

2 Espectroscopía vibracional

2.1 Bases físicas: vibraciones moleculares

2.2 Espectroscopías vibracionales

2.3 Modos normales y simetría

2.4 Otros aspectos

2.5 Interpretación de espectros

La espectroscopía vibracional es una técnica física ampliamente usada por los químicos inorgánicos desde los años 40, particularmente gracias al desarrollo de espectrómetros IR y Raman fiables y fáciles de usar. Es una técnica amplia en su aplicabilidad ya que cualquier muestra con enlaces covalentes tiene algún tipo de espectro vibracional, es fácil de estudiar tanto gases, como líquidos, sólidos o disoluciones, y los espectros se pueden registrar en condiciones extremas de temperatura o presión.

2.1 Bases físicas: vibraciones moleculares

Moléculas diatómicas. Una molécula diatómica tiene 6 grados de libertad: 3 de traslación, 2 de rotación y 1 de vibración. Suponiendo un comportamiento de oscilador armónico, la fuerza vale $F(x) = -kx$, donde k es la constante de fuerza y x es el desplazamiento desde el equilibrio. La frecuencia de vibración es

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

donde μ es la masa reducida de los dos átomos. La energía de vibración está cuantizada:

$$E_{\nu} = h\omega(\nu + 1/2)$$

donde el número cuántico $\nu = 0, 1, 2, \dots$. En un vibrador armónico, los niveles de energía están igualmente espaciados (figura 2.1a). En realidad, un enlace químico no es verdaderamente un oscilador armónico, lo implica, entre otras cosas, que los niveles no están igualmente espaciados (figura 2.1b).

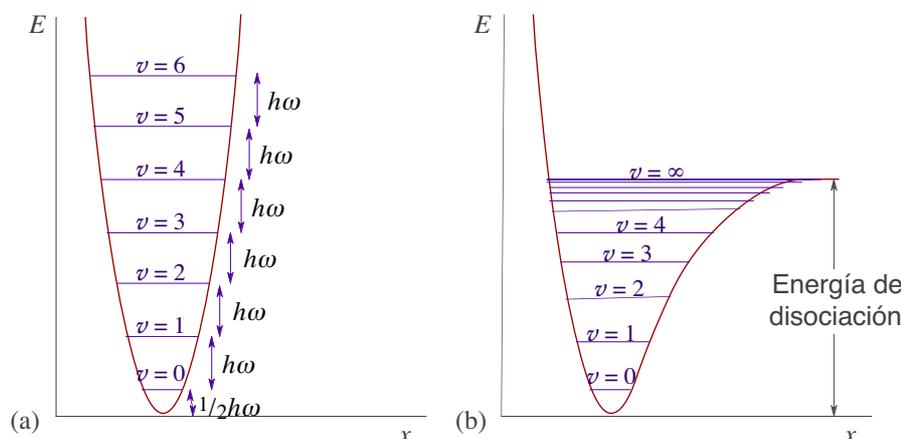


Figura 2.1. (a) Energía potencial para un oscilador armónico. Las rayas horizontales indican las energías permitidas. (b) Un enlace químico no es verdaderamente un oscilador armónico pues la energía potencial aumenta más cuando disminuimos la distancia por debajo de la del equilibrio que cuando la aumentamos. En un oscilador inarmónico los niveles de energía no están igualmente espaciados.

Sólo a 0 K todas las moléculas están vibrando en el estado fundamental. A temperaturas mayores de 0 K, parte de las moléculas vibran en estados excitados. La ley de distribución de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\pm(E_i \pm E_j)/kT}$$

predice que la ocupación de estados excitados es mayor cuando la temperatura es alta y cuando las diferencias de energía entre estados son pequeñas. El valor de kT a temperatura ambiente (0,026 eV, 200 cm^{-1}) es similar a las diferencias de energía entre niveles vibratorios de moléculas diatómicas de átomos pesados como Br_2 o I_2 (del orden de 0,04 eV, 300 cm^{-1}), por lo que sus estados excitados se encontrarán significativamente poblados. En cambio, las moléculas diatómicas ligeras (p. ej. H_2 , CO , O_2 , HCl) vibran a mayores frecuencias (del orden de 0,4 eV, 3000 cm^{-1}) por lo que únicamente el estado fundamental se encuentra a temperatura ambiente significativamente poblado.

Moléculas poliatómicas y modos normales de vibración. Una molécula de N átomos tiene $3N$ grados de

libertad: 3 de traslación, 3 de rotación (2 si es lineal), $3N-6$ de vibración ($3N-5$ si es lineal). Los movimientos de vibración de una molécula se pueden descomponer en oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase y que se llaman *modos normales de vibración*, cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica (figura 2.2).

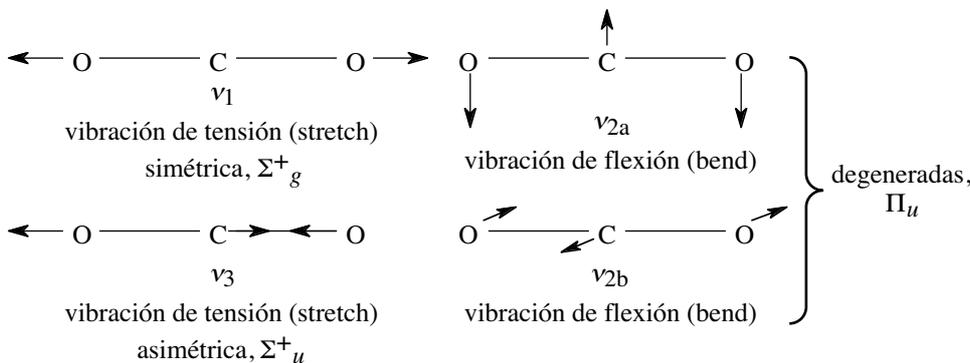


Figura 2.2. Modos normales de vibración de la molécula de CO_2 . Dos son de *tensión* y otros dos de *flexión*. Normalmente, el número de vibraciones de *tensión* coincide con el de enlaces. La simetría de un modo normal de vibración es el de una representación irreducible.

Obsérvese que son modos puros de vibración en los que el centro de gravedad de la molécula no se traslada, pues el desplazamiento del carbono y oxígenos se compensa entre sí.

2.2 Espectroscopías vibracionales

Espectroscopía infrarroja (IR). Las vibraciones moleculares producen oscilaciones en las cargas eléctricas con frecuencias gobernadas por las frecuencias normales de vibración del sistema. Un dipolo molecular oscilante puede interactuar directamente con una radiación electromagnética de la misma frecuencia, produciendo la absorción de energía *por resonancia*. Estas absorciones aparecen en el infrarrojo. Las reglas de selección para la espectroscopía infrarroja son:

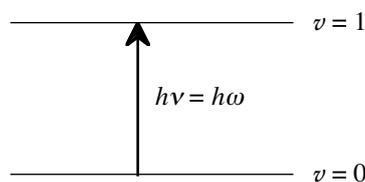


Figura 2.3. El IR es una espectroscopía de resonancia. Una molécula con un modo normal de vibración de frecuencia ω y diferencia de energía entre niveles vibratorios $h\omega$ absorbe un fotón de energía $h\nu$ cuando $\omega = \nu$. La absorción representada en la figura corresponde a una banda fundamental ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$).

- **Regla de selección específica:** Sólo están permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos: $\Delta\nu = \pm 1$. Al ser el IR una espectroscopía de absorción, y no de emisión, $\Delta\nu = +1$. La banda más importante de un modo de vibración es la debida a la transición entre el estado más poblado y el primer estado excitado: $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ y recibe el nombre de *banda fundamental*.
- **Regla de selección global:** La vibración molecular tiene que producir un dipolo oscilante para que pueda absorber energía. Así las vibraciones del CO_2 (figura 2.2) ν_2 y ν_3 son activas en el IR, mientras que ν_1 es inactiva. En moléculas más complejas es útil aplicar las propiedades de simetría de las vibraciones para determinar las que son activas. Una vibración molecular da lugar a una banda activa en el IR si, y sólo si, la simetría de la vibración es la misma que la de una o más coordenadas x, y, z .

Espectroscopía Raman. Estudia la luz *dispersada* en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre niveles cuánticos. Pero la colisión entre fotón y molécula también puede dispersar el fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión (efecto Raman, figura 2.4).

Las líneas Raman son muy débiles ya que sólo un 0,001% de la radiación incidente se dispersa, y, de ésta, sólo 1% es radiación Raman. La dispersión Raman *no* es una interacción de resonancia. La interacción se produce entre la polarización de la nube electrónica y el vector oscilante de la radiación. La *regla de selección global* para esta espectroscopía dice que la vibración tiene que cambiar la polarizabilidad de la molécula para que sea activa. En términos de simetría, una vibración origina una

banda fundamental sí, y sólo sí, la simetría de la vibración es igual a al menos uno de los componentes del tensor de polarizabilidad α de la molécula ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$). Así las vibraciones ν_2 y ν_3 del CO_2 son inactivas en el Raman, mientras que ν_1 es activa.

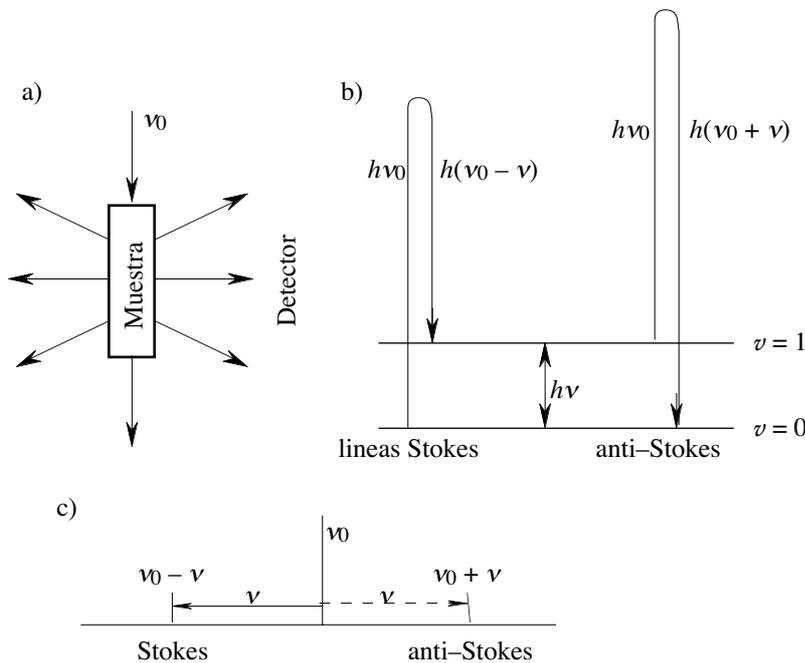


Figura 2.4. a) Una radiación electromagnética de frecuencia ν_0 se dispersa parcialmente al interactuar con una muestra. b) Efecto Raman. La energía de una parte de los fotones dispersados disminuye en $h\nu$ debido a la transferencia de energía a la muestra en forma vibracional (líneas de Stokes). Si los niveles vibracionales excitados están suficientemente poblados, es posible observar también la dispersión de fotones cuya energía ha aumentado en $h\nu$ (líneas de anti-Stokes). c) En el detector se observa una banda intensa en ν_0 , debida a la luz dispersada sin efecto Raman, y otra banda (línea de Stokes) mucho más débil a una frecuencia $\nu_0 - \nu$, donde ν corresponde a una frecuencia vibracional. A veces es posible observar, aunque mucho más débilmente, la línea anti-Stokes a $\nu_0 + \nu$.

Raman e infrarrojo. Raman e infrarrojo son técnicas complementarias a la hora de estudiar las frecuencias vibracionales de una molécula. Por ejemplo, en el CO_2 la banda fundamental ν_1 sólo es observable en el Raman, mientras que las bandas fundamentales ν_2 y ν_3 sólo lo son en el IR. El Raman también tiene interés para el estudio de sustancias en disolución acuosa (p. ej. en medios biológicos) ya que el agua absorbe fuertemente en el IR, tapando otras bandas, pero no en el Raman. Por otra parte, es difícil técnicamente obtener espectros IR por debajo de 100 cm^{-1} . En Raman, la frecuencia ν_0 no está relacionada con la diferencia de niveles y, de hecho, generalmente cae en el visible o ultra-violeta cercano. Por ello no existe problema en observar desplazamientos de Raman menores de 100 cm^{-1} y hasta 10 cm^{-1} (las bandas por debajo de esta frecuencia aparecen tapadas por la banda ν_0).

2.3 Modos normales y simetría

Absorciones del H_2O . El número de bandas presentes en el IR y Raman para una especie aporta información sobre su simetría y, por tanto, sobre su estructura. En la figura 2.5 se muestran las vibraciones normales de la molécula de H_2O . En la tabla 2.1 se comparan las vibraciones de una molécula lineal como la de CO_2 con otra angular como la de H_2O .

Deducción sistemática de los modos normales. Es conveniente disponer de un método sistemático para determinar las vibraciones activas y racionalizar el estudio de moléculas más complejas. Podemos utilizar la teoría de grupos para hallar las representaciones *irreducibles* de los modos normales, siguiendo un método análogo al desarrollado en el tema 1 para las combinaciones de orbitales. Los 9 grados de libertad de la molécula de agua, se pueden representar situando tres vectores x, y, z , sobre cada átomo (figura 2.6), de forma que podemos determinar el comportamiento de simetría (la representación reducible) de los 9 vectores, y averiguar qué combinación de representaciones irreducibles da el mismo comportamiento:

- 1 Se determina la representación de simetría para los 9 vectores. Ello supone obtener el carácter de estos 9 vectores frente a cada clase de operación del grupo aplicando las siguientes reglas:

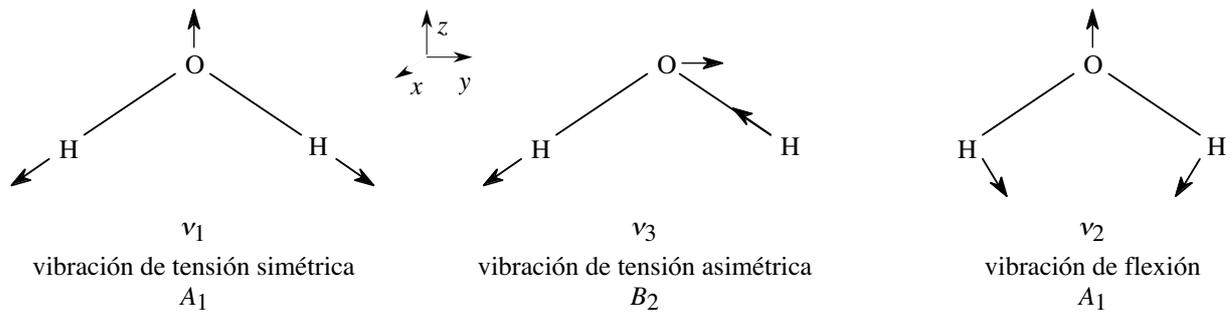


Figura 2.5. Modos normales de vibración de la molécula de H_2O . La molécula de agua tiene 9 grados de libertad, 3 de traslación, 3 de rotación y 3 de vibración. Al ser angular, tiene un modo más de rotación y uno menos de vibración que la molécula lineal de CO_2 . Dos de los modos de vibración son de *tensión* y el otro de *flexión*. Todos son activos en IR y Raman.

Tabla 2.1. Modos normales y su actividad en IR y Raman para moléculas XY_2

Moléculas lineales, $D_{\infty h}$ (ejemplo: CO_2 gas)				Moléculas angulares, C_{2v} (ejemplo: H_2O líquida)			
Vibración	Simetría	Actividad	$\nu(\text{cm}^{-1})$ (*)	Vibración	Simetría	Actividad	$\nu(\text{cm}^{-1})$ (*)
ν_1 (tensión)	Σ_g^+	Raman	1388, 1285 (**)	ν_1 (tensión)	A_1	IR y Raman	3450
ν_{2a} (flexión)	Π_u	IR	667	ν_2 (flexión)	A_1	IR y Raman	1640
ν_{2b} (flexión)				(***)			
ν_3 (tensión)	Σ_u^+	IR	2349	ν_3 (tensión)	B_2	IR y Raman	3615

* En espectroscopía vibracional, la posición de las bandas suele darse en números de onda por cm. El rango más habitual de registro es entre 4000 y 400 cm^{-1} (IR medio), aunque también hay absorciones a frecuencias mayores (IR lejano) o menores (IR cercano).

** Desdoblada debido a la resonancia de Fermi.

*** El modo de flexión de una molécula lineal que queda perpendicular al plano molecular al pasar a una molécula angular, se convierte en modo de rotación.

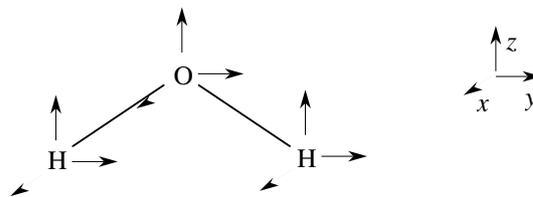


Figura 2.6. Los 9 vectores de la molécula de agua.

- Los 3 vectores de un átomo aportan carácter nulo si cambia de posición al aplicarle una operación.
- Si el átomo no cambia de posición al aplicarle una operación, los 3 vectores de un átomo aportan:
 - + 3, para la operación E .
 - 3, para la operación i .
 - + 1, para la operación σ .
 - + 1 + $2 \cos\theta$, para la operación $C(\theta)$.
 - 1 + $2 \cos\theta$, para la operación $S(\theta)$.

En nuestro ejemplo:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	9	-1	1	3

2 Se determina la combinación de representaciones irreducibles que resulta en la representación determinada en el punto anterior.

En nuestro ejemplo:

$$n(A_1) = (1/4) (1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot 1) = 3$$

$$n(A_2) = (1/4) (1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot (-1)) = 1$$

$$n(B_1) = (1/4) (1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot (-1)) = 2$$

$$n(B_2) = (1/4) (1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot 1) = 3$$

Por tanto:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Estas representaciones incluyen no sólo los modos vibracionales sino también los traslacionales y rotacionales. Buscando en la tabla de caracteres, el comportamiento de las coordenadas x, y, z y de los rotores R_x, R_y, R_z :

$$\Gamma_{\text{tras}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

Por lo que:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$$

Moléculas XY_3 planas y piramidales. Una molécula plana como la de BF_3 pertenece al grupo D_{3h} , mientras que una piramidal como el NH_3 pertenece al grupo C_{3v} . Ambos tipos de moléculas tienen 12 grados de libertad, 3 de traslación, 3 de rotación y 6 de vibración. De estos últimos, 3 son de tensión (hay tres enlaces) y 3 de flexión. La representación reducible de los 12 grados de libertad es

D_{3h}							C_{3v}			
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	-2	4	-2	2	Γ	12	0	2
	$\Gamma = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$						$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$			
	$\Gamma_{\text{tras}} = E' + A''_2$						$\Gamma_{\text{tras}} = A_1 + E$			
	$\Gamma_{\text{rot}} = A'_2 + E''$						$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + E$			
	$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 + 2E' + A''_2$						$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$			
	tensión: $A'_1 + E'$						tensión: $A_1 + E$			
	flexión: $A''_2 + E'$						flexión: $A_1 + E$			

Los modos normales y su actividad en IR y Raman se recogen en la tabla 2.2.

Reducción de la simetría. Los resultados obtenidos para moléculas XY_2 (tabla 2.1) o moléculas XY_3 (tabla 2.2) muestran que una reducción de simetría (de lineal a angular o de plana a piramidal) puede aumentar el número de bandas activas en el IR o Raman. El motivo es que la reducción de la simetría de una molécula también disminuye la de sus vibraciones, pudiendo desaparecer las razones de simetría por las que una vibración no modificaba el momento dipolar o la polarizabilidad de la molécula en la alta simetría. Así, por ejemplo, la vibración de tensión simétrica ν_1 de moléculas XY_3 no modifica el momento dipolar en geometrías planas (ver figuras en tabla 2.2), donde su simetría es A'_1 , pero modifica el momento en el eje z en una molécula piramidal, donde su simetría es A_1 . La vibración ν_2 modifica la componente z del momento dipolar en ambas geometrías, y posee idéntica simetría que la ν_1 en la piramidal (A_1), pero distinta en la plana (A''_2 y A'_1). Esto se puede entender bien por teoría de grupos, observando la siguiente tabla:

D_{3h}							C_{3v}						
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A'_1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2	A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1		z					

Tabla 2.2. Modos normales y su actividad en IR y Raman para moléculas XY_3

Moléculas planas, D_{3h} (ejemplo: $^{10}BF_3$ gas)				Moléculas piramidales, C_{3v} (ejemplo: NH_3 gas)			
Vibración	Simetría	Actividad	$\nu(cm^{-1})$	Vibración	Simetría	Actividad	$\nu(cm^{-1})$
ν_1 (tensión)	A'_1	Raman	888	ν_1 (tensión)	A_1	IR y Raman	3337,5, 3335,9 (*)
ν_2 (flexión)	A''_2	IR	718	ν_2 (flexión)	A_1	IR y Raman	968,1, 931,6 (*)
ν_{3a} (tensión)	E'	IR y Raman	1505	ν_{3a} (tensión)	E	IR y Raman	3414
ν_{3b} (tensión)							
ν_{4a} (flexión)	E'	IR y Raman	482	ν_{4a} (flexión)	E	IR y Raman	1627,5
ν_{4b} (flexión)							

* Desdoblada debido a la resonancia de Fermi.

Las representaciones A'_1 y A''_2 de un grupo D_{3h} se diferencian justamente en su comportamiento frente a las operaciones de simetría que distingue a este grupo del C_{3v} , por lo que en éste último grupo se agrupan en una única representación A_1 . La correlación entre las representaciones irreducibles de un grupo y las de sus subgrupos se recogen en las “Tablas de descenso de simetría”.

Un grupo de simetría es **subgrupo** de otro cuando todas las operaciones de simetría del primero son operaciones de simetría del segundo.

Una segunda razón por la que puede aumentar el número de bandas activas al disminuir la simetría es por desdoblamiento de modos normales degenerados. La tabla 2.3 muestra los modos normales de vibración de la molécula de metano.

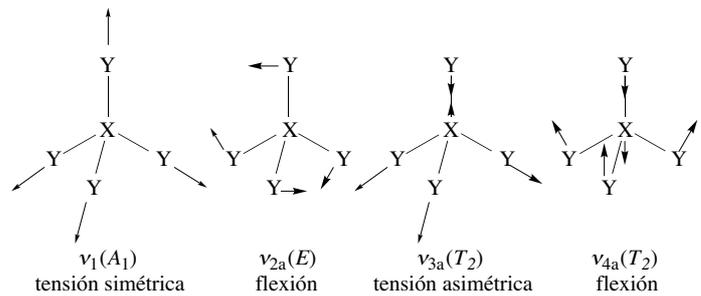
La tabla 2.4 correlaciona los modos normales de una molécula tetraédrica XY_4 (T_d) con los de moléculas derivadas de la sustitución de uno o más átomos de Y por Z. La gráfica que la acompaña compara dos modos de tensión de una molécula XY_4 con los análogos de una molécula XY_3Z .

En resumen, la reducción de simetría de una molécula puede aumentar el número de bandas activas

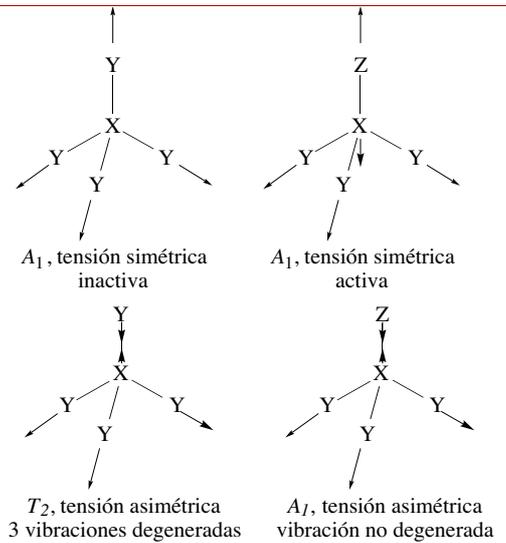
- por desdoblamiento de modos normales degenerados en la alta simetría pero no en la baja, y
- por aparición de bandas inactivas en la alta simetría pero no en la baja.

Tabla 2.3. Modos normales y su actividad en IR y Raman para moléculas tetraédricas, T_d (ejemplo: CH_4 gas)

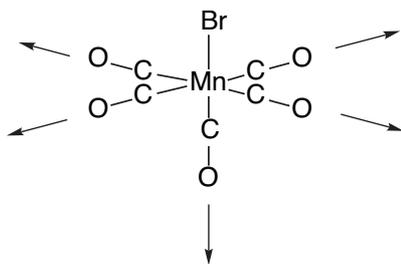
Vibración	Simetría	Actividad	ν (cm^{-1})
ν_1 (tensión)	A_1	Raman	2917
ν_{2a} (flexión)	E	Raman	1534
ν_{2b} (flexión)			
ν_{3a} (tensión)	T_2	IR y Raman	3019
ν_{3b} (tensión)			
ν_{3c} (tensión)			
ν_{4a} (flexión)	T_2	IR y Raman	1306
ν_{4b} (flexión)			
ν_{4c} (flexión)			

**Tabla 2.4. Correlación de modos normales para moléculas tetraédricas**

$XY_4(T_d)$		$XY_3Z(C_{3v})$		$XY_2X_2(C_{2v})$	
Sim.	Actividad	Sim.	Actividad	Sim.	Actividad
A_1	Raman	A_1	IR, Raman	A_1	IR, Raman
E	Raman	E	IR, Raman	A_1	IR, Raman
				A_2	Raman
T_2	IR y Raman	A_1	IR, Raman	A_1	IR, Raman
				E	IR, Raman
T_2	IR y Raman	A_1	IR, Raman	B_1	IR, Raman
				B_2	IR, Raman
				B_2	IR, Raman



Determinación parcial de las vibraciones. Habitualmente desearíamos determinar únicamente los modos de tensión, pues son generalmente los más informativos. Por otra parte, y como veremos más adelante, las vibraciones de algunos enlaces se acoplan poco con las del resto de enlaces de la molécula. Por ejemplo, las vibraciones de tensión CO del carbonilo $Mn(CO)_5Br$ se pueden considerar independientes de las del resto de la molécula y son las más informativas ya que son intensas y aparecen en una zona del espectro donde raramente aparecen otro tipo de vibraciones. Por ello nos interesa saber cómo se determinan los modos normales de tensión CO de una molécula como la anterior. Para ello, debemos considerar el comportamiento de simetría de cinco vectores situados a lo largo de los enlaces CO y que representan cada uno de ellos la vibración de tensión de cada enlace individual:



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{tensión}}$	5	1	1	3	1

$$\Gamma_{\text{tensión(CO)}} = 2A_1 + B_1 + E$$

Luego, en el IR esperamos observar tres bandas ($2A_1 + E$) debidas a las vibraciones de tensión C–O. El análisis de vibraciones es válido también para las vibraciones Mn–C, por lo que para éstas esperamos también la observación de tres bandas de idénticas simetrías. Finalmente, en el espectro de IR de dicha molécula deberíamos observar una banda para la vibración de tensión Mn–Br (su simetría sería A_1 pero el que sea activa en el IR se puede deducir simplemente de la asimetría del enlace).

2.4 Otros aspectos

Intensidad de las señales. En el infrarrojo, la intensidad de una banda depende de la variación del momento dipolar con la coordenada del modo de vibración (du/dx). Las bandas en el infrarrojo varían ampliamente en intensidad, incluso entre las absorciones de una misma molécula.

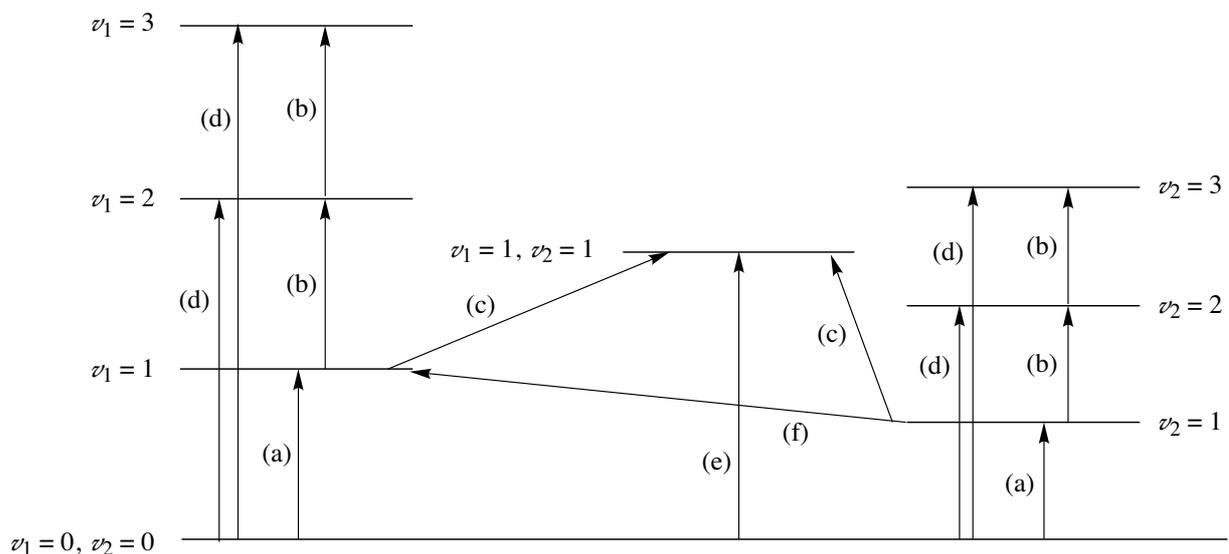
- Es posible que no se observen bandas, no por estar prohibidas sino por ser muy débiles. Así, por ejemplo, la banda de tensión CN del HCN no puede ser observada por métodos convencionales por ser muy débil.
- Los enlaces muy polares suelen dar señales intensas (p. ej., OH).
- Una banda prohibida puede ser tan intensa como una permitida.

En Raman, la intensidad de una banda depende de la variación de la polarizabilidad con la coordenada del modo de vibración ($d\alpha/dx$). La intensidad en Raman depende más de la molécula que de la naturaleza de la propia banda. Para una misma molécula, las bandas *permitidas* suelen ser de parecida intensidad.

- Por ejemplo, disolventes como el benceno o el tetracloruro de carbono absorben fuertemente en el Raman, mientras que el agua tiene absorciones muy débiles.
- La ausencia de una banda en Raman indica con mayor probabilidad una regla de simetría que la ausencia de una banda en el infrarrojo.
- Las absorciones prohibidas dan bandas mucho más débiles que las permitidas de la misma molécula, por lo que son fácilmente diferenciables.

Bandas no fundamentales. Además de las transiciones que dan lugar a las bandas fundamentales, se pueden observar otras transiciones que se resumen en la tabla 2.5. Las *bandas calientes* deberían aparecer exactamente a la misma frecuencia que la fundamental correspondiente en un oscilador armónico, pero ya hemos señalado que un enlace químico no lo es exactamente. La aportación de estas bandas puede ser

Tabla 2.5. Tipos de transiciones vibracionales



Transiciones formalmente permitidas ($\Delta v_i = \pm 1$)			Transiciones formalmente prohibidas ($\Delta v_i \neq \pm 1$)		
Nombre	Símbolo	Ejemplos	Nombre	Símbolo	Ejemplos
a) Banda fundamental	ν_i	$v_1 = 0 \rightarrow v_1 = 1$ $v_2 = 0 \rightarrow v_2 = 1$	d) Sobretono ($1^\circ, 2^\circ, \dots$)	$2\nu_i, 3\nu_i, \dots$	$v_1 = 0 \rightarrow v_1 = 2$ $v_2 = 0 \rightarrow v_2 = 3$
b) Banda caliente	$(n+1)\nu_i - n\nu_i$	$v_1 = 2 \rightarrow v_1 = 3$ $v_1 = 3 \rightarrow v_1 = 4$	e) Banda de combinación	$\nu_i + \nu_j$	$v_1 = 0, v_2 = 0 \rightarrow v_1 = 1, v_2 = 1$
c) Banda caliente		$v_1 = 1, v_2 = 0 \rightarrow v_1 = 1, v_2 = 1$	f) Banda de diferencia	$\nu_i - \nu_j$	$v_1 = 0, v_2 = 1 \rightarrow v_1 = 1, v_2 = 0$

significativa para vibraciones de baja energía (hasta $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) en las que la ocupación de los estados excitados no es despreciable. Los sobretonos, bandas de combinación y de diferencia, formalmente prohibidas para un oscilador armónico, pueden observarse y ser confundidas con otras (principalmente en el IR por las razones señaladas anteriormente). La actividad de estas transiciones, una vez violada la regla fundamental $\Delta\nu = \pm 1$, es gobernada por las mismas reglas de selección de simetría que se aplican a las fundamentales. La representación de un sobretono o de una banda de combinación se obtiene haciendo el producto directo de las representaciones de las vibraciones combinadas, $\Gamma = \Gamma_i \times \Gamma_j$. Por ejemplo, la simetría del primer sobretono de la vibración $\nu_2(A''_2)$ de una molécula XY_3 plana (D_{3h}) es $\Gamma = A''_2 \times A''_2 = A'_1$ (este resultado puede ser obtenido *a mano* o utilizando las “Tablas de productos directos”).

Sobretonos y bandas de combinación pueden a veces dar lugar a bandas inusualmente fuertes en los espectros IR y Raman, compartiendo su intensidad con una banda fundamental cercana de la misma simetría (resonancia de Fermi, figura 2.7).

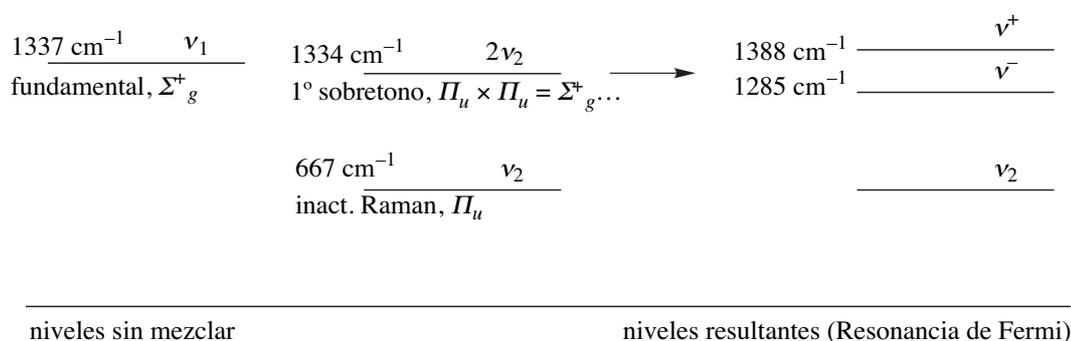


Figura 2.7. Resonancia de Fermi. En el espectro Raman del CO_2 se espera una única banda fundamental ν_1 debida a la vibración de tensión simétrica Σ_g^+ . En su lugar, se observan dos bandas intensas a 1285 y 1388 cm^{-1} . La explicación es que la banda fundamental debería aparecer a 1337 cm^{-1} . Pero la vibración de flexión fundamental $\nu_2(\Pi_u)$ está a 667 cm^{-1} y su segundo sobretono debería aparecer cerca de 1334 cm^{-1} , próximo de ν_1 . Como $\Pi_u \times \Pi_u$ contiene Σ_g^+ , este componente del sobretono se mezcla con la banda fundamental ν_1 dando lugar a dos bandas de intensidad similar, cada una aproximadamente 50% sobretono, 50% fundamental.

El efecto de la fase en los espectros (figura 2.8). En un gas, la rotación de las moléculas está cuantizada, de forma que una transición vibracional puede ir simultáneamente acompañada del cambio en los modos rotatorios. Como en la rotación hay implicadas energías inferiores que en la vibración, el resultado es que cada banda vibracional consiste en varias líneas próximas por encima y por debajo de la de la transición que no implica cambios en el modo rotacional. En un aparato de baja resolución, únicamente se ve la envolvente de todo el conjunto de líneas, mientras que en un aparato de suficiente resolución podría observarse la estructura fina. Esta estructura no existe en fases condensadas ya que en ellas la rotación no está cuantizada. Como resultado, las bandas son más estrechas lo que tiene como ventajas una mayor intensidad y una menor probabilidad de solapamiento entre bandas.

En líquidos y, sobre todo, en sólidos amorfos, las moléculas están bajo la influencia de entornos locales aleatorios. Como resultado de las diferencias entre las moléculas de la muestra, las bandas de aquellas vibraciones que interaccionen fuertemente con el entorno pueden ensancharse mucho. En un sólido cristalino, las moléculas están ordenadas y no existe el efecto de la aleatoriedad. Por ello, las señales son estrechas, sobre todo en Raman. En IR, las bandas de los sólidos pueden ensancharse por efectos de reflexión de superficie, aunque éstos se minimizan si se muele muy finamente la muestra en la preparación de ésta.

El espectro de una muestra sólida puede presentar más bandas de las esperadas en base a la simetría molecular de una molécula aislada. Ello se debe a que la simetría de la molécula es reducida por el

entorno (figura 2.9). Una última complicación en un sólido cristalino es la aparición de *modos de vibración de red*, que suponen movimientos de las moléculas como tales en lugar de sus átomos. Estas

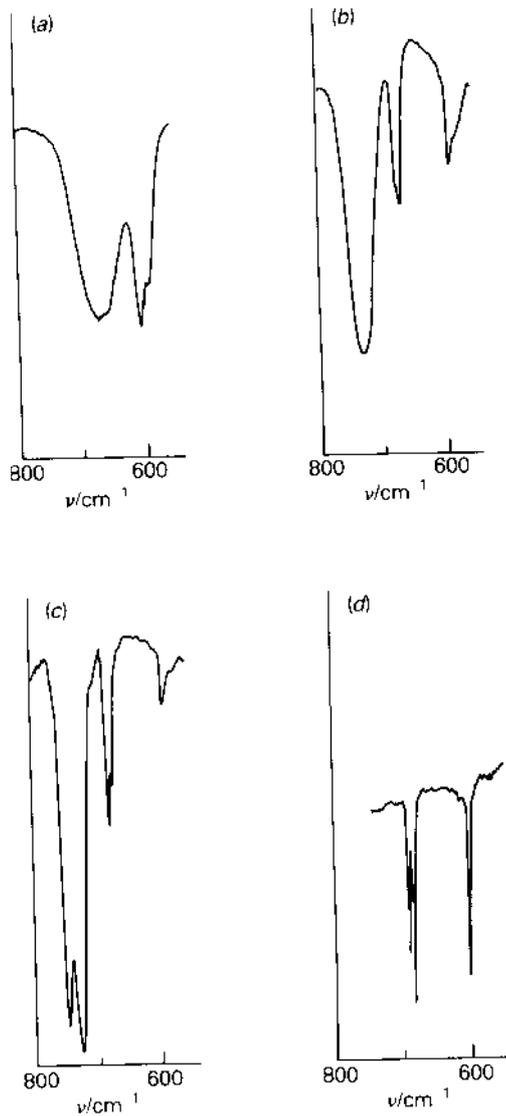


Figura 2.8. Partes de los espectros de IR de una muestra (a) como gas, (b) como sólido amorfo, (c) como sólido cristalino, (d) aislada en una matriz de argón sólido. En fase gaseosa, las bandas son anchas, pero tienen formas distintivas. El sólido amorfo da señales ligeramente anchas (como también el líquido), pero el sólido cristalino tiene señales más estrechas y se observan desdoblamientos que dependen de la simetría del cristal. El espectro en matriz tiene líneas muy estrechas con pequeños desdoblamientos, que son efecto de la matriz. Las frecuencias para el gas y la matriz son aproximadamente iguales, pero las bandas están desplazadas en el resto de fases (Tomado de E. A. V. Ebsworth *et al.* “Structural Methods in Inorganic Chemistry” Blacwell Scientific Publications).

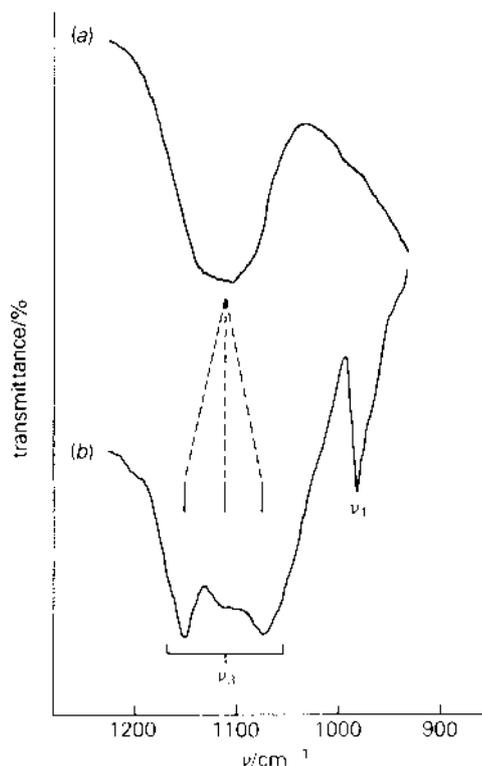


Figura 2.9. Espectros IR del SO_4^{2-} (a) en disolución y (b) en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cristalino. El modo que es inactivo en disolución (ν_1) se vuelve activo en sólido, a la vez que se rompe la triple degeneración de ν_3 . (Tomado de E. A. V. Ebsworth *et al.* “Structural Methods in Inorganic Chemistry” Blacwell Scientific Publications).

vibraciones aparecen a bajas frecuencias (las interacciones entre moléculas son débiles) y pueden ser obviadas salvo en el caso de estudio del IR lejano. Sin embargo, podrían combinarse con modos de alta frecuencia complicando la interpretación de los espectros.

Una muestra puede también prepararse en matrices de gas inerte (por ejemplo, argón) mediante congelación de soluto y gas inerte en proporción 1:500 a muy bajas temperaturas (10–15 K). En estas condiciones las moléculas están aisladas, como en el gas, pero no hay acoplamiento vibración–rotación.

Frecuencias de grupo. Se observa que las frecuencias de un grupo dado, sobre todo en el caso de las vibraciones de tensión, aparecen en rangos estrechos del espectro, independientemente de la molécula en la que el grupo se encuentra (p. ej. $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$ para tensiones C=O). Estos rangos, recogidos en tablas de frecuencias de grupos (ver tablas de IR), son útiles a la hora de asignar las bandas de un espectro.

Este concepto de frecuencias de grupo parece estar en contradicción con la idea expuesta anteriormente por la que las frecuencias se asignan a modos normales que implican al conjunto de la molécula. En la molécula de CO_2 , por ejemplo, cada uno de los dos modos normales de tensión implica al 50% a ambos enlaces C–O, vibrando en fase o fuera de fase, lo que explica las dos frecuencias observadas (dos vibraciones puras de dos enlaces C–O iguales absorberían a la misma frecuencia). Sin embargo, los dos enlaces de una molécula disimétrica XYZ pueden participar en proporción muy diferente en cada modo de tensión. Si los parámetros vibratorios de los enlaces XY e YZ (masa y fuerza) difieren suficientemente, cada modo estará básicamente asociado con la vibración en un enlace. En otras palabras, si Z fuera mucho más ligero que X, la vibración del enlace YZ no afectaría ni sería afectada por la del resto de la molécula.

Como norma general, se puede suponer que las vibraciones de cada grupo son independientes del resto de la molécula, sobre todo en el caso de grupos como OH, NH, NH_2 , CH_2 , CH_3 , CO, C–halógeno, metal–halógeno, etc. En ocasiones, deberemos tener en cuenta que la vibración de un grupo puede estar fuertemente acoplada con la del resto de la molécula. Así, por ejemplo, las vibraciones N–B y B–F en el complejo $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ están fuertemente acopladas.

Las frecuencias de vibración de un grupo particular dependen de las masas de los átomos enlazados y de la constante de fuerza de los enlaces. Para las vibraciones de tensión, se pueden dar unas tendencias generales:

- Las frecuencias de tensión son menores para los átomos pesados.
- Las frecuencias de tensión son menores para los enlaces débiles.
- Las frecuencias de tensión varían muy poco en conjuntos de compuestos relacionados.

Las frecuencias de las vibraciones de flexión son mucho más variables aunque también pueden aparecer en rangos característicos.

Cuando existen varios modos posibles de coordinación de un ligando a un metal, las frecuencias de vibración permiten establecer en muchos casos el modo existente en un complejo dado. Así, los modos de coordinación *nitro* y *nitrito* del NO_2^- se distinguen porque las dos vibraciones de tensión NO aparecen a frecuencias próximas en el complejo *nitro* pero distantes en el *nitrito*, donde una está asociada con la vibración del enlace sencillo N–O puente y la otra con el enlace doble N=O terminal (tabla 2.6). Por otra parte, los dos modos más habituales de coordinación del grupo carbonilo se distinguen fácilmente por la frecuencia de sus vibraciones de tensión CO: $2125\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ para carbonilos terminales, $1850\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ para carbonilos puente. Las vibraciones de tensión CO son particularmente interesantes porque aparecen en una zona limpia del espectro, en la que otras vibraciones son muy poco frecuentes. La frecuencia de tensión de un carbonilo metálico se puede relacionar con la retrodonación π del metal al CO: la retrodonación debilita el enlace CO y, por tanto, hace descender la frecuencia de vibración.

Tabla 2.6. Vibraciones de tensión de complejos del NO_2^-

Modo coordinación	$\nu_a(\text{NO}, \text{cm}^{-1})$	$\nu_s(\text{NO}, \text{cm}^{-1})$
NO_2^- libre	1250	1335
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1386	1337
	$\nu(\text{N=O}, \text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{N-O}, \text{cm}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]$	1468	1065

Efecto de los isótopos. La frecuencia de vibración es dependiente de la masa de los átomos, por lo que los diferentes isótopos dan señales a frecuencias diferentes. H/D es el caso en el que la variación de la masa es proporcionalmente mayor y, por tanto, en el que se producen los máximos desplazamientos isotópicos (tabla 2.7).

Tabla 2.7. Vibraciones de tensión del hidrógeno molecular

Vibración	H_2	HD	D_2
$\nu(\text{cm}^{-1})$	4395,2	3817,1	3118,5

El efecto isotópico es menor para los átomos del 2º período. Para los elementos del 3º y siguientes periodos, los desplazamientos isotópicos son menores de $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$. El efecto isotópico puede ser aprovechado para la identificación y asignación de bandas. Por ejemplo, de la comparación de los siguientes datos se deduce que la banda que aparece a 1934 cm^{-1} en $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ debe asignarse a la vibración Co–H.

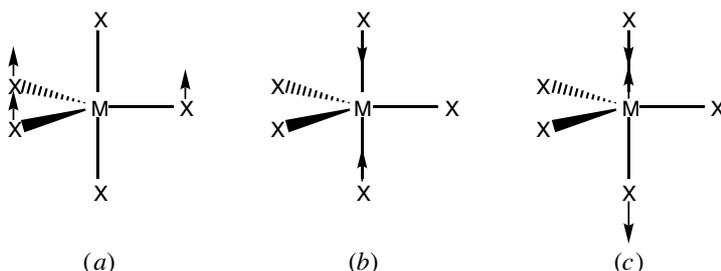
Complejo	$\nu(\text{CO})$ y $\nu(\text{Co-H o Co-D})$ en cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$	2121, 2062, 2043, 1934
$[\text{Co}(\text{CO})_4\text{D}]$	2120, 2058, 2043, 1396

Bibliografía complementaria

K. Nakamoto “Infrared and Raman Spectra”, Wiley–Interscience, New York, 4ªed., **1986**, 484 páginas.
I. S. Butler, J. F. Harrod “Química Inorgánica. Principios y aplicaciones”, Addison–Wesley Iberoamericana, **1992**, 780 páginas, capítulo 6.

Seminarios

- 2.1 ¿Cuáles de los siguientes modos normales de vibración de una molécula bipiramidal trigonal MX_5 son activos en el infrarrojo? ¿Qué etiqueta corresponde a su comportamiento de simetría?



- 2.2 El espectro de Raman en estado vapor del XeF_4 exhibe tres bandas a 554 , 524 y 218 cm^{-1} , mientras que en el infrarrojo se observan otras tres a 586 , 291 y 123 cm^{-1} . La geometría de esta molécula, ¿es plano cuadrada o tetraédrica?

24 | Determinación estructural de compuestos inorgánicos

- 2.3 Demuestra que los siguientes datos vibracionales para el $[\text{InCl}_2]^-$ son congruentes con una geometría angular. IR y Raman: 328, 291 y 177 cm^{-1} .
- 2.4 El complejo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ presenta las siguientes bandas de tensión Pd–Cl en el espectro vibracional: 321 (IR), 303 (Raman), 275 (Raman). Haz una propuesta sobre su geometría.
- 2.5 El espectro IR de agrupaciones MO_2^{n+} presenta en la zona de vibraciones de tensión M=O:
- dos bandas para especies como VO_2^+ , MoO_2^{2+} o WO_2^{2+} (en las zonas 922–910 y 907–876 cm^{-1}),
 - una banda para especies como UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} o AmO_2^{2+} (en la zona 940–850 cm^{-1}).
- Señala las especies *cis* y las *trans*.
- 2.6 El complejo planocuadrado $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ se puede presentar en dos formas isómeras. Las bandas asignadas a las vibraciones Pt–Cl de uno de los isómeros aparecen a 365 cm^{-1} (IR) y 318 cm^{-1} (Raman). ¿Cuál es dicho isómero?
- 2.7 Muestra como un estudio de los espectros IR y Raman de PF_4H en estado líquido puede servir para decidir entre las dos posibles estructuras basadas en una coordinación de bipirámide trigonal en torno al fósforo.
- 2.8 El espectro vibracional del pentacarbonilo de hierro en estado líquido presenta las siguientes absorciones la zona de $\nu(\text{CO})$: 2114 (Raman), 2031 (IR, Raman), 1994 (IR), 1984 (Raman) cm^{-1} . Haz una propuesta sobre su geometría.
- 2.9 El tratamiento de $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ con Br^- produce el compuesto carbonilo aniónico octaédrico $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}_2]^-$, que muestra cuatro picos $\nu(\text{CO})$ en su espectro de IR en una disolución de CH_2Cl_2 . ¿Cuál es la estructura de este complejo aniónico?
- 2.10 La simetría del ion nitrato se reduce a C_{2v} cuando se coordina monodentado a un metal. ¿Qué efecto se observará en el espectro IR?
- 2.11 En el espectro del BF_3 , las bandas IR que corresponden a vibraciones de tensión B–F asimétricas muestran un desdoblamiento marcado debido a la presencia de cantidades significativas tanto de ^{10}B como de ^{11}B en el boro natural. Sin embargo, la banda Raman a 888 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de tensión simétrica B–F no muestra tales efectos isotópicos. ¿Por qué?

Soluciones a los seminarios

- 2.1 Son activos (a) y (c). Grupo de simetría D_{3h} (a) A_2'' , (b) A_1' , (c) A_2'' .
- 2.2 En la estructura tetraédrica (T_d), los 9 modos normales de vibración se distribuyen de la siguiente forma: $A_1(\text{R}) + E(\text{R}) + 2T_2(\text{IR}, \text{R})$, mientras que en la estructura plano cuadrada (D_{4h}), los modos son: $A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + B_{2g}(\text{R}) + A_{2u}(\text{IR}) + B_{2u}(-) + 2E_u(\text{IR})$. Por ello, se propone la estructura plano cuadrada.
- 2.3 En una estructura AX_2 angular (C_{2v}), los 3 modos normales de vibración se distribuyen de la siguiente forma: $2A_1(\text{IR}, \text{R}) + B_2(\text{IR}, \text{R})$. Por tanto, los datos mostrados son coherentes con la estructura angular (3 bandas coincidentes en IR y Raman).
- 2.4 Para una estructura tetraédrica (T_d), los 4 modos normales de tensión Pd–Cl se distribuyen de la siguiente forma: $A_1(\text{R}), T_2(\text{IR}, \text{R})$. Se esperaría 1 banda que aparecería únicamente en el Raman y 1 banda que aparecería tanto en IR como Raman. Para una estructura plano cuadrada (D_{4h}), los 4 modos normales de tensión Pd–Cl se distribuyen de la siguiente forma: $A_{1g}(\text{R}), B_{1g}(\text{R}), E_u(\text{IR})$. Se esperarían 2 bandas que aparecerían únicamente en el Raman y 1 banda que aparecería únicamente en IR. Por ello se propone una estructura plano cuadrada.
- 2.5 Los dos modos normales de tensión de un grupo AX_2 son el simétrico y la antisimétrico. Para una disposición lineal ($D_{\infty h}$), el modo simétrico (Σ_g^+) es inactivo en el IR, mientras que el simétrico (Σ_u^+) es activo. En una angular (C_{2v}), tanto el simétrico (A_1) como el antisimétrico (B_2) son activos en IR. En (a), aparecen 2 bandas en IR, por lo que la disposición es angular, mientras que en (b), la presencia de una única banda parece indicar que se trata de una disposición lineal.
- 2.6 Se trata del isómero *trans*.
- 2.7 Para una estructura con el hidrógeno en posición axial (C_{3v}) se espera:
Bandas de tensión: $3A_1(\text{IR}, \text{R}) + E(\text{IR}, \text{R})$ Bandas de flexión: $A_1(\text{IR}, \text{R}) + 3E(\text{IR}, \text{R})$
Para una estructura con el hidrógeno en posición ecuatorial (C_{2v}) se espera:
Bandas de tensión: $3A_1(\text{IR}, \text{R}) + B_1(\text{IR}, \text{R}) + B_2(\text{IR}, \text{R})$ Bandas de flexión: $2A_1(\text{IR}, \text{R}) + A_2(\text{R}) + 2B_1(\text{IR}, \text{R}) + 2B_2(\text{IR}, \text{R})$
El número de bandas activas en IR y Raman difiere entre ambas estructuras posibles.
- 2.8 Estructura de pirámide de base cuadrada (C_{4v}): $2A_1(\text{IR}, \text{R}) + E(\text{IR}, \text{R}) + B_1(\text{R})$.

Estructura de bipirámide trigonal (D_{3h}): $2A'_1(\text{R}) + E'(\text{IR}, \text{R}) + A''_2(\text{IR})$.

Por ello, se propone la estructura de bipirámide trigonal (4 bandas: 2 activas sólo en Raman, 1 sólo en IR, y 1 en IR y R).

- 2.9 Pueden existir dos isómeros octaédricos, uno con los átomos de bromo en *cis* (C_{2v}) y el otro en *trans* (D_{4h}). Los 4 modos normales de vibración CO presentan simetrías $2A_1(\text{IR}, \text{R}) + B_1(\text{IR}, \text{R}) + B_2(\text{IR}, \text{R})$ para la primera disposición (4 bandas CO activas en el IR en total), y $A_{1g}(\text{R}) + B_{1g}(\text{R}) + E_u(\text{IR})$ para la segunda (1 banda CO activa en el IR). Por tanto, se trata del isómero *cis*.
- 2.10 Vibraciones de tensión y actividad en IR para una estructura plana XY_3 (D_{3h}): A'_1 inactiva, E' activa.
 Por reducción de simetría a C_{2v} : $A'_1 \rightarrow A_1$ (activa), $E' \rightarrow A_1$ (activa) + B_2 (activa).
 Se pasa de una a tres bandas de tensión nitrógeno-oxígeno activas en el IR.
- 2.11 La vibración de tensión simétrica, a diferencia de las antisimétricas (ver tabla 2.2), no supone desplazamiento del átomo central que, en este caso, es el boro. Por tanto, su frecuencia no es sensible a la masa de éste.