

# Espectroscopía: Principios generales

- Una definición posible de Espectroscopía Molecular: Conjunto de técnicas que se ocupan de estudiar las transiciones entre distintos estados energéticos de un sistema compuesto por una molécula o grupo de moléculas (de la materia en general).
- Las transiciones son generalmente provocadas por el experimentador.
- Objetivos de la espectroscopía: Las transiciones pueden ser características de una molécula dada, por lo que su ocurrencia se utiliza para identificar la presencia de tal molécula e incluso para cuantificar su presencia.

# Espectroscopía: Principios generales

La energía total de un sistema como el que nos ocupa (una molécula o grupo de moléculas) puede describirse como un sumatorio de términos de energía relativamente independientes unos de otros:

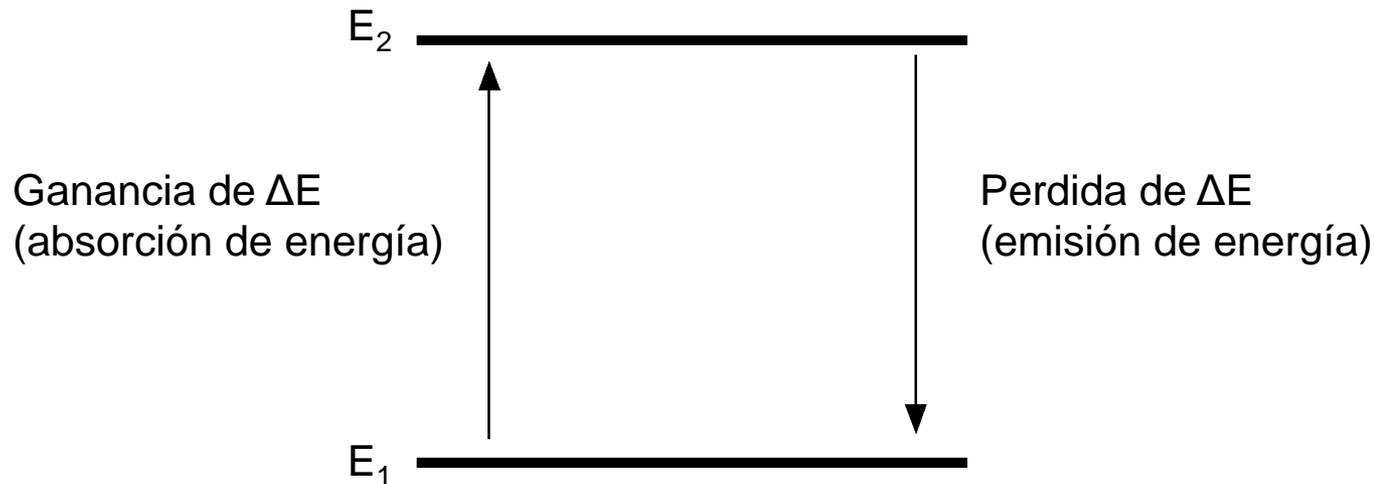
$$E_{\text{total}} = \sum E_i = E_{\text{traslación}} + E_{\text{rotación}} + E_{\text{vibración}} + E_{\text{estados electrónicos}} + E_{\text{estados nucleares}}$$

Además, si aplicamos un campo magnético externo ( $H_0$ ), surgen dos términos energéticos adicionales,  $E_{\text{orientación spines nucleares}}$  y  $E_{\text{orientación spines electrónicos}}$ , según dichos spines se orienten en relación con el campo magnético aplicado.

Todos estos términos energéticos (excepto  $E_{\text{traslación}}$  y por razones prácticas,  $E_{\text{estados nucleares}}$ ) pueden dar lugar a tránsitos espectroscópicos observables y útiles. Este curso nos centraremos sobre todo en  $E_{\text{vibración}}$  y  $E_{\text{estados electrónicos}}$ .

# Espectroscopía: Principios generales

Los estados energéticos de nuestros sistemas son cuánticos. Esto quiere decir que se corresponden con valores discretos de la energía (en vez de una variación continua de esta). Los tránsitos energéticos por tanto se corresponderán con hacer pasar nuestro sistema de uno de estos valores discretos de energía (nivel energético  $E_1$ ) a otro determinado (nivel energético  $E_2$ ), mediante la perdida o la ganancia de la  $\Delta E$  ( $E_2 - E_1$ ) que exista entre ambos.



Los  $\Delta E$  para los distintos términos energéticos son muy distintos en magnitud. Los mas pequeños podemos considerarlos como comprendidos dentro de los de mas grandes. Por ejemplos, típicamente  $\Delta E$  para E rotación son del orden de 10 cal/mol, mientras que para E estados electrónicos son de 100 Kcal/mol.

# Espectroscopía: Principios generales

Los tránsitos entre estados con mayor  $\Delta E$  implican también tránsitos entre los de menor  $\Delta E$ . Es decir, en nuestro caso solo hay tránsitos espectroscópicos de rotación pura; los de vibración son R-V y los electrónicos R-V-E.

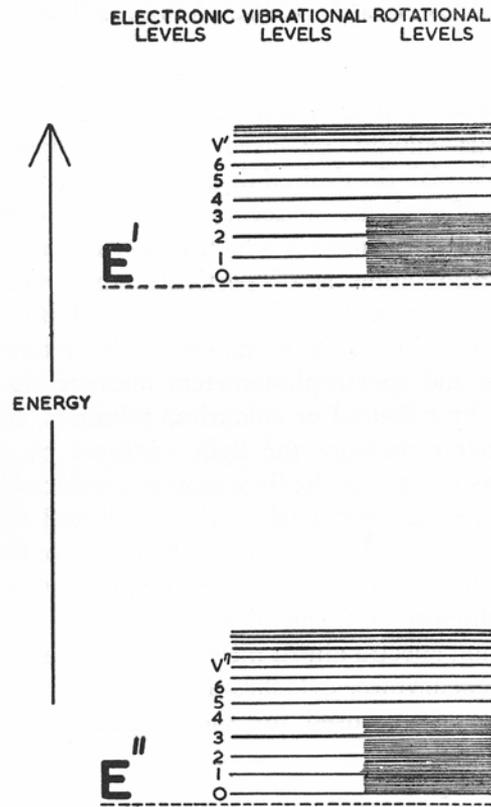
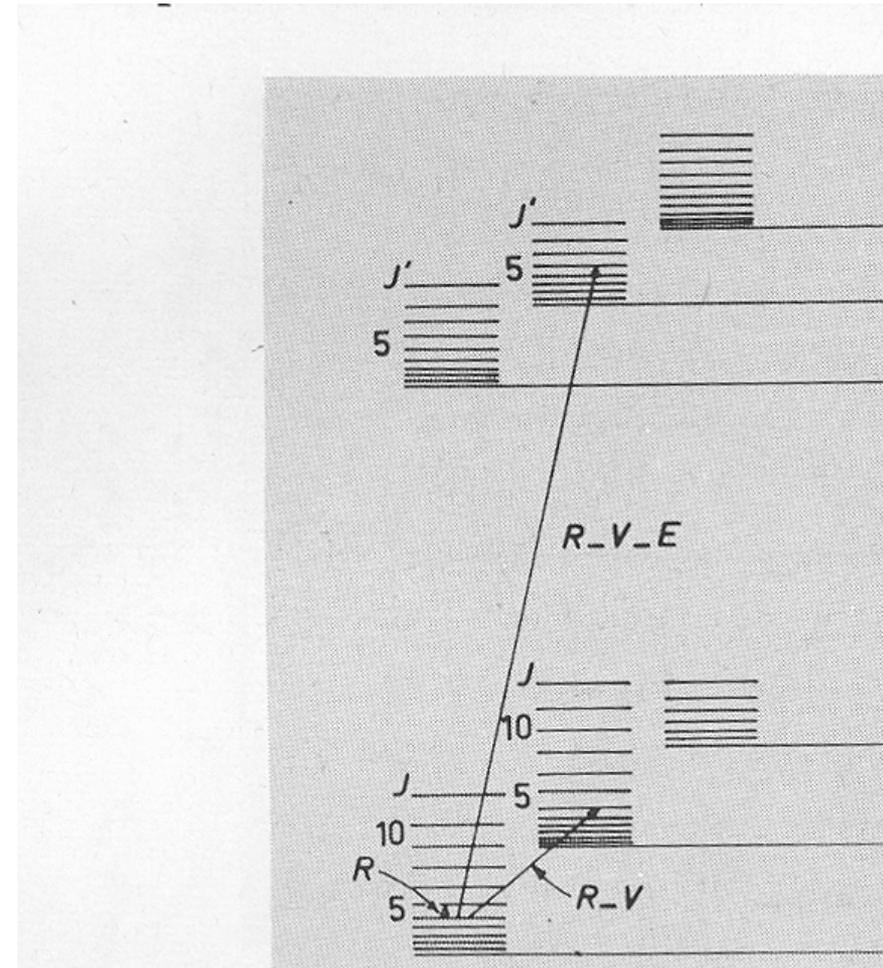


FIG. 7.1

Energy levels of a diatomic molecule.  $E'$  and  $E''$  are upper and lower electronic energy levels respectively.  $V'$  and  $V''$  are vibrational quantum numbers. Rotational quantum numbers have been omitted for clarity.



# Espectroscopía: Principios generales

La radiación electromagnética como fuente de la energía necesaria en espectroscopía.

-Otra definición de espectroscopia: conjunto de técnicas (con excepción de la espectrometría de masas) que estudia la interacción entre la materia y la radiación electromagnética.

-Zonas del espectro de mayor interés y rango de energías. Consecuencias instrumentales.

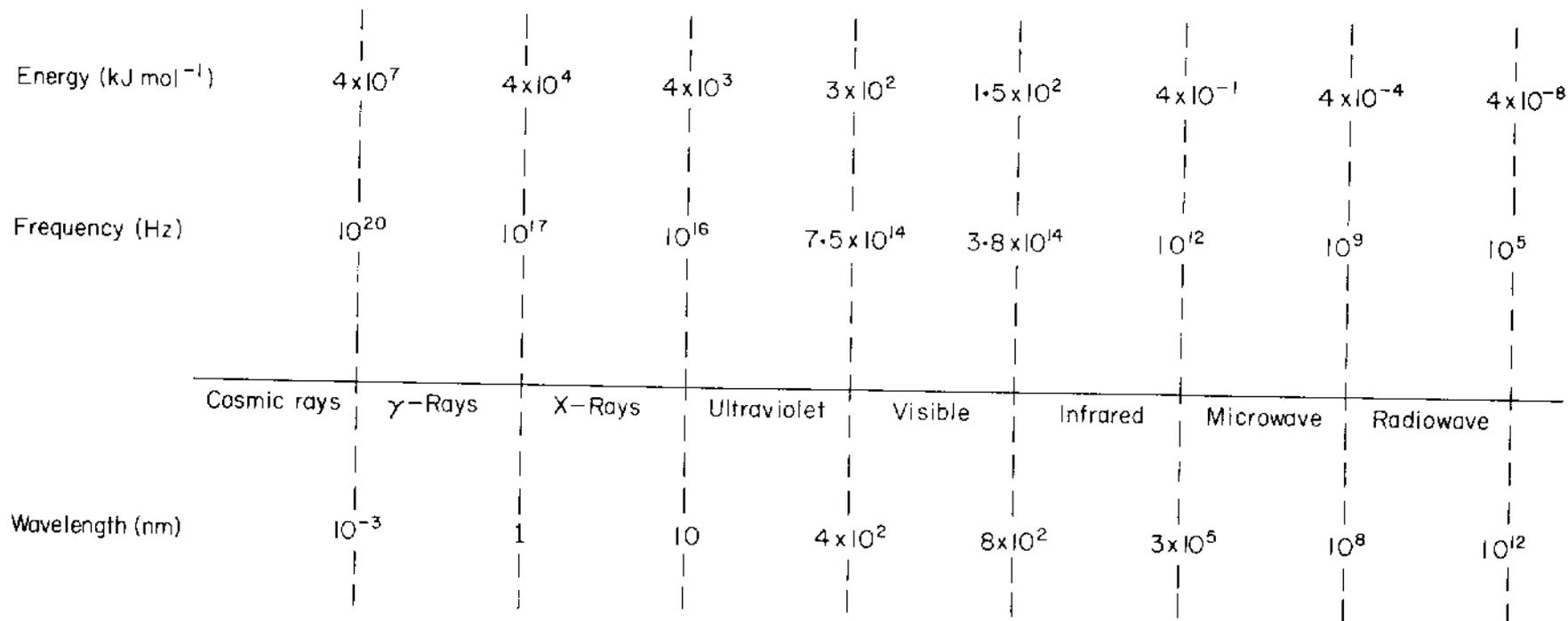


FIG. 1.3 The electromagnetic spectrum.

# Espectroscopía: Principios generales

La radiación electromagnética como fuente de la energía necesaria en espectroscopía.

-Relación tipo de radiación-tipo de espectroscopía asociada

TABLE 1.2 Transitions and associated spectroscopic techniques

Energy term producing transition	Region	Usual defining quantity and units	Associated spectroscopic techniques
Outer orbital electrons	UV and visible	Wavelength (nm)	UV and visible spectroscopy Optical rotatory dispersion Circular dichroism Fluorescence spectroscopy
Molecular vibrations and rotations	IR	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) or frequency ( $\text{s}^{-1}$ or Hz)	IR spectroscopy Raman spectroscopy
Electronic orientation	Microwave (applied field)	Frequency (Hz)	EPR (ESR) Spectroscopy
Nuclear orientation	Radiowave (applied field)	Frequency (Hz)	NMR Spectroscopy

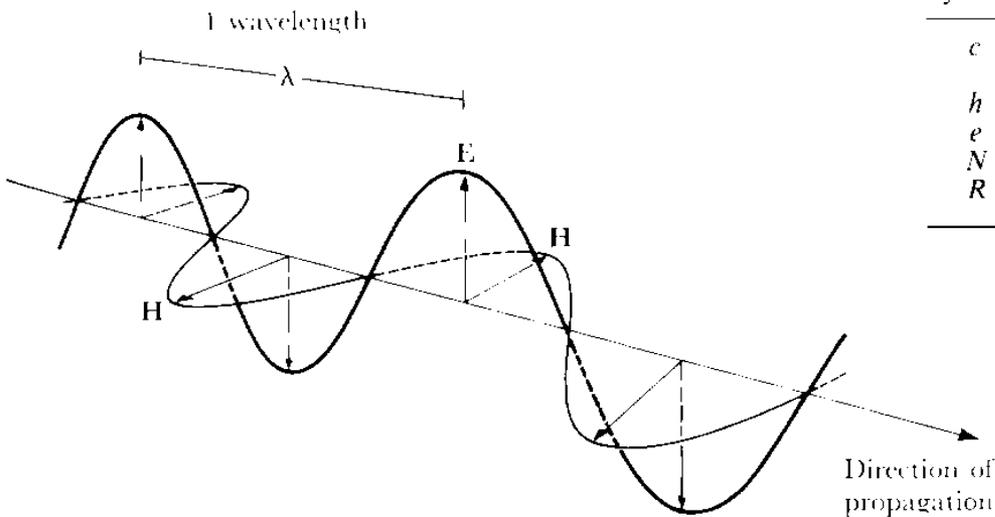
# Espectroscopía: Principios generales

La radiación electromagnética como fuente de la energía necesaria en espectroscopía.

- Características de la radiación como onda (dualidad corpúsculo-onda, De Broglie)
- Modos de expresar la energía en espectroscopía

TABLE 1.1 Some useful constants

Symbol	Quantity	Value in SI units	Value in other units
$c$	velocity of light <i>in vacuo</i>	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	$2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$
$h$	Planck's constant	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	$6.626 \times 10^{-27} \text{ erg s}$
$e$	electronic charge	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$4.803 \times 10^{-10} \text{ esu}$
$N$	Avogadro's Number	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	—
$R$	gas constant	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot \bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$\lambda, \text{ nm}; \quad \nu, \text{ Hz}; \quad \bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$

**Figure 14-1**  
Propagation of an electromagnetic wave through space. The **E** and **H** vectors are mutually perpendicular at all times.

# Espectroscopía: Principios generales

-Transiciones, ¿de donde partimos y adonde llegamos?, o dicho de otro modo, ¿que nivel energético ocupa nuestro sistema de todos los posibles?.

-Distribución de Boltzmann: Ejemplos de ocupación de niveles diversos. Dependencia con la temperatura y el  $\Delta E$ .

-Caso que nos ocupa: Nivel fundamental y niveles excitados

$$\text{Ratio} \left( \frac{\text{nivel superior}}{\text{nivel inferior}} \right) = e^{-\Delta E/kT}$$

~1 en rotación  
~10<sup>-4</sup> en vibración  
~10<sup>-20</sup> en electrónicos

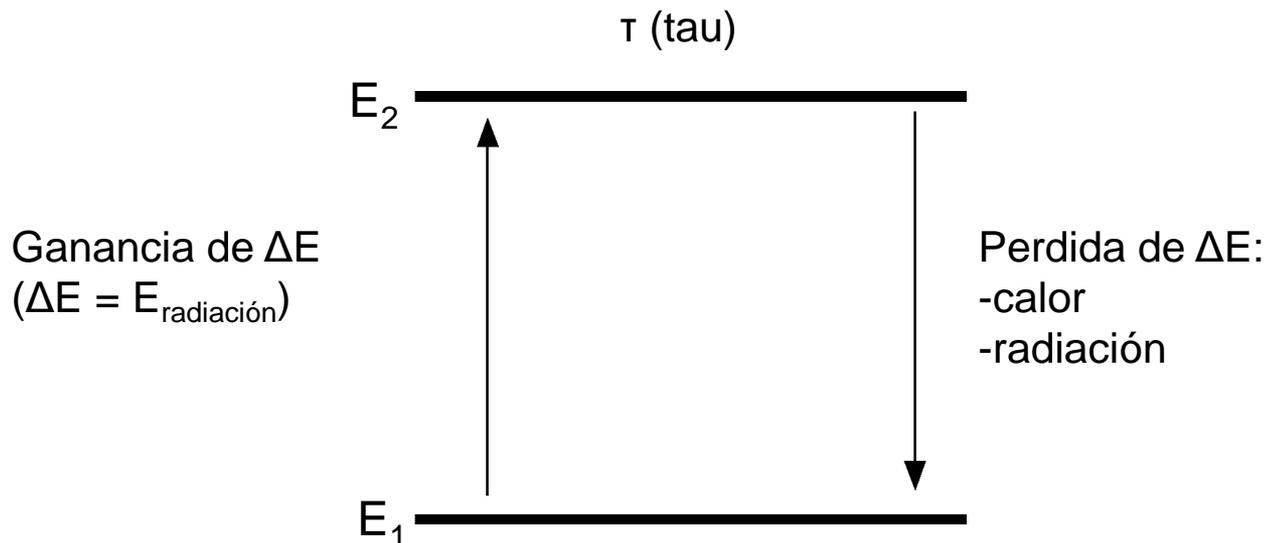
(Nota: La constante de Boltzmann es igual a la constante de los gases dividida por el número de Avogadro)

# Espectroscopía: Principios generales

## Componentes del fenómeno espectroscópico.

-Tras el tránsito a un nivel superior de energía, hay un retorno al estado fundamental: excitación (absorción), permanencia en el estado excitado (vida media, tau) y relajación (emisión).

-Espectroscopias de absorción o de emisión



# Espectroscopía: Principios generales

## Requisitos del tránsito espectroscópico.

-Que se satisfaga el requisito cuántico:  $E_{\text{radiación}} = \Delta E$

-Que exista un mecanismo químico-físico de intercambio de energía entre la radiación y la materia. Esto se expresa en términos de la llamada energía de interacción (V) que ha de ser distinta de cero y que es igual al producto escalar entre el vector campo eléctrico de la radiación y el momento dipolar de la molécula.... Dependencia con la orientación.

$$V = \vec{E} \cdot \vec{\mu} = E \cdot \mu \cdot \cos \theta$$

# Espectroscopía: Principios generales

## Un espectro de absorción

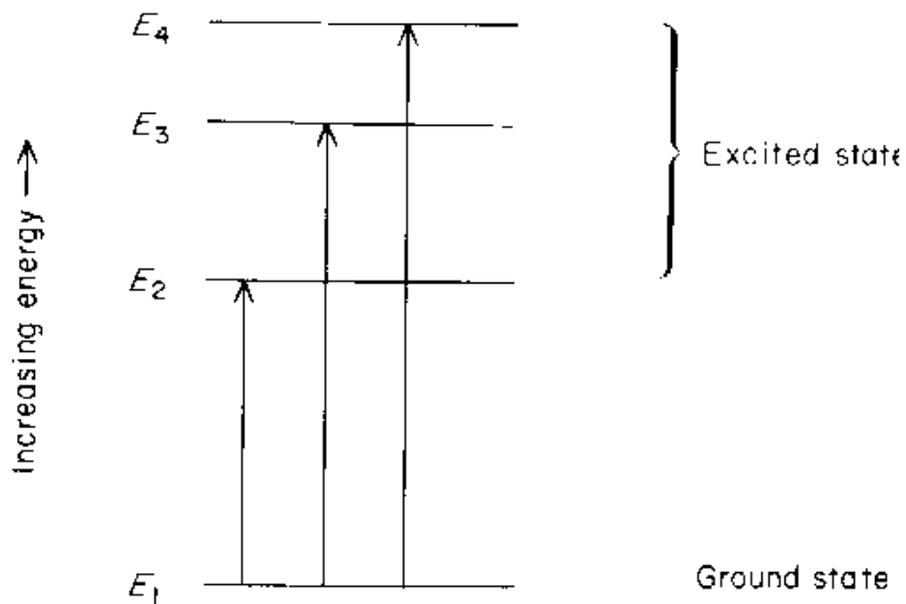


FIG. 1.4 Transitions illustrating absorption of radiati

