

Características generales de la Espectroscopía

(Descifrando las claves de la interacción materia-radiación)

J. C. Sancho-García
Grupo de Química Cuántica
Depto. Química-Física
(jc.sancho@ua.es)

Alicante; 23–26 de Abril de 2012

Técnicas experimentales

Espectrómetro: Instrumento óptico que detecta las características de la luz absorbida, emitida o dispersada por una muestra atómica o molecular.

⇒ Si la región de interés se restringe a la parte visible del espectro, el instrumento se llama espectrofotómetro.



- Componentes:**
- **Fuente** (lámpara) estable, direccionable, de larga vida y con distribución de energía espectral continua.
 - **Monocromador** para aislar las radiaciones de longitud de onda deseada (luz monocromática). Suele constar de rendijas, lentes y prismas.
 - **Celda** que alberga la muestra (depositada en una cubeta) y donde tiene lugar la interacción materia-radiación.
 - **Detector**, que responda al número de fotones (luz transmitida o no absorbida), y los convierta en señal (voltaje) para procesar y mostrar su valor.

Calidad: La **resolución** de un aparato a la frecuencia ν es la diferencia mínima ($\delta\nu$) de frecuencias que puede distinguir (resolver). El poder de resolución es el cociente $\nu/\delta\nu$.

El espectro electromagnético y sus regiones (II)

- Por orden de frecuencia (longitud de onda) creciente (decreciente):

Ondas de radio: Sus frecuencias van desde unos pocos Hz hasta $3 \cdot 10^9$ Hz. La energía de sus fotones es muy pequeña y sólo alcanza, en el límite alto de frecuencias los $4 \cdot 10^{-6}$ eV. Se producen usando circuitos eléctricos oscilantes y se utilizan en transmisiones de radio y TV.

Microondas (MW): El intervalo de frecuencias va desde $3 \cdot 10^9$ hasta $3 \cdot 10^{11}$ Hz, y la energía de sus fotones desde $4 \cdot 10^{-5}$ hasta 10^{-3} eV. Atraviesan la atmósfera, así que se utilizan en sistema de comunicación y astronomía.

Infrarrojo (IR): Esta región se extiende desde $3 \cdot 10^{11}$ Hz hasta alrededor de $4 \cdot 10^{14}$ Hz, subdividiéndose en varias; el IR cercano ($\sim 1\mu\text{m}$), que es la más próxima al visible, el IR medio ($1 - 25\mu\text{m}$) y el IR lejano ($25 - 1000\mu\text{m}$). Este tipo de radiación es la que emiten los objetos en forma de calor. La energía de sus fotones va desde 10^{-3} hasta 1.7 eV.

Luz o espectro visible: Estrecha franja detectable por nuestra visión, de $3.8 \cdot 10^{14}$ Hz a $7.7 \cdot 10^{14}$ Hz (o de 780 a 390 nm). Se subdivide en intervalos asociados a los colores. La energía de sus fotones varía de 1.7 a 3.2 eV.

	Rojo	Naranja	Amarillo	Verde	Azul	Violeta
λ (nm)	780–622	622–597	597–577	577–492	492–455	455–390

Rayos ultravioleta (UV): Cubren el intervalo que va desde $7.7 \cdot 10^{14}$ Hz hasta $3 \cdot 10^{16}$ Hz (entre 390 y 10 nm) y se subdivide en el UV cercano (390–200 nm), más próxima al visible, el UV lejano (200–100 nm) y el UV extremo o vacío (100–10 nm) o, atendiendo a los efectos dérmicos, en rayos UV-A (390–315 nm), rayos UV-B (315–280 nm) y UV-C (280-10 nm). La energía de sus fotones oscila entre 3.2 y 120 eV, pudiendo inducir reacciones químicas.

El espectro electromagnético y sus regiones (III)

- Por orden de frecuencia (longitud de onda) creciente (decreciente):

Rayos X: Esta región abarca la gama de frecuencias comprendida entre $3 \cdot 10^{16}$ Hz y $3 \cdot 10^{19}$ Hz, siendo altamente energéticos (de 120 eV hasta 240 keV), de ahí que puedan provocar serios daños en organismos aunque, con las debidas precauciones, hayan encontrando aplicaciones médicas.

Rayos γ : Son las ondas de mayor frecuencia, desde $3 \cdot 10^{18}$ Hz hasta $3 \cdot 10^{22}$ Hz, superponiéndose a los rayos X; de hecho, éstos se distinguen por su origen ya que proceden de transiciones electrónicas y no entre niveles de energía nucleares. Son, por tanto, emitidos por sustancias radiactivas. Su extremadamente pequeña λ ($< 0.1 \text{ \AA}$) hace que presenten comportamiento casi exclusivamente corpuscular y que sean tan penetrantes.

	ν (Hz)	λ (nm)	E (eV)
Ondas de radio	$< 3 \cdot 10^9$	$< 3 \cdot 10^8$	$< 4 \cdot 10^{-6}$
Microondas	$3 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^8 - 10^6$	$4 \cdot 10^{-6} - 1.2 \cdot 10^{-3}$
Infrarrojo	$3 \cdot 10^{11} - 3.8 \cdot 10^{14}$	$10^6 - 780$	$1.2 \cdot 10^{-3} - 1.7$
Luz visible	$3.8 \cdot 10^{14} - 7.6 \cdot 10^{14}$	$780 - 390$	$1.7 - 3.2$
Rayos ultravioleta	$7.6 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$	$390 - 10$	$3.2 - 120$
Rayos X	$3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{19}$	$10 - 0.006$	$120 - 2.4 \cdot 10^5$
Rayos γ	$3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{22}$	$0.1 - 10^{-5}$	$10^4 - 10^8$

El espectro electromagnético y sus regiones (IV)

- La energía total de un sistema material puede expresarse, aproximadamente, como la suma de:

$$E = E_{nuc.} + E_{elec.} = E_{tras.} + E_{rot.} + E_{vibr.} + E_{elec.} \quad (2)$$

⇒ Evidentemente, la energía de cada uno de estos movimientos está cuantizada.

- En principio, se pueden inducir **transiciones entre** los respectivos **estados** usando radiación electromagnética de frecuencia adecuada:

$$hc\bar{\nu} = \Delta E = \underbrace{\Delta E_{rot.}}_{E'_{rot.} - E_{rot.}} + \underbrace{\Delta E_{vibr.}}_{E'_{vibr.} - E_{vibr.}} + \underbrace{\Delta E_{elec.}}_{E'_{elec.} - E_{elec.}}, \quad (3)$$

⇒ Generalmente, $\Delta E_{elec.} > \Delta E_{vibr.} > \Delta E_{rot.} \gg \Delta E_{tras.} \approx 0$ (en J, $10^{-18} - 10^{-20} - 10^{-23} - 10^{-40}$).

- Espectro rotacional:** Transiciones entre los niveles rotacionales (J) de un nivel vibracional dado en un estado electrónico particular; $\Delta E = \Delta E_{rot.}$ ($\Delta E_{elec.} = \Delta E_{vibr.} = 0$), que se corresponde con MW o IR lejano.
- Espectro roto-vibracional:** Transiciones entre los niveles rotacionales (J) de un nivel vibracional (ν) a los niveles rotacionales de otro nivel vibracional en un estado electrónico particular; $\Delta E = \Delta E_{rot.} + \Delta E_{vibr.}$ ($\Delta E_{elec.} = 0$), que se corresponde con la región IR.
- Espectro electrónico:** Transiciones entre los niveles rotacionales de los diferentes niveles vibracionales de un estado electrónico a los niveles rotacionales y vibracionales de un estado electrónico diferente; $\Delta E = \Delta E_{rot.} + \Delta E_{vibr.} + \Delta E_{elec.}$, que se corresponde con el IR cercano, la luz visible o el UV.

Probabilidad de transición (I)

Definición: Probabilidad de que un sistema material, caracterizado por $\hat{H}^{(0)}(\mathbf{x})$, que se halle en un determinado nivel energético pase espontáneamente a otro nivel.

$$\begin{array}{ccc}
 \underbrace{|\psi_n^{(0)}(\mathbf{x})\rangle}_{\text{estado estacionario inicial}} & \longrightarrow & \underbrace{|\psi_m^{(0)}(\mathbf{x})\rangle}_{\text{estado estacionario final}} \quad (4) \\
 \hat{H}^{(0)}(\mathbf{x})|\psi_n^{(0)}(\mathbf{x})\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}(\mathbf{x})\rangle & & \hat{H}^{(0)}(\mathbf{x})|\psi_m^{(0)}(\mathbf{x})\rangle = E_m^{(0)}|\psi_m^{(0)}(\mathbf{x})\rangle \\
 E_n^{(0)} \longrightarrow P_{n \rightarrow m}(t) & \longrightarrow & E_m^{(0)} \quad (5)
 \end{array}$$

Expresión: Tras resolver la ec. Schrödinger dependiente del tiempo, considerar la radiación como una perturbación pequeña³, y realizar una serie de consideraciones, se tiene que

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2, \quad \text{con} \quad (6)$$

$$H'_{mn}(t) = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}'(\mathbf{x}, t) | \psi_n^{(0)} \rangle \quad \text{Acoplamiento perturbativo de estados final e inicial}$$

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} \quad \text{Diferencia energética entre dichos estados}$$

³ $\hat{H}(\mathbf{x}, t) = \hat{H}^{(0)}(\mathbf{x}) + \hat{H}'(\mathbf{x}, t)$

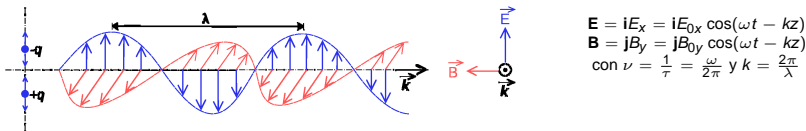
Probabilidad de transición (II)

Momento dipolar: Producto de la carga (δ) de un dipolo por la distancia (\mathbf{r}) entre cargas, $\vec{\mu} = \delta \mathbf{r}$. En una molécula, el momento dipolar (magnitud vectorial) es una medida de la asimetría de la distribución de carga molecular y se define de la forma

$$\vec{\mu} = \mu_x \mathbf{i} + \mu_y \mathbf{j} + \mu_z \mathbf{k} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i = \sum_i q_i x_i + \sum_i q_i y_i + \sum_i q_i z_i, \quad (7)$$

con \mathbf{r}_i (q_i) los vectores de posición (cargas) de las partículas. Unidad habitual: Debye (D).

Forma de $\hat{H}'(\mathbf{x}, t)$: Partimos de los principios de la interacción materia-radiación,



$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= iE_x = iE_{0x} \cos(\omega t - kz) \\ \mathbf{B} &= jB_y = jB_{0y} \cos(\omega t - kz) \\ \text{con } \nu &= \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} \text{ y } k = \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

- Se demuestra que: (i) $\frac{F_E}{F_B} \gg 1$, y que (ii) $kz \ll 1$, por lo que la interacción se reduce a estudiar el efecto de $\mathbf{E} = iE_x = iE_{0x} \cos(\omega t)$
- Se define la densidad⁴ de radiación espectral $\rho(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_{0x}^2$ (J m^{-3}).
- Se define la intensidad (media) de radiación espectral $I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_{0x}^2$ (W m^{-2}), que cuantifica la energía que transporta.

⁴Energía por unidad de volumen.

Probabilidad de transición (III)

Forma de $\hat{H}'(\mathbf{x}, t)$: La energía potencial de interacción⁵ entre un sistema de partículas cargadas y un campo eléctrico viene dada por

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{i}E_{0x} \cos(\omega t) = -\mu_x E_{0x} \cos(\omega t), \quad (8)$$

con lo que $\hat{H}'(\mathbf{x}, t)$ se convierte en:

$$\hat{H}'(\mathbf{x}, t) = \hat{H}'(x, t) = -\hat{\mu}_x E_{0x} \cos(\omega t). \quad (9)$$

\Rightarrow Aproximación conocida como **aproximación dipolar**⁶ que da lugar a las denominadas como **transiciones de dipolo eléctrico**. Entonces,

$$H'_{mn}(t) = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}'(\mathbf{x}, t) | \psi_n^{(0)} \rangle = -E_{0x} \underbrace{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{\mu}_x | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle} \cos(\omega t) \quad (10)$$

Expresión para $P_{n \rightarrow m}(t)$: Sustituyendo la forma de $H'_{mn}(t)$, con $\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}$, se llega a

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t \cos(\omega t) e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2 \quad (11)$$

⁵ Realmente, $V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{3} \boldsymbol{\Theta} \cdot \nabla \mathbf{E} \dots$, con $\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$, $\boldsymbol{\Theta} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i$, etc.

⁶ El Hamiltoniano depende de las coordenadas espaciales del sistema a través del momento dipolar exclusivamente.

Probabilidad de transición (IV)

Expresión para $P_{n \rightarrow m}(t)$: Resolviendo la integral se obtiene

$$\begin{aligned}
 P_{n \rightarrow m}(t) &= \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \\
 &\approx \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \\
 &= \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (12)
 \end{aligned}$$

Valor máximo de $P_{n \rightarrow m}(t)$: Si $\omega_{mn} = \omega$ (resonancia), entonces

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t^2}{4\hbar^2} = \frac{\rho(\omega) |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \quad (13)$$

⇒ Consecuencia (I): Interesa trabajar con radiación monocromática (probabilidad de transición máxima).

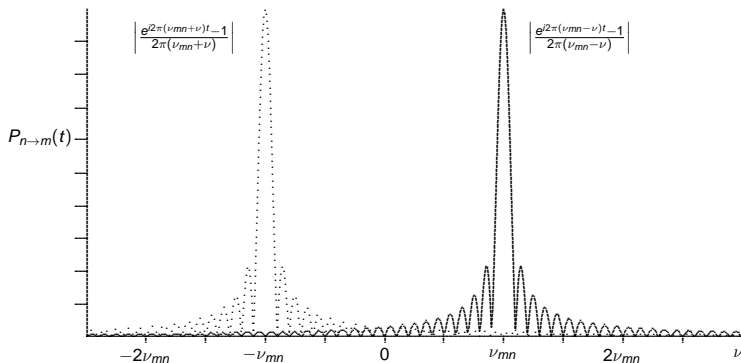
⇒ Consecuencia (II): Si $\omega_{mn} = \omega$, entonces $\frac{E_m - E_n}{\hbar} = 2\pi\nu$, y obtenemos la conocida⁷ ecuación $E_m - E_n = h\nu$ (condición de Bohr o de resonancia).

⇒ Consecuencia (III): Como $\nu_{mn} > 0$, entonces $E_m > E_n$, tratándose en este caso de un proceso de **absorción** (estimulada) **de radiación electromagnética**.

⇒ Consecuencia (IV): Para la emisión estimulada, se comprueba fácilmente que se alcanza el mismo resultado cuando $\omega = -\omega_{mn}$.

⁷ Reconforta que la mecánica cuántica confirme lo que sabíamos !

Probabilidad de transición (V)



- Representación gráfica de los dos componentes (módulo) que muestran la dependencia temporal de la probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}(t)$, en función de la frecuencia y para un proceso de absorción ($\nu_{mn} > 0$).

Probabilidad de transición (VI)

¿ Haz policromático ? : Hasta ahora, el haz de radiación se ha supuesto monocromático, pero las fuentes emiten radiación en un intervalo de frecuencias, ¿ cómo afectará ésto a la probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}(t)$? . Recordemos que, en función de la densidad de radiación espectral,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2\rho(\omega)|\langle m|\hat{\mu}_x|n\rangle|^2}{\epsilon_0\hbar^2} \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (14)$$

● Entonces, para un incremento infinitesimal de $\rho(\omega)$ de cantidad $d\rho(\omega)$, la probabilidad se verá incrementada en $dP_{n \rightarrow m}$.

$$dP_{n \rightarrow m}(t, \omega) = \frac{2d\rho(\omega)|\langle m|\hat{\mu}_x|n\rangle|^2}{\epsilon_0\hbar^2} \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}, \quad (15)$$

y como $d\rho(\omega) = \rho(\omega)d\omega$, habrá que integrar entre

$$\int_0^\infty dP_{n \rightarrow m}(t, \omega)d\omega = \int_0^\infty \frac{2\rho(\omega)|\langle m|\hat{\mu}_x|n\rangle|^2}{\epsilon_0\hbar^2} \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega, \quad (16)$$

para hallar la probabilidad total, que se convierte en:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2|\langle m|\hat{\mu}_x|n\rangle|^2}{\epsilon_0\hbar^2} \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega. \quad (17)$$

Probabilidad de transición (VII)

¿ Haz policromático ? : Además, la probabilidad máxima sabemos que se da en $\rho(\omega) = \rho(\omega_{mn})$, con lo que habrá que resolver la integral,

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega \simeq \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega, \quad (18)$$

para obtener la expresión final. Haciendo el cambio de variable, $x = \frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}$, tenemos que la integral anterior se reduce⁸ a:

$$\frac{t}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \frac{t}{2} \pi. \quad (19)$$

● Entonces, la expresión final buscada es:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\pi \rho(\omega_{mn}) |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t}{\epsilon_0 \hbar^2}, \quad (20)$$

o bien, teniendo en cuenta que $\int \rho(\nu) d\nu = \int \rho(\omega) d\omega = \int \rho(\omega) 2\pi d\nu$, que implica que $\rho(\nu) = 2\pi \rho(\omega)$,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t}{2\epsilon_0 \hbar^2}. \quad (21)$$

⁸ Nótese que $d\omega = \frac{2}{t} dx$

Probabilidad de transición (VIII)

Extensión isotrópica: Hasta ahora, se ha supuesto que el eje de la OEM estaba orientado de manera que el componente eléctrico coincidiera con el eje x . Esta orientación es arbitraria y, en general, es necesario eliminar la dependencia en dicha orientación,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{4\hbar^2} \left[|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 + |E_{0y}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_y | n \rangle|^2 + |E_{0z}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_z | n \rangle|^2 \right] t^2,$$

teniendo en cuenta que $|E|^2 = |E_{0x}|^2 + |E_{0y}|^2 + |E_{0z}|^2$, y suponiendo que los tres ejes tienen la misma intensidad, $|E_{0x}|^2 = |E_{0y}|^2 = |E_{0z}|^2 = \frac{|E|^2}{3}$, se llega a

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E|^2}{12\hbar^2} \left[|\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{\mu}_y | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{\mu}_z | n \rangle|^2 \right] t^2 \quad (22)$$

⇒ Se identifica una magnitud vectorial llamada **momento dipolar de transición**, de modulo al cuadrado $|\mu_{mn}|^2 = |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{\mu}_y | n \rangle|^2 + |\langle m | \hat{\mu}_z | n \rangle|^2$.

⇒ En función de la densidad de radiación,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle|^2 t}{6\epsilon_0 \hbar^2}, \quad (23)$$

puesto que, de nuevo, la orientación de la densidad de radiación con respecto al vector momento dipolar es aleatoria, de ahí el promedio anterior.

Probabilidad de transición (IX)

Velocidad de transición: Si $P_{n \rightarrow m}(t)$ representa la probabilidad que, tras un tiempo t , se haya producido una transición de A a A^* , entonces la concentración $[A^*] = P_{n \rightarrow m}(t) [A]$. Su derivada respecto al tiempo,

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \frac{dP_{n \rightarrow m}(t)}{dt} \underbrace{\frac{d[A]}{dt}}_{\approx [A]_0}, \quad (24)$$

definiéndose $R_{n \rightarrow m}(t) = \frac{dP_{n \rightarrow m}(t)}{dt}$ como la *velocidad* a la que se producen las transiciones de absorción,

$$R_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}, \quad (25)$$

de valor constante, y que debe ser igual a la velocidad de las transiciones por emisión estimulada, $R_{n \rightarrow m}(t) = R_{m \rightarrow n}(t)$, para que el sistema se encuentre en equilibrio.

Momento dipolar de transición

● A la integral del momento dipolar, se le denomina en general **momento dipolar de transición**, que se calcula a partir de las funciones de onda de los estados inicial y final involucrados en la transición espectral:

$$|\mu_{mn}| = \langle m | \hat{\mu} | n \rangle = \int_{\tau} \Psi_m^* \hat{\mu} \Psi_n d\tau \quad (26)$$

⇒ Si $\hat{\mu}$ no varía con el movimiento nuclear, $|\mu_{mn}| = \mu_0 \int_{\tau} \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0$ ya que $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn}$, con μ_0 el momento dipolar permanente.

⇒ Su *valor* determina en gran medida la intensidad de la transición. Su *magnitud* se puede considerar una medida de la redistribución de la carga que acompaña a una transición, ésta es activa si la distribución de carga que le acompaña es dipolar; su *orientación* se puede considerar que define la dirección de la polarización de transición.

Reglas de selección

Generales: Criterios concernientes a las propiedades generales que debe presentar un sistema material para poder realizar determinadas transiciones. Atendiendo a que $P_{n \rightarrow m}(t) \neq 0$, debe ser necesariamente en este caso $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \vec{\mu} \neq 0$.

⇒ Se habla de transiciones prohibidas, $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle = 0$, o permitidas, $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle \neq 0$.

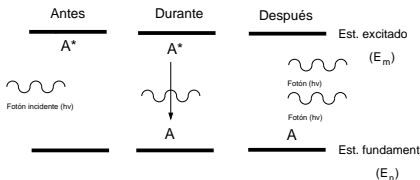
Específicas: Criterios relativos a la variación de los números cuánticos que permitan las transiciones entre estados, es decir que $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle \neq 0$.

⇒ **Objetivo:** Proporcionar las reglas de selección para cualquier tipo de espectro: de rotación, vibración, electrónicos, etc.

Emisión estimulada y espontánea (I)

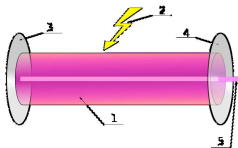
Emisión espontánea: Emisión aleatoria (incontrolable), independiente de estímulos externos, de parte de la energía de un sistema material excitado para decaer a un estado de energía más baja.
 ⇒ Transición gobernada por el *coeficiente de Einstein de emisión espontánea* (A_{mn}).

Emisión estimulada: Emisión de parte de la energía de un sistema material excitado tras un estímulo externo (fotones) que lo lleva a emitir (más) fotones y retornar así a un estado menos excitado.
 ⇒ Transición gobernada por el *coeficiente de Einstein de emisión estimulada* (B_{mn}).



⇒ Fotones emitidos \equiv fotones externos (radiación LASER)

⇒ No sólo produce radiación monocroma, coherente y altamente colimada sino que amplifica la emisión de luz !



1. Medio activo (formación del láser)
2. Energía bombeada para el láser
3. Espejo reflectante al 100%
4. Espejo reflectante al 99%
5. Emisión del rayo láser

Emisión estimulada y espontánea (II)

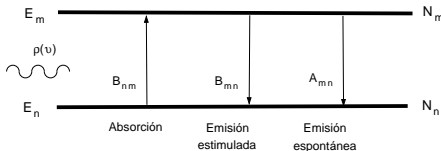
Consecuencia para $P_{n \rightarrow m}(t)$: Si $\omega_{mn} = -\omega$, se comprueba que

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle|^2 t^2}{4\hbar^2} \quad (27)$$

⇒ Consecuencia (I): Si $\omega_{mn} = -\omega$, entonces $-\frac{E_m - E_n}{\hbar} = 2\pi\nu$, y obtenemos la conocida ecuación $E_n - E_m = h\nu$.

⇒ Consecuencia (II): El sistema material pierde energía en este tipo de transición. Tras exponerse a una radiación de frecuencia ν puede emitir radiación con la misma frecuencia ν , mientras decae (generación de radiación láser).

Modelo semiclásico para A_{mn} , B_{mn} y B_{nm} : Propuesto por A. Einstein (1917) basado en una cavidad cerrada a temperatura T conteniendo un gas en equilibrio térmico con la radiación presente en el medio. Estados posibles: E_n (población N_n) y E_m (población N_m); $\rho(\nu)d\nu$ es la densidad de energía de radiación para frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$.



⇒ A_{mn} , B_{mn} y B_{nm} : Coeficientes de Einstein (probabilidades de transición) que dependen de la frecuencia ν de la radiación estimulante.

Emisión estimulada y espontánea (III)

Modelo semiclásico para A_{mn} , B_{mn} y B_{nm} : De acuerdo al proceso de reversibilidad microscópica,

$$\text{Absorción:} \quad W_{n \rightarrow m} = \frac{dN_n}{dt} = N_n \rho(\nu) B_{nm}$$

$$\text{Emisión estimulada:} \quad W'_{m \rightarrow n} = -\frac{dN_m}{dt} = N_m \rho(\nu) B_{mn}$$

$$\text{Emisión espontánea:} \quad W_{m \rightarrow n} = -\frac{dN_m}{dt} = N_m A_{mn}$$

- En equilibrio, las velocidades de ambos tipos de procesos deben igualarse:

$$W_{n \rightarrow m} = W'_{m \rightarrow n} + W_{m \rightarrow n}, \quad N_n \rho(\nu) B_{nm} = N_m [\rho(\nu) B_{mn} + A_{mn}]; \quad (28)$$

$$\text{para dar lugar a } \rho(\nu) = \frac{A_{mn}}{(N_n/N_m) B_{nm} - B_{mn}}.$$

- En equilibrio, la densidad de radiación espectral $\rho(\nu)$ debe ser la del cuerpo negro⁹, por lo que debe cumplirse:

$$B_{nm} = B_{mn}, \quad \frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3}. \quad (29)$$

⇒ Las expresiones se deducen suponiendo: (i) condición de equilibrio, y que (ii) $\rho(\nu)$ es la de un cuerpo negro; sin embargo, puesto que los coeficientes de Einstein son constantes, las anteriores relaciones son válidas en cualquier condición.

⁹Cuerpo que absorbe toda la radiación que incide sobre él (modelo).

Emisión estimulada y espontánea (IV)

Forma explícita: El número de átomos que pasan al nivel inferior por unidad de tiempo debido a la emisión estimulada puede calcularse multiplicando $R_{m \rightarrow n}(t)$ por la población del estado superior N_m , es decir

$$W'_{m \rightarrow n} = R_{m \rightarrow n}(t)N_m = \frac{\rho(\nu_{mn})|\langle m|\hat{\mu}|n\rangle|^2 N_m}{6\epsilon_0 \hbar^2}. \quad (30)$$

⇒ Comparando esta expresión con $W'_{m \rightarrow n} = N_m \rho(\nu) B_{mn}$, se tiene que:

$$B_{mn} = \frac{|\langle m|\hat{\mu}|n\rangle|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{2\pi^2 |\langle m|\hat{\mu}|n\rangle|^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} = B_{nm} \quad (31)$$

⇒ Sustituyendo ahora en la expresión $\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3}$, llegamos a:

$$A_{mn} = \frac{16\pi^2 \nu_{mn}^3 |\langle m|\hat{\mu}|n\rangle|^2}{3\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (32)$$

⇒ Los coeficiente de Einstein se pueden calcular o medir: información sumamente útil.

Emisión estimulada y espontánea (V)

Interpretación de A_{mn} : Se encuentra relacionado con el tiempo de vida medio que permanece el sistema material en el estado excitado, la velocidad a la que disminuye su población es

$$-\frac{dN_m(t)}{dt} = N_m(t)A_{mn}, \implies N_m(t) = N_0 e^{-A_{mn}t}. \quad (33)$$

\implies Tiempo de semivida: tiempo necesario para que $\frac{N_m(t)}{N_0} = \frac{1}{2}$, que es $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{A_{mn}}$.

\implies Tiempo de vida medio: tiempo necesario para que $\frac{N_m(t)}{N_0} = \frac{1}{e}$, que es $\tau = \frac{1}{A_{mn}}$.

Intensidad, forma y anchura de las líneas espectrales (I)

Línea espectral: Banda muy estrecha de frecuencias de radiación electromagnética que aparece en el espectro a consecuencia de la interacción entre un sistema cuántico (átomo o molécula) y los fotones (idealmente $\nu = \nu_{mn}$).

⇒ Aparecen a las frecuencias resonantes del sistema cuyas transiciones están permitidas.



Ensanchamiento: Las líneas espectrales se extienden sobre un rango de frecuencias, en vez de una sola frecuencia (ancho de línea $\neq 0$). Existen varios factores responsables del ensanchamiento: (i) debidos a condiciones locales; y (ii) debidos a condiciones externas.

Ensanchamiento natural. El principio de incertidumbre de Heisenberg establece que:

1.- Si existe una incertidumbre Δt en el tiempo en que permanece un sistema en un estado, entonces el sistema tiene una energía dentro de un rango ΔE , en vez de una energía específica, lo que se traduce en un rango de frecuencias en los fotones emitidos.

2.- Admitamos que el sistema sobrevive en un estado un tiempo τ (tiempo de vida):

$$\Delta E \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \text{con } \Delta E = hc\Delta\bar{\nu}, \quad \Delta\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \geq \frac{2.65}{\tau \text{ (ps}^{-1}\text{)}}.$$

3.- Por tanto, todos los estados están sujetos a algún ensanchamiento por tiempo de vida, resultando un ancho de línea natural (propiedad intrínseca)

Intensidad, forma y anchura de las líneas espectrales (II)

Efecto Doppler: Efecto relativista responsable de la variación de la frecuencia (ν') que percibe un observador (u objeto \equiv molécula) al desplazarse a una velocidad (v) dada con respecto a la fuente (ν) que emite las OEMs. Si la fuente y el observador se alejan, $\nu \downarrow$, y si se acercan, $\nu \uparrow$.

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{v}{c} \right), \text{ transición } \nu_{mn} = \nu', \nu = \nu_{mn} \left(1 + \frac{v}{c} \right). \quad (34)$$

\implies La fuente debe emitir $\nu > \nu_{mn}$ ($\nu < \nu_{mn}$) para que se produzca la transición en los átomos que se alejan de (acercan a) la misma.

\implies En un gas, las moléculas alcanzan altas velocidades en todas las direcciones. Por tanto, cada transición general una distribución de bandas $\Delta\nu$ en torno a ν_{mn} .

Forma de $\Delta\nu$: La función de ensanchamiento debida al efecto Doppler responde a una forma gaussiana mientras que la debida al ensanchamiento natural responde a una forma lorentziana, ambas funciones centradas en ν_{mn} ,

$$g_G(\nu) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(\nu - \nu_{mn})^2}, \quad \alpha = \frac{mc^2}{2k_B T \nu_{mn}^2} \quad (35)$$

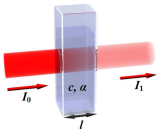
$$g_L(\nu) = \frac{4A_{mn}}{16\pi^2 (\nu - \nu_{mn})^2 + A_{mn}^2}, \quad A_{mn} = \frac{16\pi^3 \nu_{mn}^3 |\langle m | \hat{\mu} | n \rangle|^2}{3\epsilon_0 hc^3} \quad (36)$$

\implies Caracterización de las bandas espectrales por la anchura media

$\Delta\nu_{1/2}$: anchura de la banda a la mitad de su valor máximo.

Intensidad, forma y anchura de las líneas espectrales (III): Ley de Beer-Lambert

⇒ Magnitud utilizada para medir experimentalmente la intensidad de las líneas espectrales: *coeficiente de absorción*, $\alpha(\nu)$, que cuantifica la cantidad de radiación absorbida para cada frecuencia. Macroscópicamente,



- Requisitos: (i) único absorbente o absorbentes independientes; (ii) concentraciones de absorbente(s) no demasiado altas; (iii) medio absorbente homogéneo; (iv) la radiación no debe esparcirse (turbidez); (v) radiación incidente monocromática que incida perpendicular a la cubeta; y (vi) la radiación no debe alterar los absorbentes.

Se observa experimentalmente que la intensidad de la radiación espectral disminuye al cruzar la muestra, de acuerdo con:

$$\frac{dI(\nu)}{dl} = -\alpha(\nu)I(\nu), \quad \alpha(\nu) : \text{coeficiente de absorción} \quad (37)$$

Integrando y tomando logaritmos, $\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu)l$. Pasando a logaritmos decimales¹⁰ llegamos a:

$$\log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)l}{2.303} \quad (38)$$

En disolución, $\alpha(\nu)$ debe ser proporcional a la concentración c del soluto absorbente; haciendo $\alpha(\nu) = 2.303\epsilon(\nu)c$, con $\epsilon(\nu)$ el coeficiente de absorción molar en $\text{dm}^3(\text{L}) \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ o $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, la ley de Beer-Lambert se expresa finalmente:

$$\log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu)cl. \quad (39)$$

¹⁰ Recordemos que $\ln x = 2.303 \log x$.

Intensidad, forma y anchura de las líneas espectrales (IV)

Transmitancia: (O coeficiente de transmisión) Relación entre la potencia radiante (intensidad) transmitida, I , y la incidente, I_0 , a una determinada frecuencia.

Atenuancia: Relación logarítmica entre la intensidad espectral incidente y la intensidad de la radiación transmitida. La atenuancia queda reducida a la **absorbancia** si el haz incidente es transmitido, pero no reflejado ni dispersado.

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (40)$$

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}; \quad A(\nu) = -\log T(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \epsilon(\nu)cl \quad (41)$$

Modo de trabajo: Irradiar la muestra con un haz cuya frecuencia ν podemos ir variando poco a poco.

– Si la muestra no absorbe, $I(\nu) = I_0(\nu)$, y $A(\nu) = 0$.

– Al acercarnos a alguna frecuencia resonante, para la que la transición está permitida, la muestra comienza a absorber radiación, $A(\nu) \uparrow$.

– $A(\nu)$ alcanza un máximo cuando $\nu = \nu_{mn}$, disminuyendo progresivamente después.



⇒ Banda espectral: Intervalo espectral continuo de frecuencias comprendido entre dos valores límite.

⇒ La ley de Beer-Lambert es aditiva, para N componentes:

$$A(\nu) = \sum_i^N A_i(\nu) = \sum_i^N [\epsilon_i(\nu)c_i]l.$$

⇒ La intensidad integrada de una banda es:

$$\int_{\text{banda}} \epsilon(\nu)d\nu = \frac{N_A h\nu_{mn}}{2.303c} B_{nm}$$

(Ej: obtener el valor experimental de B_{nm} y de ahí $|\mu_{mn}|$)

Aspectos generales (I)

- La **Espectroscopía** estudia las transiciones que se producen entre los estados cuánticos de un sistema material inducidos por la radiación electromagnética: interacción materia-radiación.
- Toda la gama de frecuencias conocidas constituye el **espectro electromagnético**, que se divide en regiones que, en orden creciente de frecuencias son: ondas de radio, microondas, infrarrojo, luz visible, rayos ultravioletas, rayos X y rayos γ .
- El **espectro de un compuesto** es el reflejo de la estructura de niveles de energía cuantizados que tienen sus constituyentes y, por tanto, de la estructura geométrica y electrónica del sistema material.
- Cuando la **radiación electromagnética**, que manifiesta un comportamiento dual onda-corpúsculo, incide sobre partículas cargadas, provoca una perturbación dependiente del tiempo que puede inducir transiciones entre los diferentes estados cuánticos del sistema, con una determinada probabilidad de transición dada por $P_{n \rightarrow m}$ que se halla usando la ec. de Schrödinger dependiente del tiempo.
- Las condiciones para obtener una probabilidad de transición máxima implican: (i) máxima resonancia entre la radiación y los estados cuánticos del sistema, y (ii) que se cumplan las **reglas de selección** que impiden que se anule la integral $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle$ o momento dipolar de transición.
- La **absorción** y la **emisión estimulada** requieren la presencia de fotones para tener lugar; en cambio, la **emisión espontánea** no precisa presencia de radiación. Estos procesos se caracterizan por los respectivos coeficientes de Einstein, estando relacionado el de absorción con la vida media del estado excitado.
- El término **Láser** es el acrónimo de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, a la vez que un dispositivo que consigue aumentar la intensidad de un haz de radiación electromagnética a partir de la emisión estimulada.

Aspectos generales (II)

- La absorción macroscópica neta, resultante de los innumerables procesos de absorción y emisión que tienen lugar entre los niveles de energía a escala microscópica, satisface la **ley de Beer-Lambert**, que introduce los conceptos de Absorbacia y Transmitancia.
- La absorbancia alcanza un máximo para la frecuencia de resonancia y disminuye hasta anularse fuera de los límites de la **banda espectral**. Los mecanismos que explican el ensanchamiento de las líneas espectrales son de origen diverso, existiendo siempre una distribución de frecuencias en torno a la frecuencia de resonancia.
- La contribución de la emisión espontánea da lugar a la denominada **anchura natural**, siendo de forma lorentziana la banda resultante. Su anchura media, definida en general como la anchura de la banda a mitad de su altura máxima, está relacionada con el tiempo de vida medio del estado excitado.
- El **efecto Doppler**, de origen relativista, es responsable de la variación de frecuencias que percibe una muestra (un observador) cuando está en movimiento relativo con respecto a la fuente emisora, dando lugar a un ensanchamiento de tipo gaussiano.

Otras fuentes de información/conocimiento

- Páginas interesantes:

<http://www.espectrometria.com>

<http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia>

<http://www.nist.gov/pml/data/>

<http://es.solvemymath.com/calculadoras/calculo/>