

Guía Didáctica de Física Molecular I

por

**Javier Hernández Rojas
José María Gómez Llorente**

**Departamento de Física Fundamental II
Universidad de La Laguna
La Laguna, Tenerife**

CONTENIDOS

1 Introducción

2 Contexto de la Física Molecular I

- 2.1.- La Física Molecular I en la Licenciatura de Ciencias Físicas.
- 2.2.- La Física Molecular I en el mundo actual.
 - 2.2.1.- Avances recientes de la Física Molecular.
 - 2.2.2.- Aplicaciones de la Física Molecular en otras áreas de la Física y la tecnología.

3 Objetivos y Metodología Docente

- 3.1.- Clase de teoría.
- 3.2.- Clases de problemas.
- 3.3.- Seminarios.
- 3.4.- Tutorías.
- 3.5.- Otros recursos docentes.
- 3.6.- Evaluación.
- 3.7.- Bibliografía.

4 Presentación y Discusión del programa

- 4.1.- Física Molecular I: La física de la molécula aislada.
- 4.2.- Seminarios.
- 4.3.- Simulaciones por ordenador.
- 4.4.- Discusión del programa de Física Molecular I.
 - 4.4.1.- Contenidos.
 - 4.4.2.- Otras consideraciones.

5 Bibliografía comentada

1.- INTRODUCCIÓN

La Física Molecular, junto con la Física Atómica y la Óptica forman parte de un área fundamental de la Física encargada de estudiar los fenómenos y procesos que tienen lugar en la base estructural del mundo que nos rodea, esto es, átomos, iones, moléculas y fotones, en el rango de temperaturas y energías que caracterizan las actividades humanas de cada día. Los nuevos descubrimientos que surgen en estas disciplinas de la Física tienen una aplicación inmediata en muchas otras áreas próximas a éstas, como la Química, la Astrofísica, la Física de la Materia Condensada, la Física de Superficies, la Física de la Atmósfera, la Biología y la Medicina, y en Tecnologías relacionadas con la medida e instrumentación, optimización y control de calidad, tecnología médica, tecnología espacial, comunicaciones, etc.

En particular, la Física Molecular tiene como objetivos el conocimiento de la materia a nivel molecular y el establecimiento de leyes que rigen su evolución y su interacción con la radiación electromagnética. Estos objetivos se basan en el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de moléculas, de los agregados moleculares (“clusters”) y de los iones moleculares, así como de sus colisiones e interacciones con el campo electromagnético, electrones y medios condensados. En este sentido se entiende la física molecular, al igual que las otras ciencias ya mencionadas en esta área, como una ciencia básica que intenta responder a cuestiones fundamentales sobre el mundo físico que nos rodea y además sirve como comprobación de teorías físicas más básicas como la electrodinámica cuántica, la relatividad, la teoría cuántica de la medida, etc.

Por otra parte, es importante señalar que la investigación en Física Molecular ha tenido una gran repercusión en el desarrollo de nuestra sociedad y sin embargo se ha llevado a cabo por grupos de investigación pequeños cuyos laboratorios, tanto teóricos como experimentales, son comparativamente de bajo costo. Estas investigaciones se han venido desarrollando tanto en departamentos de física como de química de todo el mundo. En España concretamente, tenemos el Grupo Especializado de Física Atómica y Molecular (GEFAM) común a las Reales Sociedades Españolas de Física y Química que pretende avanzar en el conocimiento científico de esta área.

Por otra parte, la Física Molecular, la Física Atómica y la Óptica forman parte de una de las divisiones más activas en investigación de la Sociedad Americana de Física (American Physical Society).

Lo anteriormente expuesto pretende justificar la importancia de la Física Molecular en el currículum académico de un físico. Los alumnos formados en ésta y otras disciplinas afines tendrán un nivel de conocimientos y habilidades capaces de afrontar con garantías otras áreas de la ciencia y la tecnología, así como una mejor disposición para incorporarse a las tareas de investigación científica.

En esta guía didáctica se presenta la guía didáctica de **Física Molecular I**, una asignatura cuatrimestral optativa de cuarto curso del actual plan de estudios de la Licenciatura en Ciencias Físicas (resolución de 2 de Octubre de 1995, B.O.E. número 260 de 31 de Octubre de 1995) de la Universidad de La Laguna. En el capítulo 2 se analiza el contexto de la Física Molecular I, tanto en la Licenciatura de Ciencias Físicas como en el mundo actual, y que han sido tenidas en cuenta para la elaboración y desarrollo del programa de la asignatura. El capítulo 3 recoge la metodología docente a seguir mientras que en el capítulo 4 se presenta y discute de forma detallada el programa

de la asignatura. En el último capítulo se comenta la bibliografía propuesta en dicha asignatura.

2.- CONTEXTO DE LA FÍSICA MOLECULAR I

En este capítulo se aborda los conocimientos previos del alumno así como el contexto de la asignatura de **Física Molecular I** en la Licenciatura de Ciencias Físicas. Además se presentarán los últimos avances en el campo de la Física Molecular así como las aplicaciones de esta disciplina en el mundo actual.

2.1.- La Física Molecular I en la Licenciatura de Ciencias Físicas

La **Física Molecular I** se imparte en el primer cuatrimestre del cuarto y último curso de la Licenciatura de Ciencias Físicas. Estas asignaturas tiene una carga lectiva de 6 créditos (1 crédito equivale a 10 horas lectivas) repartiéndose la mitad de éstos entre créditos de carácter teórico y práctico. Según el plan de estudios de la Licenciatura, la **Física Molecular I** se encarga del estudio de la estructura y espectroscopía de la molécula aislada. Esta asignatura forma parte de las optativas de cuarto curso dentro de la orientación de Física Fundamental del plan de estudios vigente.

Para afrontar esta asignatura el alumno llega a cuarto curso con la formación adecuada. En primer curso adquirió los conocimientos básicos de la Mecánica Lagrangiana y Hamiltoniana en la asignatura de Mecánica y Ondas (troncal de 9 créditos), mientras que en tercer curso, en la asignatura de Mecánica Teórica (troncal de 6 créditos), amplía y consolida dichos conocimientos. Es de especial interés para la Física Molecular los contenidos relativos a las pequeñas oscilaciones para el tratamiento

de las vibraciones moleculares y la rotación del sólido rígido para el análisis de las rotaciones moleculares. Por otra parte, el formalismo teórico empleado en el desarrollo de las asignaturas de Física Molecular viene descrito por la Mecánica Cuántica, cuyos conocimientos son adquiridos por los alumnos en segundo curso (Física Cuántica, troncal de 9 créditos) y tercer curso (Mecánica Cuántica, troncal de 6 créditos). Cabe destacar entre éstos, los concernientes a los métodos aproximados de solución de la ecuación de Schrödinger como la teoría de perturbaciones estacionarias y dependiente del tiempo y el método variacional. Además, son también muy útiles los conceptos sobre teoría de colisiones que se imparten en Mecánica Cuántica.

Por otra parte, muchos de los conceptos desarrollados en la Mecánica Cuántica ya han sido empleados en la asignatura de Física Atómica (obligatoria de 6 créditos) de tercer curso. Son especialmente relevantes los métodos teóricos empleados para resolver la ecuación de Schrödinger de átomos poli-electrónicos, como el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock y el de interacción de configuraciones. Además, se analizan los mecanismos de interacción de la radiación con la materia que son necesarios para entender las espectroscopías de radiación de dipolo eléctrico y de dispersión Raman.

Es importante mencionar también que dentro de la orientación de Fundamental de nuestro plan de estudios, los alumnos pueden cursar en segundo curso la asignatura de Métodos Matemáticos VII (optativa de 6 créditos) en donde se les introduce los conceptos básicos de la teoría de grupos, herramienta matemática fundamental para entender la simetría molecular.

En resumen, podemos decir que el alumno puede afrontar con éxito el estudio de la Física Molecular I ya que dispone de los conocimientos básicos adquiridos en los años anteriores.

El hecho de que los contenidos del programa propuesto para la asignatura de Física Molecular I sean eminentemente teóricos se justifica por la existencia de otras asignaturas del plan de estudios de carácter fundamentalmente experimental, donde el alumno podrá ganar conocimiento y experiencia sobre algunas de las técnicas experimentales más habituales en el área de la Física Atómica y Molecular. De todas estas disciplinas, tres son especialmente importantes: las técnicas experimentales en espectroscopía, las técnicas experimentales de interacción de la radiación con la materia y las técnicas experimentales de vacío y bajas temperaturas, cada una de las cuales tiene asignados 6 créditos. En la primera de ellas se aprende el uso de las fuentes de radiación, de los dispositivos dispersores y detectores, y se experimenta con técnicas de medida tales como la absorción, luminiscencia, espectroscopía láser y resonancia magnética. En la segunda asignatura se manejan otras fuentes de radiación como electrones rápidos, iones pesados, rayos gamma, etc. Por último, la tercera de estas asignaturas optativas tiene por objetivo familiarizar al alumno con algunas de las técnicas y aparatos de vacío y bajas temperaturas, los cuales son utilizados frecuentemente en Física Molecular.

Por otra parte, los contenidos del programa de **Física Molecular I** pretenden además servir como ayuda para la mejor comprensión de otras asignaturas troncales de la Licenciatura como en particular, la Física Molecular II, la Mecánica Estadística y la Física del Estado Sólido, y de materias optativas como la Física de Superficies, la Física de la Atmósfera, la Física de Materiales y algunas de las asignaturas que se ofertan en la orientación de Astrofísica.

2.2.- La Física Molecular en el mundo actual

Cualquier programa moderno de cualquier asignatura de ciencias debe tener muy presente los últimos desarrollos y avances producidos en el campo así como las posibles aplicaciones de éste en otros campos de la ciencia y la tecnología. Por estas razones pasaremos a continuación a presentar los últimos avances y aplicaciones más relevantes en este campo de la ciencia.

2.2.1- Avances recientes de la Física Molecular

Presentamos a continuación algunos de los más relevantes avances producidos en los últimos años en el campo de la Física Molecular.

Dinámica Molecular

Los últimos avances en la tecnología láser permiten hoy en día examinar fenómenos moleculares en las escalas de tiempo del femtosegundo. Esto supone, por ejemplo, poder seguir el movimiento de los átomos en respuesta a fuerzas químicas ó controlar el flujo de energía de un enlace químico al resto del sistema. La capacidad de excitar y analizar moléculas en escalas de tiempo tan pequeñas ha permitido también entender la transferencia de energía y los fenómenos de relajación en sólidos y líquidos, y de la dinámica de solvatación. Esto es particularmente importante si tenemos en cuenta que muchos de los procesos que ocurren en la química industrial tienen lugar en disolución o en presencia de catalizadores.

La aplicación del láser en el campo de la Física Molecular permite hoy en día seleccionar el estado inicial de la molécula e incluso escoger una orientación espacial determinada. Estos estados seleccionados pueden ser analizados posteriormente mediante técnicas de dispersión inelástica o procesos reactivos. Esta preparación y el

consiguiente análisis abren nuevas e interesantes vías en el control de las reacciones químicas. Como alternativa al control de reacciones es posible preparar estados con una reactividad determinada o bien seleccionar estados no estacionarios, lo cual supone el control de procesos químicos mediante el láser. En el futuro, y siguiendo esta línea de trabajo, se pretende desarrollar técnicas experimentales que permitan romper enlaces o definir nuevos enlaces de una molécula mediante la inyección de pulsos modulados de luz con frecuencias específicas.

Nuevas ideas y el avance de las técnicas computacionales han hecho posible también el desarrollo de los métodos teóricos. Un ejemplo es la posibilidad de simular la evolución cuántica de un paquete de ondas. Esto permite obtener información sobre la asignación de los espectros de absorción en moléculas y también el establecimiento de canales reactivos que llevan a los diferentes procesos disociativos. Por su parte, existen otros métodos computacionales capaces de calcular la estructura de moléculas complejas y de las superficies de energía potencial donde transcurren las reacciones.

Actualmente, el desarrollo conjunto entre teoría y experimento hace presagiar importantes avances en el campo de la dinámica molecular.

Entre las páginas web donde se puede encontrar información relacionada con este campo citaremos, la del grupo de Bristol (<http://www.phy.bris.ac.uk/research/theory/simulation/home.html>) y la del grupo de Belfast (<http://titus.phy.qub.ac.uk>).

Clusters

Los clusters son agregados que contienen un número definido de átomos o moléculas. La comprensión de estos sistemas proporciona valiosa información sobre la evolución de la materia desde las especies atómicas o moleculares aisladas hasta las

fases condensadas. Así, las peculiares características de estos sistemas les confieren propiedades como un nuevo estado de la materia, con interesantes consecuencias en el estudio de la catálisis, química atmosférica y materiales. La ciencia de los clusters utiliza las herramientas de la Física Molecular para investigar la aparición de las propiedades físicas y químicas de la fase condensada a medida que aumentamos el tamaño del sistema. Esto ha proporcionado el descubrimiento y caracterización de nuevas moléculas grandes, como es el caso de los fullerenos, moléculas formadas simplemente por átomos de carbono. Para la obtención de los agregados se suelen emplear varios métodos entre los que destacamos el de evaporación del sustrato apropiado mediante láser, el de su obtención mediante haces supersónicos y la captación mediante métodos ingeniosos de cinética química. El estudio de los clusters metálicos ha tenido gran importancia en los últimos años debido al fuerte enlace que presentan estos sistemas. Esto ha dado lugar a nuevas y diversas estructuras. En su caracterización es de destacar la aparición de “números mágicos” (clusters con un número de átomos que le provocan estabilidad relativa máxima). En estos “clusters mágicos” la coordinación (número de vecinos más próximos) que presentan se desvía de la tendencia general en las fases condensadas de ese conjunto de átomos o moléculas. Todos estos fenómenos atípicos han supuesto el desarrollo de métodos computacionales y teóricos, como la simulación molecular o el uso de técnicas estadísticas, para el tratamiento y análisis de las correspondientes hipersuperficies de energía potencial de interacción entre átomos. Entre las páginas web donde se puede encontrar información relacionada con este campo citaremos, la del grupo de Cambridge (<http://www-wales.ch.cam.ac.uk>) y la del grupo de Birmingham (<http://www.tc.bham.ac.uk/bcweb/>).

Los Fullerenos

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes que se encuentran en la naturaleza y de los más estudiados. Hasta el año 1985 sólo se conocían dos tipos de sólidos reticulares formados exclusivamente por carbono: el grafito y el diamante. En el primero, los átomos de carbono se enlazan entre sí dando lugar a capas bidimensionales que se enlazan a otros en el sólido mediante fuerzas de van der Waals (fuerzas débiles), mientras que en el diamante los átomos se unen formando una red cristalina tridimensional. Ese año, H.W. Kroto, R.F. Curl y R.E. Smalley descubren experimentalmente esta tercera forma del carbono puro. Este descubrimiento les supuso la obtención del Premio Nobel de Química en 1996. En el experimento que permitió el descubrimiento, estos autores vaporizaban láminas de grafito mediante un haz de luz láser. Analizando el hollín resultante mediante espectroscopía de masas, obtuvieron un conjunto de agregados de carbono formados por un número par de átomos. El más abundante de todos ellos estaba formado por 60 átomos de carbono totalmente equivalentes y le denominaron C_{60} . Además, propusieron para éste la estructura de un icosaedro truncado (balón de fútbol). Nuevas experiencias confirmaron la existencia de éste y otros agregados de carbono, tales como los C_{70} , C_{84} , C_{240} , etc. A esta familia de nuevas moléculas se les llamó *fullerenos* en honor al ingeniero norteamericano R. Buckminster Fuller, quien diseñó cúpulas geodésicas con la simetría del icosaedro truncado.

Se da un paso muy importante en el estudio de estos agregados cuando se logra en 1990 la síntesis en cantidades macroscópicas de estos agregados de C_{60} , pudiéndose obtener en fase sólida. El sólido de C_{60} se le llamó *fullerita*. Desde el punto de vista del comportamiento electrónico, la fullerita es un semiconductor de bandas directo que se transforma en una estructura superconductora cuando se le añaden impurezas formando

los llamados complejos exoédricos con metales alcalinos. Estos nuevos materiales tienen un gran interés industrial por sus aplicaciones en la electrónica y en la óptica.

La cavidad que forman los 60 átomos de carbono es lo suficientemente grande como para contener átomos y pequeñas moléculas diatómicas, lo que posibilitaría la formación de complejos endoédricos. Estos compuestos, a diferencia de los anteriores, serían más estables, de ahí que existan actualmente importantes esfuerzos para conseguir éstos en cantidades macroscópicas. Se han sugerido, por ejemplo, la posibilidad de crear redes bipolares eléctricas perfectas con transiciones entre fases ordenadas y desordenadas a bajas temperaturas a partir de la inclusión de moléculas polares en el interior del C_{60} .

Además del gran interés en el arquetipo de los fullerenos, el C_{60} , como ya se ha indicado, existen otras estructuras muy interesantes y de gran estabilidad como el C_{70} y C_{80} además de otras estructuras formadas con varias capas concéntricas, en forma de piel de cebolla, los llamados *buckyonions*.

En los últimos años el interés en la ciencia de los fullerenos se ha centrado en aquellas estructuras con simetría cilíndrica llamadas *nanotubos*. Estos compuestos tienen forma de tubo de 1 a 20 nanómetros de diámetro y con longitudes que pueden llegar a ser superiores a la micra. Estas nanoestructuras pueden tener propiedades semiconductoras o metálicas dependiendo de la geometría y disposición de los átomos de carbono. Actualmente se está intentando experimentalmente el crecimiento continuo de nanotubos lo que supondría la formación de nanofibras que se prevén con una gran resistencia. A su vez, la inclusión de átomos metálicos en el interior del nanotubos modificaría las propiedades electrónicas aumentando la conductividad de éstos.

Con todo esto se pone de manifiesto que los fullerenos y sus derivados forman parte de una de las líneas de investigación más activas que existe en la actualidad en la

que parte de las ideas más básicas que permiten su estudio provienen de la Física Molecular.

Entre las páginas web donde se puede encontrar información relacionada con este campo citaremos, la del grupo de Goteborg (<http://fy.chalmers.se/f3a/Fullerenes/fullerenes.html>) y la del grupo de Michigan (<http://www.pa.msu.edu./cmp/csc/nanotube.html>).

Otros avances

En las secciones anteriores hemos presentado tres de los más relevantes avances que han dado lugar a la investigación en Física Molecular de los últimos 20 años y que hemos querido destacar. En esta área tan activa han aparecido muchos otros avances cuya discusión sería muy extensa. Por tanto, a continuación, nos limitaremos a señalar los más relevantes.

Uno de los aspectos que caracterizan a la Física Molecular es la posibilidad de diseñar experimentos para hacer medidas de extrema precisión. Recientemente (1996) se ha realizado un espectro de alta resolución de la molécula de O_2 con el objetivo de comprobar el postulado de la mecánica cuántica que aborda la cuestión de la simetrización de la función de onda para partículas idénticas. Un espectro de gran precisión obtenido recientemente muestra, que si existe alguna violación del postulado, ésta no excede el valor de una parte en un millón.

En otro reciente experimento (1998), se consigue el atrapamiento magnético de moléculas y su enfriamiento hasta alcanzar la condensación de Bose-Einstein. Esto abre una nueva posibilidad para la óptica (molecular) ya que en un futuro próximo podríamos disponer de láseres de moléculas.

Avances recientes en técnicas de enfriamiento por láser han permitido el estudio de colisiones a muy bajas temperaturas. Los ritmos de colisión pueden ser modificados ópticamente variando la intensidad o frecuencia de la radiación. Las colisiones pueden llegar a ser tan lentas que moléculas inicialmente excitadas decaerían de forma espontánea o cambiarían de estado por la radiación. Estos procesos no se explican satisfactoriamente con la teoría convencional de colisiones de ahí que se estén desarrollando nuevos métodos teóricos para intentar interpretarlos.

2.2.2.- Aplicaciones de la Física Molecular en otras áreas de la Física y la tecnología

En esta sección trataremos brevemente sobre las aplicaciones de la Física molecular en otros áreas de la Física y también en el desarrollo tecnológico que ha producido.

Astrofísica

A través de la radiación electromagnética que nos llega del espacio exterior podemos determinar, entre otras cosas, la existencia de moléculas y del estado interno en que se encuentran. También, mediante métodos teóricos aplicados a procesos moleculares en nubes estelares se ha podido determinar la edad de la nube a partir de la composición molecular. Así, es posible analizar los cambios que se producen en la composición química durante el nacimiento de una estrella.

Un ejemplo reciente sobre la importancia de la Física Molecular en el campo de la astrofísica es el descubrimiento del ión molecular H_3^+ como el origen de ciertas líneas, anteriormente no identificadas, en la aurora de Júpiter. Cálculos teóricos de la

superficie de energía potencial y de los niveles de energía de este ión fueron corroborados experimentalmente a través de su espectro de emisión. Actualmente se utiliza dicho espectro para generar imágenes de la aurora de este planeta.

Ciencias de la atmósfera y medioambientales

Existe cada vez mayor conciencia a nivel mundial sobre la importancia de la protección de la atmósfera terrestre, en particular, a partir del descubrimiento de los procesos de calentamiento global y del crecimiento del agujero de ozono en zonas polares. Éstos tienen su origen en gases contaminantes, que aunque en pequeñas cantidades, tienen efectos muy considerables como resultado de complejos procesos moleculares. Se están desarrollando modelos computacionales para analizar las perturbaciones químicas y físicas de la atmósfera y predecir la respuesta del sistema a posibles variaciones futuras de estas perturbaciones. Métodos experimentales, por su parte, se están diseñando con el objetivo de aislar y caracterizar procesos físicos y químicos y controlar de forma precisa sus parámetros. Nuevos detectores están apareciendo para medir el estado actual de la atmósfera y sus parámetros críticos, tales como temperatura, concentraciones de especies, etc. En todos estos estudios la Física Molecular juega un papel muy relevante proporcionando métodos teóricos y computacionales a la vez que técnicas y herramientas experimentales.

Física Nuclear y moléculas exóticas

El estudio de átomos y moléculas exóticas que involucran los estados con carga negativa de las partículas elementales ligadas a los núcleos, es un área de investigación que proporciona una gran información sobre la estructura nuclear y sobre las

interacciones entre los hadrones. En estos átomos y moléculas exóticas un electrón es reemplazado por otra partícula elemental negativa, siendo las más comunes el muón (μ^-), el pión (π^-), el kaón (K^-) y el antiprotón (p^-). Todas son inestables salvo el antiprotón, pero sus vidas medias son lo suficientemente grandes, comparadas con las escalas de tiempo de procesos moleculares, como para poder detectarlos mediante técnicas espectroscópicas. El anillo antiprotónico (LEAR) del Centro Europeo para la Investigación Nuclear (CERN) es capaz de producir átomos antiprotónicos. Varios grupos de investigación del área de Física Molecular están participando en estos proyectos de investigación.

Otros campos de la ciencia

Además de los campos anteriormente mencionados, existen otros que se benefician de los avances en Física Molecular. Pasamos a continuación a nombrar algunos ejemplos más.

La Biología es una de las ciencias donde la Física Molecular juega un papel muy relevante. Estudios sobre los mecanismos de plegado de las proteínas que conducen a la estructura característica de cada proteína, se están llevando a cabo en parte por investigadores del área de Física Molecular. Además, investigadores moleculares están trabajando en común junto con otros científicos para comprender cuales son los mecanismos de almacenamiento y transformación de la energía en los seres vivos.

La Física Molecular también juega un papel importante en el estudio de los plasmas. La espectroscopía molecular ha permitido obtener datos sobre el entorno del plasma así como parámetros de temperatura, densidad, velocidad y de la intensidad de los campos electromagnéticos. A bajas temperaturas, el uso de los métodos y técnicas de

la Física Molecular se hace indispensable para el tratamiento de ciertos fenómenos superficiales y de estructuras moleculares muy complejas.

Por último diremos que la Física Molecular posee las herramientas necesarias para abordar el estudio de un gran número de fenómenos que aparecen, a nivel molecular, en la Física del Estado Sólido y en la Física de Superficies.

Tecnología

A partir de la segunda mitad del siglo pasado se produjo un cambio importante en el campo de la tecnología de la medida, al pasar de patrones de medidas basados en artefactos a otros caracterizados por parámetros atómicos y moleculares. Así, las unidades básicas de la física se pueden reproducir en cualquier laboratorio, con el material adecuado, sin recurrir a los tradicionales patrones normalizados del “Bureau International des Poids et Mesures” de París. El prototipo de ese cambio es la aceptación del patrón tiempo-frecuencia basado en las oscilaciones de un átomo de cesio aislado (transiciones entre niveles de estructura hiperfina del estado fundamental), proporcionando una precisión de 1 en 10^{17} .

El avance de la ciencia y la tecnología ha supuesto la mejora y desarrollo de instrumentos y técnicas de medidas en donde la Física Molecular ha jugado un papel relevante. La espectroscopía óptica de alta resolución, incluyendo la espectroscopía Raman, son utilizadas para hacer medidas de contaminantes atmosféricos y en mediciones de temperaturas en llamas. Las técnicas de haces atómicos y moleculares son empleadas en el dopaje de semiconductores y en el diagnóstico de superficies. Estas técnicas son muy importantes en las industrias de circuitos integrados. Los

conocimientos de Física Molecular son también importantes en la fabricación y diseño de nuevos instrumentos de análisis químico como cromatógrafos de gases y líquidos, espectrómetros de visible, infrarrojo y ultravioleta y espectrómetros de masas.

Muchas técnicas de espectroscopía molecular como la espectroscopía de absorción, la espectroscopía Raman, etc. son ampliamente usadas en las industrias de productos químicos, teniendo especial relevancia en las áreas de control de calidad y seguridad. La estructura de niveles de energía discretos de moléculas ofrece la posibilidad de inducir reacciones químicas selectivamente mediante el uso de lámparas o láseres sintonizables. La fotoexcitación selectiva de determinados estados excitados de las moléculas permite la realización de procesos químicos altamente específicos como la ruptura de un enlace químico o la disminución de una barrera de activación, entre otros interesantes fenómenos.

En las industrias energéticas el papel que juega la Física Molecular es realmente importante. En los procesos de combustión, las investigaciones espectroscópicas proporcionan información detallada de los niveles de energía y de los procesos intramoleculares que son necesarios para comenzar a entender el curso de las reacciones químicas. Las investigaciones en dinámica y cinética también contribuyen a una mejor comprensión de estas reacciones a nivel molecular. En el campo de la energía solar, la Física Molecular aporta los conocimientos necesarios para el estudio de los procesos moleculares que tienen lugar en la interacción de la luz con la materia, como es el caso de la fotosíntesis, proceso utilizado por la naturaleza que convierte la energía solar en combustible orgánico.

Por último, señalaremos la importancia de la Física Molecular en la tecnología médica y de la salud. La teoría molecular está aportando numerosas contribuciones para el diseño de moléculas bioactivas capaces de actuar como nuevos fármacos, y de

herbicidas y pesticidas de uso agrícola. Las principales herramientas que proporciona la Física Molecular van desde las técnicas de química cuántica hasta las técnicas semiempíricas para la determinación de las superficies de energía potencial, pasando por las técnicas de simulación como la dinámica molecular o el método de Montecarlo. El objetivo de la aplicación de estos métodos en el diseño de moléculas bioactivas es la determinación de la geometría y estructura electrónica de las moléculas de interés.

3.- OBJETIVOS Y METODOLOGÍA DOCENTE

La inclusión de una determinada materia entre las que componen la Licenciatura de Física ha de justificarse mostrando el interés de sus objetivos formativos y la adecuación de éstos a los objetivos generales que guían la formación de un físico en sus dimensiones científicas, social y humana. La Física es la ciencia de los aspectos más fundamentales de la naturaleza, desde la escala subnuclear de las partículas elementales a la cósmica, y para intervalos de tiempo tan pequeños como el femtosegundo o tan amplios como la edad del Universo. Son metas de la Física el estudio de los fenómenos que ocurren a todas las escalas espaciales y temporales, el diseño de nuevas técnicas experimentales que aporten medios más poderosos de observar la naturaleza y la creación de las teorías que permitan el entendimiento de las observaciones. El esfuerzo realizado en la consecución de esas metas ha hecho posible la generación de nuevas tecnologías, el avance de las ciencias próximas y, en definitiva, la transformación de la sociedad. La Física aporta hoy a la sociedad herramientas conceptuales, técnicas experimentales, nuevos materiales...Mucha de la tecnología avanzada de hoy en día tiene su origen en la investigación en Física Fundamental. La Biofísica, la Biología

Molecular y la Fisiología, ciencias que fundamentan la Medicina, utilizan conceptos y técnicas experimentales de la Física.

La Física ha dado al hombre el poder de mejorar la vida pero también el de destruirla. Por ello es grande el desafío que la ciencia, la tecnología, y en general la sociedad plantean a las Universidades. Ha de ser responsabilidad de éstas la formación de los físicos profesionales que satisfagan de forma óptima esa demanda de la sociedad que crece cada día. Parte de los futuros físicos desarrollarán los proyectos de investigación locales, nacionales y europeos, que pretenden dar a nuestro continente una posición de cabeza en ciencia y tecnología, y los proyectos de investigación y desarrollo de las empresas modernas. Otros se dedicarán a la investigación más fundamental en Instituciones de Investigación y Universidades, o formarán a las nuevas generaciones en niveles de educación medios y universitarios.

Se hace necesario, por tanto, que las materias de la Licenciatura de Física, y en especial las de segundo ciclo, sean modernas en el planteamiento de los conceptos y en los ejemplos de aplicación de los mismos. Ello facilitará la captación de la atención del alumno que quedará cautivado ante lo sorprendente e inesperado de los nuevos fenómenos físicos y de sus numerosas e importantes aplicaciones. El alumno se interesará por la materia y participará activamente en su aprendizaje. Ello proporcionará valiosa información al profesor sobre el proceso de formación del estudiante, revelando así posibles defectos e indicando los medios adecuados para corregirlos. Un enfoque de la asignatura con referencia continua al estado actual de la investigación, ayudará a que no se caiga en el defecto de presentar los contenidos como completamente establecidos o inamovibles. Es también interesante dar a conocer a los alumnos la evolución histórica de los conceptos y teorías hasta su estado actual, mostrando las dificultades no resueltas. Ello estimulará la capacidad crítica del alumno, aspecto éste muy importante en su

formación. Con todo, ha de hacerse un esfuerzo para que la enseñanza sea progresiva y que la atención del alumno no se desvíe de los conocimientos que éste ha de adquirir. La presentación de los conocimientos ha de ser, por ello, lo más estructurada posible para que, al asimilarlos, el alumno cree unos esquemas mentales adecuados. En todo momento ha de fomentarse la creatividad del alumno, familiarizándole con el método inductivo-deductivo de la ciencia y animándole y ayudándole en el uso de los métodos matemáticos. Ha de hacerse también un esfuerzo para conectar los conocimientos y técnicas de la materia con los de las otras materias de la Física mostrando la unidad de ésta.

La Física Molecular proporciona al alumno conocimientos básicos y generales con extensos campos de aplicación. Por ello, un objetivo importante de la Física Molecular es el de formar profesionales cualificados para todas esas posibilidades de investigación y desarrollo que ofrecen sus campos de aplicación.

El alumno ha de adquirir en el tiempo limitado de esta asignatura cuatrimestral, los conocimientos básicos de Física Molecular que le permitan en un futuro desarrollar su labor en esta área si así lo decidiera. El actual plan de estudios de Física, en la breve descripción que hace del contenido de esta asignatura marca ya los conocimientos que se consideran más básicos para la formación del alumno. El programa que proponemos desarrolla estos contenidos basándonos en el estado actual de la Física Molecular. Se intenta de esta forma recoger en el programa y en el desarrollo metodológico del mismo, los avances recientes en esta área, y la utilidad y aplicabilidad de los conocimientos adquiridos.

Es evidente, que gran parte de todo este desarrollo moderno de la Física Molecular se corresponde con campos avanzados de especialización. Por lo tanto, su estudio detallado no puede constituir un objetivo fundamental. Ni los contenidos ni el

tiempo se corresponderían entonces con los requerimientos del actual plan de estudios. En cualquier caso, sí consideramos necesario que el alumno adquiriera información sobre ellos, de forma que pueda así comprobar la intensa actividad del área y la importante aplicabilidad de los conocimientos que está adquiriendo. Creemos que el seminario constituye una forma muy idónea para introducir al alumno en todos estos interesantes temas de desarrollo y aplicación.

A la hora de impartir una asignatura es importante elegir correctamente los contenidos y su distribución temporal a lo largo del cuatrimestre, teniendo presente los conocimientos previos con los que llega el alumno, así como la forma o el método de transmitirlos para que la asimilación sea lo más fructífera posible. En este capítulo abordaremos los métodos docentes empleados que son más apropiados, en mi opinión, para abordar la enseñanza de las asignaturas objeto del concurso. No existe un método general que cubra todas las facetas del aprendizaje del alumno sino que se utiliza un conjunto de ellos que pretenden dar una formación más completa.

3.1.- Clases de teoría

El método más empleado por el profesorado de la Universidad para transmitir los conocimientos de una asignatura es la *lección magistral*, en donde el profesor desarrolla la materia ante toda la clase utilizando en su explicación tiza y pizarra, o cualquier otro medio que considere oportuno, mientras que el alumno se convierte en un receptor de conocimientos, normalmente pasivo. Aunque existen detractores de este método, debido sobre todo a la monotonía o la escasa motivación que se genera en el alumnado, la lección magistral permite al profesor planificar de forma transparente y estructurada los contenidos de la asignatura llegando al alumno de forma directa y clara.

Para paliar los posibles inconvenientes ya mencionados que suponen las clases teóricas, se puede emplear en dichas sesiones un conjunto de recursos generales que aumenten la motivación de los alumnos. Destacamos los siguientes:

- Al comienzo de un tema es conveniente hacer una introducción sobre los contenidos que se van a ver, estableciendo los objetivos del mismo, resaltando la utilidad de los conceptos y mostrando las conexiones, si es posible, con otros ya adquiridos. También es importante comentar la bibliografía específica que se utilizará; esto supondría un mejor seguimiento del tema por parte del alumno.

- Cada sesión teórica debe comenzar con un resumen breve de lo tratado en la clase anterior y enlazarlo con la clase que se va a impartir.

- La introducción de conceptos se debe hacer de forma paulatina, partiendo de los más simples hasta llegar a los más complejos, intercalando ejemplos o ejercicios relacionados para una mejor comprensión.

- Es conveniente fomentar la participación de los alumnos, haciendo que éstos planteen preguntas o comentarios sobre el tema que se explica.

A medida que se va desarrollando la lección magistral, es importante ir viendo el nivel de seguimiento de los alumnos. Para ello es conveniente intercalar en medio de las explicaciones cuestiones sencillas a resolver por el alumno.

Como complemento a las clases teóricas y para ayudar al alumno a comprender la materia y el alcance que tienen los conceptos que va asimilando, recurrimos a las clases de problemas y los seminarios.

3.2.- Clases de problemas

Cuando nos enfrentamos y resolvemos satisfactoriamente los diferentes problemas planteados en una asignatura dada, ponemos de manifiesto el dominio que tenemos de esa materia, es decir, la resolución de problemas “mide” el grado de asimilación que tenemos de los conceptos adquiridos. Por tanto, las clases de problemas juegan un papel muy importante en el proceso de aprendizaje.

A la hora de plantear las clases de problemas es importante definir los objetivos de los mismos y planificarlos temporalmente. La colección de problemas relacionados con el tema ya expuesto o que se va a iniciar, se debe entregar con anterioridad a su resolución permitiendo así que los alumnos reflexionen sobre ellos. En estas clases de problemas es primordial la participación de los alumnos ya que es donde se aplican los conceptos teóricos expuestos.

En el diseño de los problemas tenemos que tener presente aquellos aspectos importantes vistos en las clases de teoría y que queremos enfatizar. Es importante, por tanto, que las clases de problemas sean muy participativas y que se establezca una discusión en el proceso de resolución.

La dificultad de los problemas debe estar perfectamente graduada, comenzando desde lo más simple hasta lo más complejo abordando aquellos aspectos más importantes tratados en teoría.

Como el tiempo asignado a cada asignatura es limitado, no es posible resolver (ni es aconsejable hacerlo) todos los problemas de la colección. Es conveniente resolver en detalle aquellos que resulten ser los más importantes del tema, evitando la repetición de otros que tengan la misma idea o técnica de resolución. Aquellos que no se resuelvan de forma completa en el aula podría ser útil hacer algunos comentarios ó indicaciones acerca de las posibles similitudes o diferencias con otros ya resueltos.

También, sería interesante que en la relación de problemas aparecieran algunos ejercicios adaptados por el profesor de otras fuentes no standard, como por ejemplo, de la lectura actualizada de la literatura científica reciente, junto con otros propuestos en los libros recomendados en la bibliografía y que los alumnos pueden encontrar en la biblioteca de la Facultad. Muchos de estos libros contienen problemas completamente resueltos y otros dan las soluciones al final del libro. Esto sería una ayuda adicional para el alumno además de favorecer la consulta de la bibliografía recomendada.

3.3.- Seminarios

Como complemento a las clases de teoría y problemas se plantean una serie de temas en forma de seminarios, que por tener un carácter más especializado o por no ser tratados con toda profundidad en las sesiones ordinarias de clase, quedan fuera del programa de una asignatura. Estos seminarios pueden ser impartidos por el profesor o bien por los alumnos; en este último caso supone un complemento importante a su formación dado que necesita consultar diferentes obras bibliográficas y en algunos casos artículos de investigación o monografías especializadas. Las asignaturas optativas del último curso de la Licenciatura (ej. Física Molecular I), están próximas a la investigación actual con lo que la búsqueda de estos seminarios es relativamente fácil.

La realización de estos trabajos o seminarios por parte de los alumnos es voluntaria, pudiéndose hacer de forma individual o en pequeños grupos. Además, la elaboración de estos seminarios no puede implicar un excesivo tiempo de trabajo ya que esto supondría una carga excesiva en los alumnos. Al finalizar estos trabajos, los alumnos entregan al profesor una pequeña memoria del trabajo realizado o bien, si se

dispone de tiempo, lo exponen ante el resto de la clase. Estos trabajos se tienen en cuenta en la calificación final de los alumnos.

En el próximo capítulo se dará una relación de los trabajos o seminarios propuestos a los alumnos y también de aquellos impartidos por el profesor.

3.4.- Tutorías

Las tutorías son una de las labores docentes que tienen los profesores universitarios y que suponen, con la reglamentación actual de nuestra Universidad, una dedicación de 6 horas semanales. En ellas se aclaran dudas y se resuelven preguntas relacionadas con la asignatura. En definitiva, sirven como orientación ante las dificultades encontradas por los alumnos a lo largo del curso.

Las tutorías no son clases particulares para que el profesor repita de modo individual ó a pequeños grupos lo explicado en una clase anterior. Se debe insistir a los alumnos que cuando pasen por tutorías hayan leído, estudiado y reflexionado sobre lo explicado en las clases.

En algunas ocasiones las tutorías realizadas a un grupo de alumnos puede ser conveniente ya que las dudas de unos pueden enriquecer a otros y en ocasiones ellos mismos pueden establecer un debate sobre la solución del problema planteado. Sin embargo, si una misma duda se presenta para un cierto número de alumnos independientemente, ésta hay que llevarla a la clase y discutirla en detalle.

Mi experiencia docente me muestra que los alumnos no asisten a las sesiones de tutorías a lo largo del cuatrimestre salvo las semanas previas al examen, indicando una forma de estudiar deficiente. Por consiguiente, debemos insistir en el aula sobre la

importancia de estas sesiones y del uso racional y equilibrado que se tiene que hacer de éstas en todo el cuatrimestre.

3.5.- Otros recursos docentes

El uso de las nuevas tecnologías en la docencia universitaria puede ser una herramienta muy útil, en determinadas ocasiones, cuando estamos desarrollando una materia. Como más relevantes señalamos las siguientes:

- Transparencias

El empleo de las transparencias puede ser efectivo cuando queremos ilustrar gráficos, diagramas, tablas ó algunos resultados que son muy laboriosos, desde el punto de vista algebraico, y que supondrían un excesivo tiempo de desarrollo en la pizarra sin aportar nada nuevo a los alumnos. Hay que evitar el uso excesivo de transparencias en las exposiciones ya que estas contribuirían a aumentar de forma apreciable la velocidad con que se desarrollan los temas pudiendo producir serias dificultades en el seguimiento de las clases por parte de los alumnos. En cualquier caso, es recomendable entregar a los alumnos una copia de las transparencias previa a su exposición.

- Simulaciones por ordenador

En este caso empleamos un ordenador con el objetivo de que los alumnos puedan visualizar algunos de los fenómenos físicos tratados previamente en el aula. Con el uso del ordenador podemos analizar el problema en diferentes situaciones, procesar datos en tiempo real y además realizar gráficas para su posterior análisis. En definitiva, el ordenador actúa como un laboratorio donde realizamos una serie de experimentos.

En el próximo capítulo se detallan algunas de las simulaciones que se muestran a los alumnos.

- Internet

El uso de internet puede ser un buen complemento a la docencia universitaria ya que todo el material que se facilita a los alumnos puede estar accesible a través de internet. Existen aulas de informática para los alumnos en la Facultad con lo que éstos pueden obtener los programas de las asignaturas, los horarios de tutorías, la bibliografía recomendada, las colecciones de problemas propuestos, enunciados de exámenes de años anteriores, copia de los seminarios impartidos, etc (<http://webpages.ull.es/users/jhrojas>). Además, a través del correo electrónico se pueden hacer algunas consultas al profesor (tutorías electrónicas, jhrojas@ull.es, jmgomez@ull.es).

3.6.- Evaluación

Las evaluaciones de las asignaturas en la Licenciatura mediante pruebas orales o escritas poseen una enorme importancia para los alumnos. No sólo se trata de superar los exámenes sino que además las calificaciones obtenidas pueden ser determinantes en un futuro a la hora de conseguir un puesto de trabajo. Por estas razones, a la hora de preparar la evaluación de una asignatura se tiene que diseñar de forma cuidadosa. Es importante definir con claridad aquellos aspectos que queremos valorar acerca del aprendizaje del alumno. Una vez definidos éstos, al comenzar el curso los alumnos han de saber qué tipo de prueba se le va a realizar y qué cosas se van a valorar. Esto ayudará

a los alumnos para saber a qué tipo de prueba se van a enfrentar y si están preparados para superarla.

A continuación se detallan los criterios generales que hemos venido usando en las asignaturas que se discuten en este proyecto docente:

- Los exámenes constarán principalmente de dos problemas cuya resolución ponga de manifiesto el grado de asimilación y madurez que tienen de la asignatura. He intentado evitar la aplicación directa y automática de fórmulas estudiadas en clase. Esta parte del examen supone el 60% de la calificación final.

- Se incluirán cuestiones breves sobre aspectos concretos del temario para valorar hasta qué punto comprenden los conceptos desarrollados en clase. A esta sección del examen se le da el 40% restante de la nota final.

- En la corrección de los ejercicios no sólo se tendrá en cuenta el resultado numérico final obtenido, sino también el procedimiento y razonamientos llevados a cabo por el alumno en la resolución.

- Para calificar el examen se valora las preguntas de acuerdo con la puntuación que el alumno ya conoce previamente, teniéndose en cuenta en la nota final el examen de forma global.

3.7.- Bibliografía

En nuestra opinión no existe un único libro que abarque todo el temario propuesto para una asignatura. Esto significa que se debe recomendar al alumno principalmente tres o cuatro libros de texto para cada una de las dos asignaturas. De esta forma, el alumno encontrará enfoques diferentes sobre la misma materia lo que le redundará positivamente en su formación.

Cuando comienza el curso se le entrega al alumno junto con el programa de la asignatura una bibliografía seleccionada. En el capítulo dedicado a la bibliografía daremos una lista de los libros y artículos científicos recomendados a los alumnos.

4.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DEL PROGRAMA

En este capítulo de la guía didáctica se presenta el programa de la asignatura de Física Molecular I y se discute el contenido del mismo. El plan de estudios de Física de la Universidad de La Laguna asigna a la Física Molecular I el estudio de la molécula aislada, en donde se incluye la interacción de la molécula con la radiación electromagnética. La Física Molecular I se imparte en el primer cuatrimestre de cuarto curso.

A continuación se presentan el programa de la asignatura separados por capítulos. En cada uno de estos se detallan los aspectos que se van a tratar. Además se indica la duración estimada de cada capítulo de las asignaturas.

4.1.- Física Molecular I: la Física de la molécula aislada

Capítulo 1. La molécula diatómica (14 horas)

- 1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer: términos electrónicos y términos moleculares.
- 1.2. Nomenclatura de los términos electrónicos.

- 1.3. Relación entre términos electrónicos moleculares y atómicos en los límites R tendiendo a infinito y R tendiendo a 0; diagrama de correlación; cruzamiento de los términos electrónicos.
- 1.4. Interacción de los átomos a grandes distancias. Fuerzas de van der Waals.
- 1.5. El concepto de enlace; tipos de enlace; la valencia.
- 1.6. Estructura de vibración y rotación de los términos moleculares.
- 1.7. Simetría de los términos moleculares.
- 1.8. Efectos no adiabáticos: duplicación, predissociación, tránsitos en cruces evitados.

Capítulo 2. Teoría de la simetría molecular (16 horas)

- 2.1. Elementos y operaciones de simetría de una molécula.
- 2.2. Grupos; propiedades generales; representación de grupos.
- 2.3. Los grupos puntuales de simetría de las moléculas poliatómicas.
- 2.4. Representaciones de los grupos.
- 2.5. Representaciones irreducibles de los grupos puntuales.
- 2.6. Grupos continuos y moléculas lineales.

Capítulo 3. Moléculas poliatómicas (12 horas)

- 3.1. La aproximación de Born-Oppenheimer en moléculas poliatómicas; hamiltoniano electrónico y de rotación-vibración.
- 3.2. Clasificación de los términos electrónicos.
- 3.3. Reglas de selección para elementos de matriz en moléculas poliatómicas.
- 3.4. Vibraciones normales de una molécula poliatómica; simetría de los modos normales.

- 3.5. La estabilidad de las configuraciones simétricas: efecto de Jahn-Teller.
- 3.6. La rotación molecular en la aproximación de rotor rígido.
- 3.7. Interacción entre rotación y vibración.
- 3.8. Clasificación de los términos moleculares.

Capítulo 4. Métodos aproximados de cálculo de los términos electrónicos moleculares (6 horas)

- 4.1. Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock.
- 4.2. Método de interacción de configuraciones.
- 4.3. Métodos basados en el funcional de la densidad.
- 4.4. Bases utilizadas; método de orbitales moleculares; método de enlace de valencia.
- 4.5. Método semi-empíricos; métodos de Hückel y de Pariser-Parr-Pople.

Capítulo 5. Espectroscopía molecular (7 horas)

- 5.1. Espectroscopía de absorción de dipolo eléctrico.
- 5.2. Espectroscopía Raman.
- 5.3. Reglas de selección para las transiciones rotacionales; espectros de rotación.
- 5.4. Reglas de selección para las transiciones vibracionales; espectros de vibración-rotación.
- 5.5. Transiciones electrónicas; principio de Frank-Condon; espectros electrónicos; fotodisociación, fluorescencia, fosforescencia.

4.2.- Seminarios

En esta sección se presentan algunos de los seminarios que se propone a los alumnos con el objetivo de completar su formación en otros temas de interés pero que no están incluidos en los programas de las asignaturas. Algunos de ellos son desarrollados por el alumno y otros por el profesor. La lista que presentamos a continuación no es exhaustiva y está sometida a continua revisión todos los años para mantener su actualidad e interés. Se ha estimado que un total de 3 horas lectivas por cada cuatrimestre se dedicarían a la presentación de dichos seminarios.

1. Procesos moleculares de conversión interna.
2. Moléculas en presencia de campos eléctricos y magnéticos de gran intensidad.
3. Aplicación de la teoría de grupos al fullereno C_{60} y derivados.
4. Métodos de optimización en agregados moleculares ('clusters').
5. Análisis de hipersuperficies de energía potencial.
6. Transiciones de fase en sistemas finitos.

4.3.- Simulaciones por ordenador

Las simulaciones que se presentan a los alumnos tienen como objetivo mejorar la comprensión en determinados aspectos vistos en teoría además de familiarizarle con las técnicas que se emplean en investigación. En las asignaturas objeto de este proyecto docente no se proponen prácticas experimentales ya que en el plan de estudios de Física podemos encontrar asignaturas optativas de carácter experimental que introducen al alumno en muchas de las técnicas experimentales utilizadas en el campo de la Física Molecular. Se dedican 2 horas lectivas para la presentación de estas simulaciones.

Simula 1. *Análisis vibracional de moléculas poliatómicas por el método de las matrices GF de Wilson (I).* Se obtienen los modos normales de diferentes moléculas, determinándose su simetría y su actividad en los espectros infrarrojo y Raman. Empleamos el programa VENUS.

Simula 2. *Determinación de la estructura electrónica de moléculas conjugadas por el método de Hückel (I).* Se desarrolla un programa general basado en el método semiempírico de Hückel para determinar los niveles electrónicos y las propiedades químicas de un conjunto de moléculas conjugadas, entre ellas la del fullereno C₆₀, comparándose los resultados obtenidos con los datos teóricos o experimentales disponibles con objeto de establecer la validez del método.

Tanto el VENUS como otros programas que podamos utilizar (Ejemplo: QCPE, <http://qcpe.chem.indiana.edu>) son accesibles a la comunidad científica, disponiéndose de una copia de ambos en el laboratorio de Física Molecular de la Universidad de La Laguna.

4.4.- Discusión del programa de Física Molecular I

4.4.1- Contenidos

Esta asignatura se imparte en el primer cuatrimestre de cuarto curso de la Licenciatura y se dedica, como ya hemos mencionado, al estudio de la molécula aislada y su espectroscopía. Los tres primeros capítulos se centran en los aspectos fundamentales de la estructura molecular, comenzando por las moléculas diatómicas y finalizando por las poliatómicas. Esta separación se hace necesaria ya que el conocimiento que se tiene actualmente de las primeras es bastante más completo que el

de las segundas. Las moléculas diatómicas se pueden abordar mediante las técnicas de cálculo actualmente conocidas y por ello son los sistemas elegidos a la hora de aplicar nuevos métodos numéricos o comprobar la validez de nuevas teorías. Por otra parte, la existencia de más de dos núcleos en las moléculas poliatómicas conduce a la aparición de fenómenos que son exclusivos de éstas y tienen su origen en la no integrabilidad de las ecuaciones del movimiento.

El primer tema de la asignatura se dedica exclusivamente al estudio de la molécula diatómica. Primeramente determinamos la función de Hamilton clásica para luego obtener el correspondiente Hamiltoniano cuántico. Dado que la ecuación de Schrödinger en el caso multielectrónico no es separable, se introduce la aproximación fundamental de la Física Molecular: la aproximación de Born-Oppenheimer, que es un caso particular de la aproximación adiabática, consiste en separar el movimiento electrónico del movimiento nuclear. Esta aproximación se justifica debido a la gran diferencia de masa entre electrones y núcleos, lo que hace que la velocidad de los primeros sea varios órdenes de magnitud superior a la de los segundos. Así, podemos suponer que los núcleos se mueven en un potencial efectivo que se obtiene como un promedio sobre las coordenadas de los electrones; como consecuencia de esto, la función de onda del sistema se puede factorizar en un término electrónico, que depende paramétricamente de las coordenadas de los núcleos, y en un término nuclear, que describe el movimiento de los núcleos en interacción mútua y en el potencial efectivo creado por los electrones. Este principio adiabático aparece también en otras ramas de la física por lo que es fundamental que el alumno lo asimile correctamente.

Después de presentar y justificar la aproximación de Born-Oppenheimer y definir los conceptos de término molecular y término electrónico, introducimos la nomenclatura de los términos electrónicos a partir de la proyección, sobre el eje

internuclear, del momento angular total asociado a los electrones de la molécula, debido a la simetría axial que posee la molécula diatómica. La caracterización del término electrónico se completa con el valor de la multiplicidad de spin de los electrones que se obtiene a partir de su momento angular total de espín. A continuación se estudian los diagramas de correlación, de gran interés en Física Molecular, ya que relacionan los términos electrónicos de la molécula diatómica con los de los átomos que la forman, en los límites de distancias internucleares R tendiendo a cero y R tendiendo a infinito. Se analiza, seguidamente, la posibilidad de cruzamiento de los términos electrónicos para valores determinados de la distancia internuclear, demostrando que sólo se pueden cruzar estados de diferente simetría.

Del desarrollo multipolar de la interacción de átomos para valores de la distancia internuclear R tendiendo a infinito, y utilizando la teoría de perturbaciones independiente del tiempo se deducen, a continuación, las posibles expresiones de las fuerzas de van der Waals entre átomos, generalizándose este análisis a la interacción entre moléculas. Además, se analizan algunos de los potenciales semiempíricos más comunes que se utilizan para describir la interacción entre átomos, como el potencial de Lennard-Jones ó el de Buckingham-6, entre otros. Indicar también que estos conceptos se estudian con mayor profundidad en el curso de tercer ciclo “Interacciones Moleculares” y que son aplicados en el curso “Introducción a la simulación molecular” también de tercer ciclo. En ambos cursos colaboro junto con otros dos profesores del Departamento de Física Fundamental II.

Para saber la capacidad que tienen los átomos en formar moléculas es importante entender claramente los conceptos de enlace y valencia. En esta sección del capítulo I se introducen estos conceptos y se discuten los diferentes tipos de enlace (iónico y covalente) que podemos encontrar. Después se determina la valencia de los diferentes

elementos de la tabla periódica. El capítulo continúa con el estudio de la estructura de vibración y rotación de los términos singlete y multiplete y la influencia en los mismos del espín de electrones y núcleos. Seguidamente se estudia las propiedades de simetría de estos términos y las consecuencias de tal simetría en el cálculo de los elementos de matriz de las diferentes magnitudes que caracterizan el sistema molecular.

Por último, se acaba el capítulo con una sección dedicada a la descripción de algunos efectos no adiabáticos, estudiándose primero la duplicación Λ , que aparece como consecuencia del acoplamiento entre la rotación de la molécula y el movimiento de los electrones; se discuten después los fenómenos de predisociación y colisión de segunda especie, asociados ambos al cruzamiento de dos términos electrónicos; se estudia también el fenómeno de cruce evitado entre dos términos electrónicos iguales como origen de transiciones no adiabáticas entre dichos términos.

Este primer capítulo es uno de los más importantes de la Física Molecular I debido a la gran densidad y al carácter fundamental de los conceptos introducidos, por lo que han de ponerse los medios necesarios (ejemplos, problemas, etc.) para asegurar que los alumnos asimilen estos conocimientos de forma adecuada.

Hemos destacado también en este capítulo la importancia de utilizar las propiedades de simetría a la hora de estudiar la estructura molecular. En el caso de las moléculas poliatómicas la simetría determina de forma aún más espectacular dicha estructura. La nomenclatura de los términos electrónicos y de los modos normales de vibración, las reglas de selección para los elementos de matriz de los operadores, las funciones base óptimas para diagonalizar el Hamiltoniano, y muchas de las propiedades físicas dependen totalmente del tipo de simetría molecular. El capítulo II se dedica exclusivamente al tratamiento de la simetría molecular. Se determinan primero los posibles elementos de simetría de una molécula y las operaciones de simetría a que

éstos dan lugar. Seguidamente se demuestra cómo estas operaciones forman grupos matemáticos: los grupos puntuales de simetría. Se utilizan luego los conceptos de la teoría de grupos y su representación para determinar las representaciones irreducibles de los grupos puntuales de simetría posibles y sus tablas de caracteres. Luego se define el operador de proyección que nos permitirá encontrar las funciones base de las representaciones irreducibles. Estos son aspectos clave para estudiar la espectroscopía. Las moléculas diatómicas quedan incluidas en el formalismo, al pertenecer al grupo puntual continuo de las moléculas lineales. Se muestra, asimismo, como el grupo puntual continuo de las rotaciones conduce a la teoría general del momento angular. En este capítulo es importante que el alumno realice numerosos ejercicios de determinación del grupo puntual de simetría de todo tipo de moléculas, con el objetivo de que adquieran cierta destreza en el uso de conceptos espaciales.

El capítulo III se centra, por su parte, en el estudio de la estructura de las moléculas poliatómicas. Se aplica los conceptos aprendidos en el capítulo anterior para establecer la simetría de los términos electrónicos y las reglas de selección para elementos de matriz de operadores electrónicos en moléculas poliatómicas. Se continúa con un análisis de los diferentes casos de intersección de términos electrónicos de moléculas poliatómicas; a diferencia de lo que ocurre con las moléculas diatómicas, la intersección de términos de igual simetría es posible en moléculas poliatómicas en forma de intersecciones cónicas. Estas son el origen de una fase geométrica asociada a los términos electrónicos, que es una forma particular de la conocida fase de Berry.

El análisis del movimiento nuclear comienza con la determinación del hamiltoniano de los núcleos en la aproximación de Born-Oppenheimer a partir de su análogo clásico, la función de Hamilton del sistema. Siguiendo el principio adiabático, separamos el movimiento de vibración nuclear del de rotación global del sistema y se

determinan las vibraciones normales de la molécula y la simetría de éstas. Mediante argumentos de simetría, se demuestra a continuación que para un estado electrónico degenerado, toda distribución simétrica de los núcleos (a excepción de la lineal) es inestable. Como consecuencia de ello, los núcleos se mueven a una nueva configuración de menor simetría en la que se rompe la degeneración. Este importante efecto, conocido por el nombre de sus descubridores (H. Jahn y E. Teller), es el origen de intersecciones cónicas con su correspondiente fase de Berry, y puede conducir a la aparición del fenómeno de pseudorrotación con números cuánticos de momento angular semienteros. En la siguiente sección analizamos y cuantizamos la rotación de la molécula, considerada ésta como un sólido rígido, en los tres casos posibles: trompos esféricos, simétricos y asimétricos. Luego estudiamos la interacción entre los movimientos de rotación y vibración, que es debida a términos de Coriolis cuánticos análogos a los clásicos. Para finalizar este capítulo volvemos a utilizar la teoría de grupos para clasificar los términos moleculares atendiendo a la simetría global proveniente de sus componentes electrónica y nuclear.

Con este capítulo se acaba el estudio general de la estructura molecular básica. En los dos capítulos siguientes se abordan otros aspectos más específicos y algunas consecuencias de dicha estructura. Se estudia la forma particular de los términos electrónicos y los métodos aproximados para su determinación y se analizan los espectros moleculares resultantes de la interacción de la estructura molecular con la radiación electromagnética de baja intensidad.

En los capítulos precedentes se ha supuesto siempre que los términos electrónicos de una molécula son conocidos. Estos corresponden a las soluciones de la ecuación de Schrödinger del sistema formado por N electrones de la molécula en el campo creado por sus K núcleos en una configuración determinada; las $3K-6$

coordenadas internas de las que depende la configuración de la molécula actúan como parámetros del Hamiltoniano electrónico del sistema y son, por tanto, las variables de las que depende la energía de los términos electrónicos. Excepto en el caso de $N = 1$ y $K = 2$, el sistema no es integrable y tenemos que recurrir a métodos de cálculo aproximado para determinar la estructura electrónica de las moléculas. El estudio de estos métodos es el objetivo del capítulo IV. El alumno ya ha estudiado en la asignatura de Física Atómica los métodos de tratamiento de los sistemas multielectrónicos basados en la aproximación de campo central, el principio variacional y en especial el formalismo del campo autoconsistente de Hartree-Fock. Las nociones físicas de orbital atómico y de configuración electrónica tienen su origen en dicho método. La generalización a las moléculas es casi inmediata y conduce al concepto de orbital molecular. Al igual que en átomos, los efectos de correlación electrónica, mal descritos en el formalismo del campo autoconsistente, pueden incluirse en la función de prueba mediante el método de interacción de configuraciones. Recientemente, los métodos basados en el funcional de la densidad, ampliamente usados en el área de la Física del Estado Sólido, se han aplicado con éxito a sistemas moleculares. En una sección de este capítulo se hace una introducción a estas técnicas. A continuación, se muestran algunas de las bases funcionales más utilizadas para expresar las configuraciones; dependiendo del tipo de éstas se habla de método de enlace de valencia (orbitales atómicos) o método de orbitales moleculares; se establece la equivalencia de ambos. Junto a estos métodos *ab-initio* se incluye en este capítulo una descripción de los métodos semiempíricos de Hückel y Pariser-Par-Pople. Como ilustración de estos formalismos se emplean moléculas típicas como el H_2^+ , H_2 , CO, HF, H_2O , C_6H_6 (Benceno) y C_{60} .

El análisis de la interacción de la estructura molecular con la radiación electromagnética de baja intensidad, basada en la teoría de la respuesta lineal, es el

objeto de la espectroscopía. El capítulo V pretende dar una introducción a la espectroscopía y sus técnicas experimentales. En cursos anteriores el alumno ha adquirido los conocimientos fundamentales relativos a la cuantización del campo electromagnético y a la forma del hamiltoniano de interacción materia-radiación, por ello, este capítulo comienza presentando la forma de dicho hamiltoniano en la aproximación semiclásica y las expresiones que dan las probabilidades de transición en los casos de absorción de dipolo eléctrico y de dispersión Raman. A continuación se determinan las reglas de selección y la forma de los espectros para los distintos grados de libertad de la molécula, aplicando los conceptos ya adquiridos de teoría de grupos y simetría. Así, se estudian primero los espectros de rotación, se analizan después los espectros de vibración-rotación, y por último se consideran los espectros electrónicos, incluyendo aquí procesos como la fotodisociación, la fotopredisociación, la fluorescencia y la fosforescencia. Se introduce la aproximación de Frank-Condon para interpretar la forma de los espectros electrónicos.

4.4.2- Otras consideraciones

Los temas I, II y III incluidos en el programa de Física Molecular I son tan fundamentales en Física, que suelen aparecer en muchos libros de texto sobre mecánica cuántica. Otros, como el tema IV, son de los más importantes que podemos encontrar en los libros de química cuántica. El capítulo V, por su parte, pretende condensar la espectroscopía molecular utilizando métodos de interpretación de resultados que están basados en los conceptos teóricos desarrollados en los capítulos anteriores, dedicados, como hemos dicho al estudio de la estructura molecular.

Con este programa se pretende ofrecer al alumno una gran variedad de fenómenos físicos, que hacen referencia sobre todo a aspectos concretos de la estructura molecular, con el fin de cautivar la atención de alumno y despertar su interés. Ejemplos concretos de fenómenos interesantes son: el cruzamiento de términos electrónicos y la fase geométrica de Berry, el origen de la fuerzas de van der Waals, la predisociación, la aplicación de la teoría de grupos para determinar las reglas de selección en la espectroscopía, el efecto Jahn-Teller, etc. Estos fenómenos se encuentran repartidos en el programa de la asignatura, proporcionando amenidad e interés a la misma y fomentando la participación del alumno.

5.- BIBLIOGRAFÍA COMENTADA

A continuación se presenta la bibliografía utilizada en las asignaturas de este proyecto docente así como las referencias que se consideran de interés para el alumno. Se pretende ofrecer al alumno unos cuantos tratados fundamentales y referencias adicionales que le ayuden a resolver los problemas propuestos y las dificultades que se le vayan planteando durante el curso.

El cambio continuo que se produce en el campo de la Física Molecular puede ser seguido a través de diversas publicaciones periódicas. Entre ellas destacamos:

- Physical Review A.
- Physical Review Letters.
- Journal of Chemical Physics.
- Molecular Physics.
- Journal of Physics B.
- Chemical Physics Letters.

- Chemical Physics.
- Journal of Physical Chemistry.
- Journal of Molecular Spectroscopy.
- International Journal of Quantum Chemistry.
- Molecular Structure.
- Advances in Chemical Physics.
- Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics.
- Annual Review of Physical Chemistry.
- Physics Reports.
- Review of Modern Physics.

De interés para el alumno son también las publicaciones de orientación más pedagógica o educativa como el American Journal of Physics y European Journal of Physics. Por su orientación divulgativa son también de interés las publicaciones periódicas Physics Today, Science, Nature o Scientific American.

A continuación se discutirá la bibliografía de interés.

No existe un libro que cubra todos los temas estudiados en el primer cuatrimestre. Para el desarrollo del primer capítulo se ha utilizado el texto de mecánica cuántica de Landau y Lifshitz [1]. La variedad y profundidad de los problemas de Física Molecular abordados en este tratado son excelentes. Sin embargo, los razonamientos y desarrollos que en él aparecen son poco accesibles a la comprensión del alumno y están quizás dirigidos a un lector más experimentado en el campo. Así, la aproximación de Born-Oppenheimer, que es fundamental en la Física de la molécula aislada, es justificada en menos de media página sin ni siquiera referirla por el nombre de sus autores. A pesar de esto he decidido utilizar este libro, que es de fácil acceso para los

alumnos, completando con otras referencias las explicaciones y desarrollos para hacerlos más comprensibles al alumno.

Para la justificación de la aproximación de Born-Oppenheimer he seguido a las obras de Schutte [2] y Papousek y Aliev [3] que aportan las expresiones del desarrollo molecular base de la aproximación. Señalamos también el tratamiento sencillo que se hace en el texto de Atkins y Friedman [4], ya que comienza con un sistema de dos núcleos y un electrón moviéndose en una dimensión, lo que permite un análisis exhaustivo de los términos que aparecen, y para luego generalizar el desarrollo a más partículas y en tres dimensiones. Como libro de consulta y apoyo que trata la mayoría de los temas abordados en el capítulo I, citaré todo un clásico en el campo de la espectroscopía molecular, que es el primer volumen de Herzberg [5].

El desarrollo del capítulo II dedicado a la simetría molecular sigue básicamente los contenidos del texto de Atkins y Friedman [4]. Es de destacar la simplicidad en el tratamiento de la simetría molecular y lo acertado de los ejercicios propuestos al final del capítulo. También el libro de Landau y Lifshitz [1] se ajusta muy bien a las secciones propuestas en este capítulo. Existen, por otra parte, tratados monográficos sobre teoría de grupos; las referencias [6] y [7] se caracterizan por la gran cantidad de ejemplos y aplicaciones aunque carecen de rigor matemático; las referencias [8] y [9] son de un nivel más avanzado y gran rigor matemático; las referencias [10], [11], [12], intermedias en rigor matemático son muy útiles ya que se centran exclusivamente en la simetría molecular.

Las secciones del capítulo III se han desarrollado haciendo uso de las referencias ya mencionadas [1], [2], [3] y [4]. Un tratado clásico en el análisis de las vibraciones normales es el de Wilson [13]. En este libro se analiza de forma clara los aspectos teóricos de las vibraciones moleculares haciendo énfasis en el uso de la simetría

molecular para predecir los espectros de dipolo eléctrico y dispersión Raman. El problema del cruzamiento de los términos electrónicos se ha completado con la introducción del importante efecto de aparición de la fase geométrica de Berry, utilizando los resultados de los trabajos de Mead y Truhlar [14].

La descripción de los métodos aproximados de determinación de los términos electrónicos que se realiza en el capítulo IV pueden encontrarse en forma muy similar en la mayoría de los tratados de química cuántica entre los que destacaré el primer volumen de Levine [15], el de Lowe [16] y el de Atkins [17]. Otros textos más modernos que destacamos son el McWeeny [18], el Haken y Wolf [19]. También encontramos un tratamiento bastante completo en la referencia [4].

Existen muchos tratados que abordan de forma exclusiva la espectroscopía molecular de la que se ocupa el capítulo V. Todos ellos incluyen el análisis de la estructura molecular por lo que pueden ser también utilizados para el estudio de los capítulos I-III; ejemplos muy útiles son el volumen II de Ira Levine [15] y las referencias [4], [20] y [21]. También incluimos el tratado de Herzberg [5] por que aporta una gran cantidad de fenómenos, aunque muchos de los datos experimentales han sido ya superados.

De tener que seleccionar una referencia como la de mayor utilidad para el alumno, elegiríamos entonces el libro de Atkins y Friedman [4].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Mecánica Cuántica no Relativista*, Reverté, Vol. 3, Barcelona (1983).
- [2] C.J.H. Schutte, *The Theory of Molecular Spectroscopy*, North-Holland/American Elsevier, Vol. 1, New York (1976).

- [3] D. Papousek y M.R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Elsevier, Amsterdam (1982).
- [4] P.W. Atkins y R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol I: *Spectra of diatomic molecules*, Vol II: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Vol III: *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton (1945, 1950, 1967).
- [6] F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley, New York (1963).
- [7] H.H. Jaffe y M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, Wiley, New York (1965).
- [8] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1964).
- [9] M. Hamermesh, *Group Theory*, Addison-Wesley, Reading (1962).
- [10] L.H. Hall, *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1969).
- [11] D.M. Bishop, *Group Theory and Quantum Chemistry*, Dover, New York (1993).
- [12] P.R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York (1979).
- [13] E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover, New York (1980).
- [14] C.A. Mead y D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **70**, 2284 (1979).
- [15] I. Levine, *Quantum Chemistry*, Vol I: *Quantum Mechanics and Molecular Electronic Structure*, Vol II: *Molecular Spectroscopy*, Allyn and Bacon, Boston (1970).
- [16] J.P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1978).

- [17] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [18] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, New York (1992).
- [19] H. Haken y H.C Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer, New York (1995).
- [20] W.S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Wiley, New York (1989).
- [21] P. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1995).