

VIBRACIONES MOLECULARES

Problema 1. Como ocurre con otros sistemas, por ejemplo el de los niveles electrónicos en un átomo, los estados de vibración de las moléculas están cuantizados y su energía viene dada por la siguiente expresión:

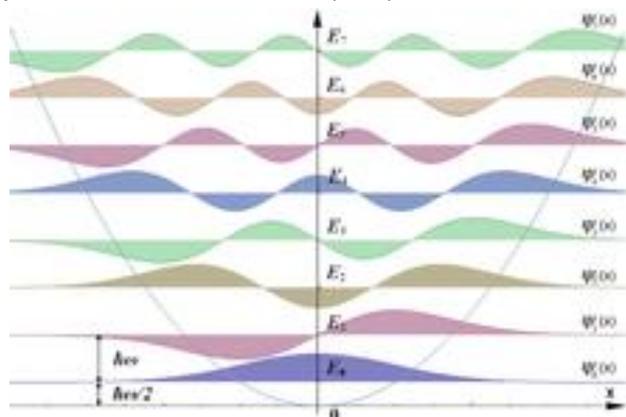
$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Donde ω es su frecuencia de oscilación y n es el modo de vibración. Una forma de excitar moléculas individuales en superficies a niveles vibracionales más energéticos es mediante un microscopio de efecto túnel, donde se aplica una diferencia de potencial eléctrica. Obtened la relación entre el potencial aplicado necesario para excitar una molécula desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado y la frecuencia de vibración de dicha molécula.

Respuesta:

Por una parte, la energía comunicada por el microscopio al aplicar una diferencia de potencial V entre la punta del microscopio y la muestra (donde se encuentran las moléculas) es: $W = q \cdot V$

Por otro lado, el salto de energía que debe producirse en la molécula para excitarla desde el estado fundamental ($n=0$, donde nótese que la energía es no nula a diferencia de la predicción clásica) hasta el primer estado excitado ($n=1$) se obtiene restando los correspondientes valores de E_n en la fórmula proporcionada en el enunciado.

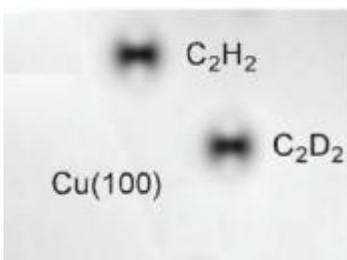


Se obtiene: $\Delta E = \hbar\omega$. Este resultado es válido para cualesquiera dos estados consecutivos $n=m$ y $n=m+1$, no solo entre $n=0$ y $n=1$.

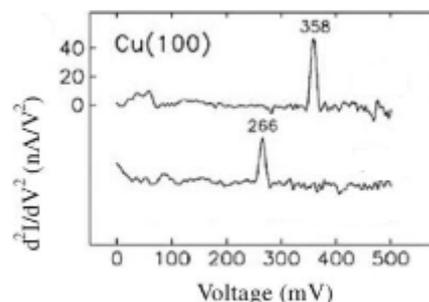
Igualando ambas expresiones de la energía (principio de conservación de la energía) se obtiene el potencial eléctrico: $V = \frac{\hbar\omega}{q}$. Podemos ver que el potencial eléctrico es proporcional a la frecuencia de vibración de la molécula.

En la figura adjunta se representan funciones de onda correspondientes a modos de vibración moleculares. Recuerda a los modos de vibración de una cuerda con dos extremos fijos (ondas estacionarias de un sistema ligado)

Problema 2. Un grupo de investigación depositó moléculas de C_2H_2 (acetileno) y de C_2D_2 (acetileno deuterado) en una superficie de cobre [Cu (100)], tal como se muestra en la figura adjunta, donde C es Carbono, H es Hidrógeno y D es Deuterio.

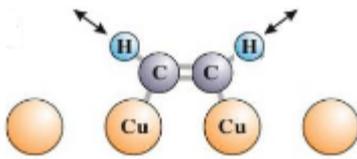


Seguidamente se estudió la señal (d^2I/dV^2) de ambas moléculas en función del voltaje aplicado. Cuando el voltaje aplicado corresponde a una energía igual a la diferencia entre el



estado fundamental de vibración y el primer excitado de una molécula, se observa un pico en dicha señal debido a la excitación de la molécula [problema 1].

Identificad cuál de las dos gráficas obtenidas (ver figura adjunta) corresponde a los modos de vibración del C_2H_2 y cual a los del C_2D_2 (Ayuda: Aproximar las vibraciones en los enlaces C-H y C-D a un Movimiento Armónico Simple en el cual, debido a que el C es mucho más pesado que el H y el D, podemos simplificar el problema por el de dos partículas de distinta masa oscilando en resortes idénticos).

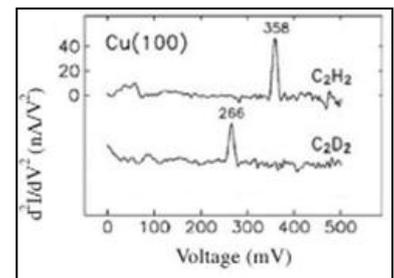


Respuesta: Como los átomos de carbono son mucho más pesados que los de hidrógeno y deuterio, se puede hacer la aproximación de suponer que están en reposo y considerar que la vibración de la molécula se manifiesta mediante movimientos oscilatorios de los dos átomos de hidrógeno o de deuterio (ver figura adjunta). Así, la vibración entre dos átomos con masas muy distintas se puede tratar como un Movimiento Armónico Simple (MAS) como se haría con una masa vibrando en un muelle, donde en este caso el papel del muelle lo cumple el enlace (C-H o C-D) y la masa que oscila es la del átomo más ligero (hidrógeno o deuterio).

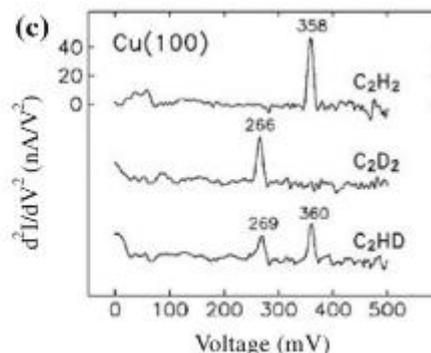
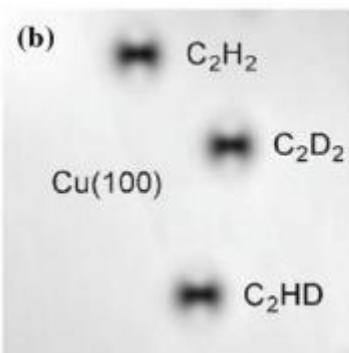
Para relacionar los datos experimentales de voltaje con la vibración molecular, usamos la solución del problema anterior, $V = \frac{hw}{q}$, que revela que el voltaje aplicado es proporcional a la frecuencia de vibración de las moléculas.

Necesitamos relacionar la frecuencia de vibración con la masa del átomo ligero. Como $m_D = 2m_H$ y en el MAS $w = \sqrt{k/m}$, se obtiene: $w_D = w_H/\sqrt{2}$.

Por tanto, se deduce que el primer espectro corresponde al C_2H_2 y el segundo al C_2D_2 , pues para el C_2D_2 el voltaje necesario para excitar la vibración molecular es aproximadamente un factor $\sqrt{2}$ menor (aunque no exactamente, pues $266 \cdot \sqrt{2} = 376$).



Ampliación: Los investigadores también depositaron la molécula C_2HD y estudiaron los espectros de las tres moléculas, obteniendo los resultados que se observan en la figura adjunta.



Al analizar conjuntamente todos los resultados es importante notar que en la molécula de C_2HD están presentes ambos modos vibracionales y los resultados numéricos enseñan que, aunque dichos modos vibracionales se pueden seguir tratando independientemente y mediante la aproximación del MAS, lógicamente, su frecuencia de vibración no es exactamente la misma que cuando se tiene solo uno de ellos en la molécula.

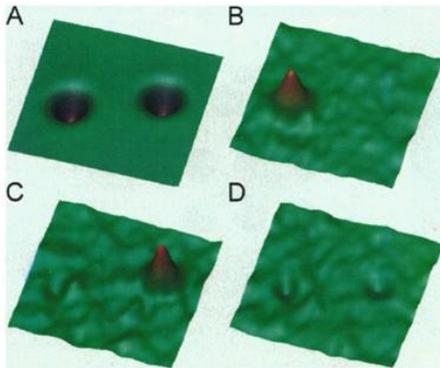
Las figuras del ejercicio provienen de los siguientes artículos: Stipe B.C., Rezaei M.A., Ho W., *Science* 280 (1998) y Ho, W. *Frontiers Science Series*, 321-330 (2000).

La aproximación de las vibraciones de átomos ligeros por un modelo de MAS no solo se puede utilizar en espectroscopía de moléculas individuales en un microscopio de efecto túnel; también en la espectroscopía de absorción IR o en la espectroscopía Raman en moléculas o sólidos, en las cuales se

logra de nuevo información sobre los modos vibracionales del sistema a partir de la interacción de la luz con la materia. Por ejemplo, en el siguiente artículo el cociente de frecuencias entre los modos de absorción IR debidos a los iones H^- y D^- en el BaCIF es de 1.40, de nuevo muy cercano a $\sqrt{2}$: Jumeau, D., Yuste, M., Taurel, L. and Billardon, M. Physics Letters A, 44(3), 189 (1973).

Comentarios del artículo del que trata el ejercicio sobre la utilidad de esta investigación

Fig. 4. Spectroscopic spatial imaging of the inelastic channels for C_2H_2 and C_2D_2 . (A) Regular (constant current) STM image of a C_2H_2 molecule (left) and a C_2D_2 molecule (right). Data are the average of the STM images recorded simultaneously with the vibrational images. The imaged area is 48 Å by 48 Å. d^2I/dV^2 images of the same area recorded at (B) 358 mV, (C) 266 mV, and (D) 311 mV are the average of four scans of 25 min each with a bias modulation of 10 mV. All images were scanned at 1 nA dc tunneling current. The symmetric, round appearance of the images is attributable to the rotation of the molecule between two equivalent orientations during the experiment.



“Conocer los modos activos de vibración de las moléculas [adsorbidas en las superficies], además de sus energías de vibración, puede dar lugar a la comprensión de su lugar de adsorción en la superficie, su orientación y los cambios del enlace tras la adsorción. Esta comprensión es necesaria para elucidar los fenómenos superficiales y para procesos tecnológicamente relevantes como la catálisis heterogénea y el crecimiento epitaxial. Los espectros vibracionales también son huellas dactilares de moléculas adsorbidas y se pueden utilizar para su identificación química.”

En 1952, Schrödinger escribió que nunca se lograría experimentar con una sola molécula. En los años 80, se desarrolló el microscopio de efecto túnel (STM), gracias al cual se logró interactuar con átomos y moléculas individuales, valiéndole el premio Nobel a sus inventores (Binnig y Rohrer) en 1986. El artículo en el que está basado el ejercicio, de 1998, fue pionero en el uso del STM para realizar espectroscopía vibracional de moléculas individuales, como se comenta en el artículo de Gimzewski y Joachim de *Science* 283 (1999). Debido a que la componente inelástica de corriente generada por la excitación de las vibraciones moleculares (que da lugar a los picos en la señal de d^2I/dV^2) es minoritaria respecto a la corriente túnel generada por otros procesos, tuvieron que utilizar un STM de baja temperatura (de pocos K) y acumular los datos durante 10 horas sin “perder de vista” a la molécula en cuestión.

Manuel Alonso Orts

[Problemas de Física de Materiales y de Física Biomédica para Bachillerato](#)