preconcebudes derivades de discussions qualitatives.
4. Les diferents teories resultants han de ser desenvolupades de manera que els resultats puguin ser interpretats de manera detallada i puguin ser utilitzats per suportar o descartar hipòtesis formulades en sentit qualitatiu.
5. Aquestes teories han de ser suficientment generals per tenir en compte tots els electrons "químicament rellevants" en les propietats que es pretén estudiar.

En l'apartat 6.5.5 s'ha vist que la introducció d'un conjunt finit de funcions de base per desenvolupar els orbitals moleculars condueix, partint de la formulació original del mètode de Hartree-Fock, a les equacions de Roothan. Una peça clau de tot aquest procés és la denominada matriu de Fock f , que pot expressar-se com la suma d'un terme h , que conté exclusivament integrals monoelectròniques, i d'un terme bielectrònic G , en el qual hi intervenen integrals bielectròniques (vegeu l'eq. 6.146):

$$f = h + G.$$

Els elements de la matriu h tenen l'expressió següent en funció dels orbitals atòmics de la base:

$$h_{st} = \langle \chi_s | \hat{h} | \chi_t \rangle,$$

on $\hat{h}$ és un operador monoelectrònic que conté un terme corresponent a l'energia cinètica de l'electró i un altre que descriu l'atracció coulombiana d'aquest pel conjunt de nuclis de la molècula (eq. 6.67):

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}.$$

Els elements de la matriu G en un sistema amb n electrons ocupant $n/2$ orbitals són (eq. 6.145):

$$G_{st} = \sum_{u,v=1}^m P_{vu} \left(\langle \chi_s(\vec{r}_1) \chi_u(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} \chi_t(\vec{r}_1) \chi_v(\vec{r}_2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_s(\vec{r}_1) \chi_u(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} \chi_v(\vec{r}_1) \chi_t(\vec{r}_2) \rangle \right).$$

En aquest punt, és convenient introduir una notació simplificada per a les integrals bielectròniques que permeti expressar aquestes relacions de forma més compacta. Tot i que som conscients de la confusió inicial que pot generar aquesta nova notació, creiem que és important que el lector es familiaritzi amb ella ja que és àmpliament emprada en la majoria de textos de química quàntica, especialment

en els dedicats als mètodes semiempírics. En aquesta nova notació escriurem la integral:

$$\left\langle \chi_s(\vec{r}_1)\chi_u(\vec{r}_2) \mid \frac{1}{r_{12}}\chi_t(\vec{r}_1)\chi_v(\vec{r}_2) \right\rangle \equiv (rt \mid su).$$

Veiem, doncs, que, en primer lloc, ometem l'escriptura explícita de l'operador $\frac{1}{r_{12}}$, i que, en segon lloc, s'agrupen els índexs de les funcions que fan referència a l'electró 1 a l'esquerra del parèntesi, mentre que els de les funcions que fan referència a l'electró 2 es deixen a la dreta. Emprant aquesta notació, els elements de la matriu de Fock s'escriuen de la següent manera:

$$F_{st} = h_{st} + \sum_{u,v=1}^m P_{vu} \left[(st \mid uv) - \frac{1}{2} (sv \mid ut) \right].$$

La gran majoria de mètodes semiempírics dissenyats fins a l'actualitat es basen en la introducció d'aproximacions més o menys dràstiques en aquesta equació. Tots els mètodes que tractarem a continuació es limiten exclusivament als electrons de valència, i introdueixen les correccions degudes a l'existència dels electrons de les capes internes en els paràmetres emprats per construir la matriu de Fock a partir de dades experimentals. Tenint en compte que, a partir d'aquest moment, quan parlem de funcions o d'orbitals de base ens estarem referint exclusivament als orbitals atòmics de la capa de valència de cadascun dels àtoms que constitueixen la molècula, passarem a descriure en termes generals les diferents aproximacions possibles per tal de simplificar el càlcul dels elements de la matriu F_{st} .

Una de les principals dificultats de l'aplicació pràctica del mètode Hartree-Fock es troba precisament en l'elevat nombre d'integrals bielectròniques que han de ser avaluades abans de començar el procés autocohent. No és, doncs, estrany que les principals aproximacions proposades s'encaminin a l'eliminació total o parcial del càlcul d'aquestes.

9.0.1 Mètodes semiempírics no autocohents

Les aproximacions que menyspreen de forma total la part bielectrònica de la matriu de Fock, donen lloc a mètodes semiempírics molt senzills, ja que, igualant-ne els elements a la seva part monoelectrònica:

$$F_{st} = h_{st}^{ef}$$

no només evitem l'avaluació d'un gran nombre d'integrals, sinó que les equacions de Roothan es redueixen a un sistema d'equacions per a la resolució del qual ja no és necessària la utilització d'un procés iteratiu. La diferència entre el valor real i el valor aproximat de F_{st} s'intenta corregir introduint una parametrització escaient pels elements de matriu de l'operador monoelectrònic $\hat{h}^{ef}$, que, evidentment, és diferent de l'operador monoelectrònic verdader ($\hat{h}$). Com que en tots els mètodes semiempírics s'utilitzarà un operador monoelectrònic efectiu ($\hat{h}^{ef}$),

a partir d'aquest punt es prescindirà del superíndex ^{ef} , per tal de simplificar la notació emprada.

La justificació d'una aproximació tan dràstica com la de menysprear completament la part bielectrònica de la matriu de Fock es pot trobar en el fet que, en certa mesura, la repulsió dels nuclis es compensa amb la repulsió obtinguda de mitjana dels electrons entre si. Aquesta hipòtesi es verifica de manera més o menys aproximada per a molècules neutres o amb enllaços poc polaritzats, per a les quals els mètodes semiempírics no autoconsistents proporcionen una descripció acceptable de l'estructura electrònica des d'un punt de vista qualitatiu.

9.0.2 Aproximació ZDO

A part dels mètodes semiempírics no autoconsistents, s'han desenvolupat paral·lelament un gran nombre d'aproximacions alternatives en les quals es manté un subconjunt, més o menys reduït, d'integrals bielectròniques, cosa que ha donat lloc a mètodes que necessiten d'un procediment iteratiu per trobar la solució desitjada. Tots aquests mètodes es basen en l'aplicació, a diferents nivells, de l'aproximació del recobriment diferencial nul (*zero differential overlap*, (ZDO)) introduïda per Pople l'any 1952. La idea consisteix a menysprear totes aquelles integrals en les quals apareguin orbitals de la base que es solapin poc en l'espai. Per a dos orbitals χ_r i χ_s , el recobriment diferencial és $\chi_r \chi_s d\tau$. En l'aproximació de recobriment diferencial nul, suposarem que $\chi_r \chi_s d\tau = 0$ sempre que $r \neq s$.

Quines conseqüències té la introducció d'aquesta aproximació en l'expressió dels elements de la matriu de Fock? De totes les integrals bielectròniques, és fàcil observar que l'aproximació ZDO només manté les de tipus ($rr | ss$).

És important adonar-se que, introduint aquesta aproximació, només retindrem en l'expressió de la matriu de Fock integrals bielectròniques de dos centres com a màxim, d'avaluació molt més senzilla que les integrals corresponents de tres i quatre centres. La reducció del nombre d'integrals que s'han de calcular és també important: per a una molècula amb 10 orbitals atòmics en la base només haurem de calcular 45 integrals del total de 4.595 integrals bielectròniques possibles.

Exercici 9.1

Trobeu la fracció d'integrals bielectròniques que es menyspreen en un càlcul amb base mínima per a a) la molècula d'aigua, b) la molècula de benzè i c) la molècula de buckminsterfullerè C_{60} .

NOTA: per fer l'exercici només cal que considereu els electrons de la capa de valència.

Un altre efecte important que porta implícita l'aproximació ZDO és que presuposa una matriu de solapament entre orbitals de base igual a la identitat:

$$S_{st} = \int \chi_s \chi_t d\tau \approx \delta_{st}.$$

S'ha de remarcar, però, que l'aplicació de l'aproximació ZDO no és equivalent a la utilització d'una base de funcions ortonormal. Encara que la matriu de sola-

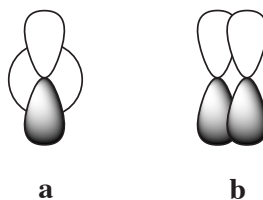


Figura 9.1: Representació esquemàtica del solapament entre a) un orbital s i un de p centrats sobre un mateix àtom. b) els dos orbitals p_π de la molècula d'etè.

pament sigui idèntica en ambdós casos, la utilització d'una base ortonormal no implica necessàriament la desaparició de totes les integrals bielectròniques que són menyspreades en l'aproximació ZDO. És important no confondre en aquest punt el solapament entre dos orbitals de la base:

$$S_{st} = \langle \chi_s | \chi_t \rangle$$

amb el solapament diferencial

$$\chi_r \chi_s d\tau.$$

Un solapament diferencial nul implica considerar que els orbitals χ_s i χ_t no es solapen en cap element de volum $d\tau$ de l'espai, o, dit d'una altra manera, que no tenen mai simultàniament valors finits en un mateix element diferencial de volum. De la definició matemàtica es dedueix que es tracta d'una restricció molt més important que la de considerar una base ortonormal. Un exemple clar de la diferència entre ambdós requisits és el que es mostra en la figura 9.1a. Els orbitals χ_s i χ_{p_z} que s'hi presenten són clarament ortogonals entre si, $\langle \chi_s | \chi_{p_z} \rangle = 0$, ja que, per a cada element diferencial de volum en la regió amb z positiva hi ha un element amb z negativa, per al qual la magnitud del solapament diferencial $\chi_s \cdot p_z d\tau$ és exactament la mateixa, però amb el signe contrari. Encara que el solapament diferencial no sigui nul en cap cas, la integració necessària per obtenir el solapament entre ambdós orbitals fa que les dues contribucions de signe contrari s'anul·lin mútuament i donin lloc a orbitals ortogonals.

Per il·lustrar els punts discutits, considerarem els valors de les integrals bielectròniques que impliquen els dos orbitals de tipus p perpendiculars al pla molecular en la molècula d'etilè (figura 9.1.b). En la taula 9.1 es mostren:

1. El valor de les diferents integrals calculades utilitzant una base formada per dos orbitals de tipus Slater,
2. L'efecte de l'aplicació ZDO sobre aquestes integrals,
3. El valor que tindrien les mateixes integrals emprant una base d'orbitals ortogonals obtinguda a partir dels dos orbitals originals mitjançant un procés d'ortogonalització.

	STO	ZDO	ortogonal
$\mathbf{S}_{12}$	0.277	0.00	0.00
(11 11)	16.93	16.93	17.29
(11 22)	9.26	9.26	8.98
(11 12)	3.58	0.00	-0.09
(12 12)	1.08	0.00	-0.012

Taula 9.1: Valors de les integrals de solapament i de les integrals bielectròniques per als orbitals p_z de l'etè usant una base d'orbitals de tipus Slater, aplicant l'aproximació ZDO i usant una base d'orbitals ortogonalitzats.

Comparant la primera i la segona columnes, es veu que, encara que l'aplicació de l'aproximació ZDO doni com a resultat prescindir del càlcul de les integrals amb els valors més petits, no deixa de ser una aproximació dràstica en la qual es menyspreen valors que disten molt de ser estrictament nuls.

L'aplicació estricta de l'aproximació ZDO ens portaria també a menysprear tots els elements no diagonals $h_{st} = \langle \chi_s | \hat{h} | \chi_t \rangle$ de la part monoelectrònica de la matriu de Fock. L'experiència ha mostrat, però, que menyspreant aquestes integrals s'obtenen resultats poc satisfactoris, raó per la qual tots els elements d'aquest tipus que no siguin estrictament nuls a causa de la simetria molecular són retinguts en els diferents mètodes basats en l'aproximació ZDO.

9.0.3 Invariancia en els mètodes semiempírics

Un problema important que apareix en l'aplicació de l'aproximació ZDO a la part bielectrònica de la matriu de Fock és el de la pèrdua de la invariancia de les equacions de Roothan respecte a diferents transformacions. Aquestes equacions són invariants, és a dir, el seu resultat no varia respecte d'una transformació ortogonal dels orbitals de la base. Un conjunt d'orbitals moleculars que són solució de les equacions de Roothan:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^m c_{si} \chi_s,$$

sempre es pot expressar en funció d'un conjunt alternatiu de funcions $\{\chi'_r\}$ mitjançant un simple canvi de base:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^m c'_{si} \chi'_r$$

on els orbitals de les bases $\{\chi_s\}$ i $\{\chi'_s\}$ estan relacionats per:

$$\chi'_t = \sum_{s=1}^m A_{st} \chi_s,$$

amb la matriu A quadrada, i no singular.

Els càlculs HF emprant qualsevol dels dos conjunts de funcions de base han de conduir als mateixos orbitals moleculars, per la qual cosa, evidentment, els conjunts de coeficients $\{c_{si}\}$ i $\{c'_{si}\}$ hauran de ser diferents. En general, podem distingir tres tipus de transformacions:

1. Transformacions en què es permet només la mescla d'orbitals amb els mateixos valors dels nombres quàntics n i l de cada àtom. N'és un exemple una rotació del sistema dels orbitals atòmics centrats en cada nucli.
2. Transformacions en les quals es permet la mescla de tots els orbitals de base centrats sobre un mateix àtom, com, per exemple, quan es passa d'una base formada pels orbitals atòmics $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ a una altra de formada per quatre orbitals híbrids sp^3 .
3. Transformacions en les quals es permet mesclar entre si tots els orbitals atòmics de la base, com, per exemple, quan es construeixen orbitals adaptats a la simetria molecular.

L'aplicació estricta de l'aproximació ZDO a les equacions de Roothan implica la pèrdua de la invariància d'aquestes respecte de qualsevol canvi de base ortogonal. Tal com veurem més endavant, aquest defecte s'ha de corregir *a posteriori* ja que és inacceptable un mètode en el qual, per exemple, variï l'energia dels orbitals moleculars amb l'orientació de la molècula en l'espai. Per comprovar que en aplicar l'aproximació ZDO no es manté la invariància respecte d'una transformació ortogonal de la base, ens fixarem en un senzill exemple de transformació de les del primer tipus.

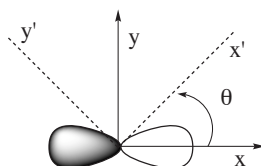


Figura 9.2: Eixos implicats en la rotació d'un orbital de tipus p .

Considerem, per exemple, la integral:

$$(p_x^A p_x^A | s^B s^B)$$

que no és menyspreada en aplicar l'aproximació ZDO. Per a una rotació d'eixos com la que es mostra en la figura 9.2, l'expressió de l'orbital p_x en la nova base és:

$$p_x = p'_x \cos \theta + p'_y \sin \theta.$$

Aplicant aquesta relació en l'expressió de la integral trobem:

$$(p_x p_x | s^B s^B) = \cos^2 \theta (p'_x p'_x | s^B s^B) + \sin^2 \theta (p'_y p'_y | s^B s^B) + 2 \sin \theta \cos \theta (p'_x p'_y | s^B s^B),$$

on s'ha suprimit el superíndex A sobre els orbitals p_x i p'_x per simplificar la notació.

Si apliquem l'aproximació ZDO veiem que la tercera integral $(p'_x p'_y | s^B s^B)$ s'ha de menysprear, per la qual cosa el valor de la integral original:

$$(p_x p_x | s^B s^B) = \cos^2 \theta (p'_x p'_x | s^B s^B) + \sin^2 \theta (p'_y p'_y | s^B s^B)$$

depèn de θ i, per tant, de l'orientació arbitrària dels eixos de coordenades. L'única manera que hi ha de solucionar aquest problema és forçar *a posteriori* el compliment de la relació:

$$(p'_x p'_x | s^B s^B) = (p'_y p'_y | s^B s^B) = (p'_z p'_z | s^B s^B) \equiv (\tilde{p}\tilde{p} | s^B s^B),$$

ja que a causa de les propietats de les funcions trigonomètriques, es compleix:

$$(p_x p_x | s^B s^B) = (\tilde{p}\tilde{p} | s^B s^B) (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = (\tilde{p}\tilde{p} | s^B s^B).$$

La hipòtesi introduïda equival a suposar que la funció $\tilde{p}$ té la simetria esfèrica de les funcions de tipus s :

$$(\tilde{p}\tilde{p} | s^B s^B) = (s' s' | s^B s^B),$$

on s' és una funció de tipus s amb la mateixa part radial que la funció p original.

Encara que no discutirem aquest tema amb més detall, es pot comprovar que, per mantenir la invariància respecte de les transformacions de tipus 2, és necessari exigir addicionalment la condició:

$$(s' s' | s^B s^B) = (s^A s^A | s^B s^B),$$

on s^A és la funció de tipus s centrada sobre l'àtom A . Tenint en compte aquestes restriccions, veiem que, en els mètodes basats en l'aproximació ZDO, només haurem de considerar un únic tipus d'integral bielectrònica per a cada parell de centres.

9.0.4 Parametrització i mètodes semiempírics

L'aplicació de les aproximacions mencionades permet dissenyar un conjunt de mètodes que reproduïen amb més o menys fortuna els resultats de càlculs *ab initio*. L'aplicació de les diferents aproximacions permet establir una jerarquia de mètodes, cadascun d'ells amb un grau de sofisticació diferent.

Per un costat, tenim els mètodes basats en l'eliminació total de la contribució bielectrònica de la matriu de Fock. Aquesta aproximació dóna, tal com hem vist

anteriorment, mètodes no autoconsistents. Els més populars dins d'aquesta categoria són el mètode Hückel, proposat a la dècada dels trenta per a l'estudi del sistema d'electrons π de molècules orgàniques amb enllaços dobles conjugats, i el mètode *extended* Hückel, una ampliació de l'anterior que permet l'estudi de l'estructura electrònica per a la capa de valència completa de qualsevol tipus de molècula. Aquests dos mètodes guarden una estreta relació amb els mètodes anomenats genèricament *tight-binding*, utilitzats en física de l'estat sòlid per a l'estudi de l'estructura electrònica de sistemes cristal·lins.

La conservació de la part bielectrònica de la matriu de Fock, sobre la qual s'aplica l'aproximació ZDO, dona lloc a un gran nombre de mètodes semiempírics que difereixen entre si en el grau d'aplicació de l'aproximació ZDO. Una consideració estricta d'aquesta aproximació dona lloc als mètodes PPP (*Pariser-Parr-Pople*), limitat al sistema d'electrons π , i al mètode CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), dissenyat per estudiar la capa de valència completa. Els resultats obtinguts aplicant aquests mètodes es poden millorar si es retenen certes integrals bielectròniques que són menyspreades en l'aproximació ZDO. Els dos graus d'aproximació que sorgeixen d'aquesta proposta són, en primer lloc, els mètodes INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), on es mantenen les integrals bielectròniques importants per descriure, per exemple, les diferències entre un estat singlet i un estat triplet per a una mateixa molècula, i, en segon lloc, els mètodes NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), que només menyspreen les integrals en les quals apareix un recobriment diferencial diatòmic.

Una part molt important del disseny d'un mètode semiempíric és l'avaluació numèrica dels termes de la matriu de Fock que no han estat menyspreads, procés denominat *parametrització del mètode*. Una solució en la qual es pot pensar immediatament és el càlcul explícit de cadascun d'aquests termes seguint els mateixos processos que els que s'han emprat en càlculs *ab initio*. Aquesta solució es va veure ben aviat, però, que és inviable. Hem discutit ja el problema que apareix en aplicar les aproximacions esmentades a les equacions de Roothan, ja que la seva solució passa per modificar les propietats de simetria de les integrals que no han estat menyspreades, per la qual cosa no és possible avaluar-les explícitament. Un altre problema també esmentat és que, si només volem estudiar la contribució dels electrons de valència, haurem de modificar els elements de la matriu de Fock per incloure l'efecte que tenen els electrons interns sobre els de valència. El resultat de tota aquesta problemàtica és que calculant explícitament tots els termes no menyspreads de la matriu de Fock s'arriba sovint a resultats físicament inacceptables. La solució passa, doncs, per determinar empíricament un conjunt de paràmetres en funció dels quals s'expressaran les integrals retingudes en les expressions.

El desenvolupament de mètodes semiempírics, en especial els que són autoconsistents, ha estat bàsicament lligat als noms de John A. Pople i Michael J. S. Dewar, que són els dos investigadors que, juntament amb els seus col·laboradors, han posat a disposició de la química un gran nombre de metodologies semiempíriques. Aquestes han estat emprades extensivament, sobretot en el camp de la química orgànica, on han resultat ser un complement de gran valor per ajudar a racionalitzar les dades experimentals sobre la reactivitat i les propietats fisicoquímiques

de les molècules sintetitzades durant aquestes darreres dècades. És interessant comentar en aquest punt les dues filosofies radicalment diferents adoptades per les escoles de Pople i de Dewar en la parametrització dels mètodes que han dissenyat.

Per a Pople i els seus col·laboradors, la idea essencial de la parametrització d'un mètode semiempíric es basa en el fet que els paràmetres inclosos en aquesta no estan desprovistos d'un significat físic. Aquests investigadors intenten emprar en la parametrització dels seus mètodes dades referides bàsicament als àtoms aïllats (potencials d'ionització, afinitats electròniques,...) obtingudes experimentalment. Uns altres paràmetres necessaris són les integrals del tipus $(s^A s^A | s^B s^B)$. En els programes del grup de Pople, aquestes integrals es calculen explícitament emprant un conjunt d'orbitals atòmics de tipus Slater.

L'escola de Dewar segueix un camí ben diferent, que podríem denominar pragmàtic. Aquests investigadors escullen els paràmetres inclosos en el mètode seguint el criteri que han de reproduir amb la major exactitud possible els resultats experimentals de les propietats moleculars que es pretén avaluar. Per a aquesta tasca, s'escull un conjunt de molècules de referència i es van variant els paràmetres en un procés d'optimització (per exemple, emprant el mètode de mínims quadrats) fins a obtenir els resultats més propers a les dades experimentals.

L'experiència ha mostrat que s'obtenen millors resultats seguint aquest segon procediment, bàsicament a causa de la cancel·lació d'errors que resulta en emprar un mètode estadístic per obtenir els paràmetres. Els punts febles d'aquest procediment es troben, en primer lloc, en l'elecció del conjunt de molècules de referència, que, evidentment, haurà de ser suficientment extens perquè la parametrització resultant tingui un caràcter general que permeti l'estudi posterior d'un ampli ventall de compostos. Aquesta limitació ha estat en gran mesura la responsable que els mètodes de Dewar s'hagin circumscrit majoritàriament a l'estudi de compostos orgànics en els quals les característiques d'enllaç són molt més uniformes que en els compostos inorgànics, especialment en aquells que contenen metalls de transició. En segon lloc, una altra limitació inherent al procediment de la parametrització seguit per Dewar i els seus col·laboradors es troba en el conjunt de propietats emprades per realitzar l'ajust, ja que un mètode parametritzat per reproduir correctament les calors de formació del conjunt de compostos de referència no té, per exemple, perquè reproduir de manera fiable altres propietats físiques, com ara els moments dipolars d'aquells.

Tenint en compte aquests fets no és doncs estrany que per a un mateix nivell d'aproximació a les equacions de Roothan es puguin trobar diferents mètodes, parametritzats cadascun d'ells seguint criteris diferents. Resumint el que s'ha exposat en aquesta secció podríem dir que el químic interessat en aplicar els mètodes de la química quàntica disposa actualment, juntament amb els mètodes *ab initio*, d'un gran nombre d'eines aproximades que li permeten cobrir un ampli espectre de compostos i propietats emprant uns recursos computacionals relativament limitats (per a molts dels mètodes semiempírics s'han programat versions per a ordinadors personals de sobretaula). En les seccions següents descriurem amb una mica més de detall els mètodes semiempírics de més àmplia utilització.

9.0.5 Mètodes per a sistemes π

Des de fa molt temps, és ben sabut que un gran nombre de les propietats químiques i físiques dels compostos orgànics no saturats depenen d'una manera important dels electrons que formen el sistema π . Els compostos orgànics amb enllaços múltiples es caracteritzen per presentar una reactivitat elevada, una forta polaritzabilitat i una gran influència dels substituents acceptors o donadors en les característiques de la seva estructura electrònica i dels seus espectres d'absorció. Aquests espectres són deguts fonamentalment a la presència d'electrons π , que són els més fàcils d'excitar.

Aquestes observacions experimentals es troben en l'origen de la idea, desenvolupada en els primers temps de la química quàntica, que en principi hauria de ser possible obtenir una descripció acceptable de les propietats d'aquests compostos estudiant només els electrons π d'una molècula. En l'aproximació denominada *separació σ/π* es parteix de la hipòtesi que, per a aquestes molècules, en lloc de resoldre un problema variacional per a tots els electrons de valència, és suficient resoldre les equacions per als electrons del sistema π , considerant que la resta d'electrons de valència es troben localitzats en orbitals de tipus σ , no polaritzables, que se suposa que formen part del *core* atòmic. En altres paraules, se simplifica el problema considerant només el moviment dels electrons π sotmesos a un camp de potencial creat pels nuclis i per la resta d'electrons de la molècula: els electrons del sistema σ més els electrons interns. Aquesta idea, introduïda per E. Hückel al principi de la dècada dels trenta, permet reduir notablement les dimensions dels sistemes que s'han de tractar. Per a una molècula relativament gran, com ara l'antrazè, $C_{14}H_{10}$, passem de considerar 66 orbitals de valència en un càlcul amb base mínima a considerar un conjunt de només 14 orbitals de tipus π .

Per molt atractiva que pugui ser aquesta simplificació des del punt de vista computacional, haurem de preguntar-nos abans si hi ha algun fonament teòric que en justifiqui l'adopció. Una observació interessant en aquest punt és que la majoria de molècules orgàniques amb un sistema d'enllaços dobles conjugats són planes (malgrat que hi ha algunes excepcions notables, com ara el buckminsterfullerè, C_{60}). Si considerem un àtom de carboni en una d'aquestes molècules, veiem que, dels seus quatre orbitals de valència, tres (l'orbital s i dos orbitals p) són simètrics respecte del pla que conté la molècula. L'orbital p restant, perpendicular al pla molecular, és, en canvi, antisimètric respecte d'aquesta operació. Es pot arribar a aquesta mateixa conclusió emprant orbitals híbrids: tenim tres orbitals híbrids de tipus sp^2 , simètrics respecte del pla molecular, i un orbital de tipus p , perpendicular, que és antisimètric.

En la secció 6.4.3 s'ha vist que qualsevol integral del tipus $\langle \chi_s | \hat{F} \chi_t \rangle$ s'anul·larà sempre que χ_s i χ_t siguin de diferent simetria. Així doncs, qualsevol element de la matriu de Fock que involucri un dels orbitals p perpendiculars al pla molecular i qualsevol dels orbitals simètrics respecte d'aquest, serà estrictament nul. La conclusió evident és que, en una molècula plana, els orbitals de tipus π estan exclusivament formats per combinacions lineals d'orbitals p perpendiculars al pla molecular, que d'ara endavant denominarem p_π , mentre que en els orbitals que

formen l'esquelet σ hi participen exclusivament els orbitals simètrics respecte del pla molecular. Matemàticament, això implica una matriu de Fock diagonal per blocs, que permet la resolució per separat de l'equació secular per als sistemes σ i π . Aquest raonament indica que, per a una molècula plana, qualsevol element $F_{\sigma\pi}$ de la matriu de Fock serà estrictament zero, però no que els elements $F_{\pi\pi}$ siguin independents d' $F_{\sigma\sigma}$, ni viceversa. Encara que l'equació secular corresponent a cada bloc es pot resoldre per separat, la construcció de la matriu de Fock s'ha de realitzar conjuntament per a tota la molècula, ja que existeixen interaccions entre els electrons σ i π que n'afecten els valors dels elements. Si volem estudiar per separat el sistema π de la molècula, haurem de modificar els elements del bloc $F_{\pi\pi}$ per tenir en compte, de manera efectiva, les interaccions entre aquests electrons amb els de l'esquelet σ . Aquesta aproximació, en cas que es realitzi, no introdueix grans errors en el model, ja que no és d'esperar que les interaccions entre electrons σ i π siguin massa importants en la majoria dels casos. Des del punt de vista de la simetria molecular, queda, doncs, plenament justificada l'aplicació de la separació σ/π per a molècules estrictament planes. En alguns casos, les desviacions de la planaritat són petites i l'aproximació de resoldre per separat les equacions del sistema π seguirà sent vàlida encara que els elements $F_{\sigma\pi}$ de la matriu de Fock ja no siguin estrictament nuls.

A continuació començarem descrivint dos mètodes semiempírics dissenyats exclusivament per a l'estudi dels electrons de tipus π en molècules amb sistemes de dobles enllaços conjugats. En el primer d'ells, el mètode Hückel, es menyspreen totalment les components bielectròniques de la matriu de Fock, per la qual cosa es tracta d'un mètode extremament simple que permet resoldre una gran quantitat de problemes relacionats amb l'estructura electrònica d'aquest tipus de molècules emprant només paper i llapis. En el segon mètode, proposat per Pariser, Parr i Pople (mètode PPP), s'inclou explícitament la interacció entre els electrons de tipus π i, per tant, ha de ser resolt de manera autocohherent. Encara que la solució és més complexa, aquest mètode permet resoldre problemes per als quals els resultats obtinguts pel mètode Hückel no són suficientment satisfactoris.

9.1 Mètode Hückel

El mètode Hückel, desenvolupat en la dècada dels trenta pel físic alemany E. Hückel, és el primer esquema de càlcul dissenyat per estudiar les propietats fisicoquímiques de molècules relativament complexes sense la necessitat d'utilitzar ordinadors, que encara no existien en l'època en la qual fou concebut aquest mètode. Malgrat la seva gran simplicitat, el mètode proposat per Hückel proporciona una gran quantitat d'informació, de tipus eminentment qualitatiu, que permet il·lustrar de manera clara la relació entre l'estructura electrònica i les propietats fisicoquímiques de les molècules. El mètode ha estat emprat per explicar amb un cert èxit fenòmens tan diversos com el concepte d'*aromaticitat*, la forma d'espectres electrònics i fotoelectrònics, o la justificació de les diferències de reactivitat enfront d'un mateix reactiu que presenten els diferents àtoms de carboni d'una mateixa molècula. És precisament a causa de la seva gran versatilitat, unida

a la senzillesa conceptual de la seva formulació, que el mètode Hückel ha continuat mantenint la seva vigència en els nostres temps, on la constant evolució de la informàtica ha permès posar a l'abast dels químics tècniques *ab initio* que proporcionen una informació molt més realista. El mètode Hückel segueix sent, però, una eina de gran valor pedagògic, ja que introdueix molts conceptes comuns a altres mètodes més sofisticats de manera transparent, al mateix temps que permet a la persona que s'endinsa per primer cop en la química quàntica la resolució de problemes emprant simplement paper i llapis.

Les aproximacions bàsiques en les quals es basa el mètode Hückel són les següents:

1. Adoptem la separació σ/π . Per tant, ens limitarem a estudiar un sistema d'electrons π movent-se en un camp creat pels nuclis i la resta d'electrons de la molècula.
2. Suposem que en l'avaluació dels elements de la matriu de Fock podem menysprear la part bielectrònica d'aquesta, de manera que obtindrem un mètode no autocohent per al qual $F_{rs} = h_{rs}^{ef}$, on h_{rs}^{ef} són els elements d'un operador monoelectrònic efectiu que té en compte l'energia cinètica dels electrons π , la interacció d'aquests amb la resta d'electrons de la molècula i amb els nuclis.
3. Emprem una base mínima formada per un orbital atòmic p_π per a cada àtom de carboni amb configuració sp^2 present en la molècula.

Amb aquestes tres aproximacions, el mètode queda definit com un procediment no SCF, amb base mínima i només aplicable al sistema π de molècules planes. Un cop establertes les aproximacions físiques que defineixen la filosofia general del mètode, hem de procedir a la seva parametrització, introduint les definicions necessàries per avaluar numèricament els elements de la matriu de Fock. Per il·lustrar aquest procediment emprarem una sèrie d'exemples senzills que permetran mostrar els diferents aspectes de l'estudi de l'estructura electrònica d'una molècula emprant aquest mètode.

La molècula orgànica més senzilla amb un sistema d'electrons π és la molècula d'etè, C_2H_4 . La base que utilitzarem per a aquesta molècula està formada per dos orbitals p_π , un sobre cada àtom de carboni, amb la qual cosa el determinant secular $|f_{st} - \epsilon_i S_{st}|$ serà de dimensió 2×2 . El primer pas és el càlcul dels elements de les matrius f i S que hi apareixen. En lloc del càlcul explícit dels elements de la matriu de Fock, introduïrem uns paràmetres empírics que s'hauran d'ajustar *a posteriori* comparant els resultats obtinguts en el càlcul amb dades experimentals. Per als elements diagonals tenim:

$$\begin{aligned} F_{ss} &= \langle \chi_s | \hat{h} \chi_s \rangle = \left\langle \chi_s \left| \left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 + V^{ef} \right) \chi_s \right. \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_s \left| -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 \chi_s \right. \right\rangle + \langle \chi_s | V^{ef} \chi_s \rangle \\ &= a_s + J' \\ &\equiv \alpha_s \end{aligned}$$

on V^{ef} és un potencial efectiu que inclou les interaccions d'un electró del sistema π amb els nuclis i amb la resta d'electrons de la molècula. Una suposició addicional no estrictament necessària que introduïrem per simplificar el problema és que el valor d' α_s sigui el mateix per a tots els àtoms de carboni de la molècula: $\alpha_s = \alpha$.

Per als elements no diagonals procedirem de manera anàloga:

$$\begin{aligned} F_{st} &= \langle \chi_s | \hat{h} \chi_t \rangle = \left\langle \chi_s \left| \left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 + V^{ef} \right) \chi_t \right. \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_s \left| -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 \chi_t \right. \right\rangle + \langle \chi_s | V^{ef} \chi_t \rangle \\ &= b_{st} + J'' \\ &\equiv \beta_{st} \end{aligned}$$

on introduïm un conjunt nou de paràmetres β_{st} , que són també determinats a partir de la comparació dels resultats amb les dades experimentals. Una simplificació addicional que s'introdueix és que podem menysprear el valor de β_{st} per a qualsevol parella d'àtoms de carboni que no siguin veïns, és a dir, no units per un enllaç σ . Per a tots els enllaços C-C, suposarem que β_{st} pren el mateix valor:

$$\begin{aligned} \beta_{st} &= \beta, \text{ si } s \text{ i } t \text{ són veïns} \\ &0, \text{ en altres casos.} \end{aligned}$$

Hem reduït, doncs, el càlcul de la matriu de Fock a una operació trivial en la qual només cal saber quines connexions hi ha entre els diferents àtoms de carboni que formen el sistema π de la molècula. En el nostre exemple, l'etè, tenim:

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

La segona matriu necessària per a la construcció del determinant secular és la matriu de solapament $\mathbf{S}$. Per calcular-ne els elements se suposa simplement que aquest recobriment és menyspreable:

$$S_{st} = \delta_{st}.$$

Aquesta aproximació és força discutible, ja que, encara que el recobriment entre dos orbitals de tipus p_π sigui molt menor que el que hi pugui haver entre dos orbitals de tipus σ , no deixa de ser considerable. Hem vist en la taula 9.1, que per al cas de l'etè, el solapament entre els dos orbitals p_π és prop de 0,28. L'aproximació de considerar que la base és ortonormal no és, però, estrictament necessària en el mètode Hückel i s'adopta per simplificar el tractament matemàtic del problema. La consideració explícita del solapament entre orbitals veïns dóna lloc a resultats de tipus qualitatiu coincidents amb els obtinguts emprant una base ortonormal, per la qual cosa en la majoria dels casos s'adopta aquesta darrera aproximació.

Un cop definits tots els elements de les matrius $\mathbf{f}$ i $\mathbf{S}$, només queda resoldre l'equació secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0.$$

Si dividim l'equació anterior per β i introduïm el canvi de variables $x_i = (\alpha - \epsilon_i)/\beta$, arribem a:

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 \\ 1 & x_i \end{vmatrix} = 0,$$

que, desenvolupant el determinant, dona l'equació de segon grau $x^2 - 1 = 0$, les solucions de la qual són: $x_1 = -1$ i $x_2 = 1$. Aquests dos valors ens permeten, aplicant el canvi de variables en sentit oposat, obtenir les energies dels dos orbitals moleculars de tipus π en funció dels paràmetres α i β :

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha + \beta, \\ \epsilon_2 &= \alpha - \beta. \end{aligned}$$

Per trobar l'expressió dels orbitals moleculars en funció dels orbitals de la base haurem de resoldre el sistema d'equacions següent per a cadascun dels dos valors d' x_i obtinguts en resoldre l'equació secular:

$$\begin{cases} c_{1i}x_i + c_{2i} = 0 \\ c_{1i} + c_{2i}x_i = 0 \end{cases}.$$

Introduint el primer valor, $x_1 = -1$, trobem la relació $c_{11} = c_{21}$. En quedar el sistema indeterminat, necessitem una condició addicional per determinar els valors numèrics dels coeficients. Per a això, emprem la condició de normalització de l'orbital molecular:

$$c_{11}^2 + c_{21}^2 = 1,$$

que, conjuntament amb la relació trobada anteriorment, ens permet trobar els coeficients: $c_{11} = c_{21} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$. Escollint arbitràriament el valor positiu, trobem per al primer orbital molecular de tipus π de la molècula d'etilè:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2).$$

Seguint els passos anàlegs amb la segona arrel, $x_2 = 1$, del determinant secular, arribem a la conclusió que $c_{12} = -c_{22}$, que, conjuntament amb la condició de normalització ens dona:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

Per esbrinar quin dels dos orbitals moleculars és més estable, ens hem de fixar que, en la representació gràfica de la figura 9.3, l'orbital ϕ_1 no presenta cap node perpendicular a la direcció de l'enllaç i, per tant, es tracta d'un orbital de tipus π enllaçant. L'orbital ϕ_2 , en canvi, sí que presenta un node d'aquest tipus i, per tant, es pot catalogar com a π antienllaçant. Basant-nos en el caràcter d'ambdós orbitals, podem deduir que l'orbital ϕ_1 és el que té menys energia dels dos. Comparant els valors de les energies trobats per a tots dos orbitals, s'arriba a la conclusió

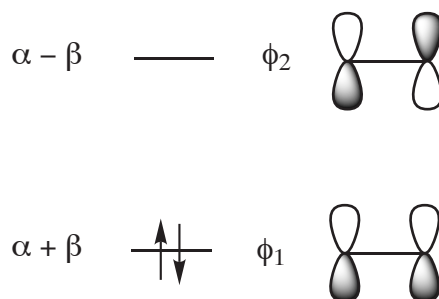


Figura 9.3: Orbitals π de la molècula d'etilè, calculats emprant el mètode Hückel.

que el paràmetre β , que contribueix a estabilitzar l'orbital ϕ_1 respecte de l'orbital ϕ_2 , ha de prendre un valor negatiu. Tenint en compte les magnituds físiques que representen els paràmetres α i β , és fàcil veure que tots dos han de tenir unitats d'energia i que α també ha de prendre un valor negatiu.

Per acabar de completar l'estudi del sistema π de la molècula d'etilè, hem de saber quants electrons es troben ocupant els dos orbitals que hem trobat. Dels quatre electrons de valència que té cadascun dels àtoms de carboni de la molècula, tres estan implicats en la formació de l'esquelet σ (dos d'ells en enllaços C-H i el tercer en l'enllaç C-C), de manera que, sempre que considerem la molècula neutra, queda un sol electró de tipus π per àtom de carboni amb hibridació sp^2 . Així doncs, per a l'estat fonamental de la molècula d'etilè, podem suposar que aquests dos electrons ocupen l'orbital ϕ_1 , mentre que l'orbital ϕ_2 quedarà buit. La funció d'ona que descriu l'estat fonamental de la molècula d'etilè dins l'aproximació Hückel estarà descrita pel determinant de Slater:

$$\Phi_g = \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Per avaluar l'energia total del sistema cal recordar que, per al cas que no s'incloguin explícitament els termes bielectrònics a l'hamiltonià, l'energia total del sistema és simplement la suma de l'energia trobada per a cada electró (eq. 6.85):

$$E_\pi = \sum_{i=1} n_i \epsilon_i,$$

on ϵ_i és l'energia de cada orbital molecular i n_i és el seu número d'ocupació, és a dir, el número d'electrons que conté. Per definició, n_i només pot prendre els valors 2 per a un orbital totalment ocupat, 1 per a un orbital amb un electró desaparellat i 0 per a qualsevol orbital virtual. En el nostre exemple trobem, per a l'energia del sistema π de l'etilè: $E_\pi = 2(\alpha + \beta) + 0(\alpha - \beta) = 2\alpha + 2\beta$.

Un cop descrita la mecànica de resolució de l'equació secular, passarem, abans d'il·lustrar algunes aplicacions del mètode Hückel, a tractar alguns exemples més complexos per anar discutint alguns punts addicionals referents a l'obtenció de

vectors i de valors propis. El següent cas que estudiarem breument és la molècula de propè, C_3H_6 , en la qual tenim una part saturada i una part insaturada (fig. 9.4).

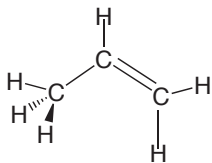


Figura 9.4: Molècula de propè.

L'aplicació del mètode Hückel a aquest sistema és totalment anàloga a la tractada anteriorment per a l'etè ja que en la base només hem d'incloure un orbital p_π per cada àtom amb hibridació sp^2 present en la molècula. L'equació secular per al propè serà:

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 \\ 1 & x_i \end{vmatrix} = 0,$$

amb la qual s'obtenen, evidentment, els mateixos valors per a les energies i expressions idèntiques per als orbitals moleculars.

Aquest exemple il·lustra el fet que les aproximacions introduïdes en el mètode Hückel només ens permetran descriure diferències entre les molècules d'etè i de propè si deixem de considerar iguals els valors de α_s i β_{st} . En el cas del propè, α_1 i α_2 haurien de ser lleugerament diferents a causa dels diferents entorns químics en els quals es troben ambdós àtoms de carboni en aquesta molècula. Aquesta possibilitat, que serà tractada més endavant amb detall, és el que es proposa en l'exercici següent.

Exercici 9.2

Estudieu les diferències entre els sistemes π de l'etilè i del propè considerant per a aquest segon cas que el valor d' α_s per a l'àtom de carboni unit al grup metil es veu modificat pel terme -0.2β . (Recordeu que el paràmetre β és negatiu per definició.)

Com a tercer exemple considerarem el radical al·lil, C_3H_5 . Seguint la numeració indicada en la figura 9.5.a, l'equació secular per a aquest sistema és:

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 & 0 \\ 1 & x_i & 1 \\ 0 & 1 & x_i \end{vmatrix} = 0,$$

d'on obtenim l'equació de tercer grau $x_i^3 - 2x_i = 0$, que podem simplificar prenent x_i com a factor comú: $x_i(x_i^2 - 2) = 0$. Les tres arrels d'aquesta equació són

$x_1 = -\sqrt{2}$; $x_2 = 0$; $x_3 = \sqrt{2}$, amb la qual cosa obtenim una disposició energètica dels orbitals moleculars com la que es mostra en la figura 9.5.b.

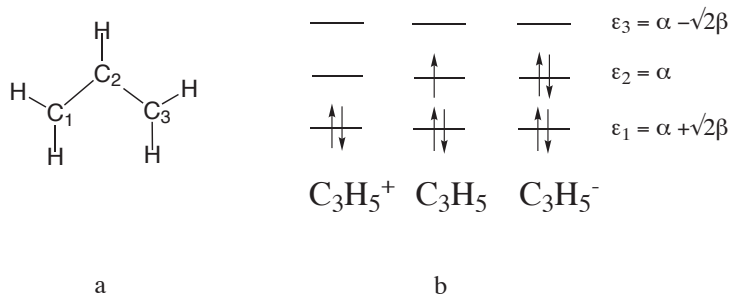


Figura 9.5: a) Estructura del radical al·lil. b) Energies dels orbitals calculades emprant el mètode Hückel per al radical al·lil i els seus catió i anió.

Per al radical al·lil, amb tres electrons en el sistema π , trobem que l'estat fonamental serà un doblet amb l'electró desaparellat acomodat en l'orbital corresponent a $x_2 = 0$. Si considerem el catió $C_3H_5^+$ o l'anió $C_3H_5^-$, tindrem els estats fonamentals singlet amb tots els electrons aparellats, tal com es mostra en la figura 9.5.b.

A continuació buscarem l'expressió dels orbitals moleculars en funció dels orbitals de la base. El sistema d'equacions que hem de resoldre per a cadascuna de les tres arrels x_i de l'equació secular és:

$$\begin{cases} c_{1i}x_i + c_{2i} = 0 \\ c_{1i} + c_{2i}x_i + c_{3i} = 0 \\ c_{2i} + c_{3i}x_i = 0. \end{cases}$$

Recordem que els tres conjunts de coeficients, $\{c_{s1}\}$, $\{c_{s2}\}$ i $\{c_{s3}\}$ amb $s = 1, 2, 3$, han de complir, cadascun d'ells, la condició de normalització de l'orbital molecular ϕ_i corresponent:

$$c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + c_{3i}^2 = 1.$$

Amb aquestes quatre equacions podem trobar en cada cas l'expressió per als orbitals moleculars. Per a $x_1 = -\sqrt{2}$; $x_3 = \sqrt{2}$ trobem, seguint un procés anàleg al que hem desenvolupat per a la molècula d'etilè, les expressions:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$$

i

$$\phi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3.$$

En aquest cas, veiem que els coeficients que multipliquen cadascun dels orbitals de base no han de tenir, en general, la mateixa magnitud. La participació de l'àtom central és més gran en tots dos orbitals que la corresponent als àtoms dels extrems, que per raons de simetria tenen coeficients idèntics. El cas més interessant és el de l'orbital que s'obté per a l'arrel $x_2 = 0$. Per a aquest valor tenim $c_{22} = 0$ i $c_{12} = -c_{32}$. Aplicant la condició de normalització, trobem:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3.$$

Per a aquest orbital, trobem un coeficient nul sobre l'àtom central. Es tracta d'un orbital no enllaçant amb un canvi de signe entre els coeficients dels orbitals atòmics dels extrems. En la figura 9.6 es representen gràficament els tres orbitals Hückel per al radical al·lil.

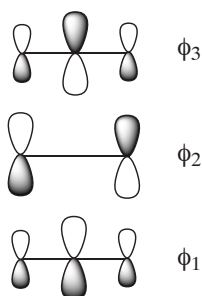
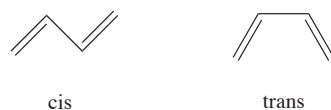


Figura 9.6: Representació esquemàtica dels orbitals π del radical al·lil, calculats emprant el mètode Hückel.

Exercici 9.3

Estudieu, mitjançant l'aplicació del mètode Hückel, les energies per als quatre orbitals π de la molècula d'1,3-butadiè. Quina és l'energia π total per a l'estat fonamental d'aquesta molècula? Determineu l'expressió per a l'orbital π ocupat de més alta energia.

L'exemple de l'1,3-butadiè tractat en l'exercici anterior és interessant per il·lustrar una particularitat important de les simplificacions adoptades en el mètode Hückel. Si intentem emprar aquest mètode per estudiar la molècula d'1,3-butadiè en els seus isòmers *cis* i *trans* (fig. 9.7), obtenim exactament el mateix determinant secular, ja que el mètode Hückel, en considerar només les interaccions entre primers veïns, depèn exclusivament de la connectivitat entre àtoms, i no de la geometria d'aquesta. En aquest cas, veiem que per a una mateixa connectivitat podem tenir diferents geometries i que el mètode Hückel no és indicat per estudiar les diferències entre els sistemes π d'ambdós isòmers. Emprant càlculs *ab initio* s'ha determinat que l'isòmer *trans* és aproximadament 2,3 kcal/mol més estable.

Figura 9.7: Conformers *cis* i *trans* per a l'1,3-butadiè.

Una altra família de compostos amb sistemes π deslocalitzats per als quals el mètode Hückel proporciona resultats acceptables és la dels poliens cíclics, entre els quals trobem, com a exemples, el ciclobutadiè i el benzè. En aquests casos se'ns presenta una dificultat addicional en la resolució ja que apareixen orbitals moleculars degenerats. Per il·lustrar com cal procedir quan ens trobem amb aquesta dificultat, estudiarem de manera detallada la resolució de l'equació secular per al radical ciclopropenil, C_3H_3 (fig. 9.8a).

L'equació secular per a aquest cas és:

$$\begin{vmatrix} x_i & 1 & 1 \\ 1 & x_i & 1 \\ 1 & 1 & x_i \end{vmatrix} = 0.$$

Desenvolupant el determinant arribem a l'equació de tercer grau $x_i^3 + 2 - 3x_i = 0$, amb arrels $x_1 = -2$, $x_2 = 1$ i $x_3 = 1$. Com que l'arrel $x_i = 1$ apareix dos cops, per a aquesta molècula trobem una parella d'orbitals π degenerats, és a dir, linealment independents però amb la mateixa energia. Desfent el canvi de variables trobem les energies mostrades en la figura 9.8b.

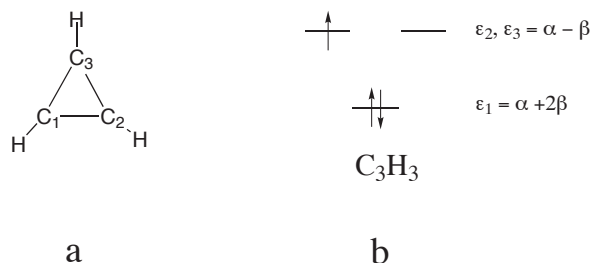


Figura 9.8: a) Estructura del radical ciclopropenil. b) Energies dels orbitals calculades emprant el mètode Hückel per al radical ciclopropenil.

Considerant que tenim tres electrons, l'estat fonamental doblet mostrat en la figura té una energia total igual a $E_\pi = 3(\alpha + \beta)$. Aquest valor és negatiu, cosa que indica un sistema π estable, encara que, per estudiar l'estabilitat global d'aquesta molècula, hem de recordar que té un anell σ fortament tensionat, a causa principalment del pobre solapament entre els orbitals sp^2 que el formen (aquest recobriment és òptim per a un angle de 120° com el que es dona en la molècula de

benzè). Aquesta tensió, de la qual es prescindeix totalment en el mètode Hückel, fa que la molècula sigui realment molt menys estable del que indiquen els resultats donats per aquest mètode.

Per a $x_1 = -2$, esperem trobar un orbital enllaçant, mentre que el parell d'orbitals degenerats tendirà a tenir un caràcter més aviat antienllaçant. Per trobar l'expressió dels orbitals moleculars en funció dels orbitals de base procedirem, com en els exemples anteriors, resolent per a cadascuna de les tres arrels el sistema d'equacions lineals següent:

$$\begin{cases} c_{1i}x_i + c_{2i} + c_{3i} = 0 \\ c_{1i} + c_{2i}x_i + c_{3i} = 0 \\ c_{1i} + c_{2i} + c_{3i}x_i = 0, \end{cases}$$

amb la condició addicional de la normalització dels tres orbitals moleculars:

$$c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2 = 1.$$

Per a $x_i = -2$ trobem a partir de les tres primeres equacions $c_{11} = c_{21} = c_{31}$ i aplicant la condició de normalització:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_3.$$

Per al cas $x_i = 1$ ens apareix un problema: en considerar les tres primeres equacions

$$\begin{cases} 1c_{1i} + c_{2i} + c_{3i} = 0 \\ c_{1i} + 1c_{2i} + c_{3i} = 0 \\ c_{1i} + c_{2i} + 1c_{3i} = 0, \end{cases}$$

veiem que el sistema és indeterminat, amb una única equació per a les tres incògnites. Aquesta situació no és més que el reflex que en ser degenerats els orbitals moleculars, qualsevol combinació lineal d'aquests també és una solució amb idèntic valor propi (vegeu la pàgina 54). La indeterminació del sistema ens permet escollir arbitràriament un conjunt de coeficients que, tot complint la condició de normalització, satisfaci també l'equació $c_{1i} + c_{2i} + c_{3i} = 0$. Triant els coeficients de manera que $c_{1i} = -c_{2i}$ i $c_{3i} = 0$, trobem, un cop realitzada la normalització:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2.$$

Per trobar una expressió per a l'orbital que ens manca, imposem, juntament amb les condicions $c_{13} + c_{23} + c_{33} = 0$ i $c_{13}^2 + c_{23}^2 + c_{33}^2 = 1$, que tenim per trobar els coeficients corresponents a aquest orbital, la condició que sigui ortogonal a ϕ_2 :

$$c_{12}c_{13} + c_{22}c_{23} + c_{32}c_{33} = 0.$$

Així arribem a un sistema d'equacions que ens permet trobar un conjunt de coeficients per a ϕ_3 . Pel fet d'imposar que aquest sigui ortogonal a ϕ_2 , ens assegurem que ambdós orbitals siguin linealment independents. En general, quan tinguem

un conjunt de g funcions degenerades, haurem de procedir de la mateixa manera: trobar primer una solució al sistema indeterminat i imposar a cada nou orbital condicions d'ortogonalitat amb els anteriors.

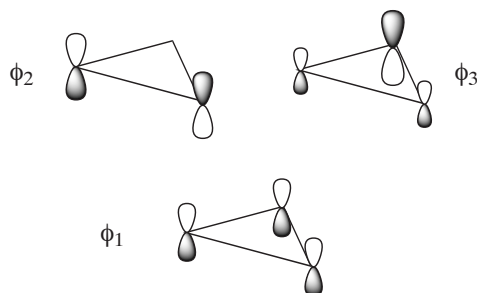


Figura 9.9: Representació esquemàtica dels orbitals π del radical ciclopropenil, calculats emprant el mètode Hückel.

Una altra qüestió important relacionada amb l'estructura electrònica del radical ciclopropil és la de la geometria de triangle equilàter considerada. Encara que dintre de l'esquema del mètode Hückel els canvis en la geometria no impliquin cap variació si es manté la topologia molecular, una anàlisi visual de la forma dels orbitals moleculars obtinguts (fig 9.9) permet deduir immediatament que és possible que la geometria de triangle equilàter sigui inestable enfront d'una distorsió que doni com a resultat un triangle isòsceles. En efecte, es pot comprovar en la figura que un apropament dels àtoms 1 i 2 del radical hauria de produir un trencament de la degeneració del nivell més alt d'energia, ja que, en acostar 1 i 2, estem augmentant el recobriment entre aquests dos àtoms i, per tant, el caràcter antienllaçant de ϕ_2 , que hauria de desestabilitzar-se. Aquest mateix acostament provoca, en canvi, una estabilització de ϕ_3 , ja que en aquest cas la interacció entre 1 i 2 és de caràcter enllaçant. Com que té un electró ocupant els orbitals degenerats, és evident que, en produir-se la distorsió, l'energia π total disminuirà en acomodar-se aquest electró en l'orbital que disminueix en energia en la molècula distorsionada. Aquesta distorsió és un cas particular d'un resultat molt més general, conegut com a *teorema de Jahn-Teller*, segons el qual els estats electrònics degenerats de molècules no lineals no són estables enfront de certes distorsions de l'esquelet nuclear que redueixin la simetria del sistema, trencant d'aquesta manera la degeneració. Evidentment, si no s'inclou una integral β_{12} diferent de β_{13} i β_{23} en el determinant secular, el mètode Hückel és incapaç de descriure aquest fenomen. En una secció posterior tractarem l'estudi d'aquests casos mitjançant la teoria de pertorbacions introduint lleugeres variacions tant en els valors de β com

de α en determinats punts de la molècula.

Exercici 9.4

El ciclobutadiè, malgrat que és un dels compostos orgànics més simples, ha generat, en canvi, una discussió teòrica molt àmplia sobre la seva estructura.

- 1) Empreu el mètode Hückel per trobar les energies dels quatre orbitals moleculars π d'aquest compost. Quina multiplicitat de spin prediu la regla de Hund per a l'estat fonamental d'aquest compost? Quin valor té l'energia π total per a aquest estat?
- 2) Trobeu l'expressió dels quatre orbitals moleculars de tipus π .
- 3) És estable aquesta molècula enfront d'una distorsió que trenqui la simetria del quadrat per passar a una geometria rectangular?
- 4) Quina multiplicitat d'spin cal esperar que presenti l'estat fonamental del ciclobutadiè amb una estructura rectangular?

La solució de l'exercici anterior ens mostra que, en principi, per al ciclobutadiè hi ha dues geometries rectangulars separades per una barrera d'interconversió corresponent a la geometria quadrada. Les dificultats experimentals per determinar inequívocament la naturalesa de l'estat fonamental del ciclobutadiè (singlet amb estructura rectangular o triplet amb geometria quadrada) posen de manifest la petita diferència energètica entre ambdues possibilitats. Els millors càlculs *ab initio* realitzats fins a l'actualitat semblen indicar que la configuració geomètrica més estable és la rectangular amb un estat fonamental singlet.

9.1.1 Càrregues i ordres d'enllaç

En la secció 6.5.16 s'ha introduït la població neta sobre un orbital χ_s (eq. 6.346):

$$p_s = \sum_{i=1}^{oc} n_i c_{si}^2$$

i la població de solapament neta entre els orbitals χ_s i χ_t :

$$p_{st} = \sum_{i=1}^{oc} n_i 2c_{si}c_{ti}S_{st}.$$

En el cas particular del mètode Hückel, aquesta darrera relació se simplifica en introduir una matriu de solapament igual a la identitat i dividir, arbitràriament, les poblacions de solapament per 2:

$$p_{st} = \sum_{i=1}^{oc} n_i c_{si}c_{ti}.$$

En el context del mètode Hückel, aquesta darrera magnitud se sol denominar també *ordre d'enllaç*. Com que en el mètode Hückel considerem un únic orbital atòmic per àtom i la matriu de solapament és igual a la identitat, és fàcil veure que la població neta sobre un orbital χ_s i la població sobre l'àtom A on hi ha l'orbital χ_s , q_A^π (eq. 6.345), coincideixen. El producte d'aquesta població per la càrrega de l'electró dóna la càrrega electrònica π localitzada sobre l'àtom A ($-q_A^\pi$), i si li sumem la càrrega positiva equivalent als electrons que cada àtom aporta al sistema π , Z_A^π , tindrem la càrrega π neta localitzada sobre l'àtom A:

$$Q_A^\pi = Z_A^\pi - q_A^\pi.$$

Per al radical al·lil, hem trobat:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3) \quad \phi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3,$$

amb $n_1 = 2$, $n_2 = 1$ i $n_3 = 0$. Emprant aquesta informació podem calcular les càrregues π localitzades sobre cadascun dels àtoms de la molècula:

$$\begin{aligned} q_1^\pi &= 2 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{2} = 1 & \implies Q_1^\pi &= 0 \\ q_2^\pi &= 2 \times \frac{1}{2} = 1 & \implies Q_2^\pi &= 0 \\ q_3^\pi &= 2 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{2} = 1 & \implies Q_3^\pi &= 0. \end{aligned}$$

Per al catió $C_3H_5^+$ trobem $n_1 = 2$, $n_2 = 0$ i $n_3 = 0$, que ens proporciona: $Q_1^\pi = Q_3^\pi = 1/2$ i $Q_2^\pi = 0$, mentre que en el cas de l'anió $C_3H_5^-$, amb $n_1 = 2$, $n_2 = 2$ i $n_3 = 0$, es troba: $Q_1^\pi = Q_3^\pi = -1/2$ i $Q_2^\pi = 0$. En ambdós casos, el mètode Hückel ens indica, de manera aproximada, que la càrrega, tant sobre el catió com sobre l'anió, s'acumula als extrems de la molècula.

Per als diferents compostos C_3H_5 considerats anteriorment, trobem:

$$\begin{array}{ll} \text{catió} & \left\{ \begin{array}{l} p_{12} = p_{23} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707 \\ p_{13} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 0.5 \end{array} \right. \\ \text{radical} & \left\{ \begin{array}{l} p_{12} = p_{23} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.707 \\ p_{13} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} - 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0 \end{array} \right. \\ \text{anió} & \left\{ \begin{array}{l} p_{12} = p_{23} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.707 \\ p_{13} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} - 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = -0.5 \end{array} \right. \end{array}$$

Aquests valors mostren que l'ordre d'enllaç entre els àtoms dels extrems i l'àtom central és independent de la càrrega del sistema, resultat lògic perquè les diferències entre les tres espècies que estem considerant són degudes exclusivament a l'ocupació de l'orbital ϕ_2 , que, com hem esmentat anteriorment, és no enllaçant entre aquests àtoms (té un coeficient nul per a l'orbital de base corresponent a l'àtom central). Un altre fenomen interessant és el que s'observa en els ordres d'enllaç entre els dos àtoms dels extrems. Per al catió es troba un valor positiu, que indica la tendència d'aquest sistema a formar un cicle amb un enllaç de dos electrons per a tres centres. Aquest efecte no es troba per al radical. En el cas de

l'anió, l'ordre d'enllaç negatiu indica una interacció antienllaçant entre els àtoms de les puntes, que tendiria a allunyar aquests entre si.

Exercici 9.5

Calculeu els ordres d'enllaç per a la molècula d'1,3-butadiè. Què podeu dir en vista d'aquest resultat sobre les distàncies C-C en aquesta molècula? Calculeu les càrregues i els ordres d'enllaç corresponents al catió i a l'anió d'aquest compost. Com és d'esperar que variïn les diferents distàncies d'enllaç en oxidar o reduir l'1,3-butadiè?

9.1.2 Variacions en els valors d' α i β .

En aquesta secció estudiarem qüestions relacionades amb la variació que experimenten les energies orbitals en introduir canvis en els valors d' α o de β en centres o enllaços particulars de la molècula. La simplificació adoptada en el mètode Hückel de considerar tots els valors α_r i β_{rs} iguals, condueix en alguns casos a resultats poc satisfactoris. Un exemple és el del propè, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, per al qual es troba exactament el mateix espectre energètic que per al sistema π de l'etè. Un altre cas important són els compostos amb heteroàtoms, com ara la piridina, on és imprescindible la distinció entre els àtoms de carboni i els diferents heteroàtoms que participen en el sistema π de la molècula. La manera evident de solucionar el problema d'un càlcul Hückel amb diferents valors de α_s i de β_{st} és resolent directament l'equació secular resultant. En la secció següent introduïrem, però, un procediment diferent, que, partint del càlcul per al cas ideal, amb tots els valors d' α_s i de β_{st} iguals, ens permetrà obtenir de manera aproximada una solució al problema més complex amb diferents valors per a les integrals en qüestió.

Tractament pertorbacional de primer ordre

La tècnica que desenvoluparem en aquesta secció es basa en la teoria de pertorbacions de primer ordre. L'avantatge d'aquesta és, evidentment, la seva senzillesa des del punt de vista matemàtic, encara que veurem també que pot ser útil en altres aspectes, proporcionant interessants definicions alternatives de paràmetres com ara les poblacions netes i les poblacions de solapament netes. El punt de partida serà el sistema π d'una molècula considerat dins l'aproximació Hückel, amb el mateix valor de α per a tots els àtoms i el mateix valor de β per a tots els enllaços de la molècula. Aquest sistema ideal, l'anomenarem *sistema isoconjugat*.

Per il·lustrar la tècnica que desenvoluparem estudiarem el sistema π del metilenciclopropè (figura 9.10). La solució de l'equació secular dóna en aquest cas els resultats següents:

$$\begin{array}{ll} \phi_1 = 0,282\chi_1 + 0,612\chi_2 + 0,523\chi_3 + 0,523\chi_4 & \epsilon_1 = \alpha - 1,481\beta \\ \phi_2 = -0,815\chi_1 - 0,254\chi_2 + 0,368\chi_3 + 0,368\chi_4 & \epsilon_2 = \alpha - 1,000\beta \\ \phi_3 = 0,707\chi_3 - 0,707\chi_4 & \epsilon_3 = \alpha + 0,311\beta \\ \phi_4 = 0,506\chi_1 - 0,749\chi_2 + 0,302\chi_3 + 0,302\chi_4 & \epsilon_4 = \alpha + 2,170\beta. \end{array}$$

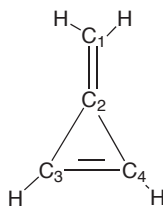


Figura 9.10: Estructura del metilenciclopren.

Suposem que volem introduir un canvi en el paràmetre α del centre 1 per estudiar la diferència que hi hauria en substituir aquest àtom per un de nitrogen. L'experiència ha mostrat que el canvi que hem d'introduir és $\delta\alpha_1 = 0,5\beta$. Les expressions generals per a les energies orbitals i per als orbitals moleculars en funció dels orbitals de la base per al sistema isoconjugat, són:

$$\begin{aligned}\epsilon_j^{(0)} &= \alpha + x_j^{(0)}\beta \\ \phi_j^{(0)} &= \sum_{r=1}^n c_{sj}\chi_s.\end{aligned}$$

L'hamiltonià per al sistema pertorbat serà:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}',$$

on el terme de la pertorbació s'ha d'expressar com una llista de totes les pertorbacions introduïdes en el sistema. En el nostre exemple tindrem:

$$\langle \chi_s | \hat{H}' \chi_t \rangle = 0, \quad \text{excepte } \langle \chi_1 | \hat{H}' \chi_1 \rangle = \delta\alpha_1 = 0,5\beta.$$

Els nous valors per a les energies orbitals corregits fins al primer ordre pertorbacional seran:

$$\begin{aligned}\epsilon_j &= \epsilon_j^{(0)} + \epsilon_j^{(1)} \\ &= \epsilon_j^{(0)} + \sum_{s=1}^n \sum_{t=1}^n c_{sj}^* c_{tj} \langle \chi_s | \hat{H}' \chi_t \rangle.\end{aligned}$$

En el nostre exemple, on només hem canviat un valor de α , trobem:

$$\epsilon_j^{(1)} = \epsilon_j^{(0)} + |c_{sj}|^2 \delta\alpha_s,$$

i la variació de l'energia de l'orbital $\phi_j^{(0)}$ en primer ordre de teoria de pertorbacions és:

$$\delta\epsilon_j = \epsilon_j^{(1)} - \epsilon_j^{(0)} = |c_{sj}|^2 \delta\alpha_s.$$

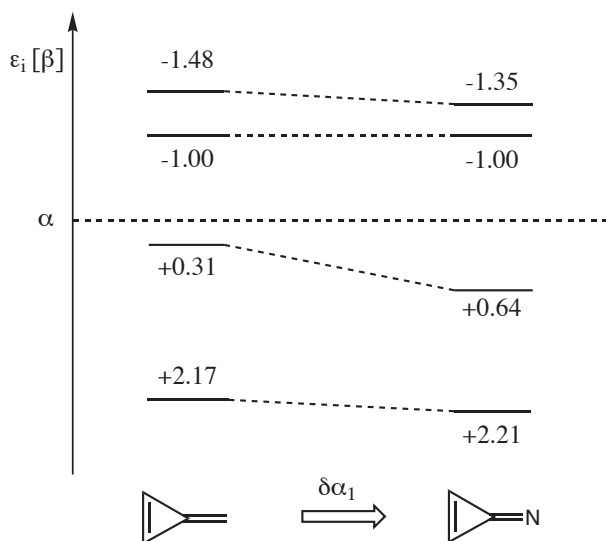


Figura 9.11: Efecte de la substitució d'un àtom de carboni per un de nitrogen en l'estructura electrònica del sistema π del metilenciclopropè.

Aplicant aquesta equació als quatre orbitals del nostre exemple trobem el resultat que es resumeix gràficament en la figura 9.11. Aquest exemple mostra que, coneixent la solució per al sistema isoconjugat, és pràcticament immediat trobar, en una primera aproximació, una solució per al sistema pertorbat. En la figura es dona també, per poder apreciar la bondat de les aproximacions emprades, el resultat exacte en un càlcul amb l'equació secular modificada.

Exercici 9.6

Suposant que la substitució d'un àtom de carboni per un de nitrogen es pot descriure únicament per un canvi $\delta\alpha_r = 0,5\beta$ en la integral de Coulomb corresponent, trobeu quin dels dos possibles sistemes nitrogenats derivats de l'1,3-butadiè hauria de ser més estable. Quants electrons de tipus π aprota cada àtom de nitrogen al sistema?

Emprant el mateix sistema isoconjugat, podem estudiar un exemple en el qual es variï la integral de ressonància d'un enllaç determinat. Per a això, ens fixarem en l'efecte que té sobre el sistema π del metilenciclopropè una rotació del grup metilè al voltant de l'enllaç C_1-C_2 . Per a això, introduïrem un valor de β_{12} proporcional al cosinus de l'angle de rotació:

$$\beta_{12} = \beta \cos \vartheta,$$

que dóna com a resultat la següent variació de β_{12} :

$$\delta\beta_{12} = -\beta(1 - \cos\vartheta).$$

En aquest exemple, els dos únics elements no nuls de la matriu de l'hamiltonià de pertorbació són:

$$\langle \chi_1 | \hat{H}' \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H}' \chi_1 \rangle = \delta\beta_{12},$$

amb la qual cosa, tenint en compte els coeficients trobats per al sistema isoconjugat i l'expressió general donada anteriorment per a la variació de l'energia d'un orbital amb la pertorbació, trobem:

$$\epsilon_j^{(1)} = \epsilon_j^{(0)} + 2c_{1j}c_{2j}\delta\beta_{12}.$$

En la figura 9.12 es representa la variació de les energies dels quatre orbitals amb l'angle ϑ .

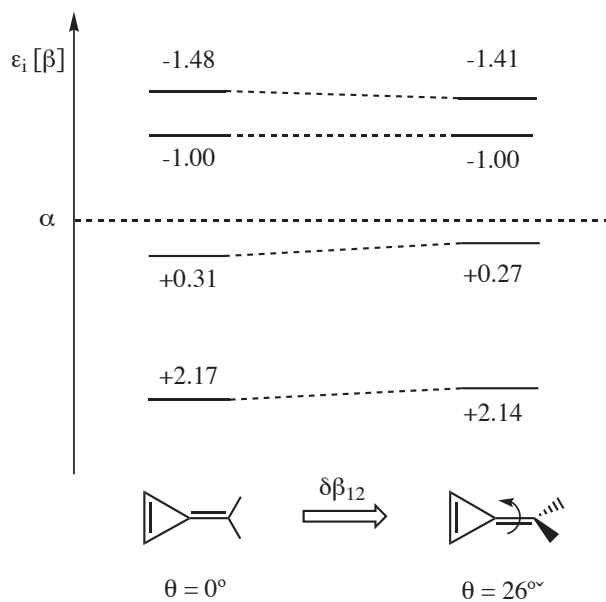


Figura 9.12: Efecte de la rotació del grup metilè en l'estructura electrònica del sistema π del metilenciclopropè.

Exercici 9.7

Calculeu el desplaçament en les energies dels orbitals moleculars en passar de l'isòmer trans de l'1,3-butadiè a l'isòmer cis, tenint en compte la introducció d'una interacció addicional $\delta\beta_{14} = 0,1\beta$ entre els dos àtoms dels extrems en aquesta darrera conformació. Quin dels dos isòmers presentarà la primera banda d'absorció UV-visible a una longitud d'ona més elevada?

Emprant l'expressió de l'energia total en funció de les energies dels orbitals individuals i dels seus nombres d'ocupació, podem trobar l'energia π electrònica total per al sistema pertorbat:

$$E_{\pi} = \sum_j n_j \epsilon_j.$$

Introduint els valors trobats anteriorment per a ϵ_j en aquesta expressió, arribem a:

$$E_{\pi} = \sum_j n_j \left(\sum_s |c_{sj}|^2 \alpha_s + \sum_s \sum_t (c_{sj}^* c_{tj} + c_{sj} c_{tj}^*) \beta_{st} \right),$$

que podem reescriure en funció de les poblacions netes:

$$E_{\pi} = \sum_s p_s \alpha_s + 2 \sum_s \sum_t p_{st} \beta_{st},$$

on el factor 2 que apareix multiplicant el segon sumand és degut al factor 1/2 arbitrari inclòs en la definició de l'ordre d'enllaç en el context del mètode Hückel.

Si considerem la variació en l'energia introduïda en el sistema isoconjugat per a una pertorbació en les integrals α_s o en les integrals β_{st} particulars, trobem, limitant-nos a un primer ordre de pertorbacions, l'expressió següent:

$$\delta E_{\pi} = \sum_s \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \alpha_s} \delta \alpha_s + \sum_s \sum_t \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{st}} \delta \beta_{st}.$$

Comparant aquest resultat amb l'expressió obtinguda per a l'energia total del sistema pertorbat, és fàcil deduir que es compleixen les relacions següents:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \alpha_s} &= p_s \\ \frac{1}{2} \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{st}} &= p_{st}, \end{aligned}$$

amb la qual cosa les poblacions netes i les poblacions de solapament queden definits com dues quantitats característiques que descriuen la variació de primer ordre de l'energia d'un sistema d'electrons π sota la influència de pertorbacions de primer ordre.

El mètode descrit aquí per estudiar de manera pertorbativa la influència de les variacions en els paràmetres del mètode Hückel és una mica més complicat quan s'aplica a casos en què el sistema isoconjugat presenta orbitals degenerats. Per a una discussió detallada d'aquest punt el lector interessat pot consultar la referència [Heilbronner].

Mètode Hückel per a sistemes amb heteroàtoms

En l'apartat anterior hem vist que és molt fàcil obtenir una estimació dels efectes que tindrà la substitució d'un àtom de carboni per algun altre tipus d'àtom a partir dels resultats coneguts per al sistema isoconjugat. La substitució d'un àtom de carboni té tres conseqüències implícites per al sistema π d'una molècula:

1. Canvi de la integral α_s en el centre substituït.
2. Canvi de les integrals β_{st} de tots els enllaços que impliquen el centre substituït.
3. Canvi en el nombre d'electrons π del sistema.

Amb l'experiència acumulada s'han anat descrivint diferents parametritzacions per tal de tenir en consideració els heteroàtoms que es troben amb més freqüència en els sistemes π conjugats. Un dels esquemes més emprats és el de Streitweiser, en el qual es donen els paràmetres per a un heteroàtom X en funció dels paràmetres α i β usats en sistemes formats exclusivament per àtoms de carboni:

$$\begin{aligned}\alpha_s &= \alpha + h_s \beta \\ \beta_{st} &= k_{st} \beta.\end{aligned}$$

En la taula 9.2 podeu trobar els valors d' h_s i de k_{st} per als àtoms i els enllaços estudiats més freqüentment amb aquesta metodologia.

àtom	-N=	-N-	=N ⁺ -	-O-	=O	-F	-Cl	-Br	
h_s	0,5	1,5	2,0	2,0	1,0	3,0	2,0	1,5	
enllaç	C-N-	(C-N) _{ar}	C=N ⁺ -	N-O-	C-O-	C=O	C-F	C-Cl	C-Br
k_{st}	0,8	1,0	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,4	0,3

Taula 9.2: Valors dels paràmetres emprats en la descripció d'heteroàtoms dins el mètode Hückel. Dades extretes de [Heilbronner].

Exercici 9.8

Construïu els determinants seculars per a les molècules de pirdina i de pirrole.

9.1.3 Aplicacions del mètode Hückel

El mètode Hückel ha estat emprat en els darrers cinquanta anys amb cert èxit en la racionalització d'una gran quantitat de resultats experimentals. Algunes de les seves aplicacions es basen simplement en les energies, mentre que en d'altres el més important és l'anàlisi dels orbitals moleculars. Malgrat que es puguin obtenir valors numèrics per als paràmetres α i β , aquests valors depenen en gran mesura de l'aplicació en qüestió. Per això, normalment α i β es consideren simplement paràmetres ajustables i l'estudi es limita a l'anàlisi qualitativa de les tendències que mostra una determinada propietat per a molècules semblants. En aquesta secció es pretén només il·lustrar el mètode amb unes quantes aplicacions seleccionades. Per manca d'espai, hem decidit no incloure cap discussió sobre les aplicacions del mètode Hückel a la reactivitat química, ja que, malgrat haver estat importants en el desenvolupament de la química quàntica, avui en dia han estat àmpliament superades per tècniques químicocuàntiques més modernes. Per al lector interessat en més aplicacions del mètode Hückel que, cal recordar, resulten força interessants tant des del punt de vista pedagògic com des del punt de vista de l'evolució històrica de la química quàntica, recomanem el tractat exhaustiu de Heilbronner i Bock [Heilbronner].

Longituds i ordres d'enllaç

De la definició d'*ordre d'enllaç* cal esperar que un valor gran per a aquesta magnitud correspongui a una regió amb una acumulació important de densitat electrònica de tipus π , que s'hauria de traduir en un escurçament de l'enllaç corresponent.

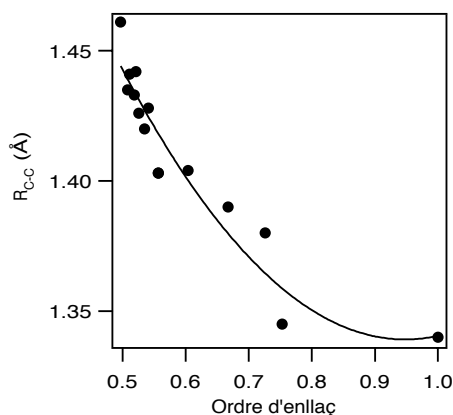


Figura 9.13: Relació entre la distància C-C i l'ordre d'enllaç calculat mitjançant el mètode Hückel per a un conjunt de hidrocarburs policíclics. Dades extretes de [Heilbronner].

La relació entre ordre i longitud d'enllaç trobada per a algunes molècules sim-

ples mostra aquesta tendència, ja que s'ha trobat una correlació pràcticament lineal entre ambdues quantitats (figura 9.13). Per desgràcia, els coeficients de l'ajust no són universals i, malgrat trobar-se una tendència anàloga en altres famílies de compostos, no és possible obtenir una relació general entre ordre i distància d'enllaç aplicable a qualsevol compost amb un sistema π conjugat.

Potencials redox de compostos orgànics

Una de les reaccions més senzilles en química orgànica és la reducció d'un compost aromàtic neutre per formar l'anió radical corresponent. Com que en les condicions experimentals la reacció posterior de l'anió radical amb molècules de dissolvent és molt més lenta que les reaccions directa o inversa del procés de reducció, podem considerar, en una bona aproximació, que es tracta d'un procés d'equilibri. La constant d'equilibri es determina, en aquests casos, a partir del potencial polarogràfic de semionat $E_{1/2}$, que, per a hidrocarburs aromàtics, varia linealment amb el logaritme d'aquella.

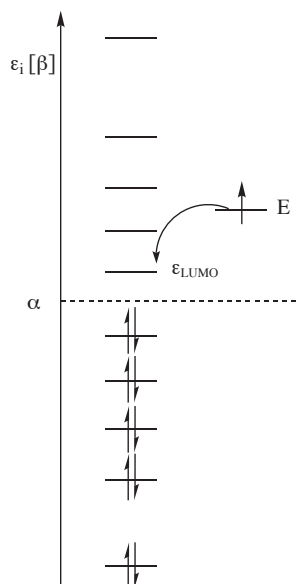


Figura 9.14: Representació esquemàtica de la reducció electroquímica del naftalè.

En la figura 9.14 es mostra el procés de reducció del naftalè tal com es veu dins l'esquema del mètode Hückel, on E correspon a l'hipotètic orbital de l'electrode de mercuri que cedeix l'electró. La posició d' E respecte d' ϵ_{LUMO} és, evidentment, una funció del voltatge aplicat. El canvi d'entalpia ΔH_T^0 associat a la reacció pot

ser aproximat per la diferència energètica entre reactius i productes:

$$\begin{aligned} E_{\pi}^R &= E_{\pi}(\text{naftalè}) + E \\ E_{\pi}^P &= E_{\pi}(\text{naftalè}^{\ominus}) = E_{\pi}(\text{naftalè}) + \epsilon_{LUMO} \\ \Delta E_{\pi} &= \epsilon_{LUMO} - E = (\alpha - E) + x_{LUMO}\beta. \end{aligned}$$

Si els canvis en l'entropia associada a la reacció i la diferència entre ΔH_T^0 i ΔE_{π} deguda a la solvatació diferent per a cada hidrocarbur es poden suposar constants o proporcionals a ΔE_{π} , llavors podem aproximar l'energia de Gibbs estàndard de la reacció per:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K = a + b \Delta E_{\pi}.$$

Aplicant la relació descrita anteriorment entre la constant d'equilibri i el potencial de semion, trobem la relació següent:

$$\Delta G_T^0 = a' + b' E_{1/2}.$$

De la combinació d'aquestes dues relacions amb l'expressió deduïda anteriorment per a ΔE_{π} , trobem la correlació que hauria d'haver-hi entre x_{LUMO} i $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = A + B x_{LUMO},$$

on A i B són dues constants.

En la figura 9.15 es compara, per a una sèrie de compostos aromàtics, el valor calculat d' x_{LUMO} amb els valors experimentals d' $E_{1/2}$ mesurats emprant una mescla de dioxà / H_2O (3:1) com a dissolvent, amb una concentració 0,175 M de iodur de trimetilamoní com a electròlit suport. Els valors experimentals usats són potencials relatius a un electrode de calomenalns saturat. La recta de regressió mostrada en la figura indica que les prediccions realitzades a partir del model descrit són plenament satisfactòries.

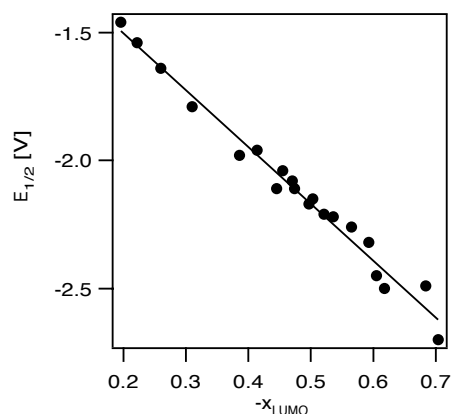


Figura 9.15: Relació entre el potencial polarogràfic de semionia i l'energia del LUMO calculada mitjançant el mètode Hückel per a un conjunt de hidrocarburs policíclics. Dades extretes de [Heilbronner].

Exercici 9.9

Els hidrocarburs aromàtics també poden ser oxidats polarogràficament, procés en el qual un electró de la molècula és capturat per l'elèctrode de mercuri.

a) Deduïu, seguint un raonament similar a l'exposat per a la reducció, la relació existent entre el potencial de semionia d'aquest procés i l'espectre d'energies d'un compost obtingut aplicant el mètode Hückel.

b) Comproveu les prediccions obtingudes en l'apartat anterior amb els valors experimentals indicats en la taula 9.3.

molècula	$E_{1/2}^{ox}$ [V]
Tetracè	0,54
1,2-Benzopirè	0,76
Antracè	0,84
Pirè	0,86
1,2-Benzoantracè	0,92
Fenantrè	1,23

Taula 9.3: Potencial polarogràfic de semionia per a l'oxidació de diversos compostos orgànics.

Energia de ressonància i aromaticitat

L'entalpia de formació ΔH_f^0 d'un compost orgànic en estat gasós (g), líquid (l) o sòlid (s), és el canvi d'entalpia a la pressió estàndard i a 298 K associat a la

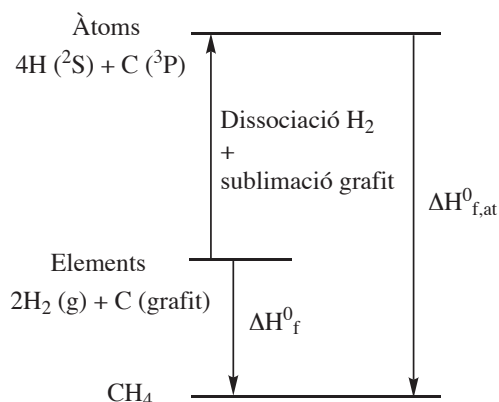


Figura 9.16: Representació esquemàtica de les energies implicades en el procés de dissociació de la molècula de metà en els seus àtoms constituents.

transformació d'un mol del compost en qüestió a partir dels seus elements constituents en els seus estats estàndard respectius. L'estat estàndard dels elements que formen un hidrocarbur són l'hidrogen molecular $\text{H}_2(\text{g})$ i el grafit $\text{C}(\text{s, grafit})$. El coneixement de l'entalpia de formació d'un hidrocarbur, de l'entalpia de dissociació del $\text{H}_2(\text{g})$ i de l'entalpia de sublimació del grafit, ens permet trobar, seguint l'esquema mostrat per al metà en la figura 9.16, l'entalpia de formació $\Delta H_{f,at}^0$ d'un hidrocarbur a partir dels seus àtoms constituents.

La formació d'una molècula de metà a partir dels seus àtoms constituents és equivalent a la creació simultània dels quatre enllaços C-H presents en la molècula. D'aquesta manera, és possible definir l'entalpia de formació d'un enllaç C-H en el metà com la quarta part de l'entalpia de formació d'aquest compost a partir d'un àtom de carboni i quatre àtoms d'hidrogen:

$$\Delta H_e^0(\text{C} - \text{H}) = \frac{1}{4} \Delta H_{f,at}^0(\text{CH}_4, \text{g}).$$

Si suposem que la formació d'un enllaç C-H en qualsevol hidrocarbur porta associada aproximadament la mateixa variació d'entalpia, podem emprar aquesta quantitat per trobar l'entalpia de formació d'un enllaç C-C usant dades termodinàmiques per a l'età. Els valors de les entalpies de formació d'enllaços són, evidentment, dependents del conjunt de molècules emprat en la seva definició i proporcionen només un sistema aproximat per trobar l'entalpia de formació d'un compost a partir de l'equació:

$$\Delta H_{f,298}^0(X, \text{g})_{calc} = \sum_{\text{àtoms}} \Delta H_{f,298}^0(\text{àtoms}) + \sum_{\text{enllaços}} \Delta H_{e,298}^0(\text{enllaços}).$$

Exercici 9.10

A partir de les entalpies de formació indicades a la taula 9.4, trobeu les entalpies de formació d'un enllaç C-H i d'un enllaç C-C.

compost	CH ₄	C ₂ H ₆	H	C
ΔH_f^0 (kcal/mol)	-17,9	-20,2	52,1	171,7

Taula 9.4: Entalpies de formació (kcal/mol) per al metà, l'età, l'àtom de carboni i l'àtom d'hidrogen.

Seguint el procediment anterior, es pot trobar el conjunt d'entalpies d'enllaç mostrat a la taula 9.5 que permeten calcular, de manera aproximada, les entalpies de formació d'un gran nombre de compostos orgànics.

enllaç	C-C	C=C	C≡C	C-H	C-O	C=O	O-H
ΔH_e^0 (kcal/mol)	-83,1	-147,0	-194,0	-98,8	-84,0	-171,0	-110,6

Taula 9.5: Entalpies d'enllaç (kcal/mol) per al conjunt d'enllaços que apareixen més freqüentment en compostos orgànics.

La comparació de les entalpies de formació calculades seguint aquest procediment amb les obtingudes experimentalment (taula 9.6), mostra que, per a compostos orgànics amb enllaços múltiples no conjugats, l'aproximació és bastant acceptable, amb errors prop d'unes poques kcal/mol.

compost	$\Delta H_{f,calc}^0$ (kcal/mol)	$\Delta H_{f,exp}^0$ (kcal/mol)
CH ₄	-15,1	-17,9
C ₂ H ₆	-19,9	-20,2
CH ₃ -C≡C-CH ₃	46,0	35,0
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=CH ₂	24,7	25,2
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	-39,1	-39,2

Taula 9.6: Entalpies de formació (kcal/mol) per a diversos compostos orgànics.

Intentem ara aplicar aquest esquema a l'estimació de l'entalpia de formació d'un compost com ara el benzè, amb un sistema d'enllaços π conjugats:

$$\begin{aligned}\Delta H_{f,calc}^0 &= 6 \times 171,7 + 6 \times 52,1 + 3 \times (-83,1) + 3 \times (-147,0) + 6 \times (-98,8) \\ &= 59,7 \text{ kcal/mol},\end{aligned}$$

que, comparat amb el valor experimental de 19,8 kcal/mol, ens dona un error en l'estimació de -39,9 kcal/mol. Aquesta discrepància no pot ser justificada basant-se exclusivament en les aproximacions realitzades en la definició de les

entalpies de formació dels diferents enllaços, i ha de ser atribuïda en gran mesura a la deslocalització dels electrons de tipus π per tot l'anell. La diferència entre l'entalpia de formació experimental i la calculada a partir de les entalpies d'enllaç rep el nom d'*energia de deslocalització* o de *ressonància*. Ha de quedar molt clar que no es tracta d'una magnitud experimental i que depèn del conjunt de dades emprat en la definició dels enllaços individuals, raó per la qual en la bibliografia es pot trobar una gran dispersió de valors per a aquesta quantitat.

Dins l'esquema aproximat del mètode Hückel, és molt fàcil definir una quantitat, denominada també *energia de deslocalització* o de *ressonància*, que mesura la diferència d'energia entre un sistema hipotètic, amb tots els enllaços π localitzats, i el sistema real.¹ Per al cas del benzè, hem de comparar l'energia π calculada per a aquest compost amb l'energia π de tres enllaços C=C aïllats, que, dins l'aproximació Hückel, són assimilables a tres molècules d'etè:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\pi}(\text{benzè}) - 3E_{\pi}(\text{etè}) \\ &= (6\alpha + 8\beta) - 3(2\alpha + 2\beta) \\ &= 2\beta.\end{aligned}$$

Comparant aquest resultat amb el valor trobat de l'energia de ressonància per al benzè a partir de dades termodinàmiques, deduïm que $\beta \approx -20$ kcal/mol.

En general, per a un compost amb un sistema π en el qual podem dibuixar una estructura de ressonància amb k enllaços dobles localitzats, trobem:

$$\Delta E = E_{\pi} - 2k(\alpha + \beta).$$

Exercici 9.11

Calculeu les energies de deslocalització en les molècules de ciclobutadiè i d'1,3-butadiè.

Els poliens cíclics es diferencien notablement dels poliens acíclics pel fet que molts d'ells presenten energies de ressonància considerables. En els inicis de la química orgànica es van designar com a compostos aromàtics aquelles substàncies que tenien com a característica la seva olor agradable. Amb el temps, aquest terme ha passat a ser emprat per a un conjunt de compostos amb un elevat grau d'insaturació que presenten un conjunt de característiques comunes: elevada estabilitat química, calors de combustió i d'hidrogenació baixes i preferència de les reaccions de substitució davant de les d'addició. El benzè és, en aquest cas, l'arquetip de compost aromàtic, per la qual cosa un compost aromàtic sovint es defineix com aquell que té les propietats similars a les del benzè. Malgrat que molts poliens cíclics puguin ser catalogats com a aromàtics, es coneixen excepcions notables, com ara el ciclobutadiè, en els quals les propietats són precisament les oposades, de manera que sovint són catalogats com a compostos antiaromàtics.²

¹En la pàgina 583 s'ha introduït una definició alternativa de l'energia de ressonància en el context del mètode d'enllaç valència.

²La definició donada aquí per a l'energia de ressonància no prediu el caràcter antiaromàtic

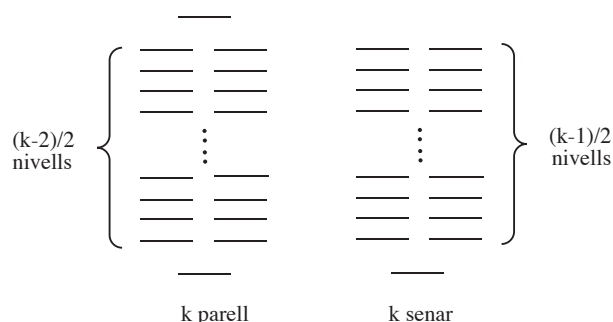


Figura 9.17: Representació esquemàtica de l'espectre corresponent al sistema π d'un poliè cíclic amb un nombre parell (esquerra) i un nombre senar (dreta) d'àtoms de carboni.

Tenint present l'espectre energètic obtingut per al sistema π d'un poliè cíclic simple mitjançant el mètode Hückel (fig 9.17), és fàcil entendre la diferència entre les propietats exhibides pel benzè i el ciclobutadiè. En aquests sistemes sempre hi ha un orbital molecular de tipus enllaçant no degenerat amb una energia $\alpha + 2\beta$ ocupat i la resta d'orbitals moleculars ocupats són tots doblement degenerats. Els sistemes aromàtics tenen el màxim d'electrons ocupant orbitals enllaçants, la qual cosa exigeix que el nombre d'electrons sigui igual a $4n + 2$, on n és enter. Aquest resultat és conegut com a "regla $4n + 2$ de Hückel".

Per al benzè, amb $n = 1$, tenim 6 electrons ocupant els orbitals enllaçants, d'acord amb el seu caràcter aromàtic. Per a l'anell de cinc àtoms, el ciclopentadiè, tenim que falta un electró per tenir-ne $4n + 2$ amb $n = 1$. En aquest cas, el nostre model indica que el compost aromàtic ha de ser l'anió ciclopentadienil, tal com es pot deduir de les seves propietats químiques trobades experimentalment. En el cas del ciclobutadiè, trobem dos electrons desaparellats ocupant orbitals no enllaçants, cosa que justifica el caràcter antiaromàtic d'aquest compost.

Un altre cas interessant és el de l'anell de set àtoms en què el nombre necessari d'electrons per assolir un comportament aromàtic és 6, corresponent al catió cicloheptatrienil. Aquesta predicció, confirmada posteriorment des del punt de vista experimental, va contribuir en gran mesura a la popularització, en la dècada dels cinquanta del mètode Hückel i de les seves aplicacions en química orgànica.

9.2 Mètode PPP

El mètode Hückel, malgrat haver desenvolupat un paper summament important en la introducció del llenguatge de la mecànica quàntica en la química, presenta un

del ciclobutadiè; sí que ho fan, en canvi, altres definicions més elaborades, com ara la que es basa a comparar l'energia Hückel del sistema π amb la del sistema acíclic corresponent (butadiè, en aquest cas), que condueix a una energia negativa.

conjunt de limitacions serioses, derivades de les dràstiques aproximacions implícites en la seva formulació. Els seus defectes més importants són:

1. És un mètode amb el qual es poden trobar tendències en la variació d'algunes característiques moleculars. Els problemes apareixen quan es necessita una predicció quantitativa que permeti una comparació directa amb les dades experimentals.
2. El mètode HMO no permet descriure correctament els espectres d'absorció UV-visible dels compostos amb sistemes π conjugats, ja que aquesta tècnica implica transicions entre estats electrònics que requereixen el tractament explícit de la interacció entre electrons per ser descrites correctament.

El mètode més senzill que avança en aquesta direcció és el que es deriva dels treballs pioners de Pariser i Parr, per un costat, i de Pople, per un altre. Els dos primers van introduir en el mètode Hückel els efectes de la interacció entre els electrons mitjançant la tècnica de la interacció de configuracions, mentre que Pople va optar per desenvolupar una tècnica de tipus SCF dins del marc general de la teoria desenvolupada per Hückel. En l'actualitat, aquests dos enfocats s'han englobat en un únic mètode, conegut per les sigles PPP (Pariser-Parr-Pople), que pot ser descrit com a un mètode Hückel SCF amb la possibilitat d'una interacció de configuracions posterior si fos necessari.

El mètode PPP pren com a base el mètode Hückel, ja que manté algunes de les seves aproximacions més importants (separació σ/π , aproximació LCAO, consideració únicament de la interacció entre veïns propers, parametrització α, β), mentre que es basa en el mètode HF per a la resolució del problema de la interacció entre electrons de tipus π .

Per derivar les expressions dels elements de la matriu de Fock emprada en el mètode PPP, recordem que en el desenvolupament de les equacions de Roothan s'arriba a l'expressió (eq. 6.146):

$$f_{rs} = h_{rs} + G_{rs},$$

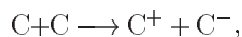
on h_{rs} és el terme monoelectrònic i G_{rs} és el bielectrònic. L'expressió d'aquest darrer en funció del conjunt d'orbitals atòmics de la base $\{\chi_r\}$ és:

$$G_{rs} = \sum_t \sum_u P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)].$$

En el mètode PPP, igual que en el Hückel, s'utilitza l'aproximació ZDO. La diferència fonamental entre ambdós és que en el mètode PPP no es menysprea totalment el terme G_{rs} , encara que a causa de l'aproximació ZDO, queda simplificat notablement. Hem esmentat que aquesta aproximació implica la desaparició de totes les integrals bielectròniques que no siguin del tipus $(rr|ss)$ o $(rr|rr)$. Introduint aquesta simplificació i la notació $\gamma_{rs} = (rr|ss)$ a l'expressió de la matriu de Fock, es troba:

$$\begin{aligned} G_{rr} &= \frac{1}{2}P_{rr}(rr|rr) + \sum_{s \neq r} P_{ss}(rr|ss) = \frac{1}{2}P_{rr}\gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} P_{ss}\gamma_{ss} \\ G_{rs} &= -\frac{1}{2}P_{rs}(rr|ss) = -\frac{1}{2}P_{rs}\gamma_{rs}. \end{aligned}$$

L'adopció de l'aproximació ZDO simplifica molt el problema, ja que manté només integrals bielectròniques monocèntriques, γ_{rr} , i bicèntriques, γ_{rs} . La integral γ_{rr} representa l'energia necessària per transferir un electró d'un àtom de carboni neutre, en un hipotètic estat de valència sp^2 , a un altre àtom de les mateixes característiques i segons Pariser correspon a l'energia del procés:



que es pot expressar com:

$$\gamma_{rr} = EI - AE,$$

on EI i AE són el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica d'un àtom de carboni neutre amb la configuració de valència sp^2 . Els valors estimats per Mulliken per a aquestes dues magnituds són: $EI=11,22\text{eV}$ i $AE=0,69\text{eV}$, que donen un valor de $10,53\text{ eV}$ per a γ_{rr} .

Per a l'avaluació de les integrals bicèntriques, γ_{rs} , s'han proposat diferents esquemes d'interpolació, entre els quals el més emprat és el de Mataga i Mishimoto, segons el qual:

$$\gamma_{rs} = \frac{1}{(R_{rs} + a_{rs})},$$

on R_{rs} és la distància entre els dos àtoms, r i s , i:

$$a_{rs} = \frac{2}{(\gamma_{rr} + \gamma_{ss})}.$$

Per a un enllaç C-C típic se sol prendre el valor numèric $\gamma_{rs}=7,38\text{ eV}$.

La parametrització de la part monoelectrònica de l'operador de Fock és més complexa. L'operador corresponent a aquest terme es pot expressar de la manera següent:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_r V_{ri}^+,$$

on V_{ri}^+ representa el potencial que descriu la interacció entre un electró π i l'àtom sobre el qual està centrada la funció χ_r , que ha quedat carregat en cedir l'electró al sistema π de la molècula (per a alguns heteroàtoms, s'haurà de considerar una cessió d'un nombre diferent d'electrons al sistema π). El sumatori que apareix en l'expressió anterior es pot interpretar com el potencial que sentirà un electró π movent-se en l'esquelet de la molècula format pels nuclis, els electrons interns dels diferents àtoms i els electrons que formen el sistema σ .

El potencial V_{ri}^+ es pot expressar de la manera següent:

$$V_{ri}^+ = V_{ri} - Z_r <\chi_r(i)|\frac{1}{r_{ri}}|\chi_r(i)>,$$

on V_{ri} és el potencial que sentiria un electró en un àtom de carboni en una hipotètica configuració de valència sp^2 . La integral que apareix en aquesta darrera expressió descriu la interacció entre l'electró de tipus π i l'àtom de carboni sobre el qual es troba centrada la funció χ_r . És important fixar-se que el potencial V_{ri}^+ és l'operador d'energia potencial en l'equació de valors propis:

$$(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ri}^+)\chi_r = w_r\chi_r,$$

d'on es dedueix que $-w_r$ ha de ser el potencial de ionització d'un àtom de carboni en una configuració de valència sp^2 , que, com hem indicat anteriorment, val aproximadament 11,22 eV. Introduint la definició de V_{ri}^+ en l'expressió del terme monoelectrònic de l'operador de Fock, tenim:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\hat{\nabla}_i^2 + V_{ri}^+ + \sum_{s \neq r} [V_{si} - Z_s <\chi_s(j)|\frac{1}{r_{ij}}|\chi_s(j)>],$$

que ens permet trobar l'expressió següent per a l'element de matriu h_{rr} :

$$h_{rr} = w_r + \sum_{s \neq r} [<\chi_r(i)|V_{si}|\chi_r(i)> - Z_s\gamma_{rs}].$$

Les integrals del tipus $<\chi_r(i)|V_{si}|\chi_r(i)>$ reben el nom d'*integrals de penetració* i representen la interacció de la distribució de càrrega descrita per $|\chi_r|^2$ amb un àtom de carboni neutre, en una configuració de valència sp^2 , situat en la posició indicada per l'índex s . Encara que és possible assignar un valor numèric a aquestes integrals, sovint són menyspreades en la parametrització i s'empra directament l'expressió següent per als elements diagonals del terme monoelectrònic de la matriu de Fock:

$$h_{rr} = w_r - \sum_{s \neq r} Z_s\gamma_{rs}.$$

Per als elements de fora de la diagonal, no es dedueix cap expressió en concret i s'utilitza simplement un paràmetre ajustable β_{rs} per a la seva descripció:

$$h_{rs} = \beta_{rs}.$$

Per introduir una dependència d'aquest darrer terme amb la geometria molecular s'han proposat diferents expressions empíriques, com ara la de Mulliken:

$$\beta_{rs} = k_M S_{rs},$$

on k_M és una constant de proporcionalitat que es determina ajustant els resultats dels càlculs a les dades experimentals. Els valors de β_{rs} emprats en càlculs PPP per a hidrocarburs són de prop d'uns 3 eV.

Resumint l'exposició anterior, trobem que en el mètode PPP els elements de la matriu de Fock estan determinats per les expressions següents:

$$\begin{aligned} f_{rr} &= w_r + \frac{1}{2}P_{rr}\gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} (P_{ss} - Z_s)\gamma_{rs} \\ f_{rs} &= \beta_{rs} - \frac{1}{2}P_{rs}\gamma_{rs}, \end{aligned}$$

on w_r , β_{rs} , γ_{rr} i γ_{rs} són paràmetres ajustables i P_{rs} són els elements de la matriu de densitat per als quals és necessari donar uns valors inicials (es poden obtenir a partir d'un càlcul Hückel) que aniran variant en el procés iteratiu fins a convergir cap als valors de la solució final. El valor de Z_s dependrà de cada àtom en concret i indica el nombre d'electrons que aquest cedeix al sistema π de la molècula. Per a un àtom de carboni amb hibridació sp^2 , tindrem $Z_s = 1$.

Per il·lustrar l'ús del mètode PPP, l'aplicarem a l'etè. Els orbitals moleculars de tipus π estan determinats, en aquest cas, exclusivament per la simetria molecular, per la qual cosa el procés iteratiu convergirà en un únic cicle. Les expressions per als dos orbitals π són:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2).\end{aligned}$$

Emprant l'expressió dels orbitals moleculars podem trobar la matriu densitat:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix},$$

amb la qual cosa ja disposem de tota la informació necessària per avaluar els quatre elements de la matriu de Fock:

$$\begin{aligned}f_{11} &= f_{22} = w + \frac{1}{2}\gamma_{11} \\ f_{12} &= f_{21} = \beta - \frac{1}{2}\gamma_{12},\end{aligned}$$

on hem tingut en compte que, per a aquest cas, $Z_1 = Z_2 = 1$, i hem suprimit els subíndexs del paràmetre β_{12} , que en aquest cas no són necessaris. Amb aquests valors, s'obté l'equació secular:

$$\begin{vmatrix} w + \frac{1}{2}\gamma_{11} - \epsilon_i & \beta - \frac{1}{2}\gamma_{12} \\ \beta - \frac{1}{2}\gamma_{12} & w + \frac{1}{2}\gamma_{11} - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0,$$

que té les dues arrels següents:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= w + \beta + \frac{1}{2}(\gamma_{11} - \gamma_{12}) \\ \epsilon_2 &= w - \beta + \frac{1}{2}(\gamma_{11} + \gamma_{12}).\end{aligned}$$

Exercici 9.12

Comproveu que en emprar el mètode PPP per a la molècula d'etè es compleixen les relacions següents:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle &= \langle \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle = w - \gamma_{12} + \beta \\ \langle \varphi_2 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle &= w - \gamma_{12} - \beta \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned} J_{11} &= J_{22} = \langle \varphi_1(1)\varphi_1(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_1(2) \rangle = \frac{1}{2}(\gamma_{11} + \gamma_{12}) \\ J_{12} &= J_{21} = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle = \frac{1}{2}(\gamma_{11} + \gamma_{12}) \\ K_{12} &= K_{21} = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle = \frac{1}{2}(\gamma_{11} - \gamma_{12}). \end{aligned}$$

Partint dels dos orbitals moleculars trobats per a l'etè, podem construir els determinants de Slater corresponents a diferents estats electrònics. Per a l'estat fonamental, tindrem els dos electrons ocupant l'orbital ϕ_1 :

$$\Phi(^1A_g) = |\phi_1\alpha\phi_1\beta|,$$

amb energia:

$$E(^1A_g) = 2 \langle \phi_1 | \hat{h} | \phi_1 \rangle + J_{11} = 2(w + \beta) + \frac{1}{2}(\gamma_{11} - 3\gamma_{12}),$$

on s'han emprat les relacions deduïdes en l'exercici anterior. Quan es promou un electró a l'orbital molecular ϕ_2 és possible trobar dos estats diferents, un singlet i un triplet. Els determinants corresponents són:

$$\begin{aligned} \Phi(^1B_{1u}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\alpha\phi_2\beta| - |\phi_1\beta\phi_2\alpha|) \\ \Phi(^3B_{1u}) &= \begin{cases} |\phi_1\alpha\phi_2\alpha| \\ |\phi_1\beta\phi_2\beta| \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\alpha\phi_2\beta| + |\phi_1\beta\phi_2\alpha|). \end{cases} \end{aligned}$$

Per al singlet excitat, trobem l'energia:

$$E(^1B_{1u}) = \langle \phi_1 | \hat{h} | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{h} | \phi_2 \rangle + J_{12} + K_{12} = 2w + \gamma_{11} - 2\gamma_{12},$$

i per al triplet, on totes tres funcions tenen la mateixa part espacial (vegeu la pàgina 481), i, per tant, la mateixa energia:

$$E(^3B_{1u}) = \langle \phi_1 | \hat{h} | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{h} | \phi_2 \rangle + J_{12} - K_{12} = 2w - \gamma_{12}.$$

L'estat excitat, on tots dos electrons es troben en l'orbital ϕ_2 , torna a ser un singlet:

$$\Phi(2^1A_g) = |\phi_2\alpha\phi_2\beta|,$$

amb energia:

$$E(2^1A_g) = 2 \langle \phi_2 | \hat{h} | \phi_2 \rangle + J_{22} = 2(w - \beta) + \frac{1}{2}\gamma_{11} - \frac{2}{3}\gamma_{12}.$$

Emprant els valors estàndard per a les diferents integrals, obtenim l'esquema següent per a l'ordenació energètica dels quatre estats que hem considerat:

$$2^1A_g \rightarrow -22,31 \text{ eV}$$

$$^1B_{1u} \rightarrow -26,75 \text{ eV}$$

$$^3B_{1u} \rightarrow -29,9 \text{ eV}$$

$$^1A_g \rightarrow -34,35 \text{ eV}$$

d'on podem calcular les energies per a les transicions entre diferents estats:

$$^1A_g \rightarrow ^3B_{1u} \quad (4,45 \text{ eV})$$

$$^1A_g \rightarrow 2^1A_g \quad (7,60 \text{ eV})$$

$$^3B_{1u} \rightarrow 2^1A_g \quad (3,15 \text{ eV})$$

Les energies de les transicions $^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ i $^3B_{1u} \rightarrow 2^1A_g$ han estat determinades experimentalment, i s'han trobat uns valors de 7,6 eV i 3,0 eV. La coincidència exacta del primer valor amb el calculat no és casual, ja que aquesta dada experimental va ser emprada per Pople per determinar el paràmetre β . De totes maneres, es pot observar que el mètode PPP descriu les energies relatives dels diferents estats d'una manera força correcta.

Un càlcul més acurat de l'energia de l'estat fonamental requereix una interacció de configuracions posterior al càlcul SCF. En aquest cas, en tenir un estat excitat, el 2^1A_g , de la mateixa simetria que el fonamental, podem considerar una funció d'ona que és la combinació d'aquests dos estats:

$$\Phi(^1A_g) = C_1\Phi_{S_0} + C_2\Phi_{S_2}$$

En aquesta funció s'ha usat la notació S_0 i S_2 per als estats ^1A_g i 2^1A_g , respectivament. Per calcular l'energia dels estats de simetria a_g , és necessari resoldre l'equació secular (vegeu la pàgina 546):

$$\begin{vmatrix} H_{S_0S_0} - W_i & H_{S_0S_2} \\ H_{S_0S_2} & H_{S_2S_2} - W_i \end{vmatrix} = 0,$$

on els elements de matriu $H_{S_0S_0}$, $H_{S_2S_2}$ i $H_{S_0S_2}$ són:

$$H_{S_0S_0} = \langle \Phi_{S_0} | \hat{H} | \Phi_{S_0} \rangle = E_{S_0}$$

$$H_{S_2S_2} = \langle \Phi_{S_2} | \hat{H} | \Phi_{S_2} \rangle = E_{S_2}$$

$$H_{S_0S_2} = \langle \Phi_{S_0} | \hat{H} | \Phi_{S_2} \rangle = \frac{1}{2}(\gamma_{11} - \gamma_{12}).$$

La solució de l'equació secular dóna una estabilització pràcticament imperceptible per a l'estat fonamental, per la qual cosa en aquest cas no és necessari considerar una interacció de configuracions. En altres sistemes on hi ha, però, algun estat de la mateixa simetria que el fonamental, proper en energia, la interacció de configuracions pot donar lloc a una millora substancial en l'energia de l'estat fonamental i en les transicions d'aquest a altres estats excitats.

Exercici 9.13

Avalueu numèricament la correcció que introdueix la interacció de configuracions en l'energia de l'estat fonamental de la molècula d'etilè.

(Solució: $E_{S_0}^{CI} = -34.65$ eV)

9.2.1 Aplicacions del mètode PPP

Per acabar aquesta secció dedicada al mètode PPP, descriurem breument algunes de les aplicacions d'aquest, que van permetre als químics quàntics realitzar importants avenços en la descripció de l'estructura electrònica de les molècules orgàniques amb sistemes π conjugats.

Càlcul de geometries moleculars

Dins l'esquema PPP, en introduir en la parametrització una certa dependència de la distància entre àtoms, és possible optimitzar la geometria d'alguns sistemes amb electrons π deslocalitzats.

<i>compost</i>	$d_{calc}(\text{\AA})$	$d_{exp}(\text{\AA})$
benzè	1,397	1,397
naftalè 1-2	1,428	1,421
2-3	1,373	1,363
3-4	1,423	1,415
1-5	1,403	1,418
quinona 1-2	1,256	1,222
2-3	1,471	1,477
3-4	1,348	1,322

Taula 9.7: Distàncies per a enllaços C-C ($\text{\AA}$) calculades per a diferents compostos orgànics emprant el mètode PPP.

Com pot observar-se en la taula 9.7 i en la figura 9.18, en general es troba un acord satisfactori entre les dades experimentals i els valors calculats, encara que, en casos amb anells fortament tensionats, el terme determinant és l'energia del sistema σ , no inclosa en el mètode PPP.

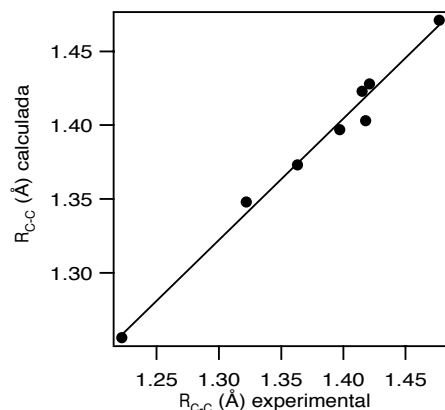


Figura 9.18: Relació entre les distàncies C-C calculades mitjançant el mètode PPP i les distàncies experimentals per a un conjunt de hidrocarburs policíclics. Dades extretes de [Minkine].

Entalpies de formació

L'entalpia de formació d'un compost orgànic amb un sistema π conjugat es pot expressar com la suma de dues contribucions:

$$\Delta H_f = \Delta H_\sigma + \Delta H_\pi,$$

on el primer terme, que té en compte la contribució a l'entalpia de formació de cada enllaç individual de l'esquelet σ , es pot expressar segons:

$$\Delta H_\sigma = \sum N_{a-b} \Delta H_{a-b},$$

on ΔH_{a-b} és la contribució a l'entalpia de formació de cada enllaç $a-b$ individual i N_{a-b} és el nombre d'enllaços d'aquest tipus presents en l'esquelet σ . Per estimar la contribució dels electrons π a l'entalpia de formació, podem emprar l'energia calculada mitjançant el mètode PPP:

$$\Delta H_\pi = E_{PPP} - \sum I_r,$$

on el terme I_r representa l'energia necessària per arrencar un electró de l'àtom r per cedir-lo al sistema π de la molècula.

Amb aquestes aproximacions i emprant dades termodinàmiques per a les entalpies d'enllaç del sistema σ , podem calcular les entalpies de formació de diferents compostos. En la taula 9.8 es presenten algunes dades calculades aplicant aquest procediment, tot comparant-les amb els valors experimentals. L'acord entre els valors experimentals i els calculats és força satisfactori.

compost	$\Delta H_f^{(calc)} (kcal/mol)$	$\Delta H_f^{(exp)} (kcal/mol)$
benzè	57,16	57,16
naftalè	90,61	90,61
antracè	123,89	123,93
difenil	109,75	109,76
estirè	75,91	75,83
estilbè	128,53	128,48
azulè	89,46	89,19
acenonaftalè?	104,86	104,32

Taula 9.8: Entalpies de formació (kcal/mol) per a diversos compostos orgànics calculades emprant el mètode PPP.

Energies de ressonància

Segons Dewar, l'energia de ressonància d'un compost aromàtic es pot avaluar emprant la diferència d'energia entre el compost cíclic conjugat i el poliè lineal corresponent. Pel cas del benzè, tindriem

$$\Delta E = E(\text{benzè}) - E(\text{hexatriè}).$$

Aquesta definició de l'energia de ressonància representa l'estabilització del sistema cíclic enfront del sistema de cadena oberta corresponent. Segons Dewar, són aromàtics tots els compostos amb energies de ressonància positives, no aromàtics aquells per als quals ΔE sigui pràcticament nul·la, i antiaromàtics aquells per als quals es trobin valors negatius.

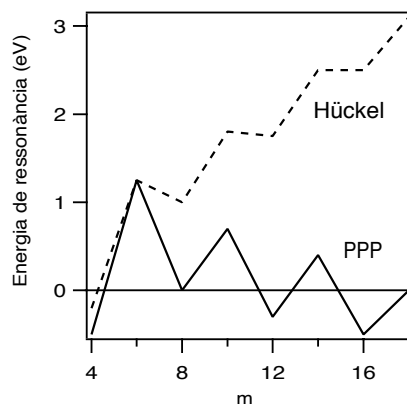


Figura 9.19: Variació de l'energia de ressonància calculada segons els mètodes Hückel i PPP en polienis cíclics amb un nombre parell d'àtoms de carboni (m). Dades extretes de [Minkine].

En primer lloc, és interessant comprovar si la definició d'energia de ressonància adoptada per Dewar permet reproduir les prediccions de la regla $4n + 2$ de Hückel. En la figura 9.19 es mostren les energies de ressonància calculades per als diferents poliens cíclics C_nH_n amb un nombre d'àtoms de carboni parell. És evident que els mètodes Hückel i PPP condueixen a resultats qualitativament diferents per a aquesta magnitud. El mètode Hückel prediu una energia de ressonància creixent amb el nombre d'àtoms, mentre que segons el mètode PPP aquesta hauria de disminuir amb la longitud de la cadena i hauria de presentar un màxim per al benzè. Per a $n = 30$, que compleix la regla $4n + 2$, amb $n = 7$, el mètode PPP dóna una energia negativa, i, segons Dewar, tindriem un compost antiaromàtic. Sembla doncs, que emprant el mètode PPP, més fiable que el mètode Hückel, es troba que la regla $4n + 2$ només és vàlida per a valors d' n compresos entre 1 i 4. En la taula 9.9 es presenten les energies de ressonància calculades emprant ambdós mètodes per a un conjunt de molècules.

compost	HMO	PPP
benzè	0,869	0,869
naftalè	1,599	1,323
antracè	2,308	1,600
fenantrè	1,499	1,933
azulè	1,460	0,169
fulvè	0,639	0,047
fulvalè	1,217	0,109

Taula 9.9: Energies de ressonància (eV) calculades per a diversos compostos orgànics emprant els mètodes PPP i Hückel.

En general, es troba que, per a compostos benzenoides les energies de ressonància calculades emprant ambdós mètodes coincideixen en la tendència que presenten. En el cas d'hidrocarburs no benzenoides, les discrepàncies són notables, ja que el mètode Hückel sobreestima aquesta magnitud de manera notable.

Transicions electròniques

La caracterització d'un espectre UV-visible es basa, tal com s'ha esmentat en el capítol anterior, en la determinació de dues magnituds fonamentals: la posició de les diferents bandes que formen l'espectre (que depèn de la diferència energètica entre els dos estats, Ψ_s i Ψ_i , implicats en la transició) i la intensitat que presenten aquestes bandes (que depèn del moment dipolar de la transició $\langle \Psi_s | \hat{d} | \Psi_i \rangle$). El mètode Hückel, atès que menysprea totalment la repulsió interelectrònica, és totalment incapaç de predir amb fiabilitat l'energia de les transicions electròniques, encara que sovint s'utilitzi com a criteri qualitatiu la diferència d'energies entre un orbital ocupat i un de virtual per estimar-ne la magnitud. Que aquesta aproximació és molt poc fiable és fàcil de veure per a l'etè. En aquest cas, tenim dos electrons i dos orbitals moleculars de tipus π . En l'estat fonamental, ambdós electrons ocuparan l'orbital de menor energia. En absorbir la radiació, un dels dos

electrons passa al segon orbital i dona un estat excitat. Dins l'esquema Hückel, aquesta energia és 2β , la diferència d'energia entre ambdós orbitals. Aquesta visió del problema és, però, molt simplificada, ja que en cap moment hem tingut en compte l'spin de l'estat excitat. L'ocupació amb un electró en cadascun dels dos orbitals pot donar lloc a quatre determinants de Slater diferents, agrupats en dos estats, un triplet i un singlet. Com hem vist abans, les energies necessàries per arribar a cadascun d'aquests dos estats excitats són diferents. D'acord amb el mètode PPP, les transicions des de l'estat fonamental fins a aquests dos estats excitats es donen a aproximadament 4,45 eV i 7,6 eV, respectivament. D'acord amb el mètode Hückel, només esperaríem una sola banda a $2\beta \approx 6$ eV que és aproximadament el valor mitjà de les dues transicions calculades emprant el mètode PPP.

El càlcul de l'energia d'absorció per a les transicions entre l'estat fonamental i els estats excitats de més baixa energia per a polièns lineals de fórmula general $C_{2n}H_{2n+2}$, permet posar de manifest les diferències qualitatives entre el mètode Hückel i el mètode PPP. En augmentar el número $2n$ d'àtoms de carboni de la cadena, segons el mètode Hückel la diferència d'energies entre l'HOMO i el LUMO es va fent cada cop menor, amb la qual cosa cal esperar que les transicions corresponents vagin presentant les seves bandes a energies cada cop menors, fins a arribar pràcticament a desaparèixer. Els resultats experimentals no confirmen aquesta predicció, ja que en el límit de valors de $2n$ grans se segueix observant una diferència energètica d'uns 2,5 eV entre els estats electrònic fonamental i excitat. En la figura 9.20 es pot apreciar que en aquest cas la introducció explícita de la repulsió interelectrònica en l'hamiltonià PPP resulta clau per reproduir la tendència observada experimentalment.

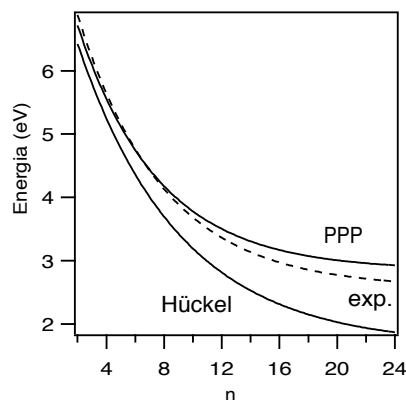


Figura 9.20: Variació de l'energia d'excitació calculada segons els mètodes Hückel i PPP en polièns cíclics amb un nombre n d'àtoms de carboni. Dades extretes de [Minkine].

9.3 Mètode extended Hückel

El punt de partida dels mètodes Hückel i PPP es basa en la suposició que és possible tractar per separat els electrons que ocupen orbitals de tipus π d'aquells que n'ocupen de tipus σ . Aquesta aproximació, que només és vàlida per a molècules planes, limita molt el camp d'aplicació de tots dos mètodes. Això porta a una generalització d'ambdós mètodes per tal de tractar amb igualtat de condicions tots els electrons de valència. A causa de l'escassa participació en l'enllaç dels electrons de les capes internes, s'ha vist que per a la majoria d'aplicacions no és necessari tractar-los explícitament. La generalització del mètode proposat per Hückel a tots els electrons de valència d'una molècula dona lloc al mètode de Hückel extès, conegut en la bibliografia per la seva denominació en anglès, *extended Hückel*, o per les sigles d'aquesta, EH.

En el mètode EH es mantenen pràcticament totes les aproximacions realitzades en el mètode Hückel, excepte les que impliquen:

1. El tractament exclusiu dels orbitals moleculars de tipus π .
2. La consideració d'una matriu de solapament igual a la identitat.

El mètode EH va ser desenvolupat l'any 1963 per Lipscomb i Hoffmann, que el van aplicar el mateix any a l'estudi d'hidrurs de bor i d'hidrocarburs. Les equacions bàsiques que defineixen aquest mètode es poden deduir amb facilitat a partir de les equacions de Roothan, tenint en compte que, com a funcions de base, s'utilitzen únicament els orbitals de la capa de valència de cadascun dels àtoms que formen la molècula. Les funcions escollides per representar-los són de tipus Slater. Per als orbitals atòmics de tipus s i p se sol emprar una única funció, mentre que els de tipus d se solen descriure mitjançant una combinació de dues funcions d'aquest tipus amb diferents exponents. Prenent l'equació secular:

$$\det |f_{st} - \epsilon_i S_{st}| = 0,$$

podem deduir les expressions bàsiques del mètode *extended Hückel* considerant les aproximacions següents:

1. Es menysprea totalment el terme bieletrònic de la matriu de Fock:

$$f = h + G \implies f \approx h^{ef}.$$

Aquesta simplificació elimina la necessitat de resoldre les equacions iterativament.

2. Per als elements diagonals de la matriu de Fock s'utilitzen les energies d'ionització de l'orbital atòmic en qüestió:

$$f_{ss} = -EI_s.$$

3. Per als elements no diagonals de la matriu de Fock es pren un valor mitjà dels elements diagonals corresponents, ponderat pel solapament entre els orbitals de la base:

$$f_{st} = \frac{1}{2}K(f_{ss} + f_{tt})S_{st}.$$

En aquesta expressió, coneguda com a *aproximació de Wolfsberg-Helmholz*, K és una constant per a la que es sol prendre el valor de $K = 1,75$.

La matriu de solapament S , que es calcula explícitament a partir dels STOs que formen la base té així dos papers destacats en el mètode EH: en primer lloc, s'utilitza per a l'avaluació dels elements no diagonals de la matriu de Fock, i, en segon lloc, s'inclou en el procés de diagonalització per trobar els valors i vectors propis d'aquella matriu.

Dins l'esquema EH, l'energia U d'una molècula es calcula simplement mitjançant la suma de les energies orbitals multiplicades pels seus nombres d'ocupació corresponents:

$$U_{EH} = \sum_i n_i \epsilon_i.$$

S'ha de recordar que en emprar aquesta expressió no només estem ometent la contribució de l'energia deguda a la interacció entre els electrons, sinó que també estem prescindint de l'energia de repulsió entre els *cores* atòmics. Aquesta aproximació es basa en la suposició que els dos termes omesos en l'energia total del sistema són del mateix ordre, de manera que es cancel·len mútuament en l'expressió verdadera per a l'energia U de la molècula (vegeu l'eq. 6.157).

Aquest argument és, en realitat, fals, i la verdadera justificació per a l'aproximació emprada va ser donada per Rudenberg en demostrar que la suma dels dos termes omesos, no és en realitat menyspreable, sinó que és aproximadament proporcional a $\sum_i n_i \epsilon_i$. El mètode EH servirà, doncs, en gran mesura per estudiar els canvis en l'energia total d'una molècula produïts per petites distorsions geomètriques, encara que no cal atribuir massa importància als valors absoluts calculats per a les diferents energies.

En estudis posteriors s'ha comprovat que aquesta aproximació es compleix només raonablement bé en molècules amb una distribució uniforme de la càrrega sobre els àtoms, o, el que és el mateix, en molècules formades per àtoms amb electronegativitats similars. En la figura 9.21 es mostra la variació de l'energia U calculada amb el mètode HF, el valor del terme $\sum_i n_i \epsilon_i$ emprant els valors propis obtinguts en aquest càlcul i l'energia U calculada emprant el mètode EH per a dues molècules triatòmiques: el BH_2^- i el Li_2O .

En la primera, la diferència d'electronegativitat entre els àtoms que la formen és petita ($\Delta\chi = 0,1$ en l'escala de Pauling). En la gràfica s'observa que els resultats HF i *extended* Hückel coincideixen en la tendència mostrada per l'energia en variar l'angle d'enllaç, encara que els seus valors absoluts difereixin notablement. En aquest cas, el valor del terme $\sum_i n_i \epsilon_i$ és similar al que es troba per a l'energia

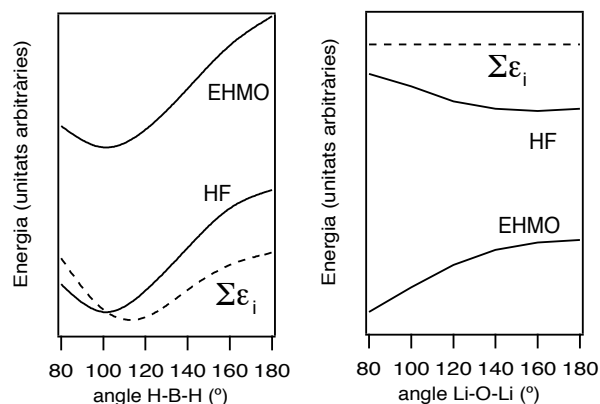


Figura 9.21: Variació de l'energia total calculada segons els mètodes extended Hückel i HF per a les molècules a) de BH_2 i b) de Li_2O . La corba a traços correspon al terme $\sum n_i \epsilon_i$ calculat usant el mètode HF. Dades extretes de [Minkine].

U calculada mitjançant el mètode HF. Per a la molècula de Li_2O , en canvi, la diferència d'electronegativitats és gran i la distribució de càrregues deixa de ser uniforme, amb una acumulació d'electrons al voltant de l'oxigen central. En aquest cas, en la figura, es pot apreciar que la variació d'energia amb l'angle calculada emprant el mètode EH és molt diferent de l'obtinguda mitjançant un mètode *ab initio*.

Un altre defecte important del mètode EH és la seva poca fiabilitat en la predicció de distàncies interatòmiques. A causa de la no-inclusió del terme de repulsió entre *cores* atòmics en el còmput de l'energia total, el mètode tendeix a donar distàncies excessivament curtes per als enllaços, fins i tot en molècules amb una distribució de càrrega uniforme. Per solucionar aquest problema s'han plantejat diferents modificacions del mètode EH original, en les quals s'inclou explícitament un terme de repulsió entre *cores* atòmics i a la vegada es modifica la fórmula emprada per avaluar els termes no diagonals de la matriu de Fock. Els millors resultats obtinguts en aquesta direcció corresponen al mètode ASED (*Atomic Superposition of Electron Densities*) proposat per Anderson i modificat posteriorment per Calzaferri.

9.3.1 Aplicacions del mètode extended Hückel

Malgrat les seves evidents limitacions, el mètode EH ha estat àmpliament emprat en la racionalització i la predicció d'un gran nombre de fenòmens químics. La seva relativa senzillesa des del punt de vista computacional ha permès estudiar molècules amb una complexitat inabordable amb un enfocament de tipus *ab initio*. En els més de quaranta anys que han transcorregut des de la seva formulació,

el mètode ha estat usat amb èxit per a tot tipus de compostos, des de molècules orgàniques, compostos de coordinació i compostos organometàl·lics, fins a sòlids i superfícies. Una gran virtut del mètode EH és que reproduïx de manera bastant fidel tant l'ordenació energètica com la forma dels orbitals d'una molècula. Per aquest fet, el mètode és molt útil per estudiar els fenòmens associats amb l'estructura i la reactivitat molecular que estiguin determinats bàsicament per la simetria. A continuació descriurem algunes de les múltiples aplicacions que s'han fet d'aquest mètode.

Equilibri conformacional

Una de les primeres aplicacions del mètode EH va ser l'estudi de l'equilibri conformacional en molècules orgàniques relativament senzilles. Els càlculs de l'energia de les diferents conformacions de l'età i dels seus derivats substituïts prediuen que, en tots els casos, la configuració alternada és la més estable (figura 9.22), en bona concordança amb les observacions experimentals. Les barreres calculades per a la rotació al voltant de l'enllaç C-C són, però, massa baixes si es comparen amb els valors obtinguts experimentalment o bé a partir de càlculs *ab initio*.

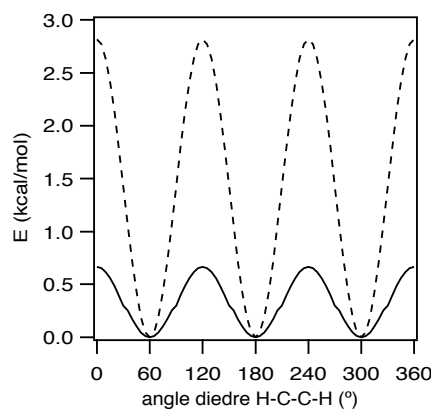


Figura 9.22: Variació de l'energia total de la molècula d'età en funció de l'angle diedre H-C-C-H calculada emprant els mètodes extended Hückel (línia contínua) i B3LYP/6-31G(d) (línia a traços).

Un cas més complex d'equilibri conformacional és el que es dona en el ciclohexà (figura 9.23). La conformació més estable per a aquesta molècula és la de cadira. A temperatura ambient, s'observa una interconversió ràpida entre les dues configuracions de tipus cadira equivalents mostrades en la figura 9.24. En aquest cas, el mètode EH reproduïx de manera correcta la forma de la superfície d'energia potencial, encara que l'alçada de les barreres de rotació calculades és també en aquest cas massa baixa si es compara amb les dades experimentals o obtingudes a partir de càlculs més sofisticats.



Figura 9.23: Diferents confòrmers del ciclohexà.

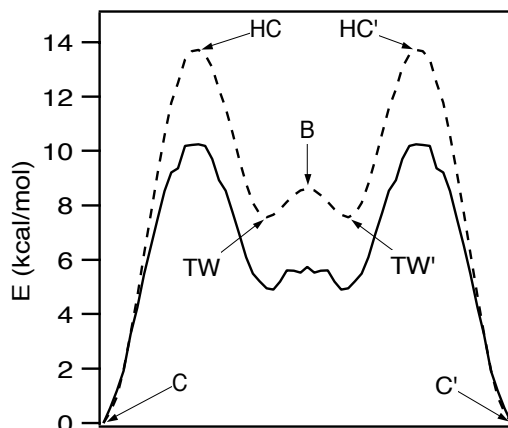


Figura 9.24: Variació de l'energia total de la molècula de ciclohexà al llarg del camí d'interconversió entre dues estructures tipus cadira calculada emprant els mètodes extended Hückel (línia a traços) i B3LYP/6-31G(d) (línia contínua).

En resum, podem concloure que el mètode EH permet reproduir satisfactòriament els aspectes qualitius de la superfície d'energia potencial associada a l'equilibri conformacional de molècules orgàniques senzilles (en les quals aquest no es veu afectat per la possible formació d'enllaços d'hidrogen). En general, s'observa, però, que el mètode dona les barreres de rotació massa baixes.

Anàlisi qualitativa de l'estructura electrònica

Una de les grans virtuts del mètode EH és la reproducció correcta de la forma i l'ordenació energètica dels orbitals moleculars. Aquest fet, juntament amb la seva simplicitat computacional, l'han convertit en un dels mètodes més emprats per analitzar de manera qualitativa l'estructura electrònica d'un gran nombre de compostos de qualsevol tipus.

El primer càlcul EH per la molècula de benzè va ser realitzat abans que fos tècnicament possible realitzar càlculs *ab initio* per a molècules d'aquesta grandària.

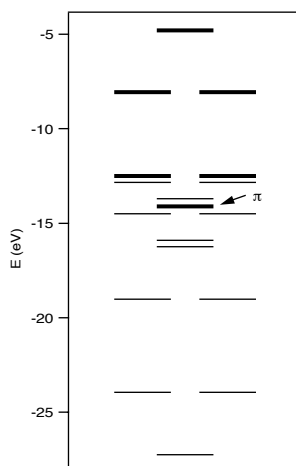


Figura 9.25: Estructura electrònica calculada emprant el mètode extended Hückel per a la molècula de benzè. Els orbitals de tipus π s'indiquen mitjançant línies més gruixudes.

El càlcul va donar un resultat inesperat en aquell temps: l'orbital π de menor energia apareixia per sota d'alguns orbitals de tipus σ (Figura 9.25). Aquest resultat, que estava en contradicció amb la creença, generalment acceptada en aquella època, segons la qual els orbitals de tipus σ sempre es trobaven en energies menors que els de tipus π , ha estat confirmat posteriorment tant mitjançant càlculs *ab initio* com mitjançant experiments d'espectroscòpia fotoelectrònica.

Com a exemple de la versatilitat del mètode EH en l'anàlisi de l'estructura electrònica de molècules relativament complexes, passarem a continuació a descriure algunes de les característiques més importants de l'enllaç en compostos de coordinació octaèdrics. Per començar, ens centrarem en els complexos de tipus ML_6 , on L és un lligand amb un únic orbital de tipus σ dirigit cap a l'àtom de metall. Suposarem que es tracta d'un lligand donador, amb dos electrons ocupant aquest orbital. Com a exemple d'aquest tipus de lligand podem prendre l'hidrur o les amines i fosfines en les quals l'orbital en qüestió és de tipus no enllaçant i conté el parell d'electrons solitari. Un exemple del tipus de complex que estudiarem en aquest apartat és el $Cr(PMe_3)_6$.

Per racionalitzar l'estructura electrònica d'aquest tipus de complexos és molt útil construir un diagrama d'interacció en el qual es presenti la formació dels orbitals moleculars del compost que es vol estudiar a partir de la interacció dels orbitals corresponents a dos fragments d'aquest. Aquests diagrames són molt fàcils de construir emprant càlculs de tipus EH, ja que, com que no consideren explícitament la repulsió entre els electrons, no hi ha cap problema a tractar sistemes físicament

irrealitzables, com ara el fragment format únicament pels sis lligands. En no haver de resoldre l'equació secular de manera autocoherent, no apareixen problemes de convergència i es pot tractar qualsevol sistema, encara que presenti càrregues molt elevades o geometries moleculars estranyes. Els resultats obtinguts depenen bàsicament de la simetria i del solapament entre els orbitals. Si s'empren paràmetres raonables, permeten obtenir diagrames qualitius que reproduïen tots els trets essencials dels orbitals moleculars calculats mitjançant mètodes més sofisticats. De fet, els càlculs de tipus EH es poden considerar, en aquest sentit, una realització pràctica de les regles de la teoria qualitativa d'orbitals moleculars descrites en l'apartat 6.5.6.

En l'exemple que hem triat, l'elecció òbvia dels dos fragments és descompondre el complex en l'àtom de metall central, per una part, i el conjunt dels sis lligands, per l'altra. En la part esquerra del diagrama d'interacció (figura 9.26) es representen els orbitals del metall, etiquetats segons la simetria del grup puntual de l'octaedre, O_h . En la part dreta del diagrama trobem els sis orbitals del fragment L_6 , corresponents a les sis combinacions dels orbitals dels lligands que apunten en la direcció del metall. La classificació d'aquests orbitals per simetria s'ha realitzat emprant el mateix grup puntual que per al metall. Els orbitals de simetria t_{1u} i a_{1g} poden combinar-se amb els orbitals p i s del metall, respectivament, ja que pertanyen a la mateixa simetria. Per als orbitals d , trobem que en la molècula donaran lloc a dos orbitals de simetria e_g , que poden combinar-se amb els orbitals del fragment L_6 d'aquesta simetria, mentre que els tres restants, de simetria t_{2g} , quedaran com a orbitals no enllaçants, en no haver-hi cap orbital pertanyent a aquesta espècie de simetria en els lligands. En la formació d'enllaços, els orbitals dels lligands, més baixos en energia que els del metall, són estabilitzats per la mescla, de manera que en les combinacions M-L enllaçants, $1a_{1g}$, $1t_{1u}$ i $1e_g$, predomina el caràcter dels lligands. Els orbitals t_{2g} són orbitals pertanyents al metall i els orbitals $2e_g$ són majoritàriament formats pels orbitals atòmics del metall, encara que s'hagi produït una lleugera desestabilització atribuïble a la combinació de tipus M-L antienllaçant. Els orbitals $2a_{1g}$ i $2t_{1u}$ són combinacions fortament M-L antienllaçants en les quals predomina el caràcter s o p del metall, respectivament.

En compostos d'aquest tipus, les situacions més favorables es donen quan els orbitals del bloc t_{2g} estan o bé totalment desocupats, o bé totalment ocupats, és a dir, amb sis electrons. Aquest darrer cas, amb dotze electrons en els orbitals M-L enllaçants i sis electrons en el bloc t_{2g} , correspon precisament a la situació en la qual es compleix la regla empírica dels divuit electrons que preveu una gran estabilitat per als compostos amb aquest nombre d'electrons.

L'ocupació dels sis orbitals M-L enllaçants, centrats majoritàriament sobre els orbitals dels lligands, deixant buides les combinacions antienllaçants corresponents, centrades sobre el metall, ens porta a una situació en la qual hi ha una donació neta de càrrega dels lligands cap al metall. Aquesta serà molt més important com més gran sigui la participació dels orbitals del metall en els orbitals M-L enllaçants, situació que es veu afavorida per dos factors:

1. Com més gran sigui el solapament entre els orbitals del metall i del lligand.

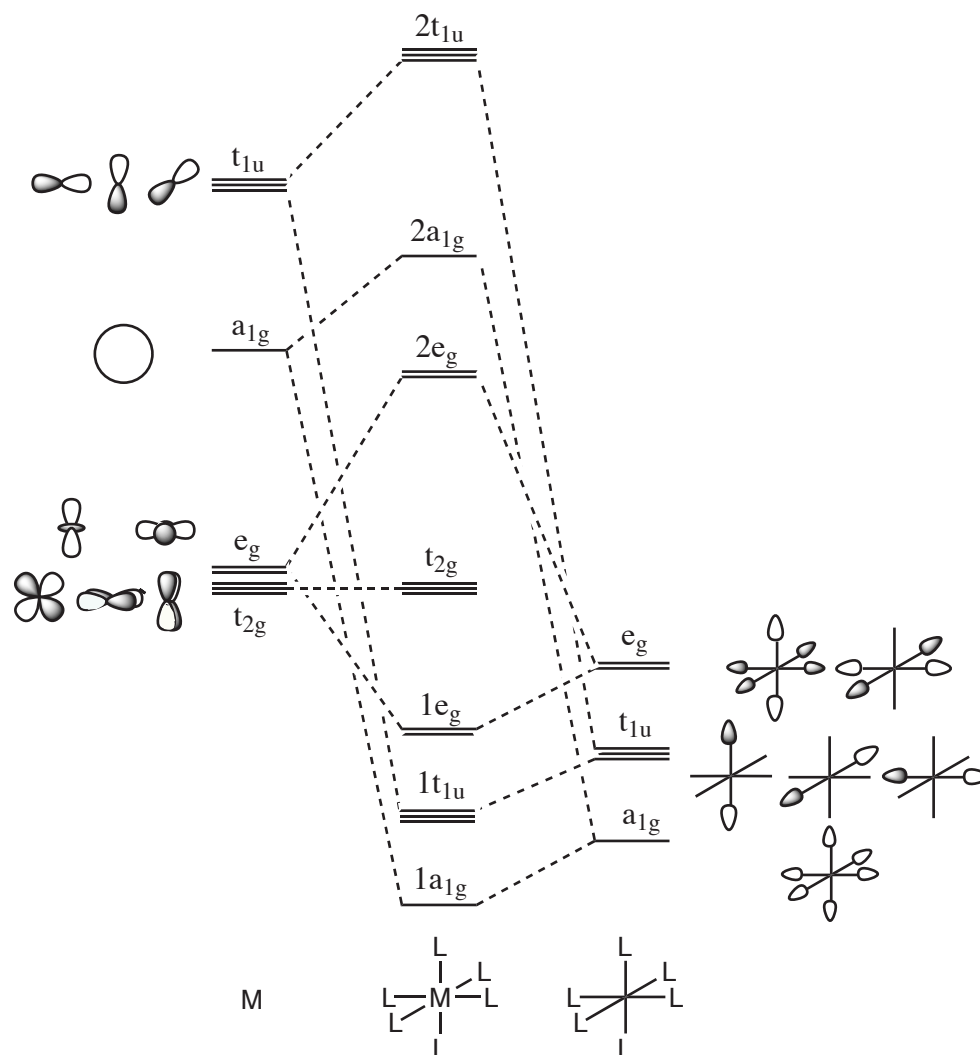


Figura 9.26: Representació esquemàtica de l'estructura electrònica d'un complex ML_6 en la qual es mostra la construcció dels orbitals moleculars del complex a partir dels orbitals corresponents als fragments formats pel metall aïllat i pels 6 lligands disposats en la mateixa posició que ocupen en el complex, respectivament.

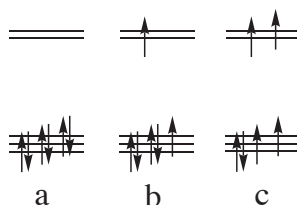


Figura 9.27: Diferents possibilitats d'ocupació dels orbitals t_{2g} - e_g en un complex octaèdric de 18 electrons.

2. Com més similars siguin les energies dels orbitals d'ambdós fragments.

En el complex amb divuit electrons, els tres orbitals no enllaçants de tipus t_{2g} són els darrers en estar ocupats (HOMO), mentre que els dos orbitals antienllaçants de simetria e_g són els primers a estar buits (LUMO). En aquest tipus de compostos, gran part de les propietats físiques queden determinades per les característiques d'aquests dos conjunts d'orbitals. En aquest context, un paràmetre important és la separació energètica entre ambdós conjunts. Si per a un mateix metall central s'eleva l'energia dels orbitals dels lligands (augmentant el caràcter σ donador d'aquests), de manera que s'acosti a l'energia dels orbitals d del metall, es produirà una major interacció, que donarà com a resultat una desestabilització dels orbitals de simetria e_g i, per tant, un augment de la separació energètica $t_{2g}-2e_g$.

Les variacions en el solapament entre els orbitals d del metall i els orbitals dels lligands tenen també un paper important en la determinació de la diferència energètica HOMO-LUMO: com més gran sigui el solapament entre aquests orbitals, més gran serà la diferència d'energies entre els orbitals t_{2g} i $2e_g$. Un conjunt de lligands amb un bon caràcter σ -donador al voltant del metall donarà lloc a una separació gran entre HOMO i LUMO en un complex amb divuit electrons, afavorint d'aquesta manera un estat fonamental singlet, anomenat d'*spin baix*, amb sis electrons aparellats ocupant els orbitals de simetria t_{2g} (figura 9.27a). Aquesta situació, que és la més freqüent en compostos organometàl·lics, deixa de ser vàlida en complexos amb lligands com ara l'aigua o l'amoníac, en els quals els àtoms donadors són molt electronegatius. Per a aquests lligands, se solen trobar separacions $t_{2g}-2e_g$ molt petites, que afavoreixen estats fonamentals amb electrons ocupant els orbitals $2e_g$. Aquestes poden correspondre a situacions intermèdies (figura 9.27b) en les quals un electró ha passat a ocupar els orbitals $2e_g$, o a la situació denominada d'*alt spin* en la qual els electrons es disposen de manera que s'assoleixi la màxima multiplicitat d'spin (figura 9.27c).

El mètode EH és incapaç de predir correctament l'estat fonamental en aquest tipus de complexos a causa de l'omissió dels termes d'interacció interelectrònica. L'energia relativa de cada un dels estats prové d'un delicat equilibri entre la separació energètica $t_{2g}-2e_g$ i l'energia d'interacció entre electrons. Les energies d'aquests estats electrònics són molt properes entre si (en compostos d'aquest

tipus, s'han observat canvis en l'estat fonamental induïts per variacions en la temperatura o en la pressió de la mostra) i la seva descripció quantitativa constitueix avui en dia encara un repte important per als mètodes *ab initio* més sofisticats. El mètode EH permet en aquests casos identificar els compostos per als quals és possible una transició d'spin (canvi de l'estat electrònic amb una variació en la multiplicitat d'spin), racionalitzar les característiques necessàries en els lligands per tal que es donin aquest tipus de situacions i explicar els canvis estructurals associats a la transició.

Una família de compostos per a la qual sorprenentment es troba una estructura electrònica totalment anàloga a la dels compostos de coordinació octaèdrics és la dels metal·locens. En la figura 9.28 es mostra el diagrama d'interacció, calculat emprant el mètode EH, per al ferrocè. Per simplificar el diagrama, només s'han inclòs els deu orbitals de tipus π dels dos anells de ciclopentadiè, que presenten una interacció més important amb els orbitals del metall a causa del solapament, molt major que el que es troba per als orbitals σ . La simetria de la molècula en la seva conformació alternada és D_{5d} , grup que ha estat emprat en la classificació per simetria dels orbitals d'ambdós fragments mostrats en la figura. A partir de la forma dels orbitals resultants és relativament fàcil veure que la part essencial del diagrama d'interacció és totalment anàloga a la trobada per al cas octaèdric de la figura 9.27. En el cas del ferrocè, l'HOMO està format pel conjunt quasidegenerat format pels orbitals a_{1g} i e_{2g} . El recompte d'electrons per al ferrocè, compost de la família dels metal·locens que presenta una estabilitat excepcional, torna a ser de divuit electrons, cosa que confirma un altre cop la regla empírica discutida anteriorment.

Diagrames de Walsh

De la discussió anterior es desprèn que el mètode EH és extremament útil per donar explicacions senzilles a fenòmens complexos relacionats amb l'estructura electrònica d'una gran diversitat de molècules. Un altre exemple de la utilitat d'aquest mètode en la racionalització de les variacions estructurals observades per a compostos d'una mateixa família, és el de la construcció de diagrames de Walsh (vegeu la pàgina 471), en els quals es representa la variació dels orbitals d'una molècula sotmesa a distorsions estructurals. L'energia U , que varia de manera proporcional a $\sum_i n_i \epsilon_i$, s'usa per predir les preferències estructurals en famílies de compostos on variï el nombre d'electrons de valència.

Com a exemple, desenvoluparem la discussió iniciada en el capítol 6 (pàgines 472 a 474) per a les molècules BeH_2 i H_2O , generalitzant l'estudi a tota la família de compostos de tipus AH_2 , on A és un àtom d'un element pertanyent als grups principals. Podem preveure dues geometries alternatives per a aquests compostos: una geometria lineal ($D_{\infty h}$) i una geometria angular (C_{2v}). L'experiència mostra que la majoria de molècules d'aquest tipus presenten geometries angulars (taula 9.10), encara que es coneix algun cas amb geometria lineal. La pregunta que es planteja en veure aquestes dades experimentals és si és possible racionalitzar les tendències observades des del punt de vista de l'estructura electrònica. Per contestar a aquesta pregunta construirem el diagrama de Walsh per al sistema

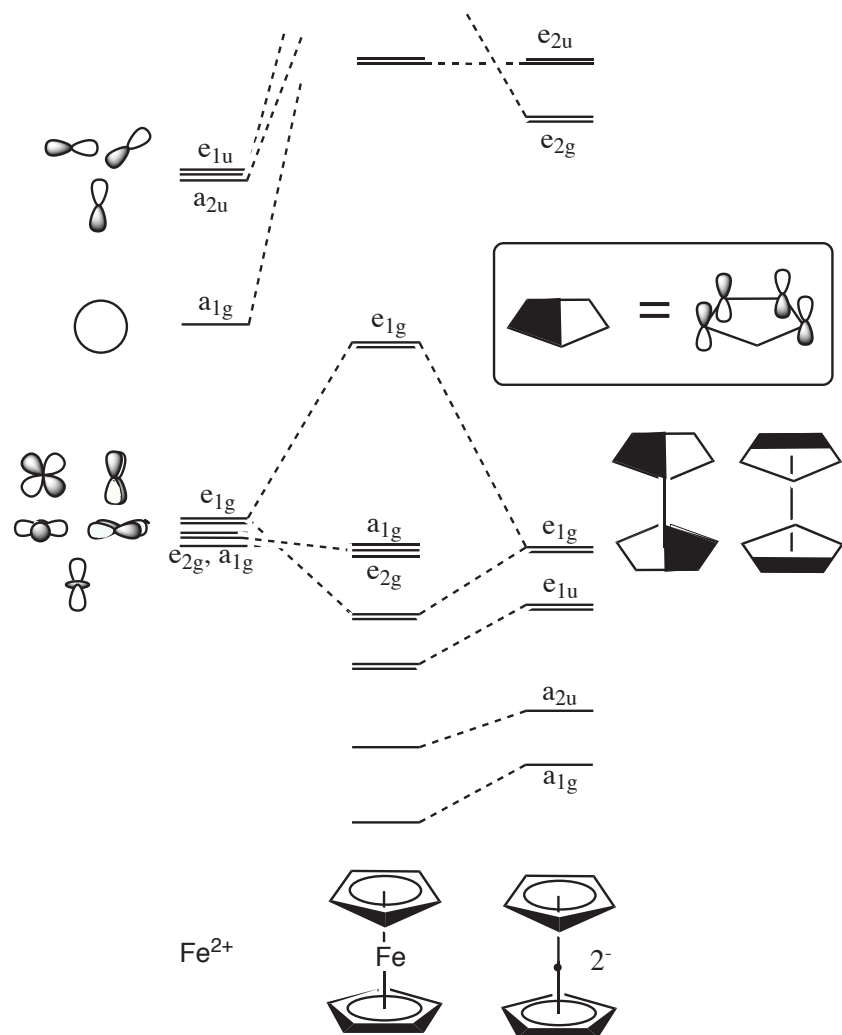
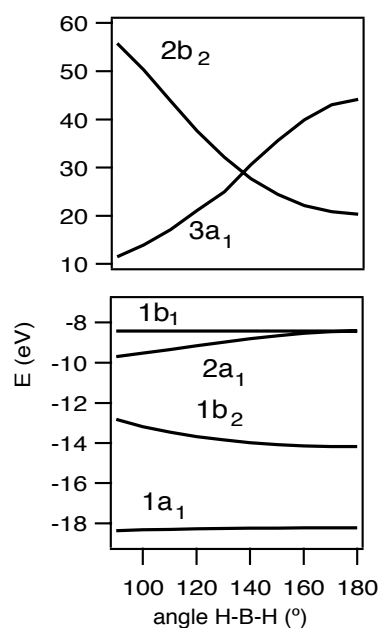


Figura 9.28: Representació esquemàtica de l'estructura electrònica del ferrocè en la qual es mostra la construcció dels orbitals moleculars del complex a partir dels orbitals corresponents als fragments formats pel metall aïllat i pels dos lligands disposats en la mateixa posició que ocupen en el ferrocè, respectivament. Al requadre es mostra un exemple del significat de la representació simplificada usada per indicar la forma dels orbitals dels lligands.

n ^o e ⁻ valència	compost	θ
2	H_3^+ , LiH_2^+	angulars
3	BeH_2^+	180°
4	BeH_2 , BH_2^+	180°
5	BH_2	131°
6	CH_2	136°
7	NH_2	103.3°
8	OH_2	104.5°

Taula 9.10: Geometries observades per a diferents sistemes BH_2 .

AH_2 , representant les energies ϵ_i dels orbitals moleculars en funció del paràmetre estructural que més canvia, l'angle θ . Per a aquest propòsit es pot emprar qualsevol mètode dels discutits en aquest text, encara que el mètode EH és el que s'utilitza més sovint, a causa de la seva senzillesa i que amb una parametrització correcta és capaç de reproduir de manera força fiable l'ordenació energètica dels orbitals.

Figura 9.29: Diagrama de Walsh indicant la variació de l'energia dels orbitals de valència de la molècula BH_2 (calculada usant el mètode extended Hückel) en funció de l'angle $H-B-H$.

En la figura 9.29 es presenta el diagrama de Walsh calculat mitjançant el mètode EH per a la molècula de BH_2 . En aquest diagrama es relacionen els orbi-

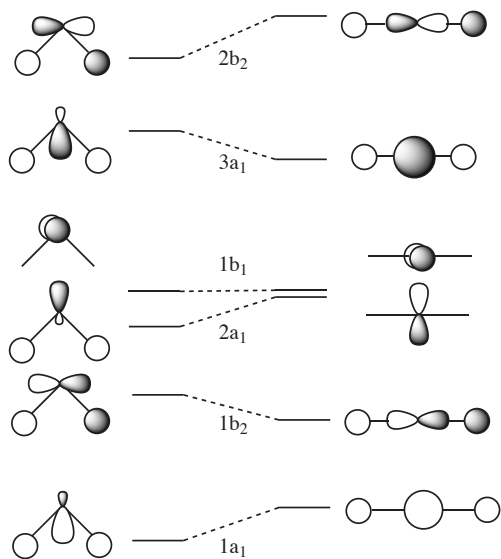


Figura 9.30: Representació esquemàtica dels canvis que tenen lloc als orbitals de valència d'una molècula AH_2 en obrir l'angle $H-A-H$.

tals corresponents a una geometria lineal (part dreta del diagrama) amb els orbitals d'una geometria angular (part esquerra). L'orbital de valència de més baixa energia, $1a_1$, està bàsicament format per una combinació enllaçant de l'orbital s de l'àtom de bor amb els orbitals s dels dos àtoms d'hidrogen (figura 9.30). En tancar l'angle, l'energia d'aquest orbital es manté pràcticament constant, excepte per a angles molt petits, on es comença a observar una lleugera estabilització deguda a dos factors: *a*) la interacció enllaçant entre els dos àtoms d'hidrogen i *b*) la mescla amb l'orbital p_z de l'àtom de bor, que reforça la interacció enllaçant amb els dos àtoms d'hidrogen.

L'orbital $1b_2$, format per l'orbital p_y de l'àtom central i la combinació amb signes oposats dels dos orbitals s dels hidrogens, es desestabilitza de manera considerable en tancar l'angle. L'explicació d'aquest fenomen es troba en la pèrdua de solapament en les interaccions enllaçants ja que el solapament entre l'orbital p_x de l'àtom central i l'orbital s d'un dels hidrogens és aproximadament proporcional a $\sin(\theta/2)$.

Per al cas lineal, els dos orbitals següents, que coincideixen amb els dos orbitals p de l'àtom central perpendiculars a l'enllaç, són degenerats. En tancar l'angle, es perd aquesta degeneració i queda un orbital perpendicular al pla molecular (orbital $1b_1$) que és insensible a la geometria molecular i un altre orbital, el $2a_1$, que s'estabilitza a causa de la interacció enllaçant que s'estableix entre el lòbul inferior de l'orbital p_z de l'àtom central i els dos orbitals s dels d'hidrògens i de la mescla d'aquests amb l'orbital $2s$ de l'àtom central.

Per sobre d'aquests quatre orbitals se'n troben dos més, amb un fort caràcter A-H antienllaçant, que no considerarem perquè no es troben ocupats per a cap dels casos que ens interessin. Si suposem que la variació de l'energia U és proporcional a $\sum_i n_i \epsilon_i$, per a una molècula amb només dos electrons de valència esperem trobar una geometria angular, en bona concordança amb les dades recollides en la taula 9.10. Si ocupem l'orbital $1b_2$, estarem afavorint geometries lineals. A causa del diferent pendent de les corbes corresponents als orbitals $1a_1$ i $1b_2$, és suficient col·locar un sol electró en l'orbital $1b_2$ per compensar l'estabilització de la forma angular afavorida pels electrons a $1a_1$. Per a molècules amb tres o quatre electrons de valència, el diagrama de Walsh prediu, doncs, geometries lineals, fet que concorda perfectament amb les observacions experimentals.

L'ocupació de l'orbital $2a_1$ torna a afavorir geometries angulars. En cada molècula s'haurà d'estudiar quina és la contribució més important: si la tendència dels electrons a $1b_2$ a donar geometries lineals, o la dels electrons a $2a_1$, amb la seva tendència a tancar l'angle. Per a la molècula de BH_2 en el seu estat fonamental, amb una configuració electrònica $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^1$, s'observa una geometria angular amb un valor de $\theta = 131^\circ$. Aquesta molècula és especialment interessant, ja que se n'ha pogut estudiar també un estat excitat amb una configuració electrònica $(1a_1)^2(1b_2)^2(1b_1)^1$, que és lineal. Si s'examina el diagrama de Walsh és fàcil justificar aquesta observació, ja que els electrons que ocupen l'orbital $1b_1$ no contribueixen a la determinació de l'angle θ . En aquest cas, el factor determinant és, igual que en el cas de les molècules amb quatre electrons de valència, la contribució deguda als dos electrons que ocupen l'orbital $1b_2$.

Un altre cas interessant és el de la molècula CH_2 , per a la qual els càlculs *ab initio* indiquen un estat fonamental triplet corresponent a una configuració $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^1(1b_1)^1$, amb una geometria angular. S'ha determinat també que hi ha un estat singlet excitat corresponent a la configuració $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2$, per al qual l'angle θ pren el valor de 105° . La interpretació d'aquestes dades a partir del diagrama de Walsh és també força senzilla: com més electrons es trobin en l'orbital $2a_1$, més gran serà la tendència a tancar l'angle. Altres molècules amb dos electrons a $2a_1$ són el NH_2 i l'aigua, per a les quals també es troben geometries angulars amb valors de θ al voltant dels 100° .

En aquest exemple es pot apreciar com un càlcul extremament senzill per a una molècula model permet realitzar una anàlisi qualitativa de les tendències estructurals observades en un gran nombre de compostos relacionats. Evidentment, per a una predicció precisa de l'estat fonamental i la seva geometria és necessària l'aplicació de mètodes més sofisticats, cosa que no ha impedit, però, que la utilització de mètodes aproximats hagi permès realitzar grans avenços en el coneixement de les relacions entre l'estructura electrònica i les propietats en nombroses famílies de compostos. Gràcies a la simplicitat conceptual d'aquests mètodes, s'han formulat també regles qualitatives que han significat grans avenços en la química teòrica. L'explicació de resultats experimentals a partir d'aquest tipus de càlculs qualitatiu s'ha convertit en l'actualitat en una pràctica habitual, cosa que ha donat lloc a una interacció molt fructífera entre la química quàntica i la química experimental.

Conservació de la simetria orbital en les reaccions químiques. Regles de Woodward-Hoffmann

L'anàlisi de la reactivitat mitjançant els mètodes de la química quàntica passa, en principi, pel càlcul detallat de la superfície de potencial associada al procés i, en concret, per la caracterització dels seus punts estacionaris. Malgrat que aquesta informació sigui suficient per descriure de manera detallada la reactivitat dels compostos en qüestió, en la majoria dels casos la complexitat dels càlculs necessaris fa inviable aquest enfocament. Arran d'aquesta situació han sorgit diferents intents de formular regles empíriques que permetin predir, com a mínim de manera qualitativa, la reactivitat a partir del coneixement parcial de la superfície de potencial. Un gran avenç en aquest sentit va ser el suggeriment formulat per Woodward i Hoffmann l'any 1965 de comparar la simetria dels orbitals moleculars dels reactius amb la dels productes en una reacció concertada per estimar qualitativament la barrera de potencial que s'ha de superar i poder-ne predir l'estereoquímica.

La hipòtesi general en la qual es basa el mètode de Woodward i Hoffmann és que, quan hi ha una correspondència entre la simetria dels orbitals de reactius i de productes, llavors la barrera de potencial que separa els uns dels altres serà molt menor en el cas en que no hi hagi aquesta correlació. Dit de manera simple, la formulació de Woodward i Hoffmann es basa en el principi que en una reacció concertada la simetria orbital es conserva. Aquest principi, que ha resultat ser d'un caràcter molt general, ha estat emprat amb èxit en la descripció de mecanismes per a nombroses reaccions, tant orgàniques com inorgàniques.

Com que la informació necessària per estudiar una reacció emprant les regles proposades per Woodward i Hoffmann no va més enllà de la que es pot obtenir mitjançant un càlcul de tipus *extended* Hückel per a reactius i productes de la reacció, hem cregut convenient incloure la discussió d'aquestes regles en la secció dedicada a aquest mètode, encara que els diagrames de correlació necessaris es poden construir aplicant altres mètodes o fins i tot de manera aproximada, aplicant simplement les regles de la teoria qualitativa d'orbitals moleculars.

A continuació descriurem amb detall el mètode d'anàlisi de la reactivitat proposat per Woodward i Hoffmann, emprant alguns dels exemples en els quals la conservació de la simetria orbital té un paper més important: les reaccions pericícliques entre compostos orgànics. Abans d'exposar, però, el procediment, creiem que és oportú introduir la terminologia que s'utilitza habitualment en aquest camp, juntament amb una breu discussió dels aspectes més rellevants de les reaccions pericícliques.

Les reaccions concertades són les que tenen lloc en una sola etapa, sense la intervenció d'estadis intermedis (ions, radicals o complexos moleculars), i es caracteritzen per la relativa simplicitat que presenten les seves superfícies de potencial, en les quals només apareixen dos mínims locals, corresponents a reactius i productes, amb un camí de mínima energia que connecta aquests dos mínims passant per un màxim corresponent a l'estat de transició. Les reaccions no concertades poden ser estudiades mitjançant el mètode de Woodward i Hoffmann, que s'aplicarà a cada etapa concertada en la qual es pugui descompondre el mecanisme global de la reacció.

Un gran nombre de reaccions concertades estàn associades a la formació d'estats de transició cíclics. En aquests casos, les modificacions més importants en la naturalesa dels enllaços que tenen lloc en el transcurs de la reacció es relacionen només amb els orbitals corresponents als àtoms que formen aquest sistema tancat. Aquest tipus particular de reaccions va ser designat per Woodward i Hoffmann com a reaccions pericícliques. La seva característica principal és que els orbitals que participen directament en la formació i el trencament d'enllaços durant la reacció poden ser units mitjançant una única corba tancada, coneguda com a *cicle d'enllaç*. Com veurem més endavant, les propietats nodals dels orbitals inclosos en el cicle d'enllaç tenen un paper determinant en la naturalesa del mecanisme de reacció. Les principals reaccions pericícliques concertades es poden dividir en tres tipus diferents:

1. Reaccions de cicloaddició

Un dels exemples més senzills d'aquest tipus de reacció és el de la dimerització de l'etè per donar ciclobutà:

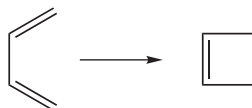


La nomenclatura utilitzada usualment en la descripció de la reacció es basa simplement en el tipus d'orbitals involucrats directament en la reacció, juntament amb el nombre d'electrons implicats en aquesta. Seguint aquest conveni, la dimerització de l'etè es designa com un procés de tipus $\pi^2 + \pi^2$, mentre que la reacció inversa, la descomposició del ciclobutà en dues molècules d'etè, es descriu com un procés de tipus σ^4 . Una de les reaccions de cicloaddició més estudiades en química orgànica és la reacció de Diels-Alder, que pot considerar-se un procés $\pi^4 + \pi^2$:



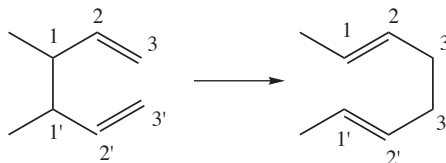
2. Reacciones electrocícliques

Aquest és el nom que reben les reaccions intermoleculars en les quals es forma un enllaç senzill entre els dos extrems d'un sistema lineal que conté k electrons π . Una de les reaccions electrocícliques més simples és la del 1,3-butadiè per donar ciclobutè, un procés de tipus $\pi^2 + \pi^2$:



3. Reaccions sigmatròpiques

Es denomina així un ampli conjunt de reaccions concertades en les quals un enllaç de tipus σ , veí d'un sistema π , es desplaça a cap a una nova posició. Un exemple clàssic de reacció sigmatròpica es dona en la transposició de Cope:



En aquest cas tenim un procés de tipus $\sigma^2 + \pi^2 + \pi^2$, en el qual l'enllaç σ que es troba entre els àtoms 1 – 1' es desplaça cap a la posició 3 – 3'.

El mètode proposat per Woodward i Hoffmann per analitzar el mecanisme d'una reacció pericíclica es basa en la construcció d'un diagrama de correlació per estudiar l'evolució dels orbitals implicats en la reacció durant el transcurs d'aquesta. El principi d'aquest diagrama és idèntic al que va ser emprat per Hund i Mulliken per construir els diagrames de correlació entre àtoms units i àtoms aïllats de molècules diatòmiques (vegeu el capítol 6, pàg. 432). En aquests, es representa la variació dels nivells energètics en el procés d'acostar dos àtoms des d'una separació infinita (àtoms aïllats) fins a fer col·lapsar ambdós nuclis en un mateix punt de l'espai (àtoms units). La classificació respecte de les característiques de simetria dels orbitals a ambdós extrems del diagrama permet correlacionar els nivells energètics en ambdues situacions, si es té en compte la regla que només es poden creuar les línies de dos nivells energètics corresponents a espècies de simetria diferents. D'aquesta manera, el coneixement dels nivells en els extrems del diagrama permet extrapolar informació sobre la zona intermèdia on es troben els nivells corresponents a les distàncies per a les quals es té la molècula diatòmica.

En els diagrames de correlació emprats per Woodward i Hoffmann per analitzar el mecanisme d'una reacció concertada, es representen, en una banda del diagrama, els orbitals moleculars corresponents a la configuració de reactius, i, en la banda oposada, els orbitals moleculars corresponents a productes. L'anàlisi de les característiques de simetria dels diferents orbitals respecte dels elements de simetria rellevants per a la reacció, permet correlacionar els orbitals a ambdós costats del diagrama, tenint en compte que durant el transcurs de la reacció no es podrà creuar cap parella d'orbitals de la mateixa espècie de simetria. De fet, la construcció del diagrama queda simplificada de manera notable si es té en compte que no és necessari correlacionar tots els orbitals de les configuracions inicial i final, ja que la reactivitat queda determinada per un conjunt reduït d'orbitals moleculars que són els que es veuen directament implicats en el trencament i la formació d'enllaços durant la reacció. L'experiència i la intuïció química permeten identificar fàcilment aquest conjunt d'orbitals i reduir d'aquesta manera el diagrama de correlació al seu mínim essencial.

Per descriure el procediment general que s'ha de seguir per a la construcció d'un diagrama de correlació, analitzarem pas a pas la reacció de cicloaddició de dues molècules d'etè per donar ciclobutà. En primer lloc, hem de decidir la geometria d'aproximació de les dues molècules que reaccionen i hem d'identificar els enllaços i els orbitals que participen de manera significativa en la reacció. Una mateixa reacció pot tenir lloc a partir de geometries d'aproximació diferents, i haurem d'aplicar l'experiència per escollir la que sembli més plausible. En el cas que ens ocupa, aquesta és l'aproximació coplanària d'ambdues molècules d'etè, en la qual els dos enllaços C=C es disposen de manera paral·lela (figura 9.31). És evident que una anàlisi completa del mecanisme de reacció haurà d'incloure l'estudi d'altres geometries d'aproximació que poden representar vies alternatives. Degut a que la intenció d'aquesta secció és la de mostrar el procediment de construcció del diagrama de correlació i no l'estudi detallat de la reacció entre dues molècules d'etè, ens limitarem a discutir la geometria d'aproximació més favorable, que és la coplanar. Els orbitals que haurem de considerar en el nostre estudi són els orbitals de tipus π d'ambdues molècules. Durant el transcurs de la reacció, els enllaços π es van debilitant progressivament, mentre que de manera simultània es van creant dos nous enllaços de tipus σ que formen part de l'anell de ciclobutà.

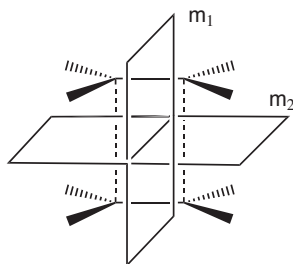


Figura 9.31: Disposició relativa de dues molècules d'etè en l'aproximació coplanària per a la reacció de cicloaddició.

Un cop definida la geometria de reacció i identificats els orbitals moleculars implicats en el procés hem de determinar-ne la simetria respecte dels elements de simetria rellevants en el transcurs de la reacció. Aquests han d'estar disposats de tal manera que es mantinguin com a tals durant tot el procés, ja que és important poder determinar les característiques de simetria dels orbitals respecte d'un conjunt comú d'elements de simetria per a qualsevol configuració intermèdia. En el cas de la cicloaddició de l'etilè en geometria coplanària, podem escollir els dos plans de simetria m_1 i m_2 mostrats en la figura 9.31 per classificar els orbitals moleculars segons les seves propietats de simetria.

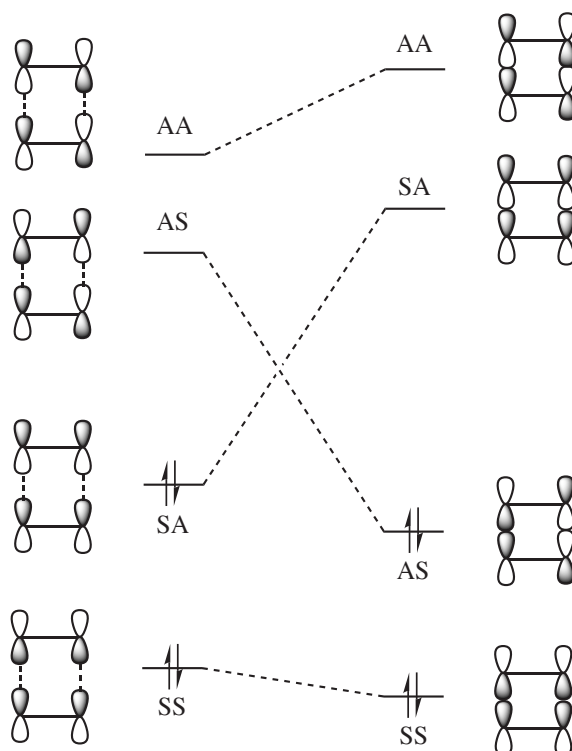


Figura 9.32: Diagrama de correlació per a la reacció de cicloadició de dues molècules d'etè.

En la part esquerra de la figura 9.32 es mostren els orbitals moleculars de tipus π corresponents a dues molècules d'etè quan es troben a una distància suficientment gran perquè només existeixi una interacció feble entre elles. S'ha assignat a cada orbital una etiqueta formada per dues lletres majúscules, que indiquen les seves característiques de simetria (simètric o antisimètric) respecte dels plans m_1 i m_2 , respectivament. En la part dreta de la figura s'han representat els quatre orbitals σ del ciclobutà formats durant la reacció a partir dels orbitals π de les dues molècules d'etè. Si unim els orbitals de la mateixa simetria d'ambdós extrems del diagrama tot tenint en compte que no es poden creuar les línies corresponents a la mateixa simetria, veiem que l'HOMO de reactius correlaciona amb un orbital buit del ciclobutà, mentre que el LUMO de reactius correlaciona amb un orbital ocupat dels productes. Quan es dona una situació com aquesta diem que la simetria dels orbitals implicats en la reacció no es conserva i que la reacció està prohibida per simetria. Si suposem, en canvi, que la reacció de dimerització de l'etè té lloc en condicions en les quals hi ha hagut una excitació fotoquímica prèvia de les molècules de reactius, llavors la situació és molt diferent. En la majoria de reaccions fotoquímiques, els reactius passen a l'estat excitat de menor energia,

que correspon a la transferència d'un electró de l'HOMO al LUMO. En el nostre cas, en la configuració de reactius això correspondria a tenir un parell d'electrons en l'orbital SS, un electró a SA i un altre a AS. A partir del diagrama de correlació és fàcil veure que en aquest cas hi ha una correspondència total en les propietats de simetria de reactius i de productes, sense cap creuament entre orbitals ocupats i orbitals buits en el transcurs de la reacció. En aquest cas, direm que la reacció és permesa per simetria.

Un aclariment necessari en aquest context és que el fet que una reacció sigui prohibida per simetria no implica que aquesta sigui impossible en l'estat electrònic considerat, sinó que l'energia d'activació serà elevada. En l'altre cas, quan la reacció és permesa per simetria, la predicció corresponent és la d'una barrera baixa que permet un desenvolupament ràpid del procés reactiu.

La generalització dels resultats trobats per a la dimerització de l'etè en sistemes més complexos és relativament senzilla i condueix a la conclusió que per a les reaccions de cicloadició en una geometria coplanària com la considerada en l'exemple, la reacció tèrmica (partint dels reactius en el seu estat electrònic fonamental) serà prohibida quan el nombre d'electrons π implicats sigui $4n$, i serà permesa quan aquest nombre sigui $4n+2$; en ambdós casos, n és un nombre enter. Les condicions perquè la reacció tingui lloc fotoquímicament (amb excitació prèvia dels reactius) són exactament les contràries.

Exercici 9.14

Empreu el diagrama d'orbitals moleculars π obtinguts mitjançant el mètode Hückel per a la molècula d'1,3-butadiè per construir el diagrama de correlació per a la reacció de Diels-Alder en la qual s'aproximen una molècula d'1,3-butadiè i una altra d'etè.

En quines condicions serà permesa per simetria aquesta reacció?

Les regles de Woodward-Hoffmann no són només útils per predir les condicions en les quals té lloc una reacció, sinó que en alguns casos permeten fins i tot predir-ne l'estereoquímica. Per il·lustrar aquest punt, estudiarem de manera detallada un exemple de reacció electrocíclica: la ciclació intermolecular de l'1,3-butadiè per donar ciclobutè. Per a aquest tipus de procés es poden suggerir dues vies alternatives. En primer lloc, podem considerar que els dos metilens terminals giren tots dos en el mateix sentit durant el procés de formació del cicle (fig 9.33). En aquest cas, direm que el moviment dels metilens és conrotatori i l'element de simetria que es manté durant el procés de ciclació és l'eix de rotació que passa pel centre de l'enllaç C-C central. Una altra possibilitat és el gir simultani dels dos metilens en sentit oposat, conegut com a moviment disrotatori (fig. 9.33). En aquest cas, l'element de simetria que es manté durant la reacció és el pla especular perpendicular a l'enllaç C-C central del 1,3-butadiè. La diferenciació entre un mecanisme conrotatori i un de disrotatori és important per a la determinació de l'estereoquímica de les reaccions de cicloadició, ja que en el cas de butadiens substituïts es poden obtenir productes diferents segons el mecanisme seguit.

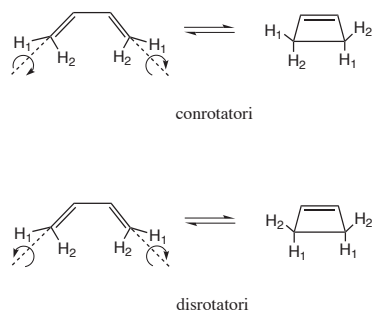


Figura 9.33: Mecanismes conrotatori i disrotatori per a la ciclació intermolecular de l'1,3-butadiè.

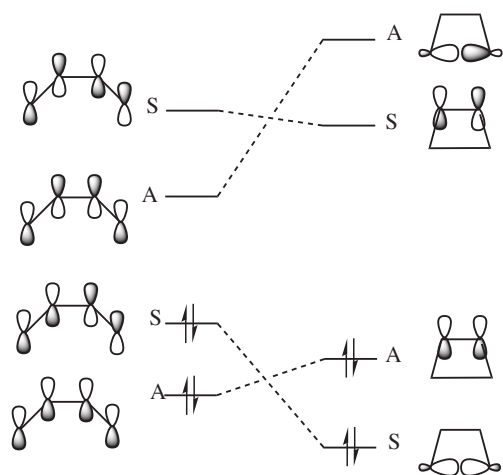


Figura 9.34: Diagrama de correlació per al mecanisme conrotatori de la reacció de ciclació intermolecular de l'1,3-butadiè.

En les figures 9.34 i 9.35 es mostren els diagrames de correlació per a tots dos mecanismes. Del diagrama de correlació es desprèn que el mecanisme conrotatori és permès per simetria en l'estat electrònic fonamental, ja que tots els orbitals ocupats de reactius es correlacionen amb orbitals ocupats de productes. Per al mecanisme disrotatori, es troba, en canvi, un creuament d'orbitals ocupats de reactius amb orbitals buits de productes i viceversa. El procés és, doncs, prohibit per simetria en l'estat fonamental. Analitzant la figura 9.35 és fàcil, però, veure que el primer estat excitat del butadiè $(\pi_1)^2(\pi_2)^1(\pi_3^*)^1$ es correlaciona amb el primer estat excitat del ciclobutè $(\sigma)^2(\pi)^1(\pi^*)^1$. Així doncs, el procés disrotatori és permès per simetria si té lloc fotoquímicament.

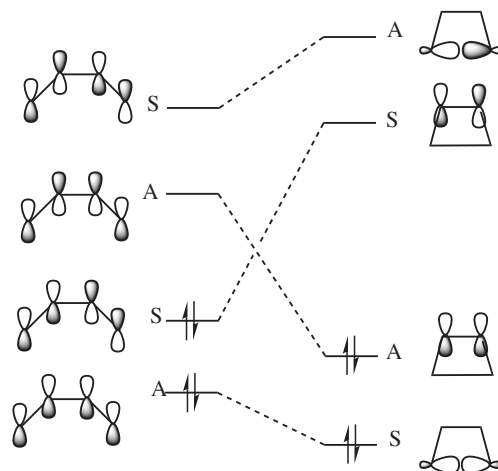


Figura 9.35: Diagrama de correlació per al mecanisme disrotatori de la reacció de ciclació intermolecular de l'1,3-butadiè.

9.4 Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència

9.4.1 Mètode CNDO

L'any 1965, basant-se en l'aproximació de solapament diferencial nul (ZDO), Pople i els seus col·laboradors van introduir una sèrie d'aproximacions a les equacions de Hartree-Fock que generalitzaven el mètode PPP, aplicable només a sistemes π , cosa que va permetre el tractament de tots els electrons de valència. El primer mètode proposat per aquests autors es basa en una aplicació extensiva de l'aproximació ZDO i és conegut com a mètode *CNDO* (*Complete Neglect of Differential Overlap*).

En aquest mètode, igual que en el mètode *extended* Hückel, es consideren explícitament tots els electrons de valència, inclosos els efectes de l'existència dels electrons de les capes internes, com un *core* rígida que modifica el potencial nuclear que apareix en els termes monoelectrònics de l'operador de Fock. El conjunt de base d'orbitals atòmics emprat inclou, doncs, només la capa de valència (1s per a l'àtom d'hidrogen; 2s, 2p_x, 2p_y i 2p_z per als àtoms del segon període, etc.). Una diferència important entre el mètode CNDO i el mètode EH és que en el primer els orbitals de la base són tractats en les equacions de Roothaan com si fossin ortonormals, igualant la matriu de solapament a la matriu identitat, mentre que en el segon aquesta matriu es calcula explícitament.

L'aproximació més important sobre la qual es fonamenta el mètode CNDO és l'aplicació de l'aproximació ZDO a tots els productes d'orbitals atòmics diferents. Conseqüentment, en aquest mètode es menyspreen totes les integrals del tipus (*st|uv*), amb l'única excepció de les de tipus (*ss|tt*), que són mantingudes, encara

1184.4. Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència

que no calculades explícitament. Per complir els requisits d'invariància rotacional, es considera que aquestes integrals depenen només dels àtoms sobre els quals estan centrats els orbitals χ_r i χ_t , i no de les característiques d'aquests:

$$(rr|tt) = \gamma_{AB},$$

on se suposa que χ_r està centrat sobre l'àtom A i χ_t està centrat sobre l'àtom B, respectivament (en aquesta expressió, A i B poden ser àtoms diferents o bé el mateix àtom). La constant γ_{AB} representa una repulsió electrostàtica mitjana entre un electró qualsevol sobre l'àtom A i un altre sobre l'àtom B. Els valors de γ_{AB} es calculen prenent les funcions s dels àtoms implicats:

$$\gamma_{AB} = (s_A s_A | s_B s_B).$$

Amb aquesta aproximació, els elements de la matriu de Fock per al mètode CNDO queden de la manera següent:

$$\begin{aligned} f_{rr} &= h_{rr} - \frac{1}{2} P_{rr} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}, & \text{amb } \chi_r \text{ sobre A} \\ f_{rt} &= h_{rt} - \frac{1}{2} P_{rt} \gamma_{AB} & \text{amb } \chi_r \text{ sobre A i } \chi_t \text{ sobre B,} \end{aligned}$$

on P_{BB} és la densitat electrònica sobre l'àtom B:

$$P_{BB} = \sum_{r \in B} P_{rr}.$$

La part monoelectrònica de f_{rr} és:

$$\begin{aligned} h_{rr} &= \left\langle \chi_r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B \right| \chi_r \right\rangle \\ &= \left\langle \chi_r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right| \chi_r \right\rangle + \left\langle \chi_r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{B \neq A} V_B \right| \chi_r \right\rangle \\ &= U_{rr} - \sum_{B \neq A} \langle \chi_r | V_B | \chi_r \rangle \\ &= U_{rr} - \sum_{B \neq A} V_{AB}, & \text{amb } \chi_r \text{ sobre A,} \end{aligned}$$

on V_B és el potencial exercit pel nucli i els electrons interns de l'àtom B sobre l'electró que es troba en l'orbital χ_r de l'àtom A, i U_{rr} representa l'energia de l'electró que ocupa l'orbital χ_r de l'àtom A quan aquest està aïllat. El valor d' U_{rr} pot ser parametritzat a partir de dades espectroscòpiques de l'àtom A. Les integrals $\langle \chi_r | V_B | \chi_r \rangle$ s'igualen a un terme V_{AB} , que implica la simplificació que es considera idèntica la interacció de qualsevol electró de valència situat sobre l'àtom A amb el nucli i el *core* de l'àtom B. És important remarcar que aquesta aproximació no implica, en general, que V_{AB} sigui igual a V_{BA} .

Per als elements no diagonals de la part monoelectrònica, tenim:

$$h_{rt} = \left\langle \chi_r \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B \right| \chi_t \right\rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \chi_r | V_C | \chi_t \rangle,$$

on el segon terme, que representa la interacció de la distribució electrònica $\chi_r \chi_t$ amb la resta d'àtoms C de la molècula, se sol menysprear, ja que les interaccions tricèntriques d'aquest tipus són molt menors que les que impliquen únicament dos centres. El terme restant es pren com un paràmetre empíric conegut com a *integral de ressonància*, β_{rt} . En el mètode CNDO se suposa que aquest paràmetre és proporcional al solapament entre els orbitals χ_r i χ_t :

$$\beta_{rt} = \beta_{AB}^0 S_{rt}.$$

Amb les aproximacions introduïdes, l'avaluació dels elements de la matriu de Fock dins l'esquema CNDO queda de la manera següent

$$\begin{aligned} f_{rr} &= U_{rr} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{rr})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - \gamma_{AB} - V_{AB}), \quad \text{amb } \chi_r \text{ sobre A} \\ f_{rt} &= \beta_{AB}^0 S_{rt} - \frac{1}{2}P_{rr}\gamma_{AB}, \quad \text{amb } \chi_r \neq \chi_t. \end{aligned}$$

En aquestes equacions, l'expressió per a f_{rt} és també vàlida per al cas que els orbitals χ_r i χ_t estiguin sobre el mateix àtom, considerant que en aquesta situació $S_{rt} = 0$ i $\gamma_{AB} = \gamma_{AA}$.

Una especificació completa del mètode CNDO requereix assignar valors concrets als diferents termes que apareixen en les expressions per als elements de la matriu de Fock: les integrals de solapament S_{rt} , els termes de la part monoelectrònica U_{rr} i V_{AB} , les integrals de repulsió electrònica γ_{AB} i les integrals de ressonància β_{AB}^0 . La determinació d'aquest conjunt de paràmetres dona lloc a diferents versions o parametritzacions del mètode. Pople i els seus col·laboradors van introduir originalment dues parametritzacions alternatives, conegudes com a *CNDO/1* i *CNDO/2*. La segona d'aquestes és la que ha tingut més èxit, i, per tant, limitarem la nostra exposició a aquesta versió del mètode.

En la parametrització CNDO/2, les integrals de repulsió electró-*core* s'aproximen per la relació:

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB},$$

on Z_B és la càrrega del nucli de l'àtom B.

Per determinar el paràmetre U_{rr} s'utilitzen dades espectroscòpiques de l'àtom en qüestió. L'energia d'ionització es pot expressar de la manera següent:

$$EI_r = E^+ - E = -U_{rr} - (Z_A - 1)\gamma_{AA},$$

on E i E^+ es refereixen a les energies de l'àtom i del catió resultant d'arrencar un electró de l'orbital χ_r d'aquest.

1189.4. Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència

Per a l'afinitat electrònica es pot trobar una relació similar:

$$-EA_r = U_{rr} + Z_A \gamma_{AA}.$$

La parametrització d' $U_{\mu\mu}$ proposada per Pople i els seus col·laboradors es basa en ambdues equacions, emprant la relació:

$$-\frac{1}{2}(EI_r + EA_r) = U_{rr} + (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA}.$$

Per a les integrals de ressonància s'utilitza l'expressió:

$$\beta_{rt} = \beta_{AB}^0 S_{rt}.$$

on el paràmetre β_{AB}^0 es pren com la mitjana de dos valors que depenen exclusivament del tipus d'àtoms implicats en l'enllaç:

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0).$$

Aquests paràmetres atòmics s'escullen de manera que reproduïxin tan bé com sigui possible els resultats experimentals. En la taula 9.11 es recullen els paràmetres proposats originalment per Pople *et al.*

àtom	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta_A^0$ (eV)	9,0	9,0	13,0	17,0	21,0	25,0	31,0	39,0
E(s)	7,176	3,106	5,946	9,594	14,051	19,316	25,390	32,272
E(p)	-	1,258	2,563	4,001	5,572	7,275	9,111	11,080

Taula 9.11: Paràmetres proposats per Pople et al. en la parametrització del mètode CNDO/2. $E(s) = \frac{1}{2}(EI(s) + EA(s))$; $E(p) = \frac{1}{2}(EI(p) + EA(p))$.

Els valors de S_{rt} i γ_{AB} es calculen explícitament emprant una base d'orbitals de tipus Slater.

Poc temps després d'aparèixer la parametrització CNDO/2 proposada per Pople i els seus col·laboradors, Jaffé i Del Bene van reconèixer la utilitat potencial del mètode CNDO en el càlcul d'espectres electrònics, que podia oferir nombrosos avantatges enfront del mètode PPP emprat en aquells temps. La millora més important respecte d'aquest és, evidentment, el tractament explícit de tots els electrons de la capa de valència que no limita la seva aplicació a l'estudi de sistemes π i que no requereix per a aquests sistemes una parametrització addicional que inclogui l'efecte dels electrons σ sobre els corresponents al sistema π . Dels treballs de Jaffé i Del Bene va sorgir el mètode CNDO/S, que encara és emprat avui en dia amb certa freqüència per a l'estudi de transicions electròniques en molècules orgàniques relativament grans. Per obtenir resultats més fiables en aquest camp, el càlcul CNDO se sol complementar amb una interacció de configuracions limitada, per la qual cosa sovint el mètode de Jaffé i Del Bene es coneix per les sigles CNDO/S-Cl.

9.4.2 Mètode INDO

De l'exposició anterior es pot deduir que en el mètode CNDO s'introdueixen les interaccions electró-electró de la manera més senzilla possible, fent un ús extensiu de l'aproximació ZDO. Una limitació important d'aquesta manera de procedir és que no té en compte les interaccions diferents que s'estableixen entre dos electrons segons si els seus spins respectivament es troben disposats de manera paral·lela o de manera oposada. Aquestes diferències són especialment importants quan es tracta de dos electrons que es troben sobre un mateix àtom. La diferència d'energia entre les dues orientacions relatives dels spins electrònics apareix en les equacions de Hartree-Fock a través d'integrals del tipus:

$$(rt | rt) = \int \int \chi_r(1) \chi_t(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_t(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

L'efecte d'aquestes integrals és, com s'ha esmentat abans, especialment important quan χ_r i χ_t estan centrats sobre un mateix àtom. Seguint una aplicació estricta de l'aproximació ZDO, cal menysprear-les totalment, i, per tant, en el mètode CNDO totes les interaccions entre electrons que es trobin sobre un mateix àtom són descrites per un sol paràmetre, γ_{AA} , independentment de l'orientació relativa dels spins d'ambdós electrons. Aquesta simplificació porta a resultats que estan en clar desacord amb les dades experimentals. Per a l'àtom de carboni, el mètode CNDO prediu que els termes ^3P , ^1D i ^1S han de ser degenerats, mentre que experimentalment es pot demostrar que això no és cert i que existeix una separació d'uns 20.000 cm^{-1} entre ells (vegeu l'apartat 6.5.7).

Per solucionar aquest tipus de problemes, Pople i els seus col·laboradors van suggerir modificar la formulació original del mètode CNDO, relaxant els criteris d'aplicació de l'aproximació ZDO. En concret, van proposar mantenir, a través d'una parametrització adequada, les integrals de repulsió monocèntriques del tipus $(rt | rt)$. En el mètode resultant, conegut com a INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), les expressions proposades per la matriu de Fock són:

$$\begin{aligned} f_{rr} &= U_{rr} + \sum_t (P_{tt} \left[(rr | tt) - \frac{1}{2} (rt | rt) \right] \\ &\quad + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}, \quad \text{amb } \chi_r \text{ i } \chi_t \text{ sobre } A \\ f_{rt} &= \frac{3}{2} P_{rt} (rt | rt) - \frac{1}{2} P_{rt} (rr | tt), \quad \text{amb } \chi_r \text{ i } \chi_t \text{ sobre } A \\ f_{rt} &= \beta_{AB}^0 S_{rt} - \frac{1}{2} P_{rr} \gamma_{AB}, \quad \text{amb } \chi_r \text{ sobre } A \text{ i } \chi_t \text{ sobre } B. \end{aligned}$$

Per a la parametrització del mètode s'ha de procedir de manera similar a la seguida en el cas del mètode CNDO, afegint-hi les integrals de repulsió monocèntriques esmentades anteriorment, que s'obtenen a partir de dades espectroscòpiques per als àtoms aïllats.

Com que els mètodes INDO i CNDO només es diferencien en la inclusió addicional d'alguns termes en la construcció de la matriu de Fock, els temps d'execució

1189.4. *Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència*

dels càlculs moleculars emprant ambdós mètodes són comparables, i la conclusió que s'obté és que el mètode INDO només és lleugerament més laboriós. En no calcular explícitament les integrals bielectròniques en cap dels dos mètodes, el temps d'execució està determinat pel procés de construcció de la matriu de Fock i és, per tant, proporcional al quadrat del nombre de funcions de base. En augmentar la mida de la molècula, el temps necessari per realitzar un càlcul augmenta de manera similar, per la qual cosa, en general, s'ha preferit emprar l'esquema INDO, que reproduceix de manera més satisfactòria la física del problema.

Encara que els resultats de les optimitzacions geomètriques siguin només lleugerament millors pel mètode INDO, aquest va aconseguir desplaçar el mètode CNDO pels resultats obtinguts en el camp de l'espectroscòpia electrònica (parametritzacions INDO/S i INDO/S-CI), on és molt útil per a la interpretació dels resultats experimentals. Per a molècules amb àtoms del segon període i hidrogen, el mètode INDO/S proporciona resultats similars als obtinguts aplicant el mètode CNDO/S per a transicions de tipus $\pi \rightarrow \pi^*$, però és molt més eficient en la descripció de les transicions de tipus $n \rightarrow \pi^*$, ja que és capaç de distingir entre els possibles estats triplet i singlet resultants de la transició. Per a molècules amb àtoms més pesants els resultats obtinguts amb el mètode INDO/S són, sense cap dubte, superiors als obtinguts amb el mètode CNDO/S. El grup de Zerner ha posat a punt una versió del mètode INDO/S-CI que permet realitzar càlculs d'aquest nivell per a tot tipus de compostos, inclosos els àtoms de metalls de transició i de terres rares. Els càlculs més grans realitzats emprant aquest programa inclouen l'estudi del centre actiu en uns bacteris fotosintètics que empen un model compost de 518 àtoms (uns 1.400 orbitals de valència).

Una parametrització alternativa del mètode INDO que ha estat àmpliament emprada és la que va proposar el grup de Dewar l'any 1975 sota el nom de MINDO/3. Aquesta parametrització va ser desenvolupada especialment per descriure de manera fiable de propietats moleculars tan diverses com les geometries, les calors de formació, els moments dipolars i els potencials d'ionització. Per assolir aquest fi, es van considerar pràcticament totes les quantitats que entren en la formulació de la matriu de Fock com a paràmetres lliures, determinant-ne els valors òptims a partir d'un ajust dels resultats obtinguts en les propietats esmentades per a un conjunt de compostos variats.

Un canvi important que presenta la versió MINDO/3 respecte de les versions anteriors del mètode INDO és que les integrals de ressonància es van escollir com a paràmetre independent per a cada tipus d'enllaç, i no com la mitjana entre dos valors associats als àtoms que formen l'enllaç en qüestió. Aquesta decisió té avantatges importants pel que fa a la capacitat del mètode per reproduir les dades experimentals, però porta associat l'inconvenient que és més difícil incloure nous elements en el conjunt d'àtoms parametritzats, ja que s'han d'ajustar valors nous per a tots els possibles enllaços entre l'àtom nou que es vol incloure i els que es tenien parametritzats anteriorment.

9.4.3 Mètodes basats en l'aproximació NDDO

A causa de les severes aproximacions en les quals es basen, cap dels mètodes semiempírics descrits fins ara és capaç de representar correctament la repulsió entre dos parells solitaris d'electrons en compostos com ara l'hidrazina o el peròxid d'hidrogen. Amb la idea de solucionar aquest problema, es van proposar nous mètodes semiempírics basats en l'aproximació anomenada NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*). Aquests mètodes es diferencien dels que s'han descrit fins ara en el fet que consideren integrals de repulsió electró-electró bicèntriques del tipus:

$$(r^A t^A | u^B v^B) = \int \int \chi_r^A(1) \chi_t^A(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_u^B(2) \chi_v^B(2) d\tau_1 d\tau_2,$$

i no només les de tipus γ_{AB} (en les quals $r = t$ i $u = v$), que es tenien en compte en els altres mètodes. Aquesta ampliació té com a resultat, evidentment, un augment considerable dels paràmetres computacionals implicats en el mètode. En comptes d'un únic valor γ_{AB} per a cada parella d'àtoms, en l'aproximació NDDO haurem de considerar vint-i-dos integrals diferents si només tenim en compte els orbitals s i p de la capa de valència. Aquest nombre serà evidentment més gran si considerem àtoms per als quals haguem d'incloure els orbitals d en la base.

El primer mètode basat en l'aproximació NDDO que va gaudir d'una acceptació general va ser el mètode MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) formulat per Dewar i Thiel l'any 1977. Els elements de la matriu de Fock en aquest mètode s'aproximen mitjançant³

$$\begin{aligned} f_{rr} &= U_{rr} + \sum_{t^A} (P_{t^A t^A} \left[(\mu\mu | t^A t^A) - \frac{1}{2} (rt^A | rt^A) \right] - \sum_{B \neq A} Z_B (rr | s^B s^B) \\ &\quad + \sum_B \sum_{u^B, v^B} (rr | u^B v^B), \quad \text{amb } \chi_r \text{ sobre } A \\ f_{rt} &= - \sum_{B \neq A} Z_B (rt | s^B s^B) + \frac{3}{2} P_{rt} (rt | rt) - \frac{1}{2} P_{rt} (rr | tt), \quad \text{amb } \chi_r \text{ i } \chi_t \text{ sobre } A \\ f_{rt} &= \frac{1}{2} (\beta_r + \beta_t) S_{rt} - \frac{1}{2} \sum_{u^A} \sum_{v^B} P_{rt} (ru^A | tv^B), \quad \text{amb } \chi_r \text{ sobre } A \text{ i } \chi_t \text{ sobre } B. \end{aligned}$$

En els mètodes descrits fins ara, les integrals $\langle r^A | V_B | t^A \rangle$ es consideraven totes iguals per a cada parell d'àtoms, i s'aproximaven mitjançant:

$$\langle r^A | V_B | t^A \rangle = \delta_{r,t} V_{AB} = \delta_{r,t} Z_B \gamma_{AB}.$$

En el mètode MNDO aquesta aproximació es va millorar introduint la relació següent:

$$\langle r^A | V_B | t^A \rangle = Z_B (r^A t^A | s^B s^B),$$

³En aquestes expressions, s^B es refereix a l'orbital s centrat en l'àtom B, mentre que els símbols r , t , u i v s'usen com a índexs arbitraris per indicar els diferents orbitals implicats, independentment del seu caràcter s o p .

1190.4. *Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència*

en la qual es modelitza el *core* de l'àtom B utilitzant una distribució de càrrega esfèrica descrita per un orbital de tipus *s*.

S'ha de destacar també que Dewar i els seus col·laboradors van abandonar la idea emprada en el mètode MINDO/3 de tractar les integrals de ressonància emprant un paràmetre diferent per a cada tipus d'enllaç, i van tornar a adoptar la solució d'emprar un paràmetre obtingut com a mitjana de dos paràmetres atòmics, cosa que facilitava la incorporació de nous àtoms en la parametrització. Els paràmetres necessaris per al mètode MNDO van ser obtinguts emprant dades experimentals per a un conjunt de trenta-quatre compostos, intentant reproduir de manera òptima les seves calors de formació, els seus moments dipolars elèctrics, els seus potencials d'ionització o les seves geometries moleculars.

La utilització generalitzada dels mètodes semiempírics autoconsistents en el camp de la química orgànica va ser propiciada per l'aparició el 1983 del programa MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*) del grup de Dewar, que permetia realitzar càlculs a nivell MINDO/3 i MNDO per a molècules relativament grans de manera rutinària, i incloïa una sèrie d'utilitats com ara l'optimització automàtica de geometries, la cerca d'estats de transició, el càlcul de freqüències de vibració i el càlcul de propietats moleculars diverses (calors de formació, càrregues atòmiques, moments dipolars, ordres d'enllaç i potencials d'ionització), que facilitaven enormement la comparació dels resultats obtinguts amb les dades experimentals. L'aparició d'aquest programa, que amb el temps ha anat incorporant nous mètodes i noves utilitats, va suposar una ràpida expansió de la química computacional, que en pocs anys va deixar de ser una activitat limitada a un reduït nombre de grups especialitzats i va passar a ser una eina de treball més per als químics, tant els teòrics com els experimentals.

La popularitat creixent del programa MOPAC, per altra part, va posar en evidència els problemes i les deficiències associats als mètodes que incloïa. En el mètode MNDO, per exemple, es va trobar una repulsió espúria, que és especialment important en distàncies entre àtoms una mica més grans que les distàncies d'enllaç habituals. Aquest problema es manifesta de manera clara en la incapacitat del mètode per reproduir correctament les característiques dels enllaços d'hidrogen o les calors de formació de molècules congestionades estèricament, com ara el neopentà. Com que els resultats molt mediocres obtinguts per a enllaços d'hidrogen barraven el pas de l'aplicació dels mètodes semiempírics al camp cada cop més important dels sistemes d'interès biològic, el grup de Dewar va decidir immediatament començar a treballar en un nou mètode que solucionés totes aquestes deficiències.

La solució no es podia trobar en una nova parametrització del mètode, ja que en les aproximacions realitzades no hi havia termes capaços de ser modificats per corregir les repulsions excessives que es trobaven per a distàncies entre àtoms de prop de la suma dels seus radis de Van der Waals. Per solucionar el problema, es va optar per modificar el terme de repulsió *core-core*, incloent un determinat nombre de funcions gaussianes centrades sobre cada nucli per simular els efectes de la correlació electrònica. Això feia augmentar el nombre de paràmetres: dels set originals considerats en el mètode MNDO, a entre tretze i setze paràmetres

per àtom. L'any 1985 s'havien parametritzat els elements C, H, N i O. D'aquesta manera va néixer el nou mètode, conegut per les sigles AM1 (*Austin Model 1*) que millorava notablement els resultats del mètode MNDO, especialment en compostos on hi havia enllaços d'hidrogen.

Amb l'evolució dels mètodes semiempírics autoconsistents, des del CNDO inicial de Pople fins als mètodes MINDO/3 i MNDO de Dewar, es va anar abandonant progressivament la idea d'utilitzar dades derivades de l'espectroscòpia atòmica en la parametrització, la qual va passar a basar-se en les propietats moleculars que s'intentaven reproduir. En els mètodes MNDO i AM1, només quedaven les integrals bielectròniques monocèntriques com a paràmetres per obtenir a partir de dades atòmiques. Seguint la tendència esmentada, recentment s'ha proposat un nou mètode, el PM3 (*Parametric Model 3*) en el qual totes les integrals bielectròniques incloses es consideren paràmetres ajustables. Les millores en els algorismes necessaris per al procés de parametrització i en els ordinadors disponibles han permès la parametrització simultània de dotze elements emprant dades experimentals per a un conjunt de molècules relativament gran, en el qual s'inclouen compostos amb una variada gamma de tipus d'enllaços diferents.

El darrer mètode semiempíric proposat pel grup de Dewar, conegut per les sigles SAM1 (*Semi Ab-initio Model 1*) es diferencia dels anteriors en el fet que utilitza una base de funcions gaussianes de tipus STO-3G per al càlcul de les integrals de repulsió. Aquesta decisió va ser presa per intentar millorar algunes de les deficiències relacionades amb la descripció d'efectes estèrics detectades en els mètodes anteriors. En el mètode SAM1 es conserven també els termes inclosos en el mètode AM1 per descriure correctament els enllaços d'hidrogen. El nombre de paràmetres considerats en el mètode SAM1 és del mateix ordre que els del mètode AM1 i menor que els del mètode PM3. El temps d'execució és més gran, encara que en el seu desenvolupament es va considerar que, tenint en compte l'evolució de la velocitat de càlcul dels ordinadors actuals, aquest increment era assumible.

Per acabar la discussió sobre els mètodes semiempírics autoconsistents, creiem interessant fer una breu discussió sobre les aplicacions més importants d'aquests en l'actualitat, que permeti al lector que hi estigui interessat obtenir una panoràmica general de la utilitat d'aquestes eines computacionals.

9.4.4 Utilització de mètodes semiempírics autocohereents

En aquest apartat intentarem fer una descripció dels camps d'utilització dels mètodes semiempírics autocohereents. Encara que sigui difícil donar al lector unes recomanacions específiques, el propòsit d'aquesta secció és proporcionar-li la informació que li permeti jutjar si l'aplicació d'un mètode semiempíric determinat permetrà obtenir resultats fiables o no per a un problema específic.

L'evolució de la informàtica, tant en el camp del maquinari com en el de les tècniques de programació o de desenvolupament de nous algorismes, està fent possible la realització de càlculs *ab initio* per a molècules cada cop més grans, per la qual cosa el camp d'aplicació dels mètodes semiempírics es va reduint gradualment. Aquest procés està tenint lloc malgrat que en molts casos els resultats

1192.4. *Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència*

obtinguts mitjançant mètodes semiempírics són de millor qualitat (en el sentit que reproduïen les dades experimentals) que els *ab initio*. Atès que la coincidència dels resultats calculats amb els experimentals pot ser en alguns casos atribuïda a una cancel·lació fortuïta d'errors o simplement al fet que el mètode ha estat parametritzat per reproduir unes dades concretes, la reproducció correcta de resultats experimentals no és garantia que això succeeixi per a un cas diferent. Per això, recomanem al lector que realitzi un estudi *ab initio* sempre que sigui possible.

La resposta a la pregunta de quin mètode s'ha d'emprar en cada cas depèn principalment de la naturalesa i de la grandària del sistema que es vol estudiar, de la informació que es vol obtenir, i, evidentment, dels recursos informàtics de què es disposi. Un factor addicional que sovint no es considera en les discussions sobre aquest tema i que pot arribar a ser determinant en l'elecció d'un mètode, és la disponibilitat de programes que implementin els diferents mètodes, així com l'experiència necessària per utilitzar aquests programes de manera satisfactòria. La realització de càlculs *ab initio* de gran qualitat requereix sovint la utilització de programes específics que no estan disponibles en la majoria de laboratoris de recerca. Aquest fet, combinat amb la dificultat d'emprar aquests programes, ha portat a una situació en la qual una gran part dels investigadors interessats en obtenir informació a partir de càlculs químicuquàntics ha optat per emprar mètodes més senzills, disponibles en programes comercials provistos d'interfícies gràfiques, que permeten l'accés ràpid als càlculs sense requerir uns coneixements profunds de química quàntica o d'informàtica. Això ha comportat una difusió important de la química quàntica, que és utilitzada de manera rutinària per molts químics experimentals com a complement important dels seus treballs. Per altra banda, creiem necessari advertir que la utilització indiscriminada de programes comercials, en els quals sovint és difícil determinar amb precisió els mètodes, les aproximacions numèriques i les parametritzacions emprades, està donant lloc a l'aparició d'algunes publicacions d'investigadors no experimentats en el camp de la química quàntica en les quals no s'analitzen amb tot el rigor necessari l'aplicabilitat dels mètodes i les aproximacions emprades.

El camp d'aplicació dels mètodes semiempírics autocohereents està majoritàriament centrat en la química orgànica. La relativa similitud entre compostos fa que la parametrització d'un mètode semiempíric sigui molt més senzilla quan es tracta de molècules orgàniques. El gran nombre d'elements que s'han de tractar, la diversitat de geometries de coordinació i de tipus d'enllaços que es troba per als compostos inorgànics, compliquen de manera important el procés de parametrització i han impedit, fins a aquest moment, el desenvolupament de parametritzacions fiables que permetin una aplicació generalitzada d'aquest tipus de mètodes en aquest camp.

Aquesta situació contrasta amb la que es troba per a la química orgànica, on s'ha constatat que l'aplicació dels mètodes semiempírics més moderns, els basats en l'aproximació NDDO, permet obtenir resultats satisfactoris sempre que no s'apliquin a sistemes poc convencionals (radicals, ions, estats de transició, enllaços d'hidrogen, molècules amb una congestió estèrica important o amb anells fortament tensionats). Els resultats obtinguts per a aquests sistemes són també en

alguns casos satisfactoris, encara que sempre és recomanable comprovar la validesa del mètode escollit. Els càlculs semiempírics són també molt útils en etapes preliminars del treball amb mètodes més sofisticats, ja que permeten obtenir detalls de l'estructura electrònica i de la superfície de potencial que són molt útils en l'elecció dels mètodes i els models que s'han d'emprar posteriorment, ja que permeten una planificació més racional del temps i dels recursos computacionals emprats.

A continuació farem una breu descripció de la qualitat dels resultats que es poden obtenir aplicant mètodes semiempírics a l'estudi de compostos orgànics. Les dades que es comentaran han estat extretes d'estudis estadístics en els quals es comparen els resultats calculats amb les dades experimentals corresponents, i, com és inherent a qualsevol estudi de naturalesa estadística, aquesta informació ha de ser presa amb cautela, ja que les desviacions en el càlcul d'una propietat poden ser importants per a una molècula determinada, encara que s'hagi trobat una bona correlació entre els valors calculats i els experimentals per al conjunt de molècules emprades en l'estudi. Sense pretendre ser exhaustius, en el cas que alguna desviació sistemàtica important sigui coneguda per a alguna propietat, intentarem indicar en quins casos aquesta pot fer inviable la utilització d'un mètode determinat.

Termoquímica: calors de formació

Una dada d'interès especial per a un químic experimental és la calor de formació d'un compost, que es defineix com el canvi d'entalpia associat a la formació d'un mol d'aquest a partir dels seus elements constituents en els seus estats estàndard respectius. Els mètodes semiempírics moderns han estat parametritzats per reproduir correctament aquesta dada, per la qual cosa no és gens estrany que proporcionin valors força fiables. En la taula 9.12 es recull la informació trobada en la bibliografia sobre aquesta propietat; s'hi indica l'error mitjà comès en l'estimació de la calor de formació per a diferents conjunts de compostos.

Mètode	tipus compostos	mida mostra	error
MINDO/3	orgànics	138	11,0
MNDO	C,H,N,O	194	11,4
AM1	C,H,N,O	194	7,2
PM3	C,H,N,O	194	4,4
MNDO	hidrocarburs	73	5,2
AM1	hidrocarburs	73	5,1
PM3	hidrocarburs	73	3,6
MNDO	general	1050	22,4
AM1	general	989	14,8
PM3	general	1116	9,5

Taula 9.12: Errors mitjans en l'estimació de la calor de formació (kcal/mol) de diversos compostos emprant mètodes semiempírics. Dades extretes de [Stewart].

Dels mètodes més moderns (MNDO, AM1 i PM3), el darrer és el que millor reproduceix aquesta dada. La qualitat dels resultats és menor emprant el mètode

1194.4. *Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència*

AM1, i, de tots tres l'MNDO és el que dona resultats menys acurats. Les estadístiques mostren també que hi ha certs grups de compostos, com per exemple els hidrocarburs, per als quals tots tres mètodes són especialment eficients en la predicció d'aquesta magnitud. D'això no es pot concloure que les aproximacions realitzades en la formulació del mètode siguin especialment encertades per a aquest tipus de compostos, sinó que la coincidència amb les dades experimentals és en gran part atribuïble al pes important que tenen els compostos d'aquest tipus en el conjunt de molècules emprats en la parametrització.

Les dades globals mostrades en la taula es poden matisar estudiant el comportament dels mètodes quan són aplicats a grups separats de compostos. En general, s'ha trobat que el mètode MNDO tendeix a donar errors significatius en la calor de formació de molècules estèricament congestionades, en les quals l'exageració de les repulsions a distàncies interatòmiques relativament llargues dona com a resultat una desestabilització excessiva d'aquests compostos respecte dels elements que els formen. Així doncs, per exemple, mentre que l'error mitjà per a hidrocarburs acíclics és de només 3,5 kcal/mol, per a la molècula de neopentà el valor calculat és 15,7, kcal/mol més gran que l'experimental. Per altra banda, les molècules amb anells petits, altament tensionats, es veuen energèticament afavorides pel mètode MNDO. Un exemple extrem és el del cubà, per al qual es prediu una calor de formació de 49,6 kcal/mol més petita que l'experimental. Un tercer grup de molècules per a les quals s'ha trobat que el mètode MNDO no resulta especialment adequat és el dels compostos hipervalents. Totes aquestes deficiències del mètode MNDO han estat en part corregides en els mètodes AM1 i PM3, per la qual cosa en recomanem l'ús en l'estimació de calors de formació. El mètode PM3, en concret, reproduïx de manera bastant fiable la calor de formació de compostos hipervalents sense necessitat d'introduir orbitals *d* en la base.

Dels mètodes més antics (CNDO, INDO i MINDO/3), només el darrer és capaç de proporcionar calors de formació acceptables per a un ampli ventall de molècules, encara que és preferible emprar els mètodes més moderns. Una excepció són els compostos amb grups *nitro*, per als quals l'error mitjà en la calor de formació és de només 3,5 kcal/mol emprant el mètode MINDO/3, mentre que és de 34,5 i 13,7 kcal/mol emprant els mètodes MNDO i AM1, respectivament.

Una altra observació general és que, per a tots els mètodes semiempírics, els errors mitjans en la calor de formació són molt més grans en el cas d'espècies iòniques o radicalàries que en el de molècules neutres similars amb capes electròniques tancades. En aquests casos, no s'ha observat, però, una desviació sistemàtica, a excepció de l'excessiva estabilització dels radicals.

Termoquímica: calors de reacció

Els mètodes semiempírics més moderns han estat emprats amb cert èxit en l'estudi de les entalpies de reacció per a diferents processos. En les taules 9.13 a 9.16 es presenten algunes dades il·lustratives de calors de reacció calculades per a algunes reaccions típiques emprant mètodes semiempírics.

reacció	MNDO	AM1	PM3	exp.
$\text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3$	69	77	74	97
$\text{CH}_3\text{-NH}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{NH}_2$	69	75	68	93
$\text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{OH}$	82	88	83	98
$\text{CH}_3\text{-F} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{F}$	104	110	101	114

Taula 9.13: Energies de dissociació d'enllaços (kcal/mol) calculades amb diferents mètodes semiempírics.

reacció	MNDO	AM1	PM3	exp.
$\text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-5	5	6	-19
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-41	-24	-16	-57
$\text{CH}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-84	-57	-37	-105

Taula 9.14: Calors d'hidrogenació (kcal/mol) calculades amb diferents mètodes semiempírics.

isòmer	MNDO	AM1	PM3	exp.
propanal	1,4	0,9	4,0	6,5
alcohol al·lílic	11,6	9,9	20,0	21,6
metil-vinil èster	22,6	21,5	28,0	25,6
oxetà	12,2	23,6	26,6	30,8

Taula 9.15: Estabilitats relatives d'isòmers de fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ respecte a l'acetona (kcal/mol) calculades amb diferents mètodes semiempírics.

base	MNDO	AM1	PM3	exp.
acetonitril	-18	-19	-18	-17
anilina	10	3	7	7
etilamina	4	4	0	12
piridina	12	8	0	15
trimetilamina	1	4	-6	19
metilamina	2	2	-2	9

Taula 9.16: Afinitats protòniques de bases nitrogenades relatives a l'amoniac (kcal/mol) calculades amb diferents mètodes semiempírics.

De les dades presentades en les taules 9.13 a 9.16 es poden extreure les conclusions següents:

1. En general, els tres mètodes reproduïen de manera satisfactòria les tendències observades experimentalment.

1196.4. *Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència*

2. Els valors calculats per a les calors de reacció no es poden prendre en cap cas de manera quantitativa i han de ser jutjats de manera crítica. L'error comès depèn, evidentment, en gran mesura del tipus de reacció considerat.
3. Per a les afinitats protòniques, el mètode PM3 proporciona resultats poc fiables, amb una desviació no sistemàtica respecte als resultats experimentals (per exemple, el canvi de signe en alguns casos).
4. No s'observa cap preferència clara per cap dels tres mètodes, encara que els resultats obtinguts emprant el mètode AM1 podrien prendre's com a compromís recomanat.

Estructura molecular: geometries d'equilibri

Els mètodes semiempírics permeten obtenir geometries d'equilibri acceptables per a una gran quantitat de molècules. Per al cas particular dels compostos orgànics, es disposa d'una gran quantitat d'informació que corrobora, en general, l'afirmació anterior. Per il·lustrar els resultats que es poden esperar en una optimització geomètrica, en la taula 9.17 es presenten els resultats obtinguts per als diferents paràmetres calculats per a la geometria d'equilibri de les molècules d'età, etilè i acetilè. En tots tres casos trobem una bona concordança amb els valors determinats experimentalment.

compost	paràmetre	MNDO	AM1	PM3	exp.
C ₂ H ₆	C-C (Å)	1,521	1,500	1,505	1,535
	C-H (Å)	1,109	1,117	1,098	1,094
	C-C-H (°)	111,2	110,7	111,6	111,2
	H-C-C-H (°)	60	60	60	60
C ₂ H ₄	C-C (Å)	1,335	1,326	1,322	1,339
	C-H (Å)	1,089	1,098	1,082	1,087
	C-C-H (°)	123,2	122,7	123,1	121,3
	H-C-C-H (°)	0	0	0	0
C ₂ H ₂	C-C (Å)	1,195	1,195	1,190	1,202
	C-H (Å)	1,051	1,061	1,064	1,063
	C-C-H (°)	180	180	180	180

Taula 9.17: Distàncies (Å), angles i angles diedres (graus) en l'età, l'etè i l'etí calculats amb diferents mètodes semiempírics.

La taula 9.18 recull les distàncies d'enllaç mitjanes calculades per als enllaços C-C senzills, dobles i triples.

La desviació màxima respecte de les dades experimentals emprant qualsevol dels tres mètodes és de poques centèsimes d'angstrom, valor que és suficientment petit per considerar les distàncies d'enllaç calculades com a acceptables.

La bona concordança de les dades estructurals calculades amb els resultats experimentals es veu reflectida en estudis més generals en els quals s'ha comparat

enllaç	mida mostra	MNDO	AM1	PM3	exp.
C-C	7	1,490 (0,004)	1,473 (0,0021)	1,476 (0,018)	1,494
C=C	8	1,331 (0,010)	1,325 (0,003)	1,321 (0,001)	1,322
C≡C	2	1,198 (0,009)	1,198 (0,009)	1,192 (0,015)	1,207

Taula 9.18: Distàncies d'enllaç mitjanes (Å) per a enllaços C-C simples, dobles i triples calculats amb diferents mètodes semiempírics. El valor entre parèntesi correspon a la desviació respecte al valor experimental.

la capacitat dels tres mètodes en la predicció de geometries d'equilibri per a un conjunt variat de molècules. En la taula 19 es recullen els errors mitjans trobats per als diferents paràmetres estructurals.

paràmetre	mida mostra	MNDO	AM1	PM3
distàncies (Å)	372	0,054	0,050	0,036
àngles (°)	158	4,3	3,3	3,9
diedres (°)	16	21,6	12,5	14,9

Taula 9.19: Errors mitjans trobats per a distàncies (Å), angles i angles diedres (graus) en molècules orgàniques emprant diferents mètodes semiempírics.

Igual que en el cas de les calors de formació, cal recordar que, malgrat el bon acord global trobat entre les geometries d'equilibri calculades i les determinades experimentalment, en els diferents mètodes s'han detectat alguns errors sistemàtics que poden ser de certa importància en estudiar un determinat tipus de compostos. Els mètodes semiempírics solen fallar en els casos en què es dona una situació d'enllaç atípica, que no ha estat prevista en el procés de parametrització. Un exemple és el dels compostos hipervalents, com el PF_5 , per al qual el mètode MNDO prediu unes distàncies d'enllaç excessivament llargues, error que s'ha corregit en mètodes posteriors, com l'AM1 o el PM3 (taula 9.20).

distància	MNDO	AM1	PM3	exp.
P-F _{ax}	1,602	1,549	1,553	1,577
P-F _{eq}	1,573	1,535	1,534	1,534

Taula 9.20: Distàncies d'enllaç (Å) en la molècula de PF_5 calculades amb diferents mètodes semiempírics.

L'error en la determinació de la geometria d'equilibri de compostos hipervalents amb el mètode MNDO es reflecteix evidentment, en el càlcul de la calor de formació, per al qual aquest mètode no és fiable.

Un dels punts febles dels mètodes semiempírics és la predicció de geometries d'equilibri en les quals tingui un paper important una interacció entre parells solitaris. Amb els tres mètodes més moderns (MNDO, AM1 i PM3) s'obté una estructura d'equilibri de simetria C_{2h} per a la hidrazina, mentre que experimen-

1198.4. *Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència*

talment s'ha trobat que aquesta és C_2 . En el cas anàleg del peròxid d'hidrogen, el mètode AM1 arriba a predir correctament una estructura C_2 , però tant en el mètode MNDO com en el PM3 la geometria més estable segueix sent la C_{2h} . Una limitació addicional associada a aquest problema és que tant el mètode MNDO com l'AM1 subestimen les distàncies dels enllaços O-O en els peròxids en aproximadament uns 0,17 Å.

Emprant el mètode MNDO s'ha trobat també que l'angle C-O-C en els éters se sol sobreestimar uns 10° i que els substituents oxigenats en anells aromàtics mostren una tendència a desplaçar-se fora del pla de l'anell. Els tres mètodes reproduïen de manera poc satisfactòria l'enllaç X-N en nitronils: per exemple, per a l'enllaç N-N en la molècula de N_2O_3 es troba una distància al voltant d'uns 0,7 Å massa curta.

Emprant el mètode PM3 s'ha trobat un error sistemàtic que tendeix a subestimar la distància dels enllaços silici - halogen. Una altra deficiència d'aquest mètode detectada és que, a causa de la naturalesa estadística del procés de parametrització, en alguns casos prediu mínims en la superfície de potencial que no corresponen a cap estructura real. Un exemple és el dels anells policíclics per als quals es troben mínims corresponents a estructures tipus papallona, però que en realitat són perfectament plans.

Atès el seu evident interès en sistemes biològics, s'ha donat una atenció especial a la reproducció correcta de la geometria dels enllaços d'hidrogen. Com ja s'ha esmentat anteriorment, van ser precisament els problemes relacionats amb la descripció d'aquest tipus d'enllaç els que van motivar el desenvolupament del mètode AM1. L'enllaç d'hidrogen pràcticament no existeix per al mètode MNDO. Un càlcul per al dímer de la molècula d'aigua, $(H_2O)_2$, dona una distància d'equilibri O-H...O de 3,9 Å, mentre que els càlculs *ab initio* més sofisticats prediuen que aquesta és de prop de 3,0 Å. La distància excessivament llarga per a la qual es troba el mínim amb el mètode MNDO es tradueix en una energia d'interacció d'1,5 kcal/mol, que és molt menor que l'obtinguda *ab initio*, que és de prop de 5,5 kcal/mol. Emprant el mètode PM3, l'error està parcialment corregit, ja que s'obté una distància d'equilibri de 2,77 Å, lleugerament inferior al valor obtingut en càlculs *ab initio*. Emprant el mètode AM1, especialment dissenyat per reproduir els enllaços d'hidrogen, l'energia d'interacció calculada és comparable a l'obtinguda *ab initio*, encara que la geometria d'equilibri no sigui la correcta. S'ha de dir, però, a favor del mètode AM1, que la diferència d'energia entre aquesta geometria i la que es prediu a partir de càlculs *ab initio* és extremament petita.

Així com en el camp de la química orgànica es disposa d'experiència suficient per assegurar que la utilització de mètodes semiempírics és fiable en la predicció d'estructures moleculars, s'han realitzat molts menys estudis equivalents per a compostos inorgànics o organometàl·lics. El mètode PM3(tm), que inclou una parametrització per a alguns metalls de transició, sembla que ofereix resultats acceptables per a la predicció de geometries en compostos organometàl·lics, encara que en l'actualitat no es disposa de informació suficient per poder oferir una visió general de l'aplicabilitat dels mètodes semiempírics en aquest camp.

Energies d'activació i geometries dels estats de transició

Una de les aplicacions més interessants de la química quàntica és, evidentment, l'estudi de la reactivitat química i, en concret, de les espècies intermèdies o dels estats de transició, amb temps de vida mitjans massa curts per ser estudiats de manera detallada emprant tècniques experimentals. No és, doncs, gens estrany que s'hagin dedicat moltes hores de càlcul a l'estudi d'aquests casos, tant des del punt de vista *ab initio* com des del punt de vista semiempíric. La comparació de la bondat de les aproximacions implícites en els mètodes semiempírics no és tan directa en aquest cas, ja que no es disposa de massa informació experimental i sovint la comparació s'ha de realitzar amb dades obtingudes a un nivell de càlcul més sofisticat, per a les quals tampoc es coneix la desviació respecte als valors reals.

Un exemple és el que es presenta en la taula 9.21, on es recullen les geometries d'enllaç calculades per a l'estat de transició de la reacció de Diels-Alder entre l'1,3-butadiè i l'etilè per donar ciclohexà (fig. 9.36).

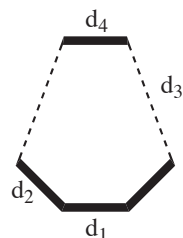


Figura 9.36: Representació esquemàtica de l'estat de transició per a la reacció de Diels-Alder entre l'etilè i l'1,3-butadiè.

paràmetre	MNDO	AM1	PM3	MP2/6-31G*
d_1	1,42	1,40	1,41	1,41
d_2	1,43; 1,37 ^a	1,38	1,37	1,38
d_3	1,68; 3,06 ^a	2,12	2,14	2,29
d_4	1,42	1,38	1,38	1,38
C=C(C ₄ H ₆)	1,34	1,33	1,33	1,34
C-C(C ₄ H ₆)	1,47	1,45	1,46	1,47
C=C(C ₂ H ₄)	1,33	1,33	1,32	1,34

Taula 9.21: Geometria (distàncies en Å) per a l'estat de transició de la reacció de Diels-Alder entre l'1,3-butadiè i l'etilè per donar ciclohexà. ^a El mètode MNDO prediu un estat de transició asimètric

En general, es pot concloure que les geometries obtingudes per a estats de transició emprant els mètodes semiempírics més moderns són qualitativament correctes, encara que en alguns casos, com el mètode MNDO en l'exemple presentat

12009.4. Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència

reacció	MNDO	AM1	PM3	MP2	exp.
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	68	83	58	43	38
$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	79	64	60	60	40; 44
transposició de Cope (hexadiè)	41	37	41	-	36
transposició de Claisen (al·lil-vinil éter)	40	32	35	-	31
Diels-Alder (ciclopentadiè + etilè)	51	28	32	-	20
$\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	22	17	9	12	-

Taula 9.22: Energies d'activació (kcal/mol) calculades per a diferents reaccions emprant diferents mètodes semiempírics.

en la taula 9.21, es troben resultats que discrepen notablement dels que s'obtenen a nivell *ab initio*.

Pel que es fa a les energies d'activació, els valors calculats amb el mètode MNDO tendeixen a ser massa elevats, a causa de les repulsions excessives que apareixen quan s'empra aquest mètode a distàncies llargues. Els mètodes AM1 i PM3 proporcionen resultats més d'acord amb els obtinguts a nivell *ab initio* o a partir de dades experimentals, encara que, en general, aquesta magnitud tendeix a ser sobreestimada per ambdós mètodes (taula 9.22).

Com a conclusió general, podem dir que els mètodes semiempírics permeten reproduir de manera qualitativa els trets essencials d'una reacció química simple, encara que en aquest cas el seu rendiment és notablement inferior al que s'obté en el càlcul de geometries i propietats d'equilibri. Això es deu, evidentment, al fet que les geometries moleculars dels estats de transició difereixen de manera important de les geometries d'equilibri dels compostos inclosos en el conjunt de dades emprades en el procés de parametrització. Com a recomanació general, suggerim, sempre que sigui possible, emprar mètodes *ab initio* en la caracterització d'estats de transició i en el càlcul d'energies d'activació.

Estudi de molècules conformacionalment flexibles

Un dels obstacles més grans per a l'aplicació generalitzada dels mètodes de la química quàntica a l'estudi de molècules complexes és el tractament del problema de la flexibilitat conformacional. Els problemes se centren principalment en la identificació dels conformers que són realment rellevants en l'estudi d'un determinat problema. En aquesta secció presentem algunes dades relatives a l'aplicabilitat de les tècniques semiempíriques al tractament de l'equilibri conformacional de molècules orgàniques. Una aplicació important dels mètodes semiempírics en aquest camp és la seva utilització com a eina prèvia a un estudi realitzat amb mètodes més sofisticats. Un estudi semiempíric preliminar permet, a un cost computacional relativament baix, descartar un gran nombre de conformers que per raons energètiques no tindran massa importància en l'equilibri conformacional. D'aquesta manera, l'estudi *ab initio*, més costós, es limitarà a un petit nombre de conformers amb energies assolibles tèrmicament.

En la taula 9.23 es presenten les diferències energètiques entre conformers

compost	baixa E / alta E	MNDO	AM1	PM3	exp.
n-butà	<i>trans</i> / <i>gauche</i>	0,6	0,7	0,5	0,8
1,3-butadiè	<i>trans</i> / <i>gauche</i>	0,5	0,8	0,7	>2,0
acroleïna	<i>trans</i> / <i>cis</i>	0,4	-0,2	0,4	2,1
glioxal	<i>trans</i> / <i>cis</i>	1,1	0,0	0,1	3,2
metilciclohexà	eq. / axial	1,0	1,4	1,1	1,8
tert-butilciclohexà	eq. / axial	3,9	5,1	1,1	5,4

Taula 9.23: Diferències d'energia entre confòrmers (kcal/mol) calculades emprant diferents mètodes semiempírics.

d'una mateixa molècula, calculades a nivell semiempíric. En general, s'observa que els mètodes semiempírics no són massa precisos en la predicció de diferències energètiques entre conformers. Exceptuant el cas dels hidrocarburs, els resultats obtinguts no són fiables. El resultat sorprenentment dolent obtingut per a l'equilibri equatorial / axial en el tert-butilciclohexà emprant el mètode PM3 és el reflex d'un problema general conegut per a aquest procediment que és degut a l'exageració de l'atracció entre àtoms d'hidrogen no enllaçats que es troben relativament a prop.

Les barreres de rotació al voltant d'un enllaç tampoc són reproduïdes de manera massa fiable per aquest tipus de càlculs (taula 9.24). Malgrat que els valors calculats són de l'ordre de magnitud correcta, una deficiència important que queda reflectida en les dades de la taula és que cap dels tres mètodes reproduïx la relació aproximada de 3:2:1 que es troba en les dades experimentals per als tres enllaços considerats, i que és simplement el reflex del nombre d'enllaços que s'eclipsen en la conformació de màxima energia en cadascun dels compostos considerats.

compost	MNDO	AM1	PM3	exp.
CH ₃ -CH ₃	1,0	1,3	1,4	2,9
CH ₃ -NH ₂	1,1	1,3	1,2	2,0
CH ₃ -OH	0,7	1,0	0,9	1,1

Taula 9.24: Barreres de rotació (kcal/mol) calculades emprant diferents mètodes semiempírics.

Un error específic en aquesta qüestió és la subestimació sistemàtica de la barrera de rotació al voltant de l'enllaç peptídic. A causa de la importància d'aquesta en l'estudi de sistemes d'interès biològic, en el programa MOPAC s'ha inclòs una correcció de tipus mecànica molecular que pot ser activada opcionalment en realitzar el càlcul.

Pel que fa al tractament de les barreres d'inversió (taula 9.25), els resultats són una mica millors. El mètode AM1, en concret, proporciona valors bastant acceptables per a aquesta magnitud, mentre que els altres dos mètodes tendeixen a sobrevalorar-la, algun cop de manera significativa.

1202.4. Mètodes semiempírics autoconsistents amb tots els electrons de valència

compost	MNDO	AM1	PM3	exp.
cianamida	5,7	1,7	6,0	aprox. 2,0
metilamina	7,6	4,2	9,1	4,8
amoníac	11,6	4,2	10,0	5,8
fosfina	30,0	32,8	22,6	31,5

Taula 9.25: Barreres d'inversió (kcal/mol) calculades emprant diferents mètodes semiempírics.

Energies d'ionització

L'estimació d'energies d'ionització per a molècules amb estats electrònics de capes tancades aplicant el teorema de Koopmans en els mètodes semiempírics, dona, en general, valors acceptables en la major part de compostos orgànics. Els errors mitjans trobats per a aquesta magnitud en un conjunt de 256 molècules són 0,78 eV (MNDO), 0,61 eV (AM1) i 0,57 eV (PM3).

Els potencials d'ionització de molècules que continguin un sol àtom d'hidrogen i àtoms dels dos primers períodes, es poden obtenir també de forma acceptable aplicant el teorema de Koopmans en combinació amb el mètode INDO/S, que permet calcular les tres o quatre primeres energies d'ionització amb un error de prop de 0,5 eV. Una aproximació que dona millors resultats per als potencials d'ionització s'obté mitjançant el càlcul de l'energia total de l'ió positiu, emprant la mateixa geometria que per a la molècula neutra i restant-ne el valor de l'energia del d'aquesta.

El teorema de Koopmans falla sovint quan s'intenta reproduir el potencial d'ionització de molècules amb metalls de transició o amb terres rares. La raó és que en aquests casos la relaxació de l'estructura electrònica induïda per l'extracció d'un electró que es troba en un orbital *d* o *f*, de caràcter fortament localitzat, és molt més important que les energies de relaxació associades a electrons que es troben en orbitals moleculars molt més deslocalitzats. Un altre problema associat als sistemes amb orbitals *d* o *f* és que en l'estat fonamental d'aquests compostos trobem sovint electrons en capes obertes, la qual cosa fa que el teorema de Koopmans doni resultats molt pobres.

Distribució de càrregues i densitat electrònica

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la validesa d'una distribució de càrregues sobre els diferents àtoms no es pot comprovar comparant-la amb dades experimentals, ja que no es tracta de cap observable. Els mètodes de partició de la densitat electrònica, si bé són molt útils per racionalitzar les propietats moleculars, estan basats en criteris arbitraris i els resultats que proporcionen són fortament dependents del model emprat. La mesura més directa de la distribució electrònica de la qual es disposa a nivell experimental és el moment dipolar elèctric de la molècula. En general, els mètodes semiempírics basats en l'aproximació NDDO permeten calcular aquesta propietat de manera força satisfactòria. Els errors mitjans trobats per a un conjunt de 125 molècules orgàniques són de 0,45 D (MNDO), 0,35

molècula	AM1	MNDO	PM3	exp.
ciclopropè	0,359	0,479	0,391	0,45
epòxid d'età	1,906	1,924	1,774	1,89
H ₂ O	1,860	1,783	1,739	1,85
H ₂ S	1,860	1,479	1,775	0,97
NH ₃	1,847	1,753	1,551	1,47
propí	0,397	0,116	0,360	0,75
piridina	1,974	1,964	1,935	2,19

Taula 9.26: Moments dipolars (D) calculats emprant diferents mètodes semiempírics.

D (AM1) i 0,38 D (PM3). Per al cas particular dels compostos amb grups *nitro*, el mètode més fiable és, un altre cop, el MINDO/3. En la taula 9.26 es mostren, com a exemples concrets, els valors del moment dipolar calculats per a algunes molècules emprant els mètodes AM1, MNDO i PM3. Exceptuant el cas del H₂S, en la majoria de casos, s'obté una concordança acceptable amb els resultats experimentals.

Pel que respecta a les dades obtingudes en l'anàlisi poblacional emprant diferents mètodes tant de càlcul com de partició de la densitat electrònica tots els mètodes semiempírics moderns reproduïen satisfactòriament la distribució de càrregues, donant resultats coherents amb les diferències d'electronegativitat. De manera anàloga al que es troba per als mètodes *ab initio*, aquestes dades varien significativament segons el procediment escollit i s'han de considerar merament a nivell informatiu, sense intentar extreure'n conclusions quantitatives.

9.5 Bibliografia

- [Cramer] : Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. New York: Wiley, 2002.
- [Hehre] : Hehre, W. J. *Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*. Irvine: Wavefunction, Inc., 1995.
- [Heilbronner] : Heilbronner, E.; Bock, H. *The HMO-Model and its Application*. Weinheim: Wiley, 1976.
- [Jensen] : Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. New York: Wiley, 1999.
- [Leach] : Leach, A.R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Harlow: Longman, 1996.
- [Minkine] : Minkine, V.; Simkine, B.; Miniaev, R. *Théorie de la structure moléculaire*. Moscou: MIR, 1982.

- [**Pople**] : Pople, J. A.; Beveridge, D. A. *Approximate molecular Orbital Theory*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [**Stewart**] : Stewart J. J. P. *Semiempirical Molecular Orbital Methods a Reviews* in Computational Chemistry, vol. 1. Lipkowitz, K. B. i Boyd, D. B. (eds.) New York: VCH, 1990.
- [**Zerner**] : Zerner, M. *Semiempirical Molecular Orbital Methods a Reviews* in Computational Chemistry, vol. 2. Lipkowitz, K. B. i Boyd, D. B. (eds.) New York: VCH, 1991.

Apèndix A

Solucions de les equacions de Maxwell en el buit

D'acord amb l'electrodinàmica clàssica, els camps electromagnètics creats per una distribució de càrrega lliure de densitat ρ_q i uns corrents elèctrics de densitat $\vec{j}$ estan determinats per les quatre lleis de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A.2})$$

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

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

on $\vec{E}$ i $\vec{B}$ són els camps elèctric i magnètic, i $\vec{D}$ i $\vec{H}$ són els camps elèctric i magnètic auxiliars.¹ Uns i altres estan relacionats per les equacions:

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

on ϵ i μ són, respectivament, la *permitivitat* i la *permeabilitat* del medi. $\vec{\nabla} \cdot$ i $\vec{\nabla} \times$ són els *operadors divergència* i *rotacional*, que poden definir-se com productes escalar i vectorial de l'operador vectorial nabla (eq. 2.35) i el camp vectorial sobre el que actuen:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (\text{A.3})$$

¹Els noms recomanats per la IUPAC per a aquests quatre vectors són *camp elèctric* ($\vec{E}$), *inducció magnètica* ($\vec{B}$), *desplaçament elèctric* ($\vec{D}$) i *camp magnètic* ($\vec{H}$). Com veurem a continuació, els dos últims són innecessaris en un tractament microscòpic de la matèria la qual cosa, juntament amb el paral·lelisme que existeix entre $\vec{E}$ i $\vec{B}$, ha fet que, en aquest context, s'acostumi a utilitzar la denominació "camp magnètic" per a $\vec{B}$.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{F} &= \begin{vmatrix} \vec{u}_x & \vec{u}_y & \vec{u}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_x & F_y & F_z \end{vmatrix} \\ &= \vec{u}_x \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) + \vec{u}_y \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) + \vec{u}_z \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

En l'estudi de la matèria a nivell atòmic els sistemes considerats estan formats per càrregues que es mouen en el buit, de manera que la permitivitat i la permeabilitat adopten els valors ε_0 i μ_0 que corresponen a aquest medi (vegeu l'apèndix M del tom 1). Les dues últimes lleis de Maxwell se solen reescriure llavors en funció dels camps $\vec{F}$ i $\vec{B}$:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \frac{\rho_q}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{F}}{\partial t} + \mu_0 \vec{j} \quad (\text{A.6})$$

La primera llei de Maxwell palesa que un camp magnètic dependent del temps genera un camp elèctric, i la quarta llei indica que un camp elèctric dependent del temps (el mateix que un corrent elèctric) genera un camp magnètic. Això suggereix que ambdós camps podran propagar-se com a d'ones electromagnètiques, és a dir, de *radiació electromagnètica*. En efecte, Maxwell demostrà que les seves equacions admetien solucions ondulatòries en zones desprovistes de càrregues, i deduí la velocitat de propagació que tindrien aquestes ones: $1/\sqrt{\varepsilon\mu}$.² L'excel·lent concordància entre el valor d'aquesta velocitat per al buit:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = 2,99792458 \times 10^8 \text{ms}^{-1} \quad (\text{A.7})$$

i la velocitat de la llum en aquest medi constituí una prova categòrica de la naturalesa electromagnètica d'aquesta, i conduí a la unificació entre l'òptica i l'electromagnetisme.³

⇒ En una zona de l'espai desprovista de càrregues ($\rho_q = 0$ i $\vec{j} = \vec{0}$) les lleis de Maxwell (A.5) i (A.6) adopten la forma (incorporant l'eq. (A.7)):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = 0 \quad (\text{A.8})$$

²Aquesta és la velocitat de fase introduïda en l'apèndix L del tom 1 (pàgs. 305 i 306) per a una ona plana complexa. Com veurem en aquest apèndix (eq. A.18), els camps elèctric i magnètic d'una ona electromagnètica plana es regeixen per la mateixa equació que la part real d'aquella ona complexa.

³El valor que pren en el Sistema Internacional d'unitats la velocitat de la llum en el buit és *exactament* l'indicat en l'equació anterior. Això és conseqüència d'un conveni adoptat en aquell sistema i, òbviament, no implica que s'hagi mesurat amb precisió absoluta el valor de l'esmentada velocitat. De fet, fins el 1983 s'adoptaven definicions independents per a les unitats internacionals de longitud i de temps, i el valor de la velocitat de la llum depenia de la precisió proporcionada pels corresponents dispositius de mesura, però el progressiu augment en aquesta precisió propicià un canvi en la definició del *metre*, que s'estableix actualment com la longitud que recorre la llum en el buit en un interval de temps de $1/299792458$ segons. El valor de μ_0 també és exacte ($4\pi \times 10^{-7}$), de manera que també ho serà el de ε_0 : $1/(\mu_0 c^2) = 1/(4\pi \times 10^{-7} \times 299792458^2)$.

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{F}}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

Si derivem aquesta última equació respecte del temps obtenim:

$$\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2}$$

i, si introduïm l'eq. (A.1), trobem:

$$-\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{F}) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2}$$

Si emprem la relació $-\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{F}) = \nabla^2 \vec{F} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{F})$ (deduïda en l'exercici A.1) i l'eq. (A.8) obtenim, finalment,

$$\nabla^2 \vec{F} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2} \quad (\text{A.10})$$

on $\nabla^2 \vec{F}$ s'obté aplicant l'operador ∇^2 (eq. 2.25) a cada component de $\vec{F}$:

$$\nabla^2 \vec{F} = \vec{u}_x \nabla^2 F_x + \vec{u}_y \nabla^2 F_y + \vec{u}_z \nabla^2 F_z \quad (\text{A.11})$$

Anàlogament s'obté, en derivar l'eq. (A.1) respecte del temps, substituir l'eq. (A.9) i tenir en compte l'eq. (A.2),

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (\text{A.12})$$

Exercici A.1

a) Introduïu la definició (2.25) de l'operador ∇^2 en l'eq. (A.11) i apliqueu les definicions del gradient (eq. 2.35) i de la divergència (eq. A.3) per expressar $\nabla^2 \vec{F} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{F})$ en funció de les derivades parcials dels components de $\vec{F}$ respecte de les coordenades cartesianes ($\vec{F}$ pot ser qualsevol camp vectorial).

b) Desenvolpeu els productes vectorials de l'expressió $-\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{F})$ emprant la definició (A.4) i comproveu que s'obté el mateix resultat que en l'apartat a).

Les eqs. (A.10) i (A.12) admeten un tipus particularment senzill de solucions, les ones *planes*, *monocromàtiques* i *polaritzades linealment* (PML), on els camps elèctric i magnètic oscil·len sinusoidalment en plans perpendiculars entre ells i es propaguen amb velocitat c segons la direcció de la intersecció entre aquests plans. Si prenem els eixos cartesianes x i y paral·lels als camps $\vec{F}$ i $\vec{B}$, l'ona es propagarà segons la direcció de l'eix z i les equacions que descriuen els camps seran

$$\left. \begin{aligned} \vec{F} &= \vec{u}_x F \cos(\omega t - kz + \varphi) \\ \vec{B} &= \vec{u}_y B \cos(\omega t - kz + \varphi) \end{aligned} \right\} \quad (\text{ona PML}) \quad (\text{A.13})$$

on la *frequència angular* ω (radians/s) i el *nombre d'ones angular* k (radians/m) són paràmetres reals positius relacionats per l'equació

$$c = \frac{\omega}{k} \quad (\text{A.14})$$

F i B són les *amplituds* dels camp elèctric i magnètic, i φ és la *fase* de l'ona.

⇒ Per comprovar que les expressions (A.13) dels camps $\vec{F}$ i $\vec{B}$ compleixen les eqs. (A.10) i (A.12) només cal substituir aquelles en aquestes. Així, si substituïm el camp elèctric (que només té component x) en el membre esquerre de l'eq. (A.10) s'obté:

$$\nabla^2 F_x = \frac{\partial^2 F_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F_x}{\partial z^2} = -Fk^2 \cos(\omega t - kz + \varphi)$$

El mateix resultat s'obté si el substituïm en el dret i fem ús de l'eq. (A.14),

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F_x}{\partial t^2} = -\frac{1}{c^2} F \omega^2 \cos(\omega t - kz + \varphi) = -Fk^2 \cos(\omega t - kz + \varphi)$$

D'altra banda, si substituïm les eqs. (A.13) en la primera llei de Maxwell (eq. A.1) i utilitzem l'eq. (A.4) per desenvolupar el producte vectorial $\vec{\nabla} \times \vec{F}$ obtenim:

$$\vec{u}_y F k \sin(\omega t - kz + \varphi) = \vec{u}_y B \omega \sin(\omega t - kz + \varphi)$$

d'on, tenint en compte l'eq. (A.14), es dedueix la següent relació entre les amplituds dels camps elèctric i magnètic:

$$F = cB \quad (\text{A.15})$$

La *densitat d'energia* (energia per unitat de volum) d'un camp electromagnètic (ρ_E) és ([Alonso II] §16.9 i §17.9):

$$\rho_E = \frac{1}{2} \vec{F} \cdot \vec{D} + \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \vec{H}$$

Expressem $\vec{D}$ i $\vec{H}$ en funció de $\vec{F}$ i $\vec{B}$ i calculem la densitat d'energia d'una ona electromagnètica del tipus (A.13) en l'origen de coordenades (per a $\varphi = 0$):

$$\rho_E = \frac{\varepsilon_0}{2} (F \cos \omega t)^2 + \frac{1}{2\mu_0} (B \cos \omega t)^2 \quad (\text{A.16})$$

Si expressem μ_0 en funció de ε_0 (eq. A.7) i B en funció de F (eq. A.15) es troba que el component magnètic de la densitat d'energia és igual a l'elèctric, per la qual cosa:

$$\rho_E = \varepsilon_0 F^2 \cos^2 \omega t$$

Per obtenir la mitjana temporal d'aquesta magnitud integrarem l'expressió anterior sobre un període (vegeu l'eq. (F.8) del tom 1):

$$\bar{\rho}_E = \frac{\int_0^\tau \varepsilon_0 F^2 \cos^2 \omega t \, dt}{\tau} = \frac{\varepsilon_0 F^2}{\tau} \left[\frac{\cos \omega t \sin \omega t}{2\omega} + \frac{1}{2} \int dt \right]_0^\tau = \frac{\varepsilon_0 F^2}{\tau} \left(\frac{\cos \omega \tau \sin \omega \tau}{2\omega} + \frac{\tau}{2} \right)$$

i, si tenim en compte l'eq. (7.7),

$$\bar{\rho}_E = \frac{1}{2} \varepsilon_0 F^2 \quad (\text{ona PML}) \quad (\text{A.17})$$

Un altre tipus de solucions de les eqs. (A.10) i (A.12), més general que les ones PML, són les *planes i monocromàtiques amb estat de polarització arbitrari* (PM), els camps elèctric i magnètic de les quals evolucionen d'acord amb les equacions següents:

$$\left. \begin{aligned} \vec{F} &= \frac{F}{2} \vec{u}_F e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc} \\ \vec{B} &= \frac{F}{2c} \vec{u}_B e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc} \end{aligned} \right\} \quad (\text{ona PM}) \quad (\text{A.18})$$

on $\vec{k}$ és un vector de mòdul $k = \omega/c$ i direcció la de propagació de l'ona, que és perpendicular a $\vec{F}$ ($\vec{k} \cdot \vec{F} = 0$), $\vec{u}_F$ és un vector unitari de $\mathcal{C}^3$ (és a dir, un vector amb tres components complexos tal que $\vec{u}_F^* \cdot \vec{u}_F = 1$) constant, $\vec{u}_B$ és un vector unitari complex que compleix la relació:

$$(\vec{u}_B + \text{cc}) = \frac{\vec{k}}{k} \times (\vec{u}_F + \text{cc}) = \vec{u}_k \times (\vec{u}_F + \text{cc})$$

i el símbol 'cc' representa el complex conjugat de l'expressió que el precedeix. Una forma simple de garantir el compliment d'aquesta darrera equació consisteix en escollir $\vec{u}_B$ en la forma:

$$\vec{u}_B = \vec{u}_k \times \vec{u}_F$$

⇒ Comprovem que les eqs. (A.18) compleixen les (A.10) i (A.12). Si substituïm aquelles en el membre esquerre d'aquestes obtenim:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{F} &= \frac{F}{2} \vec{u}_F \left[-(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] + \text{cc} \\ \nabla^2 \vec{B} &= \frac{F}{2c} \vec{u}_B \left[-(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] + \text{cc} \end{aligned}$$

i, si fem el mateix amb els segons membres,

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2} &= \frac{1}{c^2} \frac{F}{2} \vec{u}_F \left[-\omega^2 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] + \text{cc} \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} &= \frac{1}{c^2} \frac{F}{2c} \vec{u}_B \left[-\omega^2 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] + \text{cc} \end{aligned}$$

Ambdós membres coincideixen si el mòdul de $\vec{k}$ és igual a ω/c .

Els paràmetres que apareixen en les eqs. (A.18) satisfan certes relacions.

⇒ Així, si substituïm l'eq. (A.18) per a $\vec{F}$ en la tercera llei de Maxwell per al buit (eq. A.8) i emprem l'eq. (A.3) tenim:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{F} &= \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_x (-ik_x) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_y (-ik_y) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \\ &\quad + \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_z (-ik_z) e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc} \\ &= -i\vec{k} \cdot \frac{F}{2} \vec{u}_F e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc} \\ &= \vec{k} \cdot \left[\frac{F}{2} \vec{u}_F e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\pi}{2})} + \text{cc} \right] = 0\end{aligned}$$

Com que la direcció de $\vec{F}$ no canvia en variar la fase de l'ona, podem concloure que $\vec{k} \cdot \vec{F} = 0$.

Si substituïm les eqs. (A.18) en la primera llei de Maxwell (eq. A.1) i emprem l'eq. (A.4) obtenim:

$$\begin{aligned}&\vec{u}_x \left[-ik_y \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_z e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + ik_z \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_y e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] \\ &+ \vec{u}_y \left[-ik_z \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_x e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + ik_x \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_z e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] \\ &+ \vec{u}_z \left[-ik_x \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_y e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + ik_y \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_x e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] + \text{cc} \\ &= -i\omega \frac{F}{2c} \vec{u}_B e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + \text{cc}\end{aligned}$$

Si incloem el factor i en la fase, tal i com vàrem fer en l'equació anterior, i iguaem els components x ,

$$k_y \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_z e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\pi}{2})} - k_z \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_y e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\pi}{2})} + \text{cc} = \omega \frac{F}{2c} (\vec{u}_B)_x e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\pi}{2})} + \text{cc}$$

En permutar cíclicament els índexs x , y i z s'obtenen relacions anàlogues per als altres components. Aquestes igualtats s'han de complir en qualsevol punt i instant; en particular, es compliran per a $\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\pi}{2} = 0$:

$$k_y \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_z - k_z \frac{F}{2} (\vec{u}_F)_y + \text{cc} = \omega \frac{F}{2c} (\vec{u}_B)_x + \text{cc}$$

Si expressem ω en funció de k (eq. A.14) i dividim per $F/2k$ tenim:

$$\frac{k_y}{k} (\vec{u}_F)_z - \frac{k_z}{k} (\vec{u}_F)_y + \text{cc} = (\vec{u}_B)_x + \text{cc}$$

$$[\vec{u}_k \times (\vec{u}_F + \text{cc})]_x = (\vec{u}_B + \text{cc})_x$$

En permutar els índexs arribem a la conclusió que:

$$\vec{u}_k \times (\vec{u}_F + \text{cc}) = \vec{u}_B + \text{cc}$$

Apèndix B

Teorema de Pauli-Hellmann-Feynman

En aquest apèndix introduïrem un teorema normalment atribuït a Hans Hellmann i, independentment, a Richard Philips Feynman (premi Nobel de física el 1965), tot i que apareix també en un article anterior de Wolfgang Pauli (premi Nobel de física el 1945), que té aplicacions molt diverses en química quàntica. Considerarem únicament una d'aquestes: el càlcul d'(hiper)polaritzabilitats.

Teorema 1 Sigui $\hat{H}$ un hamiltonià independent del temps que depèn d'un paràmetre ξ i sigui $\Phi_i(\xi)$ una funció pròpia seva normalitzada amb valor propi $E_i(\xi)$:

$$\hat{H}(\xi) \Phi_i(\xi) = E_i(\xi) \Phi_i(\xi) \quad (\text{B.1})$$

Es compleix, doncs, que

$$\frac{\partial E_i(\xi)}{\partial \xi} = \left\langle \Phi_i(\xi) \left| \frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi) \right. \right\rangle \quad (\text{B.2})$$

Observem que aquest resultat no és trivial, ja que les funcions pròpies de $\hat{H}(\xi)$ no tenen perquè ser-ho de $\frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi}$, per la qual cosa, en general,

$$\frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi) \neq \frac{\partial E_i(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi)$$

$\Leftrightarrow$ Derivem l'equació $E_i(\xi) = \langle \Phi_i(\xi) | \hat{H}(\xi) | \Phi_i(\xi) \rangle$:

$$\frac{\partial E_i(\xi)}{\partial \xi} = \left\langle \frac{\partial \Phi_i(\xi)}{\partial \xi} \left| \hat{H}(\xi) \Phi_i(\xi) \right. \right\rangle + \left\langle \Phi_i(\xi) \left| \frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi) \right. \right\rangle + \left\langle \Phi_i(\xi) \left| \hat{H}(\xi) \frac{\partial \Phi_i(\xi)}{\partial \xi} \right. \right\rangle$$

i utilitzem l'eq. (B.1) juntament amb la condició d'hermiticitat de $\hat{H}(\xi)$ (eq. 2.32):

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_i(\xi)}{\partial \xi} &= E \left\langle \frac{\partial \Phi_i(\xi)}{\partial \xi} \middle| \Phi_i(\xi) \right\rangle + \left\langle \Phi_i(\xi) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi) \right\rangle + \left\langle \hat{H}(\xi) \Phi_i(\xi) \middle| \frac{\partial \Phi_i(\xi)}{\partial \xi} \right\rangle \\ &= \left\langle \Phi_i(\xi) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi) \right\rangle + E \left(\left\langle \frac{\partial \Phi_i(\xi)}{\partial \xi} \middle| \Phi_i(\xi) \right\rangle + \left\langle \Phi_i(\xi) \middle| \frac{\partial \Phi_i(\xi)}{\partial \xi} \right\rangle \right) \\ &= \left\langle \Phi_i(\xi) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\xi)}{\partial \xi} \Phi_i(\xi) \right\rangle + E \frac{\partial \langle \Phi_i(\xi) | \Phi_i(\xi) \rangle}{\partial \xi}\end{aligned}$$

Com que hem suposat normalitzada la funció $\Phi_i(\xi)$, la seva norma adoptarà el valor 1 independentment del valor que prengui ξ , amb la qual cosa s'anul·la l'últim terme i s'obté l'eq. (B.2).

Vegem la utilitat que presenta aquest teorema de cara al càlcul d'(hiper)polaritzabilitats. Considerem un sistema de càrregues puntuals —per exemple, una molècula— sotmès a un camp elèctric extern $\vec{F}$ *estàtic i uniforme*. L'hamiltonià del sistema es pot expressar com el de la molècula aïllada ($\hat{H}(\vec{0})$) més el d'interacció d'aquesta amb el camp (eq. (7.60) amb $\vec{B}_0 = 0$ i derivades de $\vec{F}$ nul·les):¹

$$\hat{H}(\vec{F}) = \hat{H}(\vec{0}) + V_0 q - [F_x \hat{d}_x + F_y \hat{d}_y + F_z \hat{d}_z] \quad (\vec{F} \text{ uniforme}) \quad (\text{B.3})$$

Aquest hamiltonià és independent del temps, i cada component cartesià del camp (F_a amb $a = x, y \text{ o } z$) constitueix un paràmetre al qual podem aplicar el teorema de Hellmann-Feynman:

$$\frac{\partial E_i(\vec{F})}{\partial F_a} = \left\langle \Phi_i(\vec{F}) \middle| \frac{\partial \hat{H}(\vec{F})}{\partial F_a} \Phi_i(\vec{F}) \right\rangle \quad (\text{B.4})$$

amb

$$\hat{H}(\vec{F}) \Phi_i(\vec{F}) = E_i(\vec{F}) \Phi_i(\vec{F})$$

Si derivem l'eq. (B.3) respecte de F_a

$$\frac{\partial \hat{H}(\vec{F})}{\partial F_a} = -\hat{d}_a$$

i substituïm en (B.4) obtenim:

$$\frac{\partial E_i(\vec{F})}{\partial F_a} = - \left\langle \Phi_i(\vec{F}) \middle| \hat{d}_a \Phi_i(\vec{F}) \right\rangle \equiv -(d_a)_i(\vec{F}) \quad (\vec{F} \text{ uniforme}) \quad (\text{B.5})$$

¹Com que el camp és uniforme podem prescindir del subíndex 0 que fa referència a l'origen de coordenades.

on $(d_a)_i(\vec{F})$ és el component a del (valor esperat del) moment dipolar en l'estat $\Phi_i(\vec{F})$ de la molècula sotmesa al camp.

$E_i(\vec{F})$ es pot expressar en funció dels components del camp si apliquem el mètode pertorbacional amb $\hat{H}(\vec{0})$ com a hamiltonià no pertorbat:

$$\hat{H}(\vec{0}) \Phi_i(\vec{0}) = E_i(\vec{0}) \Phi_i(\vec{0})$$

i el terme d'interacció amb el camp com a pertorbació:

$$\hat{H}' = V_0 q - [F_x \hat{d}_x + F_y \hat{d}_y + F_z \hat{d}_z]$$

La correcció de primer ordre a l'energia $E_i(\vec{F})$ (eq. 5.38) serà (si suposem que el nivell $E_i^{(0)}$ és no degenerat):

$$\begin{aligned} E_i^{(1)}(\vec{F}) &= \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{H}' \Phi_i(\vec{0}) \rangle \\ &= V_0 q \langle \Phi_i(\vec{0}) | \Phi_i(\vec{0}) \rangle - \sum_{a=x}^z F_a \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle \\ &= V_0 q - \sum_{a=x}^z F_a (d_a)_i(\vec{0}) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

on $(d_a)_i(\vec{0}) \equiv \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle$ és el component a del moment dipolar *permanent* de la molècula en l'estat $\Phi_i(\vec{0})$. La correcció energètica de segon ordre (eq. 5.47) serà:

$$\begin{aligned} E_i^{(2)}(\vec{F}) &= \sum_{k \neq i} \frac{|\langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{H}' \Phi_i(\vec{0}) \rangle|^2}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \\ &= \sum_{k \neq i} \frac{|V_0 q \langle \Phi_k(\vec{0}) | \Phi_i(\vec{0}) \rangle - \sum_{a=x}^z F_a \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle|^2}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \end{aligned}$$

i, com que les funcions d'ona $\Phi_i(\vec{0})$ i $\Phi_k(\vec{0})$ són ortogonals (ja que tenen diferent valor propi per a $\hat{H}(\vec{0})$),

$$E_i^{(2)}(\vec{F}) = \sum_{k \neq i} \frac{|\sum_{a=x}^z F_a \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle|^2}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \quad (\text{B.7})$$

Si desenvolupem el numerador mitjançant la relació (A.8) (pàg. 267) i tenim present l'hermiticitat de l'operador $\hat{d}_a$, podem escriure:

$$\begin{aligned} \left| \sum_{a=x}^z F_a \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right|^2 &= \left(\sum_{a=x}^z F_a \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)^* \sum_{b=x}^z F_b \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle \\ &= \sum_{a=x}^z \sum_{b=x}^z F_a F_b \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle \end{aligned}$$

En substituir aquest resultat en (B.7) i canviar l'ordenació dels sumatoris s'obté, finalment,

$$E_i^{(2)}(\vec{F}) = \sum_{a=x}^z \sum_{b=x}^z F_a F_b \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \quad (\text{B.8})$$

Si introduïm (B.6) i (B.8) en el desenvolupament pertorbacional (5.34) de $E_i(\vec{F})$ tenim,

$$\begin{aligned} E_i(\vec{F}) &= E_i(\vec{0}) + E_i^{(1)}(\vec{F}) + E_i^{(2)}(\vec{F}) + \dots \\ &= E_i(\vec{0}) + V_0 q - \sum_{a=x}^z F_a (d_a)_i(\vec{0}) \\ &\quad + \sum_{a=x}^z \sum_{b=x}^z F_a F_b \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

D'acord amb l'eq. (B.5), el moment dipolar de la molècula en presència del camp $\vec{F}$ pot obtenir-se en derivar l'expressió anterior respecte dels components F_a d'aquest vector:²

$$\begin{aligned} (d_a)_i(\vec{F}) &= (d_a)_i(\vec{0}) - \sum_{b=x}^z F_b \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \\ &\quad - \sum_{b=x}^z F_b \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} - \dots \\ &= (d_a)_i(\vec{0}) - \sum_{b=x}^z F_b \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} - \dots \end{aligned}$$

Si comparem aquesta equació amb l'eq. (7.41) (referida a l'estat estacionari 'i' del sistema aïllat), obtenim una expressió per a la polaritzabilitat de dipol en l'estat 'i' a partir de les funcions estacionàries del sistema aïllat i de les seves energies:

$$(\alpha_{ab})_i = - \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \quad (\text{B.10})$$

Anàlogament s'obté una expressió per a la hiperpolaritzabilitat de dipol $(\beta_{abc})_i$ en funció de la correcció pertorbativa de tercer ordre a l'energia $(E_i^{(3)}(\vec{F}))$, i així successivament.

²Els dos últims termes apareixen pel fet que el component F_a pot aparèixer com a primer o segon factor en els productes $F_a F_b$ de l'últim terme de l'eq. (B.9).

Observem que, com que un complex i el seu conjugat tenen la mateixa part real, la polaritzabilitat de dipol és un tensor simètric:

$$\begin{aligned} (\alpha_{ba})_i &= - \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \\ &= - \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_b \Phi_i(\vec{0}) \rangle^* \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle^* \right)}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} = (\alpha_{ab})_i \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Els seus elements diagonals es poden expressar en la forma, més compacta,

$$\begin{aligned} (\alpha_{aa})_i &= - \sum_{k \neq i} \frac{2 \operatorname{Re} \left(\langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \langle \Phi_k(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_i(\vec{0}) \rangle \right)}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \\ &= - \sum_{k \neq i} \frac{2 \left| \langle \Phi_i(\vec{0}) | \hat{d}_a \Phi_k(\vec{0}) \rangle \right|^2}{E_i(\vec{0}) - E_k(\vec{0})} \end{aligned}$$

En substituir l'eq. (B.10) en la (B.9):

$$E_i(\vec{F}) = E_i(\vec{0}) + V_0 q - \sum_{a=x}^z F_a (d_a)_i(\vec{0}) - \sum_{a=x}^z F_a^2 \frac{(\alpha_{aa})_i}{2} - \sum_{a=x}^z \sum_{b>a}^z F_a F_b (\alpha_{ab})_i - \dots \quad (\text{B.12})$$

i derivar respecte dels components del camp uniforme $\vec{F}$ s'obté:

$$\left(\frac{\partial E_i(\vec{F})}{\partial F_a} \right)_{\vec{F} \text{ unif}} = - (d_a)_i(\vec{0}) - \sum_{b=x}^z F_b (\alpha_{ab})_i - \dots \quad (\text{B.13})$$

Per a $\vec{F} = \vec{0}$ s'anul·len tots els termes d'aquest desenvolupament tret del primer, i per tant, els components del moment dipolar permanent es podran expressar com derivades primeres de l'energia respecte del camp a camp nul:

$$\left(\frac{\partial E_i(\vec{F})}{\partial F_a} \right)_{\vec{F} \text{ unif}, \vec{F}=0} = - (d_a)_i(\vec{0}) \quad (\text{B.14})$$

Aquesta equació és el cas particular de l'eq. (B.5) que correspon a $\vec{F} = 0$. Si derivem novament l'eq. (B.13) i prenem $\vec{F} = \vec{0}$ obtenim expressions per als components de la polaritzabilitat com derivades segones de l'energia a camp nul:

$$\left(\frac{\partial^2 E_i(\vec{F})}{\partial F_a \partial F_b} \right)_{\vec{F} \text{ unif}, \vec{F}=0} = - (\alpha_{ab})_i \quad (\text{B.15})$$

Si incloem més termes en el desenvolupament (B.12) obtindrem expressions per a les successives hiperpolaritzabilitats de dipol:

$$\left(\frac{\partial^3 E_i(\vec{F})}{\partial F_a \partial F_b \partial F_c} \right)_{\vec{F}=\vec{0}} = -(\beta_{abc})_i \quad \text{etc.} \quad (\text{B.16})$$

Si, en lloc de considerar un camp elèctric uniforme, considerem un que variï linealment amb les coordenades cartesianes, l'hamiltonià del sistema (eq. (7.60) amb $\vec{B}_0 = 0$ i derivades de $\vec{F}$ d'ordre superior a 1 nul·les) serà, en lloc de (B.3),

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{F}) &= \hat{H}(\vec{0}) + V_0 q - \left[(F_x)_0 \widehat{d_x} + (F_y)_0 \widehat{d_y} + (F_z)_0 \widehat{d_z} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \widehat{Q_{xx}} + \frac{\partial F_x}{\partial y} \widehat{Q_{xy}} + \dots + \frac{\partial F_z}{\partial z} \widehat{Q_{zz}} \right) \end{aligned}$$

Un procediment anàleg al que ens ha portat fins a les eqs. (B.10), (B.15) i (B.16) permetria obtenir expressions paral·leles a aquestes per a les (hiper)polaritzabilitats de quadrupol, i així successivament.

Apèndix C

Balanços d'energia i moment en un procés monofotònic

Suposem que una molècula absorbeix un fotó de freqüència ν i adquireix únicament energia cinètica translacional. Donat que el fotó és una partícula que viatja a la velocitat c , els balanços d'energia i moment lineal del sistema han d'establir-se en el marc de la mecànica relativista. D'acord amb aquesta teoria, l'energia total d'un cos en moviment és Mc^2 i el seu moment lineal és (en mòdul) Mv , on M , massa del cos, augmenta amb la seva velocitat v en la forma:

$$M = \frac{M_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

M_0 s'anomena *massa en repòs* del cos, ja que és la seva massa per a $v = 0$. Suposarem que la molècula està inicialment en repòs en el sistema de referència inercial adoptat. Si l'energia del fotó absorbit s'inverteix en accelerar la molècula, la massa d'aquesta passarà del seu valor en repòs M_0 a un valor M superior per efecte de l'absorció, i la llei de conservació de l'energia total del sistema molècula + fotó adoptarà la forma:

$$h\nu + M_0c^2 = Mc^2 = \frac{M_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}c^2 \quad (\text{C.1})$$

La conservació del moment lineal total del sistema exigeix que el moment del fotó desaparegut sigui transferit completament a la molècula; el primer és $h\nu/c$ (eq. 7.143) i el moment adquirit per la molècula és Mv , de manera que:

$$\frac{h\nu}{c} = Mv = \frac{M_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}v \quad (\text{C.2})$$

Si elevem al quadrat ambdós membres d'aquesta equació podem aïllar la relació v^2/c^2 :

$$\begin{aligned}\frac{h^2\nu^2}{c^2} &= \frac{M_0^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \\ \frac{v^2}{c^2} &= \frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \\ \frac{v^2}{c^2} &= \frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} / \left(\frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1\right)\end{aligned}$$

en substituir aquest resultat en l'eq. (C.1) s'obté:

$$\begin{aligned}h\nu + M_0 c^2 &= \frac{M_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} / \left(\frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1\right)}} = \frac{M_0 c^2}{\sqrt{1 / \left(\frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1\right)}} = M_0 c^2 \sqrt{\frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1} \\ \frac{h\nu}{M_0 c^2} + 1 &= \sqrt{\frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1}\end{aligned}$$

i, si elevem al quadrat ambdós membres,

$$\frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1 + 2\frac{h\nu}{M_0 c^2} = \frac{h^2\nu^2}{M_0^2 c^4} + 1$$

és a dir,

$$\frac{h\nu}{M_0 c^2} = 0$$

Com que $M_0 c^2 \neq 0$, arribem a la conclusió que l'energia radiant absorbida ha de ser nul·la:

$$h\nu = 0$$

és a dir, *no és possible que una molècula absorbeixi un fotó augmentant exclusivament la seva energia cinètica traslacional.*

Si la molècula adquireix energia interna a més a més d'energia cinètica, la seva massa en repòs augmenta (passa de M_0 a $M'_0 > M_0$) i les lleis de conservació (C.1) i (C.2) adopten la forma:

$$\begin{aligned}h\nu + M_0 c^2 &= M' c^2 \\ \frac{h\nu}{c} &= M' v\end{aligned}\tag{C.3}$$

on

$$M' = \frac{M'_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\tag{C.4}$$

De la segona llei s'obté

$$M'c^2 = h\nu \frac{c}{v}$$

i, si substituïm en la primera,

$$\begin{aligned} h\nu + M_0c^2 &= h\nu \frac{c}{v} \\ \frac{v}{c} &= \frac{h\nu}{h\nu + M_0c^2} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Les energies dels fotons utilitzats en quasi totes les tècniques espectroscòpiques són petites enfront de l'energia en repòs de qualsevol àtom o molècula. En efecte, per al més lleuger dels àtoms (l'hidrogen) aquesta energia, expressada en unitats de freqüència, és de:

$$\frac{M_0c^2}{h} \approx \frac{m_uc^2}{h} \approx \frac{1,66 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2}{6,63 \times 10^{-34}} = 2,25 \times 10^{23} \text{ Hz} \quad (\text{C.6})$$

Els raigs X més energètics tenen freqüències de 3×10^{19} Hz i només els raigs γ més energètics assoleixen freqüències comparables amb el valor (C.6). Per tant, en qualsevol tècnica espectroscòpica exceptuant, en tot cas, l'espectroscòpia Mössbauer (apartat 7.1.1), podrem menysprear $h\nu$ enfront de M_0c^2 en l'eq. (C.5):

$$h\nu \ll M_0c^2 \implies \frac{v}{c} = \frac{h\nu}{M_0c^2} \quad (\text{C.7})$$

la qual cosa condueix a l'equació no relativista de conservació del moment lineal:

$$M_0v = \frac{h\nu}{c} \quad (\text{C.8})$$

D'altra banda, l'eq. (C.7) posa de manifest que $v \ll c$, la qual cosa permet substituir el membre dret de l'eq. (C.4) pels dos primers termes del seu desenvolupament en sèrie de potències de v^2/c^2 :

$$M' \approx M'_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \right)$$

En substituir aquest resultat en la llei de conservació de l'energia (eq. C.3) s'obté:

$$h\nu + M_0c^2 = M'_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \right) c^2$$

és a dir,

$$h\nu = M'_0c^2 - M_0c^2 + \frac{1}{2}M_0v^2$$

$M'_0c^2 - M_0c^2$ és l'augment en l'energia interna de la molècula (ΔE_{int}), de manera que l'equació que hem obtingut no és res més que la formulació no relativista d'aquella llei de conservació:

$$h\nu = \Delta E_{int} + \frac{1}{2}M_0v^2 \quad (\text{C.9})$$

- ☞ Calculem, a partir de l'eq. (C.8), la velocitat de retrocés d'un àtom d'hidrogen que absorbeix un fotó d'energia suficient per ionitzar-se ($0,5 \text{ hartrees} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$):

$$v \approx \frac{h\nu}{m_u c} \approx \frac{2,18 \times 10^{-18} \text{ J}}{1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}} \approx 4,4 \text{ m/s}$$

L'energia cinètica que correspon a aquesta velocitat:

$$\frac{1}{2} m_u v^2 \approx 1,6 \times 10^{-26} \text{ J}$$

és vuit ordres de magnitud inferior a l'energia del fotó absorbit i pot ser negligida en l'eq. (C.9).

Estimacions anàlogues permeten concloure que *l'energia de retrocés és negligible en quasi totes les tècniques espectroscòpiques, constituint l'espectroscòpia Mössbauer la principal excepció*. Un raonament paral·lel permet estendre les conclusions anteriors a processos d'emissió espontània.

L'energia cinètica mitjana dels àtoms (o molècules) d'un gas ideal a una temperatura de 20°C és:

$$\frac{3}{2} k_B T \approx 6 \times 10^{-21} \text{ J}$$

i per tant, l'energia de retrocés suposarà una fracció molt petita de l'energia tèrmica. En canvi, si l'energia adquirida en els processos d'absorció pogués transformar-se íntegrament en energia cinètica, l'escalfament de la mostra seria significatiu. Així, l'energia dels fotons capaços d'ionitzar l'hidrogen és unes 360 vegades superior a l'energia cinètica mitjana dels àtoms a 20°C . Encara que les lleis de conservació prohibeixen aquesta transformació per a un àtom aïllat, la transferència energètica pot produir-se durant una col·lisió amb un altre cos massiu.

Apèndix D

Anàlisi de Fourier d'un pols monocromàtic

Una funció de variable real $f(t)$ amb $t > 0$ (que compleixi certes condicions força generals) es pot descompondre com a suma o superposició de funcions del tipus $\cos \omega t$ (amb $\omega > 0$) modulades per uns “coeficients” $g(\omega)$:

$$f(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} g(\omega) \cos \omega t d\omega$$

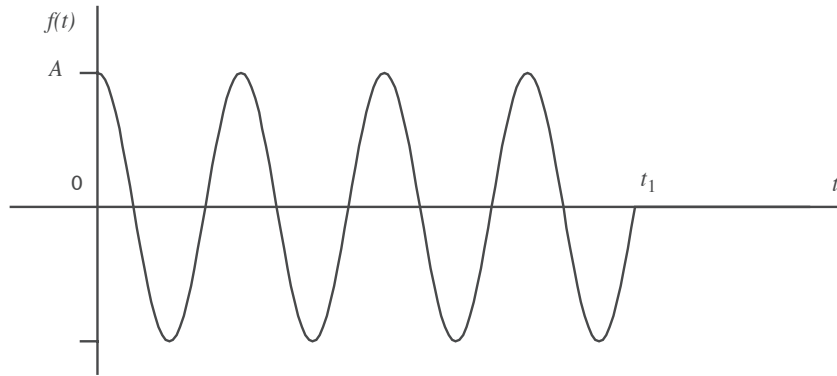
Es pot demostrar que $g(\omega)$ està relacionada amb $f(t)$ mitjançant l'operació matemàtica coneguda com a *transformació de Fourier en cosinus* ($\mathcal{F}_c$):

$$g(\omega) = \mathcal{F}_c \{f(t)\} \equiv \int_0^{\infty} f(t) \cos \omega t dt$$

Considerem una molècula sotmesa a una ona electromagnètica PML de freqüència angular ω_0 que actua durant un curt interval de temps $(0, t_1)$ (un *pols* monocromàtic de radiació). Si l'ona es propaga segons la direcció de l'eix z i està polaritzada segons la de l'eix x , el component x del seu camp elèctric i el component y del seu camp magnètic (ambdós en l'origen de coordenades) són funcions de t que prenen els valors $A \cos \omega_0 t$ (amb $A = F$ o B) en un interval $(0, t_1)$ i s'anul·len fora del mateix (vegeu les eqs. (7.6) i la fig. D.1):

$$f(t) = \begin{cases} A \cos \omega_0 t & \text{per a } x \in (0, t_1) \\ 0 & \text{per a } x \notin (0, t_1) \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

La transformada de Fourier en cosinus d'aquesta funció es pot calcular fàcilment si fem l'expressió per al producte de dos cosinus recollida en l'apèndix D del

Figura D.1: Un pols monocromàtic de radiació de durada t_1 .

tom 1:

$$\begin{aligned}
 g(\omega) &= \int_0^{t_1} A \cos \omega_0 t \cos \omega t dt \\
 &= \frac{A}{2} \int_0^{t_1} [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] dt \\
 &= \frac{A}{2} \left[\frac{\sin(\omega_0 - \omega)t_1}{\omega_0 - \omega} + \frac{\sin(\omega_0 + \omega)t_1}{\omega_0 + \omega} \right]
 \end{aligned}$$

La freqüència de la radiació que s'usa en les diferents tècniques espectroscòpiques és molt més gran que la unitat (vegeu la discussió que segueix a l'eq. (7.84)), de manera que el quocient $\frac{\sin(\omega_0 + \omega)t_1}{\omega_0 + \omega}$ serà negligible, i el mateix ocurrirà amb $\frac{\sin(\omega_0 - \omega)t_1}{\omega_0 - \omega}$ excepte per a valors de ω molt propers a ω_0 . Per a aquests valors la funció $g(\omega)$ es redueix, doncs, a:

$$g(\omega) \approx \frac{A}{2} \frac{\sin(\omega_0 - \omega)t_1}{\omega_0 - \omega}$$

funció que decau ràpidament quan ω s'allunya de ω_0 (fig. D.2). Es pot demostrar que el límit de $g(\omega)$ per a $t_1 \rightarrow \infty$ és proporcional a la *delta de Dirac* $\delta(\omega_0 - \omega)$:

$$\lim_{t_1 \rightarrow \infty} g(\omega) = \frac{\pi A}{2} \delta(\omega_0 - \omega)$$

la qual s'anul·la per a tot valor de ω excepte ω_0 , on es fa infinita. La delta de Dirac és, doncs, la transformada de Fourier en cosinus d'una funció de t que pren els valors $A \cos \omega_0 t$ per a qualsevol $t > 0$:

$$f(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\pi A}{2} \delta(\omega_0 - \omega) \cos(\omega t) d\omega = A \cos \omega_0 t \quad \text{amb } t > 0$$

Aquesta funció de t representa, per tant, una ona *estrictament* monocromàtica, en el sentit que la seva descomposició de Fourier conté una sola component de

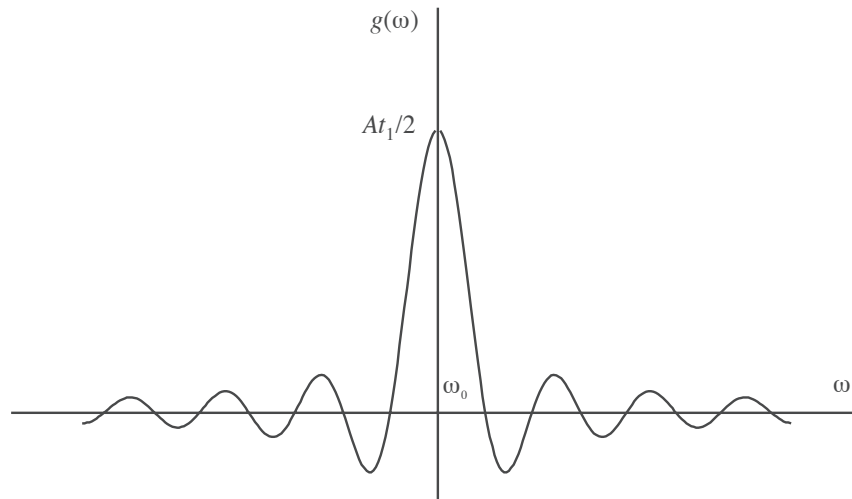
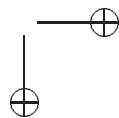
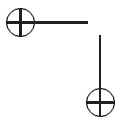
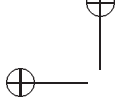


Figura D.2: Transformada de Fourier en cosinus d'un pols monocromàtic de radiació de freqüència ω_0 i durada t_1 .

freqüència ω_0 . No podem dir el mateix, en canvi, del pols finit (D.1), la descomposició del qual en ones estrictament monocromàtiques conté no sols la de freqüència *nominal* ω_0 , sinó també ones de freqüències properes a ω_0 en proporcions determinades per la funció $g(\omega)$ (fig. D.2). En passar a la interpretació quàntica o corpuscular de la radiació, els fotons d'una irradiació de duració infinita tenen una freqüència ben definida (ω_0); en canvi, la freqüència dels fotons d'un pols finit presenta certa indeterminació, que pot mesurar-se per l'amplada del màxim principal de la corba $g(\omega)$. Això explica que aquests fotons puguin induir transicions entre nivells E_s i E_i tals que ω_{si} no coincideixi exactament amb la freqüència nominal ω_0 de la radiació (eqs. (7.87) i (7.89)), sense que això impliqui una violació de la llei de conservació de l'energia.



Apèndix E

Programari

La majoria de tècniques computacionals descrites en aquest text han estat implementades en diferents paquets de programari informàtic. Per donar al lector una idea dels mètodes dels quals es disposa actualment per realitzar estudis aplicant la química quàntica, creiem que és interessant esmentar les característiques principals dels paquets informàtics més populars. Aquesta descripció no pretén ser exhaustiva i s'hi han inclòs únicament els paquets més generals, comercials o de distribució lliure, que permeten a l'usuari realitzar diferents tasques en un entorn integrat. La informació que es dona pot variar substancialment en un futur no massa llunyà, atès que molts d'aquests programes es troben en evolució contínua i tenen al darrere tot un equip de químics quàntics i d'informàtics que van incorporant de manera relativament ràpida tots els avenços teòrics i metodològics que apareixen en la bibliografia científica. La llista següent presenta els diferents paquets simplement seguint l'ordre alfabètic del nom o de les sigles usades per designar-los. Per facilitar a l'usuari l'obtenció d'informació detallada i actualitzada del desenvolupament de versions noves de cada paquet i del preu de les llicències corresponents s'hi inclouen també les adreces de les pàgines web (actives el juliol del 2003) que mantenen els seus desenvolupadors.

E.1 ADF

L'ADF (*Amsterdam Density Functional program*) és un paquet de programes per a la realització de càlculs basats en la teoria del funcional de la densitat. Els algorismes principals han estat desenvolupats pels grups de química teòrica de la Vrije Universiteit d'Amsterdam, i la Universitat de Groningen dels Països Baixos i la Universitat de Calgary del Canadà. Els dos programes principals de què consta el paquet són l'ADF (per a càlculs moleculars) i el BAND, per a l'estudi d'estructures periòdiques (polímers, superfícies i sòlids). A part d'aquests dos programes, el paquet inclou diverses utilitats per al preprocessament i postprocessament de les dades generades pels programes principals. La darrera versió disponible, ADF 2000, està escrita en FORTRAN 90, amb algunes extensions escrites en C. Una

de les característiques més destacades de l'ADF és l'ús d'orbitals de tipus Slater com a base i l'opció d'usar l'aproximació *frozen core* per disminuir el nombre de funcions de base (no permet l'ús de pseudopotencials).

El programa ADF permet calcular l'estructura electrònica per a molècules en l'estat fonamental o en estats excitats usant tant càlculs de tipus *spin-restricted* com càlculs amb polarització d'spin. Per a això, es pot escollir entre funcionals locals (LDA) i funcionals no locals (GGA). No hi ha, però, la possibilitat d'usar funcionals híbrids. En el paquet trobem rutines per optimitzar la geometria de mínims i d'estats de transició, així com eines per traçar una coordenada de reacció. Pel que fa al càlcul de propietats, l'ADF permet el càlcul de freqüències harmòniques, intensitats IR i propietats termodinàmiques. Mitjanç ant l'ús de tècniques DFT dependents del temps (*Time-dependent DFT*), permet també el càlcul de propietats resposta, com ara les (hiper)polaritzabilitats dependents de la freqüència, les energies d'excitació, les intensitats Raman i els coeficients de dispersió. El paquet disposa també de les eines necessàries per al càlcul de desplaçaments químics en experiments d'RMN i de propietats determinades en experiments d'ESR. El programa permet també la inclusió d'efectes relativistes en l'aproximació relativista escalar (opcionalment, permet també la inclusió de l'acoblament spin-òrbita) usant el formalisme ZORA. S'hi ha inclòs també la possibilitat de considerar els efectes del dissolvent mitjançant el mètode COSMO.

A part dels diferents mòduls per calcular propietats ADF, inclou també un conjunt extensiu d'eines per a l'anàlisi de l'estructura electrònica, com ara l'anàlisi de poblacions de Mulliken. Una opció interessant és la possibilitat de realitzar l'anàlisi per fragments moleculars, així com el desglossament de les energies d'interacció en fragments segons les representacions de simetria del grup puntual de simetria del sistema estudiat.

Per facilitar l'ús del programa hi ha també disponible una interfície gràfica d'usuari (GUI) basada en el paquet Cerius2, de molecular Simulations Inc., que permet tant preparar el càlcul com l'anàlisi posterior de resultats en un mateix entorn gràfic.

Per a una informació actualitzada del desenvolupament del programa així com de les condicions per adquirir una llicència d'ús, us recomanem que consulteu la pàgina web de Scientific Computing & Modelling (<http://www.scm.com>), que és la companyia creada per a la distribució d'ADF.

E.2 ALCHEMY

Alchemy 2000 és una interfície gràfica d'usuari per executar càlculs de mecànica molecular i semiempírics en ordinadors personals. Pel que fa als càlculs quàntics semiempírics, usa com a programa de càlcul el paquet MOPAC, del qual trobareu una descripció detallada més endavant. Per obtenir més informació sobre les característiques tècniques d'Alchemy i el preu de les llicències, podeu consultar la pàgina web de SciVision (<http://www.scivision.com>), que és l'empresa que la comercialitza.

E.3 AMPAC i AMSOL

Els tres paquets més populars per a l'estudi de l'estructura electrònica de molècules a nivell semiempíric, AMPAC, AMSOL i MOPAC, són, de fet, desenvolupaments d'un mateix programa comú. Les versions AMPAC 1.0 i MOPAC 3.0 es van crear a partir de la versió 2.0 de MOPAC, mentre que AMSOL és una derivació de la versió 2.1 d'AMPAC. A causa d'aquest origen comú, tots tres programes comparteixen moltes característiques pel que fa al format dels fitxers d'entrada i de resultats. Malgrat això, cadascun dels tres paquets ha estat dissenyat per a propòsits específics. Així com AMPAC i MOPAC són paquets d'ús general, AMSOL està pensat per realitzar pràcticament de manera exclusiva càlculs amb inclusió de l'efecte del dissolvent.

Pel que fa a AMPAC, es tracta d'un paquet que inclou una interfície gràfica d'usuari que permet preparar les dades necessàries per realitzar els càlculs de manera molt senzilla. Es tracta, en concret, de la versió original de la interfície gràfica a partir de la qual es va desenvolupar Gaussview, la interfície gràfica comercialitzada per Gaussian Inc. per ser utilitzada per a la preparació de càlculs de Gaussian. Si no es vol usar la interfície gràfica, també és possible executar un càlcul amb el programa AMPAC a partir d'un fitxer de text en format ASCII per especificar les característiques del sistema i dels mètodes que es volen emprar en el càlcul.

Pel que fa als mètodes de càlcul, a AMPAC trobem els hamiltonians semiempírics AM1, SAM1, SAM1/d, MNDO, MNDO/d, MNDOC, MINDO/3 i PM3. Els mètodes que hi ha programats per considerar els efectes del dissolvent són l'SM1-SM3 i el COSMO. El paquet permet optimitzar geometries, localitzar estats de transició i calcular freqüències de vibració, i inclou també algorismes per a la determinació de camins de reacció i de *simulated annealing* per a la cerca de conformacions de baixa energia. Disposa també de molts algorismes alternatius i de paràmetres per controlar de manera detallada l'execució dels càlculs. Pel que fa a les propietats moleculars, permet, entre d'altres, avaluar propietats òptiques no lineals i paràmetres d'ESR.

Per obtenir més informació sobre AMPAC, consulteu la pàgina web de Semichem Inc., que és l'empresa que en comercialitza la darrera versió disponible (<http://www.semichem.com>).

E.4 CADPAC

El *Cambridge Analytic Derivatives Package* (CADPAC) és un paquet de programes per al càlcul de l'estructura electrònica de molècules mitjançant mètodes *ab initio* (HF, Moller-Plesset i diversos mètodes postHF) o mètodes DFT (locals, no locals i híbrids). Permet realitzar càlculs SCF per a molècules de fins a 1.000 funcions de base de tipus *s*, *p*, *d* o *f*, així com càlculs amb pseudopotencials per als metalls de transició. Per als càlculs SCF hi ha programades diferents versions (*in memory*, *in core*, i convencional), que permeten optimitzar els recursos de càlcul segons la mida del sistema que es vol estudiar. El paquet també porta

incorporades rutines per al càlcul analític de gradients i constants de força, localització automàtica de punts estacionaris i càlcul de diverses propietats com ara multipols elèctrics, polaritzabilitats, magnetitzabilitats, desplaçaments químics a RMN, intensitats IR, Raman i de dicroisme circular vibracional, etc., utilitzant diferents mètodes. Per a una informació més detallada de les capacitats del programa, així com de les condicions per adquirir una llicència d'ús (es pot obtenir de manera gratuïta), us recomanem que consulteu la pàgina web <http://www-theor.ch.cam.ac.uk/software/cadpac.html> de la Universitat de Cambridge.

E.5 Chem3D

Chem3D és un paquet integrat de modelatge molecular per a PC i Macintosh. Permet realitzar càlculs de mecànica molecular i quàntics (*extended* Hückel) o ser utilitzat com a interfície gràfica d'usuari per als paquets MOPAC i GAUSSIAN, del quals trobareu una descripció detallada més endavant. Per obtenir més informació sobre les característiques tècniques de Chem3D i del preu de les llicències, podeu consultar la pàgina web de CambridgeSoft, que és l'empresa que la comercialitza (<http://www.camsoft.com>).

E.6 DALTON

Amb el nom de DALTON es designa un conjunt de programes de química quàntica per al càlcul de propietats moleculars emprant mètodes SCF, MP2, MCSCF o CC. Els punts forts del programa es troben, segons els seus autors, en el càlcul de propietats magnètiques i elèctriques (dependents o independents del temps), així com en l'estudi de superfícies d'energia potencial moleculars. Malgrat que en la versió actual (Release 1.2) no es poden realitzar càlculs de tipus DFT, els autors han anunciat que aquesta possibilitat s'inclourà en la propera versió. Encara que el codi es distribueix de manera gratuïta, cal demanar abans una llicència als autors. Per a més detalls, podeu consultar la pàgina web: <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>, de la Universitat d'Oslo.

E.7 deMon

deMon (*density of Montréal*) és un paquet de programes per al càlcul de l'estructura electrònica d'àtoms i de molècules emprant mètodes DFT. El mòdul principal, deMon-KS v3.4, permet realitzar càlculs DFT amb o sense polarització d'spin usant una varietat de funcionals tant locals com no locals. Com a funcions de base s'usen funcions gaussianes, amb la possibilitat d'usar també pseudopotencials per als àtoms més pesants. Juntament amb el programa es distribueix també una col·lecció de conjunts de funcions de base desenvolupada pels mateixos autors del programa. El programa permet també el càlcul analític del gradient de l'energia i disposa de diversos algorismes per a la localització automàtica d'estats

estacionaris. El mòdul de propietats, deMon-Properties, permet l'anàlisi de població, el càlcul de moments multipolars elèctrics, l'obtenció de mapes de densitat de càrrega i de potencial electrostàtic, el càlcul de la funció de localització electrònica (ELF) i la localització de punts crítics de la densitat electrònica. En el paquet podreu trobar també un mòdul, deMon-NMR, que permet el càlcul de desplaçaments químics i d'acoblements en experiments d'RMN. Per usar deMon cal adquirir una llicència. Podeu trobar informació sobre aquest paquet a la pàgina web <http://www.sims.nrc.ca/sims/deMon/public.html>, que mantenen els desenvolupadors de deMon de la Universitat de Monreal.

E.8 GAMESS

GAMESS són les sigles corresponents a *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*. Es tracta d'un paquet integrat de programes per a l'estudi de l'estructura electrònica d'àtoms i de molècules mitjançant mètodes *ab initio*, semi-empírics i DFT. Els mètodes *ab initio* disponibles són RHF, UHF, ROHF, GVB i MCSCF. GAMESS disposa també de mòduls per a la realització de càlculs MP2 i CI. Pel que fa als mètodes semiempírics, inclou els hamiltonians MNDO, AM1 i PM3. Amb aquest paquet es poden realitzar també càlculs DFT emprant tots els funcionals més populars. El paquet GAMESS permet optimitzar geometries moleculars, localitzar estats de transició, i calcular coordenades de reacció, així com freqüències i intensitats vibracionals. El programa conté també un conjunt de mòduls que permeten estudiar propietats òptiques tant lineals com no lineals, incloure una correcció aproximada per tenir en compte els efectes de l'acoblament spin-òrbita, calcular la trajectòria clàssica sobre una superfície de potencial *ab initio*, incloure els efectes de la solvatació emprant diferents models, realitzar l'anàlisi de multipols distribuïts o la descomposició de l'energia de Morokuma.

Una de les característiques més apreciades de GAMESS és que disposa d'algorismes robustos que permeten disposar d'un grau de control força elevat sobre les diferents subrutines emprades. En aquest aspecte, GAMESS és superior a altres programes en l'estudi de sistemes que presenten problemes de convergència o altres dificultats tècniques.

L'entrada de dades a GAMESS es realitza a partir d'un fitxer ASCII, que, malgrat que no té una estructura massa complicada és una mica més confús que el d'altres programes similars, com ara GAUSSIAN. Per a l'anàlisi gràfica dels resultats es pot emprar l'aplicació *MacMolplot*, que permet representar la geometria molecular (i inclou la possibilitat d'animacions al llarg de camins de reacció) i visualitzar diferents propietats, com ara la densitat electrònica, el potencial electrostàtic o els orbitals moleculars, tant en dos dimensions (mapes de contorn) com en tres o els modes normals de vibració.

Actualment es disposa de diferents versions de GAMESS que poden ser instal·lades en diferents plataformes, que van des dels ordinadors personals (PC o Mac) fins als ordinadors més potents, passant per tots els tipus d'estacions de treball. S'han posat també a punt versions paral·leles que funcionen tant en ordinadors multiprocessador com en clústers d'estacions de treball. Un dels factors clau de

la relativa popularitat de GAMESS és que es tracta d'un programa de distribució gratuïta. Actualment hi ha dues versions de GAMESS disponibles, una de nord-americana (GAMESS-US) i una altra anglesa (GAMESS-UK). Podeu trobar més detalls sobre cadascuna de les dues versions a les pàgines web següents:

US: <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>

UK: <http://www.dl.ac.uk/CFS/cfs.html>

E.9 GAUSSIAN

GAUSSIAN és, sense cap mena de dubte, el paquet integrat més popular per a la realització de càlculs de l'estructura electrònica d'àtoms i de molècules. La seva popularitat és probablement deguda, en primer lloc, al format relativament senzill en què s'especifiquen les característiques del càlcul mitjançant un fitxer de text ASCII, i, en segon lloc, a la gran varietat de nous mètodes i algorismes que s'han anat incorporant en cadascuna de les successives versions.

Malgrat que una gran part dels usuaris de GAUSSIAN segueix preferint introduir les dades usant un fitxer de text, s'han desenvolupat nombroses interfícies gràfiques d'usuari (GaussView, Cerius2, UniChem, AMPAC GUI, Chem3D, Viewmol o Spartan) que permeten introduir les dades necessàries per al càlcul i analitzar-ne posteriorment els resultats visualitzant la geometria molecular, els orbitals, la densitat electrònica, el potencial electrostàtic, i els modes normals de vibració, o bé simular l'espectre IR. Darrerament ha aparegut també WebMO, una interfície gràfica d'usuari que té la particularitat que permet executar GAUSSIAN a un usuari remot a través d'una pàgina web. L'usuari accedeix mitjançant el seu navegador a una pàgina web on pot construir amb un editor gràfic i diferents formularis HTML un fitxer de dades que és enviat posteriorment a un servidor on s'executa GAUSSIAN. Un cop finalitzat, es construeix una pàgina web amb la informació continguda en el fitxer de resultats i aquesta es retorna a l'usuari remot, que la pot consultar des del seu navegador.

Pel que fa als mètodes de càlcul, GAUSSIAN permet usar un gran nombre de mètodes ab initio (RHF, UHF, ROHF, MPn, CI, CC, QCI, MCSCF, CBS o G2), DFT (tots els funcionals locals, no locals i híbrids més populars) i semi-empírics (AM1, PM3 i ZINDO). La majoria d'aquests mètodes es poden usar també en combinació amb camps de forces (Amber, Dreiding i UFF) per realitzar càlculs híbrids QM/MM emprant el mètode ONIOM. El programa inclou també una extensa col·lecció de funcions de base i de pseudopotencials de diversa qualitat que cobreixen pràcticament tota la taula periòdica. GAUSSIAN permet usar els mètodes esmentats per optimitzar de manera automàtica la geometria molecular, localitzar estats de transició, trobar coordenades intrínseques de reacció i calcular un gran nombre de propietats moleculars (espectres IR i UV-visible, desplaçaments químics d'RMN, propietats òptiques no lineals, etc.). El paquet disposa també de diferents algorismes per incloure els efectes del dissolvent o per realitzar anàlisis de població. Pel que fa a l'estudi d'estats excitats, GAUSSIAN permet emprar el formalisme CIS o la realització de càlculs TD-DFT emprant diferents funcionals. El programa permet també usar nombrosos paràmetres de control que permeten

modificar diferents aspectes numèrics del càlcul.

El preu que cal pagar per la gran varietat de prestacions que ofereix GAUSSIAN és que l'usuari ha d'invertir una certa quantitat de temps a familiaritzar-se amb les diferents opcions que té a la seva disposició. Els fitxers de resultats de GAUSSIAN contenen, a més, una gran quantitat d'informació, sovint en un format força críptic, entre la qual cal saber trobar el que es busca. Un problema addicional és que a causa de la gran complexitat del codi, sovint s'hi detecten errors que, malgrat que són corregits en versions posteriors, poden resultar en una considerable pèrdua de temps per a l'usuari. Malgrat aquests petits inconvenients GAUSSIAN, és probablement un dels millors paquets de càlculs *ab initio* per a usuaris no especialitzats, que permet realitzar càlculs rutinaris per a molècules orgàniques sense massa excessius problemes. En el cas de molècules amb metalls de transició, la cosa canvia i sovint cal jugar una mica amb les opcions no estàndard del paquet per obtenir els resultats desitjats.

Avui en dia es pot adquirir una versió de GAUSSIAN per a pràcticament qualsevol plataforma, des d'un ordinador personal fins a un superordinador. Existeixen també versions paral·leles del codi perquè funcionin en ordinadors multiprocessador o en clústers d'estacions de treball. Per obtenir més informació sobre les característiques del paquet, sobre les darreres actualitzacions i sobre el preu d'adquisició, us recomanem que visiteu la pàgina web de Gaussian Inc., l'empresa que el comercialitza (<http://www.gaussian.com>).

E.10 HYPERCHEM

Hyperchem és un paquet integrat per al modelatge molecular que uneix la visualització i l'animació 3D amb la possibilitat de realitzar tant càlculs mecanoquàntics com càlculs de mecànica o de dinàmica molecular en un mateix entorn gràfic. Pel que fa als càlculs mecanoquàntics, permet l'estudi de l'estructura electrònica de molècules emprant diferents nivells de càlcul, que van des del nivell semiempíric (*Extended* Hückel, CNDO, INDO, MNDO, AM1, PM3 i ZINDO) fins al nivell *ab-initio* (HF, MP2 i DFT, amb diversos funcionals locals, no locals i híbrids). El paquet presenta també la possibilitat d'emprar mètodes híbrids, en els quals la part central de la molècula s'estudia mitjançant mètodes mecanoquàntics i les parts perifèriques (ligands voluminosos), mitjançant mecànica molecular. El paquet disposa de diferents mòduls per al càlcul i la visualització de propietats com ara la localització d'estats estacionaris sobre la SEP, el càlcul d'espectres IR, UV, RMN i ESR, l'estudi de molècules en camps elèctrics o magnètics uniformes, etc.

Es tracta d'un paquet comercial programat per funcionar en ordinadors personals (entorn Windows) i que és distribuït per l'empresa Hypercube. Per a més informació sobre les característiques del programa i l'adquisició de llicències, consulteu la pàgina web <http://www.hyper.com>.

E.11 JAGUAR

Jaguar (anteriorment conegut com a PS-GVB) és un paquet dissenyat per a la realització eficient de càlculs *ab initio* de l'estructura electrònica de molècules grans. Per aconseguir la velocitat de càlcul necessària en aquesta tasca, els seus programadors s'han decantat per una integració pseudoespectral que permet que els càlculs de tipus HF, GVB, DFT o MP2 presentin uns temps de càlcul que escalin amb la mida de la base segons N^3 o millor. Una notable millora en el temps d'execució s'obté, a més, amb l'aprofitament complet de la simetria dels grups no abelians per a simplificar els càlculs.

Pel que fa als mètodes, amb Jaguar es poden realitzar càlculs HF, GVB, MP2 local i DFT (local, no local i híbrid). El mètode GVB-RCI (*Generalized Valence Bond - Restricted Configuration Interaction*) permet tractar la correlació electrònica i obtenir energies de dissociació correctes amb un cost computacional mínim. Es poden realitzar també càlculs GVB-DFT (càlcul GVB-SCF amb un càlcul DFT post-SCF) o GVB-MP2. Jaguar permet optimitzar geometries moleculars, localitzar estats de transició i incloure la solvatació mitjançant el mètode SCRF. Les propietats que es poden avaluar amb Jaguar inclouen càrregues electrostàtiques, multipols, polaritzabilitats i hiperpolaritzabilitats, freqüències i intensitats IR i poblacions electròniques avaluades emprant diferents esquemes d'anàlisi poblacional.

El fitxer de dades necessari per executar Jaguar es construeix emprant una interfície gràfica d'usuari que permet escollir les diferents opcions del càlcul que volem realitzar. Aquesta interfície no inclou, però, un constructor de geometries moleculars i, per tant, haurem d'especificar-les indicant les coordenades de cadascun dels àtoms, ja sigui en coordenades cartesianes o emprant una matriu Z. El que sí que permet la interfície és importar la geometria de fitxers escrits en diferents formats (per exemple, de fitxers d'entrada de GAMESS o de GAUSSIAN). Una opció interessant és la possibilitat de simetritzar la geometria d'una molècula per poder aprofitar completament l'eficiència dels algorismes de Jaguar.

Jaguar es pot adquirir tot sol o com una part del paquet Titan, que combina Jaguar amb la interfície gràfica d'usuari Spartan. Per obtenir més informació sobre l'adquisició de llicències de Jaguar, les plataformes per a les quals ha estat adaptat i més característiques tècniques del programa, consulteu la pàgina web de Schrödinger Inc. (<http://www.schrodinger.com>), que és l'empresa que el comercialitza.

E.12 MOLCAS

MOLCAS és un paquet que permet la realització de càlculs químic quàntics avançats. Tal i com avisen els seus autors, es tracta de programes desenvolupats per científics perquè siguin usats per científics. Això implica que s'espera de l'usuari una sòlida formació en els mètodes de la química quàntica per tal de poder fer-ne un ús correcte. La filosofia bàsica de MOLCAS és el desenvolupament de mètodes *ab initio* acurats per a l'estudi de problemes generals de l'estructura electrònica

d'àtoms i de molècules, tant en l'estat fonamental com en estats excitats. Aquesta no és, però, una tasca senzilla. En els casos d'estats fonamentals dominats per un únic determinant de referència la teoria està força desenvolupada i MOLCAS permet realitzar càlculs de tipus MP2, CC, CPF o CCSD(T), tant per a sistemes de capes tancades com obertes. L'aspecte més interessant de MOLCAS és, però, que intenta anar més enllà i tractar amb el mateix nivell de precisió sistemes altament degenerats com els que es troben en estats excitats, en l'estat de transició de certes reaccions, en sistemes biradicalaris, o en molècules amb àtoms pesants. Per a aquest propòsit MOLCAS, inclou tota una sèrie de programes per a la realització de càlculs SCF multiconfiguracionals a nivell CASSCF o emprant funcions MCSCF més restringides (RASSCF). Els programes disponibles permeten optimitzar geometries, tant d'equilibri com per a estats de transició, usant tècniques de gradient, i calcular freqüències vibracionals. Atès que aquests mètodes, malgrat proporcionar estructures moleculars raonables per a sistemes altament degenerats, tant en l'estat fonamental com en estats excitats, només són capaços de recuperar una petita fracció de l'energia de correlació, per solucionar aquest problema s'inclouen a MOLCAS mètodes que permeten el tractament de la correlació dinàmica per suplementar el tractament multiconfiguracional. Aquests són el mètode CI multireferent (MRCI) i el mètode CASPT2, basat en la teoria de pertorbacions de segon ordre. Aquest darrer mètode ha demostrat ser especialment acurat en l'estudi d'estats excitats i de les propietats espectroscòpiques de molècules grans.

Evidentment, MOLCAS inclou programes per al càlcul de diverses propietats moleculars, la possibilitat d'incloure l'efecte spin-òrbita i la possibilitat de modelar efectes de dissolvent. Per obtenir més informació sobre MOLCAS, us podeu adreçar al Departament de Química Teòrica de la Universitat de Lund, a Suècia, que manté la pàgina web <http://www.teokem.lu.se/molcas/> on s'anuncien els darrers desenvolupaments que s'introdueixen en el paquet.

E.13 MOLPRO

MOLPRO és un paquet de programes dissenyat per realitzar càlculs ab initio complexos, i s'usa normalment per estudiar casos en què es presenten dificultats tècniques o en què és crítica la correlació electrònica. Els mètodes de càlcul que inclou són: HF, CI, MRCI, FCI, CC, MCSCF, CASSCF, ACPF, CEPA, enllaç valència i nombroses variants d'aquests. També permet realitzar càlculs DFT usant diferents funcionals. Els algorismes multiconfiguracional i *coupled cluster* que inclou MOLPRO han resultat ser dels més eficients de què es disposa actualment. El programa permet usar tant funcions restringides, com funcions no restringides o funcions restringides de capes obertes. Una de les característiques principals del programa és que l'usuari disposa d'un elevat grau de control sobre els paràmetres computacionals dels diferents mètodes. MOLPRO permet avaluar nombroses propietats monoelectròniques, incloent correccions relativistes, l'acoblament spin-òrbita, els gradients de camp elèctric i els multipols. També disposa d'opcions específiques per a l'estudi d'estats excitats i d'estats de transició.

A MOLPRO es poden usar funcions de base gaussianes de moment angular elevat (s, p, d, f, g, h, i) i pseudopotentials.

En resum, es tracta d'un conjunt de programes excel·lent per realitzar càlculs *ab initio* de gran sofisticació per a aplicacions que requereixin obtenir resultats molt acurats. Per usar correctament el programa, l'usuari ha de tenir un coneixement sòlid de la teoria dels diferents mètodes *ab initio*, per tal de poder aplicar correctament moltes de les funcions de què disposa. Per obtenir més informació sobre el programa i sobre les condicions en que podeu obtenir una llicència d'ús, consulteu la pàgina web <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro> del Departament de Química de la Universitat de Birmingham (Regne Unit).

E.14 MOPAC

MOPAC (*Molecular Orbital Package*) és un dels paquets de càlcul semiempíric de l'estructura electrònica més utilitzats arreu del món. Es caracteritza per una àmplia funcionalitat i la robustesa dels algorismes que implementa. Les primeres versions del programa eren de distribució gratuïta i actualment hi ha disponibles nombroses modificacions d'aquestes que han estat incorporades a diferents paquets de modelatge molecular. De fet, el mòdul de càlcul semiempíric de GAUSSIAN i de GAMESS no és res més que una adaptació de MOPAC a l'estructura interna d'aquests paquets. La versió comercial del programa (MOPAC 2000), que inclou els darrers desenvolupaments, es va desenvolupar al Japó per Fujitsu i es comercialitza per l'empresa Schrödinger Inc. (<http://www.schrodinger.com/mopac.html>).

Malgrat que es pugui accedir a MOPAC des de nombroses interfícies gràfiques d'usuari (WinMOPAC, Alchemy, PC Model, Chem3D o HyperChem), el paquet pot ser executat emprant un fitxer de text en format ASCII en el qual s'especifiquen la geometria molecular (en coordenades cartesianes o internes) i les opcions del càlcul mitjançant un conjunt de paraules clau. Pel que fa als mètodes, es poden realitzar càlculs emprant els hamiltonians MNDO, MINDO/3, AM1 i PM3, que poden ser aplicats també a sistemes d'alt spin i estats excitats usant la interacció de configuracions. El programa disposa de diferents rutines per optimitzar geometries, localitzar estats de transició, calcular coordenades intrínseques de reacció o determinar els modes normals de vibració, inclòs el càlcul del moment dipolar de transició. La versió comercial ofereix també la possibilitat de realitzar càlculs amb condicions periòdiques de contorn en una, dues o tres dimensions per estudiar l'estructura electrònica de polímers, superfícies i sòlids. El programa permet també el càlcul de constants d'acoblament hiperfines i d'hiperpolaritzabilitats, tant estàtiques com dependents de la freqüència. Hi ha també la possibilitat de fer l'anàlisi de poblacions emprant diferents mètodes. Una característica interessant d'aquesta versió comercial és la inclusió d'un mòdul que permet fer una simulació dinàmica clàssica sobre la superfície d'energia potencial semiempírica. El paquet incorpora també un mòdul per realitzar càlculs en presència del dissolvent emprant els mètodes de Tomasi o COSMO.

En resum, MOPAC és un excel·lent programa per realitzar estudis semiempírics per a molècules orgàniques. El seu ús està especialment indicat en estudis en els

quals només calgui obtenir resultats qualitativament correctes o en els quals la mida del sistema faci impossible l'aplicació de mètodes de càlcul més sofisticats. El programa s'usa sovint també per fer una exploració preliminar de les característiques d'un sistema determinat abans de realitzar un estudi *ab initio* més precis. La seva aplicació a molècules inorgàniques és molt més limitada a causa de, en primer lloc, a la manca de parametritzacions fiables per a molts dels àtoms de metalls, i, en segon lloc, a causa de l'estructura electrònica complexa que presenten molts dels compostos inorgànics per als quals és imprescindible un tractament acurat de la correlació electrònica. Malgrat això, en la versió comercial de MOPAC s'inclouen parametritzacions per als hamiltonians MNDO/d i AM1-d, que permeten introduir orbitals *d* al càlcul.

E.15 NWChem

NWChem és un paquet integrat que permet realitzar càlculs *ab initio* i DFT de l'estructura electrònica de molècules i sòlids, així com càlculs de mecànica molecular i simulacions emprant tècniques de dinàmica molecular. Una de les característiques que diferencien aquest codi dels altres que hi ha disponibles és que ha estat dissenyat des d'un principi per aprofitar tots els avantatges de l'execució en paral·lel, malgrat que també hi ha una versió per ser executada en sistemes amb un únic processador.

L'entrada de dades es realitza a partir d'un fitxer de text en format ASCII, en el qual s'han d'especificar la geometria molecular (coordenades cartesianes o internes) i els paràmetres de control necessaris en cada cas. Alguns mòduls del programa necessiten també alguns fitxers de dades addicionals.

Pel que fa als mètodes *ab initio*, NWChem ofereix la possibilitat de realitzar càlculs HF, DFT, MPn, MCSCF, CI i CC. El paquet disposa d'una àmplia col·lecció de funcions de base predefinides, incloses també bases amb pseudopotencials per als electrons interns. Un dels punts forts de NWChem és l'aprofitament que fa dels recursos computacionals disponibles. En executar-se, comprova la memòria i l'espai de disc de què es disposa, i, segons el resultat, el programa s'executa usant un mètode *in core* (emmagatzemant integrals en memòria), o convencional. Si troba que s'està esgotant l'espai del disc, el programa usa un algorisme semidirecte. La part de mecànica molecular permet realitzar càlculs emprant els camps de força AMBER95 i CHARMM, que poden ser combinats amb els mètodes de càlcul quàntics per donar lloc a diferents esquemes híbrids del tipus QM/MM.

NWChem ha estat desenvolupat al Pacific Northwest National Laboratory dels Estats Units d'Amèrica i es distribueix gratuïtament. Per a més informació sobre les llicències d'ús del programa i sobre les seves característiques tècniques, consulteu la pàgina web <http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/nwchem/nwchem.html>.

E.16 Q-Chem

Q-Chem és un programa per al càlcul *ab initio* de l'estructura electrònica d'àtoms i de molècules que ha estat dissenyat específicament per al tractament eficient de molècules grosses. Els mètodes de càlcul que inclou són: HF, UHF, ROHF i MP2, així com una extensa varietat de mètodes DFT. Els autors del programa hi han inclòs també una multitud d'opcions pel que fa al control de la convergència del procés SCF, els mètodes d'optimització geomètrica i l'elecció d'una solució de prova (*guess*) per al procés autoconsistent. Un dels punts forts del programa és l'ús del mètode CFMM (*continuous fast multipole method*) per assolir càlculs DFT que escalin linealment amb les dimensions de la base. En el programa s'inclouen també diferents mètodes (CIS, RPA, XCIS i CIS(D)) dissenyats específicament per a l'estudi d'estats excitats.

Pel que fa a l'entrada de dades, cal preparar un fitxer en format ASCII similar al de GAMESS, on es descriuen la geometria molecular i les paraules clau específiques de les opcions corresponents al tipus de càlcul que es vol realitzar. Alternativament, com a interfícies gràfiques d'usuari es poden usar els programes HyperChem i UniChem.

Per obtenir més informació sobre les característiques tècniques del programa i el preu de les llicències, consulteu la pàgina web de Q-Chem Inc. (<http://www.q-chem.com>), que és l'empresa que el comercialitza.

E.17 SPARTAN

SPARTAN és un paquet integrat per a càlculs semiempírics, *ab initio* i de mecànica molecular. Els punts forts del programa són la seva interfície gràfica d'usuari, que és molt completa i senzilla d'utilitzar, i la robustesa dels algorismes computacionals que incorpora. Aquestes dues característiques han fet que avui en dia SPARTAN sigui un dels programes més populars, especialment en el camp de l'ensenyament.

Pel que fa als mètodes computacionals que incorpora, la tria no és tan àmplia com en altres casos i es limita a càlculs HF, MP2 i DFT i a l'ús de diversos funcionals pel que fa als càlculs DFT. SPARTAN ofereix també la possibilitat de realitzar càlculs semiempírics, entre els quals cal destacar el mètode PM3/TM, que ha estat parametritzat específicament per realitzar càlculs en sistemes amb metalls de transició. Malgrat això, el camp d'aplicació principal de Spartan és el de les molècules orgàniques, ja que no disposa de massa eines computacionals per solucionar els problemes de convergència o de contaminació d'spin que apareixen sovint en compostos inorgànics. Podeu trobar més informació actualitzada sobre les característiques tècniques del programa i sobre la seva comercialització, a la pàgina web de Wavefunction Inc. (<http://www.wavefun.com>).

E.18 TURBOMOLE

Turbomole és un paquet per a la realització de càlculs SCF, MP2 i DFT de l'estructura electrònica d'àtoms i de molècules emprant orbitals atòmics gaussians com a funcions de base. Una de les característiques principals d'aquest paquet és la seva eficiència computacional, que s'aconsegueix en part gràcies als algorismes usats en les subrutines de càlcul d'integrals, a l'ús complet de la simetria per a tots els grups puntuals i a la utilització d'una base auxiliar de funcions per descriure la densitat total en càlculs DFT i MP2. Pel que fa als mètodes DFT, permet usar tant funcionals locals, funcions no locals i híbrids, malgrat que en aquest darrer cas no es poden usar funcions auxiliars per descriure la densitat electrònica. Com en altres casos, el paquet porta incorporades també rutines per al càlcul analític de gradients i constants de força, per a la localització automàtica d'estats estacionaris i per al càlcul de diverses propietats, com ara multipols elèctrics, polaritzabilitats, magnetitzabilitats, desplaçaments químics a RMN (mètode GIAO), intensitats IR, Raman i de dicroisme circular vibracional, etc., utilitzant diferents mètodes. Disposa també d'un mòdul per a l'optimització de la geometria molecular mitjançant l'ús de camps de força i el càlcul analític de la matriu hessiana, que es pot usar posteriorment com a hessiana inicial en optimitzacions geomètriques usant mètodes quàntics. El paquet conté també mòduls per a l'estudi d'energies d'excitació mitjançant el mètode RHF-CIS (UHF-CIS) i mètodes DFT dependents del temps (TD-DFT). Es poden realitzar també estudis de propietats en dissolució usant el mètode COSMO per incloure els efectes del dissolvent.

El paquet Turbomole ha estat desenvolupat completament pel Grup de Química Quàntica de la Universitat de Karlsruhe, sota la direcció del professor Reinhart Ahlrichs. Per conèixer més detalls de les prestacions del paquet, així com de les condicions de distribució, consulteu la pàgina web <http://www.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/TheoChem/turbomole/intro.en.html>.

E.19 UniChem

UniChem és una interfície gràfica d'usuari per executar càlculs de química quàntica en ordinadors remots. Es pot usar per preparar les dades necessàries per executar càlculs usant CADPAC, GAUSSIAN i Q-Chem, dels quals trobareu una descripció detallada en els apartats respectius. Permet realitzar també càlculs semiempírics de tipus MNDO i càlculs DFT usant el programa DGauss. Un cop finalitzada l'execució del càlcul, es pot usar UniChem per visualitzar propietats tridimensionals, com ara densitats electròniques, els orbitals moleculars, les densitats d'spin i els potencials electrostàtics. Per obtenir més informació sobre les característiques tècniques d'UniChem i del preu de les llicències, podeu consultar la pàgina web d'Oxford Molecular Group Inc. (<http://www.oxmol.com>), que és l'empresa que el comercialitza.

E.20 YAeHMOP

YAeHMOP (*Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package*) és un paquet per realitzar càlculs *extended* Hückel en molècules, polímers, superfícies i sòlids. Està format per dos executables, *bind* i *viewkel*, mitjançant els quals es realitza el càlcul pròpiament dit i la visualització dels resultats, respectivament. El programa requereix un fitxer de dades en format ASCII, on s'especifiquen la geometria del sistema i, mitjançant paraules clau, les característiques del càlcul que es vol dur a terme. Per obtenir una còpia del programa (es distribueix gratuïtament) i del manual d'utilització, podeu consultar la pàgina web següent, de la Universitat de Cornell (EUA), <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>.

Química Quàntica ***

Fe d'errates

21 de febrer de 2012

- pàg. 733, eq. (7.23): substituir la segona d_x per d_y
- pàg. 743, quarta línia després de l'eq. (7.39): substituir “dipolar” per “quadrupolar”
- pàg. 757, nota 29: Podria ser necessari incloure termes quadrupolars o d'ordre superior per explicar aspectes puntuals d'algunes tècniques espectroscòpiques; per exemple, la interacció de radiació UV amb una molècula de gran volum (dimensions comparables amb λ).
- pàgs. 760 i 761, eqs. (7.86) i (7.88): substituir ω_{si} per ω_{fi} al numerador
- pàgs. 772 (darrera eq.) i 773 (primera eq.):

$$\begin{aligned}\int_0^a x \cos \frac{(n' - n'')\pi x}{a} dx &= \left[x \frac{a}{(n' - n'')\pi} \sin \frac{(n' - n'')\pi x}{a} \right]_0^a - \int_0^a \frac{a}{(n' - n'')\pi} \sin \frac{(n' - n'')\pi x}{a} dx \\ &= \frac{a^2}{(n' - n'')\pi} \sin(n' - n'')\pi + \frac{a^2}{(n' - n'')^2\pi^2} \left[\cos \frac{(n' - n'')\pi x}{a} \right]_0^a \\ &= \frac{a^2}{(n' - n'')^2\pi^2} [\cos(n' - n'')\pi - 1]\end{aligned}$$

- pàg. 773, eq. (7.113): eliminar q
- pàg. 787, eq. (7.23): falta un signe $-$ després del primer signe $=$: $\frac{dN_s}{dt} = -N_s w_{si}^{em\ esp} = -N_s A_{si}$
- pàg. 789, tercera línia de l'últim paràgraf: “...passaria de 1 a 0, i...”
- pàg. 790, Exercici 7.29: *Resultats*: a): afegir $^1P \leftrightarrow ^1D$
- pàg. 793, Exercici 7.30: afegir “*Suggeriment*: Utilitzeu l'eq. (7.113) (pàg. 773)” i, en el resultat, substituir $[u(\nu_0) + 8h\nu_0^3c^{-3}]$ per $[u(\nu_0) + 8\pi h\nu_0^3c^{-3}]$
- pàg. 824, Exercici 7.46: *Resultats*: a) 1,5 MHz en el visible i $1,5 \times 10^{-12}$ Hz en RMN.
- pàg. 826, tercera equació: substituir a_{si} per κ_{si}
- pàg. 853, 5ena línia després de l'exemple: substituir “ $R(J-1)$ i $P(J+1)$ ” per “ $R(J)$ i $P(J)$ ”.
- pàg. 878, Exercici 7.61: *Resultats*: a) 4331 cm^{-1} , 4396 cm^{-1} ; ...
- pàg. 900, última línia: $2p^54p$.
- pàg. 909, segona línia de l'exemple: substituir “...les regles de Laporte i...” per “...la regla de Laporte...”
- pàg. 920, línies 7 i 8 : eliminar “un cam elèctric (efecte Kerr)”

- pàg. 939, segona línia de la nota 110: substituir ?? per 2.9
- pàg. 942, Figura 7.67 (b): intercanviar els subíndex A i X
- pàg. 945, Figura 7.69 (b): la funció d'ona de l'estat d'energia $-3J/4$ (esquerra) ha de ser $\boxed{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}$ i la de l'estat d'energia $J/4$ (dreta) és $\boxed{\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow}$
- pàg. 948, tercera línia de l'exercici 7.77: substituir 7 per 6
- pàg. 949, tercera línia del segon paràgraf: substituir 781 per 755
- pàg. 967, Exercici 7.80: La figura 7.84 en la que se basa está bastante mal hecha (eso me pasa por fiarme de lo que se encuentra por internet sin revisarlo a fondo), es mejor no hacer mucho caso de las proyecciones unidimensionales del espectro bidimensional y fiarse sólo de éste (los protones en β deberían presentar un desdoblamiento debido a los α y un segundo desdoblamiento debido a los γ , etc.).