

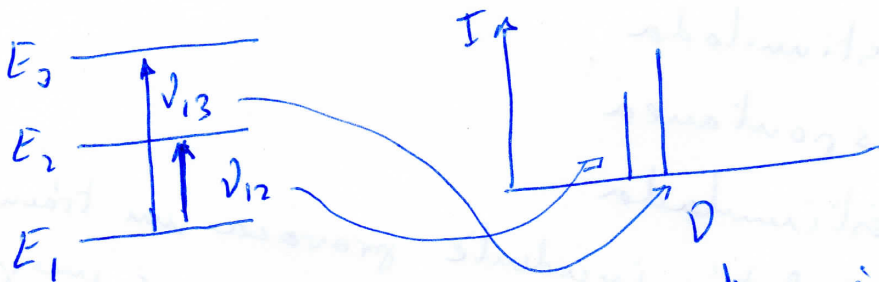
TEMA 7: Espectroscopia Vibracional y Rotacional ①

7.1. Interacción de la Radiación con la Materia

La espectroscopia es una de las herramientas más poderosa de la que disponen los químicos para indagar sobre la naturaleza de la materia a nivel atómico y molecular.

En la mayor parte de los experimentos espectroscópicos la atenuación o la amplificación de la radiación incidente resultante de un proceso de absorción o emisión de la radiación se mide como una función de la frecuencia o la longitud de onda de la radiación incidente. Puesto que los sistemas mecánico-cuánticos tienen un conjunto discreto de energías, un espectro de absorción o emisión consiste de líneas o picos individuales, cada uno asociado a una transición entre dos niveles de energía del sistema:

$$hc\bar{\nu} = h\nu = (E_2 - E_1)$$

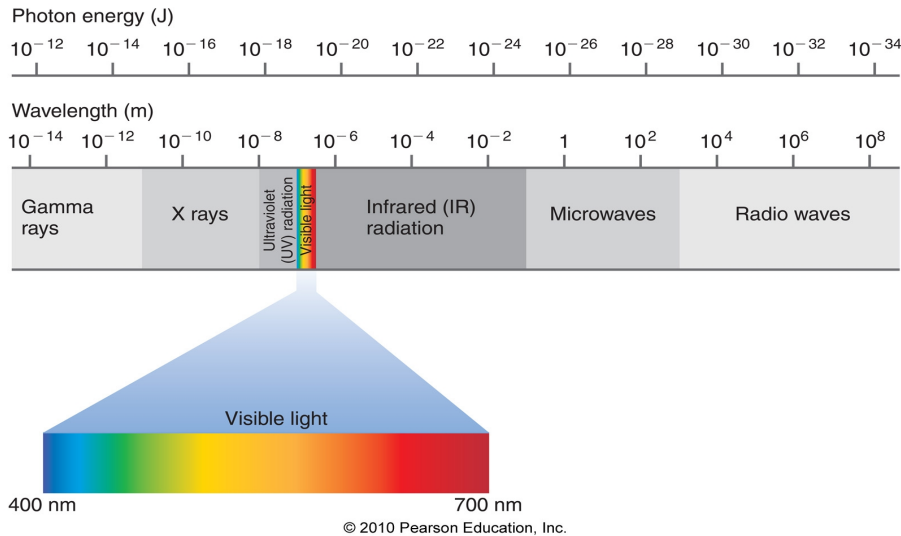


Según el tipo de niveles cuánticos involucrados la diferencia de energía $E_2 - E_1$ puede ser distinta en hasta 16 órdenes de magnitud como se muestra en el Espectro electro-magnético de la transparencia adjunta y se cuantifica en la Table 19.1.

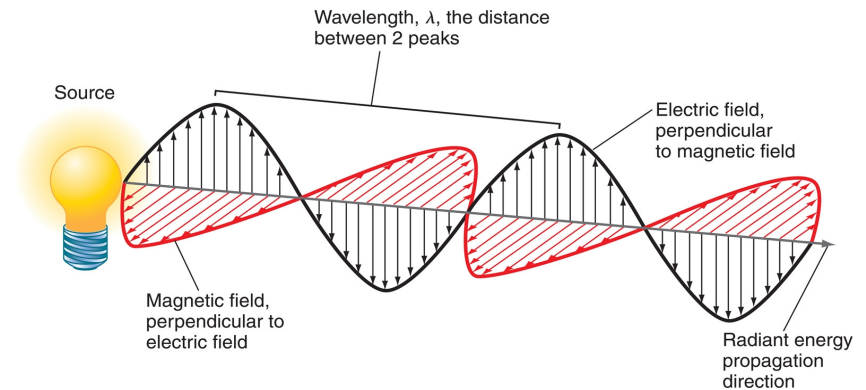
Sin embargo no todas las transiciones entre estados cuánticos pueden darse. Las REGLAS de SELECCIÓN nos

Interacción de la radiación con la materia

El espectro electromagnético



Campo electromagnético asociado a una onda de luz

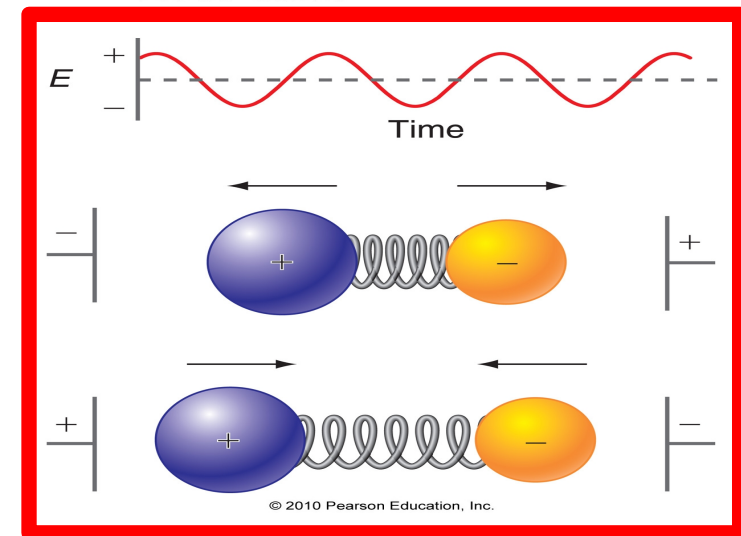


© 2010 Pearson Education, Inc.

TABLE 19.1 IMPORTANT SPECTROSCOPIES AND THEIR SPECTRAL RANGE

Spectral Range	λ (m)	ν (Hz)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Energy (J)	Spectroscopy
Radio	>0.1	$<3 \times 10^9$	>0.1	$<2 \times 10^{-24}$	NMR
Microwave	$0.001 - 0.1$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{11}$	$0.1 - 10$	$2 \times 10^{-24} - 2 \times 10^{-22}$	Rotational
Infrared	$7 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{11} - 4 \times 10^{14}$	$10 - 1 \times 10^4$	$2 \times 10^{-22} - 3 \times 10^{-19}$	Vibrational
Visible	$4 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{14} - 7 \times 10^{14}$	$1 \times 10^4 - 3 \times 10^4$	$3 \times 10^{-19} - 5 \times 10^{-19}$	Electronic
Ultraviolet	$1 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^4 - 1 \times 10^6$	$5 \times 10^{-19} - 2 \times 10^{-17}$	Electronic

© 2010 Pearson Education, Inc.



La interacción de un dipolo eléctrico oscilante con un campo eléctrico variable es la base de la interacción radiación-materia

nos dan cuales son las transiciones permitidas observadas experimentalmente. La interacción entre la radiación electromagnética (compuesta una componente de campo eléctrico y otro magnético perpendiculares entre sí, ver figura en la transparencia) y la materia se da por un fenómeno de RESONANCIA. El proceso de intercambio de energía entre la radiación y la materia más común es el de interacción dipolar. Cuando la frecuencia de variación del momento dipolar de una molécula por variación de algunos de sus grados de libertad (rotación, vibración) o electrónicos o nuclear, coincide con la frecuencia de la radiación electromagnética es cuando tiene lugar la interacción entre la radiación y la materia.

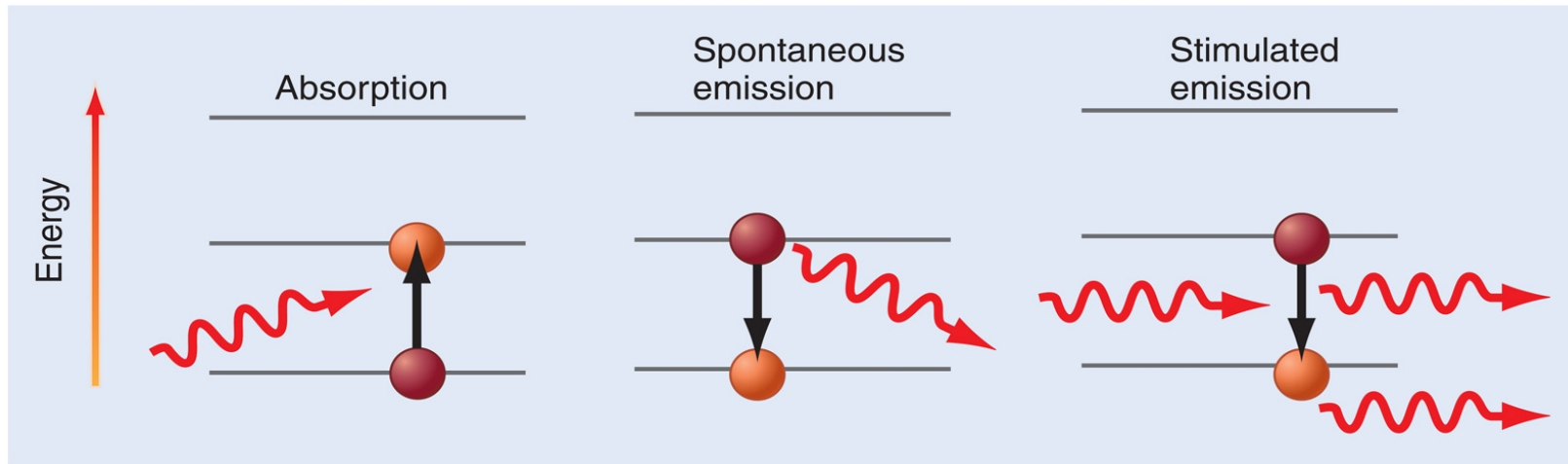
7.2. Absorción, emisión espontánea y emisión estimulada

Como se muestra en la Figura adjunta hay tres procesos básicos de interacción de la radiación con la materia:

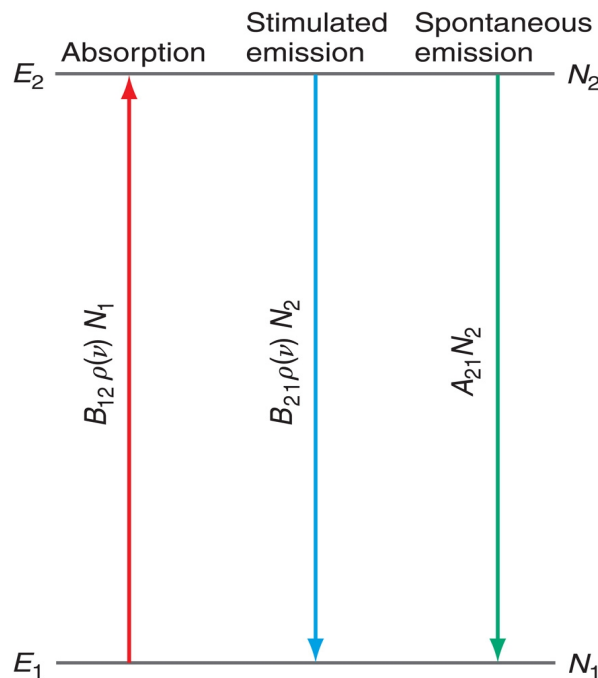
- Absorción estimulada
- Emisión espontánea
- Emisión estimulada

En la absorción, el fotón incidente provoca un tránsito del sistema cuántico desde un estado de menor energía a otro de mayor energía, es decir, se provoca una excitación. Por tanto, hay una transferencia de energía de la radiación a la materia. En los procesos de emisión se produce lo contrario, hay una transferencia de energía del sistema cuántico al entorno en forma de radiación. En el caso de la emisión espontánea éste es un evento

Absorción y Emisión



© 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

En el equilibrio (condiciones fotoestacionarias)

nº procesos absorción = nº procesos emisión

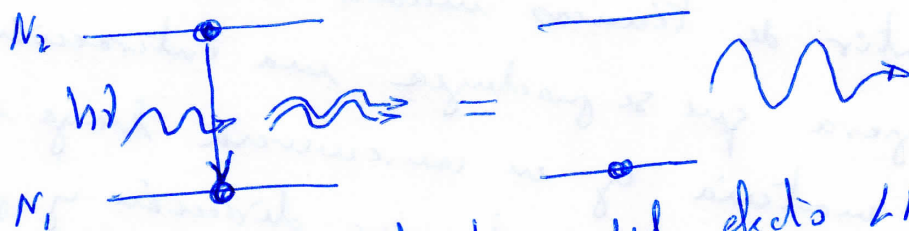
$$B_{12}\rho(\nu)N_1 = B_{21}\rho(\nu)N_2 + A_{21}N_2$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{and} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

abaterio, y su velocidad se relaciona con la vida media del estado excitado. El proceso de emisión estimulada requiere la interacción con un fotón incidente que induce la emisión de un fotón acoplado con él, de forma que la fase y dirección de propagación de éstos es la misma. Esto se conoce como un fenómeno de emisión coherente, que conduce a una amplificación de la radiación emitida ③



Este tipo de emisión es la base del efecto LASER
(Light Amplified by Stimulated Emission Radiation)

El número de procesos de absorción es proporcional al número de moléculas en el estado inicial, N_1 , y a la densidad espectral:

$$N^{\circ} \text{ procesos Absorción} = B_{12} \rho(\nu) N_1$$

donde B_{12} es el coeficiente de Einstein, un factor de eficiencia del proceso. Análogamente para el proceso de emisión

estimulada: $N^{\circ} \text{ procesos Emisión Estimulada} = B_{21} \rho(\nu) N_2$

Finalmente, para la Emisión Espontánea, el número de procesos no dependerá de la densidad espectral:

$$N^{\circ} \text{ procesos Emisión Espontánea} = A_{21} N_2$$

Einstein indicó que $B_{12} = B_{21}$, por lo que en condiciones de equilibrio fotoestacionario:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16 \pi^2 \nu^3}{c^3}$$

El coeficiente de Einstein de la emisión espontánea ④ es directamente proporcional al cubo de la frecuencia de la radiación incidente. Por tanto, cuanto mayor sea ν mayor será A_{21} y con ello más corto el tiempo de vida del estado excitado. y la frecuencia ν será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de energía entre los estados más bajos involucrados.

7.3. Reglas de Selección

A partir de técnicas mecánico-cuánticas puede demostrarse que para que se produzca una interacción entre la radiación y la materia y en consecuencia haya una transferencia de energía en cualquier dirección y por tanto haya un tránsito entre dos estados cuánticos del sistema, por ejemplo, " m " y " n ", debe ser distinto de 0 la integral del momento dipolar de transición:

$$\mu_x^{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{\mu}_x \psi_n(x) \cdot dx$$

Si se toma el caso de tránsito inducidos entre estados cuánticos vibracionales se puede establecer como cambia el momento dipolar de una molécula biatómica con la separación interatómica (ver transparencia) y de ahí se llega a que μ_x^{mn} será distinto de cero sólo si:

$$\left(\frac{d\mu_x}{dx} \right)_{x=0} \int \psi_m^* x \cdot \psi_n dx \neq 0$$

Recordando que las funciones propias del oscilador armónico tienen paridad definida, y que la función " x " es impar, el integrando será par si ψ_m^* y ψ_n tienen distinta

Reglas de Selección para transiciones vibracionales

Oscilador armónico: $\Delta v = \pm 1$

Oscilador anarmónico: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$
sobretonos

Integral del momento dipolar de transición
entre los estados m y n

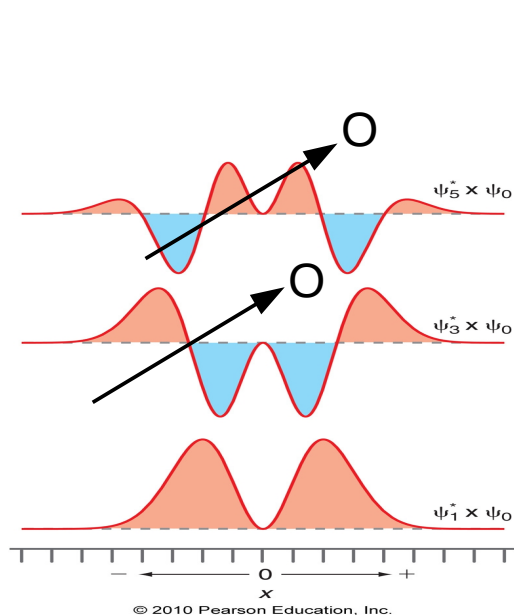
$$\mu_x^{mn} = \int \psi_m^*(x) \mu_x(x) \psi_n(x) dx \neq 0$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Obtención de los tránsitos permitidos
entre niveles vibracionales

$$\mu_x(x(t)) = \mu_{0x} + x(t) \left(\frac{d\mu_x}{dx} \right)_{x=0} + \dots$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.



$$\begin{aligned} \mu_x^{m0} = & A_m A_0 \mu_{0x} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2} x) H_0(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2} dx \\ & + A_m A_0 \left[\left(\frac{d\mu_x}{dx} \right)_{x=0} \right] \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\alpha^{1/2} x) x H_0(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$$n = 0 \rightarrow m = 2b + 1, \text{ for } b = 0, 1, 2, \dots$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

paridad, es decir,

$$\Psi_m^* \cdot \Psi_n$$

$$\text{impar} \otimes \text{impar} \otimes \text{per} \equiv \text{per}$$

$$0 \quad \text{par} \otimes \text{impar} \otimes \text{impar} \equiv \text{per}$$

Esto quiere decir que solo puede ser la integral distinta de cero, y por tanto darse el tránsito entre dos niveles cuánticos con un número vibracional de distinta paridad.

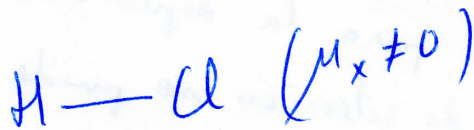
Aní

$$m=0 \rightarrow n=1, 3, 5, \dots$$

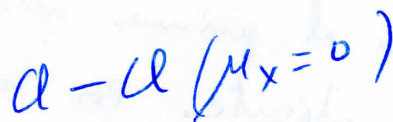
$$m=1 \rightarrow n=0, 2, 4, \dots$$

Esta sería inicialmente una regla de selección que operaría para tránsitos entre niveles vibracionales de moléculas biatómicas. No obstante hay algo más, la integral está multiplicada por $\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{x=0}$. Esta derivada ha de ser también

distinta de cero, es decir, el momento dipolar ha de cambiar cuando cambia la distancia intraatómica. Esto es cierto si la molécula biatómica es heteronuclear, pero no lo es si la molécula es homonuclear, ya que por simetría su momento dipolar es siempre 0.



$$\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{x=0} \neq 0$$



$$\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{x=0} = 0$$

7.4. Espectroscopia vibracional

La espectroscopia vibracional tiene una gran importancia en química por dos razones fundamentales. La primera es que la frecuencia vibracional se asocia esencialmente a la

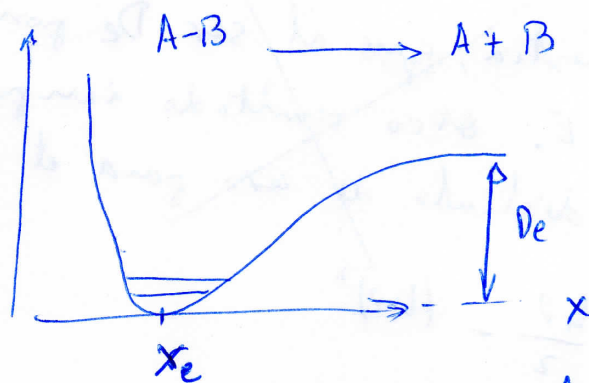
naturaliza de los átomos que vibran, en ocasiones dos átomos, y en otras ocasiones un bien definido conjunto de átomos, y muy poca influencia tienen átomos más alejados del enlace o del conjunto de átomos característicos. Esta propiedad genera frecuencias características para el par de átomos que forman el enlace o el conjunto de átomos que vibran conjuntamente, y se conocen como frecuencias de grupo. La segunda es que las intensidades de la señal suelen ser similares para distintos moléculas que presentan el mismo motivo químico.

Considerando moléculas diatómicas sencillas:

Molécula	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	N_1/N_0 (300 K)	N_1/N_0 (1000 K)
H ₂	4400	$8.8 \cdot 10^{-10}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$
HF	4138	$2.42 \cdot 10^{-9}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$
CO	2170	$3.03 \cdot 10^{-5}$	$4.41 \cdot 10^{-2}$
Br ₂	323	0.213	0.628

Se puede ver que la población del nivel vibracional fundamental es mucho mayor para la gran mayoría de los moléculas que el primer nivel vibracional excitado para temperatura ambiente. Por tanto, el tránsito permitido para HF y CO será $v=0 \rightarrow v=1$ para la espectroscopia infrarroja. Aunque el Br₂ por regla de selección no puede intercambiar energía con la radiación infrarroja, sí es un buen ejemplo de que cuando la frecuencia característica de vibración es baja ($\bar{\nu}_{\text{Br}_2} = 323 \text{ cm}^{-1}$), se puede significativamente el primer nivel vibracional excitado ($N_1/N_0 = 0.213$ a 300 K), y esta población aumenta cuando la temperatura aumenta.

Como se muestra en la transparencia, las moléculas biatómicas en su vibración no siguen un movimiento armónico (una naranja) ya que si así fuese, la molécula no podría disociar ya que se requeriría energía infinita. El movimiento anarmónico representado por el potencial de Morse es mucho más adecuado para representar el comportamiento molecular, por un lado al acortar la distancia internuclear hay una barrera tendiente a infinito que evita la fusión de los núcleos, y por el contrario cuando la separación nuclear tiende a infinito se tiende asintóticamente a un valor de energía constante que representa la energía de los átomos por separado, es decir, la disociación molecular.



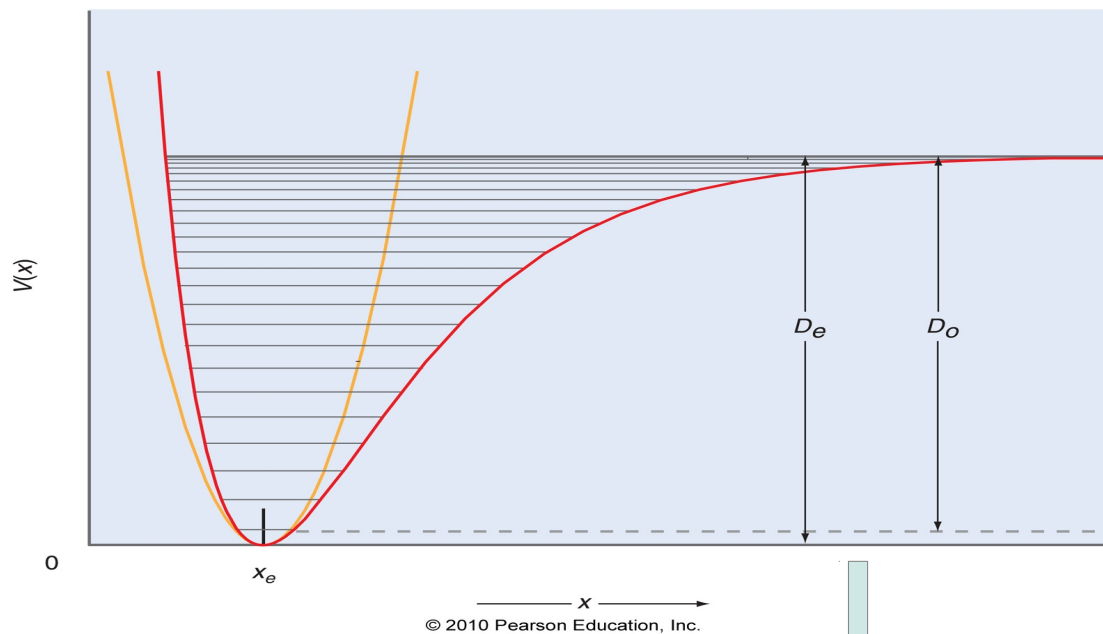
La forma funcional del potencial de Morse es:

$$V(x) = D_e \left[1 - e^{-d(x-x_e)} \right]^2 \quad d = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

donde k es la constante de fuerza, D_e la diferencia de energía entre la asintota a $x = \infty$ y en el mínimo de la curva, es decir, cuando $x = x_e$.

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para este oscilador anarmónico de Morse, los valores propios de energía son:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$



Potencial anarmónico de Morse

$$V(x) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(x-x_e)} \right]^2$$

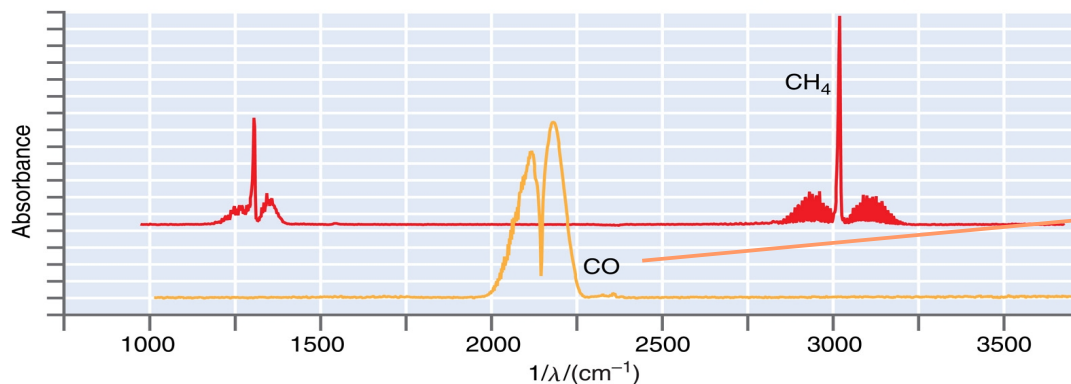
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

$$D_e = D_o + E_0 = D_o + \frac{h\nu}{2} - \frac{(h\nu)^2}{16D_e}$$

Niveles vibracionales para un oscilador cuántico con potencial de Morse

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$



$$\Delta E = hc/\lambda = f(\nu, n, D_e)$$

Información estructural

Espectro IR de CO y CH₄ en fase gaseosa

Una consecuencia importante de esta expresión de la energía ⑧ es que la separación entre niveles vibracionales deja de ser constante y disminuye con el aumento del número cuántico vibracional, como se muestra en la transparencia.

$$\begin{aligned}\Delta E = E_{v+1} - E_v &= \left\{ h\nu \left(v + \frac{3}{2} \right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e} \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 \right\} - \left\{ h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} = \\ &= h\nu - \frac{(h\nu)^2}{4D_e} (2v+2) = h\nu - \frac{(h\nu)^2}{4D_e} 2(v+1) = \\ &= h\nu \left[1 - \frac{h\nu}{2D_e} (v+1) \right]\end{aligned}$$

La expresión muestra que al ser D_e positivo, cuando aumenta v disminuye ΔE . La energía de punto cero para el oscilador anarmónico de Morse es:

$$E_0 = \frac{h\nu}{2} - \frac{(h\nu)^2}{16D_e}$$

Por lo tanto la energía de disociación de una molécula será:

$$D_0 = D_e - E_0$$

que corresponde al valor que se puede medir experimentalmente.

Si observamos el espectro IR de CO y CH_4 en fase gaseosa se puede inferir que la determinación de la frecuencia, o en el caso representado el número de onda $\bar{\nu}_{\text{vib}}$, permite asociar este valor con ΔE y de este modo con características estructurales de la molécula como D_e , ν , σ .

Hay que señalar que $\Delta E = h\nu_{\text{vib}} = hc\bar{\nu}_{\text{vib}}$ es decir, la frecuencia o número de onda de la radiación, ν_{vib} o $\bar{\nu}_{\text{vib}}$ es distinta de la frecuencia característica de vibración de

Determinación de Estructura Molecular a partir de Espectroscopía vibracional y rotacional

TABLE 19.3 VALUES OF MOLECULAR CONSTANTS FOR SELECTED DIATOMIC MOLECULES

	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (s ⁻¹)	x_e (pm)	k (N m ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	D_0 (kJ mol ⁻¹)	D_0 (J molecule ⁻¹)
H ₂	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}
D ₂	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}
¹ H ⁸¹ Br	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
¹ H ³⁵ Cl	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
¹ H ¹⁹ F	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
¹ H ¹²⁷ I	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
³⁵ Cl ₂	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}
⁷⁹ Br ₂	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}
¹⁹ F ₂	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
¹²⁷ I ₂	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}
¹⁴ N ₂	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
¹⁶ O ₂	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
¹² C ¹⁶ O	2170.	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}

Source: Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

la molécula. En consecuencia un espectro infrarrojo suministra información estructural de la molécula que lo genera y por tanto podemos hablar que Espectroscopia es una técnica de Determinación Estructural Molecular. La Tabla 19.3 muestra una colección de propiedades moleculares para un conjunto de moléculas biotómicas. ⑨

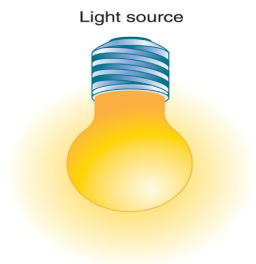
7.4.1. Espectroscopia de Absorción Infrarroja

En general, en las espectroscopias de absorción el esquema básico instrumental se representa en la figura de la transparencia. Un monocromador selecciona la apropiada frecuencia de la luz incidente, ν_{luz} , y se hace incidir sobre la muestra, que suele estar confinada en una celda, con una intensidad I_0 . La luz incidente se atenúa como consecuencia de la absorción de fotones por parte de la muestra, de forma que la luz transmitida presentará una intensidad I , menor a la incidente, que se mide por medio de un detector colocado después de la muestra.

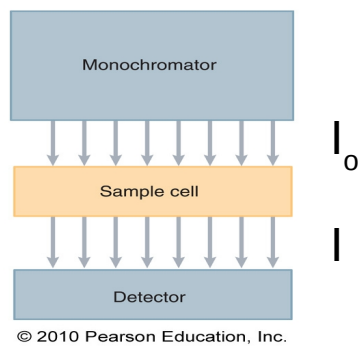
La ley de Lambert-Beer relaciona estas dos intensidades:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\epsilon(\lambda)M \cdot l}$$

donde $\epsilon(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar que depende de la muestra y la longitud de onda o frecuencia, de la radiación. Este parámetro puede deducirse a través de la integral de momento dipolar de transición. M es la concentración de la especie absorbente en la muestra y l es la longitud de la celda.



Espectroscopia Infrarroja



$$dI(\lambda) = -\epsilon(\lambda)MI(\lambda) d\lambda$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

coeficiente de absorción molar

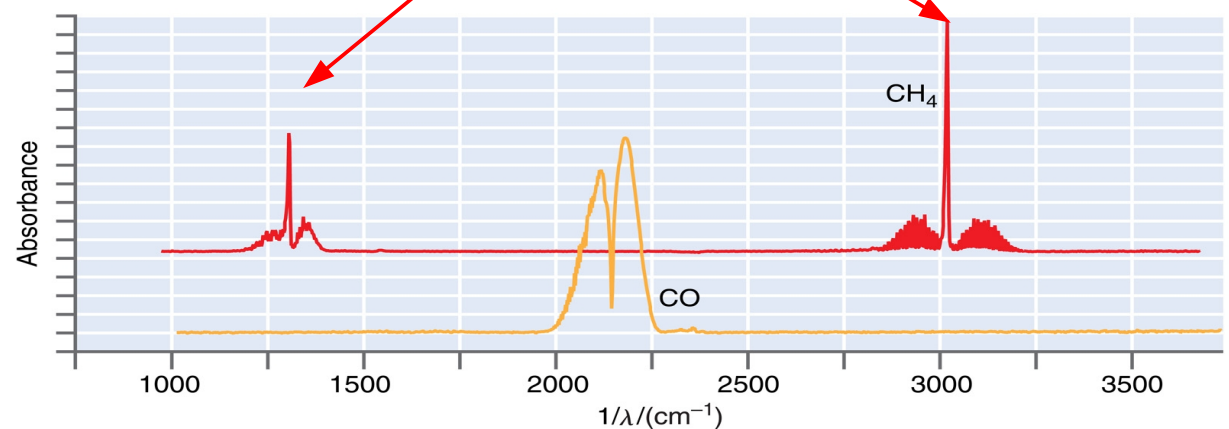
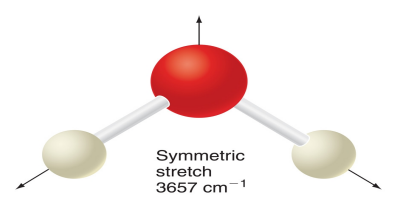
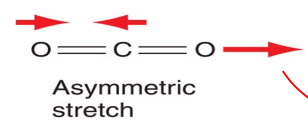
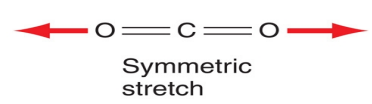
Ecuación de Lambert-Beer

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\epsilon(\lambda)Ml}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

CH₄ solo presenta 2 bandas en lugar de 9
la estructura de las bandas es debido a tránsitos rotacionales

Modos normales de vibración



Espectro IR de CO y CH₄ en fase gaseosa

Group	Frequency (cm ⁻¹)	Group	Frequency (cm ⁻¹)
O—H stretch	3450–3650	C=O stretch	1650–1750
N—H stretch	3300–3500	C=C stretch	1620–1680
C—H stretch	2800–3000	C—C stretch	1200–1300
C—H bend	1450–1480	C—Cl stretch	600–800

(10)

Cuando consideramos una molécula biatómica, solo hay un grado de libertad de vibración y en consecuencia solo presentará un pico vibracional en su espectro infrarrojo, siempre que la molécula sea heteronuclear, como es el caso de CO presentado en la figura (espectro naranja). Aunque en principio podría esperarse una línea en la posición de frecuencia o número de onda correspondiente lo que se observa una banda formada por dos ramas, cuyo origen es debido a los trámites rotacionales que acompañan al vibracional, y que veremos más adelante.

El segundo espectro que aparece en la gráfica es el que corresponde al CH_4 . Esta molécula poliatómica, tiene $3 \times 5 - 6 = 9$ grados de libertad de vibración. De estos grados de libertad las reglas de selección solo dan como ~~esta~~ ~~trámites~~ permitidos unos modos de flexión HCH, triplemente degenerados, y unos modos de tensión C-H, también triplemente degenerados, a 1306 y 3020 cm^{-1} , respectivamente. Al igual que en el caso del CO la aparición de bandas en lugar de líneas en el espectro es una consecuencia de la superposición de trámites rotacionales a los vibracionales.

Cuando tratamos moléculas poliatómicas, las vibraciones son movimientos concertados de todos o algunos de los átomos que conforman la molécula, que se conocen como "Modos Normales de Vibración". Cada uno de estos tiene una frecuencia característica de vibración, algunos de los cuales son específicos del grupo de átomos que lo constituyen y que conoce como "Frecuencia de Grupo". La Tabla 19.4 da ejemplos.

7.5. Espectroscopia Rotacional

(11)

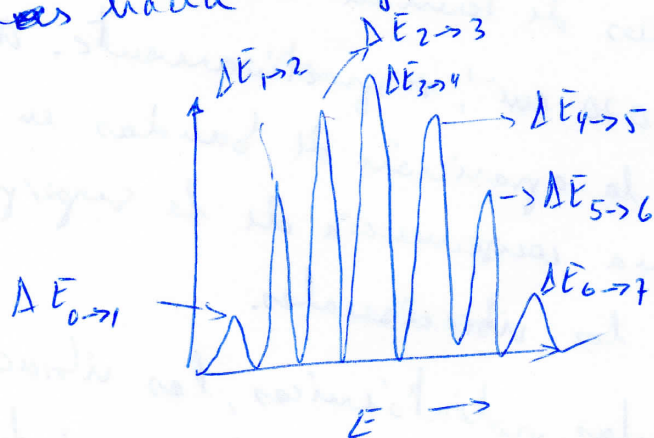
Al igual que para la espectroscopia vibracional, una regla de selección gobierna la absorción de energía de una radiación electromagnética por una molécula para cambiar su nivel de energía rotacional, es decir, $\Delta J = J_{\text{final}} - J_{\text{inicial}}$

Para un rotor rígido la regla de selección es $\Delta J = \pm 1$

De ese modo, los trámites sucesivos entre estados rotacionales mostrados en la Figura de la transparencia es:

$$\Delta E_{J \rightarrow J+1} = E_{J+1} - E_J = 2hcB(J+1)$$

Como anteriormente con el oscilador armónico la separación entre niveles sucesivos no es constante, sin embargo, dado que la constante rotacional, B , es positiva, cuando aumenta J , aumenta la separación entre niveles. Esto hace que el espectro de absorción mostrado en la figura se forme por una serie de líneas desplazadas hacia mayores energías.



Cada línea corresponde a un trámite distinto entre niveles sucesivos:

$$\Delta E_{0 \rightarrow 1} = 2hcB$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 4hcB$$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 3} = 6hcB$$

$$\Delta E_{3 \rightarrow 4} = 8hcB$$

La separación entre los sucesivos líneas del espectro rotacional es constante e igual a $2hcB$. Por tanto si en el espectro medimos la separación entre líneas podemos obtener la constante rotacional B y en consecuencia el momento de inercia, $I = \mu r_0^2$ que nos permite calcular la distancia internuclear.

Espectroscopia Rotacional

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J+1) = hcBJ(J+1)$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

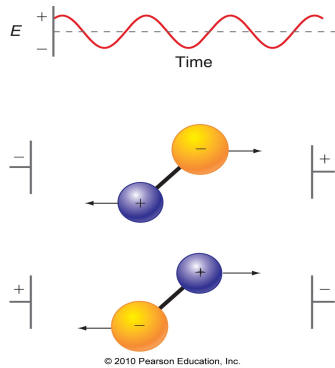
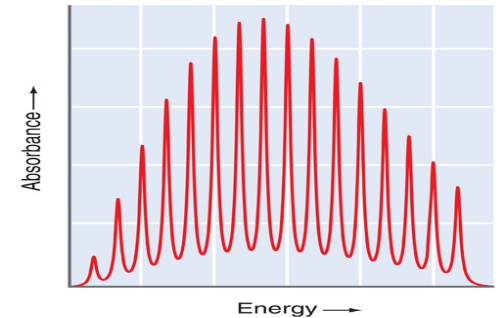
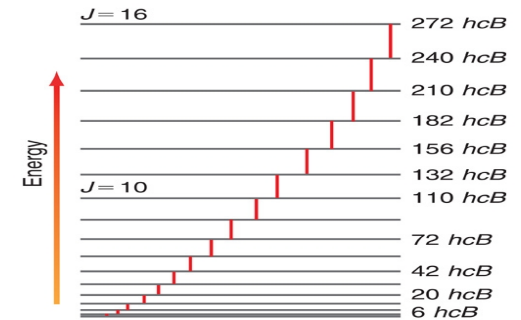


TABLE 19.5 FREQUENCIES NEEDED TO EXCITE VARIOUS ROTATIONAL TRANSITIONS

$J \rightarrow J'$	$\Delta\nu$	$\Delta(\Delta\nu)$
$0 \rightarrow 1$	$2cB$	$2cB$
$1 \rightarrow 2$	$4cB$	$2cB$
$2 \rightarrow 3$	$6cB$	$2cB$
$3 \rightarrow 4$	$8cB$	$2cB$
$4 \rightarrow 5$	$10cB$	$2cB$

© 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

Rotación activa en espectroscopia de absorción rotacional (microondas)

$$\Delta E = E(J_{\text{final}}) - E(J_{\text{initial}})$$

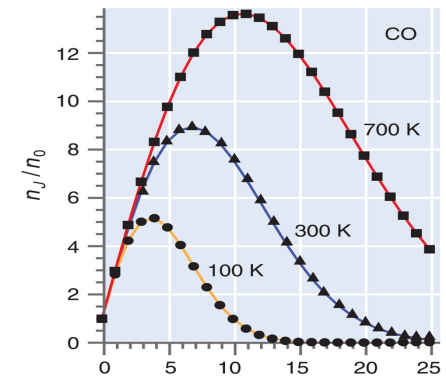
for $\Delta J = +1$

Regla de Selección

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\begin{aligned} \Delta E_+ &= \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} (J+1)(J+2) - \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[(J^2 + 3J + 2) - (J^2 + J) \right] = \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} (J+1) \\ &= 2hcB(J+1) \quad \text{and for } \Delta J = -1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_- &= \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} (J-1)J - \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[(J^2 - J) - (J^2 + J) \right] = -\frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} J = -2hcBJ \end{aligned}$$



$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-(E_J - E_0)/kT} = (2J+1) e^{-\hbar^2 J(J+1)/(2IkT)}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Un segundo aspecto que se observa en el espectro es la intensidad⁽¹²⁾ de los distintos líneas del mismo. Cuando se vieron las bases del fenómeno de emisión y absorción estimulada se indicó que el n° de procesos era proporcional al coeficiente de Einstein, B_{12} , a la densidad espectral, ρ , y al número de átomos o moléculas que ocupan el nivel de partida. Para una molécula dada y un experimento espectroscópico dado, cada tránsito $J \rightarrow J+1$, tiene el mismo valor de B_{12} y ρ , por lo que lo único diferente es la población del nivel J . Esto se puede saber a una temperatura T mediante la ley de distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\Delta E_{0J}/kT} = (2J+1) \cdot e^{-hcB J(J+1)/kT}$$

Dado que para un nivel dado J hay una degeneración $(2J+1)$, no está más poblado el nivel rotacional más bajo en energía, la evolución en la población en función de J a distintas temperaturas se muestra en la gráfica de la transparencia, que muestra como primeramente la población relativa N_J/N_0 aumenta hasta llegar a un máximo, que corresponde a un J mayor cuanto más alto es la temperatura. Si volvemos al espectro rotacional, las intensidades de los distintos líneas siguen el mismo patrón, ya que la posición de los líneas sucesivas corresponde a energías o frecuencias mayores, cuanto mayor es J . Se puede demostrar que para una molécula con constante rotacional B , la línea de mayor intensidad, J_{max} , se da por la expresión:

$$J_{max} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{4IkT}{h^2}} - 1 \right]$$

Para moléculas biatómicas las reglas de selección exigen que haya un cambio en el momento dipolar con la rotación, esto puede darse en los moléculas heteronucleares, AB , ya que al rotar el vector del momento dipolar cambia. Son pues los únicos que presentan espectro.

7.5.1. Espectro Roto-vibracional

La diferencia de energía entre niveles rotacionales es mucho más pequeña que entre niveles vibracionales. Por esta razón al producirse un cambio entre estados vibracionales en la espectroscopia infrarroja también se produce un cambio entre niveles rotacionales como se muestra en las figuras superiores de la transparencia. La regla de selección rotacional sigue siendo $\Delta J = \pm 1$, por tanto pueden darse dos casos en un espectro de absorción infrarrojo,

$$\begin{array}{lll} v=0 \rightarrow v=1 & J \rightarrow J+1 & \text{Rama R} \\ v=0 \rightarrow v=1 & J \rightarrow J-1 & \text{Rama P} \end{array}$$

La expresión matemática de los tránsitos roto-vibracionales para la Rama R es:

$$\Delta E_{\substack{0 \rightarrow 1 \\ J \rightarrow J+1}} = h\nu - \frac{(h\nu)^2}{2D_e} (2v+1) + 2hcB(J+1) \quad \text{Rama R}$$

$$\Delta E_{\substack{0 \rightarrow 1 \\ J \rightarrow J-1}} = h\nu - \frac{(h\nu)^2}{2D_e} (2v+1) - 2hcBJ \quad \text{Rama P}$$

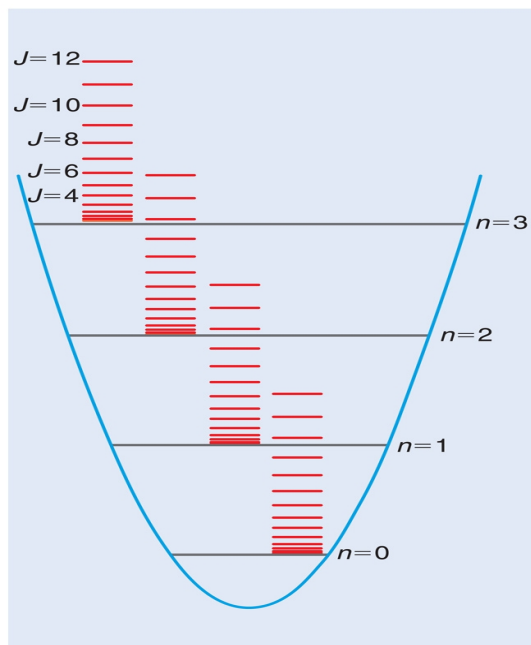
Cuando $v=0 \rightarrow 1$ la parte vibracional es $h\nu - \frac{(h\nu)^2}{2D_e} = h\nu_0$

$$\Delta E(\text{rama R}) = h\nu_0 + 2hcB(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

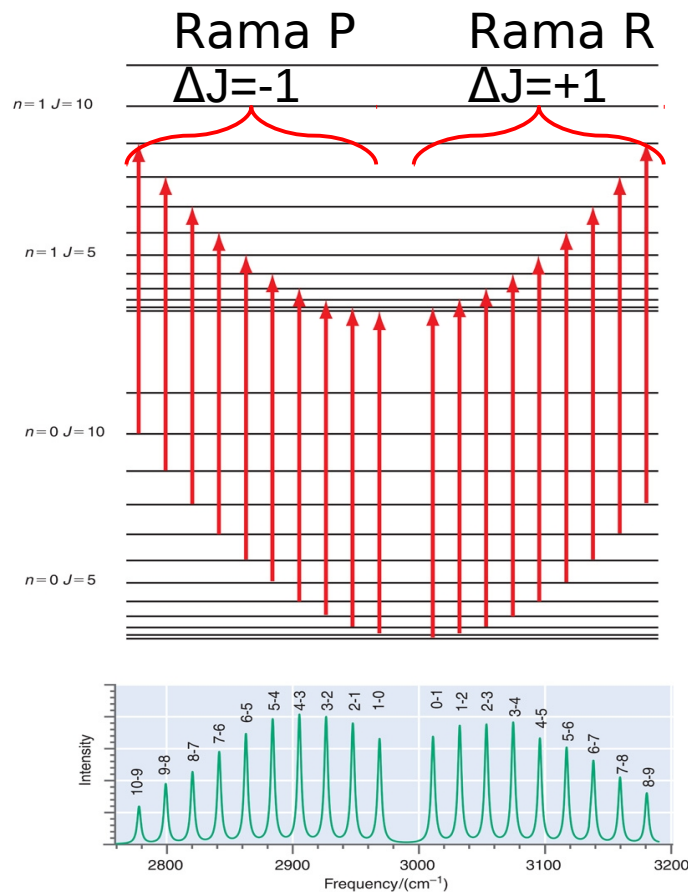
$$\Delta E(\text{rama P}) = h\nu_0 - 2hcBJ \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

Respecto al origen de la banda, centrado en $h\nu_0$, se generan una serie de líneas de energía o frecuencia adyacentes que constituyen la rama R y cuya intensidad viene controlada por la población del correspondiente nivel J ; mientras que también se generan una serie de líneas de energía o frecuencia decrecientes que forman la rama P y cuya intensidad viene controlada por la población de J .

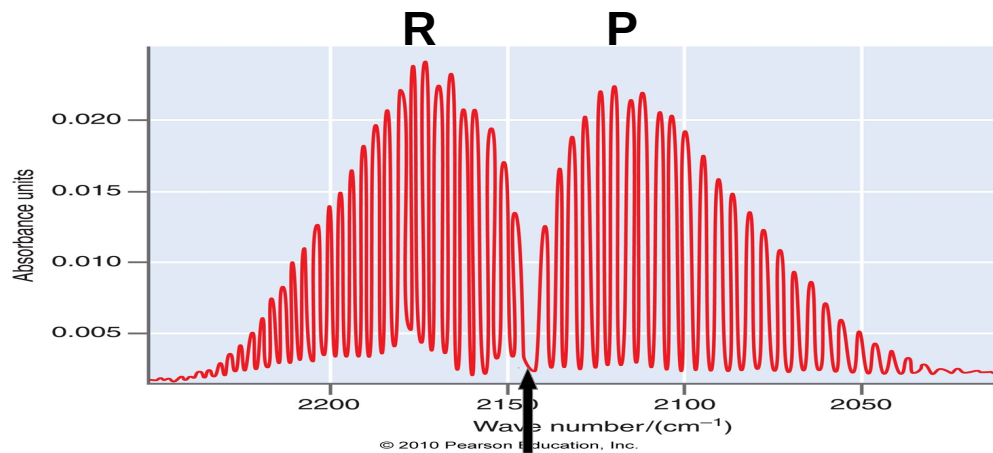
Espectro roto-vibracional



vibro-rotación

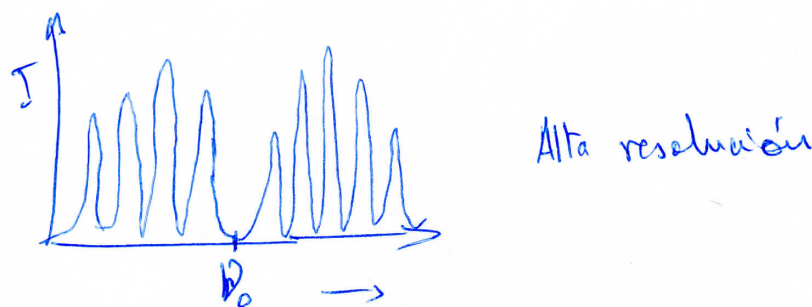


© 2010 Pearson Education, Inc.

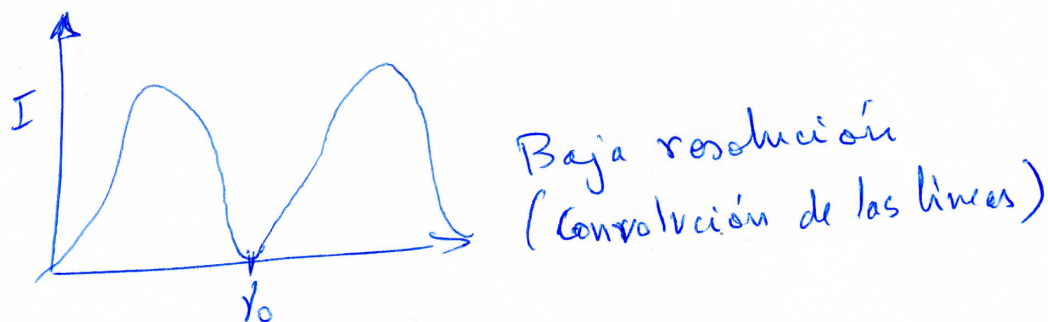


origen de la banda

En tendremos un espectro roto-vibracional de una molécula biatómica heteronuclear que alta resolución tendrá el siguiente aspecto:



Cuando la separación entre líneas sucesivas es pequeña y se registra el espectro con baja resolución se produce una convolución de las líneas y se forman las bandas:



7.6. Efecto Raman

No se impartirá este año académico