

# Espectro roto-vibracional del HCl

Gustavo Funes\*

Damián Gulich\*\*

Experimentos Cuánticos I, Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata

## Resumen

Se este informe se detalla el estudio del espectro de roto-vibracional del HCl. Se calcula la abundancia de sus isótopos y demás parámetros de la molécula y se los compara con valores de la literatura.

## Índice

1.	Introducción . . . . .	1
1.1.	Vibración . . . . .	1
1.2.	Rotación . . . . .	1
1.3.	Espectro vibro-rotacional . . . . .	2
1.4.	Sustitución isotópica . . . . .	3
2.	Procedimiento Experimental . . . . .	3
3.	Resultados y Análisis . . . . .	3
4.	Conclusiones . . . . .	4
5.	Apéndice - Las cartas sobre la mesa . . . . .	7
5.1.	Cálculo de las masas reducidas . . . . .	7
5.2.	Cálculo de las constantes $k$ . . . . .	7
5.2.1.	Corrección de anarmonicidad ( $k'$ ) . . . . .	8
5.3.	Conversión de valores de tabla del $^{35}\text{Cl}$ al $^{37}\text{Cl}$ . . . . .	8
5.4.	Cálculo de $I$ y $R_e$ . . . . .	8

## 1. Introducción

En una molécula diatómica existe la posibilidad de vibraciones y rotaciones alrededor del centro de masa de los átomos. Como primera aproximación, estos movimientos pueden considerarse como independientes, produciendo conjuntos de valores de energía ( $E$ ), con valores relativamente bajos de  $\Delta E$ .

\*gsv\_f@yahoo.com.ar

\*\*d\_gulich@yahoo.com

Los modelos más simples para el estado base electrónico de una molécula diatómica son el *oscilador armónico* (los dos átomos vibrando a lo largo de su dirección de unión) y el *rotador rígido* (alrededor de un eje perpendicular a la dirección de unión de los átomos y que pasa por su centro de masa).

### 1.1. Vibración

Los niveles de energía del oscilador armónico vienen dados por

$$E_{vib}(v) = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

donde  $E_0 = h\nu/2$  es la *energía de punto cero*.

La frecuencia  $\nu$  viene dada por

$$\nu = \tilde{\nu}c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

donde  $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$  es la masa reducida de la molécula,  $k$  es la constante de elasticidad de un oscilador armónico, y  $\tilde{\nu}$  se expresa usualmente en  $\text{cm}^{-1}$ . La variación de energía entre niveles consecutivos es

$$\Delta E_{vib} = hc\tilde{\nu}$$

y los niveles son *equidistantes*.

### 1.2. Rotación

Las autoenergías para un rotador rígido son

$$E_{rot}(J) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

donde  $I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2$  es el momento de inercia, y definimos la constante rotacional  $B$  como

$$B = \tilde{B}c = \frac{\hbar^2}{2I}$$

donde  $\tilde{B}$  se expresa usualmente en  $\text{cm}^{-1}$ . La variación de energía entre niveles es

$$\Delta E_{rot}(J) = 2\tilde{B}cJ'$$

donde  $J'$  es el nivel rotacional más alto. Los niveles rotacionales no son equidistantes.

### 1.3. Espectro vibro-rotacional

Las ecuaciones (1) y (3) pueden combinarse para dar el valor promedio de un estado, y expresándolas como primera aproximación en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\begin{aligned} T(v, J) &= \frac{E_{vib}(v) + E_{rot}(J)}{hc} \\ &= \tilde{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B}J(J+1) \end{aligned}$$

Sin embargo, hay pequeños términos adicionales que miden la desviación de los modelos de rotación y vibración:

$$\begin{aligned} T(v, J) = & \tilde{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \\ & + \tilde{B}_e J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 \\ & - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \end{aligned} \quad (4)$$

donde el sufijo  $e$  indica que la cantidad está medida en la distancia de equilibrio  $R_e$  de la molécula,  $\tilde{\nu}_e x_e$  es el factor de anarmonicidad de la vibración,  $D_e$  es la no-rigidez del vínculo entre las moléculas, y  $\alpha_e$  es el grado de interacción entre vibración y rotación (al cambiar  $R$ , cambia  $I$  y por lo tanto  $\tilde{B}$ ).

Las reglas de selección para este proceso de transición en particular (Fig. 1) son que tanto  $v$  y  $J$  cambian en 1:  $\Delta v = \pm 1$ ,  $\Delta J = \pm 1$ . Tradicionalmente, las transiciones de  $\Delta J$  están agrupadas por ramas ( $\Delta J = 1$  es la rama  $R$ ,  $\Delta J = -1$  es la rama  $P$ ). La longitud de los saltos en la figura difiere por  $2\tilde{B}$  en las transiciones de la rama  $P$  y  $R$ , pero es del orden de  $4\tilde{B}$  para las líneas  $P(1)$  y  $R(0)$ . Si despreciamos  $D_e$  en la ecuación (4), las transiciones según la Fig. 1 se pueden escribir como

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R(J'') &= \tilde{\nu}_0 + \left( 2\tilde{B}_e - 3\alpha_e \right) \\ &+ \left( 2\tilde{B}_e - 4\alpha_e \right) J'' - \alpha_e J''^2 \end{aligned} \quad (5)$$

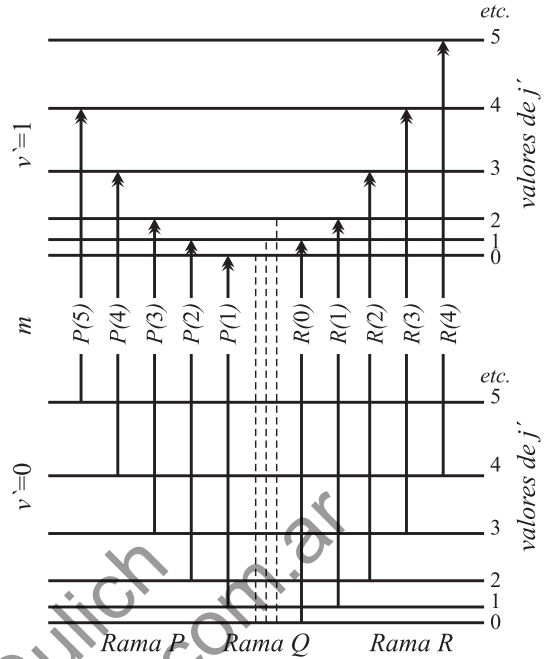


Fig. 1: Transiciones desde el estado vibracional más bajo ( $v = 0$ ) al siguiente de mayor energía ( $v = 1$ ), en este caso, están indicados con primas. Cada estado rotacional tiene su número cuántico asociado ( $J'$  para el más alto, y  $J''$  para el más bajo). La escala está exagerada.

donde  $J'' = 0, 1, 2, \dots$

$$\tilde{\nu}_P(J'') = \tilde{\nu}_0 + \left( 2\tilde{B}_e - 3\alpha_e \right) J'' - \alpha_e J''^2 \quad (6)$$

donde  $J'' = 1, 2, 3, \dots$  y

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e, \quad v' = 1 \text{ y } v'' = 0 \quad (7)$$

Para ajustes de cuadrados mínimos, las ecuaciones (5) y (6) pueden combinarse tomando  $m = J'' + 1$  para la rama  $R$  y  $m = -J''$  en la rama  $P$ , dando

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + 2 \left( \tilde{B}_e - \alpha_e \right) m - \alpha_e m^2 \quad (8)$$

de manera que  $\Delta\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}(m+1) - \tilde{\nu}(m)$  es

$$\Delta\tilde{\nu}(m) = \left( 2\tilde{B}_e - 3\alpha_e \right) - 2\alpha_e m \quad (9)$$

Las transiciones en la Fig. (1) pueden ser numerados en el espectro según lo que se ve en el espectro simulado de la Fig. 2 [4].

Para esta experiencia, se capturará el espectro roto-vibracional de la molécula de HCl en su fase de vapor, y tomando nota de las posiciones de los máximos de absorbanza se hará un ajuste de cuadrados mínimos [5] de estas posiciones en función de  $m$  para así despejar cada parámetro de la ecuación (8).

#### 1.4. Sustitución isotópica

La presencia de los isótopos<sup>1</sup>  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$  produce un doblete en los máximos de absorbanza [3] debido al efecto en las frecuencias vibracionales de la variación en las masas reducidas pertenecientes a cada especie [7, p. 142]. Es posible así asociar a los picos de menor intensidad con el  $^{37}\text{Cl}$  ya que sus frecuencias de de máximo serán ligeramente menores que las del  $^{35}\text{Cl}$  y tendrán un desfase constante hacia la izquierda en el espectro.

Para estudiar las abundancias, se grafica la intensidad de absorbanza<sup>2</sup> del  $^{37}\text{Cl}$  ( $\eta_{37}$ ) en función de la del  $^{35}\text{Cl}$  ( $\eta_{35}$ ). La relación de abundancias ( $A$ ) es obtenible haciendo un ajuste lineal de la forma  $\eta_{37} = a + b\eta_{35}$ <sup>3</sup>. Teniendo en cuenta que

$$\frac{A_{37}}{A_{35}} = \frac{\eta_{37}}{\eta_{35}} = b$$

y que las sumas de las abundancias deben ser 1, llegamos a

$$\begin{aligned} A_{35} &= 1/(b+1) \\ A_{37} &= b/(b+1) \end{aligned} \quad (10)$$

## 2. Procedimiento Experimental

Se empleó un espectrógrafo interferométrico de transformada de Fourier Nicolet 560 E.S.P. con conexión a PC (Figs. 3 y 4) con fuente infrarroja, un *beam splitter* de KBr y un detector de Mercurio-Cadmio-Teluro refrigerado con aire líquido. La configuración de captura fue con una resolución de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , 16 barridos y una apertura de 10 unidades. La muestra de HCl fue puesta en una cubeta cilíndrica de paredes de cuarzo, y se trabajó con su vapor a temperatura ambiente.



Fig. 3: Equipo empleado.



Fig. 4: Detalle del equipo.

## 3. Resultados y Análisis

El espectro total obtenido se puede ver en la Fig. 5 en la página 5. El detalle del espectro vibro-rotacional se puede ver en la Fig. 6 en la página 5.

El ajuste para obtener las abundancias relativas se muestra en la Fig. 7 en la página siguiente.

Los datos experimentales junto con resultados de los ajustes polinómicos de segundo grado para  $\tilde{\nu}(m)$  se muestran en las Fig. 8 en la página 6. Los resultados se resumen en la Tabla 1 en la página 7.

<sup>1</sup> Se suponen los únicos.

<sup>2</sup> Medida desde la línea de base.

<sup>3</sup> Nótese que se esperan valores bajos de  $a$ .

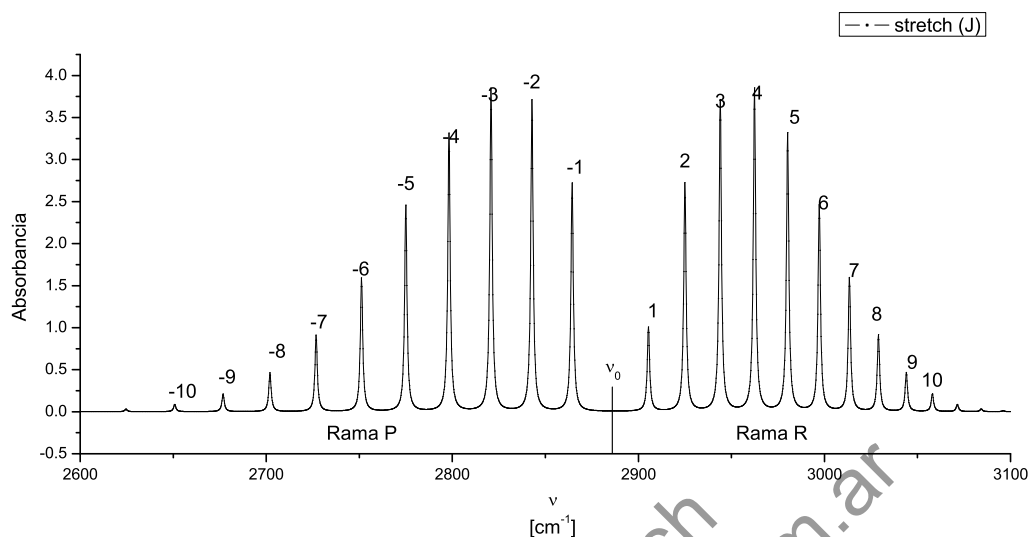


Fig. 2: Espectro simulado de la molécula de HCl [4]. Se muestran los picos numerados y las respectivas ramas.

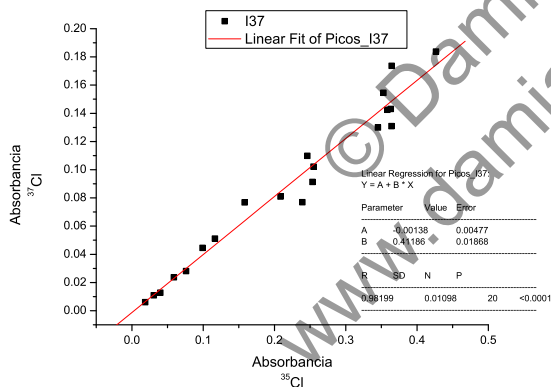


Fig. 7: Ajuste lineal para las abundancias relativas.

#### 4. Conclusiones

La experiencia arroja valores satisfactoriamente cerca de los valores encontrados en la literatura.

La diferencia entre los valores de abundancias relativas puede deberse a alguna particularidad de la muestra. La corrección de anarmonicidad para la constante de fuerza mejora sensiblemente la aproximación para ambas especies isotópicas.

#### Referencias

- [1] The Rotation / Vibration Spectrum of HCl. W. Weltner, Jr., 1996. [http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L\\_f00/hcl/hcl\\_il.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L_f00/hcl/hcl_il.html)
- [2] Elements of diatomic molecular spectra. H. Brian Dunford. Addison-Wesley, 1968.
- [3] R. Eisberg y R Resnick. Física Cuántica. Limusa. México, 1999.
- [4] Simulation of the HCl Rotational-Vibrational Spectrum A Physical Chemistry Laboratory. W. Bryan Lynch. <http://faculty.evansville.edu/bl22/simul.html>

- [5] Vibration- Rotation Spectroscopy of HCl and DCl. Colby College CH342 Lab Ma-

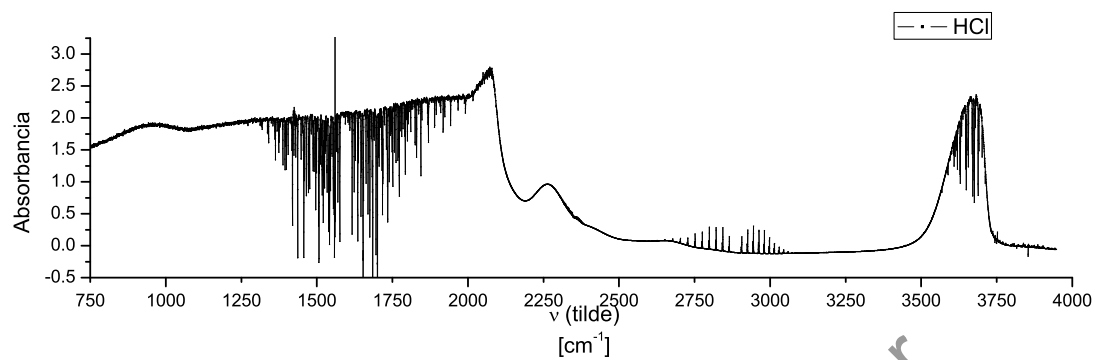


Fig. 5: Espectro de absorción del HCl.

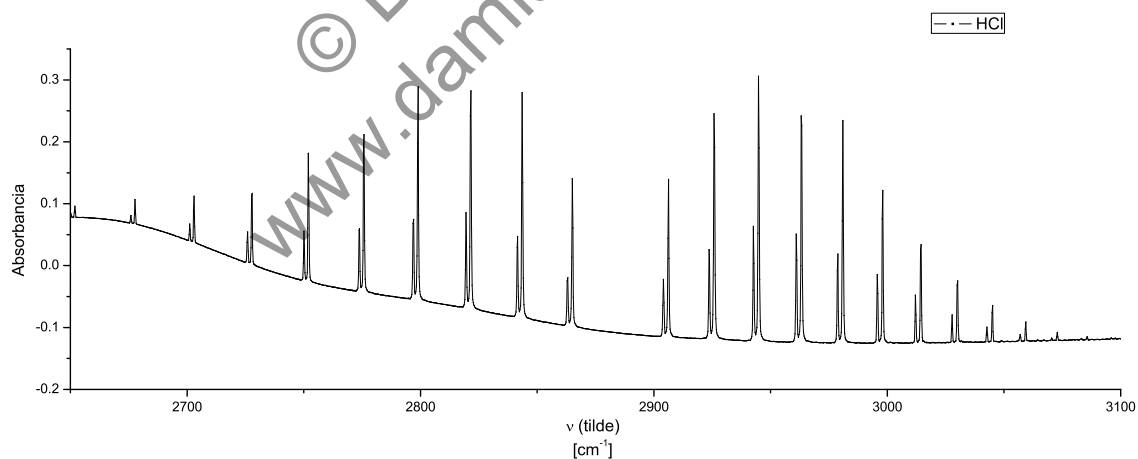


Fig. 6: Espectro vibro-rotacional del HCl (detalle).

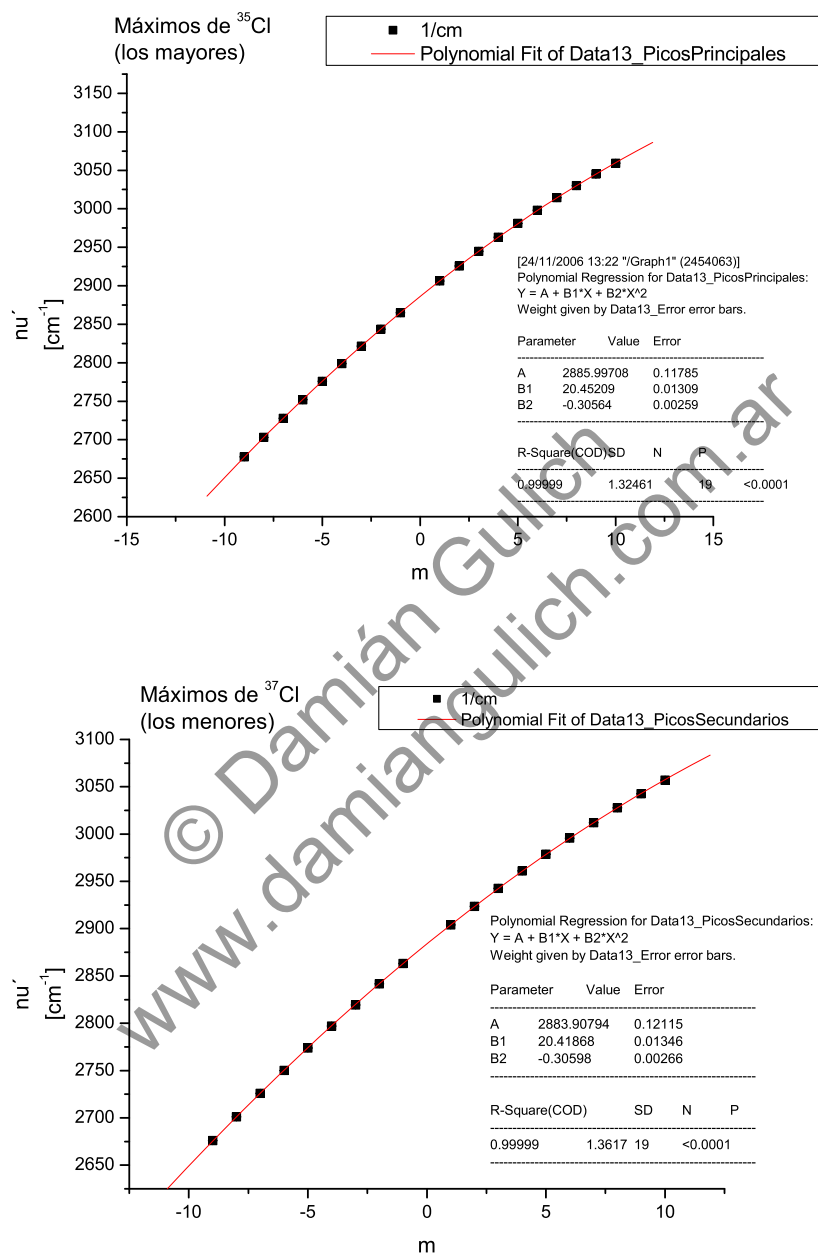


Fig. 8: Aproximaciones cuadráticas para  $\tilde{\nu}(m)$ . Arriba para el  $^{35}\text{Cl}$  y abajo para el  $^{37}\text{Cl}$ . Los errores no se aprecian a esta escala.

Parámetro	<sup>35</sup> Cl	Tabla	<sup>37</sup> Cl	Tabla ‡
Abundancia	0,708 ± 0,009	0,7553	0,292 ± 0,009	0,2447
$\tilde{\nu}_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	2886,0 ± 0,1	2989,74	2883,9 ± 0,1	2992,00
$\tilde{B}_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	10,532 ± 0,007	10,5909	10,515 ± 0,007	10,6067
$\alpha_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0,306 ± 0,003	0,3019	0,306 ± 0,003	-
$\mu$ [10 <sup>-27</sup> kg]	-	1,62661227	-	1,62907758
$k$ [N/m]	480,70 ± 0,04	515,883(*)	480,01 ± 0,04	515,883(*)
$k'$ [N/m]†	516,01 ± 0,04	515,883(*)	516,01 ± 0,04	515,883(*)
$I$ [10 <sup>-47</sup> kg m <sup>2</sup> ]	2,716 ± 0,007	-	2,732 ± 0,007	-
$R_e$ [nm]	0,1292 ± 0,0002	0,127460	0,1291 ± 0,0002	-

Tab. 1: Resultados de los ajustes polinómicos de segundo grado. Los valores de tabla son según [7, p. 534], excepto por las abundancias y las masas reducidas (sacadas de otras tablas).

‡ Los valores de tabla para el <sup>37</sup>Cl están calculados en base a las masas reducidas [5] y los valores del <sup>35</sup>Cl de [7].

(\*) Calculado en función de los demás valores y la masa reducida  $\mu$  correspondiente.

† Consultar 5.2.1 en la página siguiente.

nual. <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/VibRotHClDCl.pdf>

- [6] Uncertainty Calculator. T. W. Shattuck, Colby College Chemistry. <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/scripts/error.html>

- [7] Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules. Gerhard Herzberg. D. Van Nostrand Company, New York, 1950.

## 5. Apéndice - Las cartas sobre la mesa

En esta sección se enuncian las fórmulas y detalles que permiten calcular cada valor reportado.

Tanto  $\tilde{\nu}_0$  como  $\tilde{B}_e$  y  $\alpha_e$  fueron calculadas directamente ajustando en Origin.

Los demás cálculos fueron realizados usando [6] tanto para el resultado como para la propagación de errores.

### 5.1. Cálculo de las masas reducidas

Se buscaron los valores de tabla para cada átomo de las molécula:

$$\begin{aligned} \text{H} &= 1,0078 \text{ uma} \\ {}^{35}\text{Cl} &= 37,9689 \text{ uma} \\ {}^{37}\text{Cl} &= 36,9659 \text{ uma} \end{aligned}$$

Donde 1 uma =  $1.66053886 \times 10^{-27}$  kg. Las masas reducidas resultantes son

$$\begin{aligned} \mu_{35} &= 1,62661227 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ \mu_{37} &= 1,62907758 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

### 5.2. Cálculo de las constantes $k$

Loas valores obtenidos de  $\tilde{\nu}_0$  son en cm<sup>-1</sup> y deben ser pasados a 1/m simplemente multiplicando por

100. Como

$$2\pi f_0 = 2\pi c\tilde{\nu}_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Así

$$k = (2\pi c\tilde{\nu}_0)^2 \mu \quad (11)$$

donde  $c=2.99792458 \times 10^8 \text{m/s}$ .

Así,

$$k_{35} = (480,703 \pm 0,039) \text{N/m}$$

$$k_{37} = (480,007 \pm 0,04) \text{N/m}$$

### 5.2.1. Corrección de anarmonicidad ( $k'$ )

El valor de  $k$  difiere del valor esperado ya que como frecuencia se ha usado la frecuencia observada  $\tilde{\nu}_0$ , y no se ha considerado la anarmonicidad  $\tilde{\nu}_e x_e$ . La relación entre ambas [5] es 7

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e$$

de donde

$$\tilde{\nu}_e = \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{\nu}_e x_e$$

Se tomó como referencia la anarmonicidad para el  $^{35}\text{Cl}$  de [5], y se calculó la del  $^{37}\text{Cl}$  mediante la relación dada por [7, p. 142]:

$$\begin{aligned} (\tilde{\nu}_e x_e)_{35} &= 52,05 \text{ cm}^{-1} \\ (\tilde{\nu}_e x_e)_{37} &= (\mu_{35}/\mu_{37}) (\tilde{\nu}_e x_e)_{35} = 51,97 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Así,

$$\begin{aligned} (\tilde{\nu}_e)_{35} &= (2990,09708 \pm 0,11785) \text{ cm}^{-1} \\ (\tilde{\nu}_e)_{37} &= (2987,84794 \pm 0,12115) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

y finalmente, según 11

$$k'_{35} = (516,007 \pm 0,041) \text{ N/m}$$

$$k'_{37} = (516,012 \pm 0,042) \text{ N/m}$$

### 5.3. Conversión de valores de tabla del $^{35}\text{Cl}$ al $^{37}\text{Cl}$

La relación entre frecuencias de isótopos [5] es

$$\frac{\tilde{\nu}_{37}}{\tilde{\nu}_{35}} = \frac{\sqrt{\frac{k_{35}}{\mu_{35}}}}{\sqrt{\frac{k_{37}}{\mu_{37}}}}$$

Si suponemos que las  $k_i$  son iguales, la frecuencia para el  $^{37}\text{Cl}$  es

$$\tilde{\nu}_{37} = \tilde{\nu}_{35} \sqrt{\frac{\mu_{37}}{\mu_{35}}}$$

Para el  $(\tilde{B}_e)_{37}$  la relación es simplemente

$$(\tilde{B}_e)_{37} = (\tilde{B}_e)_{35} \frac{\mu_{37}}{\mu_{35}}$$

### 5.4. Cálculo de $I$ y $R_e$

Asumiendo que la longitud de unión es la misma para el estado base y los primeros excitados, se pueden usar las frecuencias de transición para estimar la distancia  $R_e$ . La separación  $\Delta f$  entre los dos picos centrales del espectro vibro-rotacional se asume como el doble del cambio de energía de  $J = 0$  a  $J = 1$ .

$$\Delta E_J = \frac{2\hbar^2}{2I} \quad 2\Delta E_J = 2 \frac{2\hbar^2}{2I} = h\Delta f$$

Así,

$$I = \mu R_e^2 = \frac{2\hbar^2}{h\Delta f} = \frac{h}{2\pi^2 c \Delta \tilde{\nu}}$$

Los resultados son

$$I_{35} = (2,71636 \pm 0,0066) 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$I_{37} = (2,73227 \pm 0,0066) 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

Además,

$$R_e = \sqrt{I/\mu}$$

$$(R_e)_{35} = (0,129231,2913 \pm 0,00016) \text{ nm}$$

$$(R_e)_{37} = (0,12913 \pm 0,00016) \text{ nm}$$

### Índice de figuras

1. Transiciones desde el estado vibracional más bajo ( $v = 0$ ) al siguiente de mayor energía ( $v = 1$ ), en este caso, están indicados con primas. Cada estado rotacional tiene su número cuántico asociado ( $J'$  para el más alto, y  $J''$  para el más bajo). La escala está exagerada. . . . . 2
3. Equipo empleado. . . . . 3
4. Detalle del equipo. . . . . 3



2.	Espectro simulado de la molécula de HCl [4]. Se muestran los picos numerados y las respectivas ramas. . . . .	4
7.	Ajuste lineal para las abundancias relativas. . . . .	4
5.	Espectro de absorbancia del HCl. . .	5
6.	Espectro vibro-rotacional del HCl (detalle). . . . .	5
8.	Aproximaciones cuadráticas para $\tilde{\nu}(m)$ . Arriba para el $^{35}\text{Cl}$ y abajo para el $^{37}\text{Cl}$ . Los errores no se aprecian a esta escala. . . . .	6

© Damián Gulich  
www.damiangulich.com.ar