Vibración en moléculas diatómicas

(Aplicando modelos sencillos para estudiar transiciones en la región IR)

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

Alicante; 14–17 de Mayo de 2012

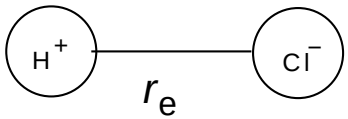
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Origen de la vibración

Modelo intuitivo: Los átomos pueden vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio, dando lugar a transiciones entre sus estados vibracionales. Una simple estimación para el modelo iónico $H^+ - Cl^-$, separados por una distancia r_e, daría

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_e^2} = \underbrace{-k(R - r_e)}_{\text{fuerza de reposición}} ,$$

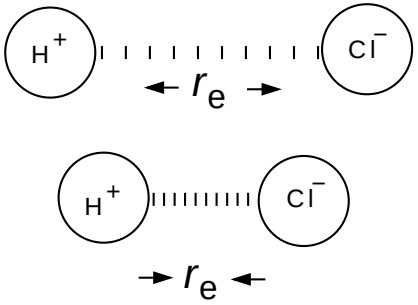
i)



la constante de fuerza puede calcularse[a] como $k = \frac{dF}{dR}$, es decir,

$$k = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_e^3} .$$

ii)



Para $r_e \approx 1 - 1.5$ Å, $k \approx 50 - 150$ N m^{-1}.

$\Longrightarrow$ Como $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, se tiene para la frecuencia de vibración $\nu \approx 6 \cdot 10^{13}$ Hz, es decir región IR.

$\Longrightarrow$ Algunos valores típicos para la constante de fuerza son:

Enlace simple (H_2)	$5 \cdot 10^2$ N m^{-1}
Enlace doble (O_2)	$12 \cdot 10^2$ N m^{-1}
Enlace triple (N_2)	$20 \cdot 10^2$ N m^{-1}
Enlace iónico (NaCl)	$1 \cdot 10^2$ N m^{-1}

[a] Nótese que $R = r_e \pm \Delta R$

Tratamiento mecanocuántico (I)

Ec. Schrödinger: Tenemos que

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{R})\right]|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \tag{1}$$

con $\nabla^2 = \frac{d^2}{dR^2}$ y $V(R) \neq 0$ al ser ahora $R \neq r_e$ por la vibración.

Aprox. armónica: Se necesita, por tanto, una forma funcional para $V(R)$ que, para estados enlazantes, se recurre a un desarrollo de Taylor en la vecindad de r_e:

$$\begin{aligned} V(R) &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}(R-r_e)^n\left(\frac{d^nV}{dR^n}\right)_{R=r_e} && (2)\\ &= V(r_e) + V'(r_e)(R-r_e) + \frac{1}{2}V''(r_e)(R-r_e)^2 + \dots \\ &\approx V(r_e) + \frac{1}{2}\underbrace{V''}_{k_e}(r_e)(R-r_e)^2 \rightarrow [q = R - r_e] \rightarrow = \frac{1}{2}k_e q^2, && (3)\end{aligned}$$

puesto que $V'(r_e) = 0$ (por definición) y $V(r_e) = 0$ (por conveniencia), siendo q el desplazamiento de la posición de equilibrio.

$\Longrightarrow$ La ec. Schrödinger queda como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}k_e q^2\right]|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad \text{(oscilador armónico)}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tratamiento mecanocuántico (II)

Soluciones: Las soluciones al problema del oscilador armónico vienen dadas por

$$|\Psi_v\rangle = N_v H_v(\sqrt{\alpha}q)e^{-\alpha q^2/2}, \text{ siendo } \alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar}, \text{ o bien si } y = \sqrt{\alpha}q \quad (4)$$

$$= N_v H_v(y)e^{-y^2/2} \quad (5)$$

con $H_v = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v}{dy^v} e^{-y^2}$ los polinomios de Hermite y $N_v = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}}$ la constante de normalización. Los niveles de energía (en J) son,

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \ldots$$

con $\omega_e = 2\pi\nu_e$ la frecuencia clásica del oscilador.

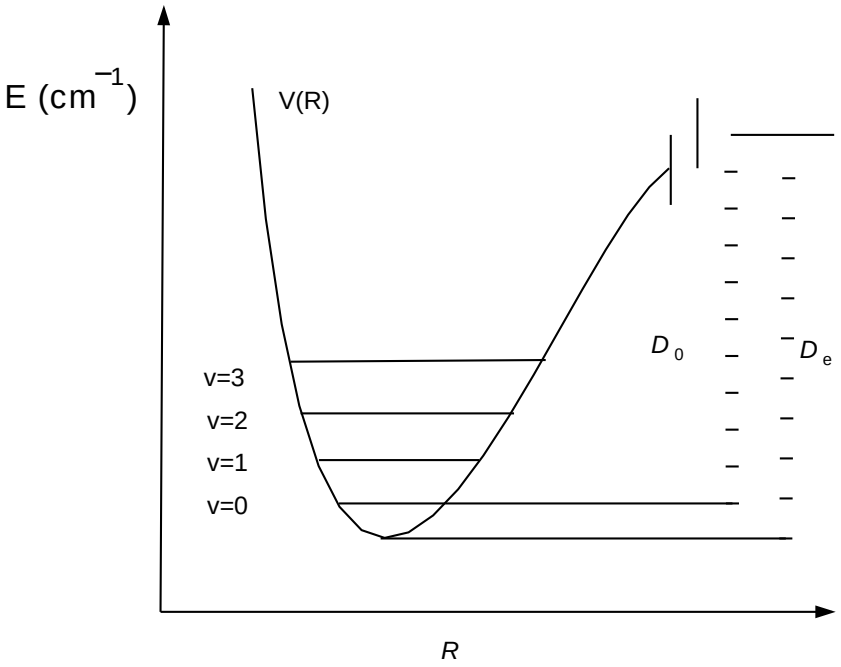
$\Longrightarrow$ En Espectroscopía, es poco frecuente el uso de niveles de energía (en J) que se sustituyen por *términos espectrales* (en cm^{-1}): $G_v = E_v/hc = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$, con $\bar{\nu}_e = \nu_e/c$ designando el número de ondas (en cm^{-1}) de la vibración clásica.

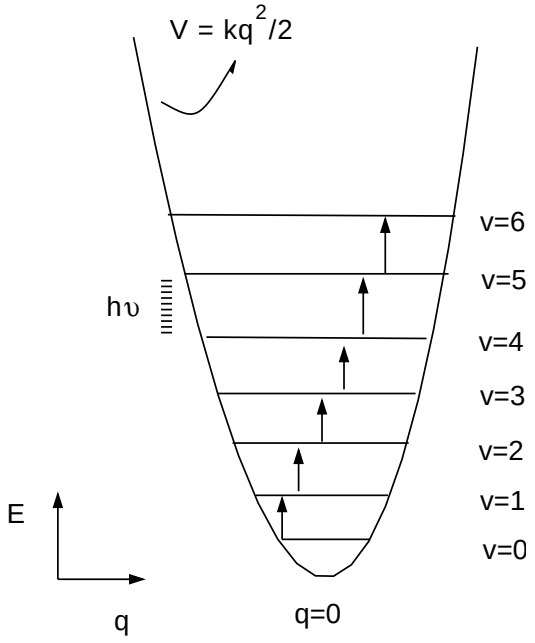
$\Longrightarrow$ Para $v = 0$, la energía no se anula, $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_e$ o $G_0 = \frac{1}{2}\bar{\nu}_e$, lo que constituye una energía residual llamada *energía del punto cero*.

$\Longrightarrow$ La probabilidad de ocupación de un determinado nivel será $|\Psi_v|^2$.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tratamiento mecanocuántico (III)





- La energía de vibración en el estado fundamental no es nula, por eso la energía de disociación que interviene en los procesos termodinámicos no coincide con D_e:

$$D_0 = D_e - E_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu_e$$

- Aproximación armónica para la curva de energía potencial $V(R)$ de una molécula diatómica, niveles de energía y posibles transiciones de absorción.

Origen de la corrección

Modelo intuitivo: El potential real $V(R)$ debe ser asimétrico respecto a r_e.

$\Longrightarrow$ Si $R < r_e$, la reducción conlleva un aumento de la repulsión entre los dos átomos y $V(R)$ se vuelve más empinada.

$\Longrightarrow$ Si $R > r_e$, el enlace químico se debilita hasta que se produzca la disociación, $V(R)$ debe necesariamente aplanarse.

$\Longrightarrow$ De hecho, el modelo del oscilador armónico sólo reproduce aceptablemente los movimientos de vibración de pequeña amplitud ($\leq 1.1 r_e$). Las desviaciones de la curva de energía potencial real respecto de la parábola correspondiente a la misma molécula en la aproximación armónica son debidas a la anarmonicidad mecánica.

Corrección: Introducir términos adicionales en la expansión para $V(R)$,

$$V(R) = \frac{1}{2}k_e q^2 + \underbrace{\frac{1}{3!}\frac{d^3V(R)}{dR^3}\bigg|_{r_e}}_{k_3} q^3 + \underbrace{\frac{1}{4!}\frac{d^4V(R)}{dR^4}\bigg|_{r_e}}_{k_4} q^4 + \ldots, \tag{6}$$

y resover perturbativamente la ec. de Schrödinger correspondiente, con $\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}k_e q^2$ y $\hat{H}' = k_3 q^3 + k_4 q^4 + \ldots$, teniendo que obtenerse las correcciones correspondiente $E_v^{(j)}$ de diferentes ordenes a la energía.

Consecuencias de la corrección

Solución: Se obtienen una serie de términos anarmónicos adicionales,

$$E_v = h\nu_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + h\nu_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 \ldots, \tag{7}$$

aunque suele bastar con considerar únicamente el primero de ellos:

$$G_v = \bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \underbrace{\bar{\nu}_e x_e}_{\text{constante de anarmonicidad}}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2. \tag{8}$$

Consecuencias MUY significativas:

$\Longrightarrow$ La energía del punto cero es ahora $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e$ y, por tanto, $D_0 = D_e - \left(\frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e\right)$.

$\Longrightarrow$ Como $\bar{\nu}_e x_e > 0$, la separación entre niveles de energía deja de ser constante y éstos se acercan cada vez mas entre sí a medida que aumenta v.

$\Longrightarrow$ El número de niveles vibracionales es ahora finito ($v \to v_{max}$), es decir, que llegará un momento $E_{v_{max}+1} - E_{v_{max}} = 0$. El valor de $E_{v_{max}}$ se relaciona con D_e a través de:

$$\bar{D_e} = \frac{D_e}{hc} = \frac{E_{v_{max}}}{hc} \approx \frac{\bar{\nu}_e^2}{4\bar{\nu}_e x_e}, \qquad \bar{\nu}_e \text{ y } \bar{\nu}_e x_e \to D_e \text{ y } D_0. \tag{9}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Métodos analíticos (I)

Para $V(R)$: Representación de la energía potencial en todo el rango de separaciones internucleares por medio de funciones empíricas, que dependen de una serie de parámetros ajustables a partir de cálculos mecanocuánticos o datos experimentales. Una de las funciones[1] más utilizadas es:

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R-r_e)}\right]^2, \qquad \text{función de Morse}, \tag{10}$$

con $a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$ una constante característica para un estado electrónico particular de la molécula.

Birge-Sponer: Si se conocen todos los espaciados de energía vibracionales, es decir si se pudieran medir todas las transiciones $v \rightarrow v+1$, sería posible averiguar el valor de D_0 del enlace,

$$D_0 \simeq \sum_{v=0}^{v=v_{max}} \Delta G_v, \quad \text{con} \quad \Delta G_v = G(v+1) - G(v). \tag{11}$$

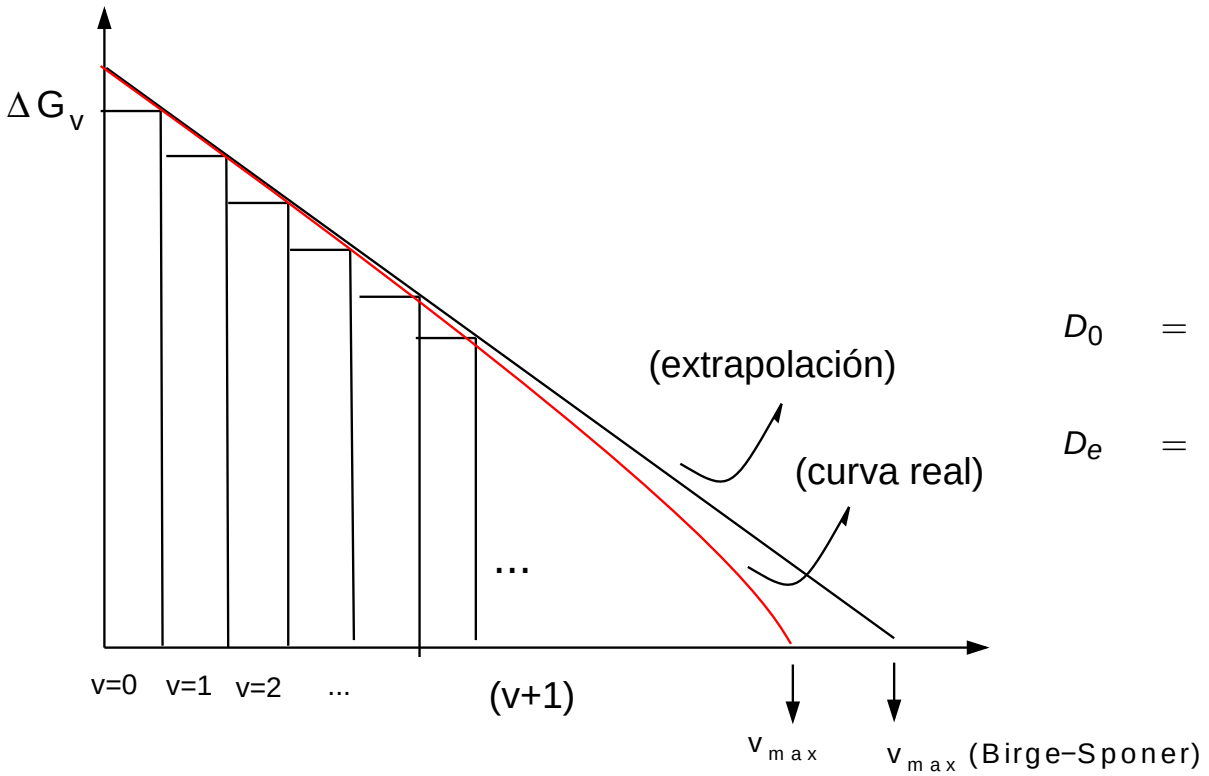
$\Longrightarrow$ Normalmente, no es posible determinar todas las transiciones hasta el límite de disociación, con lo que se recurre a un método gráfico llamado método de extrapolación de Birge-Sponer. Si $G(v) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$, entonces:

$$\Delta G_v = G(v+1) - G(v) = \bar{\nu}_e - 2x_e\bar{\nu}_e\,(v+1) \tag{12}$$

[1] La resolución completa de la ec. de Schrödiger llevaría a: $E_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$.

Métodos analíticos (II)

Birge-Sponer: La curva real difiere del ajuste lineal anterior para valores altos de v, teniendo que considerarse términos de ananarmonicidad mayores cerca del límite de disociación; como consecuencia, D_0 (real) $< D_0$ (Birge-Sponer).



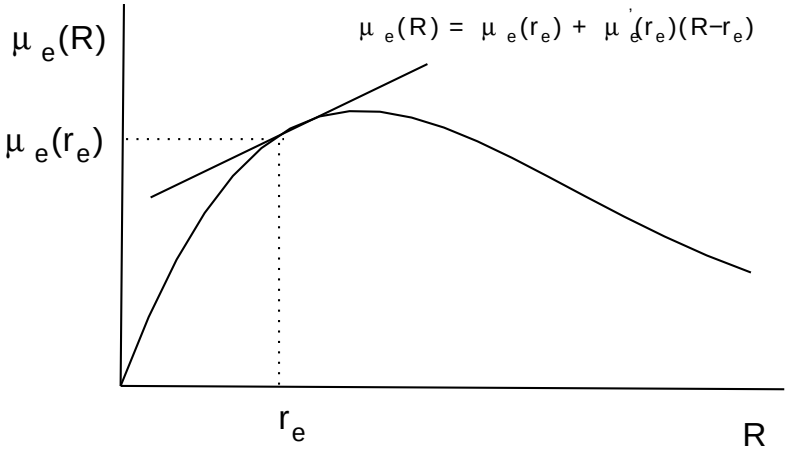
$$D_0 = \int_0^{v_{max}} \Delta G_v \, dv = \frac{1}{4} \frac{\bar{\nu}_e^2}{\bar{\nu}_e x_e} (1 - 2x_e)$$

$$D_e = D_0 + G_0 = \frac{\bar{\nu}_e^2}{4\bar{\nu}_e x_e}$$

Reglas de selección y espectros vibracionales (I)

Criterio general: Para que una molécula presente espectro vibracional es necesario que su momento dipolar varíe al variar q durante la vibración.

$\Longrightarrow$ Moléculas diatómicas homonucleares (heteronucleares): $\mu_e = 0$ ($\mu_e \neq 0$) durante la vibración.



- Consideraciones físicas:

– Para $R \to 0$, $\mu_e(R) = 0$ (límite: átomos unidos).

– Para $R \to \infty$, $\mu_e(R) = 0$ (límite: átomos disociados).

– A $R > r_e$, $\mu_e(R)$ presenta generalmente un máximo.

$\Longrightarrow$ Expansión (truncada) en serie de Taylor:

$$\mu_e(R) = \mu_e(r_e) + \left(\frac{d\mu_e}{dq}\right)_{q=0} q, \quad q = R - r_e,$$

con $\mu_e'(r_e) = \left(\frac{d\mu_e}{dq}\right)_{q=0} \neq 0$, puesto que la distancia de equilibrio no coincide generalmente con el máximo del momento dipolar permanente.

Reglas de selección y espectros vibracionales (II)

Criterio específico: Se debe obtener el criterio que afecte a Δv. Partimos de

$$\begin{aligned}\langle\Psi|\hat{\mu}|\Psi'\rangle &= \int \psi'^{\star}_{nuc.}\mu_e(R)\psi_{nuc.}d\tau_{nuc.} \rightarrow (\psi_{nuc.} = \psi_{tras.}\psi_{int.}) \rightarrow \int \psi'^{\star}_{int.}\mu_0\psi_{int.}d\tau_{int.} \\ &= \int_0^{\infty} S'(R)\mu_e(R)S(R)dR\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}(Y^{M'}_{J'})^{\star}\mu_e(\theta,\varphi)Y^M_J\sin\theta d\theta d\varphi\end{aligned}$$

con $Y^M_J(\theta,\varphi)$ los armónicos esféricos correspondientes. Realmente interesa evaluar,

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} S'(R)\mu_e(R)S(R)dR &= \mu_e(r_e)\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(q)S_v(q)dq \\ &+ \mu'_e(r_e)\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(q)qS_v(q)dq \qquad (13)\end{aligned}$$

$\Longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}S_v(q)dq = \delta_{v'v}$, por la condición de ortonormalidad de las funciones radiales, que conduce a que $\Delta v = 0$ (sólo si $\mu_e(R) \neq 0$).

- Transiciones rotacionales puras ($\Delta v = 0$) sólo en aquellas moléculas que posean un momento dipolar permanente.

$\Longrightarrow$ Para resolver $\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(q)qS_v(q)dq$, se aproximan las funciones $S_v(q)$ como las del oscilador armónico, que conduce a que $\Delta v = \pm 1$ (sólo si $\mu'_e(r_e) \neq 0$).

- Transiciones vibracionales-rotacionales ($\Delta v \neq 0$) si el momento dipolar cambia con la longitud del enlace (vibración).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Reglas de selección y espectros vibracionales (III)

Apariencia del espectro: En el oscilador armónico todos los niveles están igualmente espaciados, ya que

$$\nu_{v\to v+1} = G(v+1) - G(v) = \bar{\nu}_e\left(v+\frac{3}{2}\right) - \bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) = \bar{\nu}_e\,, \tag{14}$$

y el espectro tendrá una sola línea. La intensidad dependerá de las poblaciones N_0 y N_v en equilibrio térmico,

$$\frac{N_v}{N_0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu_e/kT}\,, \tag{15}$$

así como de la variación del momento dipolar con la vibración $\left(\frac{d\mu_e}{dq}\right)$.

$\Longrightarrow$ A temperatura ambiente, la mayoria de las moléculas se encuentran en el nivel de vibración más bajo, así que el tránsito $0 \to 1$ es en la mayoria de las veces el único observable [2]

Anarmonicidad eléctrica: Cuando no es posible despreciar los términos en q^2 (o superiores) en la expansión

$$\mu_e(R) = \mu_e(r_e) + \left(\frac{d\mu_e}{dq}\right)_{q=0} q + \left(\frac{d^2\mu_e}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \ldots$$

existe anarmonicidad eléctrica. Un efecto es la modificación de las reglas de selección, que añaden $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \ldots$

[2] Ej: para $\nu \approx 2000\ \mathrm{cm}^{-1}$, a 298.15 K, resulta ser $N_1/N_0 \approx 10^{-6}$, es decir por cada 10^6 moléculas en $v = 0$ hay una en $v = 1$.

Reglas de selección y espectros vibracionales (IV)

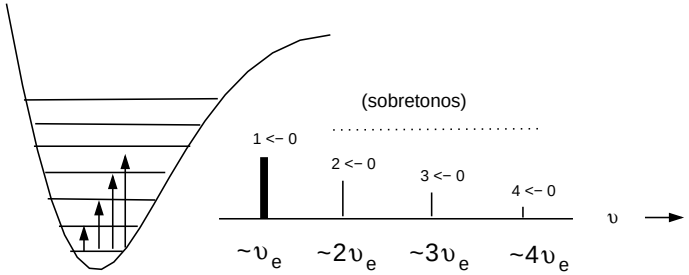
Anarmonicidad mecánica: Cuando no es posible despreciar los términos en q^3 (o superiores) en la expansión

$$V(R) = \frac{1}{2}k_e q^2 + \frac{1}{3!}\frac{dV(R)}{dR^3}\bigg|_{r_e} q^3 + \frac{1}{4!}\frac{dV(R)}{dR^4}\bigg|_{r_e} q^4 + \ldots,$$

se modifican de nuevo las reglas de selección, que añaden igualmente $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \ldots$

Tipos de bandas: La transición asociada a $\Delta v = +1$ da lugar a la banda fundamental, mientras que las correspondientes a $\Delta v = +2, +3, \ldots$ se denominan sobretonos.

$\Longrightarrow$ La intensidad de las bandas de sobretonos disminuye progresivamente a medida que aumenta v', debido a la disminución de los valores del momento dipolar de transición. Estas bandas ($0 \to 2$, $0 \to 3$, ...) se reconocen por encontrarse a frecuencia aproximadamente doble, triple, etc de la banda fundamental ($0 \to 1$).



$\Longrightarrow$ No obstante, si el gas se caliente lo suficiente[3] la población de los niveles excitados aumenta también, pudiendo observarse las transiciones correspondientes $v' \to v''$.

$\Longrightarrow$ Las bandas asignables a tránsitos desde $v \geq 1$ se denominan bandas calientes ya que su intensidad aumenta con la temperatura.

[3] Ej: para $\nu \approx 2000\ \text{cm}^{-1}$, a 2000 K, resulta ser $N_1/N_0 \approx 0.1$, es decir por cada 10 moléculas en $v = 0$ hay una en $v = 1$.

Reglas de selección y espectros vibracionales (V)

Apariencia del espectro: En el oscilador anarmónico todos los niveles ya no estarán igualmente espaciados, ya que

$$\nu_{0\to v} = G(v) - G(0) = v\bar{\nu}_e - v(v+1)x_e\bar{\nu}_e, \quad \text{sobretonos} \tag{16}$$

$$\nu_{v\to v+1} = G(v+1) - G(v) = \bar{\nu}_e - 2x_e\bar{\nu}_e(v+1), \quad \text{bandas calientes} \tag{17}$$

de modo que:

Tránsito	ν	Denominación
$0 \to 1$	$\bar{\nu}_e - 2x_e\bar{\nu}_e \approx \bar{\nu}_e$	Banda fundamental
$0 \to 2$	$2\bar{\nu}_e - 6x_e\bar{\nu}_e \approx 2\bar{\nu}_e$	1er sobretono
$0 \to 3$	$3\bar{\nu}_e - 12x_e\bar{\nu}_e \approx 3\bar{\nu}_e$	2o sobretono
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$1 \to 2$	$\bar{\nu}_e - 4x_e\bar{\nu}_e < \bar{\nu}_e$	1a banda caliente (fundamental)
$2 \to 3$	$\bar{\nu}_e - 6x_e\bar{\nu}_e < \bar{\nu}_e$	2a banda caliente (fundamental)
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$1 \to 3$	$2\bar{\nu}_e - 10x_e\bar{\nu}_e < \bar{\nu}_e$	1a banda caliente (1er sobretono)
$2 \to 4$	$2\bar{\nu}_e - 14x_e\bar{\nu}_e < \bar{\nu}_e$	2a banda caliente (1er sobretono)
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Interacción vibración-rotación (I)

Hecho experimental: Se observa que cada línea del espectro vibracional de una molécula heteronuclear en fase gas, empleando espectrómetros de alta resolución, consta de un elevado número de componentes poco espaciados entre sí. Se habla por tanto de espectro de bandas, con una separación entre componentes menor que 10 cm^{-1}, lo que sugiere que la estructura fina se debe a transiciones rotacionales.

$\Longrightarrow$ En cada nivel vibracional, la molécula puede rotar ya que para ello necesita mucha menos energía. El cambio de estado vibracional ($v \rightarrow v'$) viene acompañado por un cambio de estado rotacional ($J \rightarrow J'$). Posibilidades:

– $\Delta v = 0$ y $\Delta J = \pm 1$, tránsitos rotacionales puros.
– $\Delta v = \pm 1$ y $\Delta J = 0$, transiciones no permitidas generalmente.
– $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \ldots$ y $\Delta J = \pm 1$, tránsitos de vibración-rotación.

Simplificación: Se puede considerar, en primera aproximación, que ambos movimientos son independientes, lo que permite expresar la energía de cada nivel de vibración-rotación como

$$S(v,J) = G(v) + F_v(J) = \bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \ldots \quad (18)$$

$$+ \quad BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (19)$$

que queda, despreciando el efecto de la anarmonicidad y de la distorsión centrífuga:

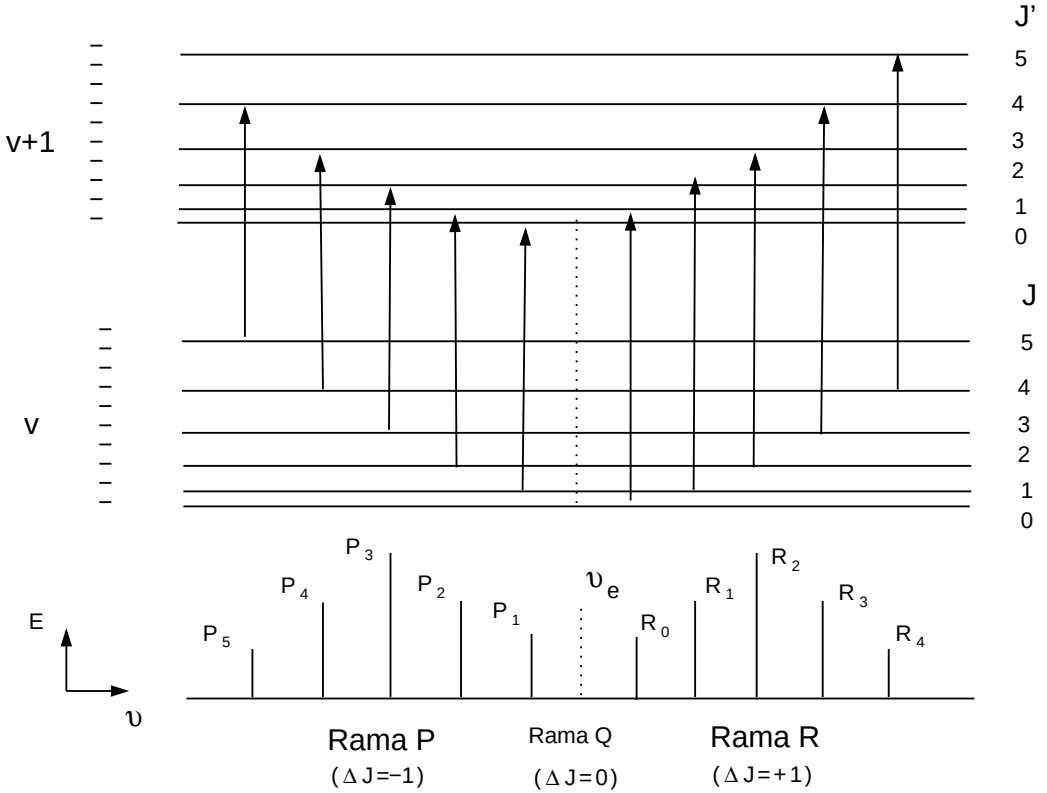
$$S(v,J) = \underbrace{\bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right)}_{\text{oscilador armónico}} + \underbrace{BJ(J+1)}_{\text{rotor rígido}}. \quad (20)$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Interacción vibración-rotación (II)

Tránsitos: De acuerdo a las reglas de selección, si $\Delta v = +1$ (absorción), J puede aumentar ($\Delta J = +1$) o disminuir ($\Delta J = -1$), con lo que resultan dos series distintas de líneas de rotación:

Rama R:	$J \to J+1$	$\bar{\nu}_R = S(v+1, J+1) - S(v, J) = \bar{\nu}_e + 2B(J+1)$	$J = 0, 1, 2 \ldots$
Rama Q:	$J \to J$	$\bar{\nu}_Q = S(v+1, J) - S(v, J) = \bar{\nu}_e$	$J = 0$
Rama P:	$J \to J-1$	$\bar{\nu}_P = S(v+1, J-1) - S(v, J) = \bar{\nu}_e - 2BJ$	$J = 1, 2 \ldots$



- Consideraciones:
  - Espaciado entre líneas: $2B$.
  - $\bar{\nu}_e$: Origen de la banda.
  - Rama Q excepcionalmente (Ej: NO)

Interacción vibración-rotación (III)

Acoplamiento VR: Cuando la resolución es lo suficientemente alta, se observa que las líneas no se encuentran equiespaciadas sino que su espaciado se reduce conforme nos alejamos del centro de la banda.

$\Longrightarrow$ Los movimientos de vibración y rotación no son mútuamente independientes, es necesario acoplarlos a través de un nuevo término (B no es independiente de v: B_v)

$$B_v = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \text{con } \alpha << B_e \tag{21}$$

donde B_e se refiere a un hipotético estado de equilibrio (sin vibraciones) y α es una constante de interacción vibración-rotación (específica de cada molécula). Igualmente, si se considera la distorsión centrífuga:

$$D_v = D - \beta\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \text{con } \beta << D. \tag{22}$$

Modelo completo: Introduciendo la anarmonicidad, la distorsión centrífuga y la interacción vibración-rotación,

$$\begin{aligned} S(v,J) &= \bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (23)\\ &= \bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \\ &- \alpha J(J+1)\left(v+\frac{1}{2}\right) - \beta J^2(J+1)^2\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 \end{aligned}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Interacción vibración-rotación (IV)

Tránsitos: Normalmente, $\beta << \alpha$, omitiéndose dicho término y quedando,

$$S(v,J) = \bar{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \bar{\nu}_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha J(J+1)\left(v+\frac{1}{2}\right)$$

de donde la posición del origen de la banda, $\bar{\nu}_0$, es ($\Delta J = 0$):

$$\bar{\nu}_0(v \to v') = \bar{\nu}_e(v'-v) - \bar{\nu}_e x_e\left[v'(v'+1) - v(v+1)\right].$$

$\Longrightarrow$ Las ramas R y P, el espaciado deja de ser constante, vienen descritas ahora por:

$$\begin{aligned}
\bar{\nu}_R(v,J \to v',J+1) &= \bar{\nu}_0(v \to v') + \left[2B_e - \alpha(v'+v+1)\right](J+1) \\
&- \alpha(v'-v)(J+1)^2 - 4D(J+1)^3 \qquad (24)\\
\bar{\nu}_P(v,J \to v',J-1) &= \bar{\nu}_0(v \to v') - \left[2B_e - \alpha(v'+v+1)\right]J \\
&- \alpha(v'-v)J^2 + 4DJ^3 \qquad (25)
\end{aligned}$$

- Disminución progresiva del espaciado entre las líneas de la rama R conforme J aumenta.
- Aumento progresivo del espaciado entre las líneas de la rama P conforme J aumenta.

Interacción vibración-rotación (V)

Transición $v_{0\to 1}$: Para la transición fundamental, se tiene que

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e - 2x_e\bar{\nu}_e \quad (26)$$

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 + 2B_e(J+1) - \alpha(J+1)(J+3) - 4D(J+1)^3 \quad (27)$$

$$\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_0 - 2B_e(J+1) - \alpha(J+1)(J-1) + 4DJ^3 \quad (28)$$

$$\bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_0 - \alpha J(J+1), \quad (29)$$

siendo $\bar{\nu}_P < \bar{\nu}_0(\approx \bar{\nu}_Q$:no visible$) < \bar{\nu}_R$, con sus correspondientes espaciados:

$$\Delta\bar{\nu}_R \approx 2B_e - \alpha(2J+5) \simeq 2B_e \quad (30)$$

$$\Delta\bar{\nu}_P \approx -2B_e - \alpha(2J+1) \simeq 2B_e \quad (31)$$

$$\Delta\bar{\nu}_Q = -2\alpha(J+1) \quad (32)$$

$\Longrightarrow$ Si $J\ \uparrow, \bar{\nu}_R\ \uparrow, \bar{\nu}_P\ \downarrow, |\Delta\bar{\nu}_P|\ \uparrow, |\Delta\bar{\nu}_R|\ \downarrow$.

Intensidad: La intensidad de las líneas de absorción son proporcionales a: (i) la población del nivel más bajo, y (ii) el cuadrado del momento dipolar de transición. El factor determinante[4], son las poblaciones relativas de los niveles rotacionales,

$$\frac{N_{v,J}}{N_{v,0}} = (2J+1)e^{-B_e hJ(J+1)/k_B T},$$

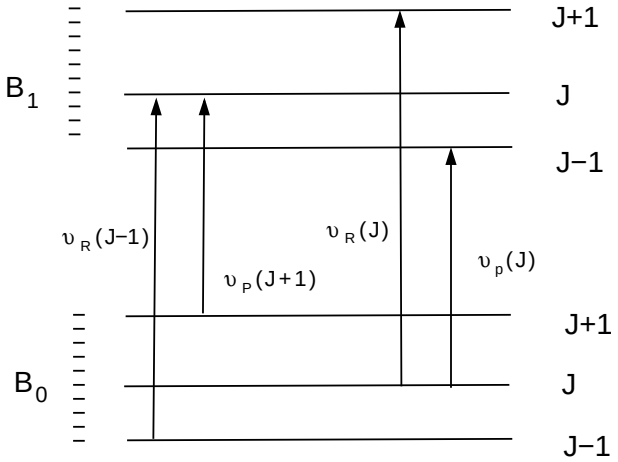
expresión útil para medir la temperatura de la muestra (conocida B_e).

[4] Puesto que el valor de $|\mu_{mn}|^2$ apenas varía con J.

Determinación estructural

Efectos isotópicos: Como la estructura electrónica no depende apenas de la masa nuclear, una serie de constantes espectroscópicas (r_e, D_e, k_e) no cambian apreciablemente; en cambio, todas aquellas que dependan de μ si lo harán (B_e) y, por tanto, $\bar{\nu}_e$, $\bar{\nu}_e x_e$ y $\bar{\nu}$. En cualquier caso, sólo se observa si la variación en μ es significativa (Ej: sustitución de H por D).

Método B_0-B_1: Se aprovecha que algunas transiciones medibles comparten un nivel común.



- Combinación de diferencias:

– Las transiciones $\bar{\nu}_P(J)$ y $\bar{\nu}_R(J)$ tienen el mismo estado rotacional de partida (su diferencia debe depender únicamente de B_1).

– Las transiciones $\bar{\nu}_P(J+1)$ y $\bar{\nu}_R(J-1)$ tienen el mismo estado rotacional de llegada (su diferencia debe depender únicamente de B_0).

$\Longrightarrow$ Se demuestra de hecho que:

$$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J) = 4B_1\left(J + \frac{1}{2}\right) \tag{33}$$

$$\bar{\nu}_R(J-1) - \bar{\nu}_P(J+1) = 4B_0\left(J + \frac{1}{2}\right) \tag{34}$$

Representando $\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J)$ [o $\bar{\nu}_R(J-1) - \bar{\nu}_P(J+1)$] frente a $J + \frac{1}{2}$ se obtendrá B_1 [o B_0] de la pendiente. Además, como $B_0 - B_1 = \alpha$ se tiene $B_e = B_0 + \frac{1}{2}\alpha$ y de ahí r_e.

El efecto Raman y su espectroscopía (I)

Contextualización: Cualquier molécula diatómica (homonuclear y heteronuclear) se expande y contrae durante la vibración, por lo que la distribución de carga (y la polarizabilidad) cambia; ambos tipos son, en consecuencia, vibracionalmente activas en espectroscopía Raman.

$\Longrightarrow$ Expansión (truncada) en serie de Taylor:

$$\alpha(R) = \alpha(r_e) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} q, \quad q = R - r_e, \tag{35}$$

siendo necesario que la polarizabilidad varíe al variar q durante la vibración.

Criterio específico: Se debe obtener el criterio que afecte a Δv (el criterio que afecta a ΔJ es conocido). Partimos de

$$\langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi' \rangle = \int \psi'^{\star}_{nuc.} \alpha(R) \psi_{nuc.} d\tau_{nuc.}.$$

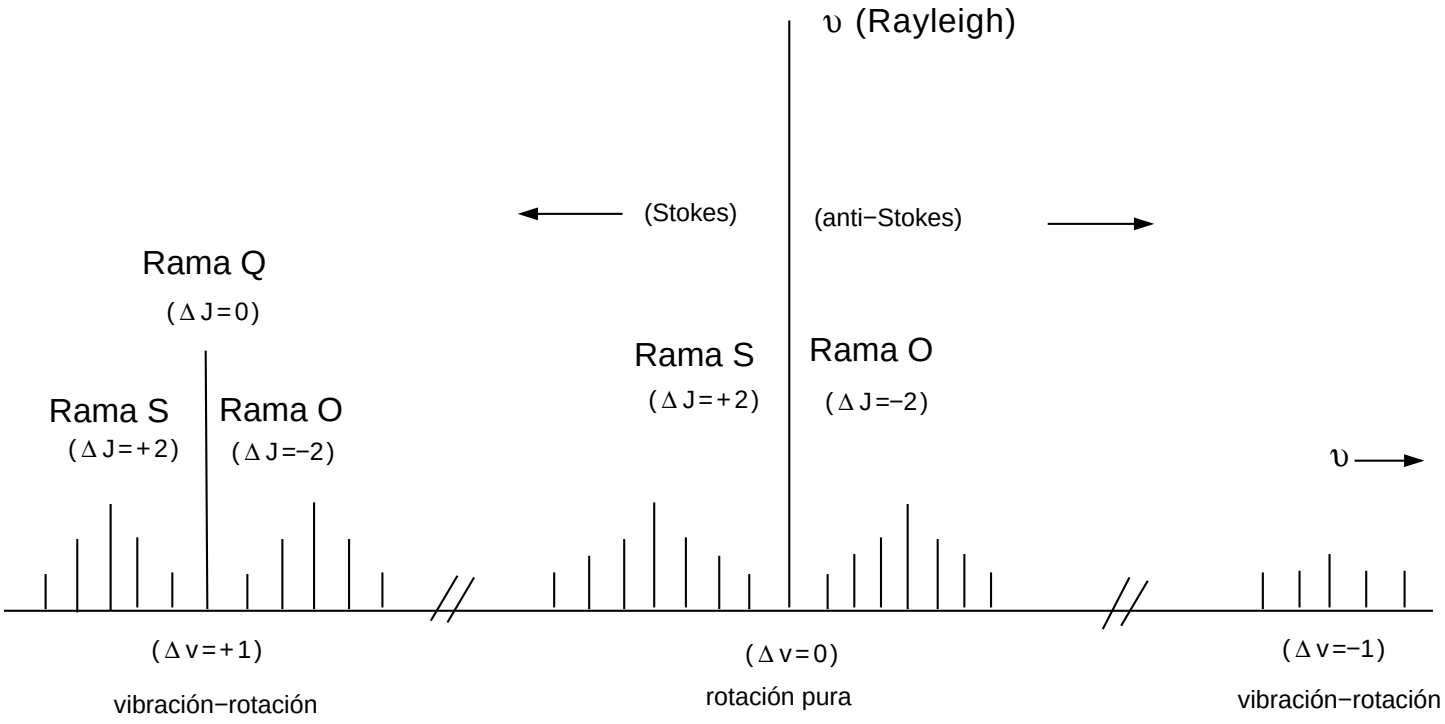
Realmente interesa evaluar, por simplicidad,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty S'(R)\mu_e(R)S(R)dR &= \alpha(r_e)\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(q)S_v(q)dq \\ &+ \alpha'(r_e)\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(q)qS_v(q)dq \end{aligned} \tag{36}$$

$\Longrightarrow$ Para resolver $\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(q)qS_v(q)dq$, se aproximan las funciones $S_v(q)$ como las del oscilador armónico, que conduce a que $\Delta v = \pm 1$.

El efecto Raman y su espectroscopía (II)

Contextualización: Llegados a este punto, faltaría indicar que existe la posibilidad que aparezcan sobretonos en el espectro Raman, aunque de intensidad débil y debido a que la expansión de $\alpha(R)$ puede contener más términos, y que existirá naturalmente una estructura rotacional alrededor de cada línea vibracional. La forma general del espectro es, por tanto:



El efecto Raman y su espectroscopía (III)

Tránsitos: Aplicando el modelo del oscilador armónico / rotor rígido, a partir de la expresión general, se obtienen los números de onda para las líneas de cada una de las ramas,

$$|\Delta\bar{\nu}| = S(v=1, J') - S(v=0, J) = \bar{\nu}_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J(J+1),$$

con lo que para las diferentes ramas se tiene:

$$\begin{aligned}
\text{Rama O:} \quad \Delta\bar{\nu}_O &= \bar{\nu}_0 + B_1(J-2)(J-1) - B_0 J(J+1) \quad (\Delta J = -2) \\
\text{Rama Q:} \quad \Delta\bar{\nu}_Q &= \bar{\nu}_0 + B_1 J(J+1) - B_0 J(J+1) \quad (\Delta J = 0) \\
\text{Rama S:} \quad \Delta\bar{\nu}_S &= \bar{\nu}_0 + B_1(J+2)(J+3) - B_0 J(J+1) \quad (\Delta J = +2)
\end{aligned}$$

con $\bar{\nu}_0$ correspondiendo a la vibración pura.

Método B_0-B_1: El método de la combinación de diferencias también resulta aplicable al espectro Raman, pudiendo obtenerse información estructural complementaria,

$$\bar{\nu}_S(J) - \bar{\nu}_O(J) = 8B_1\left(J + \frac{1}{2}\right) \tag{37}$$

$$\bar{\nu}_S(J-2) - \bar{\nu}_O(J+2) = 8B_0\left(J + \frac{1}{2}\right) \tag{38}$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Aspectos generales (I)

- El modelo del oscilador armónico sustituye la curva de potencial real por la de un oscilador armónico. Cuando la molécula rota y vibra simultáneamente, el modelo más simple posible es el del oscilador armónico y el del rotor rígido, caracterizados respectivamente por la frecuencia vibracional armónica y la constante rotacional.
- Si la función de potencial se desarrolla en serie de Taylor, en función de la separación internuclear con respecto a la posición de equilibrio, se obtienen las sucesivas correcciones debido a la anarmonicidad, caracterizándose los diferentes términos por las constantes de anarmonicidad. La distorsión centrífuga puede incorporarse asimismo para refinar el tratamiento del movimiento rotacional
- Es habitual emplear funciones de potencial empíricas dependientes de parámetros ajustables a partir de datos experimentales. Una de las más ampliamente utilizadas para describir los movimientos vibracionales de moléculas diatómicas es la función de Morse.
- Es posible determinar la energía de disociación de una molécula si se conoce el espaciado de energía vibracional. El modo gráfico de llevarlo a cabo es el conocido como método de Birge-Sponer.
- Es necesario incorporar también explícitamente la interacción entre vibración y rotación a través de la dependencia de las constantes rotacionales en el nivel vibracional que se trate.
- Las transiciones entre niveles de energía de vibración-rotación de moléculas diatómicas homonucleares están prohibidas. Para las moléculas diatómicas heteronucleares se pueden producir transiciones entre estados con el mismo número cuántico vibracional y diferente número cuántico rotacional, dando lugar al espectro de rotación pura. Los tránsito en los que cambian ambos números cuánticos producen el espectro de vibración-rotación.

Aspectos generales (II)

- Al cambiar los números cuánticos de vibración y rotación, las líneas del espectro se sitúan a ambos lados de una frecuencia central, en función de que el número cuántico rotacional aumente, rama R, o disminuya, rama P. La posición del centro u origen de la banda corresponde a $\Delta J = 0$, que suele estar prohibida.
- La estructura rotacional de las bandas de vibración-rotación que conforman las ramas R y P manifiesta un comportamiento diferente por el signo y valor de los términos que intervienen. Mientras que en la rama P el espaciado aumenta a medida que aumenta J, en la rama R se produce el efecto contrario, pudiendo incluso provocarse una inversión de las líneas rotacionales.
- La transición vibracional $0 \rightarrow 1$ da lugar a la banda fundamental, la transición $0 \rightarrow 2$ al primer sobretono y así sucesivamente. El tránsito $1 \rightarrow 2$ y todos los que no parte del nivel vibracional más bajo dan lugar a las bandas calientes.
- Como las intensidades de las líneas de absorción son proporcionales a la población del nivel más bajo y al cuadrado del momento dipolar de transición, las bandas presentan un máximo para un valor intermedio del número cuántico rotacional.

Simulador de espectros de vibración-rotación

`http://joule.qfa.uam.es/vib1/vib1.php`

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante