
LECCIÓN 4. OSCILADOR ARMÓNICO Y ABSORCIÓN DE RADIACIÓN

Objetivos de la Lección

El oscilador armónico simple. Osciladores acoplados: Energía de London. Absorción de radiación electromagnética.

Apéndice 4.1. El origen de la energía de activación en reacciones químicas.

Apéndice 4.2. Sistemas de unidades y ley de Coulomb.

Apéndice 4.3. Cálculo de la Energía de dispersión de London.

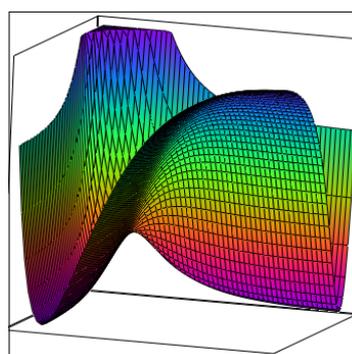
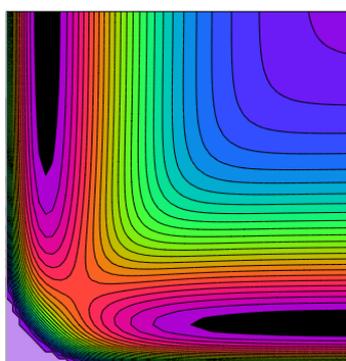
Cuestiones. Problemas.

OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

En esta lección se estudia el comportamiento de un oscilador armónico desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica, comentando las diferencias existentes con el sistema clásico. El oscilador armónico sirve de modelo sencillo para una gran cantidad de fenómenos físicos y químicos. De entre ellos, el que se utiliza como referencia es el correspondiente a la vibración de un enlace químico. Esto nos sirve para explicar la existencia de los espectros de vibración o infrarrojo.

Sin embargo, el modelo del oscilador armónico puede utilizarse para explicar otros fenómenos, como por ejemplo la naturaleza de la energía de dispersión o energía de London, que también será analizada.

Por último, se describe de una forma simplificada el fenómeno de absorción de radiación electromagnética, lo que nos permite introducir el concepto de *Regla de Selección Espectroscópica*.



EL OSCILADOR ARMÓNICO

Un oscilador armónico se rige por la ley de Hooke, según la cual, la fuerza es $F = -kx = -dV/dx$, donde k es una constante y V la energía potencial. Integrando la anterior expresión, se obtiene que la energía potencial es; $V = kx^2/2$. La frecuencia de un oscilador viene dada por la relación clásica, $\nu = (k/m)^{1/2}/2\pi$, siendo m la masa. El oscilador armónico se utiliza como modelo para cualquier sistema oscilatorio. Un caso de gran interés en química es el estudio de la vibración de un enlace. La energía de una molécula diatómica debe poseer un mínimo a una distancia determinada, o distancia de equilibrio, x_e , ya que en caso contrario la molécula no se formaría (ver línea roja de la Figura 4.1). A distancias mayores de x_e , la energía aumenta, tendiendo, a distancia infinita, a la energía de los átomos por separado, lo que puede tomarse como referencia o cero de energía. Para distancias menores que x_e , la energía aumenta de nuevo, debido a repulsiones entre núcleos. Una forma de representar, de forma aproximada, la variación de la energía potencial, V , con la distancia interatómica en una molécula de este tipo es mediante la denominada curva de Morse (ver Figura 4.1 línea roja).

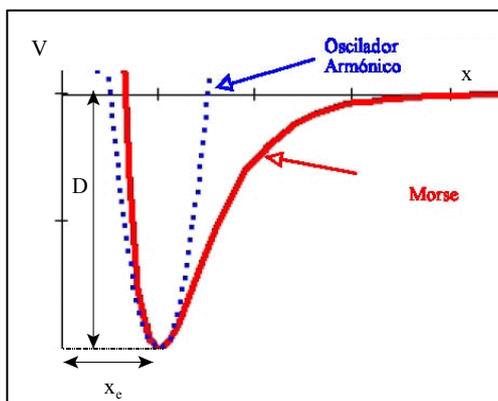


Figura 4.1

La curva de Morse posee un mínimo de energía, D (energía de disociación de la molécula), a la distancia x_e , (distancia de equilibrio entre los átomos de la molécula). La ecuación de Morse es empírica y tiene la forma.

$$V(x) = D \left[1 - e^{-a(x - x_e)} \right]^2 \quad (4.1)$$

En esta ecuación, a , es un parámetro característico de cada enlace, y x es la distancia entre los átomos. En las proximidades del equilibrio, $(x - x_e) \rightarrow 0$, las curvas de Morse puede escribirse como

$$V(x) = D \left[1 - e^{-a(x - x_e)} \right]^2 \approx D \left[1 - (1 - a(x - x_e)) \right]^2 = Da^2(x - x_e)^2 \quad (4.2)$$

La expresión obtenida coincide con la de un oscilador armónico, siendo la constante de fuerza del oscilador $k \approx 2Da^2$.

$$V(x) = \frac{k}{2} [x - x_e]^2 = Da^2 [x - x_e]^2 \quad (4.3)$$

La línea azul de la Figura (4.1) representa la energía potencial de un oscilador armónico. Puede observarse como las curvas del oscilador armónico, y la curva de Morse, coinciden alrededor de la posición del mínimo de energía. Los enlaces de las molécula no son rígidos, al contrario, los átomos están constantemente oscilando alrededor de cierta posición de equilibrio, x_e . Si comunicamos energía a dicha molécula en forma de calor, la oscilación de los átomos aumenta. Es decir, la molécula almacena energía térmica en forma de energía de vibración. Cuando le comunicamos suficiente energía (una cantidad igual a D), la molécula se disocia.

El modelo del oscilador armónico explica de forma correcta la energía de vibración de moléculas cuando las oscilaciones del enlace son pequeñas, lo que sucede a temperatura ambiente. Sin embargo, las soluciones del oscilador armónico clásico no son válidas para explicar las oscilaciones de los enlaces, por lo que tenemos que recurrir al oscilador cuántico. El operador energía o Hamiltoniano para este problema monodimensional es:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad (4.4)$$

Siendo la ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$.

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \right] \psi = E\psi \quad (4.5)$$

Si tenemos en cuenta que $\nu = (k/m)^{1/2}/2\pi$, y llamamos:

$$\beta = \frac{\sqrt{km}}{\hbar} = \frac{2\pi\nu m}{\hbar} \quad (4.6)$$

Donde β tiene unidades de L^{-2} (distancia a la menos 2), y definimos:

$$q = \sqrt{\beta} \cdot x \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dx} = \frac{dq}{dx} \frac{d}{dq} = \sqrt{\beta} \frac{d}{dq} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} = \beta \frac{d^2}{dq^2} \quad (4.7)$$

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\beta\hbar^2} = \frac{2mE\hbar}{2\pi\nu m\hbar^2} = \frac{E}{\pi\nu\hbar} = \frac{2E}{\nu\hbar}$$

es posible escribir la ecuación de Schrödinger en la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi - \frac{2m}{\hbar^2} \frac{kx^2}{2} \psi &= \beta \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi - \beta q^2 \psi = 0 \quad \text{dividiendo por } \beta \\ &= \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{2m}{\hbar^2 \beta} E\psi - q^2 \psi = \frac{d^2\psi}{dq^2} + (\varepsilon - q^2) \psi = 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Si llamamos $p = -i(d/dq)$, tendremos que $p^2 = -d^2/dq^2$ por lo que:

$$H\psi = (p^2 + q^2)\psi = \varepsilon\psi \quad (4.9)$$

En esta ecuación q , p , y ε , representan distancia, momento, y energía, respectivamente, siendo todas ellas adimensionales. Resolver esta ecuación diferencial de forma general es complejo (ver por ejemplo el texto *Química Cuántica* de Ira N. Levine). Sin embargo, es relativamente fácil encontrar soluciones particulares de dicha ecuación diferencial, por un método que se denomina de factorización. Este método permite determinar las funciones propias de un operador siempre que pueda escribirse como la suma de dos operadores al cuadrado, como sucede en nuestro caso.

Vamos a definir dos nuevos operadores h_+ (operador ascendente) y h_- (operador descendente):

$$h_+ = q - ip \quad h_- = q + ip \quad (4.10)$$

Supondremos que ψ es una función propia de $H = (p^2 + q^2)$, siendo ε su autovalor, es decir; $(p^2 + q^2)\psi = \varepsilon\psi$. Definiremos dos nuevas funciones que llamaremos:

$$\psi_+ = h_+ \psi \quad \psi_- = h_- \psi \quad (4.11)$$

Puede demostrarse que ψ_+ y ψ_- son también funciones propias de $(p^2 + q^2)$ (ver Problema 4.4), siendo sus autovalores correspondientes:

$$\begin{aligned} (p^2 + q^2)\psi_+ &= (\varepsilon + 2)\psi_+ \\ (p^2 + q^2)\psi_- &= (\varepsilon - 2)\psi_- \end{aligned} \quad (4.12)$$

Además, también puede demostrarse que para una función ψ dada, ψ_+ y ψ_- , son sus funciones inmediatamente superior, e inferior en energía, respectivamente. En cualquier caso, hay que indicar que las funciones ψ_+ y ψ_- , obtenidas según las relaciones de la ecuación (4.11), no están normalizadas.

En el sistema existirán una serie de estados energéticos, los cuales han sido esquematizados en la Figura 4.2. Además, por definición, debe existir un estado de energía inferior a la de todos los demás (estado fundamental). Vamos a designar por ψ_0 y ε_0 a su función de onda y su energía, respectivamente.

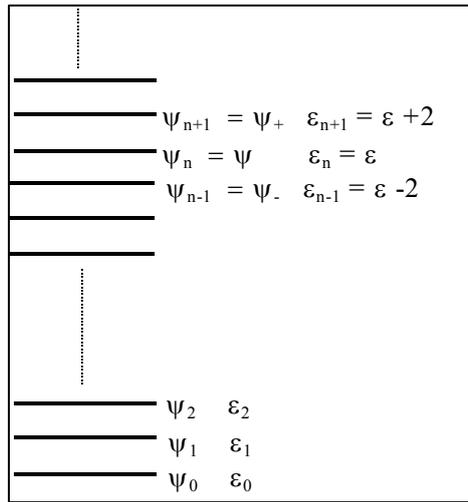


Figura 4.2

El estado ψ_0 tendrá un estado superior $\psi_1 = \psi_+ = h_+ \psi_0$, pero por definición no puede tener un estado inferior, luego $\psi_{-1} = \psi_- = h_- \psi_0 = 0$, o lo que es lo mismo:

$$h_- \psi_0 = (q + ip) \psi_0 = \left(q - i \frac{d}{dq} \right) \psi_0 = \left(q + \frac{d}{dq} \right) \psi_0 = 0 \quad \text{o sea} \quad \frac{d\psi_0}{dq} = -q\psi_0 \quad (4.13)$$

La solución de esta ecuación es trivial:

$$\psi_0 = C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} \quad (4.14)$$

donde C_0 es una constante de normalización. A partir de esta función podemos determinar el resto de las funciones propias, en efecto:

$$\psi_1 = h_+ \psi_0 = \left(q - \frac{d}{dq} \right) C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} = 2C_0 q e^{-\frac{q^2}{2}} = C_1 q e^{-\frac{q^2}{2}} \quad (4.15)$$

en general:

$$\psi_v = h_+^v \psi_0 = (q - ip)^v \psi_0 \quad (4.16)$$

Donde v es un número entero que toma los valores 0, 1, 2, ... etc. Otra forma de escribir la solución general es mediante:

$$\psi_v = C_v e^{-\frac{q^2}{2}} H_v(q) \quad (4.17)$$

donde $H_v(q)$ (polinomios ortogonales de Hermite) y C_v vienen dados por:

$$H_v(q) = (-1)^v \left(e^{q^2} \right) \frac{d^v}{dq^v} e^{-q^2} \quad C_v = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \quad (4.18)$$

Como ya se ha indicado, las funciones que se obtienen en las ecuaciones (4.11) no están normalizadas. Esto no resta validez a los razonamientos anteriores. En realidad, si expresamos solo funciones normalizadas, deberíamos escribir la ecuación (4.11) en la forma:

$$h_+ \psi_v = N_+ \psi_{v+1} \quad h_- \psi_v = N_- \psi_{v-1} \quad \text{donde} \quad N_+ = \sqrt{2(v+1)} \quad N_- = \sqrt{2v} \quad (4.19)$$

Teniendo en cuenta esto, es posible escribir las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} N_+ \psi_{v+1} = \sqrt{2(v+1)} \cdot \psi_{v+1} = h_+ \psi_v = (q - ip) \psi_v &\Rightarrow \sqrt{2(v+1)} \cdot \psi_{v+1} = q \psi_v - ip \psi_v \\ N_- \psi_{v-1} = \sqrt{2v} \cdot \psi_{v-1} = h_- \psi_v = (q + ip) \psi_v &\Rightarrow \sqrt{2v} \cdot \psi_{v-1} = q \psi_v + ip \psi_v \end{aligned} \quad (4.20)$$

Por lo que sumando estas dos ecuaciones se cancela el término $ip\psi_v$, y despejando ψ_{v+1} , es posible escribir:

$$\psi_{v+1} = \sqrt{\frac{2}{v+1}} \cdot q \cdot \psi_v - \sqrt{\frac{v}{v+1}} \cdot \psi_{v-1} \quad (4.21)$$

Es decir, a partir de dos funciones consecutivas conocidas, por ejemplo ψ_v y ψ_{v-1} , es posible obtener la siguiente función, ψ_{v+1} , sin necesidad de realizar ninguna derivada. Como ya conocemos ψ_0 y ψ_1 , podemos determinar cualquier otra función a partir de estas relaciones.

Determinemos ahora ε_0 , para ello:

$$\begin{aligned} (p^2 + q^2) \psi_0 = \varepsilon_0 \psi_0 &= \left(-\frac{d^2}{dq^2} + q^2 \right) C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} = \frac{d}{dq} C_0 q e^{-\frac{q^2}{2}} + q^2 C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} \\ &= C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} - q^2 C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} + q^2 C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} = C_0 e^{-\frac{q^2}{2}} = \psi_0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

luego $\varepsilon_0 = 1$. Si tenemos en cuenta la ecuación (4.12), podremos obtener que: $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + 2 = 3$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + 2 = \varepsilon_0 + 2 + 2$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_2 + 2 = \varepsilon_0 + 3 \times 2$, y en general

$$\varepsilon_v = \varepsilon_0 + 2v = 1 + 2v \quad (4.23)$$

con $v = 0, 1, 2, 3$, etc. Puesto que $\varepsilon_v = 2E_v / h\nu$ (ecuación 4.7), se obtiene que:

$$E_v = h\nu \left(\frac{1}{2} + v \right) \quad (4.24)$$

La separación entre dos niveles consecutivos de energía, $E_{v+1} - E_v = h\nu$, es constante ($h\nu$). La energía del nivel fundamental ($v = 0$) es por lo tanto $E_0 = h\nu/2$, la del siguiente ($v = 1$), $E_1 = 3h\nu/2$, etc. En la Figura 4.3, con línea azul, se representan los primeros niveles de energía, y la energía potencial del sistema oscilador armónico (puntos azules). Como ya se indico, el oscilador armónico es

un buen modelo para explicar la energía de vibración de un enlace en las proximidades de la distancia de equilibrio. La energía del enlace es presentada por una curva de Morse (línea roja, Figura 4.3).

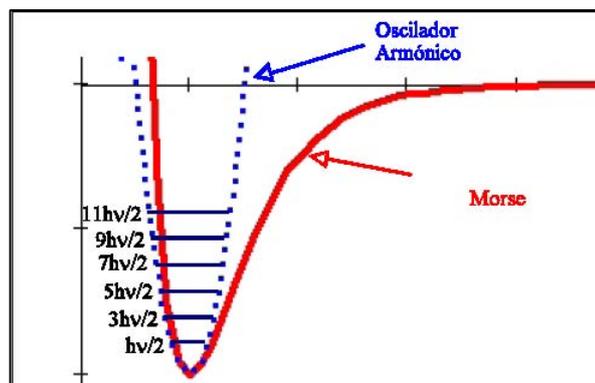


Figura 4.3

A ν , se le denomina frecuencia fundamental de vibración, y es una magnitud característica de cada enlace, en la tabla contigua se dan los valores de $h\nu$ para algunas moléculas diatómicas típicas. Estas energías son del orden de magnitud de 10^{-13} ergios, que corresponde a una zona del espectro que se denomina infrarrojo (IR).

hν (ergios)	
H ₂	8.7×10^{-13}
N ₂	4.7×10^{-13}
CO	4.3×10^{-13}

Tabla 4.1

A diferencia de los osciladores clásicos, los osciladores cuánticos no pueden tener energía cero. Con las moléculas ocurre lo mismo, estas no puede tener energía de vibración cero, siendo su energía mínima de $h\nu/2$. Esta energía origina la vibración del enlace, incluso a temperatura de 0° K. Como se deduce de las relaciones anteriores y se indica en la Figura 4.3, un oscilador cuántico, y por lo tanto una molécula, no puede tener cualquier cantidad de energía de vibración. Este tipo de oscilador solo admite cantidades de energía proporcionales a la magnitud $h\nu/2$, es decir, la energía está cuantizada.

Las moléculas almacenan una cantidad de energía que es del orden de magnitud de $k_B T$ (energía térmica). A temperatura ambiente, $T = 298$ K, el producto $k_B T = 4.1 \times 10^{-14}$ ergios, es decir $h\nu > k_B T$. El significado de esta relación es que las moléculas no poseen la energía térmica suficiente como para situarse en niveles vibracionales excitados, por lo que en general, se colocan en el nivel $\nu = 0$, es decir, en las proximidades del mínimo de energía de la curva mostrada en la Figura 4.3. Pero en esta circunstancia, la curva de energía de la molécula se asemeja a la de un oscilador armónico, lo que justifica el empleo de este modelo. En cualquier caso, la relación $k_B T$ es de tipo estadístico, lo que significa que existen moléculas con energía inferior, y otras con energía superior a dicha cantidad. Es decir, a temperatura ambiente, una pequeña fracción de moléculas pueden situarse en el estado excitado $\nu = 1$. Dicha fracción irá aumentando conforme aumente la temperatura.

Aunque la mayoría de las moléculas no posean energía suficiente para situarse en estados excitados de vibración, si pueden excitarse mediante absorción de radiación, de energía $E_1 - E_0 = h\nu$. Este fenómeno es el origen de los espectros de vibración o espectros infrarrojo (IR). Es decir, los

espectros de IR surgen a consecuencia de la variación discontinua de la energía de vibración de una molécula debido a la absorción de radiación. En un espectro de IR se mide la frecuencia fundamental de vibración ν de un enlace, y a partir de ella puede calcularse la constante de fuerza de dicho enlace.

En la Figura 4.4 se representan, ψ (Fig. 4.4-a), y $\psi^* \psi = \psi^2$ (Fig. 4.4-b), frente a x . Para $v = 0$, la probabilidad es máxima en $x = 0$ y mínima en los extremos. Este comportamiento contrasta abiertamente con el comportamiento clásico. En efecto, según la mecánica clásica en $x = 0$, la partícula solo posee energía cinética por lo que su velocidad debe ser muy alta y permanece muy poco tiempo en esta posición (baja probabilidad de encontrar la partícula). Sin embargo a medida que $|x|$ aumenta, la partícula posee cada vez menor energía cinética y mayor energía potencial, por lo que su velocidad será pequeña y por lo tanto permanecerá más tiempo en estas regiones, siendo la probabilidad de encontrarla mayor. Cuando v tiende a infinito, la función probabilidad se asemeja cada vez más a lo que cabe esperar del comportamiento clásico.

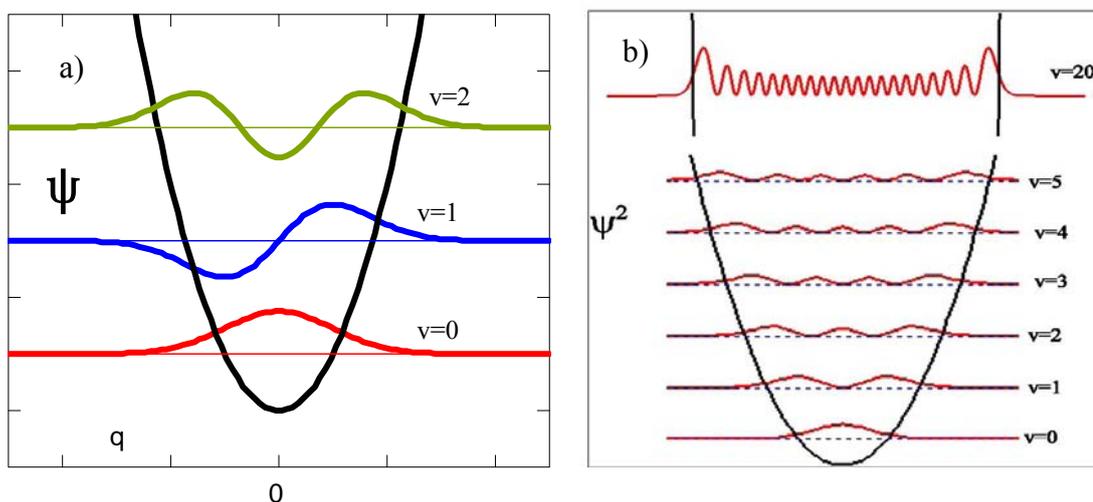


Figura 4.4

En la página web:

<http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/MC/QFL4a.htm>

se representan estas y otra funciones del sistema oscilador armónico.

El oscilador armónico representa correctamente la vibración de un enlace a distancias próximas a la de equilibrio. Para distancias mayores se utilizan otros modelos más complejos, como el del oscilador anarmónico, en el que la energía potencial se expresa en la forma $V = k(x-x_e)^2/2 + k'(x-x_e)^4$, o se utiliza la ecuación de Morse. La ecuación de Morse nos explica también el origen de la energía de activación en reacciones químicas, como se muestra en el apéndice 4.1.

OSCILADORES ACOPLADOS: ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE LONDON.

Es bastante frecuente representar el movimiento de un electrón como una nube de carga alrededor del núcleo. Este tipo de representación será válida para un observador alejado del núcleo y solo como promedio en el tiempo. Supongamos un átomo de hidrógeno sometido a la acción de un campo eléctrico externo estacionario. En ausencia de campo eléctrico, los centros geométricos de la distribución de cargas negativas y positivas (núcleo) coinciden. Sin embargo, cuando se aplica el campo eléctrico externo, E , se produce una separación entre los centros geométricos de las cargas (Figura 4.5).

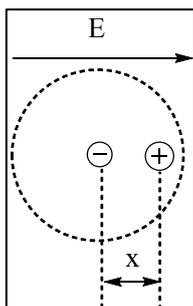


Figura 4.5

El trabajo necesario para provocar dicha separación de carga es

$$W = \int_0^x E \cdot e \cdot dx \quad (4.25)$$

donde e es la carga del electrón. La separación de carga ($e \cdot x$) origina la aparición de un momento dipolar inducido, el cual es proporcional a la intensidad de campo externo E :

$$\mu = ex = \alpha E \quad (4.26)$$

La constante de proporcionalidad, α , se denomina polarizabilidad, y su valor es una propiedad intrínseca de cada átomo. Se suele relacionar a α , con la facilidad de distorsión de la nube eléctrica del átomo. Por lo tanto, el trabajo necesario para formar el dipolo eléctrico será:

$$W = \int_0^x E e dx = \int_0^x \frac{e \mu}{\alpha} dx = \frac{e^2}{\alpha} \int_0^x x dx = \frac{e^2}{2\alpha} x^2 = \frac{kx^2}{2} \quad (4.27)$$

donde hemos llamado $k = e^2 / \alpha$. Es decir, el trabajo necesario para formar el dipolo eléctrico tiene la misma forma que la energía potencial de un oscilador armónico, por lo que el sistema físico indicado mediante la Figura 4.5, puede ser representado por un oscilador armónico equivalente, cuya constante de fuerza es $k = e^2 / \alpha = m(2\pi\nu)^2$, donde m es la masa del electrón, siendo la frecuencia del oscilador:

$$\nu = \frac{e}{2\pi\sqrt{m\alpha}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.28)$$

El sentido físico de esta frecuencia es el siguiente: a la acción del campo eléctrico externo se opone a la atracción de cargas, pero no de una forma estática, sino dinámica, ya que el electrón se mueve constantemente. Como promedio se origina un desplazamiento de carga x , pero en realidad el desplazamiento oscila constantemente alrededor de una posición de equilibrio. Desde todos los puntos de vista el sistema se comporta como un oscilador, siendo capaz de almacenar energía de vibración como cualquier otro oscilador cuántico. El resultado neto es que se produce una alteración en la energía del átomo, y dicha alteración de la energía es del tipo oscilador armónico.

Imaginemos ahora que tenemos dos átomos de hidrógeno muy próximos entre sí. Estos átomos se verán como cargas discretas, por lo que no podremos utilizar una representación del tipo nube de carga. En un instante determinado, el electrón de uno de los átomos tendrá una posición determinada, y por lo tanto el átomo tendrá cierto momento dipolar instantáneo, μ (ver Figura 4.6). Este momento dipolar, origina un pequeño campo eléctrico a su alrededor. A su vez, este campo eléctrico provoca una cierta separación de carga en el átomo contiguo. Pero lo mismo ocurre a la inversa, es decir, la presencia de dos átomos muy próximos provoca una mutua separación de cargas, que oscila constantemente en el tiempo, y que puede ser representada por dos pequeños osciladores inducidos cada uno por el otro átomo, de forma que la frecuencia de estos osciladores está acoplada (ver Figura 4.6).

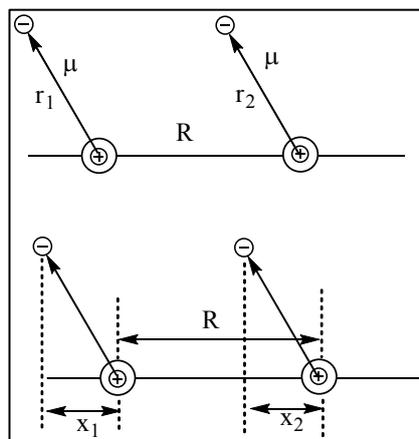


Figura 4.6

La idea que subyace en este razonamiento es que cuando dos átomos están muy próximos, los movimientos de sus electrones se acoplan a consecuencia de los momentos dipolares inducidos que poseen. La energía potencial de cada oscilador acoplado según hemos visto será:

$$V_1 = \frac{k}{2} x_1^2 = \frac{e^2}{2\alpha} x_1^2$$

$$V_2 = \frac{e^2}{2\alpha} x_2^2$$
(4.29)

Donde x_1 y x_2 son los desplazamientos originados en cada oscilador. La introducción de estos términos de energía potencial de interacción en la ecuación de Schrödinger, permite deducir que cuando los átomos se aproximan, la disminución de energía del sistema viene dada por

$$E_{\text{int}} = E - E_0 = -\frac{h\nu\alpha^2}{2R^6} \quad (4.30)$$

Una deducción de esta ecuación se muestra en el apéndice 4.3. Por lo tanto, dos osciladores cuánticos, cargados eléctricamente, que se aproximan, y en este sentido dos átomos se comportan como tal, interaccionan de forma que acoplan sus movimientos, originando como consecuencia una disminución de la energía total del sistema, es decir, una situación más estable que cuando dichos átomos están separados. A dicha disminución de energía se le denomina energía de dispersión o energía de London y es un tipo de energía universal, semejante a la gravedad, que aparece siempre que dos átomos se aproximan. Si los átomos son diferentes, la expresión (4.30) se transforma en:

$$E_{\text{London}} = -\frac{3h\nu_1\nu_2\alpha_1\alpha_2}{2R^6(\nu_1 + \nu_2)} \quad (4.31)$$

La polarizabilidad en el sistema c.g.s., tiene unidades de volumen, de hecho α es proporcional al volumen de una molécula, y es una propiedad casi aditiva, es decir, se puede construir con bastante aproximación la polarizabilidad del CH_4 sumando la del átomo de C y cuatro veces la del hidrógeno. A medida que el volumen de la molécula aumenta, α también aumenta, y por lo tanto la energía de dispersión también. La energía de London juega un papel sumamente importante en multitud de fenómenos. Por ejemplo, es la responsable de que el CCl_4 sea líquido a temperatura ambiente, o de que el antraceno sea sólido. En un líquido o un sólido, las moléculas deben estar unidas por algún tipo de fuerza, pero al ser estas moléculas totalmente apolares, la única fuerza puesta en juego es la fuerza de dispersión.

La energía de dispersión aparece debida a un fenómeno puramente cuántico y no tiene paralelismo en la mecánica clásica. Por el término de *fuerzas de van der Walls* se entiende un conjunto de fuerzas que comprende las fuerzas entre dipolos, las de inducción y las de dispersión.

ABSORCIÓN DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Cuando la energía de un fotón, que incide sobre una molécula, coincide exactamente con la separación entre dos niveles de energía de dicha molécula, puede producirse la absorción del fotón por parte de la molécula, de forma que ésta se coloca en un estado superior de energía, ψ_m , (ver Figura 4.7), al que se le denomina estado excitado. Este comportamiento tiene lugar, no solo entre estados electrónicos, sino también entre estados vibracionales y rotacionales. Este fenómeno da lugar a la aparición de espectros, en este caso de absorción.

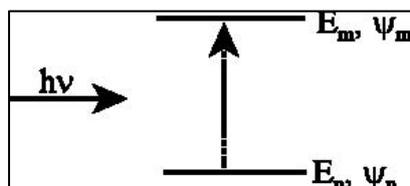


Figura 4.7

En la Figura 4.8, se muestra un diagrama idealizado de la estructura energética de una molécula diatómica en estado gaseoso. En este diagrama, se representan las energías cinética, de rotación, de vibración y electrónica de la molécula, así como el nivel aproximado de energía almacenada por la molécula, del orden de $k_B T$ (línea discontinua). Los modos de rotación, vibración y electrónicos, dan lugar a las denominadas espectroscopias de rotación, de vibración o IR, y electrónica o ultravioleta-visible. El modo cinético no da lugar a espectroscopia.

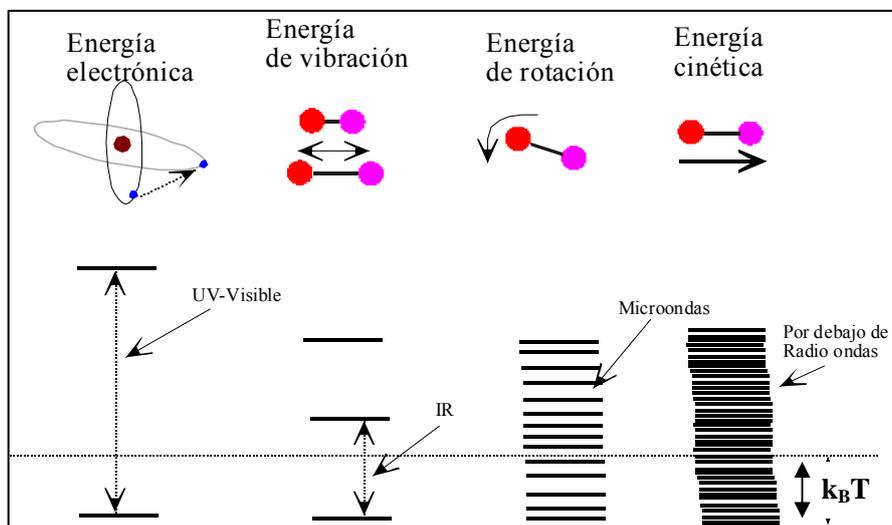


Figura 4.8

Una cuestión importante en espectroscopia es que, aunque la energía de la radiación, $h\nu$, coincida exactamente con la separación entre dos niveles, $E_m - E_n$, no siempre tiene lugar la absorción de la radiación. Es decir, que $h\nu = E_m - E_n$, es condición necesaria para que se produzca la absorción, aunque no suficiente.

La explicación de este comportamiento necesita del análisis de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que no estudiaremos. La absorción de radiación tiene lugar cuando se produce una interacción apropiada entre el campo eléctrico asociado a la radiación, y el momento dipolar de las moléculas. Por lo tanto, moléculas que no posean, o más bien que no modifiquen su momento dipolar durante la transición desde el estado ψ_n al estado ψ_m , no podrán absorber el fotón, aunque se cumpla la relación $h\nu = E_m - E_n$.

Que tenga lugar o no la absorción del fotón depende del denominado coeficiente de absorción inducida, o coeficiente de Einstein, B_{nm} . Este coeficiente mide la probabilidad de que tenga lugar la transición desde el estado ψ_n al estado ψ_m , mediante absorción de radiación. Su valor viene dado por:

$$B_{nm} = -\frac{2\pi}{3\hbar^2} \mu_{nm}^2 \quad \text{donde} \quad \mu_{nm} = e \int \psi_m r \psi_n d\tau \quad (4.32)$$

al término μ_{nm} , se le denomina momento dipolar de transición, ya que $e \times r$ tiene unidades de un momento dipolar. El sentido físico de μ_{nm} , consiste en que el momento dipolar debe modificarse durante la transición de un estado al otro. Si $\mu_{nm} = 0$, la transición no se da.

Para analizar cómo puede utilizarse en la práctica el concepto de dipolo de transición, veremos el caso de la espectroscopia de vibración. Supondremos una molécula diatómica. Esta molécula solo puede modificar su estado de vibración por absorción o emisión de radiación cuando $\mu_{nm} \neq 0$. Si la molécula es homonuclear (H_2 , N_2 , O_2 etc), la vibración no modifica su momento dipolar permanente, por lo que este tipo de moléculas no absorbe radiación IR, se dice de estas moléculas son transparentes al IR. Las moléculas diatómicas heteronucleares (CO , HCl , etc), si modifican su momento dipolar al vibrar, por lo que absorben radiación IR. Para que la molécula absorba, o emita radiación, se necesita que:

$$\mu_{nm} = e \int \psi_m x \psi_n dx = \frac{e}{\beta} \int \psi_m q \psi_n dq \neq 0 \quad (4.33)$$

Donde se ha tenido en cuenta la ecuación (4.7). Si ahora se tiene en cuenta la ecuación (4.21), de donde despejamos ψ_v , y denominamos $m = v$, puede escribirse que:

$$\psi_m = \sqrt{\frac{m+1}{2}} \frac{\psi_{m+1}}{q} + \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{\psi_{m-1}}{q} \quad (4.34)$$

Por lo que substituyendo en (4.33), se obtiene que

$$\mu_{nm} = e \int \psi_m x \psi_n dx = \frac{e}{\beta} \int \psi_m q \psi_n dq = \frac{e}{\beta} \sqrt{\frac{m+1}{2}} \int \psi_{m+1} \psi_n dq + \frac{e}{\beta} \sqrt{\frac{m}{2}} \int \psi_{m-1} \psi_n dq \quad (4.35)$$

y dado que el conjunto de las ψ_v son ortogonales, estas integrales serán diferentes de cero solo si, $m+1=n$, o sí, $m-1=n$. En general, cuando $n-m = \pm 1$. Es decir, la molécula absorbe radiación solo para

modificar su número cuántico una unidad. Los demás saltos están prohibidos. A la condición, $\Delta v = \pm 1$, se le denomina regla de selección espectroscópica. Cada sistema tiene sus propias reglas de selección.

Una de las reglas de selección del átomo de hidrógeno, es $\Delta \ell = \pm 1$, en caso contrario $\mu_{nm} = 0$. Es decir, mediante absorción, o emisión de radiación, solo están permitidos los saltos en los que ℓ varíe una unidad, así, saltos de $4s$ a $2p$, o $3p$, si están permitidos, pero de $4s$ a $3s$, o $3d$, no.

Las moléculas también almacenan energía de rotación, pero solo cuando están en estado gaseoso. El orden de magnitud de la energía de rotación de una molécula cae en la zona del espectro denominada microondas. Las condiciones para que la molécula modifique, o no, sus estados mediante absorción de radiación, pasa por que esta posea un momento dipolar permanente. Las moléculas diatómicas homonucleares no poseen momento dipolar permanente, por lo que no dan lugar a este tipo de espectros. Otras moléculas como el H_2O , si absorbe radiación microondas. En esta región del espectro, absorben también los líquidos y los sólidos moleculares, es decir, aquellos sólidos en los que las uniones entre moléculas son débiles (puentes de hidrógeno o fuerzas de van der Waals).

Por último, las moléculas también almacenan energía cinética. El rango de magnitud de los niveles de energía de este modo cae en la zona de radiofrecuencia. Pero este tipo de energía no da lugar en ningún caso a la aparición de espectros. Es decir, las moléculas no pueden absorber radiación para modificar sus estados traslacionales, o lo que es lo mismo, las moléculas no pueden absorber radiación para modificar su velocidad, ya que esto no modifica en ningún caso el momento dipolar de la molécula. Las moléculas podrán modificar su velocidad térmicamente (mediante choques con otras moléculas), pero no por absorción o emisión de radiación.

En un horno microondas se comunica a las sustancias radiación de esta zona del espectro. La estructura energética que acabamos de analizar (ver Figura 4.8), nos permite explicar porque algunos cuerpos se calientan y otros no.

-Cerámicas y vidrios no absorben radiación microonda, ya que en ellos existen enlaces covalentes o iónicos de alta energía que solo absorben radiación IR de mayor frecuencia. Por esta razón, estos cuerpos no se calientan.

-Los líquidos se calientan todos, ya que en ellos las uniones entre moléculas son siempre de baja energía (puentes de hidrógeno o fuerzas de van der Waals). Igual pasa con los sólidos moleculares. Los alimentos están formados por cadenas de proteínas u otros nutrientes, enlazadas por moléculas de agua o por uniones débiles.

-Los gases como O_2 y N_2 , son transparentes a esta radiación, pero no el vapor de agua, por lo que cuando el tiempo de permanencia en el horno es elevado, se recomienda tapar los alimentos para que no aumente el vapor de agua en el medio. Las moléculas de agua si absorben la radiación y la pueden transmitir, mediante choques, a O_2 y N_2 , calentando la atmósfera del horno.

-Los metales no pueden introducirse en el horno, ya que se excitan los electrones de la banda de conducción (electrones libres), los cuales necesitan muy poca energía para ser excitados

APÉNDICE 4.1. El origen de la energía de activación en reacciones químicas.

Supongamos una reacción química del tipo $A-B + C \rightarrow A + B-C$ (ver Figura 4.9-I), donde, para simplificar, supondremos que A, B y C son átomos. Además, inicialmente, podríamos suponer que los tres átomos están situados sobre un mismo eje, y que la distancia entre los átomos A y C (R_{AC}) es constante (Figura 4.9-II). En este caso, la reacción implica el desplazamiento del átomo B desde las proximidades del átomo A, hasta el C, de forma que $R_{AB} + R_{BC} = R_{AC} = \text{constante}$.

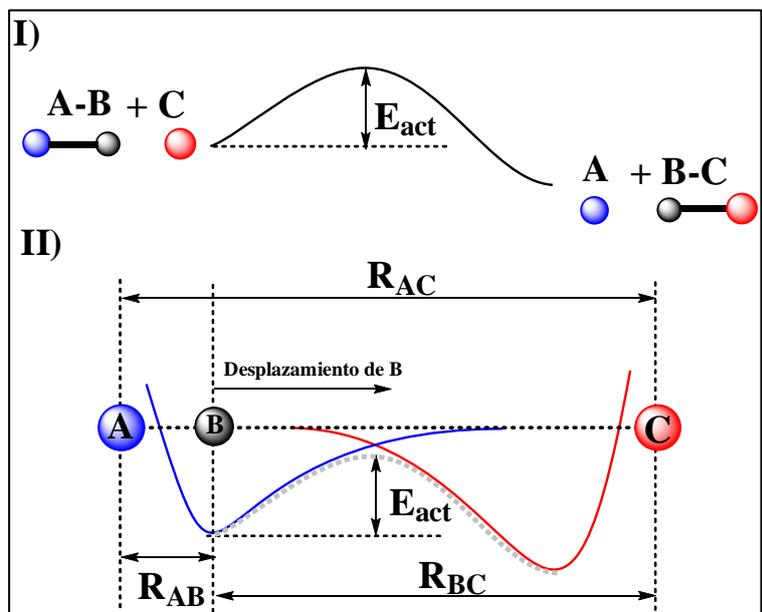


Figura 4.9

Sin embargo, para que el átomo B se desplace a lo largo de la línea (camino de reacción), se necesita vencer la energía potencial de vibración del enlace, hasta que la curva E-distancia del enlace A-B (línea azul), se entrecruce con la del enlace B-C (línea roja). A dicha energía se le denomina energía de activación, y es la energía necesaria para que la reacción ocurra.

En realidad, la situación es más compleja, ya que los átomos A y C también pueden moverse, y los tres átomos no tienen por qué estar situados sobre el mismo eje. En la Figura 4.10 se representa la superficie de energía potencial del sistema, cuando los tres átomos están sobre el mismo eje. El camino de reacción se define como la región de mínima energía que permite pasar de uno de los valles ($A-B + C$) al otro ($A + B-C$).

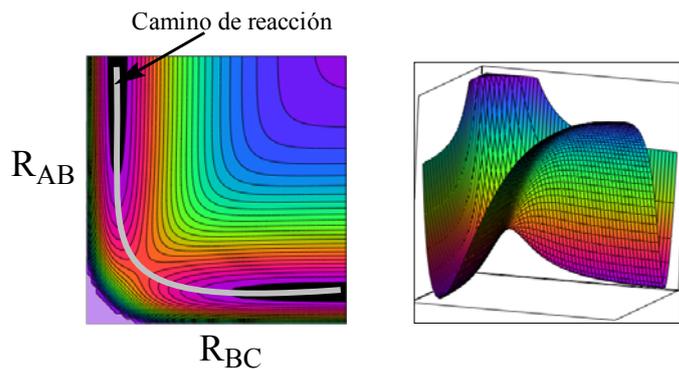


Figura 4.10

APÉNDICE 4.2. Sistemas de unidades y ley de Coulomb.

En el sistema de unidades internacional o MKS, la ley de Coulomb se expresa mediante la relación:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.36)$$

En este sistema, la carga es una unidad fundamental, el Coulombio, utilizándose la expresión anterior para definir las unidades de la permeabilidad en el vacío, ϵ_0 , que vale;

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N} \cdot \text{m}^2 \quad (4.37)$$

En el sistema cgs o Gaussiano, la ley de Coulomb se expresa mediante

$$F = \frac{q_1 q_2}{k \cdot r^2} \quad (4.38)$$

Donde en el vacío $k = \epsilon/\epsilon_0 = 1$, es adimensional, denominándose a k , constante dieléctrica. En este sistema $1/4\pi\epsilon_0 = 1$, y no tiene unidades. Además, en este sistema, la carga no es una unidad fundamental. Por contra, se utiliza la ecuación anterior para definir las unidades de carga, que se denomina ues (unidad electrostática de carga), siendo:

$$\text{ues} = \text{cm} \cdot \sqrt{\text{dina}} \quad \text{además} \quad 1\text{C} = 3 \times 10^9 \text{ ues} \quad (4.39)$$

Este hecho, origina ciertos problemas a la hora de definir las unidades de otras magnitudes. Veamos el ejemplo de la polarizabilidad. De acuerdo a la ecuación (4.26):

$$\mu = q \cdot x = \alpha \cdot E \Rightarrow \alpha = \frac{q \cdot x}{E} \quad (4.40)$$

El campo eléctrico se define como $E = F/q$, por lo tanto

$$E = \frac{F}{q} \cdot \frac{\text{dinas}}{\text{ues}} \Rightarrow \alpha = \frac{q \cdot x}{E} = \frac{\text{ues}^2 \cdot \text{cm}}{\text{dinas}} = \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{dinas} \cdot \text{cm}}{\text{dinas}} = \text{cm}^3 = \text{Volumen} \quad (4.41)$$

Es decir, en el sistema cgs la polarizabilidad tiene unidades de volumen. Sin embargo, en el sistema MKS:

$$E = \frac{F}{q} \cdot \frac{\text{Newton}}{\text{Coulombios}} \Rightarrow \alpha = \frac{q \cdot x}{E} = \frac{\text{C}^2 \cdot \text{m}}{\text{N}} = \left(\frac{\text{C}^2}{\text{N} \cdot \text{m}^2} \right) \text{m}^3 = 4\pi\epsilon_0 \cdot \text{m}^3 = 4\pi\epsilon_0 \cdot \text{Volumen} \quad (4.42)$$

Es decir, en el sistema MKS la polarizabilidad tiene unidades de volumen por las unidades de la permeabilidad en el vacío.

APENDICE 4.3. Cálculo de la Energía de dispersión de London.

Supongamos un átomo de hidrógeno aislado. La ecuación de Schrödinger, que permite determinar sus estados energéticos puede escribirse mediante:

$$H\psi = (T + V)\psi = E\psi \quad \text{siendo} \quad V = -\frac{e^2}{r} \quad (4.43)$$

Donde r es la distancia entre el núcleo y el electrón. Supongamos ahora que tenemos dos átomos de hidrógeno próximos, separados una distancia R (Figura 4.6). La ecuación de Schrödinger de este sistema vendrá dada por:

$$H\psi = (T_1 + T_2 + V)\psi = E\psi \quad \text{siendo} \quad V = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + V_{\text{Interac}} = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + V_1 + V_2 + V_3 \quad (4.44)$$

Donde T_1 y T_2 son las energías cinéticas de cada electrón, y los términos $-e^2/r_1$ y $-e^2/r_2$, representan las energías de atracción entre cada electrón y su núcleo, en unidades c.g.s. Si no existiera interacción entre los átomos de hidrógeno ($V_1 = V_2 = V_3 = 0$), la ecuación de Schrödinger sería la de dos átomos independientes, pero los átomos interaccionan y debemos añadir los términos V_1 y V_2 (ecuación 4.29) que da cuenta del acoplamiento de los osciladores, así como las interacciones entre partículas cruzadas representadas por:

$$V_3 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 + x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R + x_2} \quad (4.45)$$

En esta ecuación, los dos primeros términos corresponden a la repulsión entre las cargas positivas y negativas, mientras que los dos siguientes corresponden a la energía de atracción entre electrón y protón de átomos distintos (ver Figura 4.6). En la anterior expresión, se incluye el sentido del desplazamiento en los propios valores de x_1 y x_2 , por lo que el signo no se especifica. Los desplazamientos en la oscilación de los electrones (x_1 y x_2), deben ser muy inferiores a la distancia de acercamiento entre átomos (R) (ver Figura 4.6), por lo que, $R \gg x_1$ y x_2 . Si además se tiene en cuenta que: $(1+x/R)^{-1} = 1 - (x/R) + (x/R)^2 - \dots$, podemos escribir que:

$$V_3 = \frac{e^2}{R} \left[1 + \left(1 + \frac{x_1 + x_2}{R} \right)^{-1} - \left(1 + \frac{x_1}{R} \right)^{-1} - \left(1 + \frac{x_2}{R} \right)^{-1} \right] \approx \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (4.46)$$

Sumando las ecuaciones (4.30) y (4.46), la energía potencial total de interacción será:

$$V_{\text{Interac}} = V_1 + V_2 + V_3 \approx \frac{e^2}{2\alpha} (x_1^2 + x_2^2) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (4.47)$$

Este término hay que introducirlo en la ecuación de Schrödinger (ecuación 4.44) y resolverla. Sin embargo $|V_{\text{Interac}}| \ll |-e^2/r_1|$, es decir, V_{Interac} es solo una pequeña perturbación de la energía del

átomo de hidrógeno. Cuando esto ocurre, es posible resolver la perturbación de forma independiente. Para ello, se construye una ecuación de Schrödinger con la energía cinética de los dos osciladores, y con la energía potencial V_{Interac} de los osciladores acoplados. La energía total del sistema será la suma de las energías de los átomos de hidrógeno más la que se obtenga de esta ecuación de Schrödinger. Para resolver la ecuación de los osciladores acoplados, se realiza un cambio de variables. Llamaremos

$$y_1 = \frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}} \quad y_2 = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}} \quad (4.48)$$

Puede demostrarse fácilmente que:

$$y_1^2 + y_2^2 = x_1^2 + x_2^2 \quad y_1^2 - y_2^2 = 2x_1x_2 \quad (4.49)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.47) se obtiene

$$V_{\text{Interac}} = \frac{e^2}{2\alpha} [y_1^2 + y_2^2] + \frac{e^2}{R^3} [y_1^2 - y_2^2] = \frac{e^2}{2\alpha} \left[1 + \frac{2\alpha}{R^3} \right] y_1^2 + \frac{e^2}{2\alpha} \left[1 - \frac{2\alpha}{R^3} \right] y_2^2 \quad (4.50)$$

Llamaremos:

$$k_1 = \frac{e^2}{\alpha} \left[1 + \frac{2\alpha}{R^3} \right] \quad k_2 = \frac{e^2}{\alpha} \left[1 - \frac{2\alpha}{R^3} \right] \quad (4.51)$$

Por lo tanto:

$$V_{\text{Interac}} = \frac{k_1}{2} y_1^2 + \frac{k_2}{2} y_2^2 \quad (4.52)$$

La introducción de esta ecuación en la ecuación de Schrödinger, conduce a una expresión de fácil solución. En efecto, las variables y_1 e y_2 , pueden considerarse como variables independientes, por lo que el problema de dos osciladores acoplados, con idénticas constante de fuerza k , puede resolverse como un problema de dos osciladores independientes, con constantes de fuerza k_1 y k_2 . En la lección 2 se analizó la solución de la ecuación de Schrödinger para dos sistemas independientes, y vimos que la función de onda total es el producto de las funciones de onda independientes, y la energía total es la suma de las energías de los sistemas independientes. Como nuestros sistemas independientes son dos osciladores armónicos, cuyas soluciones conocemos, podremos escribir que la energía total es:

$$E = E_{y_1} + E_{y_2} = h\nu_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \quad (4.53)$$

Donde v_1 y v_2 son dos números cuánticos independientes que toman valores $v = 0, 1, 2, \dots$, y siendo:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{R^3}} = \nu \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{R^3}} \quad \nu_2 = \nu \sqrt{1 - \frac{2\alpha}{R^3}} \quad (4.54)$$

Sustituyendo en (4.53)

$$E = \frac{h\nu}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{2\alpha}{R^3}} + \sqrt{1 - \frac{2\alpha}{R^3}} \right] (1 + \nu_1 + \nu_2) \quad (4.55)$$

Debido a que α es proporcional al volumen, y R es la separación entre dos átomos, es evidente que $2\alpha/R^3 \ll 1$, si se tiene en cuenta que para $y \ll 1$

$$(1 + y)^n = 1 + ny + \frac{n(n-1)y^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)y^3}{3!} + \dots \quad (4.56)$$

Puede deducirse que

$$E = \frac{h\nu(1 + \nu_1 + \nu_2)}{2} \left[\left(1 + \frac{\alpha}{R^3} - \frac{\alpha^2}{2R^6} + \frac{\alpha^3}{2R^9} - \frac{5\alpha^4}{9R^{12}} + \dots \right) + \left(1 - \frac{\alpha}{R^3} - \frac{\alpha^2}{2R^6} - \frac{\alpha^3}{2R^9} - \frac{5\alpha^4}{9R^{12}} + \dots \right) \right] = h\nu \left(1 - \frac{\alpha^2}{2R^6} - \frac{5\alpha^4}{9R^{12}} + \dots \right) (1 + \nu_1 + \nu_2) \quad (4.57)$$

Si suponemos que ambos osciladores están en el estado fundamental ($\nu_1 = \nu_2 = 0$), y despreciamos los términos con potencia de R superior a 6, dicha energía será:

$$E = h\nu \left(1 - \frac{\alpha^2}{2R^6} \right) \quad (4.58)$$

Cuando los átomos están muy alejados ($R \rightarrow \infty$), no interaccionarán, por lo que la energía será la de dos osciladores independientes.

$$E_0 = h\nu \quad (4.59)$$

Puede deducirse que cuando los átomos se aproximan, la disminución de energía del sistema, o energía de interacción, viene dada por

$$E_{\text{int}} = E - E_0 = -\frac{h\nu\alpha^2}{2R^6} \quad (4.60)$$

CUESTIONES

- 1) A partir de visualizar la forma de las funciones ψ_0 y ψ_2 (ver Figura 4.4), ¿Es posible conocer si la integral extendida a todo el espacio $\int \psi_0 x \psi_2 dx$, es o no cero, sin efectuar ningún cálculo numérico?.
- 2) A que frecuencia aparece la banda de absorción infrarroja del CO. En la Tabla 4.1, se da el valor de $h\nu$, para dicha molécula.
- 3) ¿Que se entiende por una *Regla de Selección espectroscópica*?
- 4) En el sistema oscilador armónico, la ecuación de Schrödinger puede escribirse en la forma

$$H\psi_v = (p^2 + q^2)\psi_v = \varepsilon_v \psi_v \quad \text{donde } p = -i \frac{d}{dq}, \quad \varepsilon_v = 2v+1, \text{ y } v \text{ en un número entero que puede tomar los}$$

valores 0, 1, 2, etc. Para este sistema se definen los operadores ascendentes y descendentes en la forma: $h_+ = q - ip$, y $h_- = q + ip$. Determinar si ψ_v es función propia del conmutador $[h_+, h_-]$, y en caso positivo, el valor propio correspondiente.

PROBLEMAS

- 1) Las funciones de onda correspondientes a los niveles más bajos del sistema oscilador armónico son:

$$\psi_0 = C_0 e^{-\beta x^2/2} \quad \psi_1 = C_1 x e^{-\beta x^2/2}$$

Normalizar, y comprobar que estas funciones son ortogonales.

- 2) Para el estado fundamental del sistema oscilador armónico, calcúlese los valores medios de las observables posición y momento, y compruébese que se cumple el principio de incertidumbre.
- 3) Para el caso del problema anterior, calcúlense los valores medios de los operadores energía cinética y energía potencial.
- 4) Demostrar que si ψ es una función propia del oscilador armónico, las funciones $\psi_+ = h_+ \psi$, y $\psi_- = h_- \psi$, también son funciones propias de dicho operador.
- 5) Cierta estado del oscilador armónico viene dado por la función: $\psi = N(8q^3 - 12q)e^{-q^2/2}$. Determina de qué estado se trata y su energía: Datos: $H = p^2 + q^2$, $p = -i(\partial/\partial q)$, $\varepsilon = 1 + 2v$.