

Las transiciones vibracionales y rotacionales en moléculas diatómicas heteronucleares pueden estudiarse mediante espectroscopía IR de alta resolución (fase gaseosa).

Transiciones vibracionales en moléculas como HCl y CO pueden verse a primer orden asumiendo un oscilador armónico si la oscilación es pequeña.

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad E(v) = (v + 1/2)hn$$

Rotación:

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Notar que las ecuaciones para $E(J)$ no necesariamente están en cm^{-1} .

Atentos a los factores de conversión.

$$I = \mu r^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$$

Considerar los términos de energía vibracional y rotacional da una primera aproximación a los niveles de energía.

PERO: hay que incluir mas términos:

- **Anarmonicidad**

- **Distorsión centrífuga (estiramiento).**

- **Interacción entre vibración y rotación.**

Una expresión para los niveles de energía para la molécula diatómica heteronuclear en términos de números de onda (cm^{-1}) es:

$$G(v, J) = n_e(v + 1/2) - n_e x_e (v + 1/2)^2 + B_e J(J + 1) - D_e J^2(J + 1)^2 - a_e (v + 1/2)J(J + 1)$$

V en cm^{-1} . Omitiremos por el momento el tilde que generalmente se usa

Estiramiento centrífugo.
Puede despreciarse.
Significativo sólo a valores altos de J .

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c}$$

Oscilador armónico.

$$G(v, J) = n_e(v + 1/2) - n_e x_e(v + 1/2)^2 + B_e J(J + 1) - D_e J^2(J + 1)^2 - a_e(v + 1/2)J(J + 1)$$

Anarmonicidad

Molécula diatómica asumida
como rotador rígido.

Último término: interacción entre la vibración y la rotación de la molécula. A medida que la molécula vibra, el momento de inercia cambia y la rotación de la molécula se ve afectada.

$$G(v, J) = n_e(v + 1/2) - n_e x_e(v + 1/2)^2 + B_e J(J + 1) - a_e(v + 1/2)J(J + 1)$$

Reglas de selección:

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1.$$

Transición vibracional (representada como $v+1 \leftarrow v$):

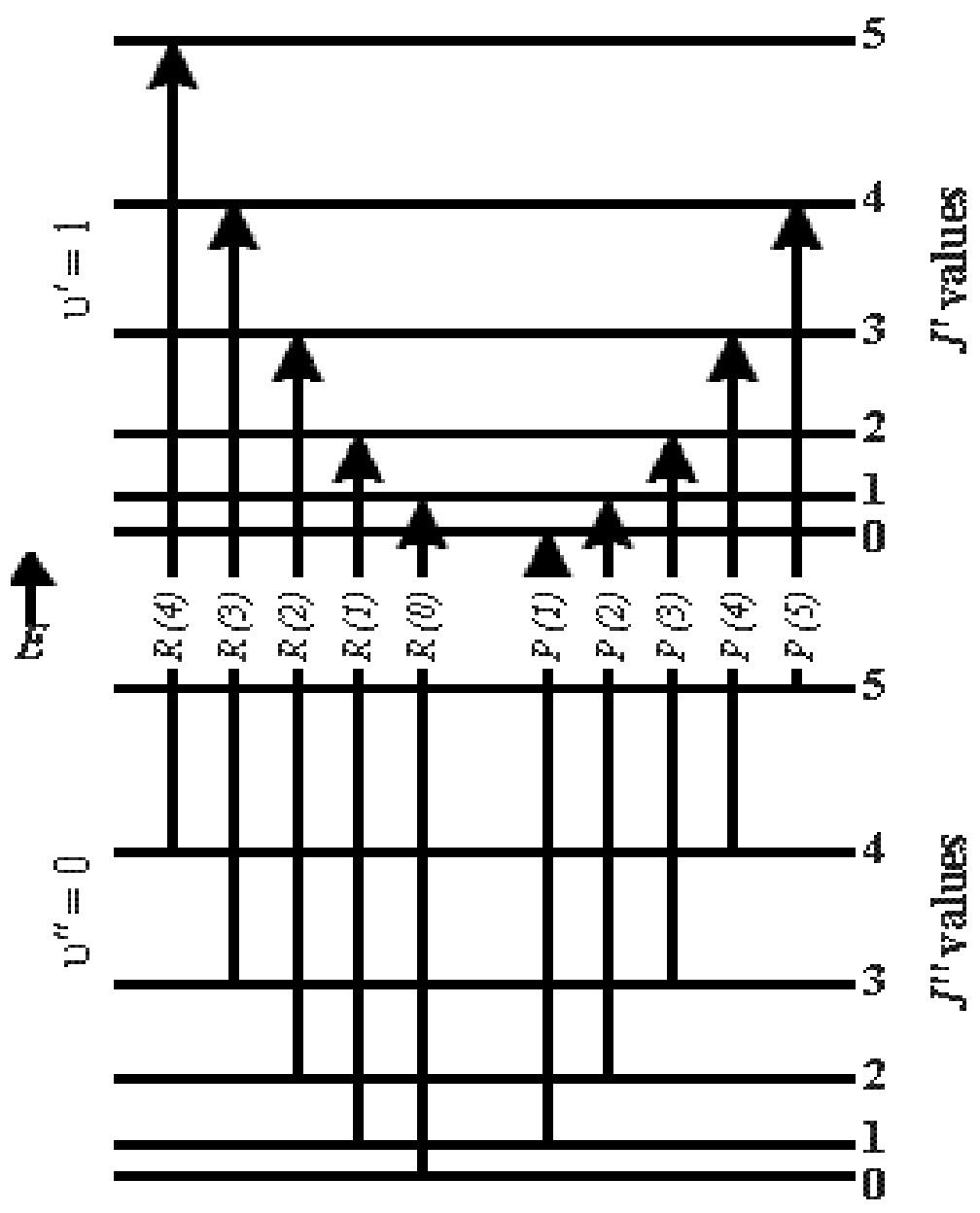
J cambia en +1 para la rama R

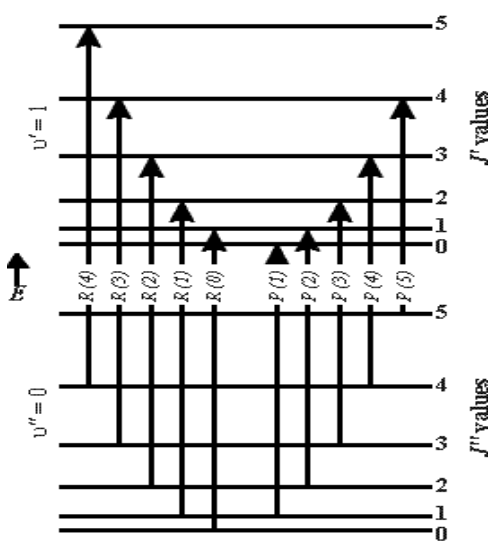
J cambia en -1 para la rama P .

$\Delta J = 0$ es una transición prohibida para las especies diatómicas que estamos estudiando por lo cual no se observa la rama Q .

La diferencia en energía, y por lo tanto la separación entre líneas adyacentes (del mismo isótopo) en cada rama del espectro IR depende de B_e .

$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$: sobretonos (transiciones que también están presentes).





Transiciones de los niveles J'' del estado fundamental vibracional ($v''=0$) a los J' niveles del primer estado excitado ($v'=1$).

Las frecuencias en números de onda para cada rama vienen dadas por:

$$\nu_R = \nu_0 + (2B_e - 3\alpha_e) + (2B_e - 4\alpha_e)J'' - \alpha_e J''^2 \quad J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$$

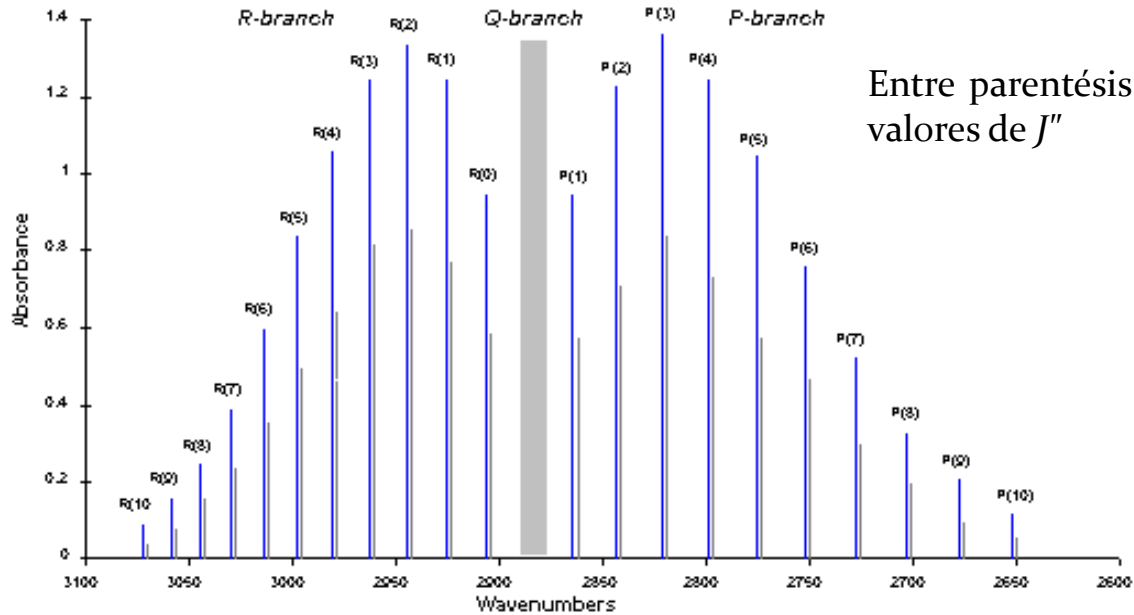
$$\nu_P = \nu_0 - (2B_e - 2\alpha_e)J'' - \alpha_e J''^2 \quad J'' = 1, 2, 3, \dots$$

Notar que:

- La separación entre las líneas en la rama P se incrementa con J .
- La separación entre las líneas en la rama R decrece con J .

Este efecto resulta de la interacción entre vibración y rotación. Sin esta interacción $\alpha_e=0$ y la separación sería entonces $2B_e$.

La transición prohibida ν_0 aparece entre las transiciones $R(0)$ y $P(1)$ (no exactamente entre las dos transiciones)



La energía de la transición prohibida ν_0 , se calcula a partir de la resta entre las ramas P y R:

$$\nu = \nu_0 + (2B_e - 2a_e)m - a_e m^2$$

$$m = J'' + 1 \text{ (rama R)}$$

$$m = -J'' \text{ (rama P)}$$

La separación entre líneas adyacentes del espectro IR es:

$$\Delta \nu(m) = \nu(m+1) - \nu(m) = (2B_e - 3a_e) - 2a_e m$$

Los valores de B_e y a_e pueden calcularse a partir de una gráfica de $\Delta \nu(m)$ versus m . Una vez determinados estos dos valores, se puede obtener ν_0 utilizando cualquier valor de m .

Efecto isotópico con referencia al HCl.

Dos isótopos del Cl: ^{35}Cl . Y ^{37}Cl , con abundancias 75.77% y 24.23%

Las líneas para $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ son visibles junto a las del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ en un espectro IR de alta resolución de HCl.

La abundancia isotópica de ^{35}Cl y ^{37}Cl puede calcularse a partir de los valores de absorbancia relativa en el espectro IR (ya que la absorbancia es proporcional a la concentración).

El cambio de un isótopo no afecta la longitud de enlace de equilibrio o la constante de fuerza k para la molécula, pero sí la masa reducida, la cual afecta el comportamiento vibratorio y rotacional de una molécula, cambiando así la energía de sus transiciones.

$$\nu_{\text{harmonic}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{\nu_{\text{harmonic}}^*}{\nu_{\text{harmonic}}} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}}$$

$$\frac{B_e^*}{B_e} = \frac{\mu}{\mu^*}$$