

# Capítulo 10

## Interacción con radiación.

### 10.1. Transiciones electromagnéticas.

De lo que aprendimos en física atómica sabemos que la tasa de transición de una molécula entre un estado inicial  $i$  y un estado final  $f$  producida por una onda electromagnética es proporcional al cuadrado del elemento de matriz

$$T_{fi} = \int \psi_f^* \mathcal{O} \psi_i dV \quad (10.1)$$

donde  $\mathcal{O}$  es el operador de transición. En la aproximación dipolar eléctrica este operador de transición es

$$\mathcal{O} = \vec{\varphi} = e \left[ \sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right] \quad (10.2)$$

Donde  $\vec{R}_i$  es el vector de posición del núcleo  $i$  y  $\vec{r}_j$  es el vector de posición del electrón  $j$ .

También sabemos que la tasa de transición es máxima cuando la frecuencia angular  $\omega$  de la radiación satisface

$$\hbar\omega = |E_f - E_i| \quad (10.3)$$

y en el caso de una diatómica, por ejemplo, las energías están dadas por

$$\begin{aligned} E_i &= E'_{el} + \left(v' + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega'_0 + \frac{J'(J'+1)\hbar^2}{2I'} \\ E_f &= E''_{el} + \left(v'' + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega''_0 + \frac{J''(J''+1)\hbar^2}{2I''} \end{aligned} \quad (10.4)$$

Aquí hemos separado la energía de cada estado en sus componentes electrónica, vibracional y rotacional.  $v$  es el número cuántico vibracional,  $J$  el número cuántico rotacional, e  $I$  es el momento de inercia de la molécula.

Supongamos ahora que la frecuencia de la radiación nos permite estudiar transiciones dentro del *mismo* estado electrónico. Entonces

$$\begin{aligned} E'_{el} &= E''_{el} \\ \omega'_0 &= \omega''_0 \\ I' &= I'' \end{aligned} \quad (10.5)$$

y tenemos entonces transiciones a las frecuencias angulares

$$\hbar\omega = (v'' - v')\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}[J''(J'' + 1) - J'(J' + 1)] \quad (10.6)$$

que dan lugar al espectro rotacional-vibracional de la molécula.

Podemos ahora estudiar las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas en el mismo estado electrónico. Tenemos que evaluar el elemento de matriz del operador (ec. 10.2) en el mismo estado electrónico. Escribimos la función de onda molecular para los estados inicial y final en la aproximación de Born-Oppenheimer

$$\begin{aligned} \psi_i &= \phi(\vec{r}, \vec{R})u_i(\vec{R}) \\ \psi_f &= \phi(\vec{r}, \vec{R})u_f(\vec{R}) \end{aligned} \quad (10.7)$$

y calculamos el elemento de matriz de transición

$$\begin{aligned} \vec{\rho}_{fi} &= \int u_f^*(\vec{R}) \left( \int \phi^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\rho} \phi(\vec{r}, \vec{R}) d^3\vec{r} \right) u_i(\vec{R}) d^3\vec{R} \\ &= \int u_f^*(\vec{R}) \vec{D}(\vec{R}) u_i(\vec{R}) d^3\vec{R} \end{aligned} \quad (10.8)$$

donde

$$\vec{D}(\vec{R}) = \int \phi^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\rho} \phi(\vec{r}, \vec{R}) d^3\vec{r} \quad (10.9)$$

Para que este elemento de matriz sea diferente de cero se requiere que la molécula tenga un *momento dipolar eléctrico permanente* ( $\vec{D}(\vec{R}) \neq 0$ ). Ninguna molécula diatómica homonuclear puede tener momento dipolar eléctrico permanente. Por tanto no hay transiciones rotacionales-vibracionales en diatómicas homonucleares. Para las diatómicas heteronucleares la intensidad del espectro vibracional-rotacional depende de que  $\vec{D} \neq 0$ .

Nos fijamos ahora en las transiciones vibracionales, empleando la aproximación armónica. Tenemos que evaluar el elemento de matriz de transición

$$\vec{D}_{v''v'} = \int u_{v''}^*(R) \vec{D} u_{v'}(R) dR \quad (10.10)$$

donde las funciones de onda vibracionales son las del oscilador armónico. Hacemos la expansión en serie del operador dipolar  $\vec{D}$  alrededor de la distancia de equilibrio:

$$\vec{D}(R) \approx \vec{D}(R_0) + \left. \frac{d\vec{D}}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0) \quad (10.11)$$

El elemento de matriz del término constante es cero entre estados vibracionales diferentes ya que las funciones de onda del oscilador armónico son ortogonales. En un ejercicio se demostrará que el elemento de matriz del segundo término

$$\vec{D}_{v''v'} = \left. \frac{d\vec{D}}{dR} \right|_{R_0} \int u_{v''}^*(R) (R - R_0) u_{v'}(R) dR \quad (10.12)$$

es distinto de cero sólo si  $\Delta v = v'' - v' = \pm 1$ . También se puede demostrar que las transiciones rotacionales ocurren sólo si  $\Delta J = J'' - J' = \pm 1$ . Estas reglas de selección simplifican significativamente los espectros vibracionales-rotacionales en moléculas.

Consideremos ahora transiciones entre diferentes estados electrónicos. Utilizaremos funciones de onda en la aproximación de Born-Oppenheimer que nos permite escribirlas como el producto

$$\psi = \phi(R, r) u_v(R) Y_{JM_J} \quad (10.13)$$

Tenemos que evaluar la integral

$$\int \psi_f^* \vec{D} \psi_i dV \quad (10.14)$$

Sabemos que para una distancia internuclear  $R$  fija las funciones de onda electrónicas  $\phi$  de distintos estados son ortogonales, por los que el elemento de matriz de la parte nuclear del operador dipolar entre distintos estados electrónicos es igual a cero. Falta entonces evaluar el elemento de matriz del operador dipolar electrónico

$$-e \int \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{R} \phi_f^* u_{v''}^* Y_{J'' M_{J''}}^* \left( \sum_j \vec{r}_j \right) \phi_i u_{v'} Y_{J' M_{J'}} = \int d^3 \vec{R} u_{v''}^* Y_{J'' M_{J''}}^* \vec{D}_{el} u_{v'} Y_{J' M_{J'}} \quad (10.15)$$

donde hemos definido el momento dipolar electrónico

$$\vec{D}_{el}(R) = -e \int d^3\vec{r} \phi_j^* (\sum_j \vec{r}_j) \phi_i \quad (10.16)$$

Si este momento dipolar electrónico no cambia mucho con la separación internuclear  $R$  podemos sustituir su valor a la distancia de equilibrio en la ecuación 10.15 resultando una tasa de transición que es proporcional al cuadrado de

$$\vec{D}(R_0) \int u_{v'}^* u_v dR \quad (10.17)$$

A esta aproximación se le llama la aproximación de Frank-Condon. La integral es el traslape entre las funciones de onda vibracionales del estado inicial y final y da lugar a una interpretación simple de este resultado. Los estados electrónicos inicial y final corresponden a curvas de potencial como las que se muestran en la figura 10.1, donde hemos supuesto que el estado inicial corresponde al potencial inferior y el estado final al potencial superior (por tanto la transición es de absorción). Bajo la aproximación armónica los estados vibracionales son los del oscilador armónico cerca del mínimo de cada curva. Excepto para el estado base, las demás funciones de onda del oscilador armónico tienen máximo de probabilidad en los puntos de retorno. Por tanto el traslape en funciones vibracionales de los estados inicial y final será máximo cuando los puntos de retorno se encuentren a la misma posición respecto a la separación internuclear  $R$ . Esto es, se tiene un máximo de probabilidad de transición para transiciones *verticales* como la que se muestra en la figura.

Las espectroscopias moleculares son herramientas básicas para determinar su estructura electrónica. En términos generales uno puede pensar en espectroscopia de absorción en la que se cuenta con una fuente de radiación electromagnética de características bien conocidas que se hace interactuar con una muestra gaseosa de las moléculas a estudiar. También se pueden realizar experimentos de emisión en los que se excitan las moléculas del gas y se estudia la radiación electromagnética emitida. En ambos casos de las frecuencias absorbidas uno puede obtener información sobre los niveles de energía (electrónica, vibracional o rotacional) y por tanto conocer su estructura. Las intensidades absorbidas dan información sobre elementos de matriz de transición y de ellas también se puede extraer información sobre las poblaciones que ocupan los distintos estados, y por tanto sobre la temperatura

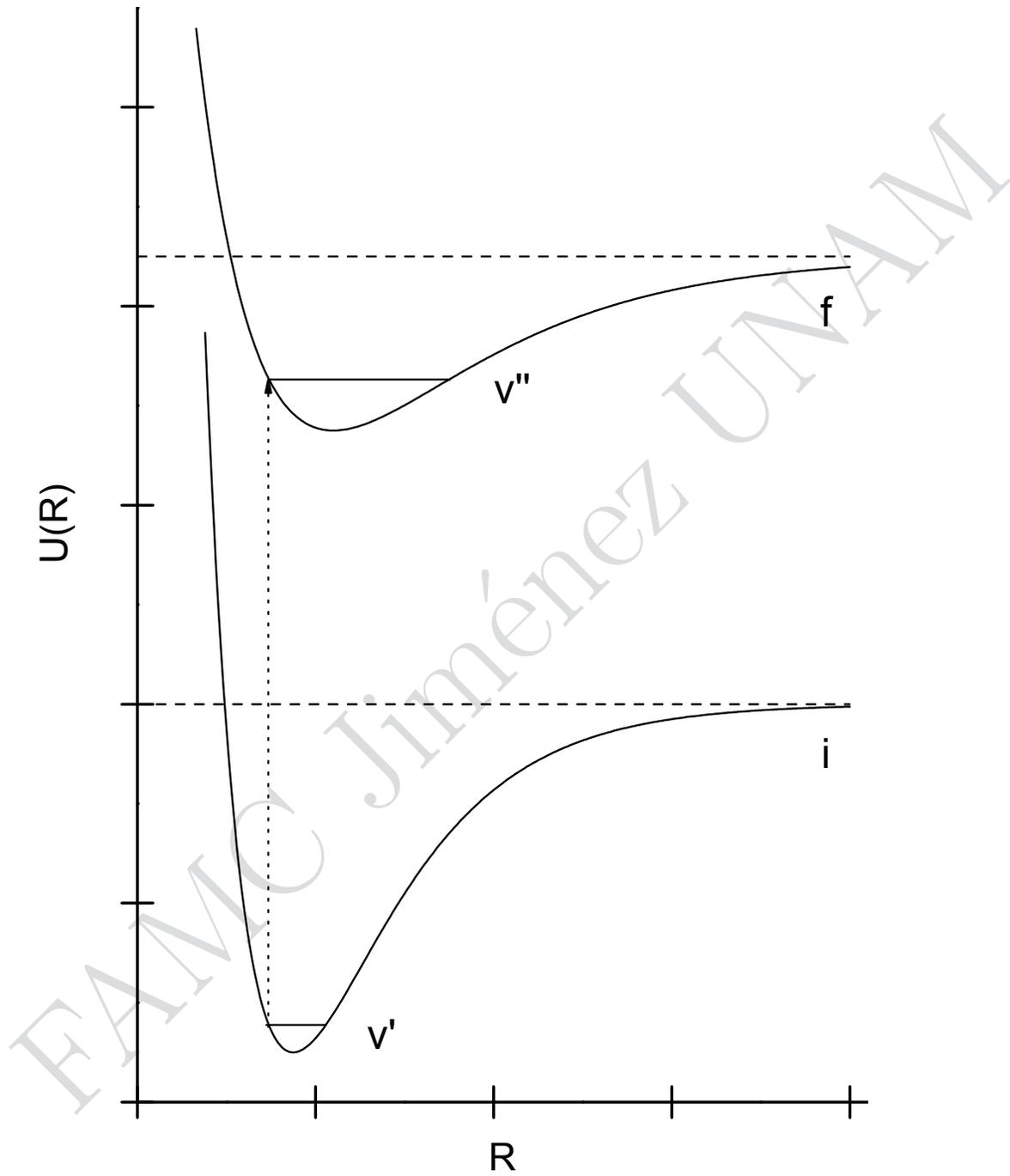


Figura 10.1: Transiciones electromagnéticas en una molécula diatómica.

del gas. En gran medida ha sido la espectroscopia molecular una herramienta de gran utilidad en el estudio de su estructura.

Se utilizó la palabra en plural, espectroscopias, porque se puede pensar en el estudio de transiciones puramente rotacionales, o transiciones entre estados vibracionales de una molécula, o entre estados electrónicos. También se puede hacer espectroscopia utilizando un campo magnético externo para sintonizar por efecto Zeeman los niveles de energía de una molécula y hacerlos coincidir con la frecuencia de una fuente externa de radiación. Cuando esto se hace interactuar microondas con estados del momento magnético electrónico se habla de espectroscopia por resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés). Cuando se emplean radiofrecuencias para estudiar los estados del momento magnético nuclear se habla de experimentos de resonancia magnética nuclear (NMR). Esta es la técnica que se emplea cuando se hacen mediciones de la estructura del tejido biológico en las resonancias (magnéticas nucleares) que se toman en los hospitales. También se pueden emplear láseres para realizar este tipo de experimentos, pero ahora entre niveles rotacionales o vibracionales de moléculas, lo que da lugar a la resonancia magnética láser (LMR). En general estas espectroscopias estudian transiciones electromagnéticas entre estados discretos de la molécula.

## 10.2. Espectrometría de fotoelectrones.

Una espectroscopia que es particularmente útil para determinar densidades de estados electrónicos en moléculas (y como veremos más adelante también en sólidos) utiliza el efecto fotoeléctrico, y que por tanto estudia excitaciones a estados en el continuo. Para entender la utilidad de esta espectrometría de fotoelectrones nos referimos a la figura 10.2 que muestra los niveles de energía de un átomo genérico en una molécula. Sabemos que los orbitales más ligados (carozo) no participan en el enlace y por tanto son característicos del elemento. Los orbitales más externos son los que participan en el enlace y son los orbitales de valencia. En cualquier caso los electrones están ligados a la molécula por una energía de amarre  $E_A$  característica del elemento y de su enlace con los otros átomos de la molécula. Supongamos ahora que contamos con una fuente de radiación monocromática con la energía  $h\nu$  indicada por la longitud de la flecha en la figura 10.2. De acuerdo a la interpretación de Einstein del efecto fotoeléctrico esta radiación puede arrancar electrones del orbital  $i$  de esta átomo siempre y cuando se satisfaga

la desigualdad  $h\nu \geq E_{A_i}$ . La energía sobrante del proceso de fotoionización se convierte en energía cinética  $E_c$  del fotoelectrón, de acuerdo a la relación de Einstein:

$$E_c = h\nu - E_{A_i} \quad (10.18)$$

Supongamos ahora que podemos detectar a los fotoelectrones que salen de la muestra en función de su energía cinética. Podríamos entonces invertir esta expresión y así determinar la energía de amarre del electrón. Si esto se hace para distintos orbitales (atómicos de carozo y también moleculares) podemos identificar los elementos presentes en la muestra y también la estructura de los orbitales de enlace. A esta espectroscopia se le llama espectrometría de fotoelectrones. Como en el resto de las espectroscopias, la de fotoelectrones requiere de una fuente de radiación y un sistema de detección.

La fuente debe producir radiación lo más monocromática posible con energía  $h\nu$  en una región del espectro en la que se pueda dar la fotoionización, que es el ultravioleta extremo (XUV) para orbitales de valencia o rayos x para capas internas. Una muy buena fuente de radiación en el XUV es una descarga (eléctrica o de microondas) de helio. En la descarga se excita de manera muy eficiente a los átomos al estado excitado  $1s2p^1P$  que luego decae al estado base por emisión de un fotón con  $h\nu = 21.22 \text{ eV}$  ( $58.4 \text{ nm}$ ) que es suficiente para ionizar a electrones en la capa de valencia de un buen número de átomos y moléculas. También se pueden emplear tubos de rayos x como fuente de radiación. En este caso cada fotón tendrá suficiente energía para arrancar un electrón de una capa interna. Dependiendo del material del tubo de rayos x se producen fotones con energías características de unos keV. Por ejemplo la emisión  $K_\alpha$  de aluminio es a  $1.486 \text{ keV}$ . A partir de 1960 se ha empleado también la radiación que se produce en aceleradores circulares de electrones (o positrones) cuando se mueven en una trayectoria circular. A esta radiación se le llama radiación sincrotrónica. En estos aceleradores es posible obtener radiación muy intensa y que cubre una región grande del espectro electromagnético. Con óptica adecuada es posible lograr un alto grado de monocromaticidad y al mismo tiempo tener la posibilidad de sintonizar la energía de los fotones. En la figura 10.3 se muestra una fotografía de una línea de salida de fotones del anillo de almacenamiento que produce radiación sincrotrónica *The Advanced Light Source* de la Universidad de Berkeley. Un acelerador típico cuenta con decenas de líneas similares en las que se pueden hacer experimentos simultáneos.

Podemos echar mano al electromagnetismo básico para diseñar un selector

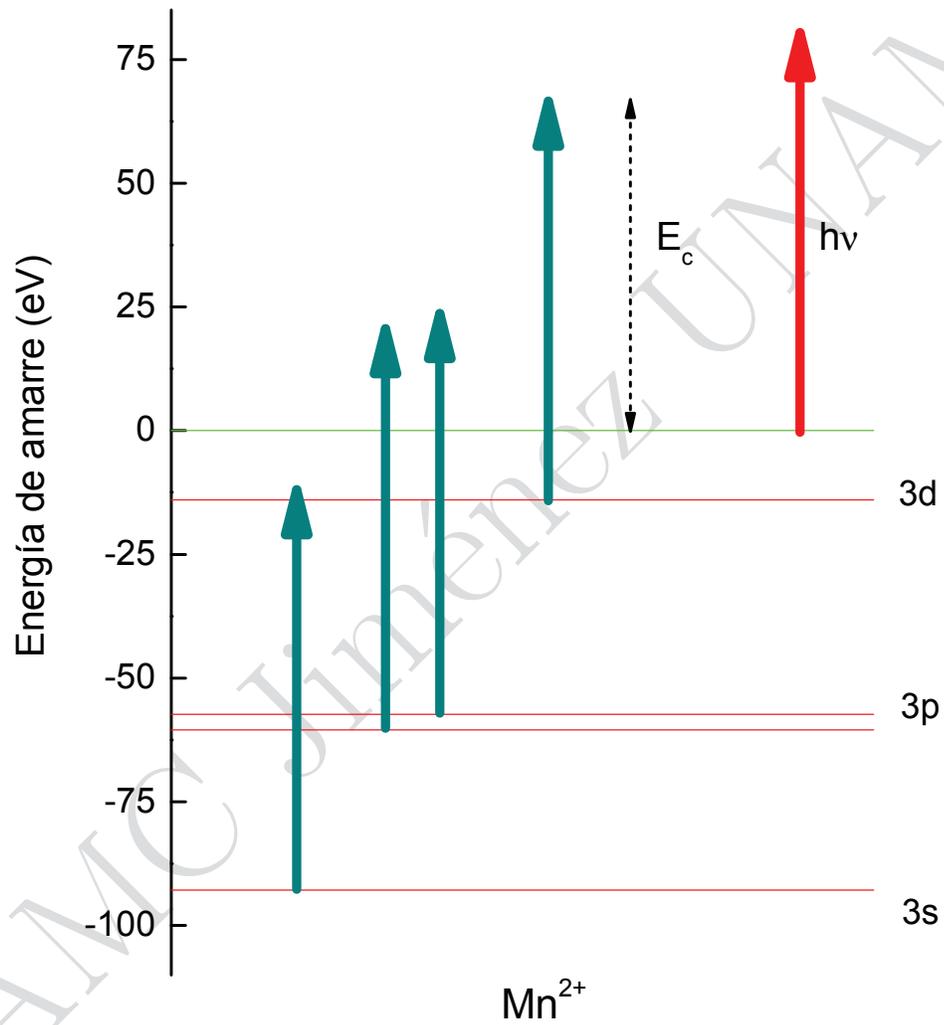


Figura 10.2: Efecto fotoeléctrico en un átomo libre.

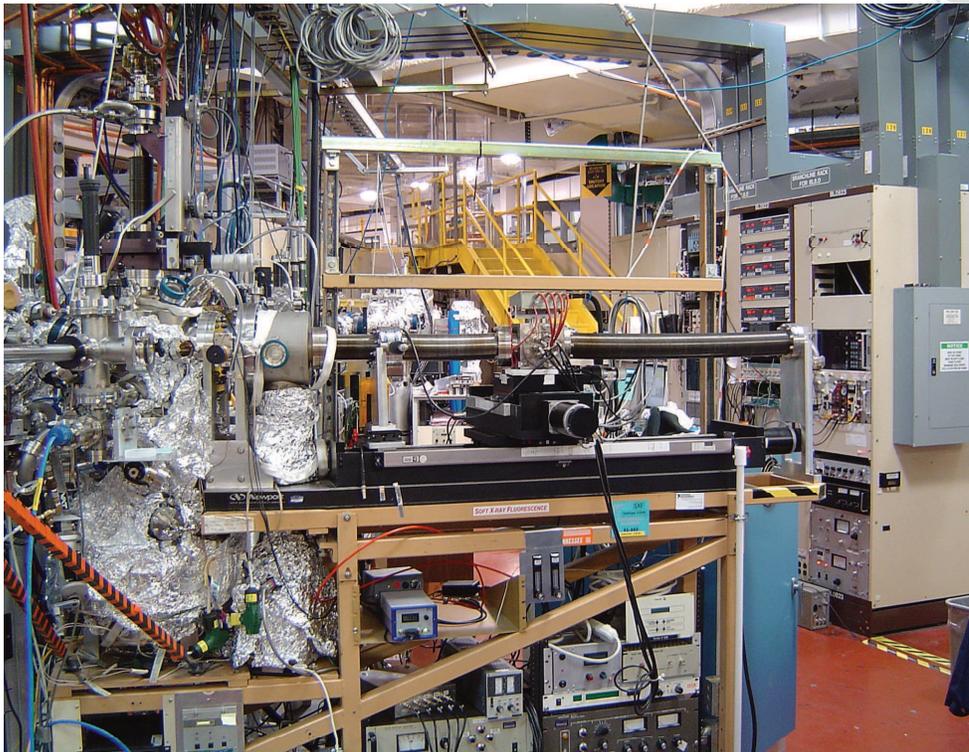


Figura 10.3: Línea de donde se extraen fotones para hacer experimentos en el anillo de almacenamiento *The Advanced Light Source* en la Universidad de Berkeley.

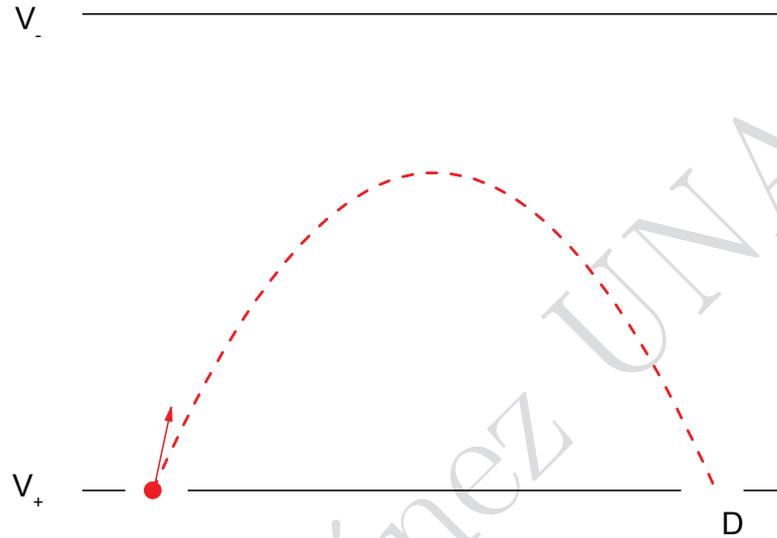


Figura 10.4: Analizador de electrones de placas paralelas.

de energía cinética de electrones. Uno puede pensar en un sistema de dos placas paralelas sometidas a una diferencia de potencial, como se muestra en la figura 10.4. Mediante colimadores apropiados podemos definir el ángulo de incidencia de los fotoelectrones en la apertura A. El movimiento de los electrones entre las placas es completamente equivalente al del tiro parabólico (¡por fin una aplicación en ciencia del tiro parabólico!). Para un valor de la energía cinética de los electrones y un ángulo de incidencia fijo el alcance  $R$  del movimiento depende del valor de la diferencia de potencial  $\Delta V$  que se aplica entre las placas. Si se coloca un detector de electrones en el punto D y se escoge el valor de  $\Delta V = V_+ - V_-$  se puede hacer que sólo electrones de una energía cinética determinada lo alcancen.

Existen distintas geometrías para analizadores electrostáticos de este tipo. Una muy utilizada es la de sectores esféricos concéntricos. Para entender

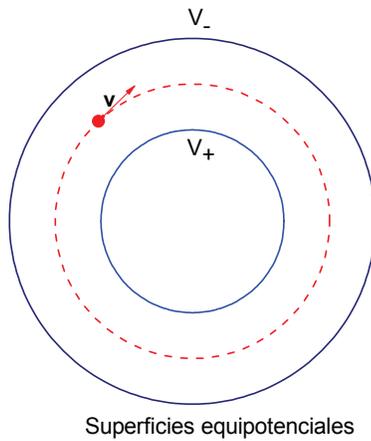


Figura 10.5: Analizador de electrones de sectores esféricos.

su funcionamiento consideremos dos esferas conductoras concéntricas sometidas a una diferencia de potencial  $\Delta V$ , como se muestra en la figura 10.5a. La teoría electromagnética nos dice que las superficies equipotenciales de este sistema son esferas. En particular la superficie justo en medio de las esferas corresponde a un potencial  $\Delta V_0$  que puede ser calculado sin dificultad. Si se pudiera inyectar un electrón en esta superficie con la energía cinética apropiada e mantendría dando vueltas en una trayectoria circular. Lo que se hace experimentalmente es cortar sectores de estas dos esferas (figura 10.5b), lo suficientemente grandes para engañar al fotoelectrón y hacerle creer que se mueve en el campo de dos esferas. Se coloca la fuente de fotoelectrones en un extremo de los sectores, y el detector en el otro. Variando la diferencia de potencial entre los sectores se selecciona la energía cinética de los electrones que llegan al detector. En la figura 10.5c se muestra un analizador electrostático de uso en el laboratorio.

Con un analizador de este estilo se pueden obtener espectros de fotoelectrones de un átomo o molécula como se indica a continuación. Se fija la energía de los fotones que se van a emplear (ya sea porque es una fuente de energía fija, como en una descarga de microondas, o porque se selecciona la energía de los fotones con un monocromador en una fuente de radiación sincrotrónica) y se hace incidir esta radiación monocromática sobre la muestra de átomos o moléculas (en fase gaseosa). Se extraen de la zona de interacción los fotoelectrones que viajan en dirección del analizador, al que se aplica mediante una rampa una diferencia de potencial variable. Los fotoelectrones emitidos por la muestra satisfacen la ecuación de Einstein:

$$h\nu = E_c + E_{B_i} \quad (10.19)$$

donde  $E_c$  es la energía cinética del fotoelectrón y  $E_{B_i}$  es la energía de amarre de un electrón en el estado  $i$ . Para un valor de la diferencia de potencial del analizador la energía cinética de los fotoelectrones coincidirá con la energía de transmisión, y entonces se contarán electrones. Si la energía de fotones es suficiente para ionizar electrones en varios estados de la molécula, habrá distintos valores de diferencia de potencial para los que se registran cuentas en el detector de electrones. Un espectro de fotoelectrones es entonces una gráfica de número de fotoelectrones contados en función de la diferencia de potencial que se aplica al analizador de electrones. La escala horizontal de esta gráfica se transforma usando la ecuación 10.19 para desplegar cuentas de fotoelectrones en función de su energía de amarre. En la figura 10.6 se muestran el espectro de fotoelectrones de una descarga de microondas en una mezcla de argón y cloro. Se encuentran picos de emisión correspondientes a la formación de iones de argón, a la formación de iones de cloro molecular  $Cl_2^+$  y de iones de cloro atómico  $Cl^+$ . Nótese que la escala de energía de amarre corre de derecha a izquierda, que es la manera tradicional de presentar estos espectros. Para interpretar correctamente este espectro recordemos que lo que se detecta es un fotoelectrón con la energía de amarre que se indica, y que por tanto deja atrás a un ión con una carga positiva. Entonces los picos de argón una vez ionizado corresponden a los dos estados de la estructura fina  $Ar^+(3p^5 \ ^2P_j)$  esto es, estados con un electrón menos en la capa  $3p$ . Los picos del ión de cloro se deben a la estructura fina de la configuración base  $3p^4$  de  $Cl^+$  que da lugar a los estados  $^3P_{2,1,0}$ ,  $^1D$  y  $^1S$ . El cloro molecular  $Cl_2$  tiene una configuración base con orbitales moleculares llenos  $3p_z \sigma_g^2 3p \pi_u^4 3p \pi_g^{*4}$ . En el proceso de fotoionización podemos quitar un electrón de cada uno de estos orbitales moleculares. El conjunto de picos con energía de amarre entre 11

y 12 eV (con estructura vibracional) corresponde a un hueco en el orbital antiligante  $3p\pi_g^*$  y por tanto a un término  $3p_z\sigma_g^2 3p\pi_u^4 3p\pi_g^{*3} {}^2\Pi_g$ . Un hueco en el orbital ligante  $3p\pi_u$  da lugar al pico ancho con energía de amarre entre 14 y 15 eV. Aquí se tiene un ion molecular con la configuración y el término  $3p_z\sigma_g^2 3p\pi_u^3 3p\pi_g^{*4} {}^2\Pi_u$ . Por último, en la base de los picos de argón, con energías de amarre alrededor de 16 eV se encuentran picos moleculares que corresponden a la remoción de un electrón en el orbital ligante  $3p_z\sigma_g$ . Por tanto estos iones se encuentran en los estados descritos por  $3p_z\sigma_g 3p\pi_u^4 3p\pi_g^{*4} {}^2\Sigma_g$

FAMC Jiménez UNAM

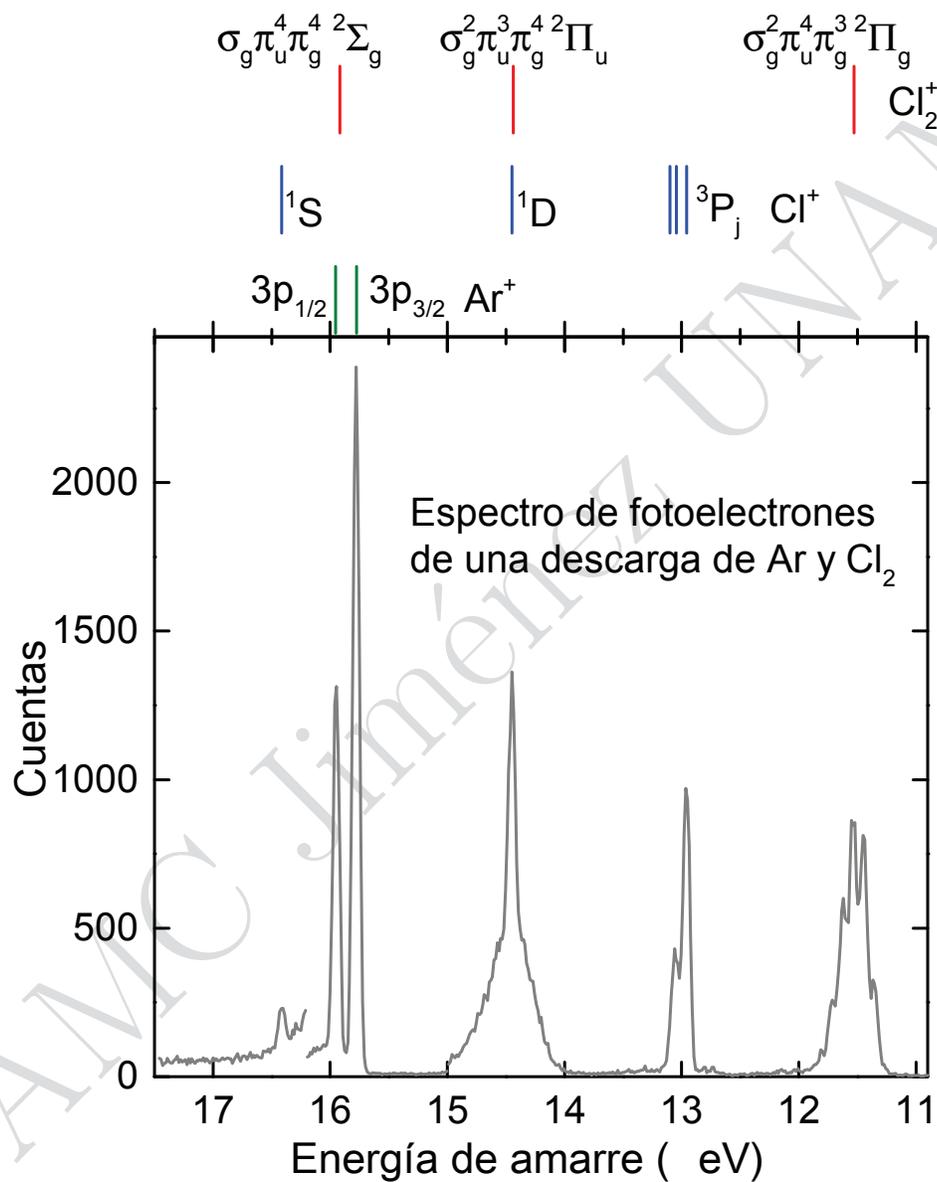


Figura 10.6: Espectro de fotoelectrones.