

VIBRACIONES MOLECULARES Y ESPECTROSCOPIA INFRARROJO Y RAMAN

*Gustavo Sánchez A.
Rita Linares López-Luge
Héctor Angulo
Departamento de Química
Universidad del Valle*

Resumen

De los temas expuestos en esta introducción, el cálculo de las frecuencias y el cálculo del campo potencial vibracional empírico ocupan la mayor parte de este trabajo. En la actualidad adelantamos el cálculo del potencial por métodos cuantomecánicos y será objeto de una futura monografía. El cálculo de las intensidades será nuestro siguiente propósito.

Nota: Este artículo es continuación del que apareció en la revista 5 con el mismo nombre.

Cálculo de las intensidades

Después de haber determinado las frecuencias, podemos utilizar las coordenadas normales para calcular las intensidades. Esta información es importante ya que puede ayudar a decidir entre dos campos de fuerza posibles (el caso de la molécula *NSCl* por ejemplo) entre diferentes asignaciones de bandas en moléculas grandes, o, finalmente, para obtener una visión más completa de la molécula durante la vibración. Aquí también existen dos posibilidades: una clásica y otra cuantomecánica.

completa de la molécula durante la vibración. Aquí también existen dos posibilidades: una clásica y otra cuantomecánica.

Modelo general de la intensidad IR y Raman

La intensidad experimental de una banda de absorción en IR viene dada por la ley de Beer-Lambert:

$$A = \frac{1}{cd} \int \ln \frac{I_0}{I} d\nu ,$$

donde c es la concentración de moléculas que absorben, d es el largo de la celda, I_0 e I son los flujos de luz incidente y emergente respectivamente. A también puede expresarse como función de parámetros moleculares. De acuerdo a la mecánica cuántica, la interacción del campo eléctrico de la radiación con el dipolo eléctrico de la molécula (clásicamente este dipolo trata de oscilar con la frecuencia de la radiación incidente) se representa por un operador de momento dipolar eléctrico y la intensidad depende del momento de transición $\{\mu\}_{v'v''}$:

$$\{\mu\}_{v',v''} = \int \psi_{v'}(Q_i) \mu \psi_{v''}(Q_i) dQ_i$$

donde el momento dipolar, puede expandirse en una serie de Taylor:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq_i} \right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dq_i dq_j} \right) + \dots$$

Al reemplazar en el momento de transición, el primer término sólo produce valores diferentes de cero cuando la función de onda $\psi_{v'}$, sea igual a $\psi_{v''}$, o sea, se encuentra en el mismo nivel vibracional y se refiere a transiciones rotacionales puras. Sólo cuando la molécula posea un dipolo eléctrico μ_0 permanente (distinto de cero) habrá un espectro rotacional puro. El segundo término contiene la primera derivada del momento dipolar eléctrico, y sólo cuando éste no sea nulo, podrán observarse bandas con intensidad no nula. De ahí la regla de selección de que una banda será activa en infrarrojo cuando el momento dipolar de la molécula cambie durante la vibración para cambios $\Delta v = v' - v'' = \pm 1$. El término siguiente encierra la segunda derivada y da origen a transiciones con $\Delta v = \pm 2$, o sea los primeros armónicos. Los términos subsiguientes, cada vez más pequeños dan origen a los siguientes armónicos con $\Delta v = \pm 3, \pm 4$, etc.

Así, la intensidad A queda expresada por

$$A = \frac{8\pi^3 N_0 \nu}{3h} g b^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0^2$$

donde N_0 es el número de Avogadro, g es la degenerancia y $\partial\mu/\partial Q$ la primera derivada del momento dipolar respecto a la coordenada normal Q .

En forma similar, en la dispersión Raman, el campo de la radiación distorsiona la nube electrónica produciendo un dipolo eléctrico instantáneo que depende de la polarizabilidad α de la molécula según la relación

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

donde E es el campo eléctrico y la relación se cumple para cualquiera de las direcciones x , y ó z . La orientación de los enlaces químicos en la molécula también afecta la dirección de la polarizabilidad y en general no coincide con los ejes x , y , z de la radiación incidente y por tanto, en general, tenemos

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}_{ind} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

donde la matriz a mano derecha de la ecuación se llama el tensor polarizabilidad. De acuerdo a la mecánica cuántica, una vibración será activa en Raman si alguno de estos seis componentes de la polarizabilidad cambia durante la vibración. Como mencionamos anteriormente, la teoría de grupos da un corte claro a estas reglas de selección. Anticipándonos un poco, una vibración será activa en IR o Raman cuando pertenezca a la misma especie simétrica que los vectores x , y , z o de algún componente del tensor polarizabilidad.

El coeficiente de dispersión Raman que se usa como medida de la intensidad viene dado por

$$S = \frac{2^4 \pi^4}{1 - \exp(-hc\bar{\nu}/KT)} (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^4 g b^2 \left(\alpha^2 + \frac{7}{45} \gamma^2 \right)$$

para medidas con luz lineal polarizada; $\bar{\nu}_0$ y $\bar{\nu}$ son las frecuencias en m^{-1} de la línea Rayleigh y la frecuencia normal respectivamente [11]. $b = (h/8\pi^2\nu)$ es la amplitud en el punto cero, T la temperatura y h y K son las constantes de Planck y Boltzmann, α y γ son dos cantidades del tensor polarizabilidad que permanecen invariantes a la rotación. Se llaman valor promedio y anisotropía, respectivamente y se definen como

$$\alpha = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q} \right)_0 + \left(\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q} \right)_0 + \left(\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial Q} \right)_0$$

Estas expresiones para las intensidades Raman son sólo válidas para medidas donde la frecuencia de la luz esté lejos de las frecuencias de absorción tanto vibracional como electrónicas.

Para el espectro tanto *IR* como Raman, la intensidad de una banda depende de la variación del vector momento dipolar y de la polarizabilidad (tensor) durante la vibración, representada por la coordenada Q . Por tanto para determinar la intensidad debemos determinar la variación de μ y α durante la vibración.

Modelos clásicos, teoría electro-óptica y tensores polares

Empezando con las intensidades medidas, tenemos dos problemas para determinar $\partial\mu/\partial Q$ y $\partial\alpha/\partial Q$. El primero es la determinación del signo ya que las intensidades están relacionadas con los cuadrados de estos valores. La segunda dificultad radica en transferir parámetros de intensidad de una molécula a otra (en forma análoga al caso de las frecuencias) y por esta razón tenemos que definir cómo una propiedad molecular puede dividirse en contribuciones por enlace o por átomos. Estos métodos se han desarrollado para los espectros *IR* y algunas veces han sido extendidos a los espectros Raman. El primer parámetro que puede usarse es la variación del momento dipolar con respecto a alguna coordenada interna o de simetría [60], [61], pero estos parámetros no pueden transferirse de una molécula a otra.

Una segunda alternativa, propuesta originalmente por Wolkenstein, [62], y mejorada por varios autores (por ejemplo, ref. [63], y citas ahí contenidas) ha sido aplicada recientemente por Zerbi y su grupo [64], [66]. Este método, la teoría electro-óptica, emplea la variación de μ y del tensor α de cada enlace con cada coordenada interna. El momento dipolar total y el tensor polarizabilidad se expresan como sumas de los n enlaces de la molécula, los m momentos dipolares de enlace y las polarizabilidades a :

$$\vec{\mu} = \sum_i m_i \vec{e}_i \quad \alpha = \sum_i a_i$$

donde e_i es un vector unitario en la dirección del enlace i . Debido a la naturaleza tensorial de la polarizabilidad, las ecuaciones para el efecto Raman son algo complicadas así que sólo mencionaremos las intensidades *IR* como ejemplo. (Para Raman, ver [65]).

La derivación con respecto a Q conduce a:

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_0} = \sum_i \frac{\partial m_i}{\partial Q} \vec{e}_i + m_i \frac{\partial \vec{e}_i}{\partial Q}$$

Utilizando los vectores L que obtuvimos del análisis de coordenadas normales, obtenemos

$$\frac{\partial m_i}{\partial Q} = \sum_i \frac{\partial m_i}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial Q} = \sum_i \frac{\partial m_i}{\partial R_1} L_1$$

y en forma similar:

$$\frac{\partial \vec{e}_i}{\partial Q} = \sum_i \frac{\partial \vec{e}_i}{\partial R_1} L_1$$

donde el índice 1 identifica una de las coordenadas internas R (stretching, bending en y fuera del plano). Así, tenemos:

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_0} = \sum_1^k \left\{ \sum_i \left(\frac{\partial m_i}{\partial R_i} \vec{e}_i + m_i \frac{\partial \vec{e}_i}{\partial R_1} \right) L_1 \right\}$$

Esta expresión puede considerarse en dos partes:

- Una parte depende de la geometría de equilibrio, llamada parte de valencia donde los parámetros son del tipo $\partial m_i / \partial R_1$.
- La otra parte depende de la molécula distorsionada con los parámetros m_i .

Los parámetros $\partial m_i / \partial R_1$ y m_i , $\partial \alpha_i / \partial R_1$ y α_i para el efecto Raman se conocen como parámetros electro-ópticos, EOP's, y pueden determinarse de las intensidades espectrales con métodos análogos a aquellos usados en constantes de fuerza.

Zerbi y su grupo [64], [66], han aplicado este método a n -alcanos y han demostrado que los parámetros derivados de los espectros IR y Raman pueden usarse para predecir los espectros de ciclohexano o polietileno. Aunque la validez del concepto de transferencia a otro entorno químico no se ha estudiado completamente, esta técnica aún aparece promisoria.

El tercer método, propuesto simultáneamente con el anterior con la esperanza de tener menos dificultades para la transferencia de los parámetros entre diferentes moléculas, se conoce como el método de "tensores atómicos polares, APT", y fue propuesto por Morcillo et. al., [67] y redescubierto más tarde por Person [68]; hasta ahora se ha aplicado a intensidades IR . En esta teoría, los parámetros usados son los cambios de momento dipolar respecto a los desplazamientos cartesianos de cada átomo en la molécula.

Si μ_x, μ_y, μ_z son los componentes del momento dipolar total y x, y, z las coordenadas cartesianas del átomo a , los tensores atómicos polares se definen como P :

$$P_\alpha = \left\{ \begin{array}{ccc} \partial\mu_x/\partial x_\alpha & \partial\mu_x/\partial y_\alpha & \partial\mu_x/\partial z_\alpha \\ \partial\mu_y/\partial x_\alpha & \partial\mu_y/\partial y_\alpha & \partial\mu_y/\partial z_\alpha \\ \partial\mu_z/\partial x_\alpha & \partial\mu_z/\partial y_\alpha & \partial\mu_z/\partial z_\alpha \end{array} \right\}$$

El tensor para la molécula completa se obtiene por yuxtaposición de los tensores atómicos P :

$$P_x = (P_1 \ P_2 \ \dots \ P_\alpha \ \dots \ P_n)$$

Si se conocen los $\partial\mu/\partial Q$ del experimento, es posible obtener los P_α en una manera análoga a la derivación de los parámetros electro-ópticos. Una de las posibles aplicaciones de estos tensores es su uso para conseguir más información acerca de las densidades de población atómicas [69].

En cualquier forma, para ambos métodos, la determinación del signo para comenzar el cálculo permanece sin resolver y esto se logra por el cálculo cuantomecánico. Este es el inicio de un tratamiento teórico completo por computador del problema de las intensidades.

Modelos cuantomecánicos

Como hemos visto, el cálculo de las intensidades se reduce a la determinación de μ y α para diferentes estructuras moleculares distorsionadas para determinar $\partial\mu/\partial Q$, $\partial\alpha/\partial Q$ de las cuales se calculan las intensidades. El momento dipolar se calcula en forma estándar como resultado del análisis de distribución de carga de todos los programas disponibles. El caso de la polarizabilidad es diferente y se discute más adelante.

Desde los inicios del método CNDO se ha tratado de aplicar al cálculo de las intensidades *IR* [70]. Al determinar el momento dipolar para la estructura de equilibrio y distorsionada a lo largo de la coordenada normal, es posible determinar $\partial\mu/\partial Q$; el resultado fue aceptable. La Tabla 1 resume algunos resultados de otros autores con otros métodos. Dos conclusiones saltan a la vista:

- El acuerdo de resultados por todos los métodos es satisfactorio.
- Las discrepancias observadas no correlacionan en forma simple con el nivel de aproximación hecho en el cálculo.

Tabla 1 : Intensidades observadas y calculadas para algunas moléculas pequeñas

Frecuencia	Intensidad A ($10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)		
	Experimental	Calculada	
		CNDO	ab initio
<u>H_2O</u>			
ν_s	0.66 ^{a)}	0.67 ^{b)}	1.08 ^{c)}
δ_s	16.08 ^{a)}	9.03 ^{b)}	30.02 ^{c)}
ν_a	13.38 ^{a)}	4.18 ^{b)}	14.61 ^{c)}
<u>C_2H_4^{d)}</u>			
949 Γ_{CH_2}	23.93 ^{d)}	12.68 ^{e)}	39.30 ^{g)}
3105 ν_{CH_2}	7.47	20.32	11.70
826 ρ_{CH_2}	0.16	1.03	0.19
3021 ν_{CH_2}	4.05	7.87	7.05
1444 δ_{CH_2}	2.93	0.11	2.52
<u>Cyclopropane^{f)}</u>			
3102 ν_{CH_2}	9.06 ^{f)}	24.79 ^{e)}	-
854 ρ_{CH_2}	0.15	0.16	-
3024 ν_{CH_2}	11.56	14.89	-
1438 σ_{CH_2}	0.54	0.06	-
1028 Γ_{CH_2}	6.10	6.75	-
869 Γ_{ring}	9.34	10.43	-

- a) S.A. Clough, Y. Beers, G.P. Klein, L.S. Rothman, *J. Chem. Phys.* **59**, 2284 (1973).
 b) CNDO; D. Bougeard, S. Bruggenthies, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* (in press).
 c) I.G. John, G.B. Bacskay, N.S. Hush, *Chem. Phys.* **38**, 319 (1979).
 d) R.C. Golike, I.M. Mills, W.B. Person, B. Crawford, *J. Chem. Phys.* **25**, 1266 (1956).
 e) CNDO; M. Spiekermann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* (in press).
 f) I.W. Levin, R.A.R. Pearce, *J. Chem. Phys.* **69**, 2196 (1978).
 g) Gaussian 70 4-31G; C.E. Blom, C. Altona, *Mol. Phys.* **34**, 177 (1977)

Un estudio comparativo produjo mejores resultados para CNDO/2 que para MINDO/3. De todas formas, el cálculo aparece muy poderoso y ya está incluido como estándar en el GAUSSIAN 90 [71]. Respecto al tipo

de método, debe recordarse que el método *ab initio* está limitado para moléculas grandes por la capacidad del computador y del tiempo de proceso disponible. Como un ejemplo, se utilizó CNDO/2 para la simulación del espectro del hexametilbenceno con resultados satisfactorios como se muestra en la Figura 1 [41]. El método puede ser decisivo en la asignación de dos bandas que se mezclan (región de $300\text{--}400\text{cm}^{-1}$).

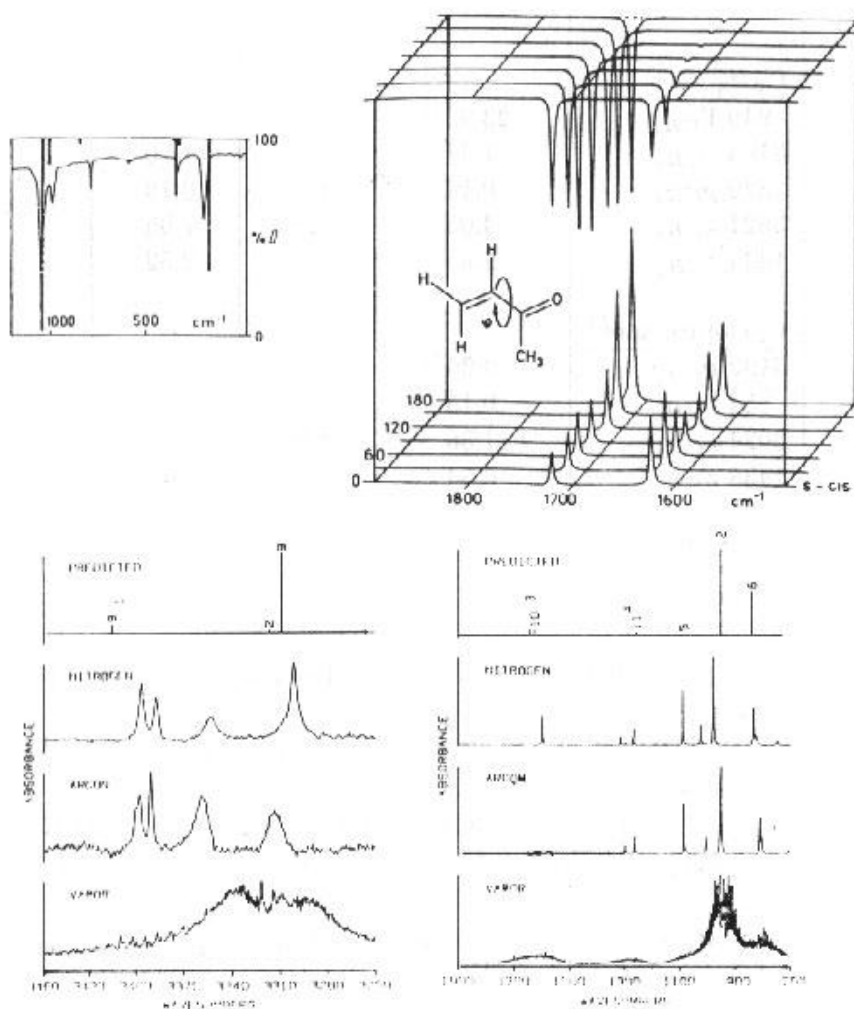


Figura 1. a) Espectro *IR*, calculado y observado, del hexametilbenceno. [41]. b) Dependencia de las intensidades de las bandas stretching $C = C$ y $C = O$ del ángulo de rotación. c) Espectro *IR* calculado y observado en *Ar*, N_2 y enfase de vapor,]de la hidrazina, N_2H_4 , en las regiones stretching y bending [78].

Para el caso de la intensidad Raman, la polarizabilidad se define como el tensor de proporcionalidad entre el campo eléctrico E que actúa sobre la molécula y el dipolo inducido por él:

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

Por tanto, para el cálculo de la polarizabilidad debemos perturbar la molécula con un campo eléctrico.

Existen dos formas de efectuar esta perturbación; el primero consiste en realizar cálculos de perturbación de segundo orden. El método incluye un campo finito en el hamiltoniano y se conoce como F*TP : Teoría de Perturbación Finita. El segundo método, como en el caso del momento dipolar en *IR*, toma la primera derivada respecto a la coordenada normal. Se calcula la geometría de equilibrio con campo y sin campo y se repite la misma operación para la geometría distorsionada a lo largo de la coordenada normal. En la última década, varios autores han utilizado el método en diferentes moléculas produciendo resultados satisfactorios. [72]-[74].

Las intensidades tanto *IR* como Raman no han sido comparadas suficientemente por diferentes métodos; aparentemente métodos como CNDO y MINDO dan resultados comparables con *ab initio*. En un trabajo posterior trataremos de incluir NDDO y MNDO para comparación. Los métodos *ab initio* más sofisticados tipo STO 4-31 G** parecen producir los mejores resultados [73], [74].

Finalmente, debemos añadir que los factores que determinan las intensidades tanto *IR* como Raman no se han establecido completamente. Shinoda [75] ha mostrado que el campo de fuerza empleado influye su cálculo del etileno. En este caso, el método prueba su utilidad en el caso de ambigüedad de asignación o de bandas superpuestas. Otro factor es la determinación de la geometría utilizada en el cálculo. Aunque aún falta investigación en este campo, es preferible emplear la geometría experimental a las geometrías optimizadas [76] pero esto debe probarse por diferentes métodos ya que algunas bandas son muy sensibles a la variación de parámetros estructurales [70], [77].

Un último ejemplo, muy concluyente es el problema conformacional de aldehidos y cetonas α , β insaturados: además de los corrimientos en las frecuencias que pueden reproducirse por análisis de coordenadas normales, se observan fuertes efectos en la intensidad como se muestra en el recuadro superior de la Figura 1.

El desarrollo de la simulación de espectros *IR* y Raman combinando

cálculos de frecuencia e intensidad, aún tiene un largo camino por recorrer. Es nuestro propósito con este trabajo y los que le sucedan, colaborar en su desarrollo y hacer asequible esta herramienta a todos los químicos interesados en cálculos estructurales además de implementar los programas de computador adecuados tanto para el cálculo de las frecuencias como de las intensidades por cálculos quimicocuánticos.

Referencias

- [60] R.G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 42, 1744, 1965.
- [61] W.B. Person, D. Steele, *Mol. Spectrosc.* 29, 357, 1974.
- [62] M.W. Wolkenstein, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 30, 791, 1941.
- [63] L.M. Sverdlov, M.A. Kovner, E.P. Krainov, "*Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*", J. Wiley & Sons, New York, 1974.
- [64] M. Gussoni, S. Abbate, *J. Chem. Phys.*, 65, 3439, 1976
- [65] M. Gussoni, S. Abbate, G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.*, 6, 289, 1977.
- [66] S. Abatte, M. Gussoni, G. Masseti, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, 67, 1519, 1977.
- [67] J. Morcillo, L.J. Zamorano, J.M.V. Heredia, *Spectrochim. Acta*, 22, 1969, 1977.
- [68] W.B. Person, J.H. Newton, *J. Mol. Struct.*, 46, 105, 1978.
- [69] W.T. King, G.B. Mast, *J. Phys. Chem.*, 80, 2521, 1976.
- [70] G.A. Segal, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 47, 4236, 1967.
- [71] P.K.K. Pandey, P. Chandra, P.L. Prasad, S. Singh, *Chem. Phys. Lett.*, 49, 353, 1977.
- [72] P. Blockmann, *Z. Naturforsch.*, 29a, 1485, 1974.
- [73] I.G. John, G.B. Baskay, N.S. Hush, *Chem. Phys.*, 33, 319, 1979.
- [74] C.E. Blom, C. Altona, *Mol. Phys.*, 34, 177, 1977.
- [75] H. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Japón*, 49, 1267, 1976.

- [76] R.H. Schwendeman, J. Chem. Phys., 44, 2115, 1966.
- [77] M. Spiekermann, D. Bougeard, B. Schrader, J. Mol. Struct., 1982.
- [78] W.B. Person, en "*Matrix Isolation Spectroscopy*", A.J. Barnes et al (eds) 415 D. Reidel Pub. Co., 1981.
T. Tipton, D.A. Stone, K. Jibulat y W.B. Person, J. Phys. Chem., 93, 2917, 1989.