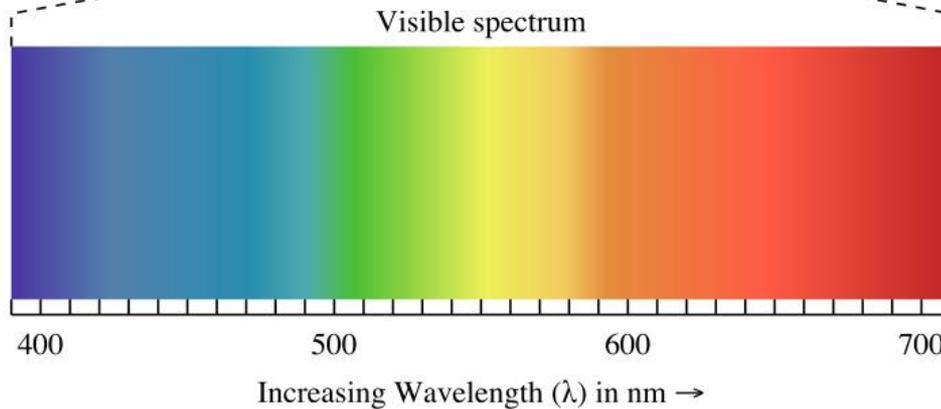
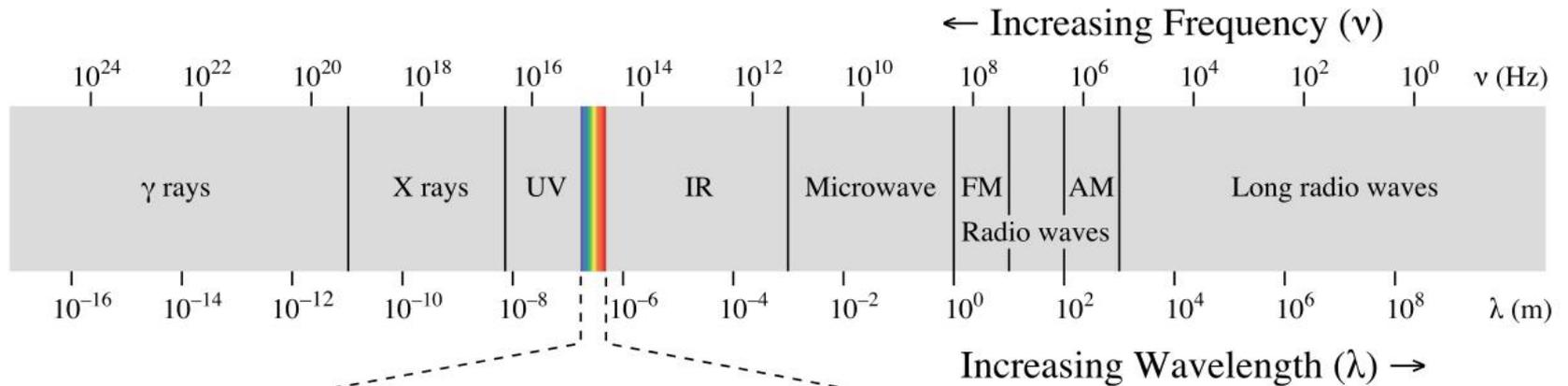


ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

INTERACCIÓN RADIACIÓN-MATERIA

Es el “laboratorio” de la química cuántica

RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA



$$E = h \nu \quad c = \nu \lambda$$

$$E = hc/\lambda$$

← ← ← La energía aumenta ← ← ←

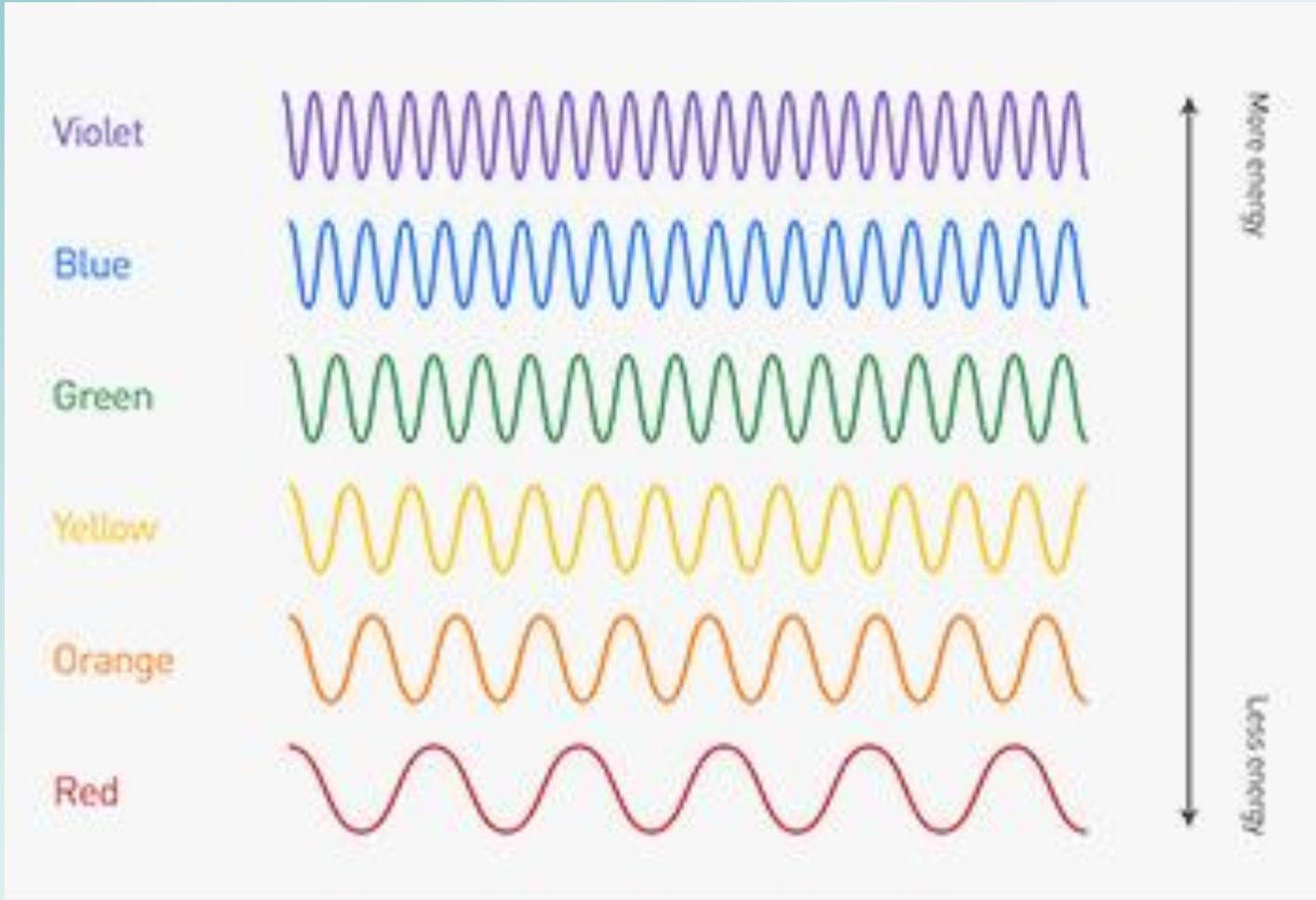
Nota:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad E = hc\tilde{\nu}$$

$\tilde{\nu}$ es proporcional a la energía y a la frecuencia

Cómo interactúa con la materia la radiación según su energía

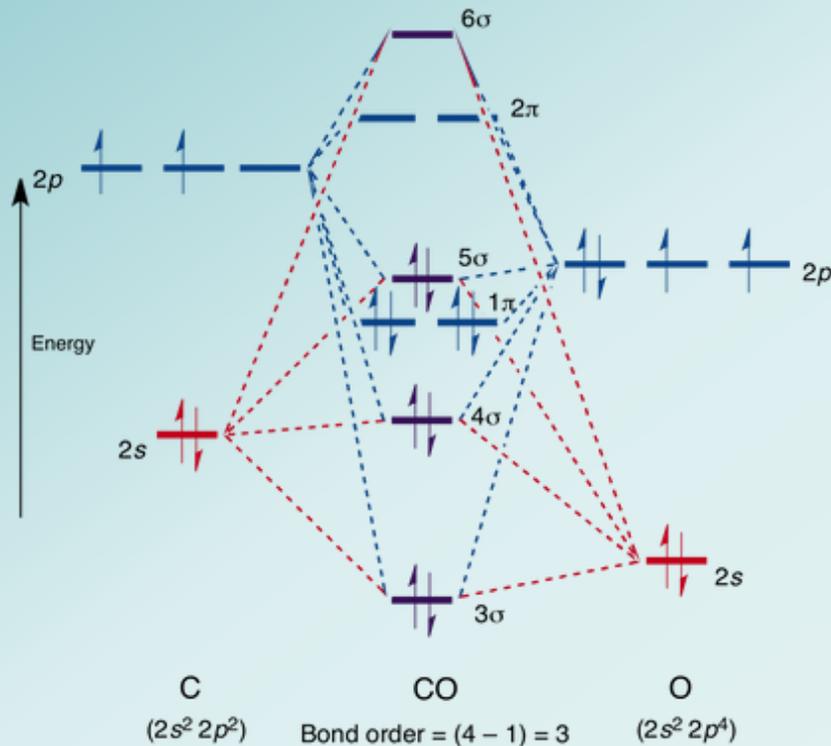
- Microondas
- Infrarrojo
- Visible
- Ultravioleta cercano
- Ultravioleta lejano
- Rayos X



- Microondas
 - Transición entre estados ROTACIONALES
- Infrarrojo
 - Transición entre estados VIBRACIONALES
- Visible y Ultravioleta cercano
 - Transición entre estados ELECTRÓNICOS (HOMO-LUMO u entre otros)
- Ultravioleta lejano y Rayos X
 - IONIZACIÓN y RUPTURA DE ENLACES

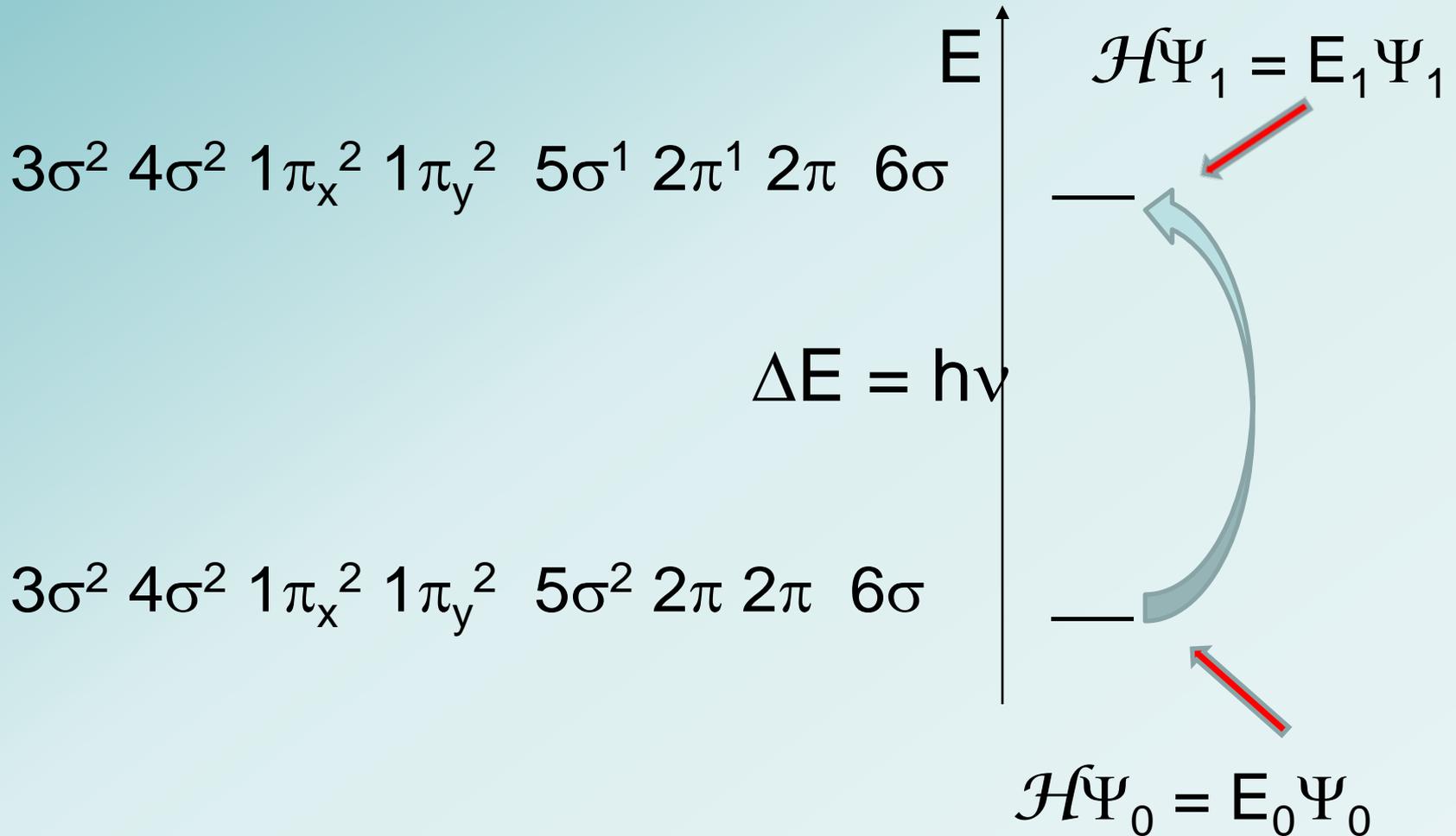
¿Qué es un ESTADO ELECTRÓNICO ?

- Involucra la energía de TODA la molécula
- Ejemplo CO:



Escribir la **configuración electrónica** de la molécula de CO en el estado basal y en el estado excitado

Transición entre ESTADOS ELECTRÓNICOS



¿Qué es un ESTADO VIBRACIONAL?

- ¿Qué es una vibración molecular?
 - Una modificación periódica de la longitud de los enlaces y/o de la magnitud de los ángulos de enlace.
 - ¿Las moléculas siempre vibran?
 - ¿Cómo?
 - ¿Por qué absorben fotones y qué pasa cuando lo hacen?

El ejemplo más simple: las moléculas diatómicas



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

r = distancia de equilibrio

k = constante de fuerza \approx fuerza del enlace

μ = masa reducida

$$= (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

- La frecuencia es mayor para mayores fuerzas de enlace
- La frecuencia es menor para mayores masas
- Ejemplo: Frecuencia de oscilación para $\text{H}_2 = 1.3 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$
- Para $\text{HCl}: 8.7 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$
- CORRESPONDE A LA FRECUENCIA DE UN FOTÓN DEL IR.

Ejemplo con algunas moléculas diatómicas

Aumentando el orden de enlace		Aumentando la masa	
	“frecuencia” : cm^{-1}		Número de ondas : cm^{-1}
F_2	892	F_2	892
O_2	1556	Cl_2	557
N_2	2330	Br_2	321
		I_2	213

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{c}{\nu}$$

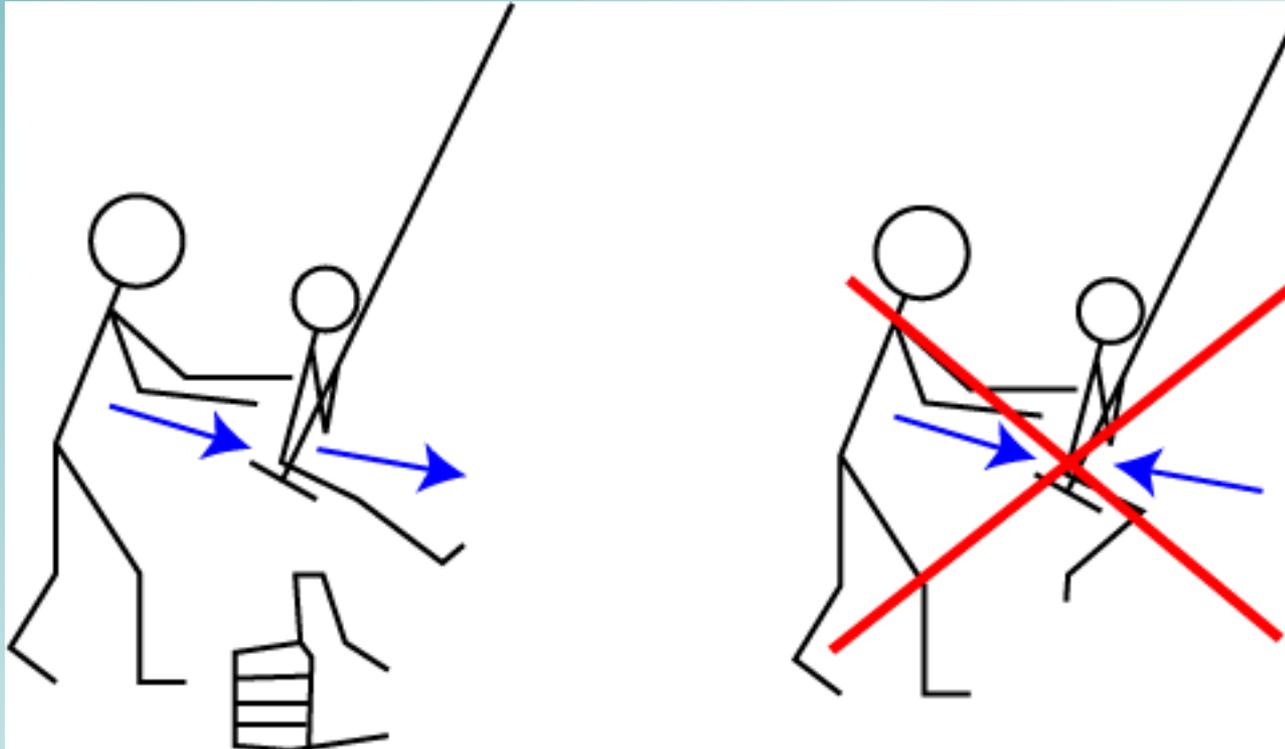
Ojo:

Aunque el orden de enlace es 1 para todas, la Energía del enlace disminuye bastante en la familia
 $\therefore \kappa$ disminuye y μ aumenta

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Absorción de fotones

- Un fotón con la misma frecuencia de la vibración, puede promover a la molécula del estado vibracional basal a un estado vibracional excitado.
- ¿En que se diferencia el estado vibracional basal de un estado vibracional excitado?
- La **frecuencia es la misma**, pero **la amplitud** (y por lo tanto la velocidad y la Energía cinética) **aumenta**.
- Ejemplo de kínder:



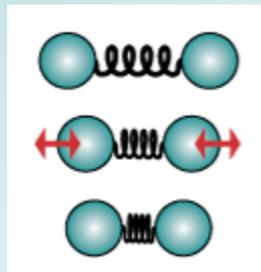
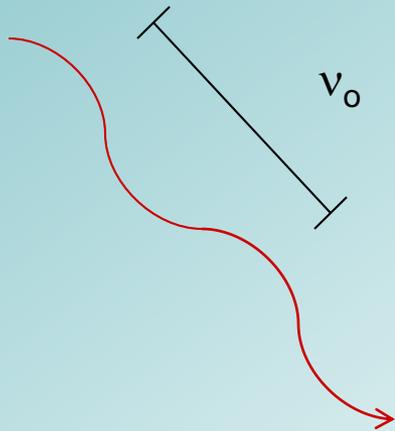
Si se desea aumentar la Energía Cinética del niño en el columpio, hay que empujar de acuerdo al ritmo de oscilación del columpio.

Notable: Sin importar qué tan duro empujemos, la frecuencia de la oscilación NO CAMBIA, pues sólo depende del peso del niño y la longitud del columpio.

SOLO AUMENTAMOS LA AMPLITUD.

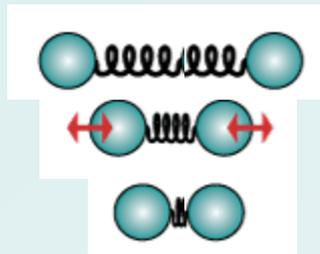
En las moléculas, la energía de los estados vibracionales está *cuantizada*.

La **frecuencia** es la misma en los diferentes estados



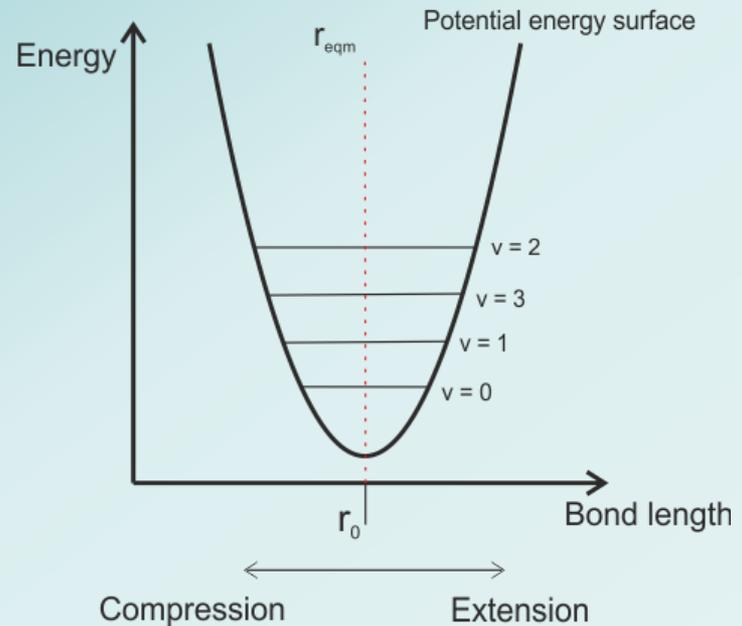
Edo. basal vibracional, $v=0$

v_0



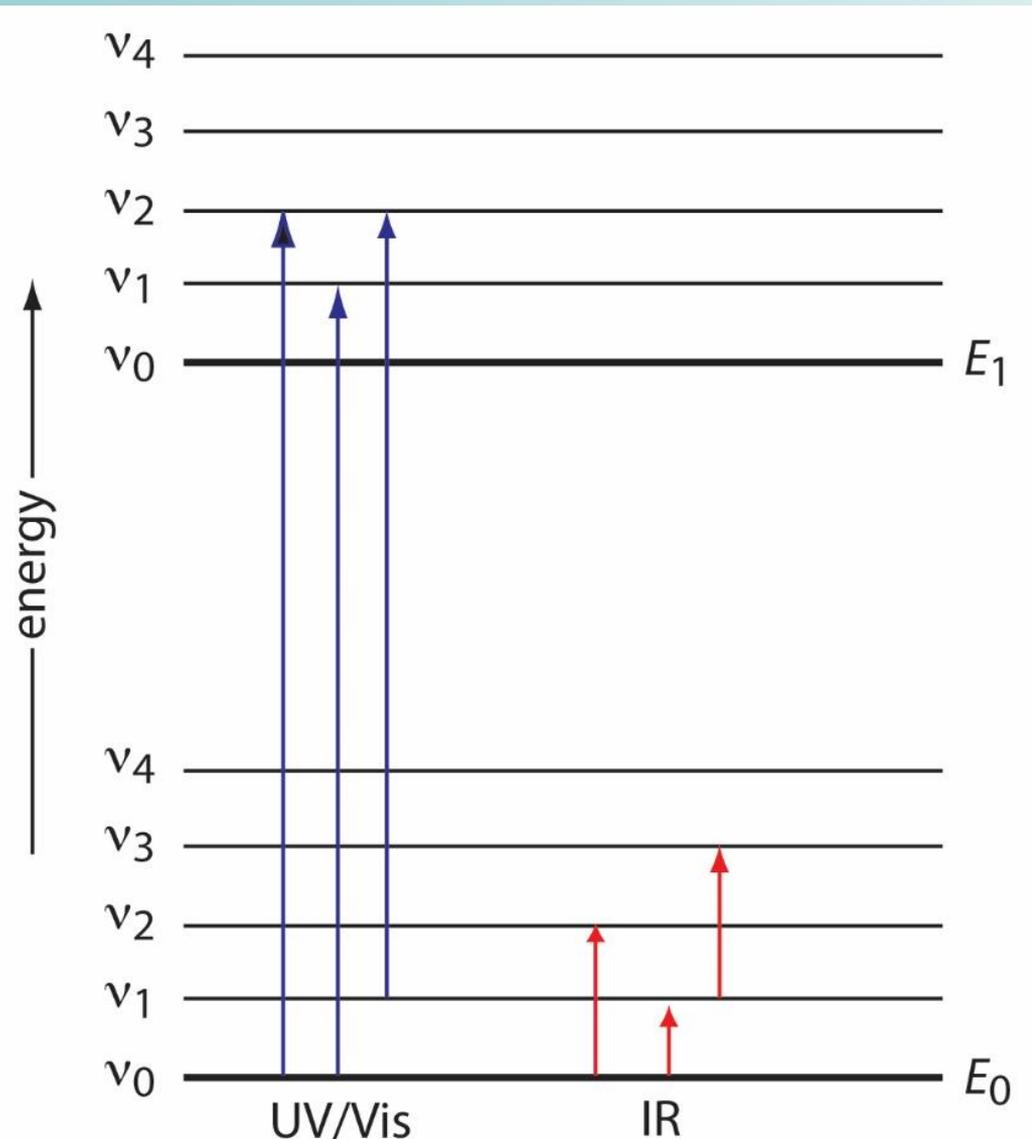
1er edo. excitado vibracional $v=1$

The Simple Harmonic Oscillator



La amplitud también está cuantizada.

Comparación entre estados electrónicos y estados vibracionales



Estados electrónicos, vibracionales y rotacionales

1er Estado electrónico excitado

E_2

rotational energy levels

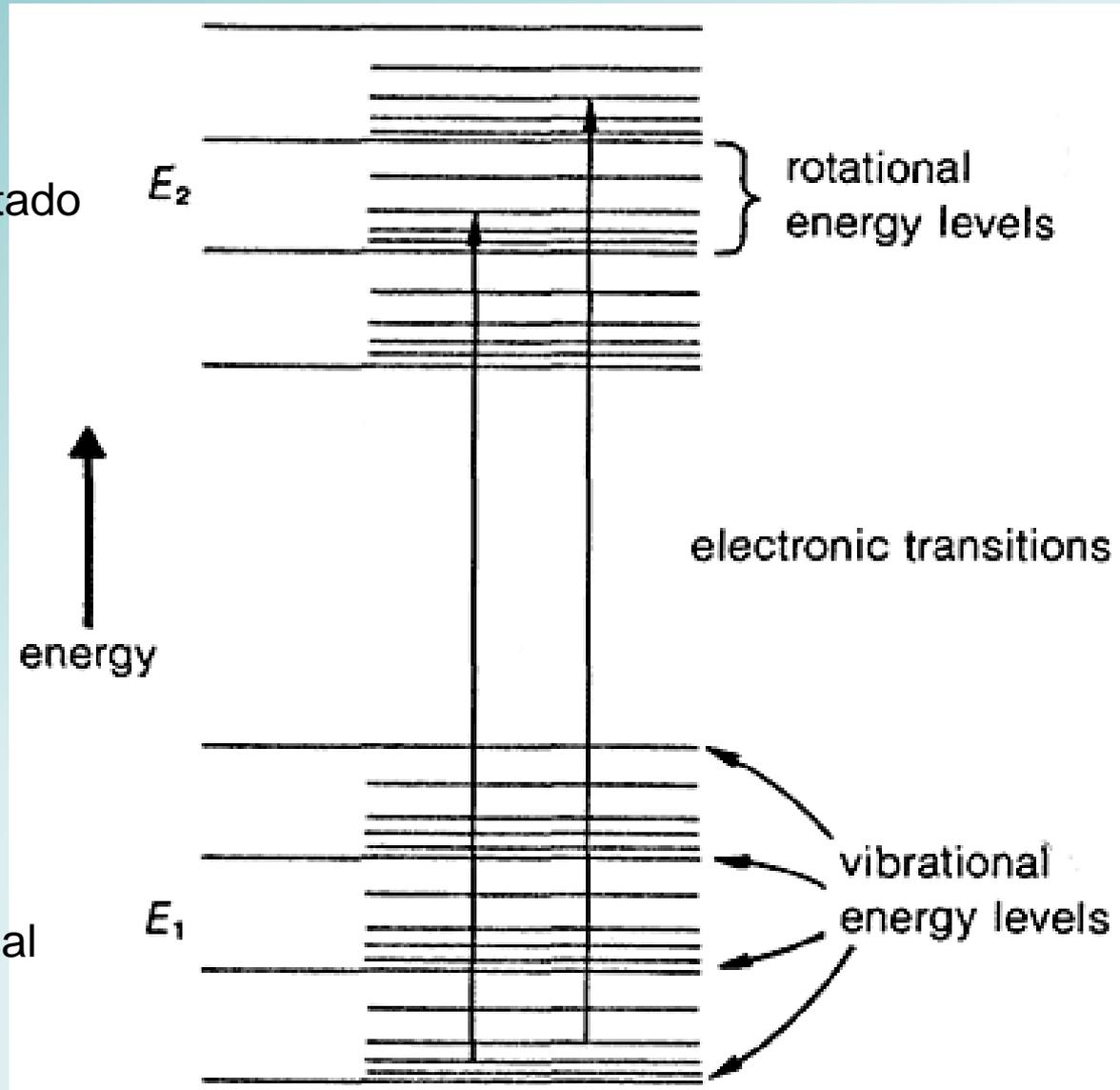
energy ↑

electronic transitions

Estado electrónico basal

E_1

vibrational energy levels



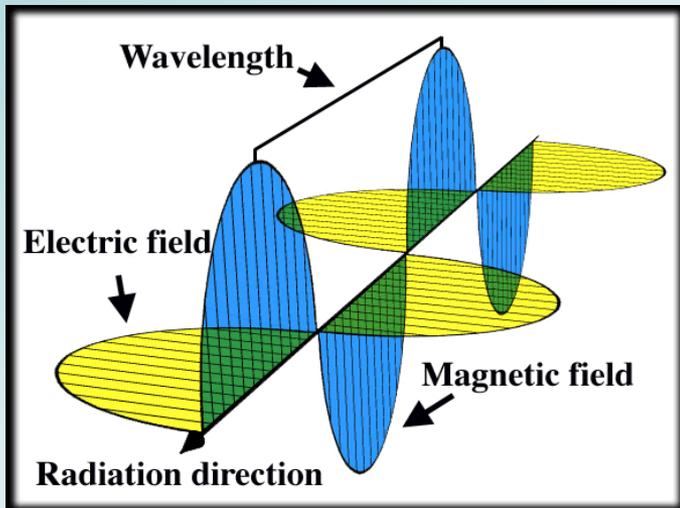
Reglas de selección

Wavefunction
for final state

Wavefunction
for initial state

$$M_{if} = \int \Psi_f^* V \Psi_i dv$$

Operator for the physical interaction
which couples the initial and final
states of the system.



1. $\Delta v = \pm 1$

2. Una vibración absorbe fotones **SÓLO SI** el momento dipolar cambia durante la vibración.
- Porque . . . el momento dipolo interactúa con la componente campo eléctrico de la luz

- Ejemplos diatómicas:
 O_2, N_2 no absorben
 CO, HCl sí absorben

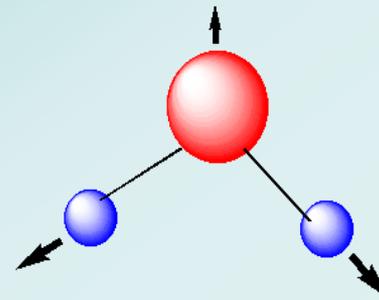
Aplicación importante de la 2ª regla de selección

- Las señales más intensas en un espectro, están asociadas a momentos dipolares grandes, i.e., O-H, C=O, etc

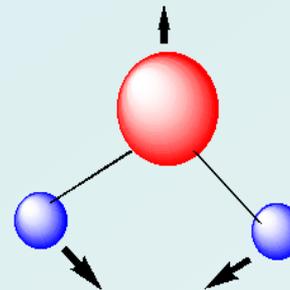
¿Cómo se vería una molécula poliatómica vibrando?

- Vibra en todas direcciones pero sus movimientos pueden expresarse como una combinación lineal de sólo $3N-6$ modos normales de vibración
- En un modo normal de vibración todos los átomos pasan por su posición de equilibrio al mismo tiempo.
- Esto es un modelo matemático que *funciona*

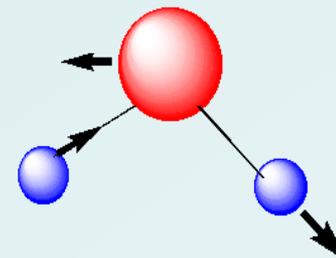
¿momento dipolar?



Symmetric Stretch
 3657 cm^{-1}



Bend 1595 cm^{-1}



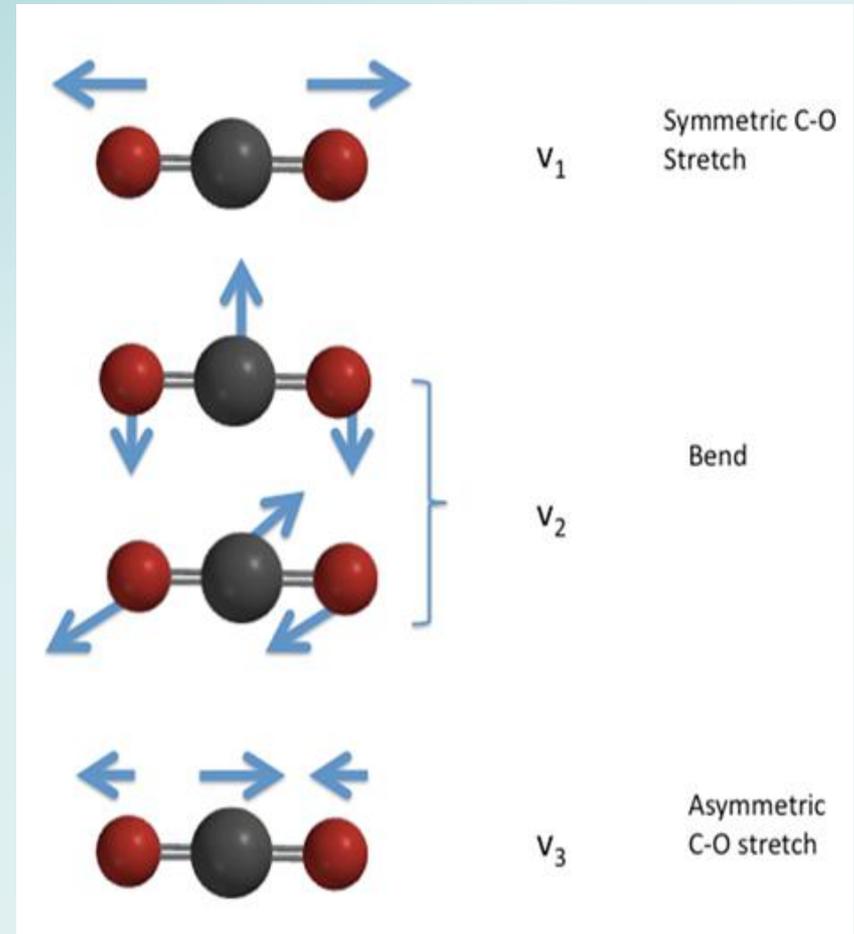
Asymmetric Stretch
 3756 cm^{-1}

¿De dónde sale el $3N - 6$?

- Si una molécula tiene N átomos y cada uno puede desplazarse en 3 dimensiones, podría haber $3n$ “movimientos” (o *grados de libertad*) de esta molécula.
- Si todos los átomos de esa molécula se desplazan en la misma dirección (digamos el eje x), esto es una translación y quedan $3N - 1$ “movimientos”. Como hay tres dimensiones en las cuales trasladarse, quedan $3N - 3$ “movimientos”.
- Si todos los átomos de esa molécula giran alrededor de un eje, eso es una rotación, y como hay tres ejes, quedan $3N - 6$ “movimientos”. Éstos que quedan, son las vibraciones.
- En las moléculas lineales la rotación alrededor del eje internuclear, no es un movimiento de las partículas, por eso en éstas hay $3N - 5$ vibraciones.

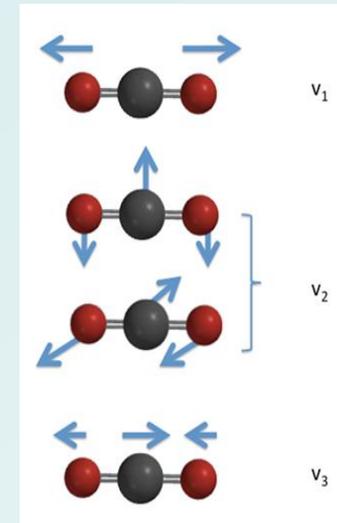
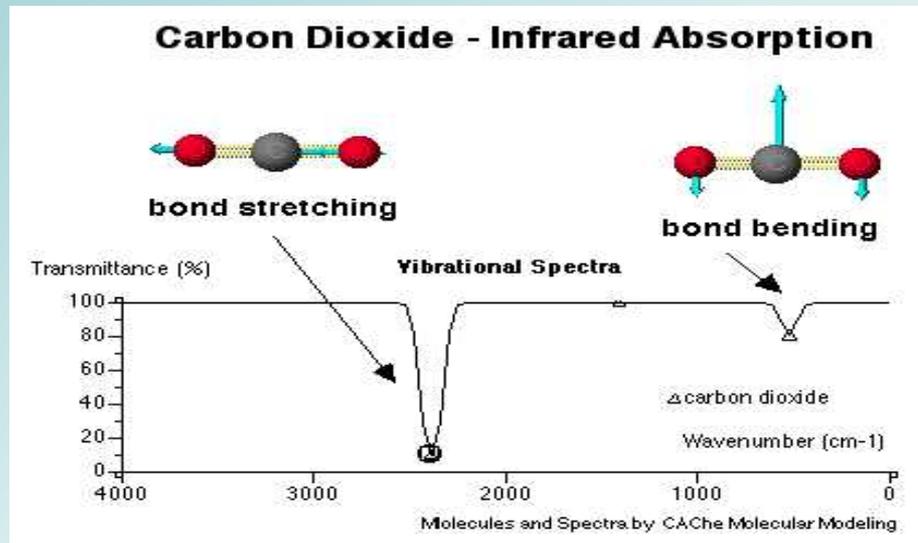
La molécula de CO₂

- ¿Tiene momento dipolar?
- ¿Puede absorber fotones?
- ¿Calentamiento global?
¿gases de invernadero?
- N₂ y O₂ no,
- pero CO₂, H₂O, CH₄ y muchas otras, sí.



¿Cuántas bandas se observan en el IR?

- El número de bandas que se observan en un espectro de IR es (cercano a) el del número de modos normales de vibración *para los cuales haya un cambio en el momento dipolar durante la vibración*.
- Puede haber modos normales de vibración degenerados, i.e., que tengan la misma frecuencia de vibración y por tanto absorban fotones de la misma frecuencia.



- Sin embargo, puede haber bandas “combinadas”, “sobretonos”, etc.

Metanol

¿Cuántos modos normales de vibración tiene?

- <https://www.youtube.com/watch?v=iy-8rguvGnM>

En moléculas grandes

- Casi nunca se analiza un espectro identificando TODOS los modos normales de vibración de la molécula
- Por lo tanto, hacemos análisis de grupos funcionales.

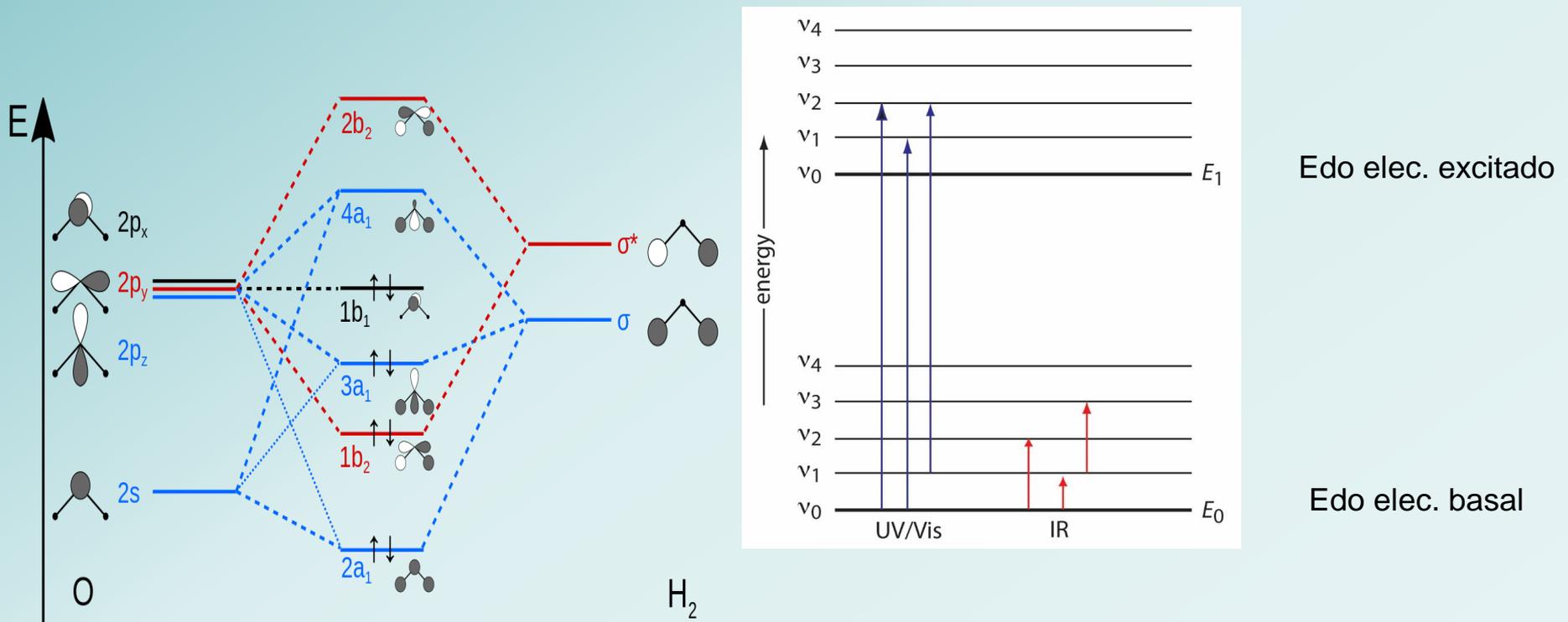
¿Cómo se obtiene un espectro de IR?

- Muestras sólidas *principalmente*.
- Por lo tanto, hay pocas aplicaciones cuantitativas.
- Pastillas, (o películas) en algún material transparente al IR (transmitancia)
- Transmitancia: $T = I/I_0$
- Como $0 < I/I_0 < 1$, se usa %T
- Eje y: %T intervalo de valores: entre 0 y 100
- Eje x: (cm^{-1}) $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
- Intervalo de valores:
 - Más común: entre 4000cm^{-1} y 400cm^{-1}
 - En QI de 4000 cm^{-1} a 200cm^{-1}
 - ¿Por qué?

Actualmente los equipos que usan REFLECTANCIA están desplazando a los de TRANSMITANCIA, sin embargo, los espectros se presentan en la forma “tradicional”.

La molécula de agua

- Estado electrónico basal y excitado(s)
- Estado vibracional basal y excitado(s)
 - Ejemplo: Molécula de agua

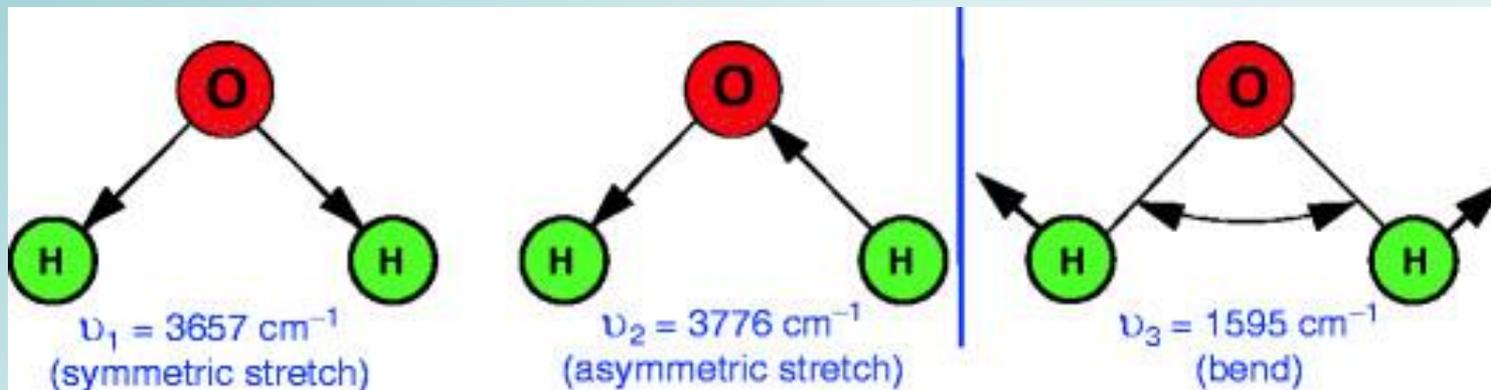


$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ entre estados electrónicos del Agua $\lambda = 166.5 \text{ nm}$

Estados vibracionales excitados

Función de onda del estado basal $\Psi_0 = \psi_0\psi_0\psi_0$

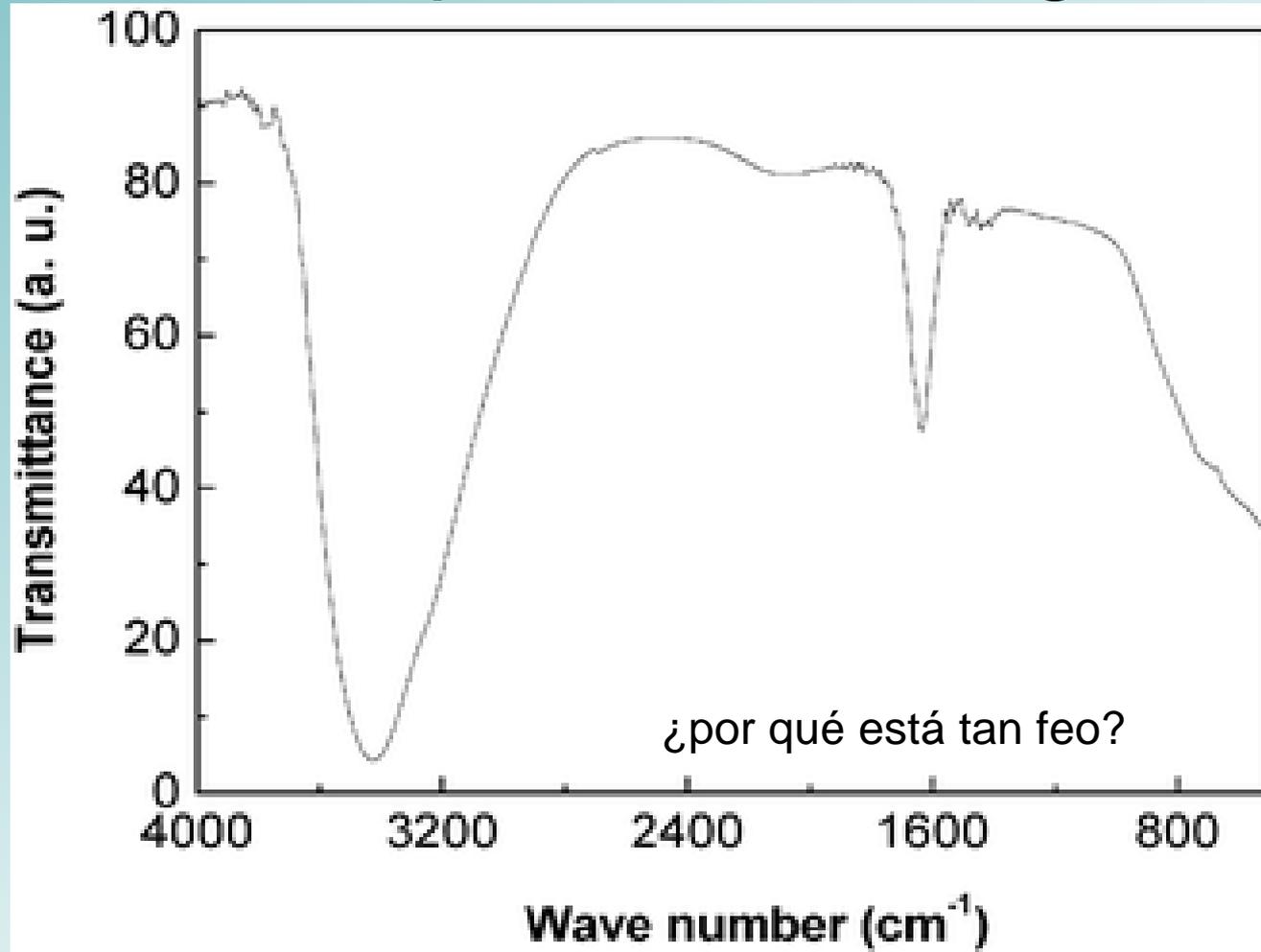
Función de onda de los estados excitados $\Psi^* = \psi_1\psi_0\psi_0$
 $\Psi^* = \psi_0\psi_1\psi_0$
 $\Psi^* = \psi_0\psi_0\psi_1$



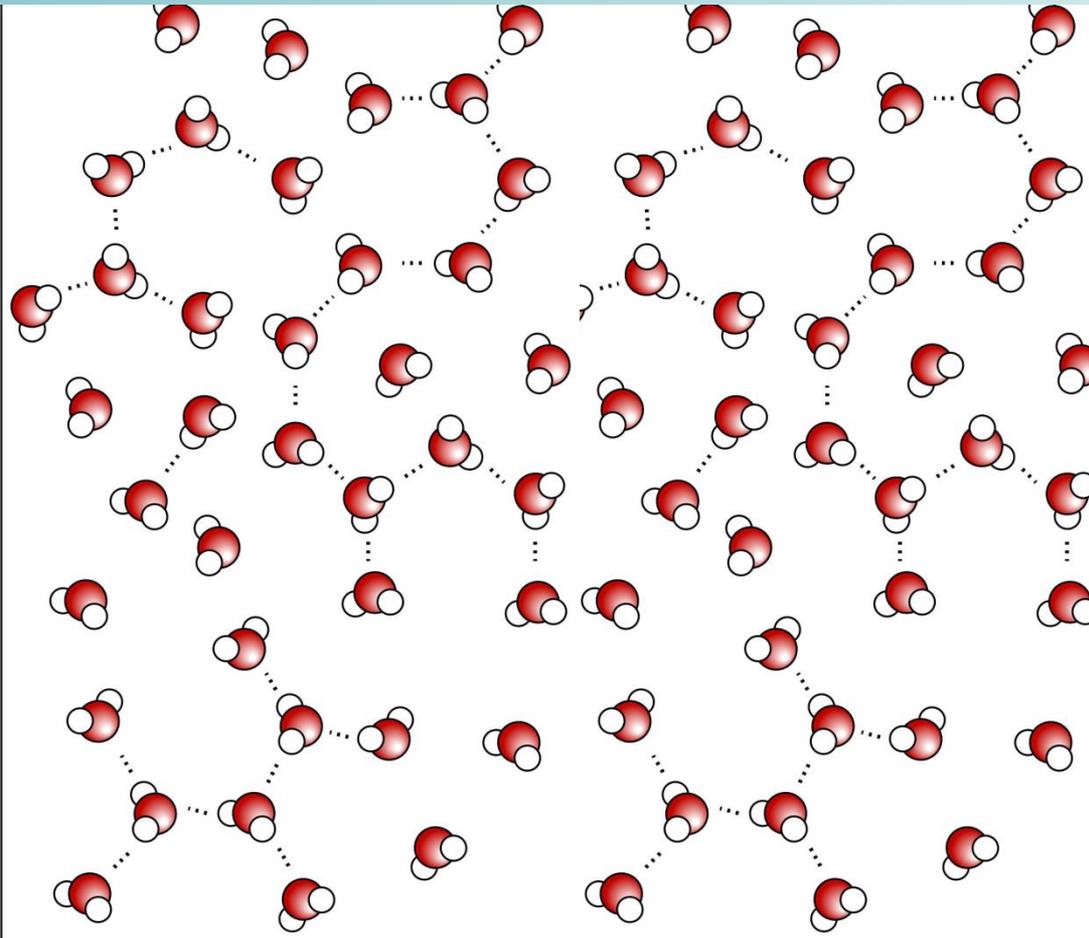
¿A qué longitud de onda en nm corresponden esos # de onda?

¿Cómo esperaríamos que se viera el espectro?

El espectro IR del agua



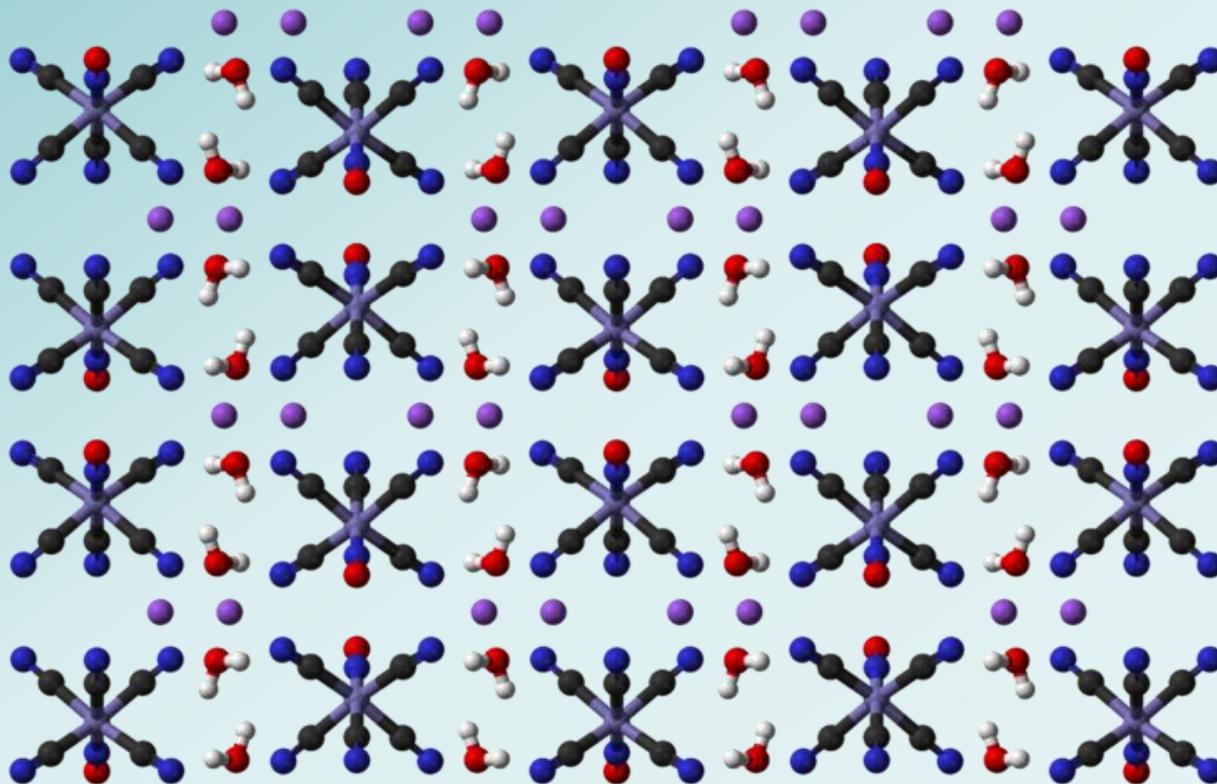
Moléculas de agua en el líquido

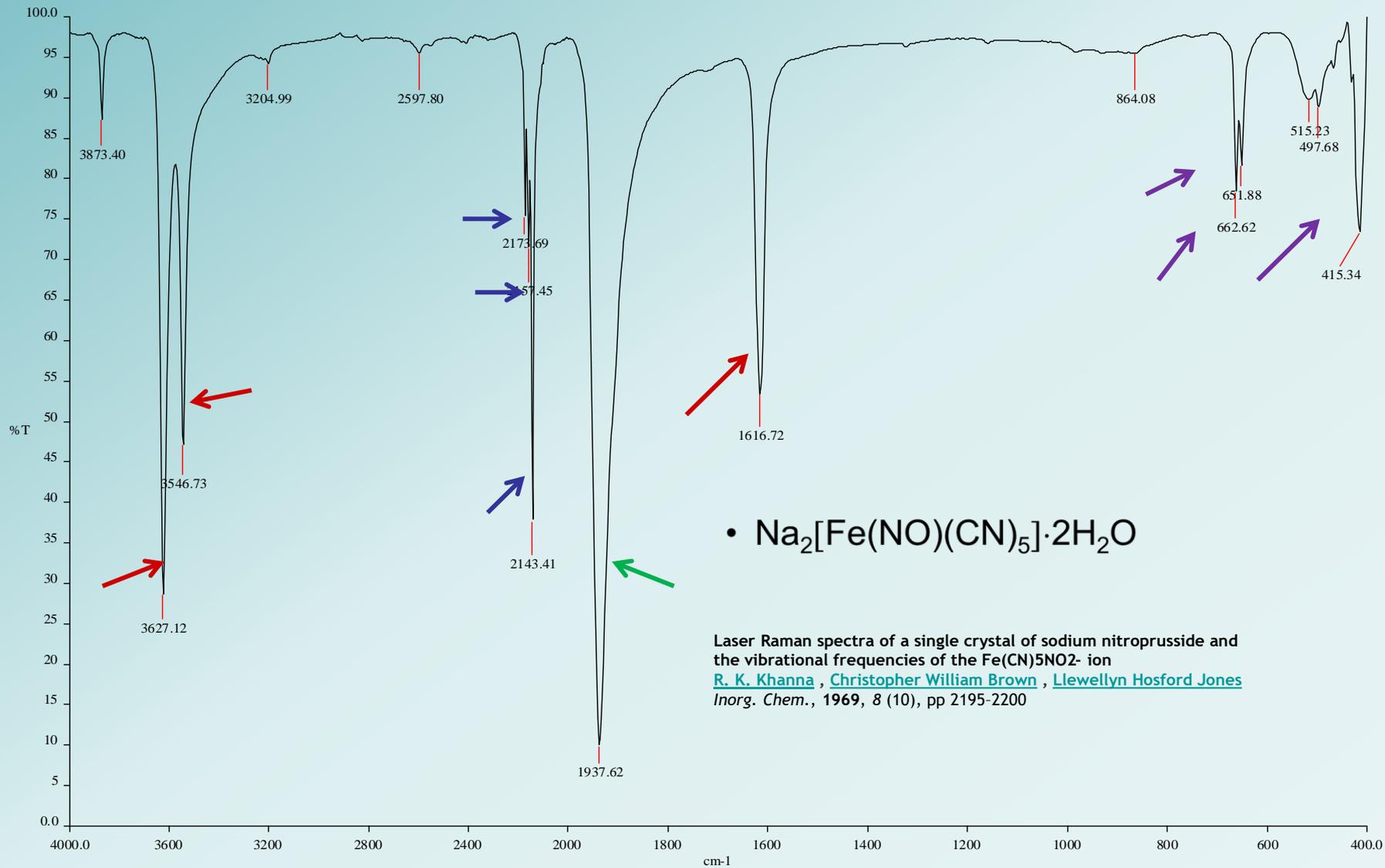


- Hay muchas diferentes interacciones O—H de diferente distancia y energía de enlace

Moléculas de agua “ordenaditas”

- $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



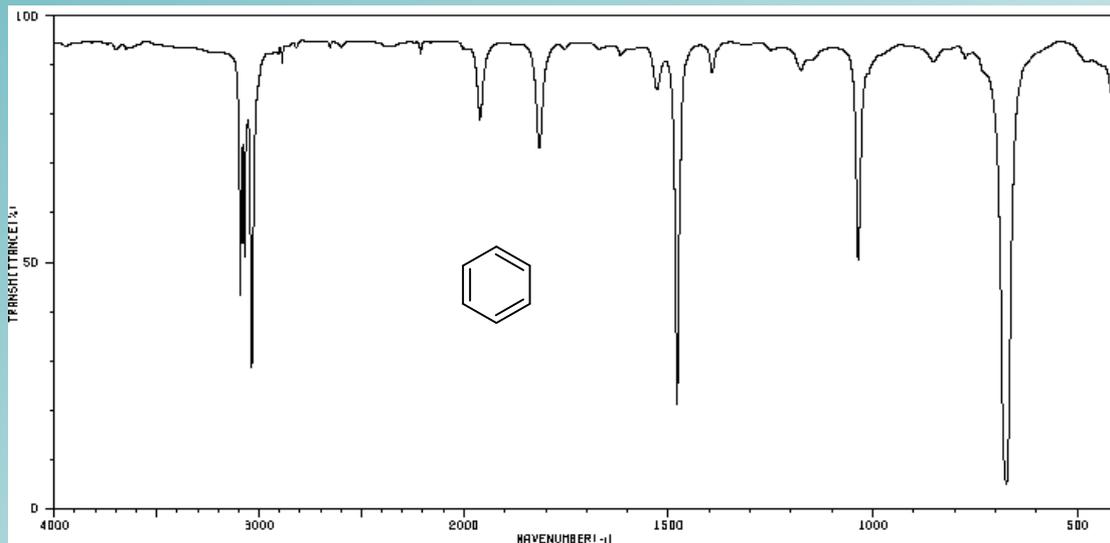


Laser Raman spectra of a single crystal of sodium nitroprusside and the vibrational frequencies of the $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^-$ ion
R. K. Khanna, Christopher William Brown, Llewellyn Hosford Jones
Inorg. Chem., 1969, 8 (10), pp 2195-2200

Moléculas más complejas y menos simétricas

- Análisis de grupos funcionales.
- Empírico (*)

Ejemplos, benceno, tolueno

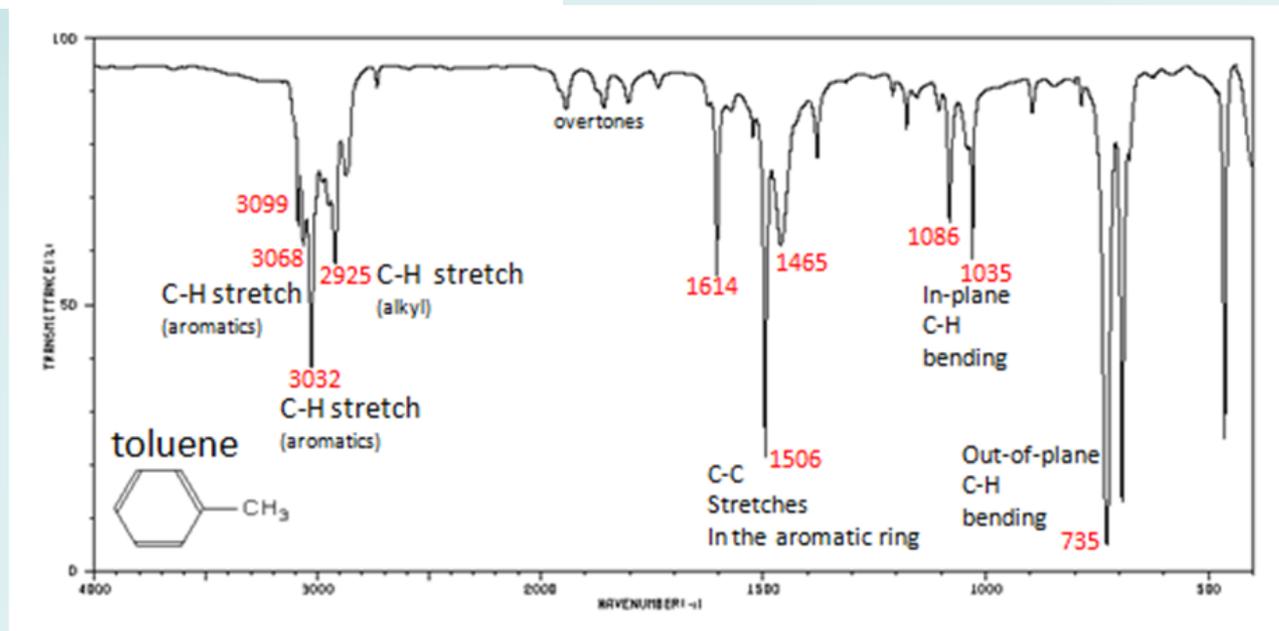


3N-6 modos normales,
N=12 átomos

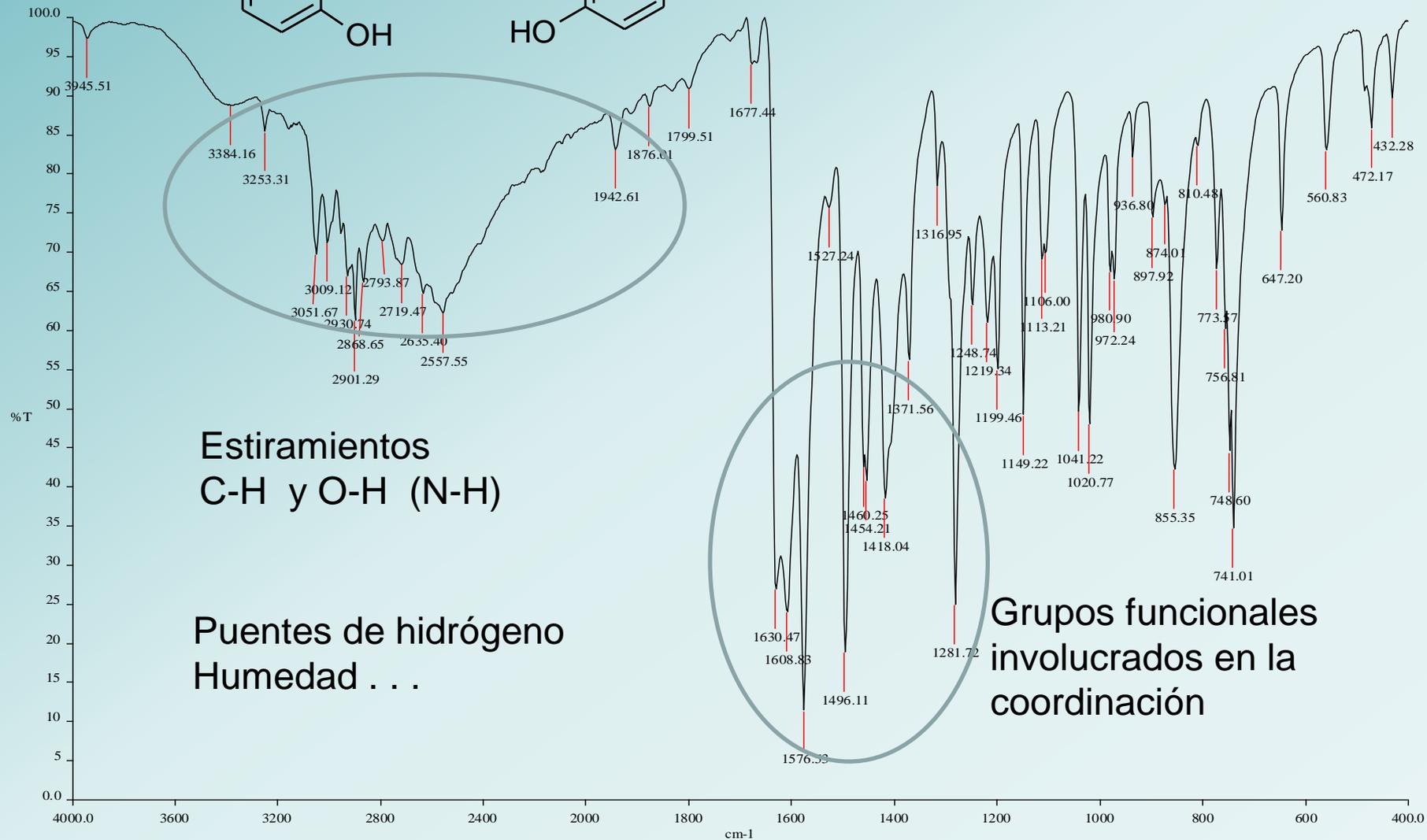
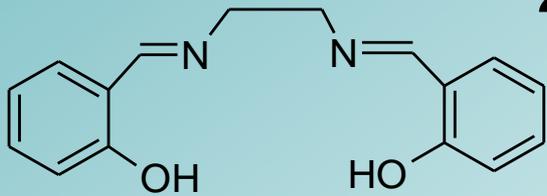
¿Por qué no aparecen 30 bandas?

Regla de selección $\mu = 0$

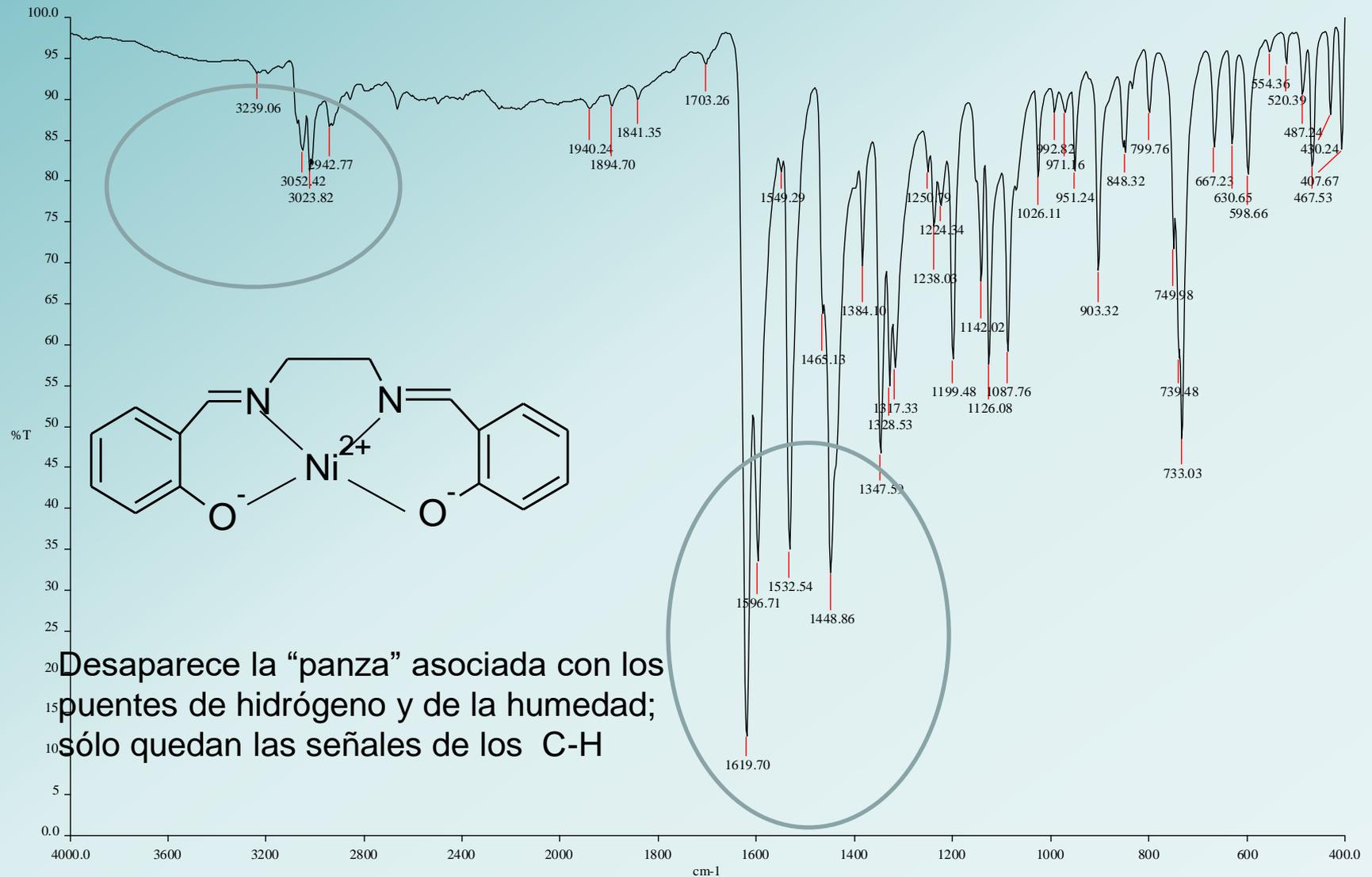
degeneración



H₂Salen



NiSalen



Desaparece la “panza” asociada con los puentes de hidrógeno y de la humedad; sólo quedan las señales de los C-H

Prácticas del laboratorio de Q de C:

- Analizar los espectros de $\text{Cu}(\text{P}\phi_3)_n\text{X}_m$
- Analizar los espectros de $\text{M}(\text{dmso})_n\text{X}_m$.

