

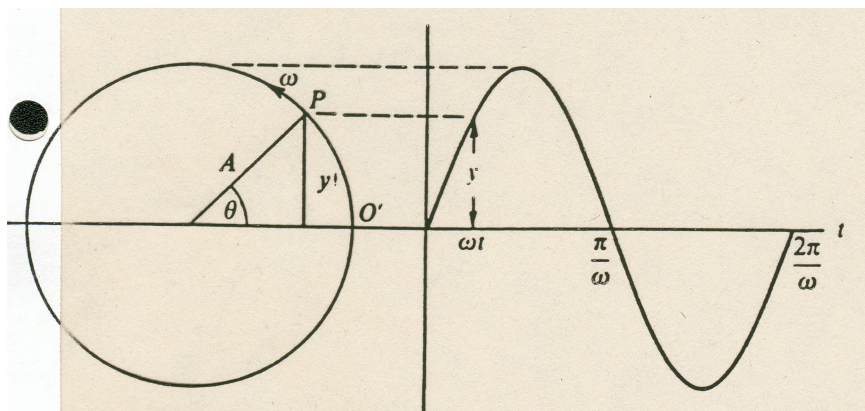


**Universitat de les Illes Balears
Departament de Química**

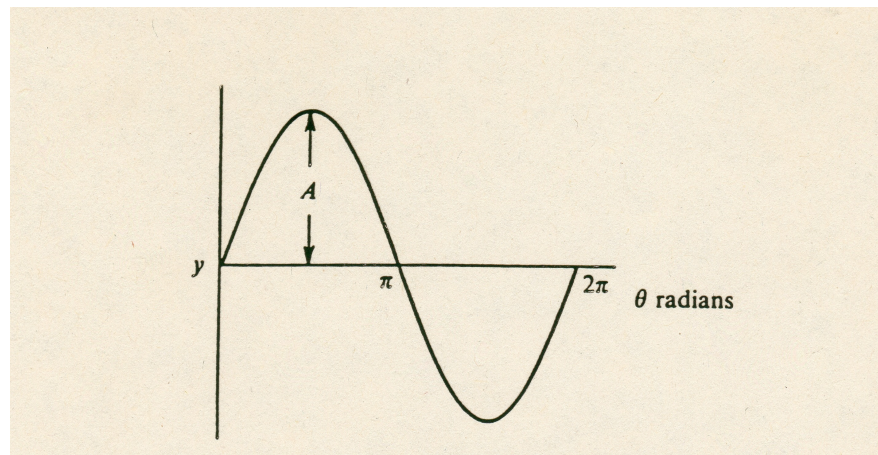
10150- Técnicas para la Experimentación en Química. Espectroscopia UV-Visible

Bloque 1. Fundamentos

• Características del movimiento ondulatorio:



Descripción de una función senoidal en terminos del movimiento circular de un punto P a una velocidad constante, ω , en rad.s^{-1}



La curva $y = A \sin \theta$

$\omega = \text{velocidad angular} = \theta/t \text{ (rad s}^{-1}\text{)}$

$y = A \sin \omega t$

$\tau = 2\pi / \omega = \text{periodo (s)}$

$1/\tau = \omega / 2\pi = \nu = \text{frecuencia}$

$y = A \sin 2\pi \nu t$

Nota: El ángulo medido en radianes toma como base de definición el arco de circunferencia de radio (r) unidad,
 $L = 2\pi r$; $2\pi \text{ rad} = 360^\circ$; $(\pi/2) \text{ rad} = 90^\circ$

Ecuación y parámetros de la ecuación del Movimiento

Periodo= tiempo transcurrido para dar una vuelta completa

Frecuencia= número de vueltas en la unidad de tiempo

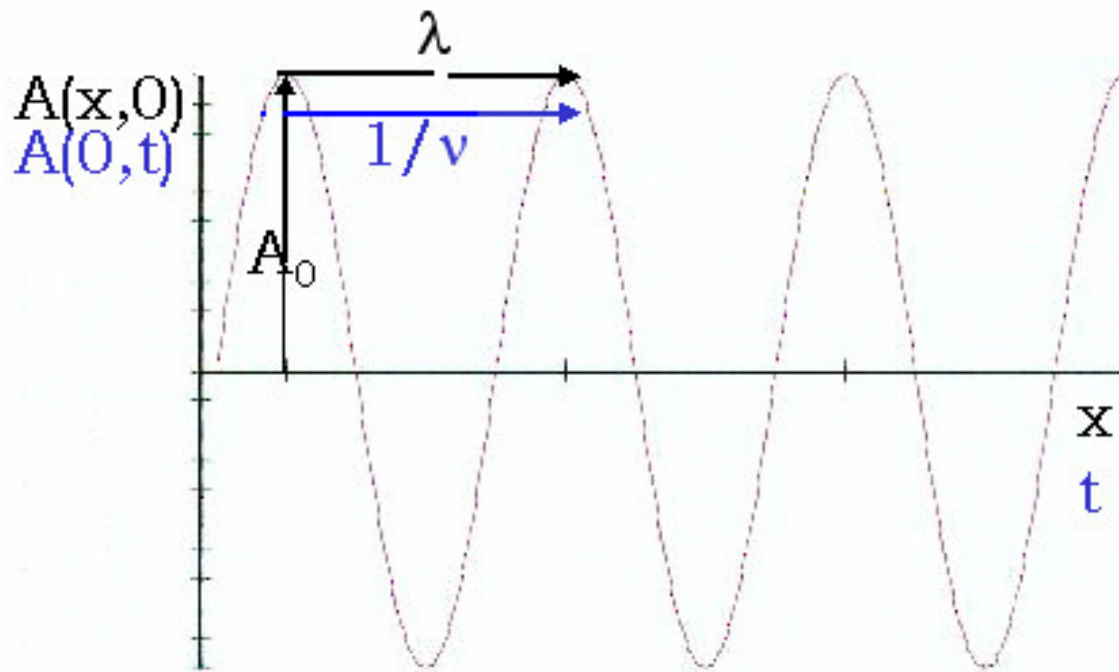


• **Características del movimiento ondulatorio:**

Onda: perturbación periódica que se transmite a través de un medio o del vacío.

$$A(x,t) = A_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

Ecuación de una onda monodimensional



A_0 = Amplitud
 λ = longitud de onda (L)
 $1/\nu = \tau$ = periodo (T)
 ν = frecuencia (T^{-1})
 s^{-1} = Herz; Hz

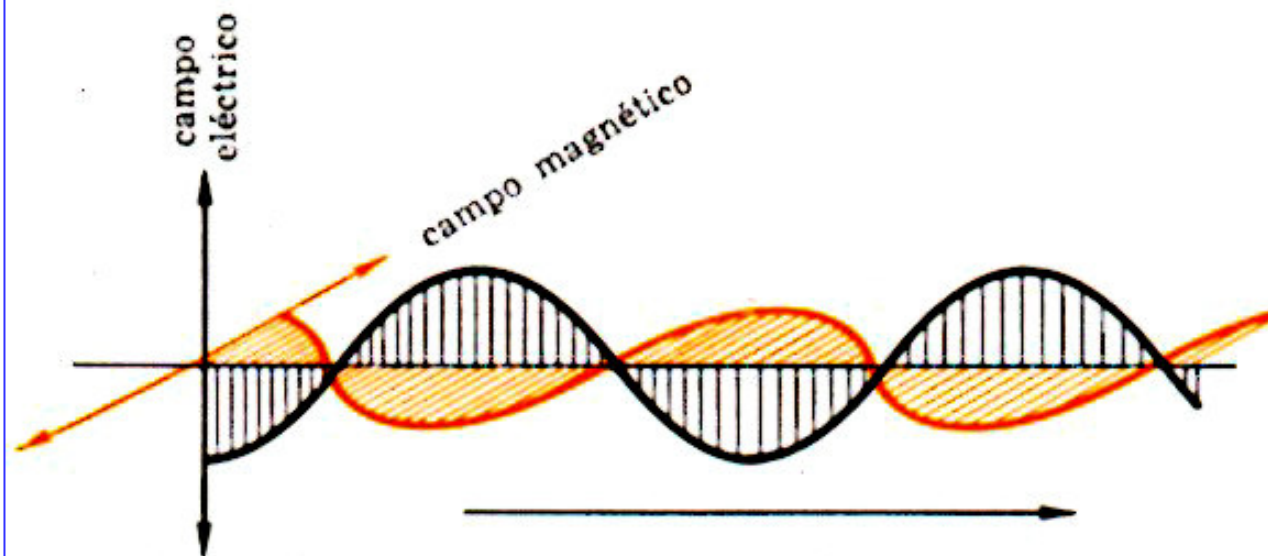
$$v = \frac{\lambda}{\tau} = \lambda \nu$$

v = velocidad de propagación
(depende del medio)



Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

•La radiación electromagnética:



Un haz de luz polarizado y monocromático consiste en dos campos ondulatorios, uno eléctrico y otro magnético, en fase.

Ecuaciones de los campos eléctricos y magnéticos de la luz, de acuerdo con un punto de vista clásico.

Cuánticamente, la energía de la luz, E , sólo depende de su frecuencia. Su velocidad de propagación en el vacío es una constante, c_0 . En cualquier otro medio, su velocidad de propagación depende de él.

p es el momento de la partícula de luz, “fotón”

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= E_y^0 (\sin 2\pi\nu t - 2\pi x/\lambda) \mathbf{j} \\ \mathbf{B} &= B_z^0 (\sin 2\pi\nu t - 2\pi x/\lambda) \mathbf{k} \\ E_y^0 &= B_z^0 \end{aligned}$$

E , intensidad del campo eléctrico.

B , intensidad del campo magnético

$$c_0 = (4\pi\epsilon_0 \cdot 10^{-7} \text{ N s}^2 \text{ C}^{-2})^{-1/2} = 2998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$n = \text{índice de refracción} = c_0/c$$

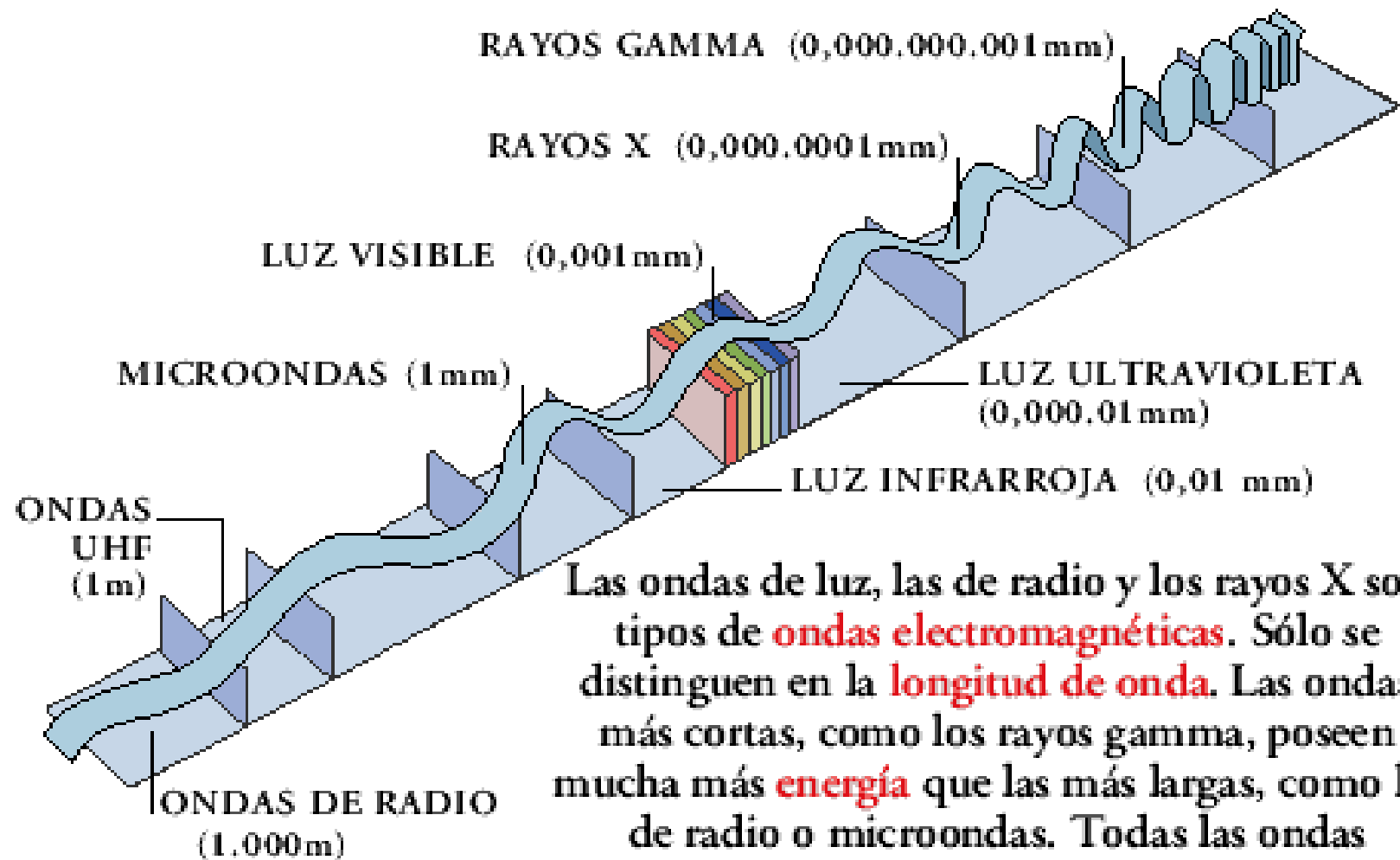
$$\text{Energía del fotón} = E = h\nu \text{ (Ec. de Planck)}$$

$$h = 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\text{cantidad de movimiento } p = h/\lambda \text{ (Ec. de L. De Broglie)}$$

• *La radiación electromagnética:*

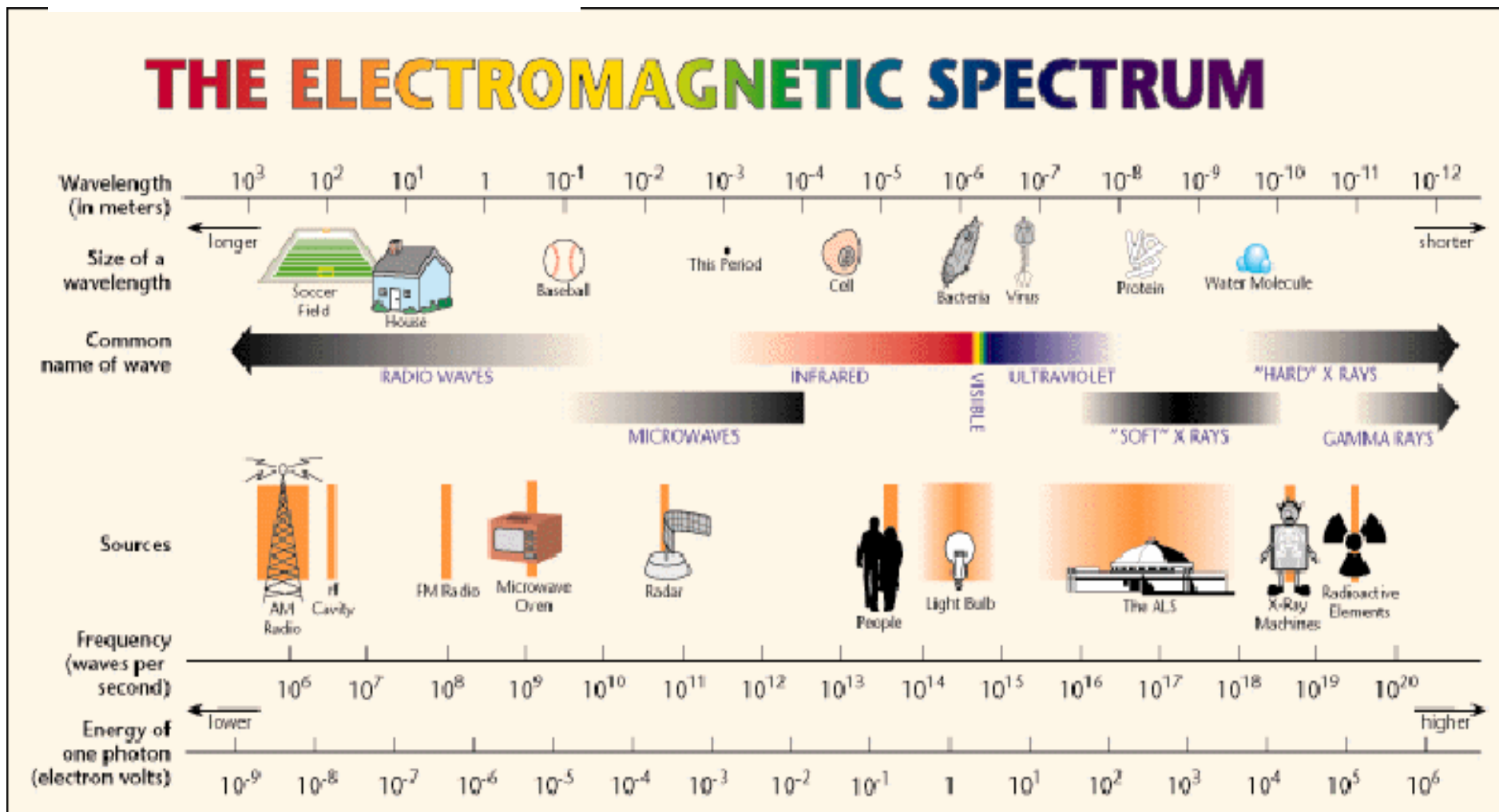
ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO



Las ondas de luz, las de radio y los rayos X son tipos de **ondas electromagnéticas**. Sólo se distinguen en la **longitud de onda**. Las ondas más cortas, como los rayos gamma, poseen mucha más **energía** que las más largas, como las de radio o microondas. Todas las ondas electromagnéticas viajan a la velocidad de la luz.



•La radiación electromagnética:



1 eV (electrón. Voltio) = $1,66 \cdot 10^{-19}$ C.V = Julios



•La Energía Molecular

El Hamiltoniano molecular (nuclear i electrónico) :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

La Ec. de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(q_i, q_{\alpha}) = E\Psi(q_i, q_{\alpha})$$

El Hamiltoniano
electrónico::

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

La repulsión nuclear:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}}$$

La aproximación de Born-Oppenheimer:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el}$$

La función de onda electrónica:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el,n}(q_i; q_{\alpha})$$

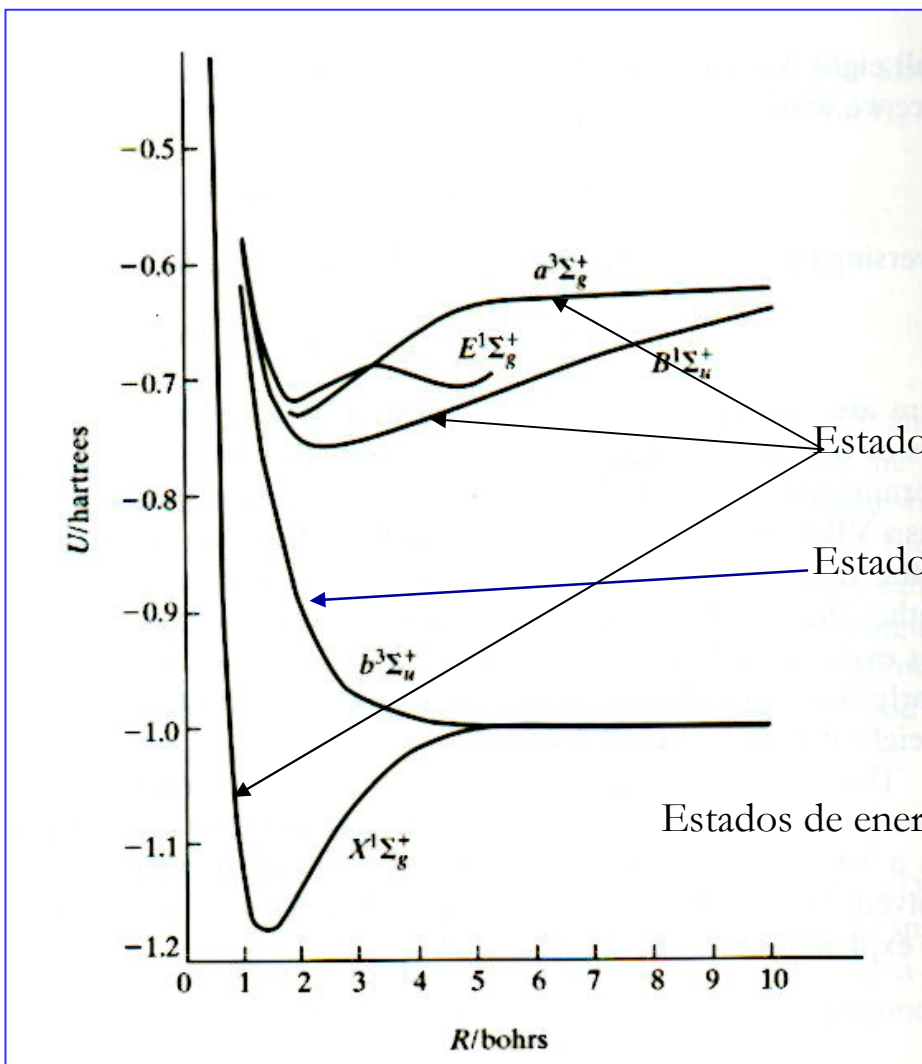
La energía:

$$U = U_n(q_{\alpha})$$



•La Energía Molecular

Ejemplo del conjunto de la energía electrónica y la repulsión internuclear en una molécula diatómica (enlace entre dos átomos)



$$(\hat{H}_e)\Psi_e = E_e \Psi_e$$

$$U = E_e + V_{NN}$$

$$1\text{hartree} = 27,2114\text{eV}$$



•La Energía Molecular

El Hamiltoniano nuclear:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - U(q_{\alpha})$$

$$H_N \Psi_N = E \Psi_N$$

La función de onda nuclear:

$$\Psi_N = \Psi_{N, \text{tr}} \Psi_{N, \text{int}}$$

$\Psi_{N, \text{tr}}$ Es la función traslacional de los núcleos. $\Psi_{N, \text{int}}$ Es la función rotacional y vibracional de los núcleos

La Energía total Molecular:

$$E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}}$$

La función de onda total Molecular:

$$\Psi(q_i, q_{\alpha}) = \Psi_{\text{el}}(q_i, q_{\alpha}) \Psi_N(q_{\alpha})$$



•La Energía Molecular

$$E \approx E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$$

Molécula diatómica

$$E_{elec} = U(R_e)$$

$$E = E_{elec} + E_{rot}(J) + E_{vib}(v)$$

$$E_{int} = E_{v,J} \approx U(R_e) + \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_e + J(J+1) \hbar^2 / 2 \mu R_e^2$$

$$v=0, 1, 2, 3, \dots$$

$$J=0, 1, 2, 3, \dots$$

Donde, ν_e , la frecuencia de la vibración es

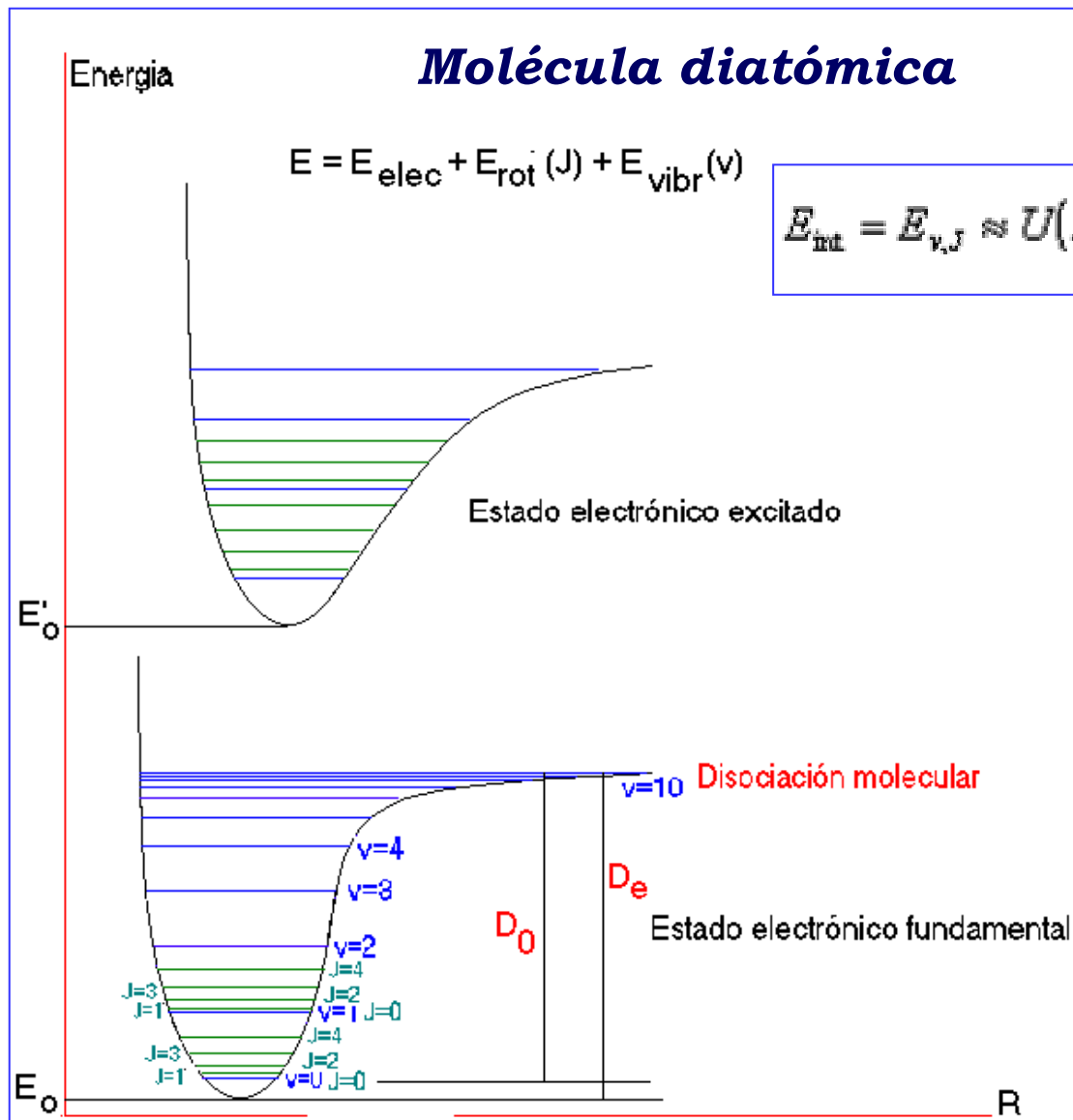
$$\nu_e = (k_e / \mu)^{1/2} / 2\pi$$

k_e , es la constante de fuerza del oscilador.

La masa reducida de la molécula es:

$$\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$$

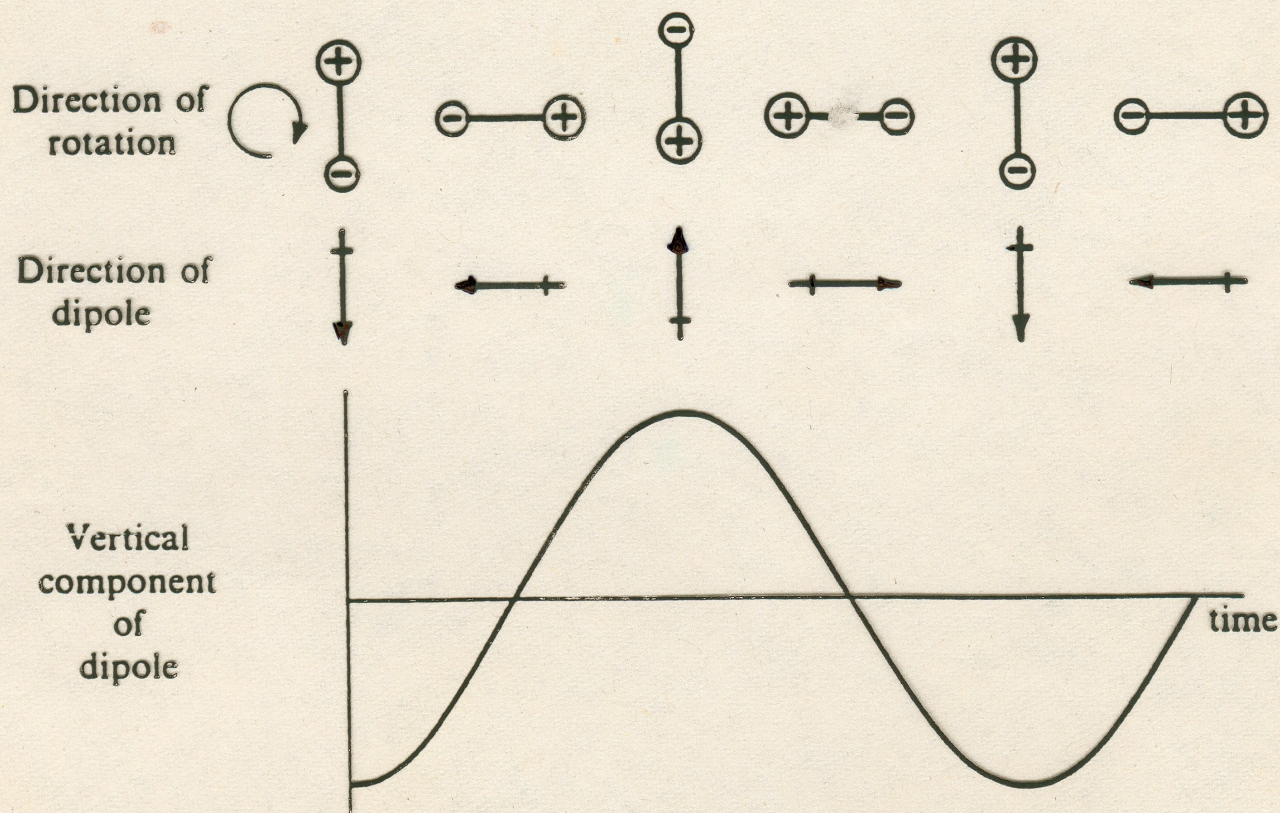
m_α y m_β son las masas de cada átomo





**• Los movimientos moleculares (rotaciones, vibraciones)
, pueden generar campos eléctricos oscilantes**

Justificación de la generación de un campo eléctrico oscilante mediante la rotación del dipolo molecular de una molécula diatómica dipolar.

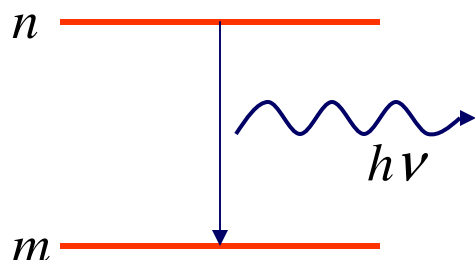


The rotation of a diatomic molecule, HCl, showing the fluctuation in the dipole moment measured in a particular direction.

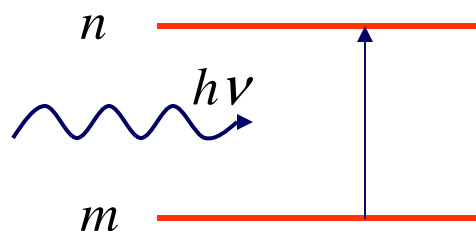


•La interacción entre la radiación electromagnética y la materia

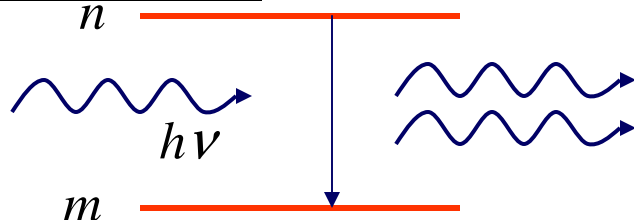
Emisión espontánea



Absorción



Emisión inducida



$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dt} = (\hat{H}_T + \hat{H}'(t))\Psi$$

Ecuación de Schörodinger dependiente del tiempo que hay que resolver para el estudio del sistema material que interacciona con la radiación. H_T es el hamiltoniano del sistema no perturbado y $H'(t)$ es la perturbación inducida por el campo eléctrico y magnético de la radiación

Condiciones para que se de tránsito entre dos estados energéticos moleculares :

$$\bullet |E_m - E_n| = h\nu$$

$$\bullet \int \Psi_m R_{mn} \Psi_n = 0 \text{ (momento de la transición)}$$

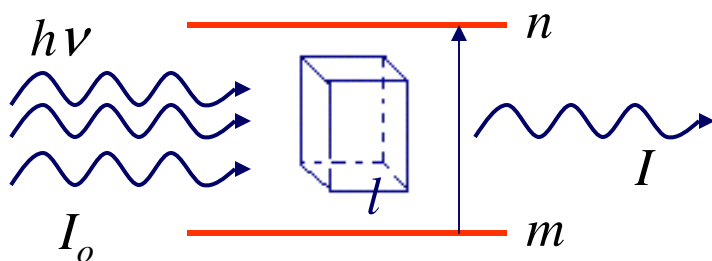
Reglas de Selección



•La interacción entre la radiación electromagnética y la materia

Características de una banda de absorción:

Posición: $|E_m - E_n| = h \nu$



Intensidad:

$$T = \text{transmitancia} = I/I_0$$

$$A = \text{absorbancia} = -\log T = \epsilon(\nu) c l$$

Anchura:

τ = tiempo de vida medio en el estado excitado

$$\tau \delta E \sim h/2\pi \text{ (P.I. Heisemberg)} \sim 10^{-34} \text{ Js}$$

$$= \tau h \delta \nu; \delta \nu \sim 1/2\pi\tau$$

Espectros electrónicos: $\tau = 10^{-8} \text{ s}$; $\delta \nu \sim 10^8 \text{ Hz}$

$$\nu_{\text{UV-Vis}} \quad 10^{14}; 10^{16} \text{ Hz}$$

Espectros RMN: $\tau = 10^{-7} \text{ s}$; $\delta \nu \sim 10^7 \text{ Hz}$

$$\nu_{\text{RMN}} \quad 10^8; 10^9 \text{ Hz}$$

