



ESTRUCTURA DE LA MATERIA

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECTROS (MW, IR y RAMAN) DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS.

**David de Miguel Armisén
Juan Manuel Ruiz Muñoz**
10 de diciembre de 2023

1. Objetivos

La práctica tiene como objetivo principal adquirir familiaridad con los espectros rotacionales y vibracionales de moléculas diatómicas, centrándose específicamente en el análisis de los espectros de microondas (MW), infrarrojo (IR) y Raman de la molécula de cloruro de hidrógeno (HCl), mediante la aplicación de diversos modelos teóricos.

2. Introducción

En la presente práctica se hará un estudio y obtención de los espectros en el rango del microondas, infrarrojo y raman.

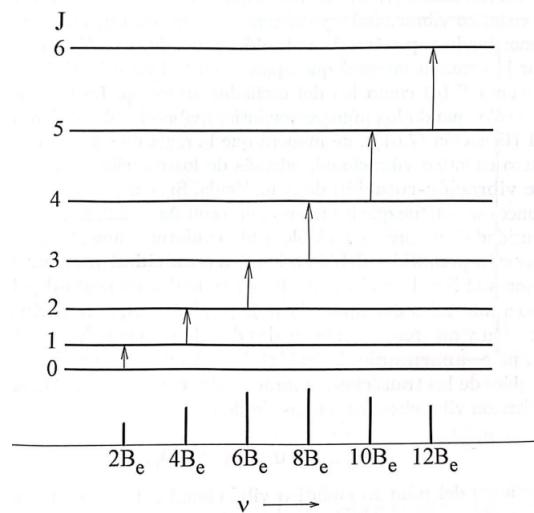


Figura 1: Formación del espectro de rotación pura de una molécula diatómica.

En la figura anterior podemos observar como se genera el espectro de rotación pura, que estudiaremos cuando tratemos el espectro de la molécula de cloruro de hidrógeno en el rango del microondas. Aquí podemos observar como los saltos se producen siguiendo las reglas de selección para J y como el espaciado entre frecuencias se mantiene constante. Esto se volverá a comentar de manera más analítica en su respectivo apartado.

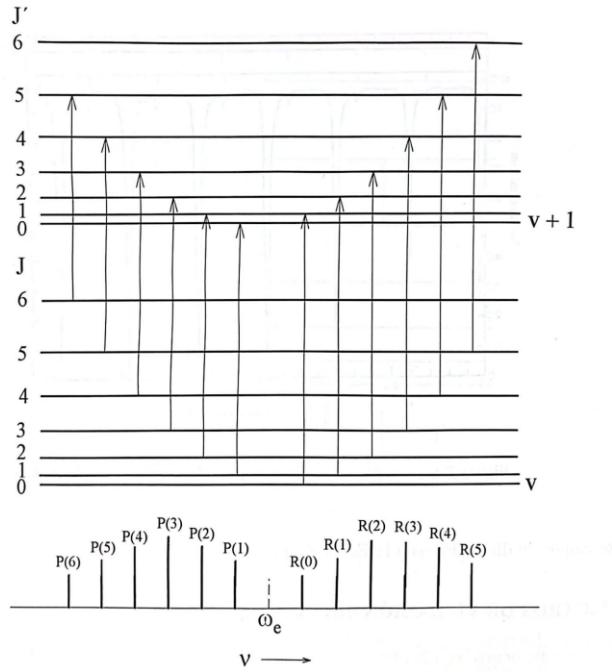


Figura 2: Formación del espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica.

En este caso, observar cómo se forma el espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica. Podemos observar cómo si tuviéramos dos espectros, separados por una frecuencia w_e , del mismo tipo que en rotación pura. Tendremos una rama P que cumplirán que $\Delta J = -1$, que son las frecuencias que se encuentran a la izquierda de w_e mientras que en la rama R tendremos que $\Delta J = +1$. Podemos observar, que se satisfacen las reglas de selección, cosa que posteriormente comprobaremos en el caso particular del HCl .

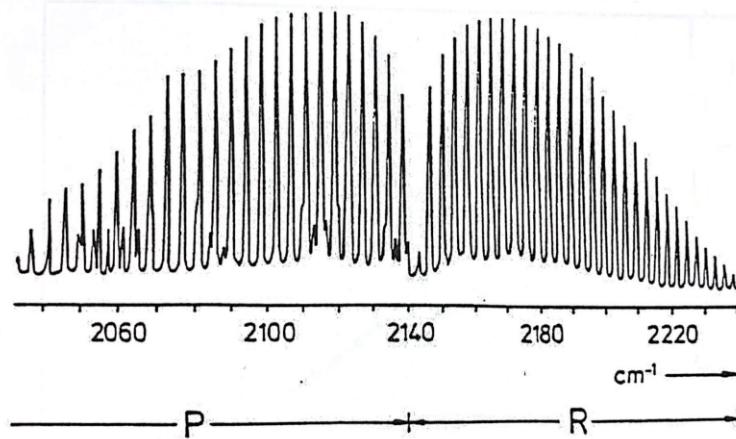


Figura 3: Banda de vibración-rotación de la molécula de *CO*. En ella podemos observar lo mismo que en la figura anterior, la banda *R* y la banda *P*.

Por último comentar algo sobre el espectro que observaremos en Raman. En tal caso, observaremos que las intensidades de las señales, asociadas a diferentes frecuencias, irán aumentando (Señales Stokes) hasta una cierta transición donde (Raileigh) la intensidad sea máxima y comenzarán así a disminuir (señales antistokes).

Las señales Stokes cumplirán $\Delta J = +2$ y las Antistokes $\Delta J = -2$ mientras que para la señal Raileigh se dará $\Delta J = 0$, reglas de selección para el espectro Raman.

3. Técnica espectroscópica: Microondas (MW)

Las técnicas de espectroscopía de microondas consideran espectros rotacionales puros. Estos espectros corresponden a $\Delta\nu = 0$ y la regla de selección rotacional es $\Delta J \pm 1$. Sin embargo, nuestro programa solo utiliza el valor $+1$. Con lo que hemos visto en teoría, podemos definir los números de onda de las líneas espetrales como:

$$\nu'(J \rightarrow J + 1) = 2(J + 1)[B_e - \alpha_e(\nu + \frac{1}{2})] - 4D_e(J + 1)^3 \quad (1)$$

Si utilizamos la aproximación de rotor rígido, donde α_e y D_e son despreciables frente a B_e , obtenemos la siguiente expresión:

$$\nu'(J \rightarrow J + 1) = 2(J + 1)B_e \quad (2)$$

Por lo tanto, es fácil observar que las líneas aparecerán para números de onda equiespaciados, con una diferencia de $2B_e$ entre estos valores. Por otro lado, en el modelo de rotor no rígido la constante de acoplamiento vibración-rotación B_e hace que los números de onda rotacionales dependan del número cuántico vibracional, haciendo necesario el uso de la constante rotacional efectiva B_v :

$$\nu'(J \rightarrow J + 1) = 2(J + 1)B_v - 4D_e(J + 1)^3 \quad (3)$$

En el caso que D_e sea despreciable, las líneas seguirían estando equiespaciadas pero ahora con una distancia de $2B_e$.

3.1. Datos del espectro: Rotor rígido y rotor no rígido

Para que el sistema realice simulaciones espetrales, se debe proporcionar un mapeo para cada señal experimental. Consiste en especificar el valor del número cuántico rotacional. J es el estado inicial correspondiente a cada transición y J' es el estado final. Registramos los resultados espetrales producidos por el programa (frecuencia, intensidad) y las propiedades moleculares obtenidas en base a los dos modelos utilizados: uno con rotor rígido y otro considerando distorsión centrífuga. Estos vienen recogidos en la siguiente tabla:

S	Experimental		Asignación $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}'$	Rotor Rígido		Rotor no Rígido	
	ν_{exp}/cm^{-1}	I_{exp}		ν_{calc}/cm^{-1}	I_{calc}	ν_{calc}/cm^{-1}	I_{calc}
1	20,89	1,00	0 → 1	20,60	1,00	20,88	1,00
2	41,76	2,70	1 → 2	41,19	2,70	41,75	2,70
3	62,60	3,70	2 → 3	61,79	3,70	62,59	3,70
4	83,40	3,8	3 → 4	82,39	3,8	83,39	3,8
5	104,14	3,3	4 → 5	102,99	3,3	104,15	3,3
6	124,83	2,4	5 → 6	123,58	2,4	124,83	2,4
7	145,44	1,6	6 → 7	144,18	1,6	145,44	1,6
8	165,96	0,9	7 → 8	164,78	0,9	165,96	0,9
9	186,37	0,5	8 → 9	185,37	0,5	186,38	0,5
10	206,69	0,2	9 → 10	205,97	0,2	206,68	0,2
11	226,86	0,1	10 → 11	226,57	0,1	226,86	0,1

Cuadro 1: Datos obtenidos con el programa

También obtendremos ciertos valores de esta molécula, como el espaciado, la constante rotacional (B_e), la constante de distorsión centrífuga (D_e), el momento de inercia (I) y el radio (r). Para la obtención de estos datos nos apoyaremos en la recta que nos devuelve el programa donde viene representada:

$$\frac{\nu'(J \rightarrow J+1)}{J+1} = C - K(J+1)^2 \quad (4)$$

Que encontrando las siguientes relaciones

$$\nu'(J \rightarrow J+1) = 2(J+1)B_v - 4D_e(J+1)^3 \quad (5)$$

$$\frac{\nu'(J \rightarrow J+1)}{J+1} = 2B_v - 4D_e(J+1)^2 \quad (6)$$

Llegamos a que:

$$K = 4D_e \quad (7)$$

$$C = 2B_v \quad (8)$$

Además podemos definir el momento de inercia como:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 \cdot B \cdot c} = \mu r^2 \quad (9)$$

Por último podemos calcular la masa reducida del HCl (μ) y tomar como $\mu = 1,627 \cdot 10^{-27} kg$. Por lo tanto, con todos los datos y sustituyendo en las fórmulas obtenemos la siguiente tabla:

Modelo	Esp. (cm^{-1})	B (cm^{-1})	D (cm^{-1})	I ($kg \cdot m^2$)	r(pm)
R. Rígido	20,60	10,30	-	$2,716 \cdot 10^{-47}$	129
R. no Rígido	20,62	10,44	$0,536 \cdot 10^{-3}$	$2,757 \cdot 10^{-47}$	130

Cuadro 2: Valores obtenidos con las dos aproximaciones

4. Técnica espectroscópica: Infrarrojos (IR).

Para este apartado trataremos dos casos. Primero el de vibración pura y rotación-vibración.

4.1. Vibración pura

Para este caso el programa realizará las aproximaciones del oscilador armónico y el oscilador anarmónico. Los resultados obtenidos son los siguientes:

S	Experimental		Asignación J → J'	Osc. Armónico		Osc. Anarmónico	
	ν_{exp}/cm^{-1}	I_{exp}		ν_{calc}/cm^{-1}	I_{calc}	ν_{calc}/cm^{-1}	I_{calc}
1	2885,65	10,00	0 → 1	2885,65	10,00	2885,65	10,00
2	5667,20	1,00	1 → 2			5667,19	1,00
3	8344,63	0,20	2 → 3			8344,63	0,20
4	10917,97	0,10	3 → 4			10917,97	0,10
5	13387,20	0,05	4 → 5			13387,21	0,05
6	15752,36	0,01	5 → 6			15752,36	0,01

Cuadro 3: Datos obtenidos con el programa

Dado que los valores se obtienen a temperatura ambiente, todas las asignaciones comienzan desde el estado fundamental, por lo que en el modelo de oscilador armónico solo pueden ocurrir transiciones $0 \rightarrow 1$. En el caso del oscilador anarmónico, se producen sobretonos. A medida que aumenta el número de cuántico vibracional, la fuerza de la línea de enlace disminuye

porque la densidad de las moléculas excitadas disminuye cuando incluimos armónicos de orden superior.

Para los siguientes cálculos, podemos usar los datos de la recta que nos presenta el programa, junto con la fórmula:

$$\nu_0(\nu \rightarrow \nu') = \nu_e \nu' - x_e \nu'_e \nu' (\nu' + 1) \quad (10)$$

Con esto podemos asociar, la pendiente de la recta (m) y la ordenada en el origen (n) como:

$$n = \nu'_e = 2989,75 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

$$m = -x_e \nu'_e = -52,05 \text{ cm}^{-1} \quad (12)$$

También podemos definir la k y la D_e como:

$$k_e = (2\pi c \nu'_e)^2 \cdot \mu \quad (13)$$

$$D_e = \frac{\nu'^2}{4x_e \nu'_e} \quad (14)$$

Por lo tanto, podemos obtener estos valores, recogidos en la siguiente tabla:

Modelo	$\nu'_e(\text{cm}^{-1})$	$k(N \cdot m^{-1})$	$\nu'_e \cdot x_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{cm}^{-1})$
Oscilador Armónico	2885,65	481,37	-	-
Oscilador Anarmónico	2989,75	516,72	52,05	42932,78

Cuadro 4: Valores obtenidos en la práctica para los dos casos

4.2. Vibración-rotación

Lo primero de todo será identificar la frecuencia fundamental, la que marca el límite de las ramas R y P. Esta observamos que es una $\nu = 2905,94 \text{ cm}^{-1}$. Se utilizará la aproximación del oscilador armónico, el programa calculará valores de frecuencia sin distorsión centrífuga ni anarmonicidad y al ingresar la frecuencia fundamental nos mostrará los valores de frecuencia calculados y los resultados del análisis.

Rama	S	<i>Experimental</i>		Asignación $J \rightarrow J'$	<i>Calculado</i>	
		ν_{exp}/cm^{-1}	I_{exp}		ν_{calc}/cm^{-1}	I_{calc}
R A M A P	1	2677,56	0,10	9 → 8	2676,94	0,10
	2	2702,81	0,20	8 → 7	2702,53	0,20
	3	2727,55	0,40	7 → 6	2727,61	0,40
	4	2751,80	0,70	6 → 5	2752,01	0,70
	5	2775,49	1,10	5 → 4	2775,84	1,10
	6	2798,65	1,50	4 → 3	2799,04	1,50
	7	2821,27	1,60	3 → 2	2821,63	1,60
	8	2843,31	1,50	2 → 1	2843,61	1,50
	9	2864,79	0,90	1 → 0	2864,98	0,90
R A M A R	10	2905,94	1,00	0 → 1	2905,88	1,00
	11	2925,59	1,80	1 → 2	2925,42	1,80
	12	2944,62	2,20	2 → 3	2944,35	2,20
	13	2963,02	2,20	3 → 4	2962,66	2,20
	14	2980,75	1,80	4 → 5	2980,37	1,80
	15	2997,81	1,30	5 → 6	2997,46	1,30
	16	3014,19	0,90	6 → 7	3013,95	0,90
	17	3029,87	0,50	7 → 8	3029,82	0,50
	18	3044,87	0,20	8 → 9	3045,09	0,20
	19	3059,12	0,10	9 → 10	3059,74	0,10

Cuadro 5: Datos obtenidos con el programa

En tabla anterior para todo los casos aplicara un $\Delta\nu = 1$, siendo este de $\nu = 0 \rightarrow 1$.

El programa también nos calculará ciertos valores de nuestra molécula, estos son la frecuencia clásica (ν), la constante de fuerza (k), las constantes de rotación en $\nu = 0$ (B_0), $\nu = 1$ (B_1) y en equilibrio (B_e); los momentos de inercia, también para $\nu = 0$ (I_0), $\nu = 1$ (I_1) y en equilibrio (I_e); así como las distancias internucleares (r) en los mismos casos.

ν (cm ⁻¹)	\mathbf{K} (N/m)	\mathbf{B} (cm ⁻¹)	\mathbf{I} (g · cm ²)		\mathbf{r} (pm)	
2885,74	481	\mathbf{B}_0	10,379	\mathbf{I}_0	$2,697 \cdot 10^{-40}$	\mathbf{r}_0
		\mathbf{B}_1	10,074	\mathbf{I}_1	$2,779 \cdot 10^{-40}$	\mathbf{r}_1
		\mathbf{B}_e	10,532	\mathbf{I}_e	$2,658 \cdot 10^{-40}$	\mathbf{r}_e

Cuadro 6: Valores obtenidos en la práctica

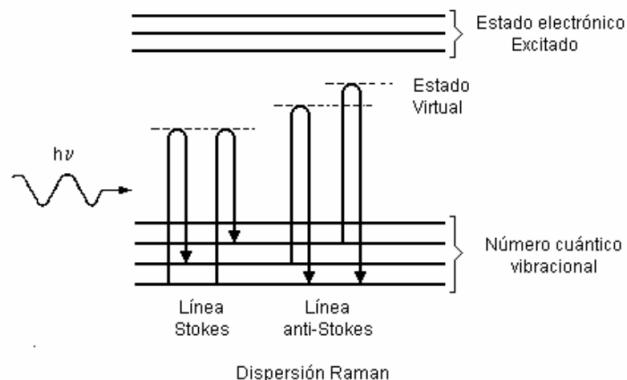
5. Técnica espectroscópica: Raman.

Para esta última parte de la práctica, vamos a estudiar dos tipos de espectros, como nos dice el guión de la práctica. Primero trabajaremos el caso de rotación pura y de segundo el caso de vibración - rotación.

Para ello, deberemos tener en cuenta las reglas de selección para cada uno de los casos. Todo esto se mostrará en tablas junto a los datos obtenidos del análisis.

En las tablas siguientes se seguirán unas reglas tales que, en rotación pura $\Delta J = \pm 2$ mientras que en vibración - rotación $\Delta \nu = \pm 1$, en este caso $0 \rightarrow 1$, y $\Delta J = \pm 2$. Todo esto se puede observar en las columnas de asignación.

Otra cosa a comentar, y que observaremos a continuación, son las líneas del espectro, donde tendremos algunas con $\Delta J = +2$ y otras con $\Delta J = -2$ mientras que solo observaremos una con $\Delta J = 0$. Llamaremos a estas líneas Stokes, Anti - Stokes y Raileigh, respectivamente.



5.1. Datos del espectro: Rotación pura

	Señal	$\nu_{calc.}(cm^{-1})$	$\nu_{exp.}(cm^{-1})$	Intensidad	Asignación $J \rightarrow J'$
S	1	22332,21	22331,27	0,10	$10 \rightarrow 12$
S	2	22373,32	22371,48	0,20	$9 \rightarrow 11$
S	3	22414,44	22411,96	0,50	$8 \rightarrow 10$
S	4	22455,55	22452,69	0,90	$7 \rightarrow 9$
S	5	22496,66	22493,64	1,60	$6 \rightarrow 8$
S	6	22539,77	22534,76	2,40	$5 \rightarrow 7$
S	7	22578,88	22576,06	3,30	$4 \rightarrow 6$
S	8	22620,00	22617,49	3,80	$3 \rightarrow 5$
S	9	22661,11	22659,05	3,70	$2 \rightarrow 4$
S	10	22702,22	22700,69	2,70	$1 \rightarrow 3$
S	11	22743,33	22742,39	1,00	$0 \rightarrow 2$
Raileigh	12	22805,00	22805,00	100,00	$0 \rightarrow 0$
A - S	13	22866,67	22867,62	1,00	$2 \rightarrow 0$
A - S	14	22907,78	22909,34	2,70	$3 \rightarrow 1$
A - S	15	22948,89	22950,97	3,70	$4 \rightarrow 2$
A - S	16	22990,00	22992,53	3,80	$5 \rightarrow 3$
A - S	17	23031,12	23033,96	3,30	$6 \rightarrow 4$
A - S	18	23072,23	23075,27	2,40	$7 \rightarrow 5$
A - S	19	23113,34	23116,40	1,60	$8 \rightarrow 6$
A - S	20	23154,45	23157,33	0,90	$9 \rightarrow 7$
A - S	21	23195,56	23198,04	0,50	$10 \rightarrow 8$
A - S	22	23236,68	23238,52	0,20	$11 \rightarrow 9$
A - S	23	23277,79	23278,74	0,10	$12 \rightarrow 10$

Cuadro 7: Datos de frecuencia e intensidad para el análisis de Raman en rotación pura. Donde S corresponde a líneas Stokes y A-S a líneas Anti-Stokes.

Modelo	Espaciado (cm^{-1})	$B_0(cm^{-1})$	M.Inercia, $I(g \cdot cm^2)$	$d_{int}, r(\text{\'angstrom})$
Rotor rígido	41,112	10,278	$2,724 \times 10^{-40}$	1,294

Cuadro 8: Datos obtenidos del análisis.

5.2. Datos del espectro: Vibración - Rotación.

	Señal	$\nu_{calc.}(cm^{-1})$	$\nu_{exp.}(cm^{-1})$	Intensidad	Asignación $J \rightarrow J'$
S	1	19524,48	19525,70	0,10	$9 \rightarrow 11$
S	2	19559,09	19559,53	0,20	$8 \rightarrow 10$
S	3	19594,33	19594,22	0,40	$7 \rightarrow 9$
S	4	19630,20	19629,73	0,70	$6 \rightarrow 8$
S	5	19666,70	19666,02	1,10	$5 \rightarrow 7$
S	6	19703,83	19703,10	1,50	$4 \rightarrow 6$
S	7	19741,59	19740,90	1,80	$3 \rightarrow 5$
S	8	19779,98	19779,44	1,90	$2 \rightarrow 4$
S	9	19819,01	19818,67	1,60	$1 \rightarrow 3$
S	10	19858,66	19858,56	1,00	$0 \rightarrow 2$
Raileigh	11	19919,08	19919,36	20,00	$0 \rightarrow 0$
A - S	12	19981,40	19981,99	0,70	$2 \rightarrow 0$
A - S	13	20023,57	20024,30	1,00	$3 \rightarrow 1$
A - S	14	20066,37	20067,16	0,90	$4 \rightarrow 2$
A - S	15	20109,81	20110,51	0,70	$5 \rightarrow 3$
A - S	16	20153,87	20154,36	0,50	$6 \rightarrow 4$
A - S	17	20198,56	20198,68	0,30	$7 \rightarrow 5$
A - S	18	20143,89	20243,44	0,20	$8 \rightarrow 6$
A - S	19	20289,84	20288,599	0,10	$9 \rightarrow 7$

Cuadro 9: Datos de frecuencia e intensidad para el análisis de Raman en Vibración - Rotación. Donde S corresponde a lineas Stokes y A-S a lineas Anti-Stokes. Se realiza para $\nu \rightarrow \nu'$, $(0 \rightarrow 1)$.

$\nu_e (cm^{-1})$	$k (dina \cdot cm^{-1})$	B (cm^{-1})	I ($g \cdot cm^2$) $\times 10^{-40}$	r (ángstrom)			
2885,92	$4,81 \times 10^5$	\mathbf{B}_0 \mathbf{B}_1 \mathbf{B}_{equ}	10,386 10,071 10,543	\mathbf{I}_0 \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_{equ}	2,695 2,780 2,655	\mathbf{r}_0 \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_{equ}	1,287 1,307 1,278

Cuadro 10: Datos del análisis en vibración-rotación. Donde \mathbf{B} es la constante de rotación, \mathbf{I} el momento de inercia y \mathbf{r} la distancia internuclear, tanto para $\nu = 0$ y $\nu = 1$ como en el equilibrio.

6. Efecto de la temperatura sobre la distribución de intensidades en los espectros de rotación.

La configuración de los espectros, en especial los espectros de rotación, se ve influenciada por la temperatura, dado que las proporciones relativas de estados con distintas energías varían considerablemente a temperaturas diferentes. Esto es particularmente evidente en el caso de los estados rotacionales, donde la separación entre niveles rotacionales suele ser mucho menor que la de los niveles vibracionales y electrónicos. Además, la degeneración de estos estados rota a medida que se consideran diferentes niveles, influenciada por su número cuántico rotacional.

Al analizar los valores de intensidad del Cuadro 1, se observa que estos alcanzan un máximo y luego disminuyen. Este patrón sugiere la existencia de un máximo en la población de niveles rotacionales. La intensidad asociada a la transición de un conjunto de moléculas de un nivel rotacional J al siguiente es proporcional al número promedio de moléculas presentes en ese nivel de energía. Se puede obtener una expresión aproximada de la intensidad relativa de la línea correspondiente a la transición $J \rightarrow J + 1$ en comparación con la transición $0 \rightarrow 1$:

$$\frac{N_J}{N_0} \simeq \frac{I_J}{I_0} = (2J + 1) \cdot e^{-\frac{hcBeJ(J+1)}{k_B T}} \quad (15)$$

Se puede obtener la relación del valor de J correspondiente al máximo de intensidad con la T , derivando la expresión de la población relativa respecto a J . Si se conoce la constante espectroscópica rotacional, esto permite a partir del J_{max} que tenemos estimar la temperatura de la muestra.

$$((J_{max} + 0,5)^2) \cdot 2B \cdot \frac{hc}{k_B} = T \quad (16)$$

Si observamos, la primera gráfica vemos que el máximo se da para $J=3$, por lo tanto sustituyendo en la ecuación anterior, nos da que la muestra está a una temperatura de unos 320K.

Por otro lado, tomando la ecuación (15) y dando el valor a las constantes en las unidades correspondientes, podemos graficar la función con las distintas T pedidas ($T=100, 300$ y 500 K) y obtener:

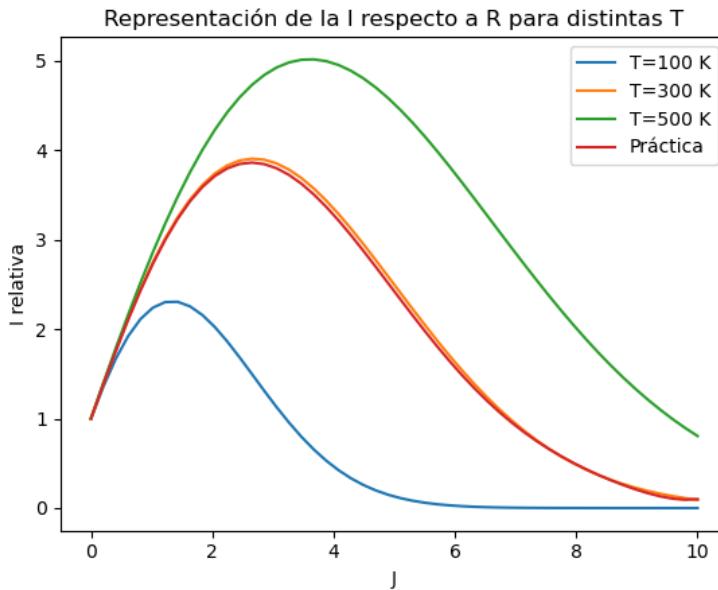


Figura 4: Intensidad relativa para varias temperaturas

La primera conclusión que podemos sacar poniendo los valores que hemos obtenido del programa espectra y representados en la curva roja con el nombre de práctica, es que la muestra con la que trabaja el programa se encuentre muy cercana a los 300K ya que prácticamente coincide con dicha curva.

También podemos ver que los máximos cada vez se dan para J mayores, para $T=100\text{K}$ se da en $J=1$, para $T=300\text{K}$ en $J=3$ y para $T=500\text{K}$ en $J=4$. Por supuesto, el valor de este máximo también experimenta un aumento. Esta observación es coherente, ya que con el aumento de la temperatura se esperaría la ocupación de niveles energéticos cada vez más elevados.

Además podemos comparar con el dato de la T de la muestra de la práctica calculado en el párrafo anterior, que concuerda más o menos con todo lo obtenido en este apartado ya que esa diferencia de 320K a 300K se puede considerar pequeña dada la incertidumbre en la precisión del experimento.

7. Referencias

- Requena, Alberto.(2020) VIBRACIÓN Y ROTACIÓN DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS.*Espectroscopía*:(Cap.7).García Maroto Editores.

- Requena, Alberto.(2020) INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA.*Espectroscopía*:(Cap.3).García Maroto Editores.
- https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/23439/1/QCE_GradoQuimica_Apuntes_Tema11.pdf
- https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/23441/1/QCE_GradoQuimica_Apuntes_Tema13.pdf
- Apuntes de la asignatura *ESTRUCTURA DE LA MATERIA* del cuarto curso en el grado en física. Curso 2023-2024.