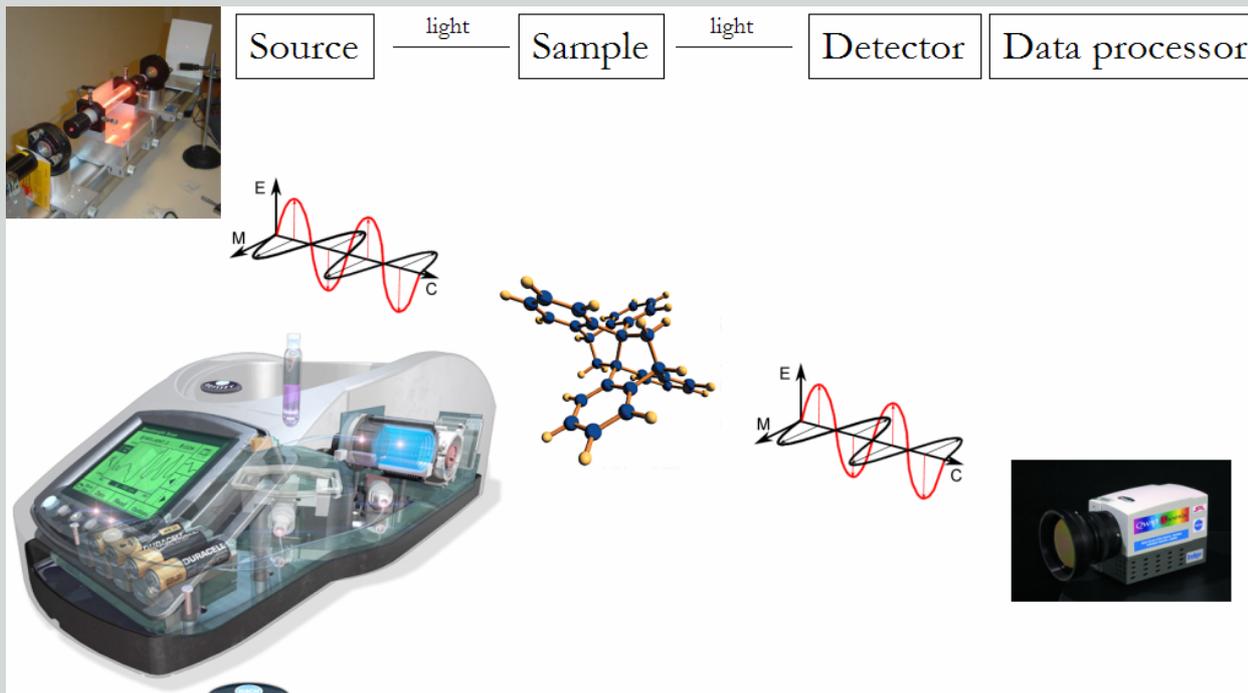


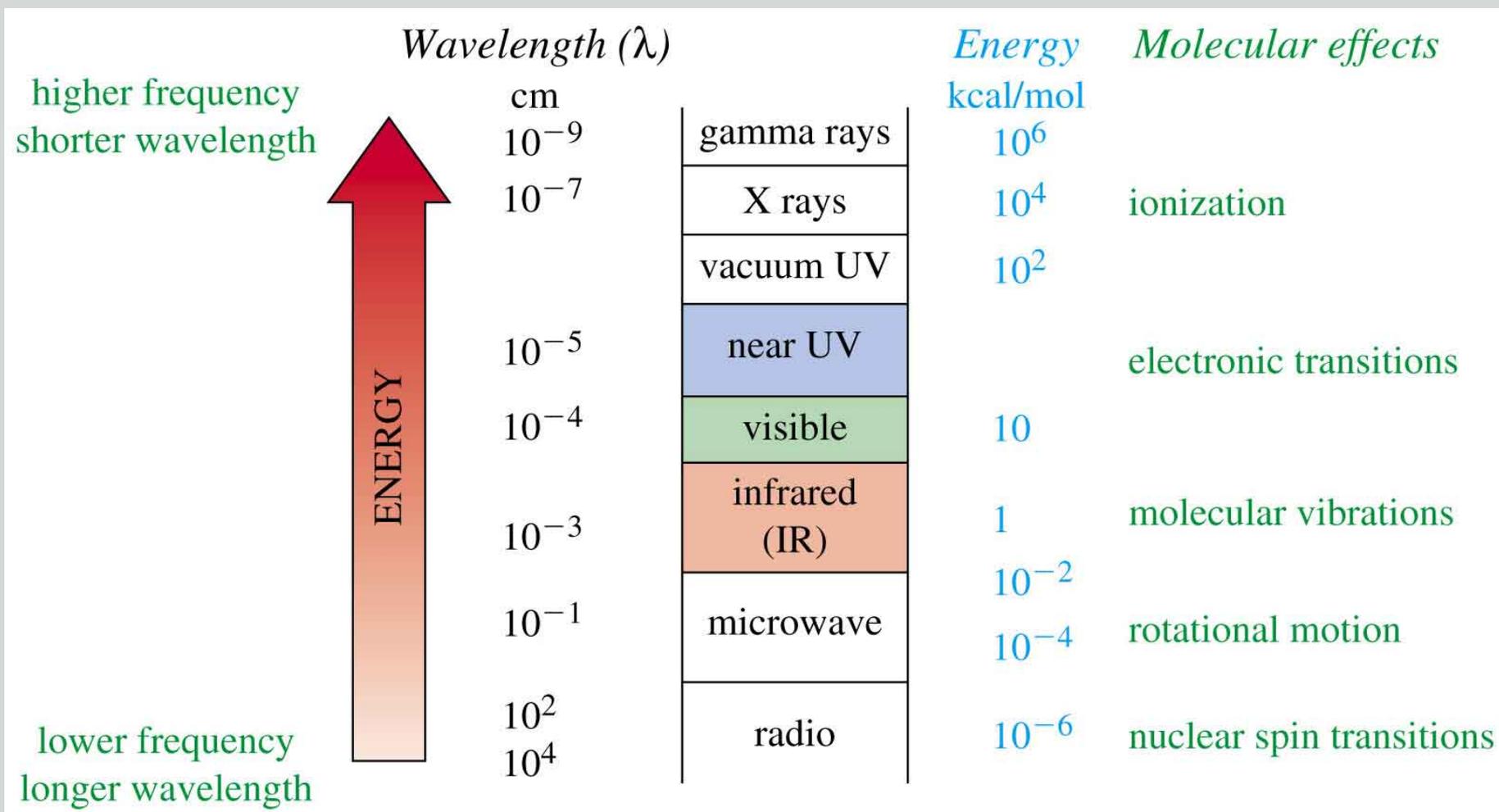
Espectroscopía Molecular

Espectroscopía

- Interacción de la materia con la radiación electromagnética es específica a las propiedades físicas y químicas de la materia
- Comparación con datos experimentales conocidos o simulaciones teóricas permite deducir las propiedades



El Espectro y efectos moleculares



Espectroscopía Molecular

- Química: identificación de productos de reacción
- Microbiología: estructura de proteínas
- Diseño de Drogas: propiedades de sitios activos
- Ingeniería Química: control de calidad
- Astrofísica: composición de materia interestelar

Espectroscopía Lineal y no-lineal

- Espectroscopía Lineal
 - radiación débil, eventos de absorción single por molécula
 - señal es proporcional a la intensidad
 - absorción, emisión, scattering
- Espectroscopía No-lineal (multifotón)
 - radiación débil, eventos múltiples por molécula
 - señal es una función polinomial del campo
- Espectroscopía de Campo intenso
 - radiación fuerte. Muchos eventos por molécula
 - señal es una función altamente no lineal con el campo

Absorción Lineal

- Ley de Beer-Lambert

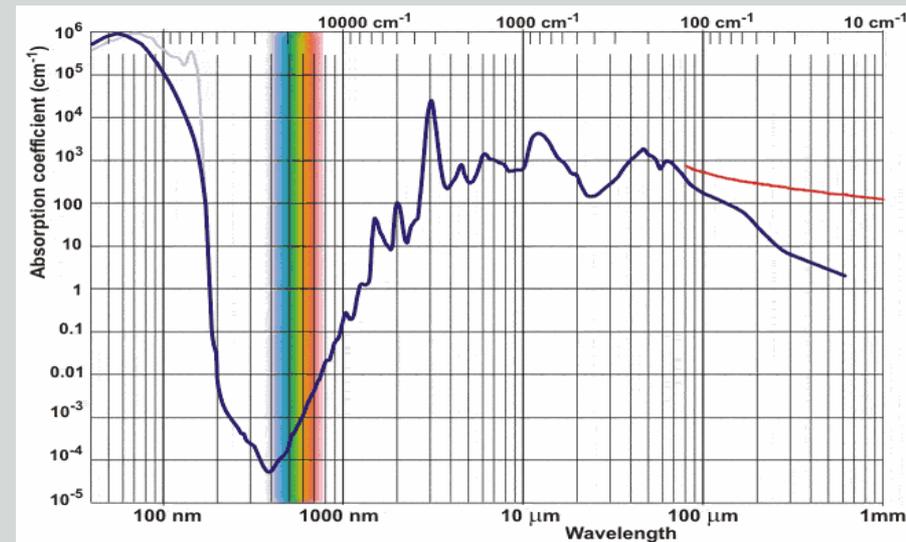
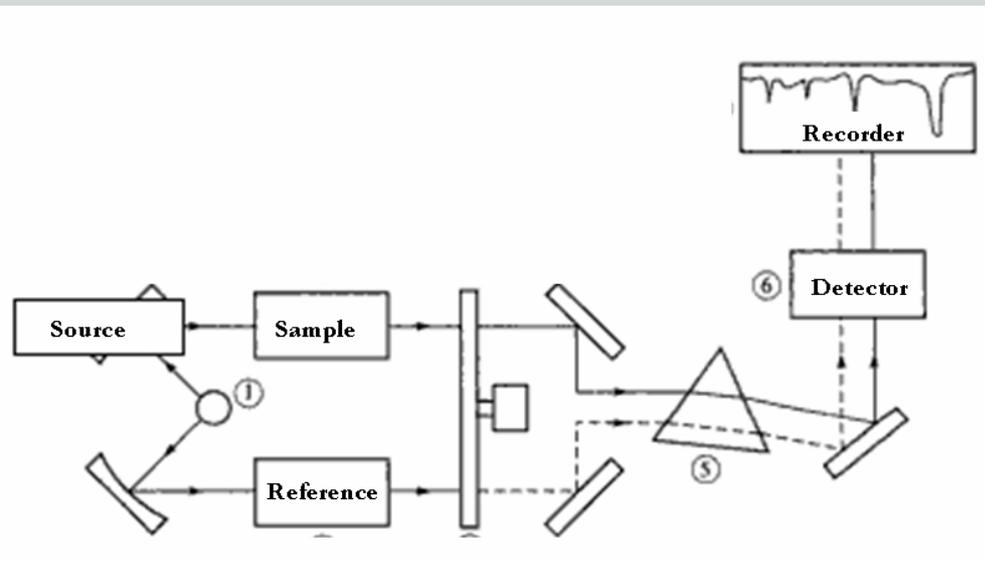
$$I(\omega) = I_0(\omega)10^{-A(\omega)}$$

$$A(\omega) = \epsilon(\omega)CL$$

$A(\omega)$ - absorbance

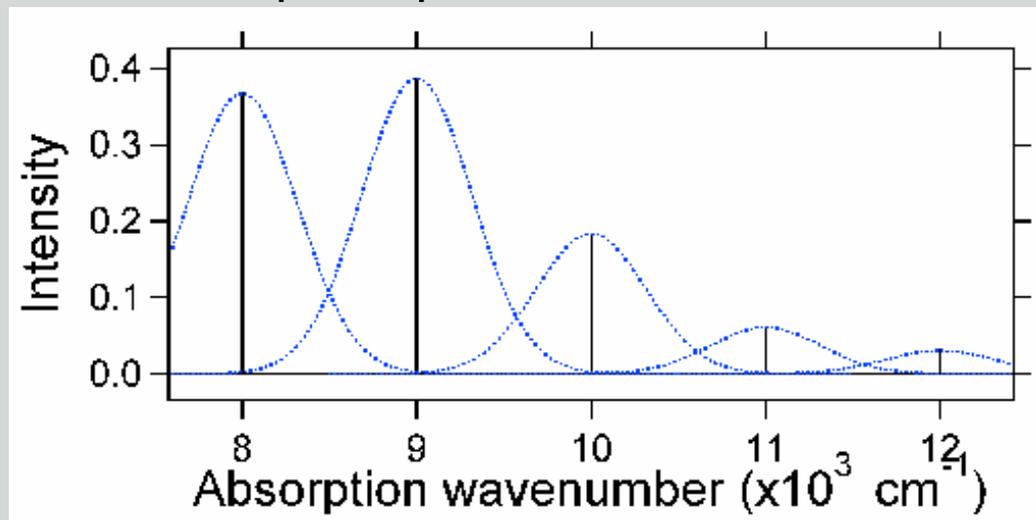
$\epsilon(\omega)$ - extinction coefficient

- Espectro de Absorción: absorbancia como función de la frecuencia



Formación del Espectro

- Interacción Radiación-materia satisface leyes de conservación
 - conservación de energía – la posición de un peak
 - conservación de momento, momento angular, transiciones permitidas o prohibidas por spin
- En Mecánica Cuántica:
 - absorción ocurre a frecuencias permitidas
 - intensidad dadas por los elementos matriciales del operador de interacción
 - transiciones pueden ser prohibidas por leyes de conservación \Rightarrow reglas de selección
 - características macroscópicas producen ensanchamiento

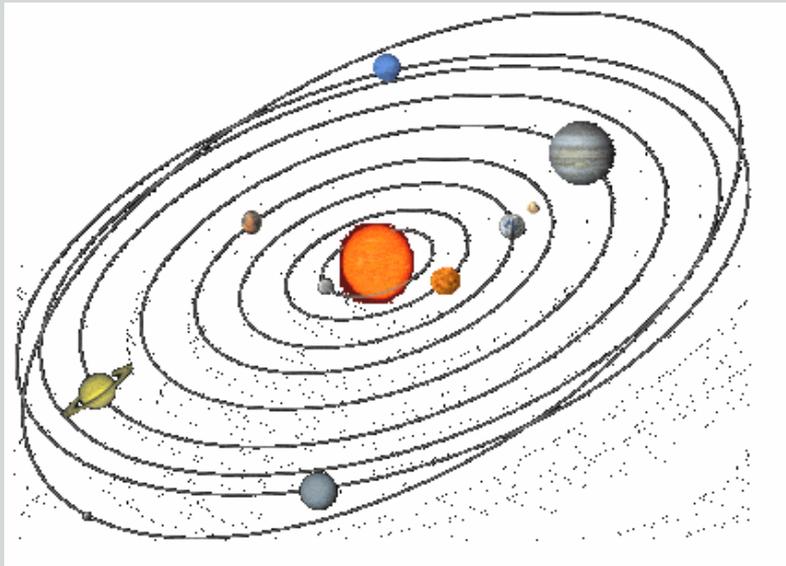


Interacción Molécula-Radiación

- Molécula: núcleos positivos + electrones negativos mantenidos unidos por fuerzas coulómbicas
- La radiación interactúa con partículas cargadas \Rightarrow interacción es específica a la “configuración” nuclear y electrónica de la molécula
- Diferentes tipos de movimientos moleculares interactúan de manera diferente con la radiación
- Dependiendo de la frecuencia la radiación interactúa con diferentes “grados de libertad moleculares”

Grados de libertad Clásicos

- Cada objeto descrito por su posición
- N objetos, 3N coordenadas, 3N ecuaciones de movimiento => 3N grados de libertad



Sun: $x_1(t), y_1(t), z_1(t)$

Jupiter: $x_2(t), y_2(t), z_2(t)$

Saturn: $x_3(t), y_3(t), z_3(t)$

$$m_1 \ddot{x}_1 = F_{x_1}(x_1(t), y_1(t), \dots, y_3(t), z_3(t))$$

$$m_1 \ddot{y}_1 = F_{y_1}(x_1(t), y_1(t), \dots, y_3(t), z_3(t))$$

...

$$m_3 \ddot{z}_3 = F_{z_3}(x_1(t), y_1(t), \dots, y_3(t), z_3(t))$$

Grados de libertad cuánticos

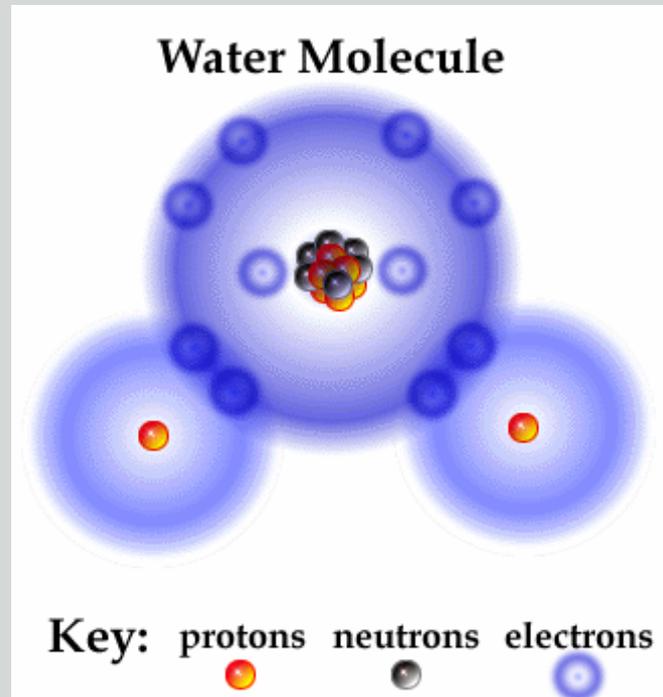
- Partículas descritas por función de onda
- Función de Onda depende del tiempo de acuerdo a la ecuación de movimiento (Schrödinger)
- N partículas: 3N coordenadas, ecuación de movimiento 3N-dimensional
- “Grados de Libertad” = variables en la ecuación de movimiento

3 particles: $\Psi(t; x_1, y_1, z_1, \dots, x_3, y_3, z_3)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t; x_1, \dots, z_3) = \left[\sum_{n=1}^3 -\frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right) + V(x_1, \dots, z_3) \right] \Psi(t; x_1, \dots, z_3)$$

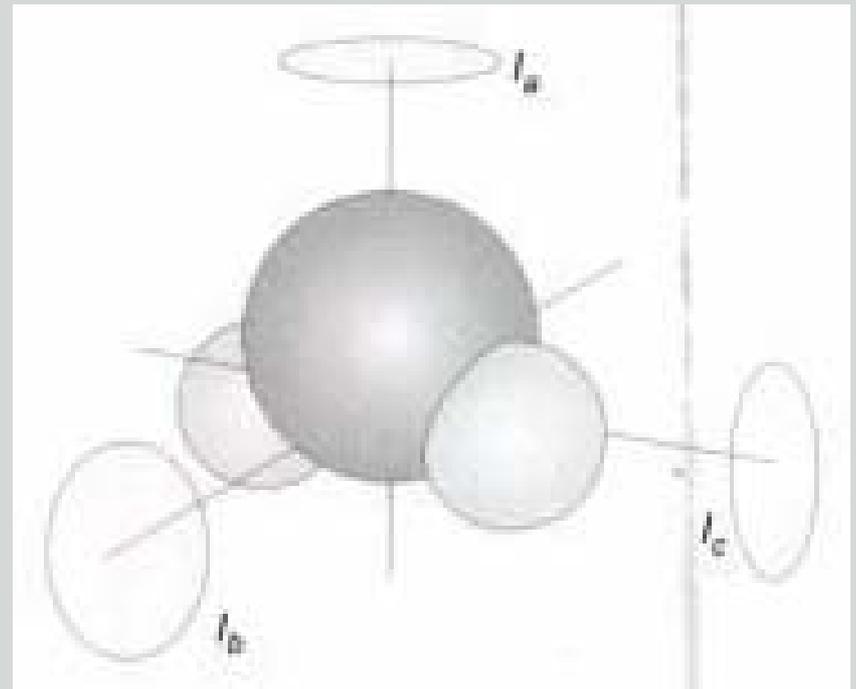
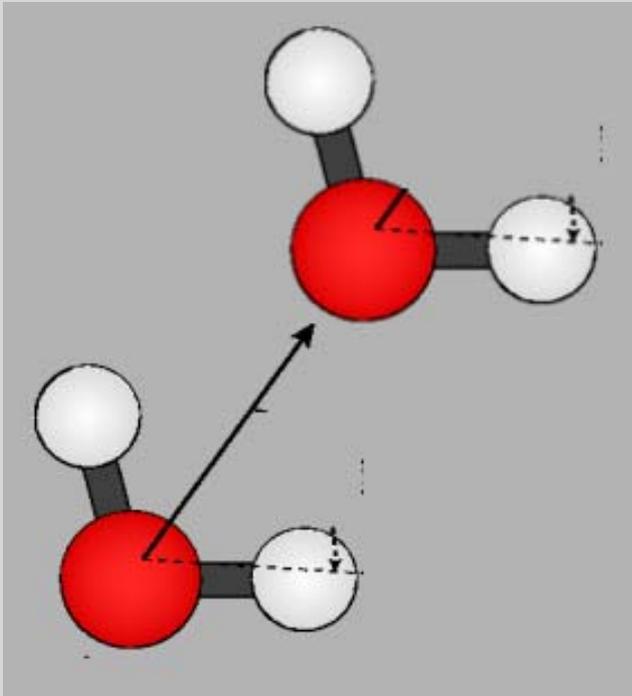
EJ.: Molécula de agua

- 3 núcleos (O, H, H) y 10 electrones: 39 coordenadas, = 39 grados de libertad!
- Masa del electrón es ~ 1000 mas pequeña que la masa de protón => Se pueden tratar separadamente
- $3 \cdot (10+3) = 39$ grados de libertad moleculares se pueden desacoplar en $3 \cdot 3 = 9$ nucleares y $3 \cdot 10 = 30$ electrónicos



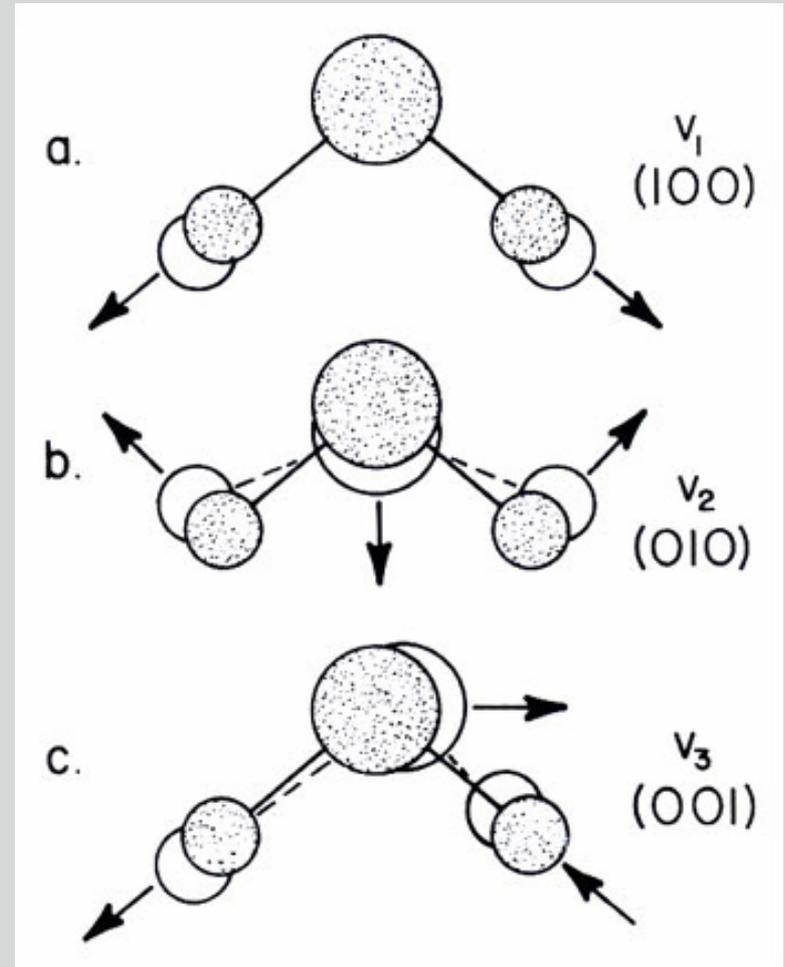
Grados de libertad Nucleares

- 3 núcleos => 9 coordenadas, 9 grados de libertad
- 3 coordenadas describen el movimiento del centro de masas => 3 “grados de libertad translacionales”
- 3 coordenadas describen la rotación molecular => 3 “grados de libertad rotacionales”



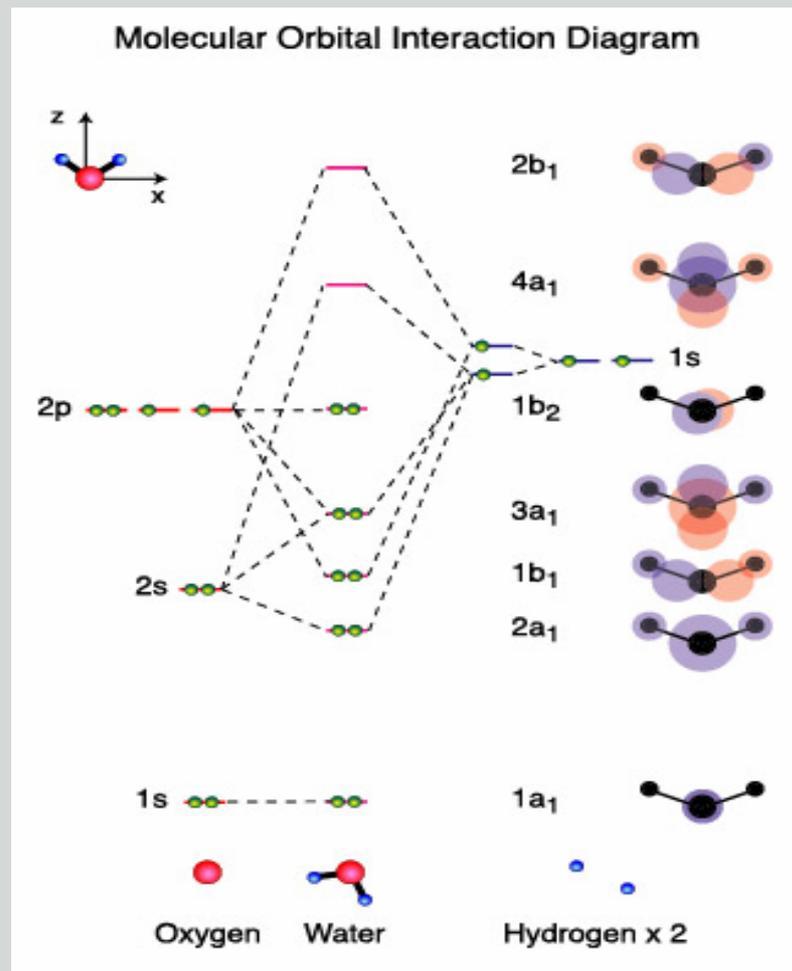
Grados de libertad Nucleares

- Grados de libertad translacionales y rotacionales describen el movimiento de la molécula como un todo
- Coordenadas restantes ($9-3-3=3$) describen cambios en la distancia internucleares \Rightarrow 3 “grados de libertad vibracionales”
- Molécula de N-átomos:
 - 3 translaciones
 - 3 (o 2) rotaciones
 - $3N-6$ (o $3N-5$) vibraciones



Grados de libertad Electrónicos

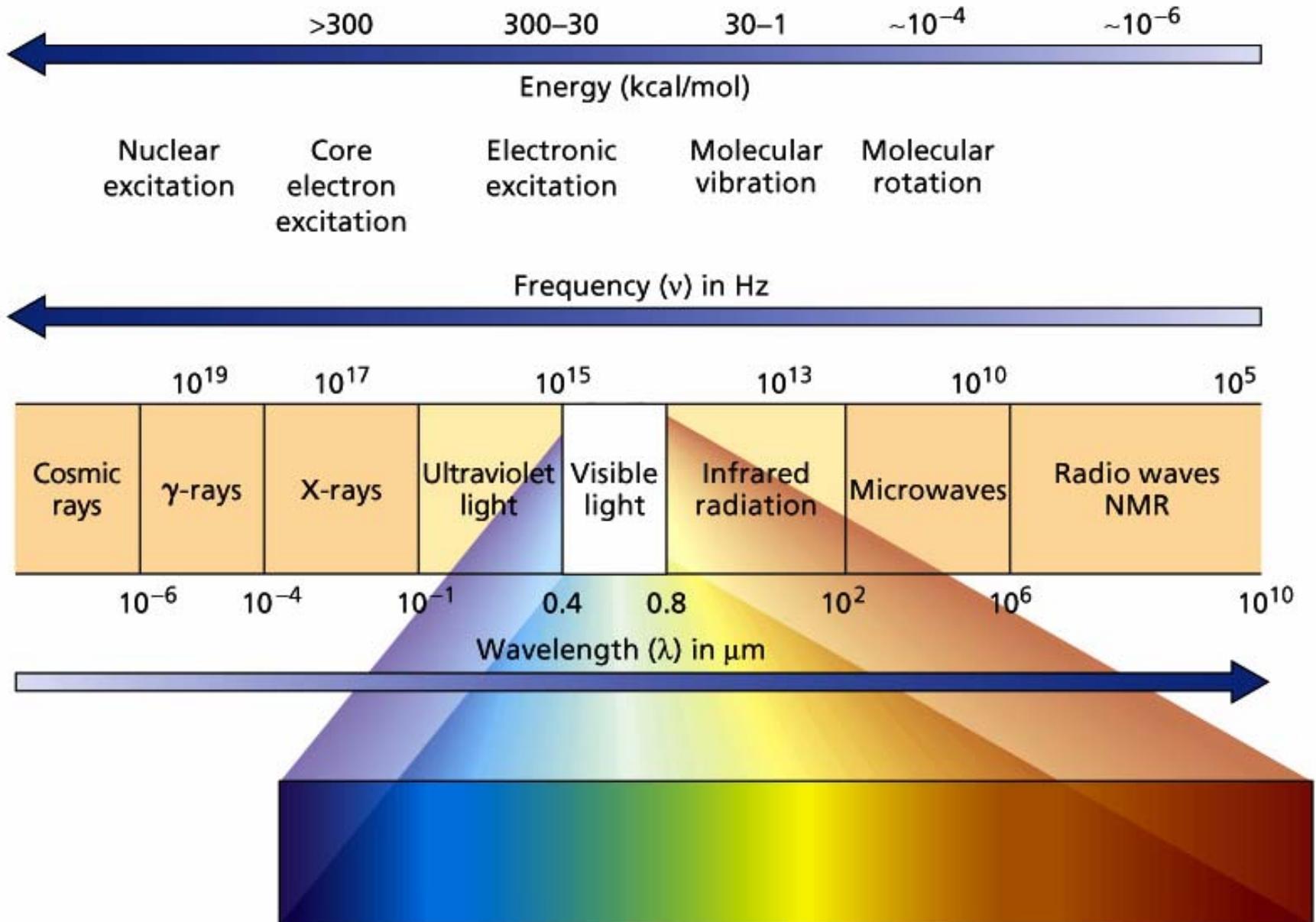
- Descripción clásica imposible!.
- Descripción Mecánico-Cuántica
 - estados electrónicos moleculares: base y excitados
 - estados de muchos-electrones difícil de visualizar
- Teoría del Orbital Molecular
 - estados de muchos-electrones aproximados mediante productos antisimétricos de funciones de onda mono-electrónicas
- Clasificación de orbital molecular
 - core ocupada, valencia ocupada, enlazante desocupada, ligados



Grado de libertad Extra: Spin

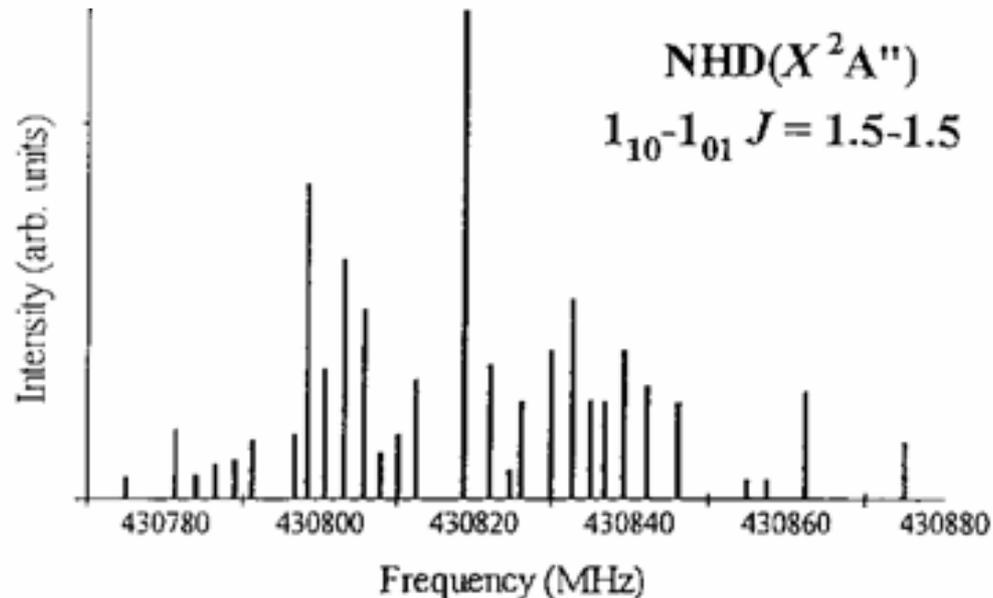
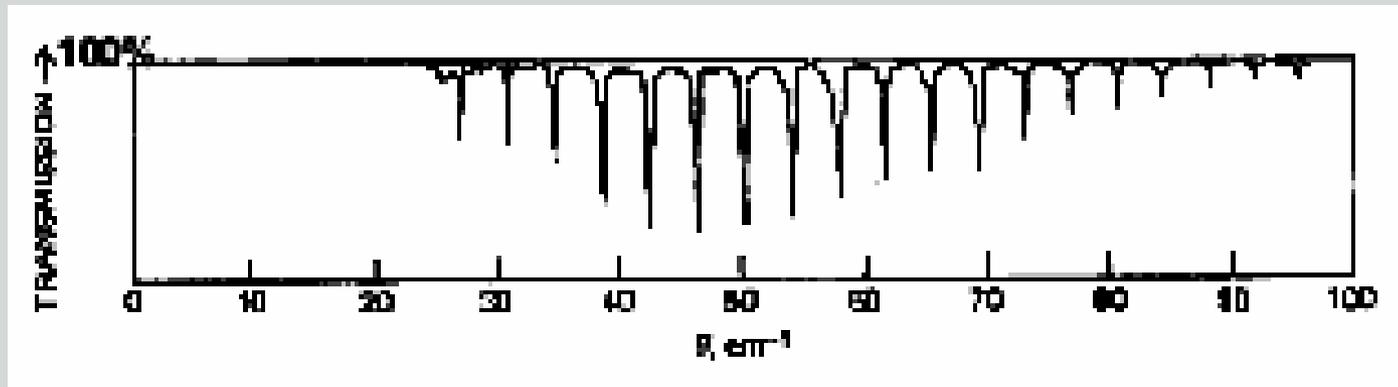
- Propiedad Mecánico-cuántica de toda partícula elemental
- Spin Electrónico $\frac{1}{2}$, Spin nuclear depende del número de protones y neutrones
- A diferencia de la carga eléctrica, interactúa con la componente magnética del campo electromagnético
- Si el Spin nuclear no es cero \Rightarrow Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
- Si el Spin electrónico no es cero \Rightarrow Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Frecuencias en espectroscopía molecular



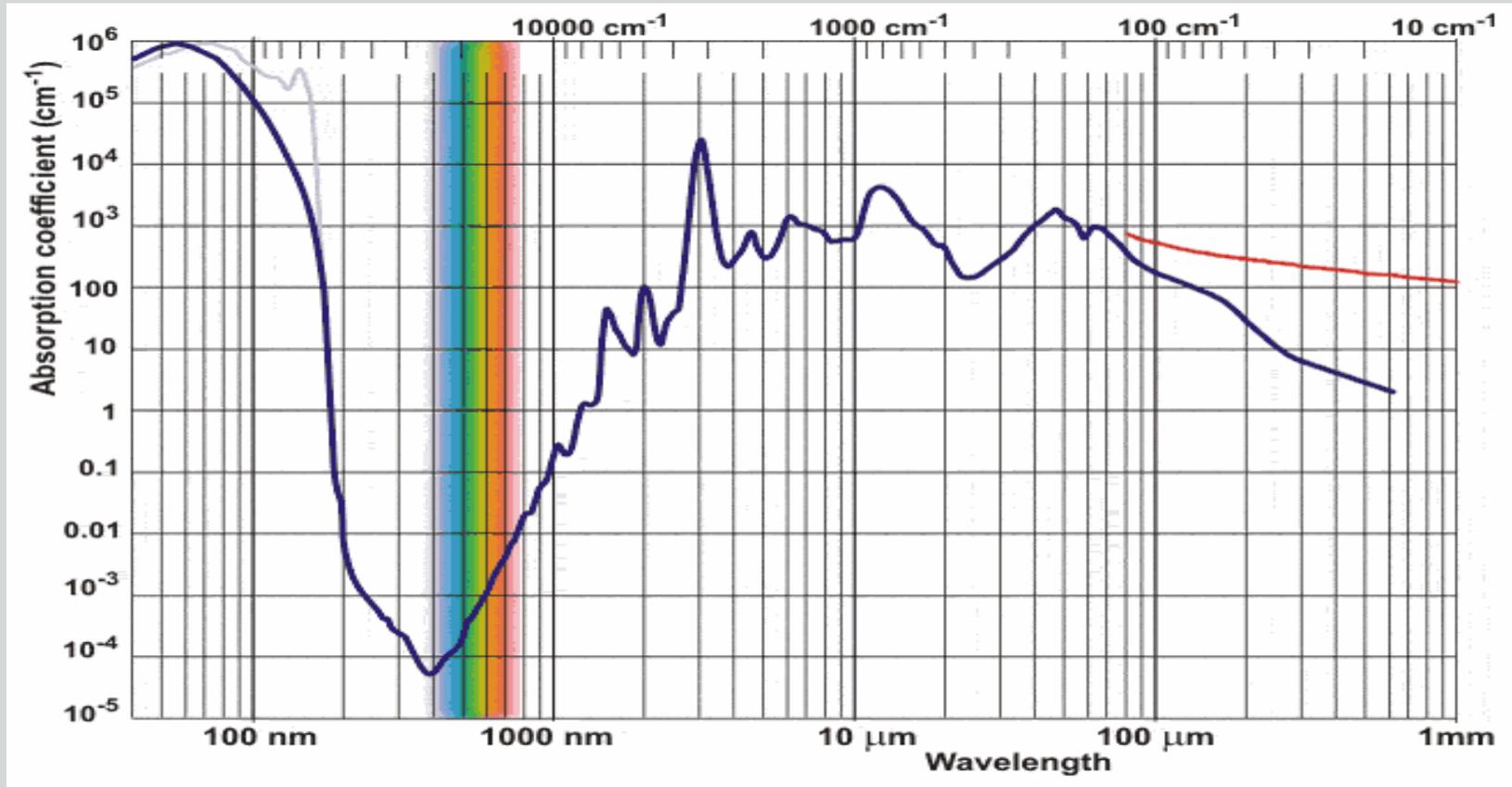
Espectroscopía Rotacional

- Frecuencias de Microondas
- Absorción de fotones causa la transición a un nivel rotacional de mayor energía



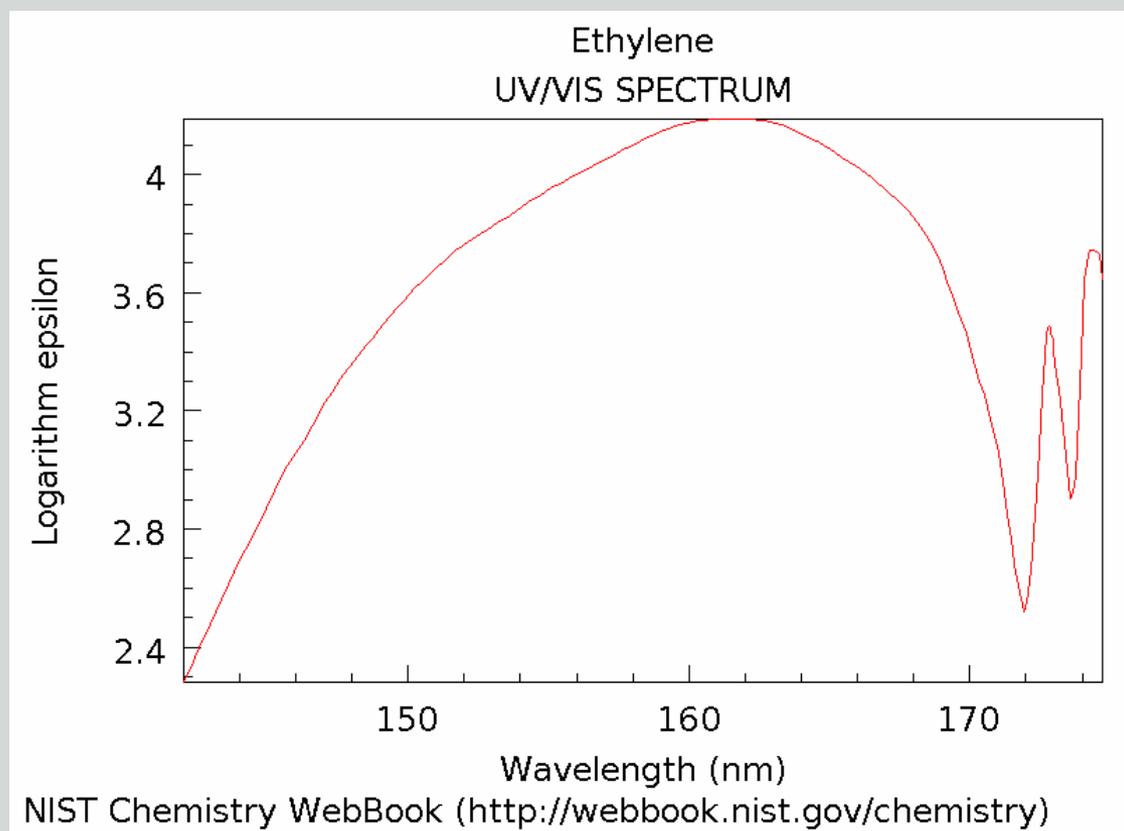
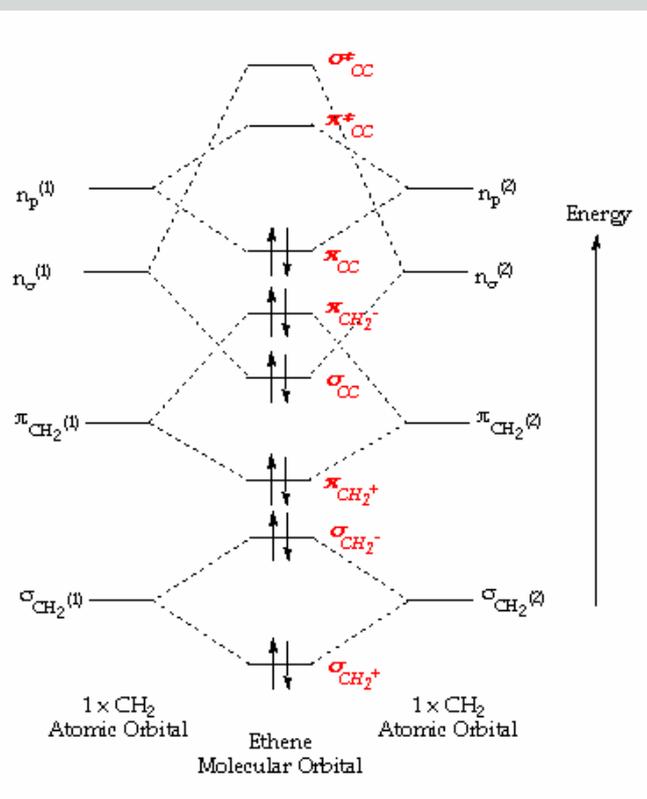
Espectroscopía Vibracional

- Frecuencias Infrarrojas
- Absorción de fotones causa la transición a niveles vibracionales superiores



Espectroscopía UV/Visible

- Frecuencias ultravioleta “Suaves” y frecuencias visible
- Absorción de fotones causa la excitación de electrones de valencia hacia estados ligados desocupados

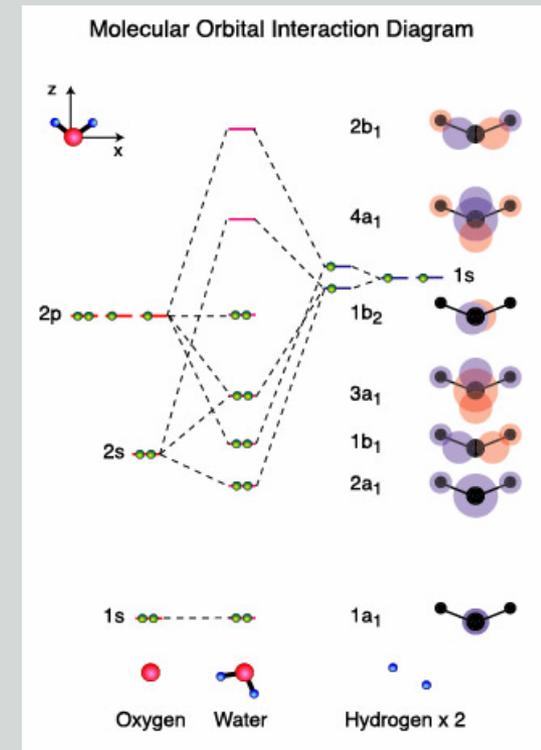
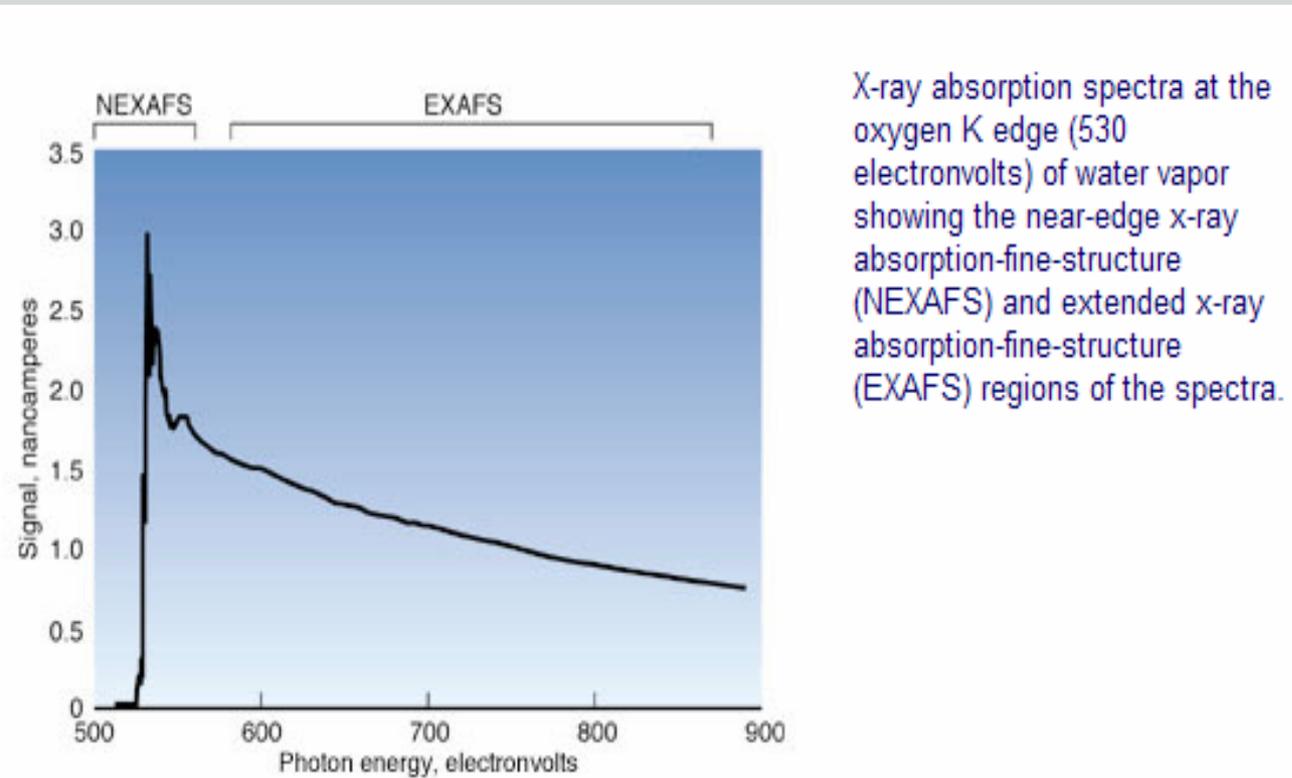


Espectroscopía Fotoelectrónica

- Ultravioleta – frecuencias ultravioleta extremas
- Absorción de fotones causan excitación de electrones de valencia hacia estados no-ligados (ionización)

Absorción de Rayos-X

- Frecuencias de rayos-X “Suaves”
- Absorción de fotones cause la excitación de electrones core hacia estados ligados no-ocupados y estados no ligados



Spin: RMN y EPR

- Frecuencias de radioondas
- RMN: absorción de fotones causa transiciones a estados de diferente spin nuclear (EPR – spin electrónico)

