

Determinación del Momento de la Transición Vibracional mediante medidas de Intensidades Absolutas

Carlos B. Suárez

Programa Quinor, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata y CONICET
C.C. 962, 1900 La Plata, Argentina
e-mail: suarez@biol.unlp.edu.ar

Resumen:

Usando espectroscopía de Fourier se midieron las intensidades absolutas de cerca de 250 líneas vibro-rotacionales de la banda n_2 del CH_3D a 296.3 y 98.3 K. Se determinaron los coeficientes de intensidad, el momento de la transición vibracional $|R|^2=9.33 \times 10^{-4}$ Debye² y el factor de Herman-Wallis $C=0.0136$. Con estos datos reducidos se recalcularon las intensidades obteniéndose un excelente acuerdo con los valores experimentales.

Abstract:

By means of Fourier Transform Spectroscopy, we measured absolute intensities of about 250 vibrorotational lines corresponding to the n_2 band of CH_3D at 296.3 and 98.3 K and determined the intensity coefficients, the vibrational-transition moment $R^2=9.33 \times 10^{-4}$ Debye² and the Herman-Wallis factor $C=0.0136$. With these data, recalculated values of the individual intensities show excellent agreement with the experimental measurement.

INTRODUCCION

El estudio de las formas de líneas en el IR es una herramienta básica que provee datos útiles a modeladores y estudiosos de la atmósfera. Por ejemplo, hay una demanda creciente en la precisión requerida para sensar en forma remota temperaturas, y un interés permanente por entender la composición y estructura dinámica de atmósferas planetarias.

La región de los 5 μm es de particular interés por constituir una "ventana" de observación casi libre de absorciones moleculares fuertes. El metano ocupa el segundo lugar en abundancia, después del hidrogeno, según los registros espectroscópicos conocidos¹. Su

monodeuteruro es un componente minoritario también abundante².

El espectro de absorción del $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ se presta a la investigación por aparecer en forma conspicua^{1,2} en la zona entre 2000-2400 cm^{-1} . Dicho espectro se debe al estiramiento del par C-H que produce transiciones en la banda n_2 de tipo paralela³.

Con tal motivo, se determinaron intensidades absolutas para cerca de 250 transiciones vibro-rotacionales correspondientes a las ramas R, P, y Q. De las mismas se obtuvieron: coeficientes de intensidad, el momento dipolar de la transición vibracional, y los

coeficientes de Herman-Wallis asociados.

Varios estudios sobre estas transiciones se publicaron anteriormente, principalmente por Chackerian y Guelachvili⁴, a temperatura ambiente, y en cuyo artículo se encuentran referencias previas.

PARTE EXPERIMENTAL

Usando espectroscopía de Fourier con una resolución de 0.006 cm⁻¹ se obtuvieron series de registros a diferentes presiones y abundancias de CH₃D con celdas de absorción de 2, 5 y 57 mm de longitud y presiones en los siguientes rangos:

- 2 mm: 50-150 torr
- 5 mm: 15-100 torr
- 57 mm: 5-10 torr

Se hicieron determinaciones a 296.3 y 98.3 K, y usando un método de ajuste directo⁴ se lograron las intensidades, anchos de líneas y las frecuencias, para cada línea en forma individual o como parte de multipletes.

Típicamente, cada línea o el segmento espectral considerado para dicho ajuste directo se extendía a lo largo de alrededor de 150 puntos. Realizando el cociente "valor obs. / valor calc." para cada punto, la desviación standard del ajuste para cada conjunto resultó ser muy inferior al 1%. La figura 1 muestra una sección del espectro ajustado y los valores experimentales.

RESULTADOS Y DISCUSION

La intensidad de cada línea vibro-rotacional S(J,K) está relacionada con el cuadrado del

momento de la transición vibracional |R|² de la siguiente forma⁵:

$$S(J,K) = \frac{8\pi^3 N(T)}{3hc Q(T)} H_L \cdot n(J,K) G_{JK} \exp(-E_R''/kT) \exp(-E_V''/kT) [1 - \exp(-hc/kT)] |R|^2 F$$

donde N(T) es la densidad de moléculas por unidad de presión del gas absorbente a la temperatura T. Q(T) es la función partición total. H_L es el factor de Höln-London; n(J,K) es el número de onda de la transición vibro-rotacional. G_{JK} es el peso estadístico spin-rotación para el nivel J,K. E_R'' y E_V'' son las energías rotacional y vibracional, respectivamente.

F es el factor de Herman-Wallis, y para este caso particular(6):

$$F = (1 + Cm)$$

con m = -J; 0; o J+1 para las ramas P, Q, y R, respectivamente.

Se calculó la función partición mediante programas auxiliares:

$$Q = Q_V Q_R$$

siendo: Q_R(296.3) = 1599.314 ;

y: Q_R(98.3) = 308.513

mientras que Q_V = 1.0109 para cualquier temperatura.

Luego de pasar algunos factores al primer miembro, queda:

$$F(m) = R^2 (1 + Cm)$$

Para cada línea se evalúa F(m) con los datos experimentales y las cantidades conocidas y se grafica. Se ajusta por mínimos cuadrados y se obtienen |R|² = (9.33 × 10⁻⁴ ± 3%) Debye² y C = 0.0136 ± 0.0003. La figura 2 muestra los valores de la función y la

QQQQ

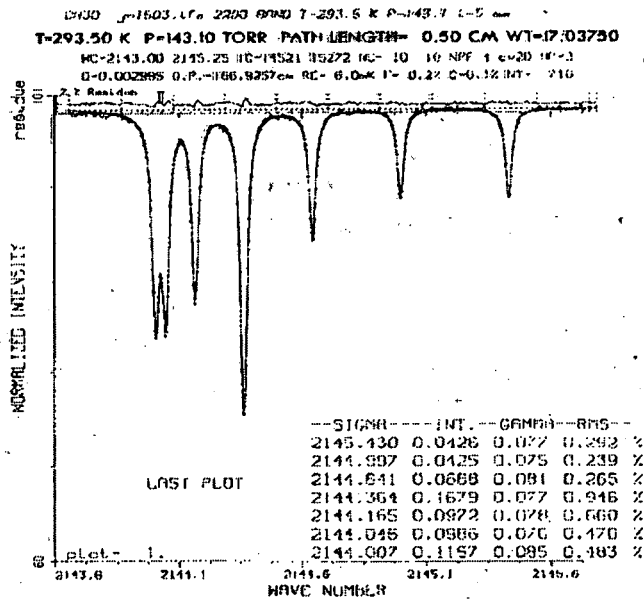


Figura 1: CH₃D. Una sección del espectro obtenido (puntos) y ajustado (línea continua). Sobreimpreso están los parámetros obtenidos (frecuencia, intensidad y coeficiente de ensanchamiento). La curva continua de arriba muestra la discrepancia (respecto de la unidad) del cociente "intensidad exp./intensidad calc." El caso corresponde a: T=293.5K; p=143 torr; L=5 mm. En esta región se tienen 750 puntos considerados

QQQQ

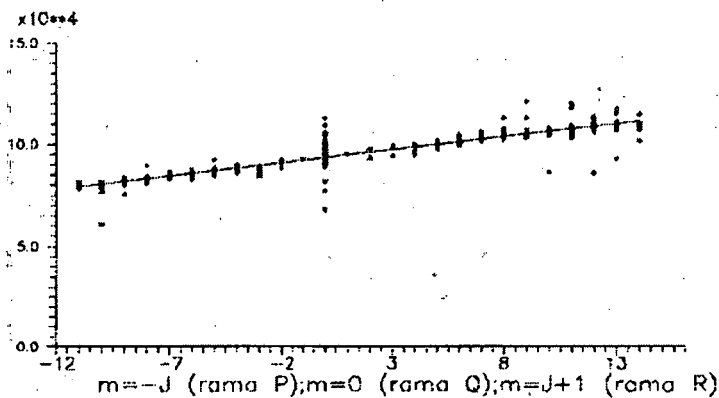


Figura 2: Valores de la función $F(m)$ para las ramas P, R y Q del CH₃D a las temperaturas T=296.3 K y T=96.3 K, con la recta de ajuste por mínimos cuadrados.

recta de ajuste. Las Tablas 1 a 5 listan los valores de las intensidades medidas para las tres ramas. (por economía, no se reproducen las tablas 3 a 5, que pueden pedirse al autor). En particular, la última columna representa el cociente entre los valores experimentales y calculados de las intensidades para cada caso.

CONCLUSIONES

Se obtuvo el espectro del CH₃D en la importante ventana observacional de 5 μm y se midieron las intensidades absolutas de cerca de 250 líneas vibro-rotacionales. Los valores recalculados muestran estar en excelente acuerdo con los valores experimentales, con una desviación standard del 3%.

En particular, nuestros espectros fueron registrados también a baja temperatura, en cuyo caso el espectro se simplifica notablemente, debido a la redistribución de energías, lo cual permite dilucidar cuestiones producidas por superposiciones de líneas, las que son más notorias a temperatura ambiente, por lo que en nuestro caso se han aprovechado mejor los beneficios de la alta resolución.

El cálculo del momento de la transición vibracional realizado es de gran interés, ya que permite recalcular intensidades a cualquier temperatura. O, inversamente, conocidas las intensidades y los parámetros aquí determinados, se pueden conocer las temperaturas en forma remota.

Por lo tanto, las medidas que incluyen bajas temperaturas son preferibles, en comparación a trabajos previos realizados sólo a temperatura ambiente, así como también los cálculos derivados en esta presentación.

Referencias

- 1-R.Beer, y F.W.Taylor, *Astrophys.J.*, 179, 309 (1959).
- 2-H.P. Larson, U. Fink, H.A. Smith y D. Scott Davies, *Astrophys. J.* 240, 327 (1980).
- 3-H.C. Allen Jr. y E.K. Plyler, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 63A, 145 (1959).
- 4-C.Chackerian, Jr. y G. Guelachvili, *J. Mol.Spectrosc.* 97, 316 (1983).
- 5-G. Herzberg, *Molecular Spectroscopy*, vol 2.
- 6-H.M. Hanson y H.H. Nielsen *J. Mol. Spectrosc.* 4, 468 (1960).

Tabla 1: CH₃D Rama Q T=98.3 K

J	K	FREC.	EXP.	CALC.	COC.
9	4	2196.814	0.014	0.012	1.167
8	3	2197.319	0.054	0.049	1.092
9	6	2197.575	0.038	0.037	1.019
7	2	2197.813	0.036	0.034	1.054
8	5	2197.928	0.053	0.050	1.070
7	3	2198.003	0.146	0.139	1.055
9	7	2198.066	0.022	0.020	1.118
7	4	2198.269	0.115	0.107	1.076
6	1	2198.296	0.025	0.023	1.065
8	6	2198.345	0.121	0.115	1.048
6	2	2198.410	0.090	0.087	1.032
6	3	2198.600	0.381	0.355	1.075
9	8	2198.628	0.020	0.019	1.041
5	1	2198.806	0.058	0.054	1.074
8	7	2198.835	0.067	0.060	1.114
6	4	2198.865	0.286	0.274	1.044
5	2	2198.920	0.210	0.204	1.032
5	3	2199.110	0.834	0.830	1.005
6	5	2199.205	0.400	0.358	1.119
4	1	2199.231	0.117	0.117	1.000
4	2	2199.344	0.453	0.441	1.027
5	4	2199.374	0.652	0.641	1.016
3	1	2199.569	0.235	0.239	0.980
6	6	2199.620	0.816	0.826	0.987
3	2	2199.683	0.895	0.901	0.993
5	5	2199.714	0.823	0.837	0.984
4	4	2199.797	1.333	1.388	0.960
2	1	2199.823	0.486	0.481	1.011
1	1	2199.992	1.047	1.086	0.965

Tabla 2: CH₃D Rama P T=98.3 K

J	K	FREC.	EXP.	CALC.	COC.
6	0	2152.252	0.410	0.411	0.996
6	1	2152.291	0.384	0.392	0.981
6	2	2152.410	0.336	0.337	0.996
6	3	2152.607	0.504	0.515	0.979
6	4	2152.882	0.165	0.166	0.996
6	5	2153.235	0.078	0.076	1.022
5	0	2160.417	0.698	0.689	1.012
5	1	2160.456	0.640	0.649	0.987
5	2	2160.574	0.525	0.534	0.982
5	3	2160.769	0.740	0.737	1.004
5	4	2161.042	0.191	0.180	1.059
4	0	2168.504	1.006	0.991	1.016
4	1	2168.542	0.897	0.910	0.986
4	2	2168.659	0.690	0.686	1.006
4	3	2168.853	0.720	0.724	0.995
3	0	2176.510	1.160	1.191	0.973
3	1	2176.548	0.977	1.038	0.942
3	2	2176.664	0.598	0.611	0.979
2	0	2184.435	1.148	1.137	1.010
2	1	2184.473	0.835	0.835	0.999
1	0	2192.278	0.729	0.726	1.004