

Capítulo 4

Vibración de moléculas poliatómicas

Tratamiento clásico de las pequeñas oscilaciones: Ecuaciones de movimiento; Diagonalización de la matriz de constantes de fuerza; Ecuaciones de movimiento para los modos normales de vibración; Ilustración del movimiento de los núcleos; Ejemplo: vibración de una molécula diatómica; Ejemplo: vibración 1D de una molécula ABC lineal; Uso de coordenadas generalizadas. Simetría molecular y vibraciones: Clasificación de los modos normales de vibración: la representación Γ^{3N} (Ejemplo: Simetría de los modos de CH_4); Clasificación de los modos normales de vibración: coordenadas internas; Coordenadas de simetría. Grupos funcionales y el espectro IR de baja resolución. Cálculo de la matriz de constantes de fuerza. Tratamiento mecanocuántico de la vibración: Reglas de selección; Estructura rotacional; Anarmonicidad (Vibraciones degeneradas y efecto de Coriolis Resonancias de Fermi).

Tratamiento clásico de las pequeñas oscilaciones

Una molécula con N núcleos dispone de $3N$ grados de libertad en su movimiento nuclear: 3 de traslación, 3 de rotación (2 en las lineales), y el resto $3N - 6$ (ó $3N - 5$) de vibración.

Para una configuración nuclear cercana al equilibrio $(x_{1,e}, y_{1,e}, \dots, z_{N,e})$, podemos describir la geometría nuclear mediante coordenadas de desplazamiento ponderadas:

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} (x_1 - x_{1,e}), & \dots \\ q_{3i-2} &= \sqrt{m_i} (x_i - x_{i,e}), & q_{3i-1} &= \sqrt{m_i} (y_i - y_{i,e}), & q_{3i} &= \sqrt{m_i} (z_i - z_{i,e}), \\ & \dots & & & q_{3N} &= \sqrt{m_N} (z_N - z_{N,e}). \end{aligned} \quad (194)$$

Podemos así escribir las energías cinética y potencial de los núcleos como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} {}^t \dot{\underline{q}} \underline{\dot{q}}, \quad (195)$$

$$V = U(\underline{q}) = U_e + \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e}_{=0} q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e}_{=u_{ij}} q_i q_j + \dots = U_e + \frac{1}{2} {}^t \underline{q} \underline{U} \underline{q}, \quad (196)$$

donde $u_{ij} = u_{ji}$ son las constantes de fuerza que determinan cómo vibra la molécula.

Ecuaciones de movimiento

Podemos determinar las trayectorias que siguen los núcleos resolviendo las ecuaciones de movimiento mecánico clásicas. Por simplicidad seguiremos la formulación newtoniana. La segunda ley de Newton establece que:

$$F_{x,\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial x_\alpha} = m_\alpha \ddot{x}_\alpha, \quad F_{y,\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial y_\alpha} = m_\alpha \ddot{y}_\alpha, \quad \dots \quad (197)$$

Usando las coordenadas de desplazamiento ponderadas,

$$\frac{\partial V}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial V}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial x_\alpha} = \sqrt{m_\alpha} \frac{\partial V}{\partial q_1} \quad (198)$$

y

$$\ddot{x}_\alpha = \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{q_1}{\sqrt{m_\alpha}} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \ddot{q}_1, \quad (199)$$

de modo que las ec. 197 quedan

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} + \ddot{q}_k = 0 \quad \text{para } k = 1, \dots, 3N. \quad (200)$$

Ésto representa un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden.

Si tenemos en cuenta la forma de la energía potencial, ec. 196:

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = \sum_{i=1}^{3N} q_i u_{ik} = {}^t \underline{\mathbf{q}} \underline{\mathbf{U}}_k, \quad (201)$$

de modo que

$$\ddot{q}_k + {}^t \underline{\mathbf{q}} \underline{\mathbf{U}}_k = 0 \quad \text{para } k = 1, \dots, 3N \quad (202)$$

o

$$\underline{\ddot{\mathbf{q}}} + {}^t \underline{\mathbf{q}} \underline{\mathbf{U}} = \underline{\mathbf{0}}. \quad (203)$$

Las $3N$ ecuaciones diferenciales que resultan están **acopladas**, es decir, la ecuación correspondiente a una coordenada q_k contiene a *todas las $3N$ coordenadas de desplazamiento ponderadas*. Todo sería más simple si pudiéramos desacoplar las ecuaciones.

Diagonalización de la matriz de constantes de fuerza

Como $\underline{\underline{U}}$ es una matriz real y simétrica podemos diagonalizarla por medio de una *transformación ortonormal*:

$$\underline{\underline{L}}^{-1} \underline{\underline{U}} \underline{\underline{L}} = {}^t \underline{\underline{L}} \underline{\underline{U}} \underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\Lambda}} \quad \Longleftrightarrow \quad \underline{\underline{U}} \underline{\underline{L}}_k = \lambda_k \underline{\underline{L}}_k \quad (204)$$

donde los λ_k son los valores propios de $\underline{\underline{U}}$ y $\underline{\underline{L}}_k$ sus correspondientes vectores propios, que reciben el nombre de **modos normales de vibración**.

Los valores propios λ_k se obtienen resolviendo la ecuación secular,

$$\det \left| \underline{\underline{U}} - \lambda \underline{\underline{1}} \right| = \begin{vmatrix} u_{1,1} - \lambda & \dots & u_{1,3N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{3N,1} & \dots & u_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (205)$$

una ecuación algebraica de grado $3N \times 3N$. Los movimientos de traslación y rotación tendrán valor propio nulo. Las verdaderas vibraciones deben tener $\lambda_k > 0$. La simetría molecular puede dar lugar a la degeneración entre dos o más modos de vibración.

Los vectores propios se obtienen resolviendo el sistema secular junto con las condiciones de ortonormalidad:

$$\left(\underline{\underline{U}} - \lambda_m \underline{\underline{1}} \right) \underline{\underline{L}}_m = \underline{\underline{0}} \quad \text{y} \quad {}^t \underline{\underline{L}}_m \underline{\underline{L}}_r = \delta_{mr}. \quad (206)$$

Ecuaciones de movimiento para los modos normales de vibración

Las coordenadas normales de vibración \underline{Q} y los desplazamientos ponderados se relacionan por:

$$\boxed{\underline{q} = \underline{L} \underline{Q}} \quad \Longrightarrow \quad \dot{\underline{q}} = \underline{L} \dot{\underline{Q}} \quad \Longrightarrow \quad \ddot{\underline{q}} = \underline{L} \ddot{\underline{Q}}. \quad (207)$$

Las coordenadas normales nos permiten simplificar la expresión de las energías cinética,

$$2T = {}^t \dot{\underline{q}} \dot{\underline{q}} = {}^t (\underline{L} \dot{\underline{Q}}) (\underline{L} \dot{\underline{Q}}) = {}^t \dot{\underline{Q}} ({}^t \underline{L} \underline{L}) \dot{\underline{Q}} = {}^t \dot{\underline{Q}} \dot{\underline{Q}} = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2, \quad (208)$$

y potencial,

$$2(U - U_e) = {}^t \underline{q} \underline{U} \underline{q} = {}^t (\underline{L} \underline{Q}) \underline{U} (\underline{L} \underline{Q}) = {}^t \underline{Q} ({}^t \underline{L} \underline{U} \underline{L}) \underline{Q} = {}^t \underline{Q} \underline{\Lambda} \underline{Q} = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2. \quad (209)$$

Como vemos, T es invariante a la introducción de las coordenadas normales, mientras que V pasa de ser una suma sobre parejas de coordenadas a una suma simple sobre modos normales.

También se simplifican notablemente las ecuaciones de movimiento, ya que

$$\ddot{Q}_k = \frac{d^2}{dt^2} {}^t \underline{L}_k \underline{q} = \frac{d^2}{dt^2} \sum_{i=1}^{3N} l_{ik} q_i = \sum_{i=1}^{3N} l_{ik} \ddot{q}_i = - \sum_{i=1}^{3N} l_{ik} \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (210)$$

y

$$\frac{\partial V}{\partial Q_k} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial Q_k} \sum_{j=1}^{3N} l_{ij} Q_j = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial q_i} l_{ik}. \quad (211)$$

Comparando ambas expresiones vemos que:

$$\ddot{Q}_k + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad \text{para } k = 1 \dots 3N \quad (212)$$

de modo que las $3N$ ecuaciones de movimiento son ahora independientes, y cada modo normal de vibración da lugar a su propia ecuación diferencial. De hecho, las ecuaciones son equivalentes a las de un **movimiento armónico simple** en el que los valores propios λ_k son las constantes recuperadoras elásticas. Las soluciones son:

$$Q_k(t) = B_k \text{sen} \left(\sqrt{\lambda_k} t + b_k \right) \quad \text{con} \quad \nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k} \quad \text{para } k = 1 \dots 3N. \quad (213)$$

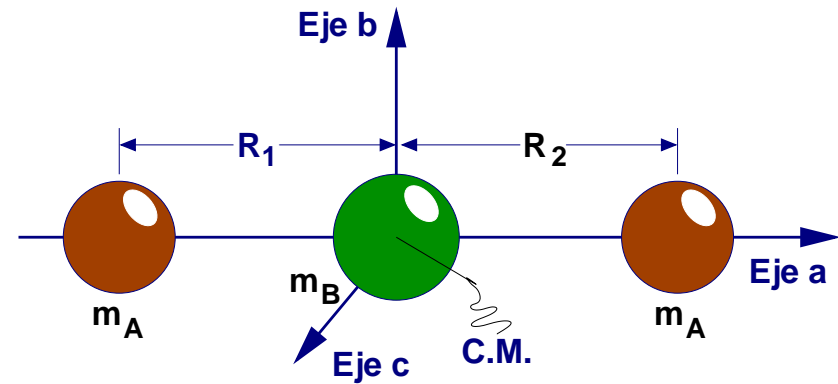
El modo k se caracteriza por su **frecuencia** ν_k , **amplitud** B_k y **fase** b_k .

Ejemplo: vibración 1D de una molécula ABA lineal

Si consideramos sólo interacciones AB:

$$2(U - U_e) = k(R_1 - R_1^e)^2 + k(R_2 - R_2^e)^2 \quad (214)$$

pero $R_1 - R_1^e = \Delta a_2 - \Delta a_1 = q_4/\sqrt{m_B} - q_1/\sqrt{m_A}$,
y $R_2 - R_2^e = q_7/\sqrt{m_A} - q_4/\sqrt{m_B}$, con lo que



$$\underline{\underline{U}} = \begin{pmatrix} \frac{k}{m_A} & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} & 0 \\ \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} & \frac{2k}{m_B} & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} \\ 0 & \frac{-k}{\sqrt{m_A m_B}} & \frac{k}{m_A} \end{pmatrix} \Rightarrow \underline{\underline{L}} = \begin{array}{c|ccc} \lambda : & \frac{k}{m_A} & \frac{kM}{m_A m_B} & 0 \\ \hline & +\frac{1}{\sqrt{2}} & \sqrt{\frac{m_B}{2M}} & \sqrt{\frac{m_A}{M}} \\ & 0 & -2\sqrt{\frac{m_A}{2M}} & \sqrt{\frac{m_B}{M}} \\ & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \sqrt{\frac{m_B}{2M}} & \sqrt{\frac{m_A}{M}} \end{array} \quad (215)$$

El resultado es que tenemos un modo de tensión simétrica (1354 cm^{-1} en CO_2), un modo de tensión asimétrica (2396 cm^{-1}) y un modo de traslación. Además, la molécula ABA presenta una pareja de modos de flexión degenerados (673 cm^{-1} : uno y otro), pero esos no pueden aparecer en nuestro análisis 1D.

Simetría molecular y vibraciones

Las coordenadas de desplazamiento ponderadas, \underline{q} , forman una base de la representación Γ^{3N} del grupo puntual molecular. El carácter de una operación de simetría \hat{R} puede determinarse fácilmente:

- sólo los átomos que permanecen inalterados por \hat{R} contribuyen al carácter $\chi^{(3N)}(\hat{R})$;
- toda operación de simetría puntual equivale a una rotación propia o impropia de ángulo θ en torno a un eje ($\hat{\sigma} = \hat{S}_1^1, \theta = 2\pi$, mientras que $\hat{i} = \hat{S}_2^1, \theta = \pi$);
- cada átomo inalterado por una rotación propia contribuye con $2 \cos \theta + 1$;
- cada átomo inalterado por una rotación impropia contribuye con $2 \cos \theta - 1$.

Es decir:

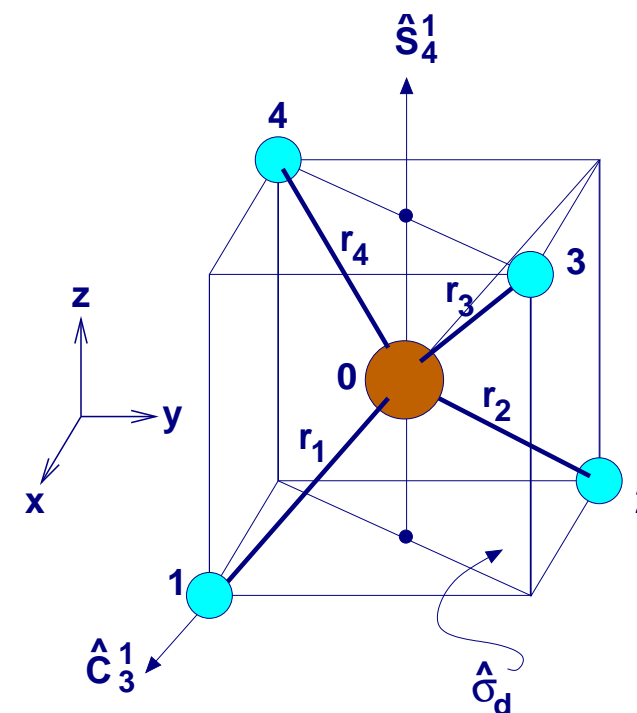
$$\chi^{(3N)}(\hat{R}) = n_a \chi^{xyz}(\hat{R}) = n_a (2 \cos \theta \pm 1) \quad (216)$$

La representación Γ^{3N} se puede reducir a suma de *irreps*:

$$\Gamma^{3N} = \sum_g^{irreps} a_g \Gamma^{(g)} \quad \text{donde} \quad a_g = \frac{1}{h} \sum_i^{\text{clases}} \eta_i \left[\chi_i^{(g)} \right]^* \chi_i^{(3N)} \quad (217)$$

Ejemplo: metano, CH₄ (Ver espectro)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z), (yz, xz, xy)$
χ^{xyz}	3	0	-1	-1	1	
n_a	5	2	1	1	3	
$\chi^{(3N)}$	15	0	-1	-1	3	



Modos normales

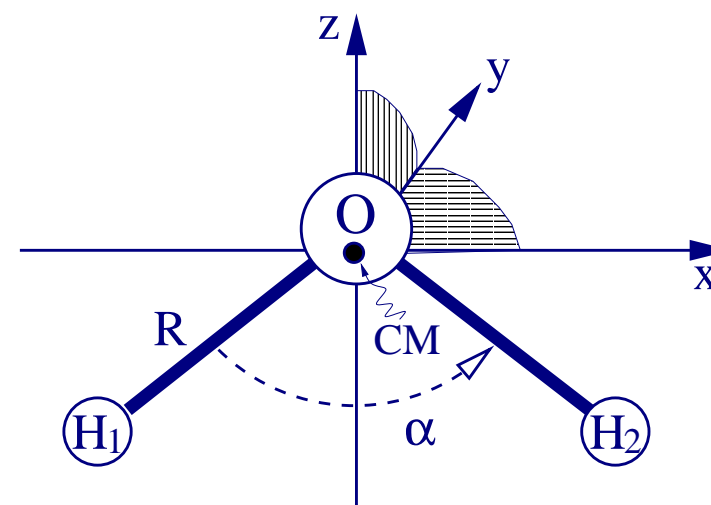
Sim. ν (cm⁻¹) Modos

	Sim.	ν (cm ⁻¹)	Modos
1	A_1	2917.0	a
2	E	1533.6	θ, ϵ
3	T_2	3019.5	x, y, z
4	T_2	1306.2	x, y, z

CH ₄	A_1	A_2	E	T_1	T_2	
Γ^{3N}	1	0	1	1	3	
Trasl.	0	0	0	0	1	
Rot.	0	0	0	1	0	
Vib.	1	0	1	0	2	Modos Activos
Activo IR	no	no	no	no	SI	2
Activo Raman	SI	no	SI	no	SI	4

Ejemplo: agua, H₂O

C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2^1	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	$z; x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	$R_z; xy$
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y; xz$
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x; yz$
χ^{xyz}	3	-1	1	1	
n_a	3	1	3	1	
χ^{3N}	9	-1	3	1	



H ₂ O	A_1	A_2	B_1	B_2	
Γ^{3N}	3	1	3	2	
Trasl.	1	0	1	1	
Rot.	0	1	1	1	
Vibr.	2	0	1	0	Modos activos
Activas IR	SI	no	SI	SI	3
A. Raman	SI	SI	SI	SI	3

Modos normales

	Sim.	ν (cm ⁻¹)	Modos
ν_1 t.sim.	A_1	3825.32	a
ν_2 flex.	A_1	1653.91	a
ν_3 t.asim.	B_1	3935.59	a

Grupos funcionales y el espectro IR de baja resolución

Un modo normal involucra el movimiento de **todos** los átomos que forman la molécula. El análisis del espectro vibracional es, en general, complicado.

Sin embargo, ciertos grupos funcionales exhiben patrones característicos de vibraciones que actúan como verdaderas **huellas dactilares**. Por ello, los espectros IR de baja resolución (**aún mejor los espectros Raman**) se usan como apoyo en la identificación de sustancias.

Favorecen la conservación de vibraciones comunes en grupos de moléculas:

- la presencia de enlaces múltiples (o muy fuertes, en general). Ej: -CN, -NO₂, etc
- la presencia de átomos de masas muy diferentes. Ej: la masa efectiva de -OH, -NH₂, -CH₃, etc, está dominada por el H.

Por el contrario, cuando en la molécula se suceden a lo largo de los enlaces átomos con parecida masa y enlazados por fuerzas del mismo orden de magnitud no debemos esperar frecuencias de grupo aisladas.

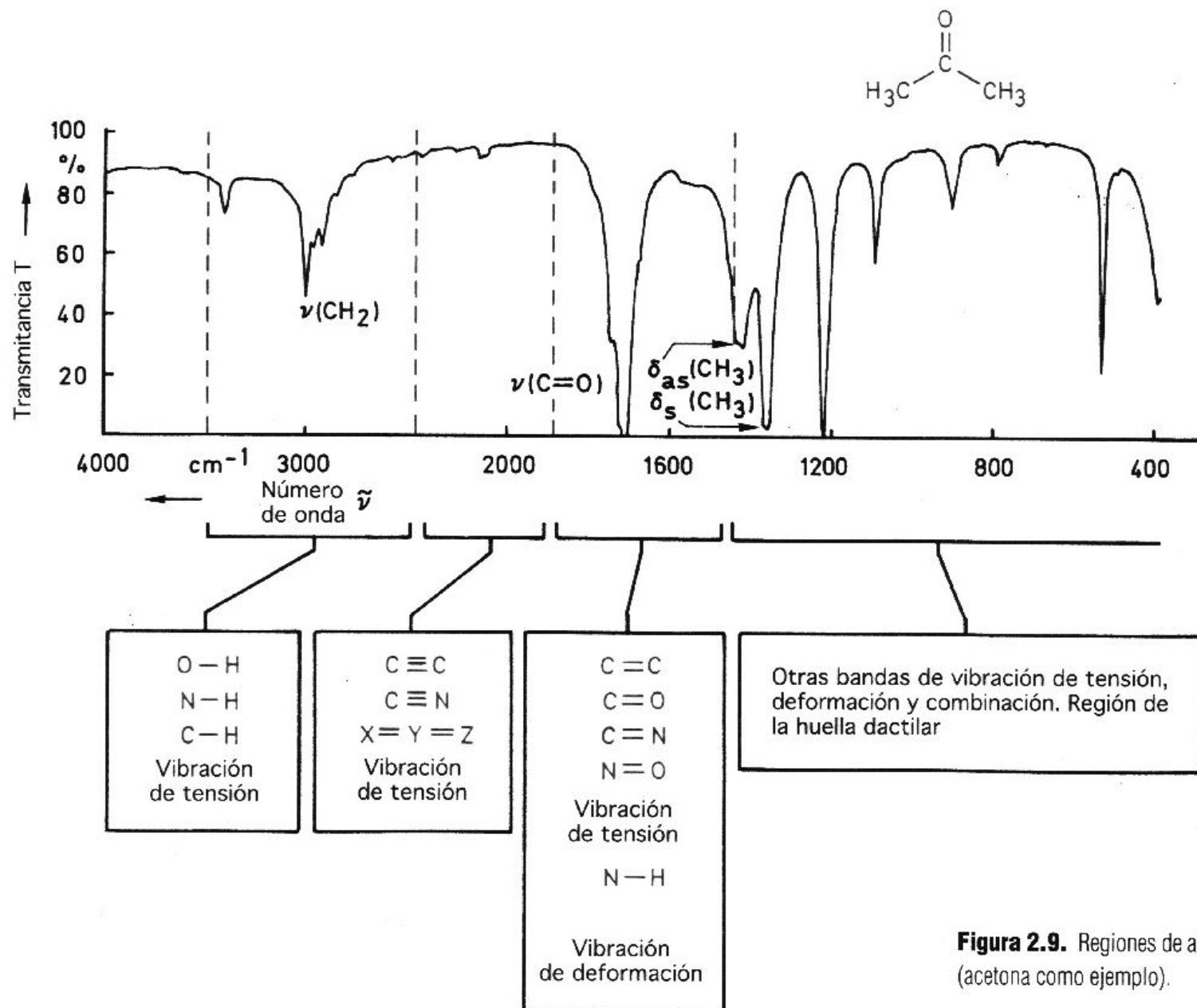
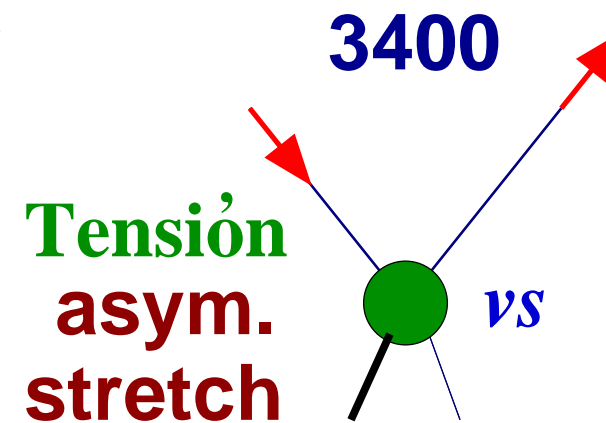
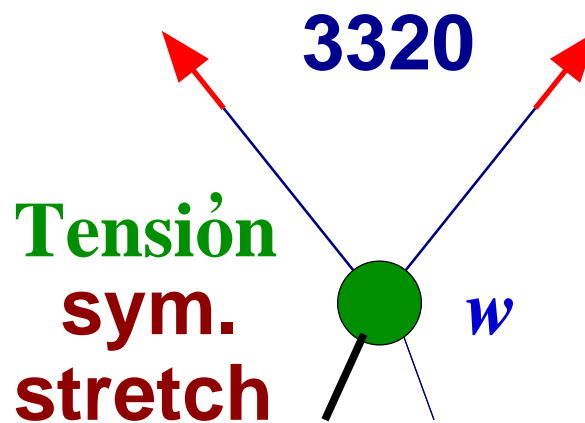
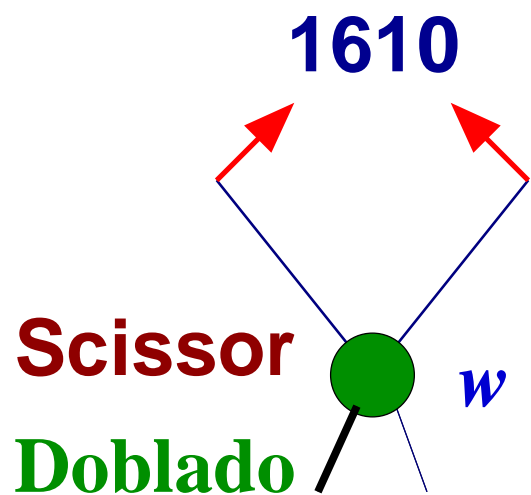
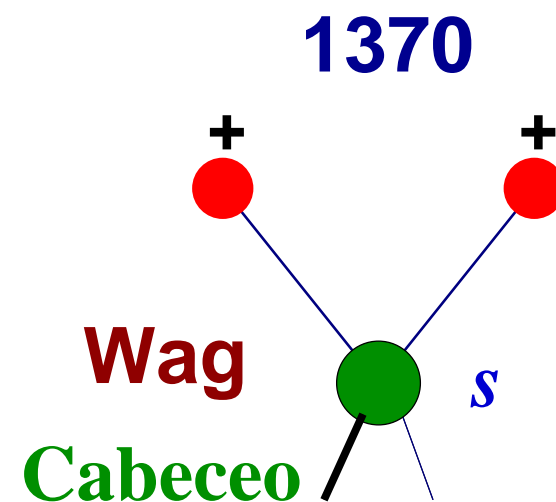
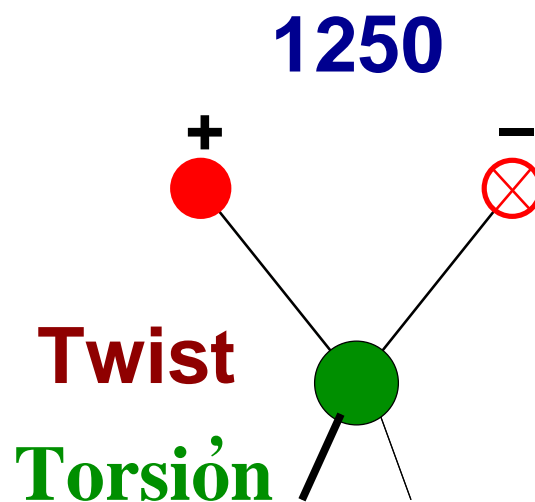
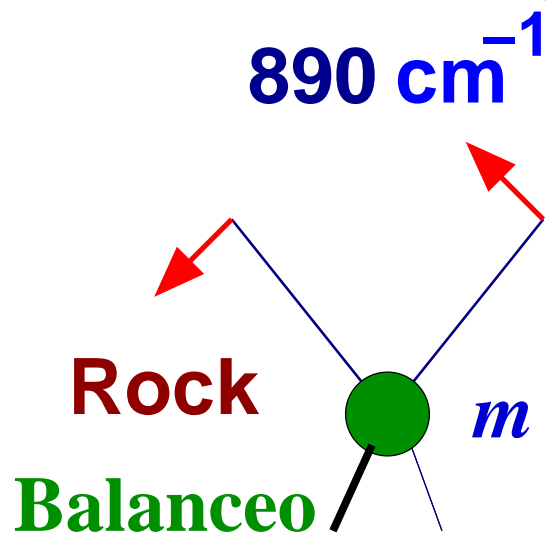
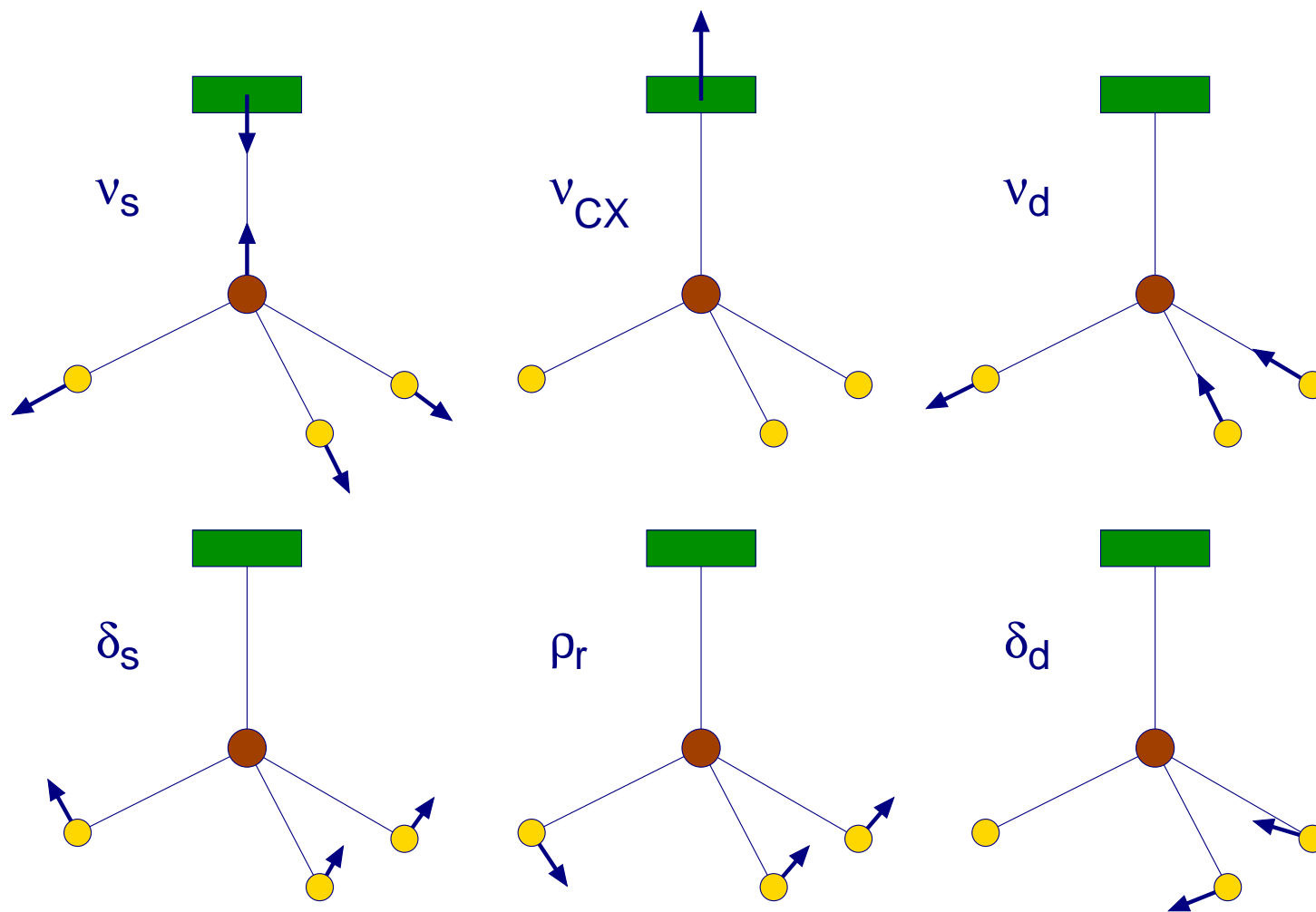


Figura 2.9. Regiones de absorción del espectro IR (acetona como ejemplo).

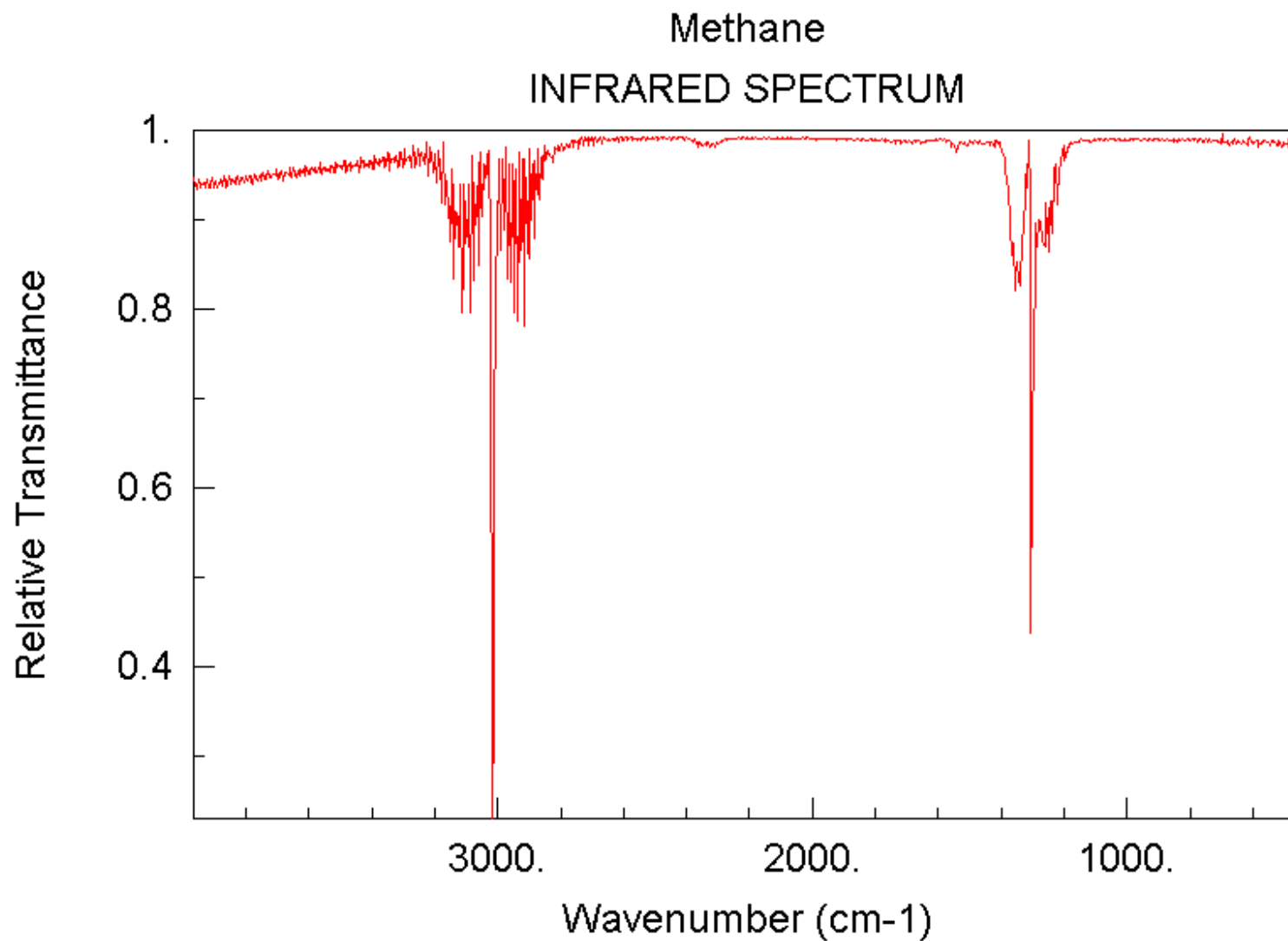
Ejemplo: vibraciones del grupo -CH_2 

Ejemplo: vibraciones del grupo -CH₃



En CH₃Cl: 2966 (tensión simétrica ν_s), 732 (tensión C-Cl), 3042 (tensión degenerada ν_d), 1355 (flexión simétrica δ_s), 1015 (balanceo ρ_r), y 1455 cm⁻¹ (deformación degenerada δ_d).

Ejemplo: Espectro del metano en fase gas



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Tratamiento mecanocuántico de la vibración

La energía de vibración clásica es

$$H = U_e + \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2. \quad (218)$$

Para construir el hamiltoniano mecanocuántico necesitamos conocer qué son los \hat{Q}_k . Pero:

$$\hat{q}_1 = \sqrt{m_1} \hat{x}_1 = \frac{1}{\sqrt{m_1}} \hat{p}_{x_1} = -\frac{i\hbar}{\sqrt{m_1}} \frac{\partial}{\partial x_1} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \quad (219)$$

y similarmente para los restantes \hat{q}_j . Por otra parte

$$\underline{Q} = {}^t \underline{L} \underline{q} \quad \Longrightarrow \quad \dot{Q}_k = \sum_j \ell_{jk} \dot{q}_j = -i\hbar \sum_j \ell_{jk} \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad (220)$$

mientras que dada una función f cualquiera

$$\frac{\partial f}{\partial Q_k} = \sum_j \frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k} = \sum_j \frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial Q_k} \sum_m \ell_{jm} Q_m = \sum_j \ell_{jk} \frac{\partial f}{\partial q_j} \Longrightarrow \frac{\partial}{\partial Q_k} = \sum_j \ell_{jk} \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (221)$$

Comparando las ec. 220 y 221 se ve que

$$\hat{Q}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}, \quad (222)$$

de modo que \hat{Q}_k es el momento lineal conjugado de Q_k . Podemos así escribir el operador de Hamilton como:

$$\hat{\mathcal{H}} = U_e + \frac{1}{2} \sum_k \hat{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 = U_e + \sum_k \hat{h}_k \quad \text{donde} \quad \hat{h}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2. \quad (223)$$

La vibración es, por lo tanto, un problema separable. Cada modo normal tiene una función de onda y una energía propias, que se obtienen resolviendo:

$$\hat{h}_k \Psi_k = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi_k = \varepsilon_k \Psi_k. \quad (224)$$

Esta es la ecuación de un oscilador armónico 1D y sus soluciones son bien conocidas:

$$\Psi_k(Q_k) = |v_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^{v_k} v_k!}} \left(\frac{\alpha_k}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left\{ -\alpha_k Q_k^2 / 2 \right\} H_{v_k} (\sqrt{\alpha_k} Q_k) \quad (225)$$

donde $\alpha_k = \sqrt{\lambda_k}/\hbar = 2\pi\nu_k/\hbar$ y

$$\boxed{\varepsilon_k = (v_k + 1/2) h\nu_k} \quad \text{con} \quad \nu_k = \sqrt{\lambda_k}/2\pi \quad \text{y} \quad v_k = 0, 1, 2, \dots \quad (226)$$

El estado vibracional completo de la molécula se describe por:

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = |v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}\rangle = \Psi_1(Q_1)\Psi_2(Q_2)\dots\Psi_{3N-6}(Q_{3N-6}) \quad (227)$$

y su energía será

$$E_{\text{vib}} = U_e + \sum_k \varepsilon_k = U_e + \sum_k (v_k + 1/2) h\nu_k. \quad (228)$$

Estados vibracionales:

- estado fundamental $|0, 0, \dots, 0\rangle$, de energía no nula (energía de punto cero);
- vibración fundamental del modo k -ésimo, $|0, 0, \dots, v_k = 1, \dots, 0\rangle$;
- armónicos del modo k -ésimo, $|0, 0, \dots, v_k = K, \dots, 0\rangle$ para $K \geq 2$;
- vibraciones de combinación entre dos o más modos normales. Ejemplo: $|0, \dots, v_k = 1, \dots, v_\ell = 1, \dots, 0\rangle$ combina los modos k y ℓ .

Existe una degeneración sistemática determinada por la simetría y ocasionada por modos normales de igual frecuencia. También puede existir degeneración (o casi degeneración) casual.

Simetría y reglas de selección

Cada modo normal Q_k transforma como una *irrep* del grupo puntual molecular: $\Gamma(Q_k)$. Un estado vibracional cualquiera transforma como la representación

$$\Gamma(|v_1, v_2, \dots\rangle) = \prod_{k=1}^{3N-6} [\Gamma(Q_k)]^{v_k} \quad (229)$$

donde todas las multiplicaciones representan un producto directo, incluidas las *potencias*. Por convenio $\Gamma(Q_k)^0 = \Gamma^1$, de modo que el estado vibracional fundamental transforma como la *irrep* totalmente simétrica Γ^1 .

Una transición $\Psi \rightarrow \Psi'$ está permitida por el mecanismo \hat{O} si

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi' \rangle \neq 0 \quad \iff \quad \Gamma(\Psi) \otimes \Gamma(\hat{O}) \otimes \Gamma(\Psi') \supset \Gamma^1. \quad (230)$$

El operador responsable de la absorción IR es el dipolo eléctrico, con componentes $(\hat{d}_x, \hat{d}_y, \hat{d}_z)$. El espectro Raman se produce a través de la polarizabilidad, con componentes $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$. En ambos casos, la tabla de caracteres del grupo molecular proporciona $\Gamma(\hat{O})$.

Caso particular: La transición desde el estado fundamental a la vibración fundamental del modo Q_k es permitida si $\Gamma(Q_k) \subset \Gamma(\hat{O})$. Se dice que *el modo es activo*.

Estructura rotacional, correcciones y efectos de la anarmonicidad

El espectro IR de alta resolución permite observar la estructura rotacional de cada transición vibracional. En el caso de los trompos simétricos, una transición es permitida si: $\Delta J = 0$ ($J, J \neq 0$), ± 1 y $\Delta K = 0$ (polarización paralela) o $\Delta K = \pm 1$ (perpendicular).

Una transición de vibración puede presentar ramas P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$), y R ($\Delta J = +1$) similares a las de las moléculas diatómicas.

Moléculas lineales: $\vec{d}_e \parallel C_\infty$ en los modos de tensión, de modo que $K = 0$ y no se observa rama Q, al contrario de lo que sucede en los modos de deformación, en los que $\vec{d}_e \perp C_\infty$.

A semejanza de las diatómicas, podemos incorporar términos anarmónicos en la expresión de la energía de vibración:

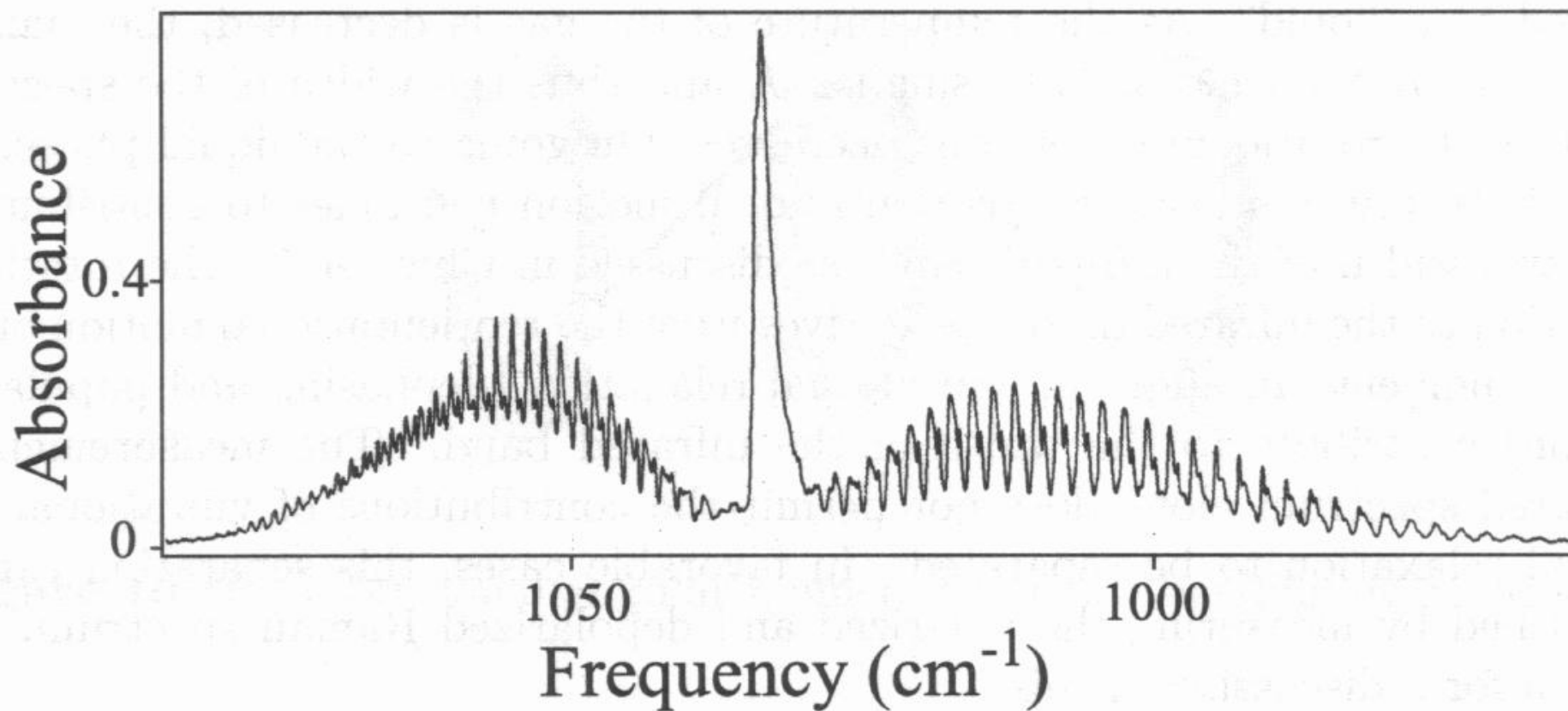
$$E_{\text{vib}}/h = \sum_{i=1}^{3N-6} \nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i < j}^{3N-6} x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (231)$$

En el agua: $\nu_1(A_1) = 3825.32$ (tensión simétrica), $\nu_2(A_1) = 1653.91$ (doblamiento) y $\nu_3(B_2) = 3935.59 \text{ cm}^{-1}$ (tensión antisimétrica), frente a unas constantes de anarmonicidad de -43.89 (x_{11}), -20.02 (x_{12}), -155.06 (x_{13}), -19.50 (x_{22}), -19.81 (x_{23}), y -46.37 cm^{-1} (x_{33}).

La anarmonicidad engloba otros fenómenos como el efecto Coriolis o la resonancia de Fermi.

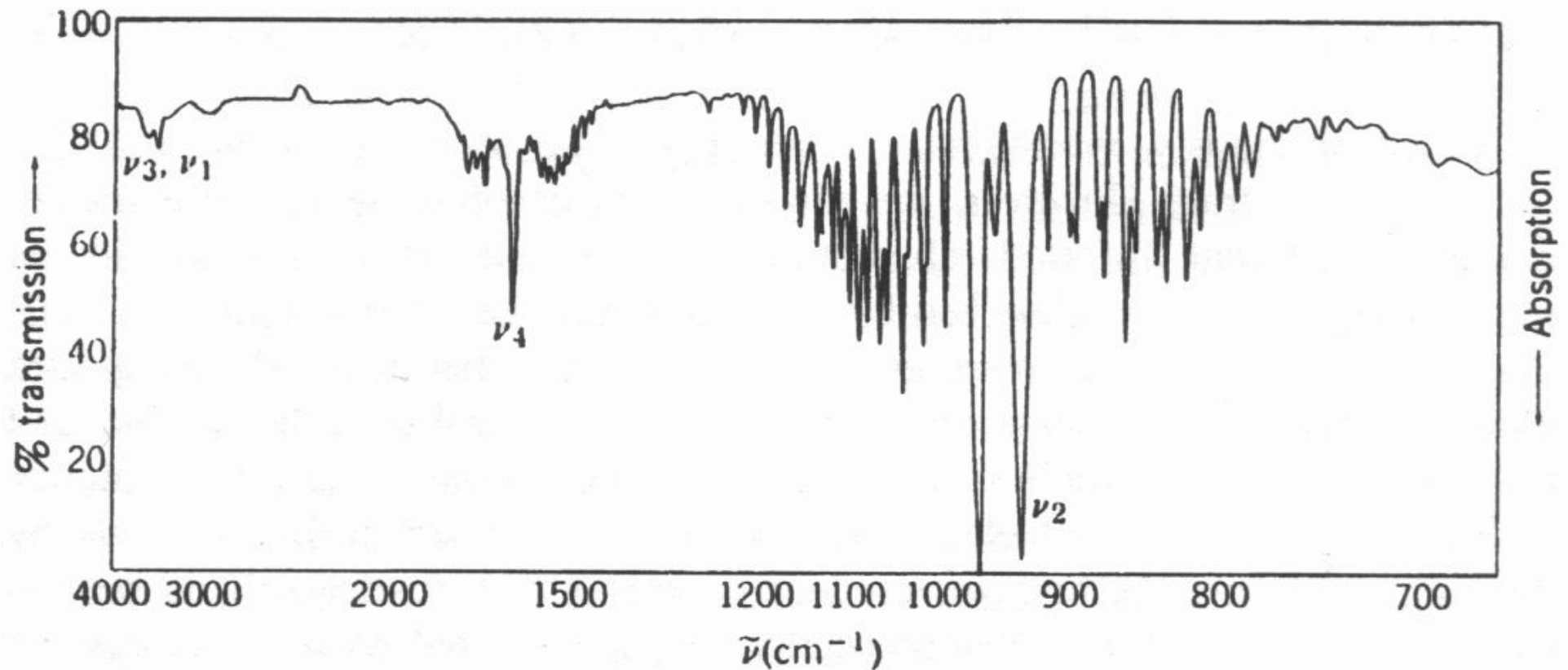
Ejemplo: Espectro de absorción IR del CH_3OH gaseoso.

Se observa el modo de tensión CO, con ramas P, Q y R bien definidas. Obsérvese que la frecuencia crece de derecha a izquierda.



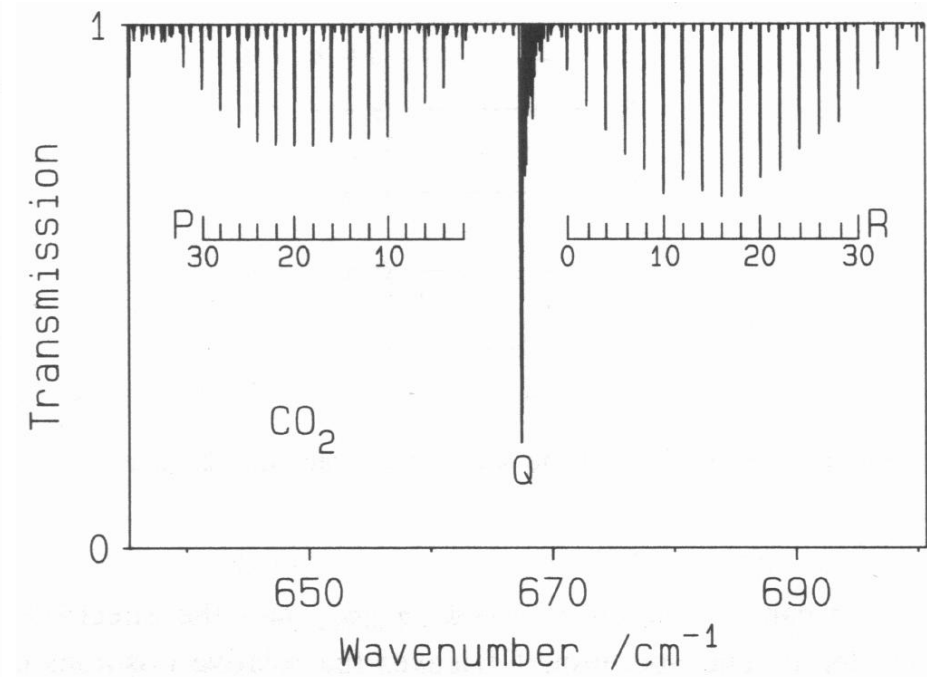
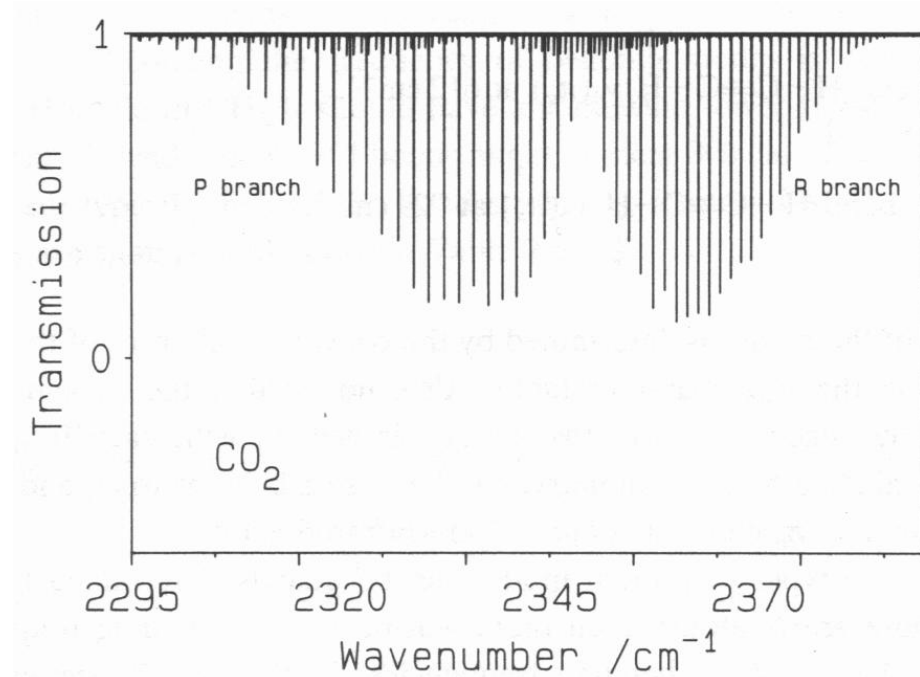
Ejemplo: Espectro de absorción IR del NH_3 gaseoso.

Se observan: ν_1 , tensión NH, A_1 , 3339.9 y 3337.5 cm^{-1} ; ν_2 , deformación HNH llamada *inversión del paraguas*, A_1 , 931.6 y 968.1 cm^{-1} ; ν_3 , tensión NH, E , 3414 cm^{-1} ; y ν_4 , doblamiento, E , 1627.5 cm^{-1} . Los modos ν_1 y ν_2 están duplicados debido al acoplamiento entre las vibraciones de las dos configuraciones simétricas que resultan de la inversión de la molécula.

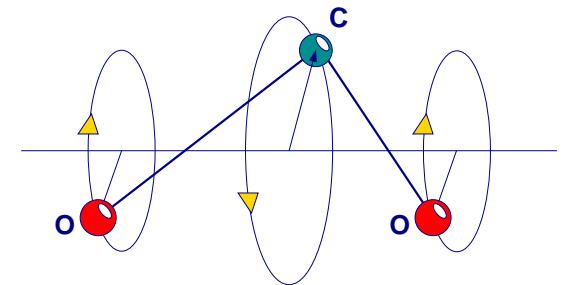


Ejemplo: Espectro de absorción IR del CO₂ gaseoso.

Se observan: tensión antisimétrica $\nu_3(\sigma_u^+)$ (izquierda) y deformación $\nu_2(\pi_u)$ (derecha). El modo de tensión carece de rama Q, que sí está presente en el modo de deformación.

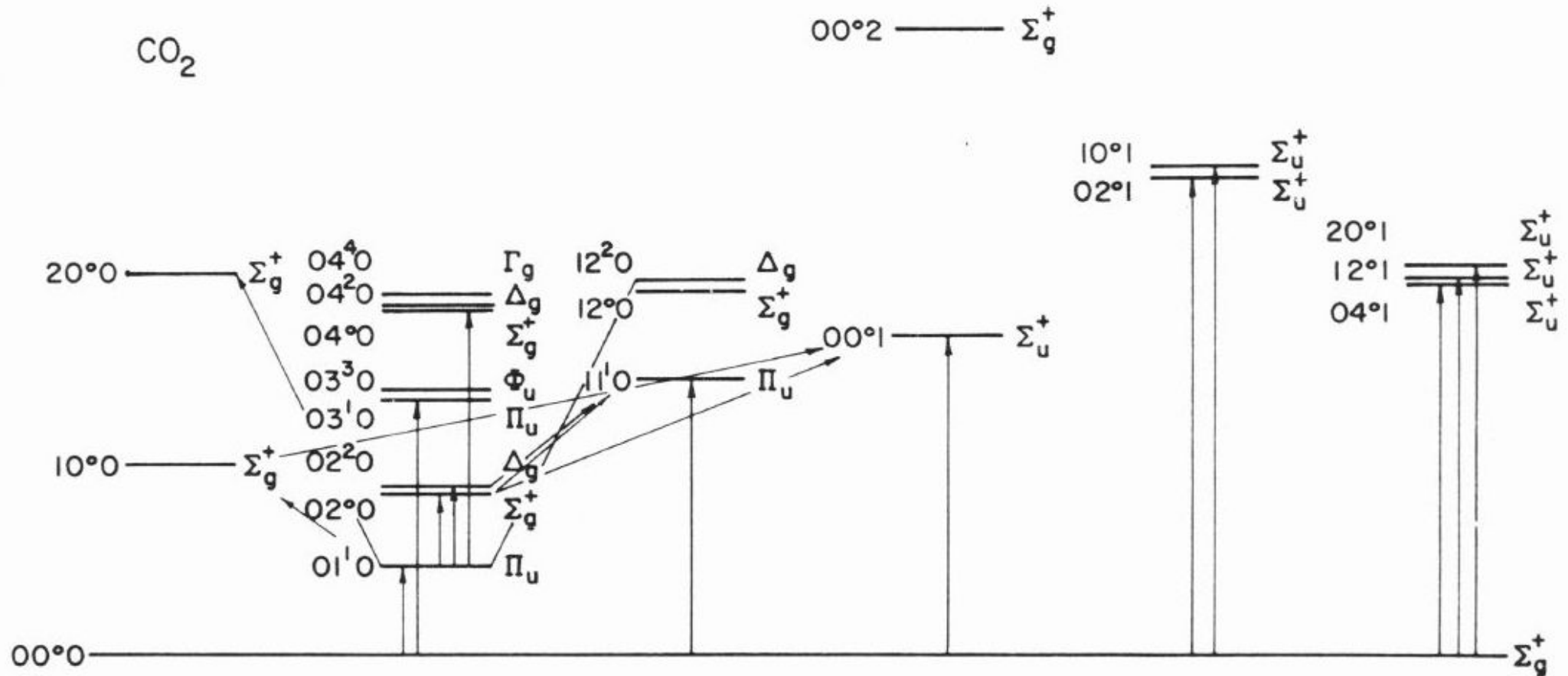


Efecto Coriolis: la vibración simultánea de los dos modos degenerados π_u equivale a un movimiento rotacional en torno al eje intermolecular. Esto rompe la degeneración de los modos π_u y genera un momento angular vibracional $m = \pm v_2, \pm(v_2 - 2), \dots$ de modo que $E_{\text{rot}} = hB_{[v]} \{ J(J + 1) - \ell^2 \} + hA_{[v]} \ell^2$



Niveles vibracionales $|v_1, v_2^l, v_3\rangle$ ($l = |m|$) del CO_2 . Se indican algunas transiciones observadas. Obsérvese que el efecto Coriolis rompe la degeneración de los niveles con $v_2 > 1$.

Nota: $\nu_1(\sigma_g^+) = 1354 \text{ cm}^{-1}$ (tensión simétrica), $\nu_2(\pi_u) = 673 \text{ cm}^{-1}$ (flexión deg.: θ y ϵ), $\nu_3(\sigma_u^+) = 2396 \text{ cm}^{-1}$ (tensión asimétrica),



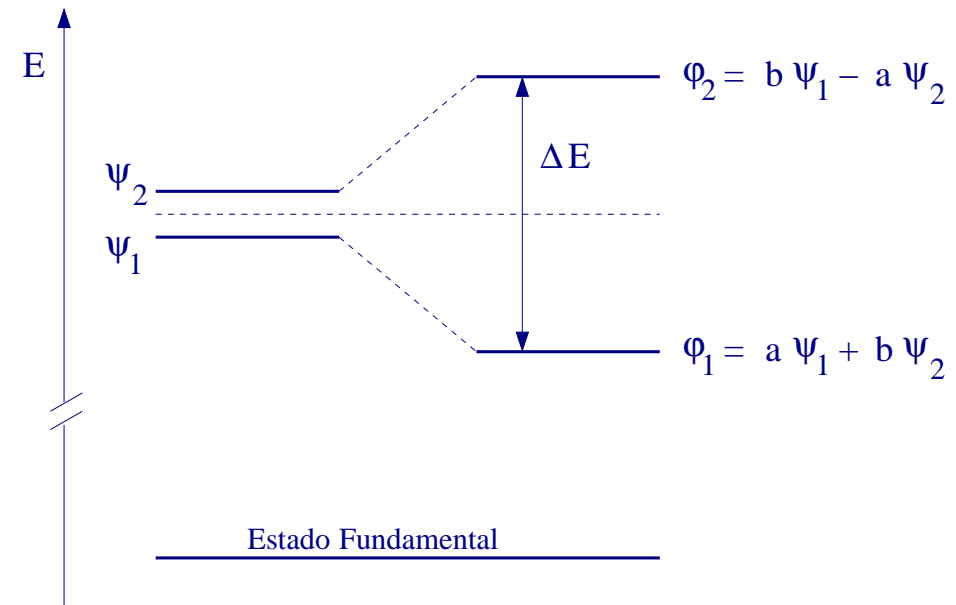
Resonancia de Fermi: Accidentalmente, dos niveles rotovibracionales pueden tener *casi* la misma energía e idéntica simetría (*irrep*).

Los estados casi degenerados de la misma simetría tienden a mezclarse fuertemente debido a los términos de acoplamiento anarmónico, produciendo el desdoblamiento de los niveles y modificando significativamente la intensidad de las transiciones asociadas a los mismos.

Este fenómeno es un ejemplo del principio general conocido como **rotura de la simetría, efecto Jahn-Teller, ...**

Ejemplo famoso: En el CO_2 deberíamos esperar vibraciones desde el estado fundamental a los $|1, 0^0, 0\rangle$ (1355 cm^{-1} , intensa) y $|0, 2^0, 0\rangle$ (1339 cm^{-1} , poco intensa), pero aparecen dos líneas intensas casi gemelas a 1388 y 1285 cm^{-1} que fueron explicadas por primera vez por Enrico Fermi.

A. Darling-Dennison: En el agua $\nu_1(A_1) = 3825 \text{ cm}^{-1}$ (tensión simétrica) casi coincide con $\nu_3(B_1) = 3936 \text{ cm}^{-1}$ (tensión antisimétrica), y $B_1 \otimes B_1 = A_1$. Los estados (v_1, v_2, v_3) con v_3 par tienen la misma simetría y casi igual energía que los $(v_1 \pm 2, v_2, v_3 \mp 2)$. Los fuertes acoplamientos generan sobretonos intensos en el IR y Vis. y originan el color azul oscuro de las aguas muy puras.



Ejercicios

1. Las constantes de fuerza para los enlaces H-C y C-N en la molécula lineal HCN son 5.8×10^5 y 17.9×10^5 dina/cm, respectivamente. Utilizar el tratamiento de la molécula lineal ABC para pronosticar las frecuencias (en cm^{-1}) de los modos de tensión de la molécula de HCN. Comparar el resultado con los valores medidos en el laboratorio, 2062 y 3312 cm^{-1} , y discutir las posibles fuentes de error.
2. Utilizar las ecuaciones y las constantes de fuerza descritos en el texto para determinar los modos normales de vibración de la molécula de H_2O . El resultado se puede comparar con las frecuencias medidas en el laboratorio: 3756 (tensión asimétrica), 3657 (tensión simétrica) y 1595 cm^{-1} (flexión). Pronosticar, asimismo, las frecuencias de vibración de la molécula de D_2O .
3. Construir la representación $\Gamma^{(3N)}$ y determinar la simetría de los modos normales de vibración de las siguientes moléculas: H_2O , H_2O_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (aleno), SF_6 , C_4H_4 (tetraedrano). ¿Qué modos normales de estas moléculas serán activos en espectroscopía de absorción infra-roja (IR) y cuáles en espectroscopía Raman IR?
4. Determinar cuántos hay y cuál es la simetría de los modos de tensión de las moléculas: H_2O , NH_3 , y UF_6 . Hacer lo mismo con los modos de flexión.
5. Construir coordenadas adaptadas a la simetría para describir la vibración de las moléculas siguientes: (a) H_2O ; (b) NH_3 ; (c) NO_3^- , de configuración plana; y (d) SF_6 , octaédrica.
6. Sea la molécula plana de BF_3 . ¿Cuál es su grupo puntual? Determinar el número y simetría de

sus modos normales, así como los modos que son activos en absorción IR y Raman. Determinar la simetría de cada uno de los siguientes tipos de movimientos internos: (a) tensión de enlace B-F; (b) deformaciones fuera del plano; y (c) deformaciones angulares F-B-F. Determinar las reglas de selección para los sobretonos y bandas de combinación para la espectroscopía de absorción IR.

7. Las bandas IR (en cm^{-1}) observadas para las moléculas $^{10}\text{BF}_3$ y $^{11}\text{BF}_3$ se recogen en la tabla adjunta,

$^{10}\text{BF}_3$	482	718	1370	1505	1838	1985	2243	2385	3008	3263
$^{11}\text{BF}_3$	480	691	1370	1454	1838	1932	2243	2336	2903	3214
Intensidad	F	F	m	MF	d	d	d	d	d	d

donde las intensidades aproximadas son: MF=muy fuerte, F=fuerte, m=media, d=débil. Los modos fundamentales de vibración siguen la secuencia: $\nu_4 < \nu_2 < \nu_1 < \nu_3$. Asignar las bandas observadas. Pudiera pensarse que la banda de 1370 cm^{-1} corresponde al sobretono $2\nu_2$, pero esto debe descartarse. ¿Por qué?

8. Utilizar las constantes anarmónicas del vapor de agua para encontrar las frecuencias de las transiciones desde el nivel fundamental (0, 0, 0) a los niveles: (1, 0, 0), (0, 1, 0) y (0, 0, 1) (vibraciones fundamentales); (2, 0, 0), (0, 2, 0) y (0, 0, 2) (primeros armónicos); y (1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1), y (1, 1, 1) (modos de combinación). Utilizar la simetría para determinar cuáles de todas estas transiciones serán permitidas en el espectro de absorción IR.