



Escola Tècnica Superior d'Enginyeria
de Telecomunicació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PROJECTE FINAL DE CARRERA

ESTUDIO SOBRE LA OPTIMIZACIÓN DE LA
DETECCIÓN DEL EFECTO RAMAN FRENTE A LA
FLUORESCENCIA: APLICACIÓN A OBRAS DE ARTE

(OPTIMIZATION STUDY OF RAMAN EFFECT
DETECTION VERSUS FLUORESCENCE: APPLICATION TO
ART)

Estudis: Enginyeria de Telecomunicació

Autor: Albert Martí i Edo

Directora: Ma. José Soneira Ferrando

Any: 2011

Índice general

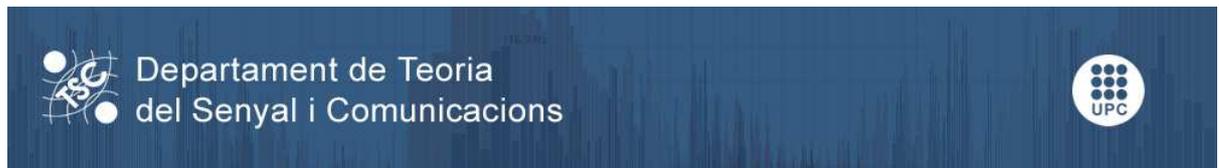
Colaboraciones	5
Agradecimientos	6
Resumen del Proyecto	7
Resum del Projecte.....	8
Abstract	9
1. Introducción	10
1.1 Contexto del proyecto	10
1.2 Objetivos	11
1.3 Estructura de la memoria	11
1.4 Material complementario	11
2. Interacción luz - materia	10
2.1 Introducción	13
2.2 Descripción.....	11
2.3 Dispersión elástica, Rayleigh y Míe	11
2.4 Dispersión inelástica Raman	17
2.5 Desplazamiento Stokes y AntiStokes	19
2.6 Relajación molecular. Fluorescencia	21
2.7 Efectos inducidos	23
3. Propiedades, instrumentación y utilidades	25
3.1 Propiedades del espectro Raman	25
3.2 Instrumentación Raman	27
3.3 Utilidades software	29
4. Enlaces moleculares y espectro Raman	39
4.1 Relación espectro - materia	39
4.2 Enlaces moleculares y color de percepción.....	43
5. Moléculas di-atómicas. Cinabrio	46
5.1 Descripción.....	46

5.2	Configuración electrónica, vibracional y espectro.....	48
6.	Moléculas poli-atómicas. Aceite de linaza.....	56
6.1	Descripción.....	56
6.2	Configuración electrónica, vibracional y espectro.....	58
7.	Moléculas poli-atómicas y di-atómicas.....	64
7.1	Descripción.....	64
7.2	Configuración electrónica, vibracional y espectro.....	65
8.	Ambientalización y sostenibilidad del PFC	71
9.	Conclusiones.....	72
10.	Apéndices.....	74
11.	Referencias.....	92
11.1	Bibliografía	92
11.2	Imágenes.....	93
12.	Lista de figuras	95
13.	Lista de tablas	96

Colaboraciones

Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC)

Grup de comunicacions òptiques.



Departamento de Ingeniería Química



Agradecimientos

Un proyecto final de carrera no es tan sólo un trabajo académico, es la culminación de muchos años de esfuerzo y dedicación, en los que cada profesor a lo largo de los años, ha ido sembrado las semillas del conocimiento y la razón. Por ello creo justo que a la finalización de un camino tan largo tengan su reconocimiento y mi más profundo agradecimiento y admiración.

Quiero destacar también que durante estos años pasados en la escuela la dedicación y el soporte ofrecido por parte de todos los estamentos de la misma solo puedo calificarlos de excelentes. Mis consultas han recibido toda la dedicación y paciencia necesarias, mis peticiones han recibido, en la medida de lo posible, una respuesta satisfactoria. Sirvan estas líneas como muestra de mi agradecimiento.

En la confección del proyecto quiero agradecer las charlas mantenidas con los profesores Adolfo Comerón (UPC), Mercè Vall-Llossera (UPC), Mireia Fernández (UPC), Nuria Duffo (UPC), Ricardo Toledo (UAB), Rosanna Pérez (UPC) y Xavier Rosell (UPC).

Mi agradecimiento a Juan Jesús Pérez, catedrático de Química - Física del Departamento de Ingeniería Química de la UPC por sus valiosas aportaciones tanto conceptuales como documentales en la elaboración del proyecto.

Mi agradecimiento a María José Soneira, mi tutora, por su ayuda, dedicación, confianza y extrema paciencia en la elaboración de este proyecto.

Mi agradecimiento a Pilar, mi mujer, por su comprensión infinita en tantas y tantas jornadas dedicadas a que este momento se hiciera realidad.

Gracias por vuestra colaboración en convertir un sueño en realidad.

Resumen del Proyecto

La espectroscopía Raman se ha convertido en los últimos tiempos en una herramienta de gran importancia en la identificación de compuestos químicos y de sus estructuras moleculares por su nula o casi nula preparación de las muestras, por su carácter no destructivo de la muestra analizada y por la rapidez de obtención de resultados.

La espectroscopía Raman está basada en el denominado efecto Raman, que es uno de los efectos cuánticos que presenta la materia cuando es incidida por una fuente de luz monocromática.

Otro efecto cuántico que presenta la materia es la fluorescencia que en ocasiones alcanza magnitudes que llegan a imposibilitar la detección del efecto Raman.

Para poder realizar el estudio de los espectros Raman obtenidos y así determinar la identificación de los compuestos que los han originado, en este proyecto se ha desarrollado una herramienta software que la hemos denominado SpecView, que nos permite visualizar, medir, identificar y tratar los distintos tramos de los espectros. Usaremos SpecView en la determinación de los efectos cuánticos predominantes en los espectros analizados, así como en el análisis de los orígenes y causas de dichos espectros.

Finalmente este proyecto aporta razonamientos y deducciones para el desarrollo de métodos en los que la fluorescencia presente en los espectros obtenidos no sea un obstáculo insalvable en la detección del efecto Raman y el análisis de los materiales pictóricos.

Resum del Projecte

La espectroscòpia Raman s'ha convertit en els últims temps en una eina de gran importància en l'identificació de compostos químics i de les seves estructures moleculars per la seva nul·la o quasi nul·la preparació de les mostres, pel seu caràcter no destructiu de la mostra analitzada i per la rapidesa d'obtenció de resultats.

La espectroscòpia Raman està basada en el denominat efecte Raman, que és un dels efectes quàntics que presenta la matèria quan és incidida per una font de llum monocromàtica.

Un altre efecte que presenta la matèria és la fluorescència que en ocasions arriba fins a magnituds que fan impossible la detecció de l'efecte Raman.

Per a poder realitzar l'estudi dels espectres Raman obtinguts i així determinar la identificació dels compostos que els han originat, en aquest projecte s'ha desenvolupat una eina software anomenada SpecView, que ens permet visualitzar, mesurar, identificar i tractar els diferents trams dels espectres. Utilitzarem SpecView en la determinació dels efectes quàntics predominants en el espectre analitzat així com en l'anàlisi d'els orígens i causes de l'espectre.

Aquest projecte aporta raonaments i deduccions per al desenvolupament de mètodes en els quals la fluorescència present en els espectres obtinguts no sigui un obstacle insalvable en la detecció del efecte Raman i l'anàlisi dels materials pictòrics.

Abstract

Nowadays, Raman spectroscopy has become a very important tool for identifying chemical compounds and their molecular structures since it is non-destructive, has null or near null requirements of sample preparation, and gives results very fast.

Raman spectroscopy is based on the Raman effect, which is one of the quantum effects that produce the matter when it's struck by a beam of monochromatic light.

Another effect that produces the matter is the fluorescence that sometimes reaches magnitudes that make it impossible to detect the Raman effect.

To perform a study of the spectra and determine the identification of compounds that have originated, in this project has developed a software tool called SpecView, which will allow us to visualize, measure, identify and treat different sections of the spectra. SpecView will be used to detect the main quantum effects in the analyzed spectrum as well as causes and the source analysis of the spectrum.

Finally this project provides arguments and makes deductions for the development of methods for the detection of the Raman effect, in such a way that the present fluorescence in the obtained spectra is not an insurmountable obstacle for the analysis of the pictorial materials.

1. Introducción

1.1 Contexto del proyecto

La primera duda sobre el proyecto se plantea en el ámbito de las competencias propias del proyecto. ¿Se encuentra la espectroscopia dentro de los márgenes de aplicación de las telecomunicaciones?.

Si lo planteamos en el ámbito del procesado de la señal podemos llegar fácilmente a la conclusión que la materia se comporta como un filtro con una respuesta (espectro) para cada frecuencia excitadora.

Si lo planteamos en el ámbito formal, la definición dada por la ITU para telecomunicación es: Toda emisión, transmisión y recepción de signos, señales, escritos e imágenes, sonidos e informaciones de cualquier naturaleza, por hilo, radioelectricidad, medios ópticos u otros sistemas electromagnéticos.

En este ámbito partiendo de una emisión realizada por sistemas electromagnéticos (fotones), recibimos una información (espectro) por sistemas electromagnéticos, cuyo contenido es el comportamiento cuántico de la materia.

El efecto Raman (base de la espectroscopía Raman) tiene sus fundamentos en la respuesta que presentan los enlaces moleculares de la materia al ser incididos por una fuente de luz monocromática (láser). Una mejor comprensión de dicha respuesta y de los mecanismos que la generan pasa por una profundización en el conocimiento de la materia y de las ciencias que la estudian. Por ello durante el desarrollo del PFC, realizaremos incursiones a áreas, del conocimiento, más propias de la química analítica, de la química molecular y de la mecánica cuántica.

Este proyecto se ha desarrollado dentro del contexto organizativo del grupo de comunicaciones ópticas y más concretamente en el laboratorio de espectroscopía Raman del departamento de TSC de la UPC, este grupo lleva a cabo el análisis de los pigmentos utilizados en obras de arte, al constituir estos uno de los componentes más importantes del análisis global de una obra de arte.

Para poder realizar el análisis de los espectros Raman medidos en el laboratorio, se ha desarrollado una herramienta software de ayuda en el estudio, tratamiento y compresión de los mismos lo que a llevado a la necesidad de una profundización en el conocimiento de áreas como la generación, manipulación y tratamiento de imágenes en entornos visuales, así como ha implicado también la necesidad de profundizar en el conocimiento de la estructura de los espectros obtenidos para poder desarrollar herramientas y opciones que faciliten la compresión de los mismos, y la de los mecanismos cuánticos que los desencadenan.

1.2 Objetivos

Los objetivos perseguidos en este estudio son:

- La identificación y el estudio de los mecanismos generadores del efecto Raman.
- La identificación y el estudio de los mecanismos generadores del efecto de la fluorescencia.
- El desarrollo de una herramienta software de ayuda en el análisis de espectros Raman.
- La exposición de métodos que permitan la obtención de unos espectros Raman de mínima fluorescencia.

1.3 Estructura de la memoria

Esta memoria esta compuesta de los siguientes capítulos:

1. Introducción. Capítulo dedicado a la descripción del contexto del proyecto, sus objetivos y el uso de los apéndices y la bibliografía.

2. Interacción luz - materia. Capítulo dedicado a describir los efectos producidos por la interacción de la luz con la materia, Rayleigh, Raman, Stokes, AntiStokes y florescencia.

3. Propiedades, instrumentación y utilidades. Capítulo dedicado a describir las propiedades del efecto Raman, el instrumental utilizado en la obtención de espectros Raman y el software desarrollado (SpecView).

4. Enlaces moleculares y espectro Raman. Capítulo dedicado a describir el proceso de obtención de un espectro, la dependencia entre los enlaces moleculares y el espectro Raman, la dependencia de la estructura de los enlaces moleculares con la estructura atómica y la importancia del band gap en el color con que percibimos la materia.

5. Moléculas di-atómicas. Cinabrio. Capítulo dedicado a describir la relación existente entre el enlace molecular del cinabrio y su espectro a partir de los cálculos existentes.

6. Moléculas poli-atómicas. Aceite de linaza. Capítulo dedicado a describir la relación existente entre los distintos enlaces moleculares existentes en el aceite de linaza y su espectro a partir de los cálculos existentes.

7. Moléculas poli-atómicas y di-atómicas. Capítulo dedicado a describir la interacción entre distintos materiales y los efectos que producen en el espectro obtenido.

8. Ambientalización y sostenibilidad PFC. Capítulo dedicado a las normas ambientales en las que se circunscribe este PFC.

9. Conclusiones.

10. Apéndices.

11. Referencias.

12. Lista de figuras.

13. Lista de tablas.

1.4 Material complementario.

En los apéndices del proyecto encontraremos demostraciones y documentos que lo complementan y que encontraremos a lo largo del mismo con su número de apéndice entre dos llaves. {3}. Indicando en este caso apéndice 3.

En las referencias del proyecto encontraremos la bibliografía de donde ha sido obtenida la información reseñada y que encontraremos a lo largo del mismo con su número de referencia entre dos paréntesis. (3). Indica en este caso referencia 3.

2. Interacción luz - materia

2.1 Introducción.

La materia está constituida por átomos que en la mayoría de los casos por su inestabilidad electrónica se asocian con otros átomos formando así las moléculas, que poseen mucha mayor estabilidad.

Los átomos intentan compensar su inestabilidad electrónica reproduciendo para ello la estructura electrónica del átomo de gas noble inmediatamente superior en la tabla periódica, para así obtener una estructura electrónica estable.

La consecuencia de esta búsqueda de estabilidad es la creación de enlaces con otros átomos que les permitan alcanzar dicho objetivo, dando así origen a la mayoría de compuestos que nos rodean, las moléculas.

En la figuras 2.1 podemos ver moléculas de diversa complejidad.

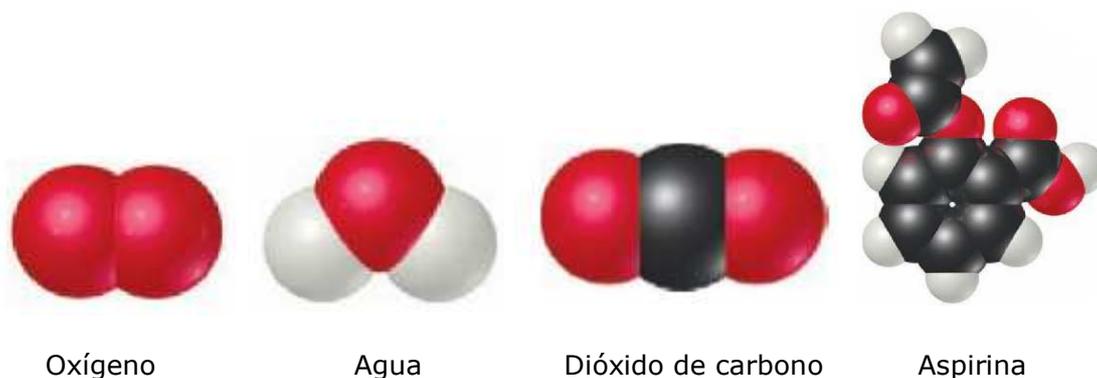


Figura 2.1 (1)

La mayoría de los enlaces moleculares estables se basan en el cumplimiento de la regla del octeto {1}, por la cual el último nivel electrónico del átomo alcanza su estabilidad al tener ocupado el orbital 's' y los tres orbitales 'p' de dicho nivel electrónico.

Los enlaces moleculares pueden ser de tres tipos:

- Iónicos. Cuando uno de los átomos que forma el enlace molecular presenta exceso de electrones en su último nivel electrónico y cede electrones al otro átomo que presenta carencia de electrones, cumpliendo así la regla del octeto.
- Covalentes. Cuando los dos átomos que forman el enlace molecular presentan carencia de electrones en su último nivel electrónico y comparten entre sí electrones para cumplir la regla del octeto.
- Metálicos. Cuando los dos átomos que forman el enlace molecular presentan exceso de electrones y entonces se forma una nube de electrones casi libres en los últimos niveles electrónicos.

Las moléculas presentan también enlaces o fuerzas entre ellas que las mantienen unidas, son las fuerza intermoleculares de Van der Waals, así como los puentes de hidrógeno {2}.

En los enlaces moleculares los orbitales atómicos se transforman en orbitales moleculares, dichos orbitales se forman a partir de la adición de los orbitales de los átomos que forman la molécula, como el principio de exclusión de Pauli solo permite que en un orbital coexistan dos electrones con espines opuestos y la adición de dos orbitales atómicos puede aportar hasta cuatro electrones, los orbitales moleculares han de presentar un desdoblamiento que permita la coexistencia de los cuatro electrones, generando así dos niveles energéticos de orbitales, uno denominado enlazante de menor energía y otro denominado antienlazante de mayor energía.

2.2 Descripción

Al incidir un haz de luz monocromática (láser) sobre una muestra de materia, ocurre que algunas moléculas superficiales de dicha muestra absorben los fotones incidentes, pasando normalmente de su estado fundamental a un estado virtual de excitación, posteriormente la molécula se desactiva y vuelve a su estado fundamental dispersando la energía absorbida en forma no radiativa (calor) o en forma de nuevos fotones dispersados en todas direcciones. La mayoría de los fotones dispersados

no presentan ningún tipo de cambio energético con respecto a los fotones incidentes (dispersión elástica), pero si existe una muy pequeña cantidad de fotones dispersados que presentan una variación energética con respecto a los fotones incidentes (dispersión inelástica) y es sobre este último tipo de dispersión que vamos a centrar los siguientes capítulos.

Los posibles efectos de la absorción de energía por parte de una molécula son los siguientes:

- Dispersión elástica (sin cambios energéticos).
- Elevación de su nivel energético rotacional.
- Elevación de su nivel energético vibracional.
- Elevación de su nivel energético electrónico.
- Emisión de electrones.
- Disociación de la molécula.

La siguiente expresión muestra el reparto de la energía absorbida.

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$$

La elevación de la energía rotacional corresponde al incremento de la velocidad angular de rotación de los enlaces moleculares y por tanto depende la propia estructura de la molécula y de los elementos que la componen.

La elevación de la energía vibracional corresponde al incremento de la frecuencia de vibración de los enlaces moleculares que depende de la estructura de la molécula y de su polarizabilidad.

La elevación de la energía electrónica corresponde al ascenso a los niveles electrónicos superiores posibles de la molécula, y depende de la estructura de los orbitales moleculares.

Si la energía absorbida es suficientemente elevada puede producir que un electrón adquiera la energía necesaria para superar las fuerzas de ligadura con el enlace molecular, convirtiéndose en un electrón libre.

O bien si la energía absorbida es suficientemente elevada puede producir la disociación del enlace molecular, con la posibilidad de generar una reacción química que alteraría la composición original de la muestra.

En este proyecto nos vamos a centrar fundamentalmente en el estudio de las energías vibracionales y su dispersión.

2.3 Dispersión elástica, Rayleigh i Míe

A la dispersión de fotones con absorción, sin ningún tipo de cambio energético se la denomina dispersión Rayleigh, por su descubridor.

El mecanismo de la dispersión Rayleigh se basa en la absorción por parte de las moléculas de la energía de los fotones incidentes para luego dispersarla en todas direcciones sin ningún tipo cambio en el nivel energético de los fotones. En la figura 2.2 podemos ver un ejemplo de dispersión Rayleigh.

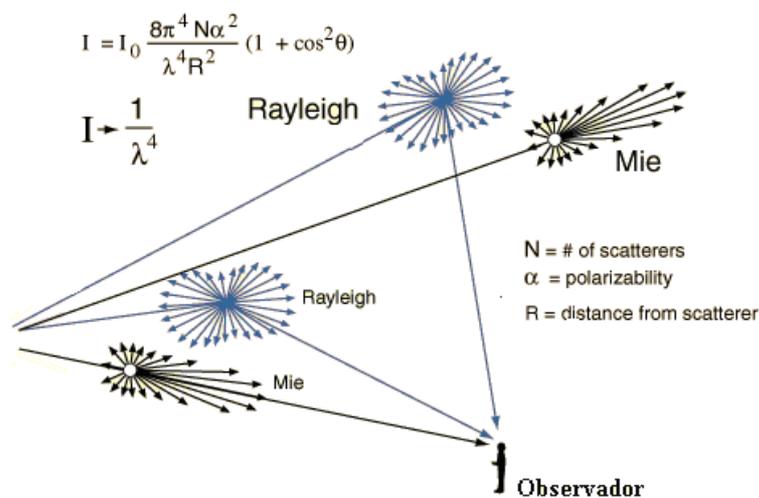


Figura 2.2 Dispersiones Rayleigh i Míe de las moléculas del aire (2)

Si el tamaño de la molécula es comparable a la longitud de onda de los fotones incidentes, existe entonces una dispersión que recibe el nombre de dispersión Míe, por su descubridor, también elástica, y que no comporta ningún tipo de absorción de energía por parte de la molécula. Al ser mucho menor que la dispersión Rayleigh a 180°, nuestro escenario de estudio, no la consideraremos.

2.4 Dispersión inelástica Raman

Un porcentaje muy pequeño de fotones es dispersado de forma inelástica, es decir que los fotones dispersados tienen una energía diferente a la de los fotones incidentes. Esta dispersión recibe el nombre de dispersión Raman, por su descubridor.

La energía absorbida y no dispersada, es la causante de que la molécula abandone su estado fundamental y pase a un estado de excitación.

El mecanismo de dispersión Raman se basa en la absorción por parte de las moléculas de la energía de los fotones incidentes, pasando de su nivel fundamental a un estado energético virtual inestable pero sin volver al estado fundamental, quedando en un nivel de excitación superior. En la figura 2.3 podemos ver un diagrama explicativo.

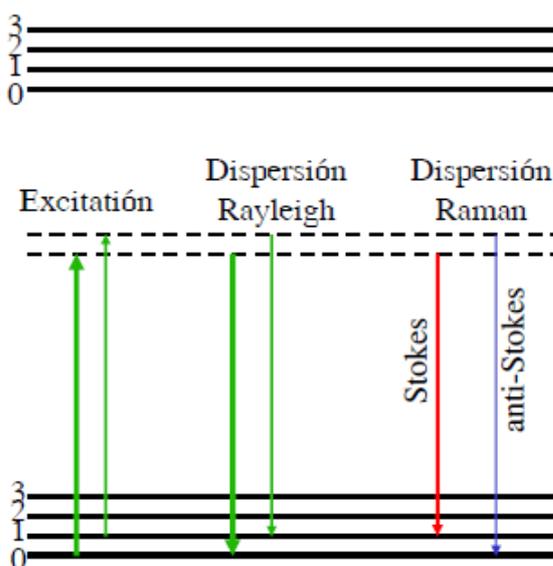


Figura 2.3 Diagrama Rayleigh y Raman (3)

El grado de dispersión inelástica que sufren los fotones por parte de las moléculas es consecuencia directa de la estructura molecular, creando así un registro único y preciso (independiente de la energía de los fotones incidentes) que permite utilizar la espectroscopía Raman como una técnica muy eficaz en el reconocimiento de los enlaces moleculares.

Cuando un fotón interactúa con una molécula, y esta absorbe la energía del fotón, la distribuye en función del nivel de energía del fotón

incidente y de los niveles energéticos que le permite su estado actual de excitación. Los niveles energéticos que puede excitar un fotón son el nivel electrónico, el nivel vibracional y el nivel rotacional. La energía no absorbida puede ser radiada en forma de nuevo fotón o convertida en calor por mecanismos internos de relajación molecular o por los dos mecanismos simultáneamente.

El fotón emitido de forma inelástica corresponde a la parte de energía no absorbida del fotón incidente, si la absorción producida es del tipo vibracional o rotacional, la energía absorbida por el enlace molecular corresponde a una partícula llamada fonón en física del estado sólido o transición energética en química molecular.

Los fonones (transiciones energéticas) al igual que los fotones son bosones (partículas solo transmisoras de energía), la energía de un fonón vibracional es específica de cada enlace molecular ya que depende de la masa de los átomos que lo componen, así como de la constante de fuerza del propio enlace como vemos en [2.1], siendo ν_e la frecuencia, k la constante de fuerza del enlace y μ la masa atómica reducida.

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4) \quad [2.1]$$

Como la energía molecular está cuantizada, los niveles de excitación vibracional siguen dicho principio como podemos comprobar en [2.2], siendo ε la energía del nivel vibracional, ν un número cuántico de (0,1,2,3...) correspondiente al nivel vibracional, h la constante de Plank, $h\nu_e$ la energía del fonón y χ_e la susceptibilidad eléctrica del material.

$$\varepsilon = h\nu_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e\chi_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5) \quad [2.2]$$

Cabe destacar que así como el resto de estados energéticos en su nivel 0 o nivel fundamental, poseen energía 0, el nivel 0 de los estados vibraciones tiene una energía basal, propia de cada enlace molecular. También podemos observar que los incrementos energéticos disminuyen a medida que aumenta el número cuántico.

Un enlace molecular al ser excitado aumenta en un número cuántico de fonones vibracionales y rotacionales su nivel de energía y emite un fotón de energía menor en una cantidad igual a los fonones absorbidos. Una vez excitado puede desactivarse al estado fundamental por cualquier método de relajación o por la interacción con un nuevo fotón, en este caso el fotón dispersado será de mayor energía que el fotón incidente en una cantidad igual a los fonones absorbidos en interacciones previas.

Esta característica se muestra en la figura 2.3 (dispersión Raman Stokes y AntiStokes)

2.5 Desplazamiento Stokes y AntiStokes

La espectroscopía Raman nos presenta de forma gráfica la emisión de los fotones inelásticos en dos bloques especulares, llamados Stokes (fotones emitidos de menor energía) y AntiStokes (fotones emitidos de mayor energía) y que rigen su ubicación en función del valor del desplazamiento producido por la absorción de energía y su intensidad con la estadística de Maxwell-Boltzmann (población de los niveles energéticos).

Todos los fotones dispersados pueden ser potencialmente absorbidos por otros enlaces moleculares.

Los fotones dispersados por el efecto Rayleigh, como su energía es la misma que la de los fotones de la fuente excitadora no presentarán ninguna diferencia en su capacidad de desencadenar efectos cuánticos.

Los fotones dispersados por el efecto Raman Stokes al ser de una energía inferior a la de los fotones de la fuente excitadora pueden como máximo llegar a generar los mismos efectos cuánticos que los fotones excitadores.

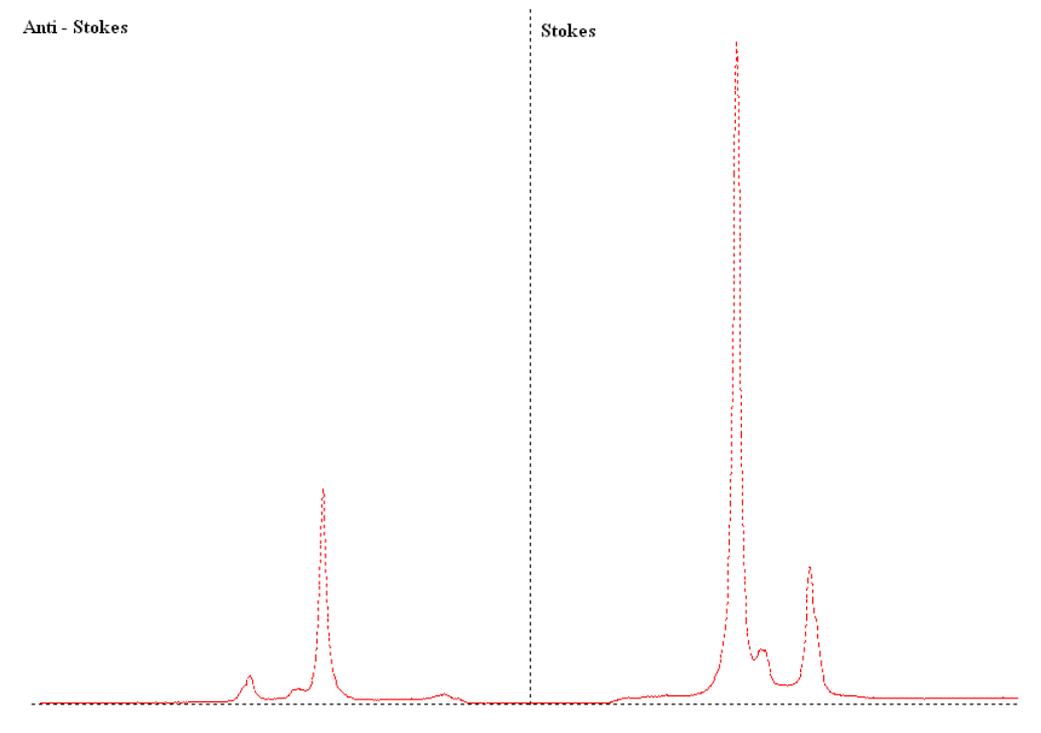


Figura 2.4 Espectro del cinabrio con las bandas Stokes y AntiStokes.

Los fotones dispersados por el efecto Raman AntiStokes al ser de una energía superior a la de los fotones de la fuente excitadora pueden desencadenar unos efectos cuánticos distintos a los generados por estos, ya que en este tipo de efectos un factor determinante es el de la energía del fotón que realiza la excitación.

La ocupación de los niveles poblacionales depende de la energía de los fotones (si alcanzan o no dicho nivel energético), de la potencia del láser (que determina la cantidad de fotones incidentes por unidad de tiempo), del tiempo de exposición y de la propia estructura del enlace molecular

Las intensidades de las bandas AntiStokes dependen de las intensidades de las bandas Stokes, de la estadística de Maxwell-Boltzmann, y de la cuarta potencia de la relación entre sus desplazamientos frecuenciales Stokes y AntiStokes, según la expresión [2.3], donde ν_0 es la frecuencia de los fotones excitadores, ν_j es el desplazamiento en frecuencia de los fotones dispersados, h es la constante de Plank, k la constante de Boltzmann y T la temperatura en Kelvin.

$$\frac{I_R(\nu_0 + \nu_j)}{I_R(\nu_0 - \nu_j)} = \frac{(\nu_0 + \nu_j)^4}{(\nu_0 - \nu_j)^4} \exp\left(\frac{-h\nu_j}{kT}\right) \quad (6) \quad [2.3]$$

En la expresión [2.3] podemos ver claramente la dependencia de la intensidad AntiStokes con la temperatura y con los desplazamientos frecuenciales.

La demostración matemática de la existencia de las bandas Stokes y AntiStokes a partir de la "Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo" la podemos encontrar en {3} y la demostración tradicional en {4}.

2.6 Relajación molecular. Fluorescencia

La relajación molecular es un conjunto de mecanismos que presentan las moléculas para desprenderse de la energía absorbida y así poder volver al estado fundamental. (7)

Los mecanismos más comunes de relajación molecular son:

- Relajación vibracional. Importante en soluciones ya que el soluto transfiere la energía al solvente de forma muy rápida.
- Conversión interna. Es el mecanismo por el cual la molécula se desactiva de forma no radiativa convirtiendo la energía absorbida en calor disipado.
- Fluorescencia. Cuando por múltiples procesos de relajación se llega al nivel vibracional más bajo de un estado excitado, para alcanzar el nivel fundamental puede emitirse un fotón de energía igual a la diferencia entre el nivel energético excitado y el nivel energético receptor de inferior nivel electrónico (normalmente el estado fundamental). En la figura 2.5 podemos observar la absorción de energía en varios niveles tanto electrónicos como vibracionales, su relajación no radiativa entre niveles vibracionales y electrónicos, y la fluorescencia como emisión radiativa entre niveles electrónicos. La fluorescencia siempre tiene como punto de origen el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado (Regla de Kasha. *Tras la absorción de*

un fotón por una molécula en su estado fundamental y la consiguiente población de estados electrónicos excitados, la emisión radiativa, tanto fluorescencia como fosforescencia, sucede desde el estado excitado de menor energía de la molécula.) permitiendo la transición a cualquiera de los niveles vibracionales y rotacionales de los estados electrónicos inferiores (principalmente al estado fundamental).

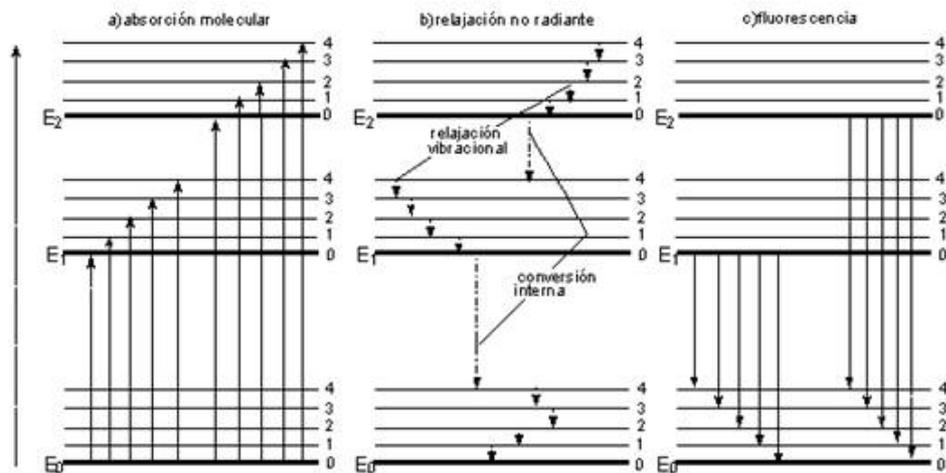


Figura 2.5 Procesos de absorción y emisión de energía. (8)

- Cruce intersistemas. En los materiales donde es posible el cruce intersistemas facilita la relajación de la molécula, transfiriendo energía de los estados singlete a estados triplete de menor nivel energético. Los estados triplete en su relajación pueden generar otro tipo de emisión luminiscente llamada fosforescencia. Podemos ver estos efectos en la figura 2.6

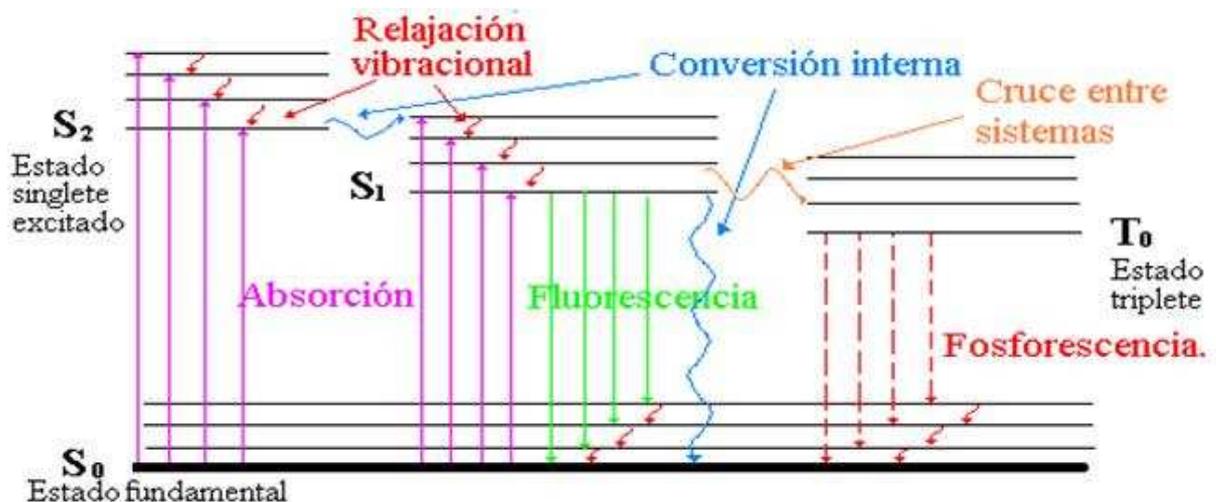


Figura 2.6 Procesos de absorción, fluorescencia y fosforescencia. (9)

- Transferencia de energía sin radiación. En orbitales donde el nivel vibracional 0 de un estado electrónico es de menor energía que alguno de los niveles vibracionales del estado electrónico inferior, puede producirse una transferencia entre niveles vibracionales y una relajación sin radiación.
- Quenching colisional. Relajación de la energía de una molécula por colisión con otra u otras moléculas a las que transfiere su energía.
- Quenching no colisional. Relajación de la energía de una molécula por transferencia de energía a otra u otras moléculas situadas a mayor distancia que la de colisión, estando dichas moléculas acopladas por una interacción dipolo-dipolo (Fuerzas de Keesom o primera fuerza de Van der Waals).
- Reacciones químicas. Al encontrarse la molécula en un estado excitado de energía puede producirse una reacción química.

2.7 Efectos inducidos.

Los fotones emitidos Rayleigh, los fotones emitidos por el efecto Stokes, así como los fotones de fluorescencia producidos por relajaciones en niveles electrónicos inferiores en energía a la de los fotones excitadores únicamente pueden producir el desencadenamiento de los mismos efectos cuánticos que los fotones excitadores.

Los fotones emitidos por el efecto AntiStokes, así como los fotones de fluorescencia producidos por relajaciones en niveles electrónicos superiores en energía a la de los fotones excitadores pueden producir el desencadenamiento de mecanismos cuánticos que los fotones excitadores no pueden producir.

Los posibles efectos producidos son:

- Fotones con niveles de energía inferior al primer estado electrónico excitado. Activarán la molécula a un estado energético virtual pudiendo activar los niveles vibracionales del estado fundamental, desactivándose por procesos no radiativos

de conversión interna o por un proceso radiativo como consecuencia de una nueva excitación energética.

- Fotones con niveles de energía superior al primer estado electrónico excitado. En este caso los fotones podrán excitar niveles de energía vibracional correspondientes a niveles electrónicos superiores, creando bandas Raman o aumentando la intensidad de las ya existentes si los fonones absorbidos son de la misma energía. La desactivación de la molécula se iniciará por procedimientos no radiativos hasta llegar al nivel más bajo de energía vibracional, en este punto realizará un salto al estado fundamental con la emisión de un fotón de fluorescencia, que al ser de energía menor presentará en el espectro un desplazamiento correspondiente a la diferencia de energía entre la del fotón emitido de fluorescencia y la de los fotones del láser excitador.
- Fotones con niveles de energía superior al gap de separación entre los niveles HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular mas bajo no ocupado). En este caso los fotones que superen la energía del band gap harán posible que electrones con energías inferiores a las de HOMO pasen a niveles de energía superiores a LUMO, creando así un efecto fotoeléctrico.
- Disociación de la molécula. La energía de disociación de una molécula determina su grado de estabilidad, en moléculas poco estables (con un bajo nivel energético de disociación), si el nivel energético de los fotones generados en la banda AntiStokes o la fluorescencia de niveles electrónicos superiores presenta la energía suficiente podría ser causa de la disociación de los enlaces moleculares.

3. Propiedades, instrumentación y utilidades

3.1 Propiedades del espectro Raman

El espectro Raman lo podemos definir como un espectro de absorción al corresponderse con un efecto (el efecto Raman) que tiene su origen en la absorción de energía, de donde se desprende que la imagen obtenida presenta en su eje X los valores de desplazamiento energético (diferencia entre la energía de los fotones de la fuente excitadora y la energía de los fotones emitidos) y en el eje Y la intensidad con que se produce dicha absorción.

Las principales características que presenta un espectro Raman son:

- Repetitividad del espectro. Una muestra generará siempre el mismo espectro Raman, incluso a energías de excitación distintas (siempre y cuando se encuentren en el margen de energías con capacidad de producir el efecto Raman).

- El espectro Raman es acumulativo (por su carácter fotónico). La presencia en una muestra de más de un tipo de molécula dará como resultado un espectro suma de los espectros de los distintos tipos moléculas presentes (en términos de desplazamiento y no de intensidad).

- La intensidad en cada punto del espectro depende directamente del punto en cuestión y del tiempo de excitación.

- El espectro Raman es simétrico con respecto a la energía de excitación (efectos Stokes y AntiStokes), aunque no en intensidad según la expresión [2.3]

- Los picos que presenta un espectro Raman se corresponden con las absorciones de energía producidas por las transiciones realizadas entre los distintos niveles vibracionales de los niveles electrónicos.

- La forma que presenta cada pico en un espectro Raman se corresponde con los incrementos de energía entre los distintos niveles rotacionales de los niveles vibracionales.

- La intensidad de la banda Stokes del espectro Raman es poco sensible a incrementos de temperatura, ya que solo depende de la capacidad de excitación del enlace molecular, en cambio la banda AntiStokes es claramente sensible a la temperatura, ya que depende de los niveles poblacionales que son función de la temperatura [2.3], siendo esta una propiedad muy útil en ciertas aplicaciones.

La espectroscopía Raman es una opción muy a tener en cuenta a la hora de escoger un sistema para la identificación de las moléculas que constituyen las muestras a analizar por las siguientes características: (6)

- Líneas espectrales estrechas.
- Compatibilidad con muestras en suspensiones acuosas.
- Compatibilidad con muestras analizadas a través de elementos traslúcidos.
- Tratamiento remoto de la señal obtenida por medio de fibras ópticas.
- Nula o casi nula manipulación de las muestras.
- No destrucción de las muestras.
- Posibilidad de portabilidad.
- Observación de frecuencias vibracionales y rotacionales.
- Resonancia Raman.
- Amplificación SERS (Surface Enhancement Raman Scattering).

El inconveniente principal que presenta la espectroscopía Raman es la baja intensidad de la señal producida (sensibilidad), lo que la hace muy vulnerable a interferencias tanto internas de la propia muestra (fluorescencia) como a interferencias añadidas en el proceso de obtención del espectro (ruido).

3.2 Instrumentación Raman

La instrumentación utilizada para la obtención de los espectros Raman de este proyecto pertenece al "Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions. Grup de Comunicacions Òptiques". Y con ella se han obtenido la casi totalidad de los espectros que mostramos en este proyecto.

Los elementos que componen dicha instrumentación son los relacionados a continuación y de los que podemos ver una imagen de su configuración en la figura 3.1

- Láser rojo de He-Ne de 632,8nm y 4mW de potencia
- Cabezal óptico con los siguientes dispositivos:
 - o Lente de focalización de 0,2mm de diámetro.
 - o Espejo móvil selector de luz blanca o láser.
 - o Espejo dicróico separador de la señal incidente y la reflejada.
 - o Filtro notch eliminador de banda que atenúa la dispersión Rayleigh.
 - o Filtro interferencial para láser incidente.
 - o Cámara de TV.
 - o Salida a fibra óptica de señal dispersada.
 - o Entrada de fibra óptica de láser incidente.
- Monocromador, separa espacialmente los fotones de la señal dispersada en función de su longitud de onda.
- CCD, convierte los fotones separados por el monocromador en electrones, permitiendo así su cálculo.
- Pc con software LabSpec

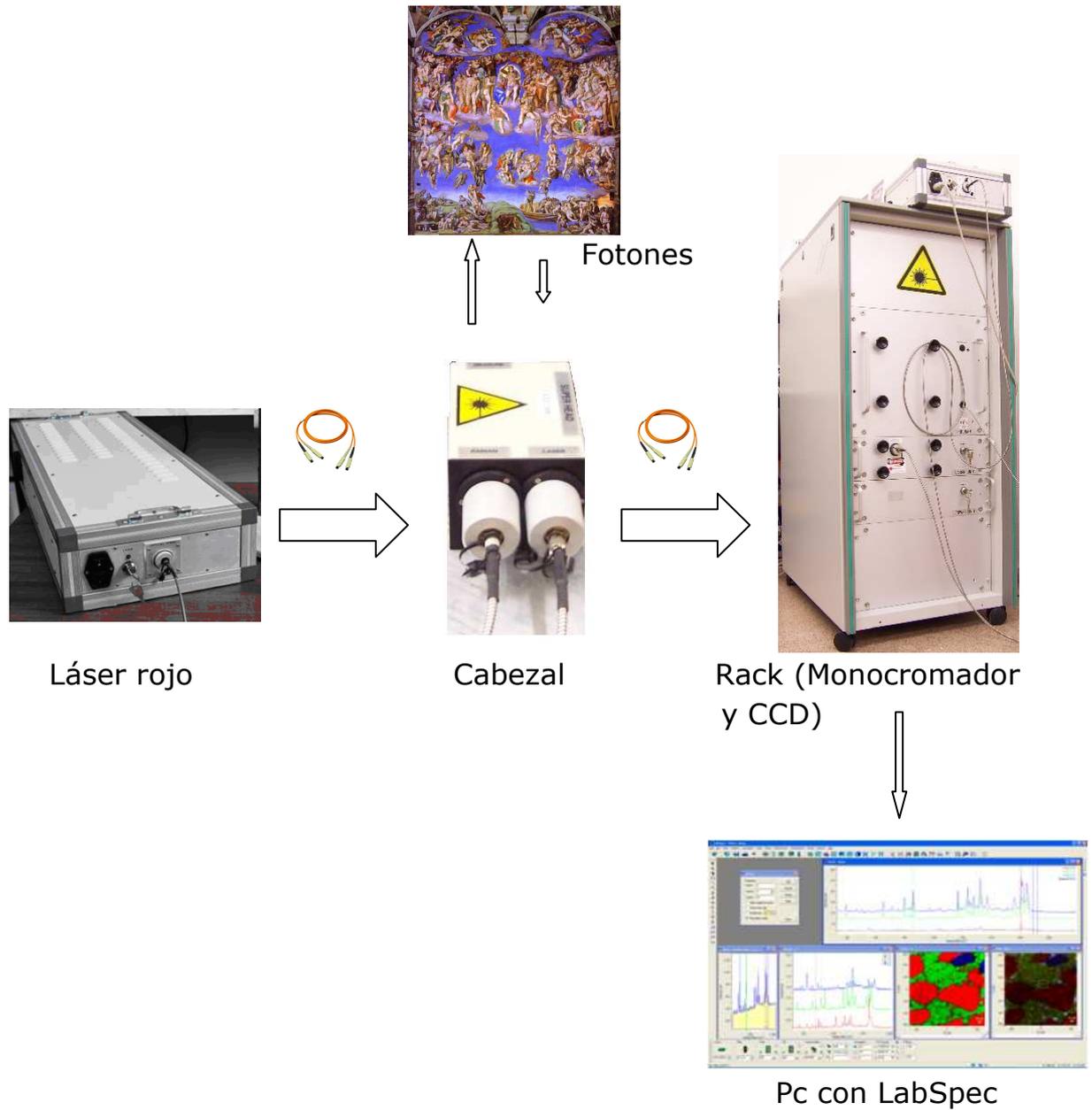


Figura 3.1. Estructura de bloques y de funcionamiento del equipamiento de espectroscopía Raman.

3.3 Utilidades software

Para la visualización, análisis, medición, normalización, comparación y determinación de los espectros obtenidos se ha desarrollado una herramienta software específica para realizar estas tareas, a esta herramienta la hemos llamado SpecView 3.0, por encontrarse en su tercera versión (primera versión abril 2011), y presenta las siguientes características

- Presentación en pantalla de hasta 6 espectros.
- Capacidad de elegir los ficheros de espectros de un ListBox.
- Visualización de los datos de posición e intensidad del espectro en ListBox.
- Elección del color de visualización del espectro en pantalla.
- Visión real o normalizada del espectro.
- Determinación en un punto del valor de la posición y de la intensidad del espectro.
- Determinación en un punto de la varianza, la media y la SNR con respecto a un segmento definido con los 20 puntos más próximos.
- Determinación de la temperatura, en la zona de obtención del espectro, a partir de los máximos Stokes y AntiStokes aplicando [2.3].
- Visualización o no del espectro Rayleigh.
- La detección automática de picos.
- Búsqueda de posibles pigmentos de forma automática o de forma manual.
- Zoom de un punto determinado del espectro con visión simultánea de la banda Stokes y AntiStokes, y con posibilidad de variación del grado de ampliación e información de los puntos requeridos.
- Base de datos con más de 130 pigmentos ampliable.

En la figura 3.2 podemos ver la pantalla principal SpecView, en la parte superior vemos los seis posibles espectros visualizables simultáneamente y seleccionables de la tabla de espectros que se encuentra a la izquierda de la pantalla, a la derecha podemos ver otra tabla con los valores del espectro en desplazamiento (cm^{-1}) e intensidad (valor asignado en la obtención del espectro), en el centro de la pantalla podemos ver los dos espectros seleccionados, normalizados sin espectro Rayleigh, como indican las casillas correspondientes, los espectros seleccionados corresponden a un pigmento denominado bermellón (HgS), el segundo (azul) presenta los picos característicos del espectro del bermellón y en el resto una señal de baja intensidad correspondiente a ruidos introducidos en el proceso de obtención del espectro. El primer espectro (rojo) también presenta los picos característicos del bermellón pero incrementados en todos sus puntos de forma creciente por lo que podría ser un efecto de fluorescencia.

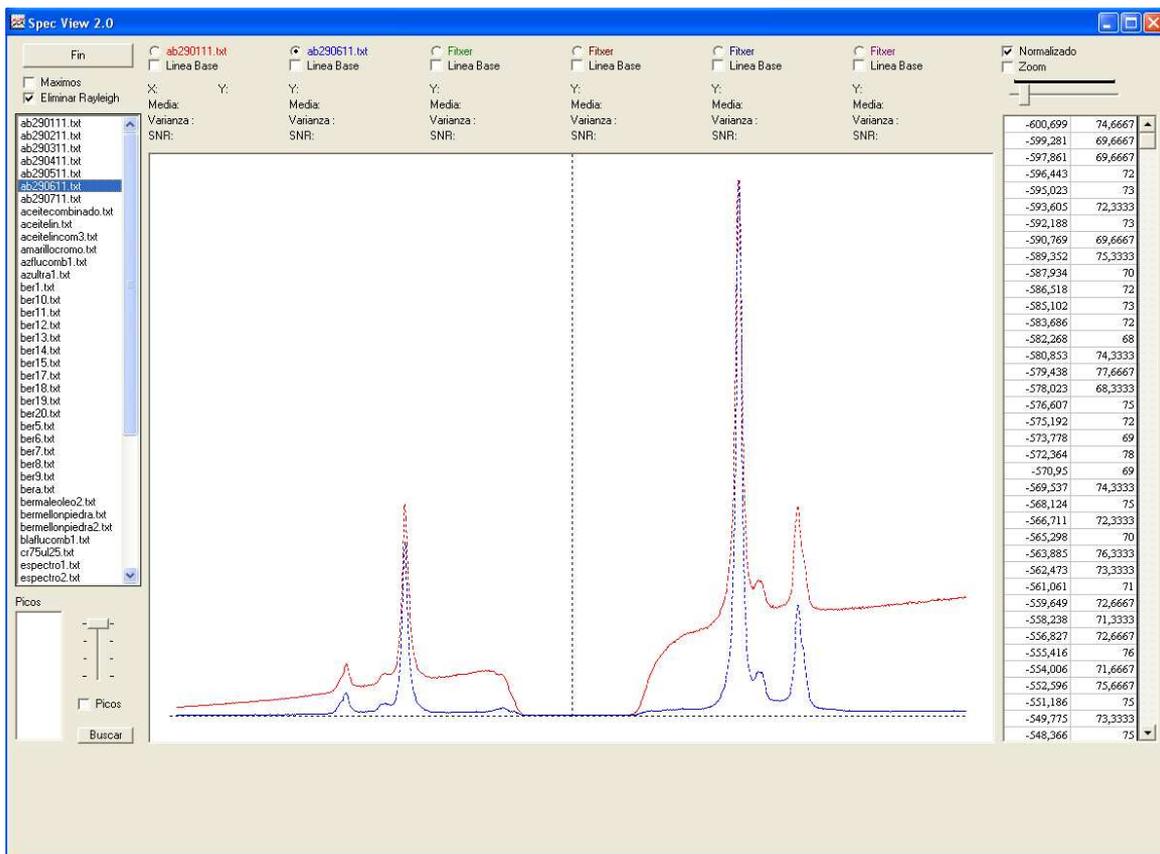


Figura 3.2 Dos espectros de Bermellón.

En la figura 3.3 podemos observar el uso de la función zoom para el estudio de una sección en concreto del espectro, observando de forma conjunta el espectro en las bandas Stokes i AntiStokes, pudiendo aumentar o disminuir el zoom con el control de barra deslizante.

También podemos observar la consulta realizada en el desplazamiento de 311 cm^{-1} los valores que nos indica para cada espectro, su media, su varianza y su SNR.

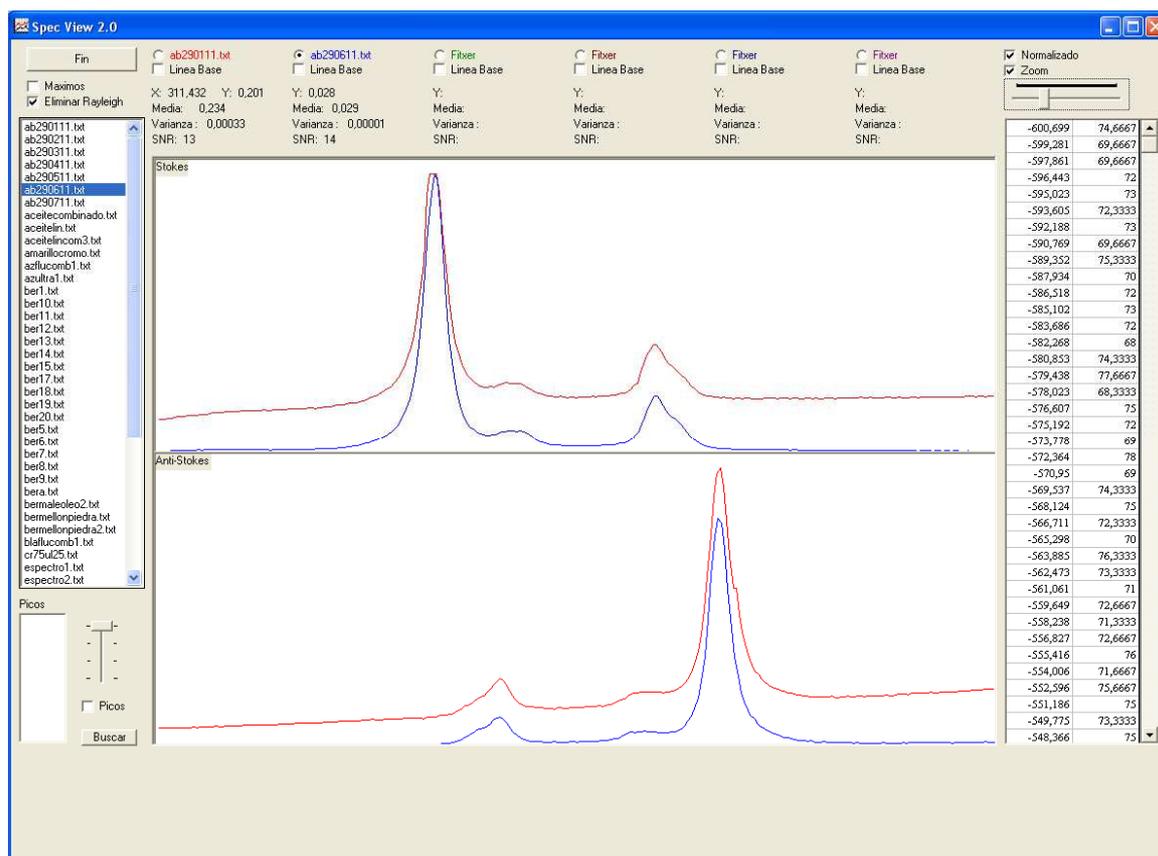


Figura 3.3 Zoom de dos espectros normalizados

La figura 3.4 nos muestra un espectro de bermellón normalizado sin Rayleigh y utilizando el sistema de reconocimiento automático. SpecView reconoce tres picos en 254,283 y 343, (lo podemos ver en la lista ubicada debajo de la lista de espectros) y propone como pigmentos posibles para estos picos, Blanco de Creta, Calcita, Amarillo de Zinc y Bermellón.

Estos pigmentos son escogidos por presentar dentro de su espectro uno o más picos (medios, fuertes o muy fuertes) de entre los tres posibles. Si activamos la opción de "Espectro completo", es decir que el espectro presenta todos los picos existentes y que no pueden existir picos fuera del

rango de datos existentes, solo presenta una única posibilidad y que corresponde con el espectro mostrado (bermellón). Figura 3.5

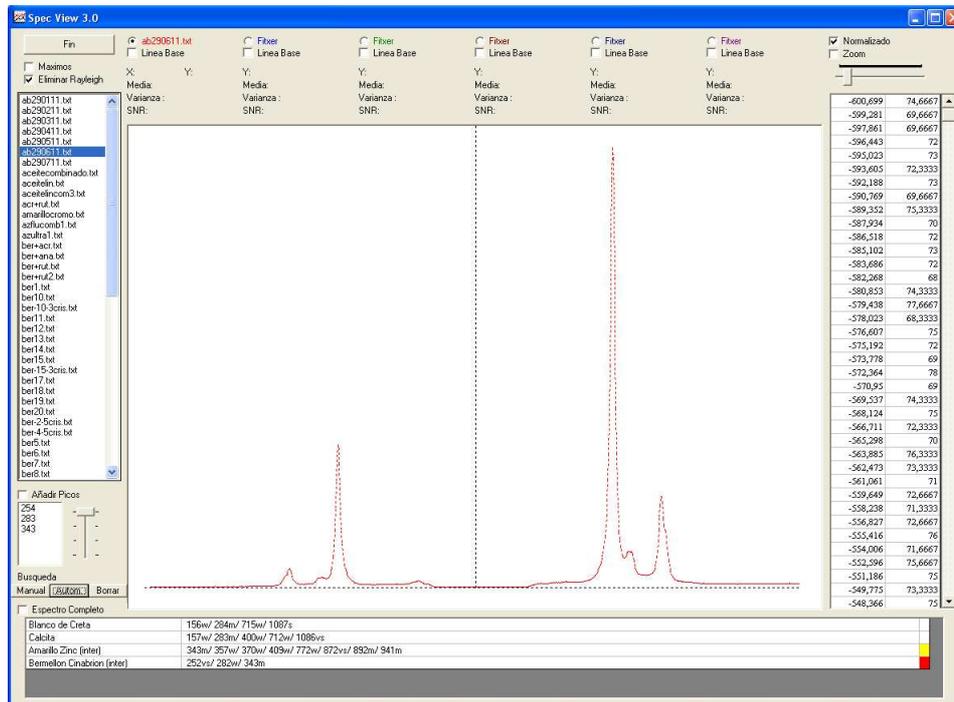


Figura 3.4 Reconocimiento automático espectros 1

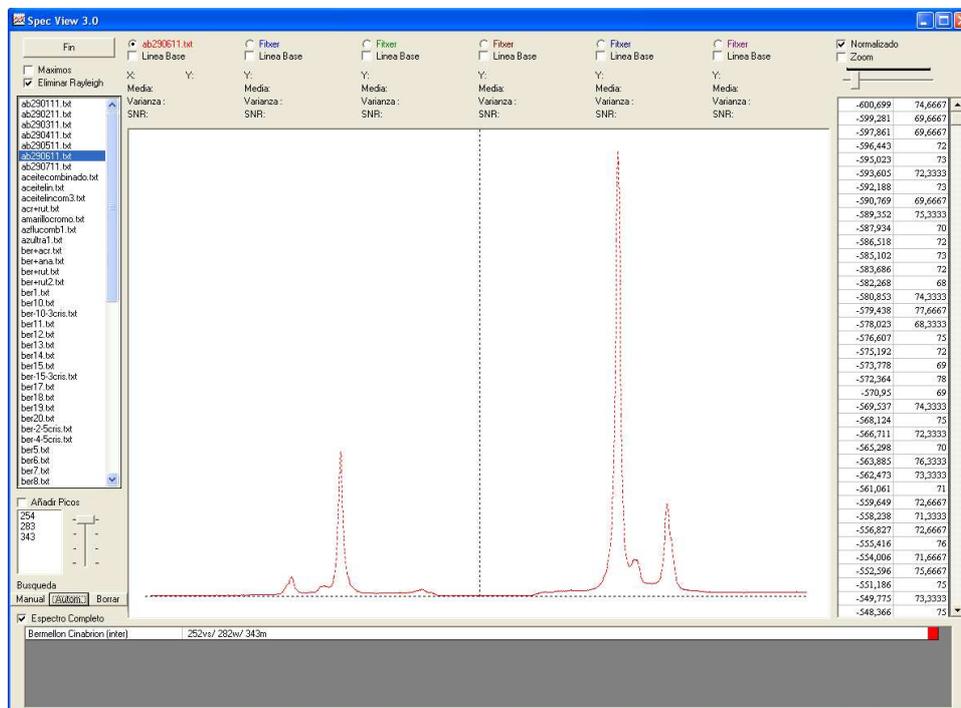


Figura 3.5 Reconocimiento automático espectros 2

En la figura 3.6 podemos ver el reconocimiento automático de un espectro que contiene dos pigmentos (Amarillo de Cromo y Rutilo), la casilla de espectro completo ha de estar desmarcada ya que el pico mediano de 138 cm^{-1} del Rutilo no está contenido en la lista de muestras del espectro. En caso de marcar la casilla solo aparece el Amarillo de Cromo ya que el Rutilo no cumplirá la condición de tener sus picos dentro del rango de muestras.

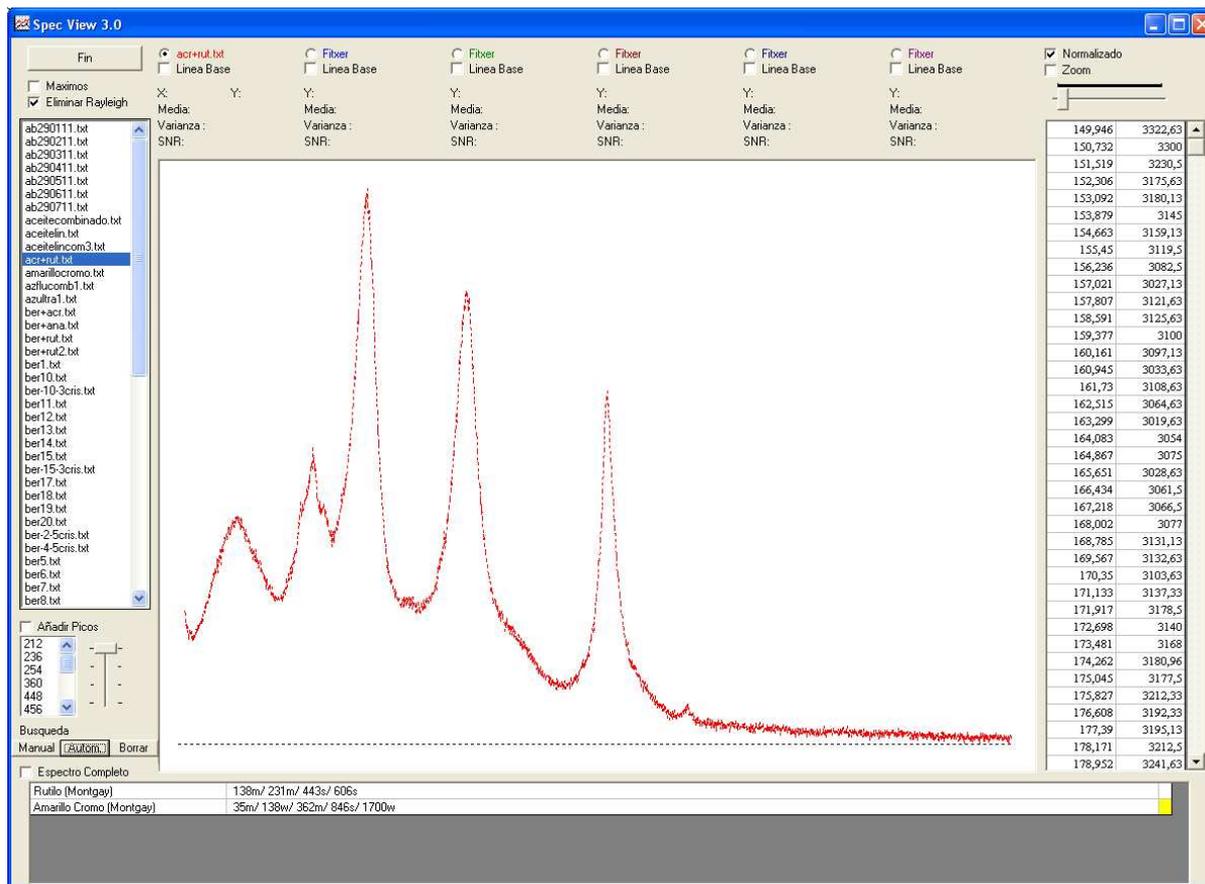


Figura 3.6 Reconocimiento automático de dos espectros 3

Podemos realizar una verificación de la detección automática realizando un doble clic sobre cada uno de los pigmentos detectados, lo que ejecutará una consulta sobre la base de datos de pigmentos y marcará los picos medios, fuertes o muy fuertes encontrados en el espectro dibujado como vemos en las figuras 3.7 y 3.8

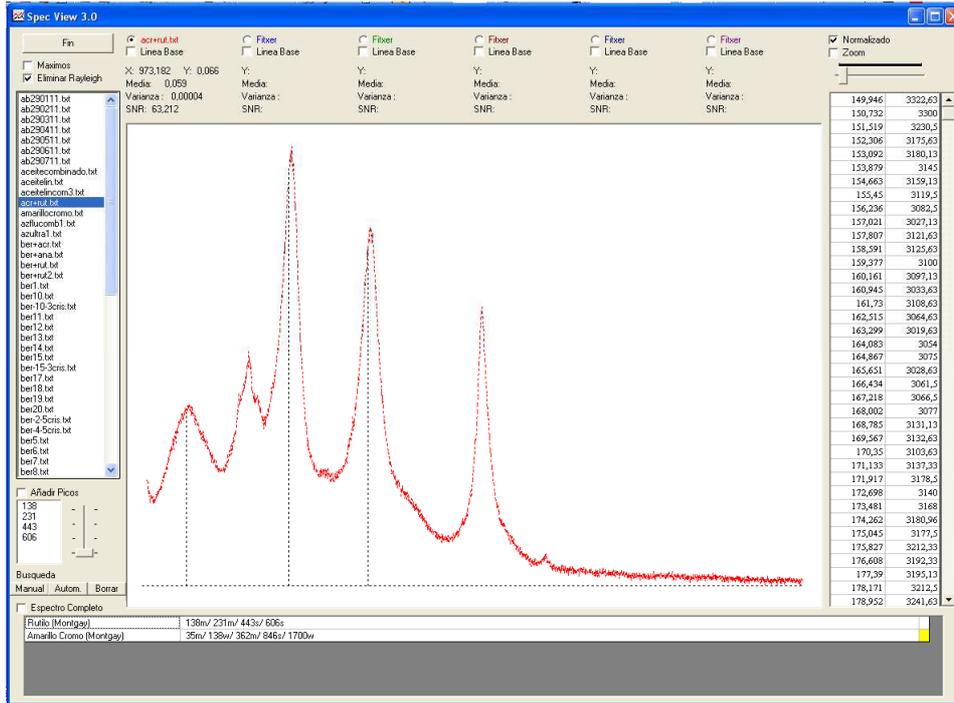


Figura 3.7 Verificación espectro Rutilo

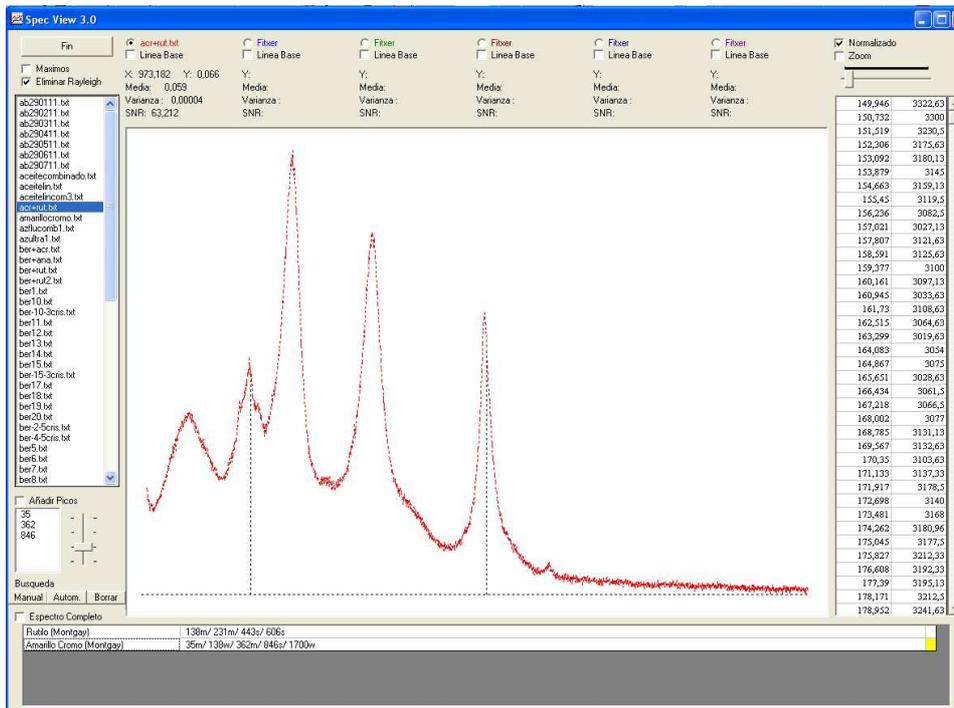


Figura 3.8 Verificación espectro Amarillo de Cromo

SpecView presenta también una opción de reconocimiento manual ya que algunos espectros por su falta de definición, la presencia de fluorescencia y la falta de uniformidad en la definición de las intensidades de los picos medios dificulta el reconocimiento automático.

Vamos a realizar paso a paso la identificación del espectro por el procedimiento manual.

En primer lugar marcamos la casilla de añadir picos, luego marcamos el pico de mayor intensidad del espectro y pulsamos el botón de Manual, SpecView nos propone tres posibles pigmentos candidatos que poseen un pico en 253 cm^{-1} , en este punto ya podríamos determinar que el espectro corresponde al pigmento Bermellón por inspección de los picos posibles que presentan los pigmentos propuestos. Figura 3.9

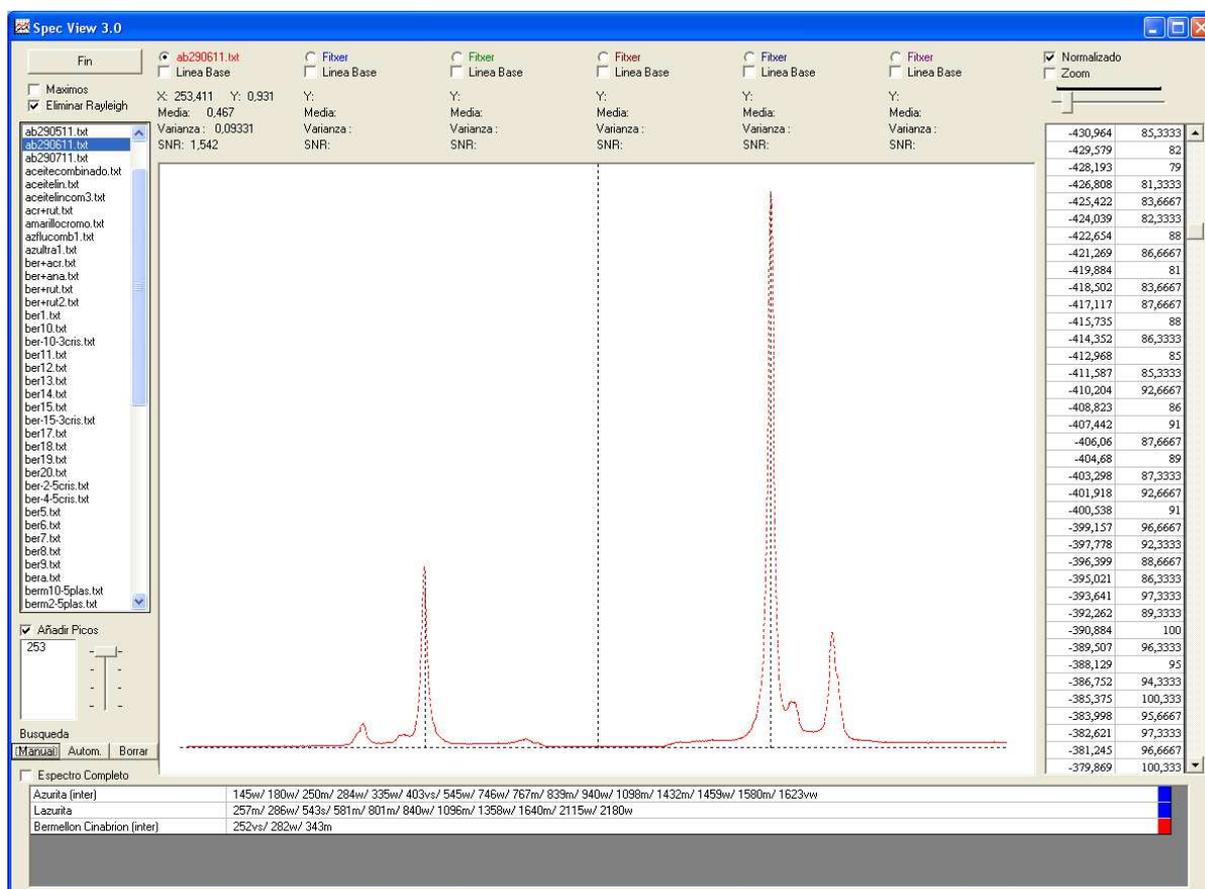


Figura 3.9 Búsqueda manual con un pico

Para realizar una búsqueda más aproximada marcamos un segundo pico e indicamos a SpecView que busque pigmentos con una coincidencia de dos picos, el resultado es la opción correcta. Figura 3.10

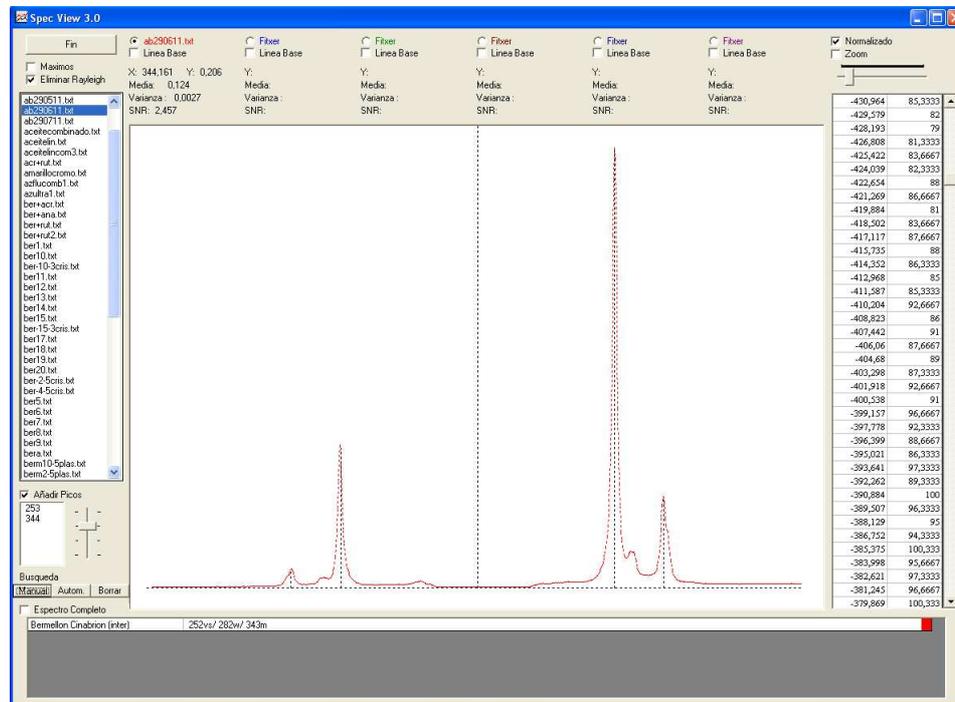


Figura 3.10 Búsqueda manual con dos picos

En espectros más complicados podemos realizar una búsqueda manual a partir de una propuesta automática. Figura 3.11

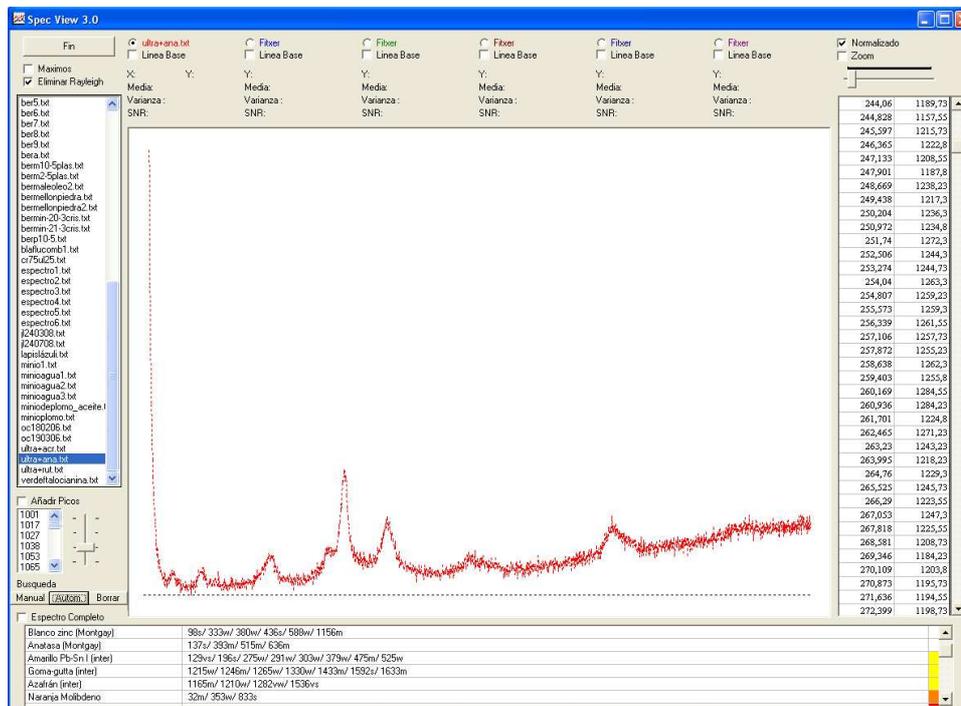


Figura 3.11 Búsqueda manual con propuesta automática

En este caso verificaremos uno a uno los pigmentos propuestos y comprobaremos de forma visual el cumplimiento de sus picos. Probaremos con el primer pigmento (Blanco de Zinc) y observamos que los picos del Blanco de Zinc solo coinciden con picos no representativos del espectro, por lo que descartamos el Blanco de Zinc. Figura 3.12

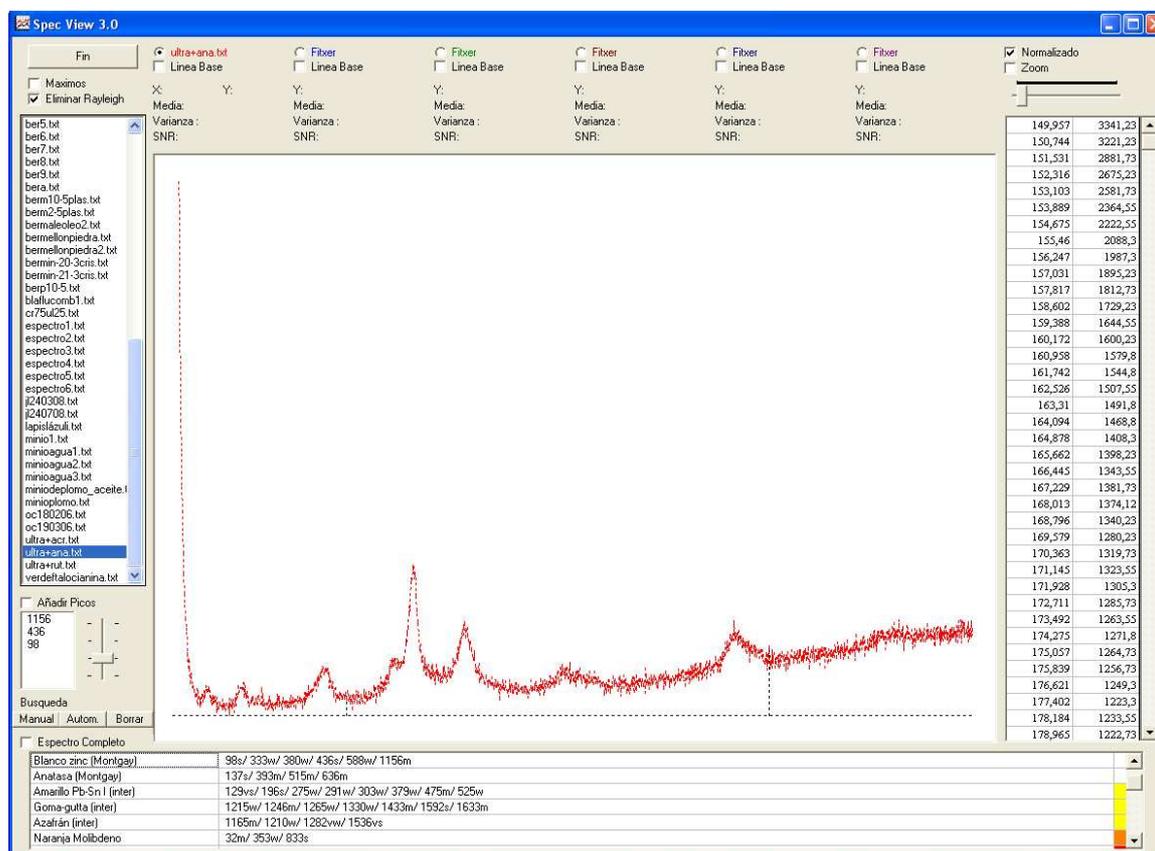


Figura 3.12 Verificación presencia Blanco de Zinc

Pasamos al siguiente pigmento propuesto (Anatasa), en este caso los tres picos medios de la Anatasa se encuentran presentes en el espectro de una forma significativa lo que nos indica que el espectro contiene o puede contener Anatasa. Figura 3.13

La Anatasa presenta picos en 393,515 y 636 cm⁻¹.

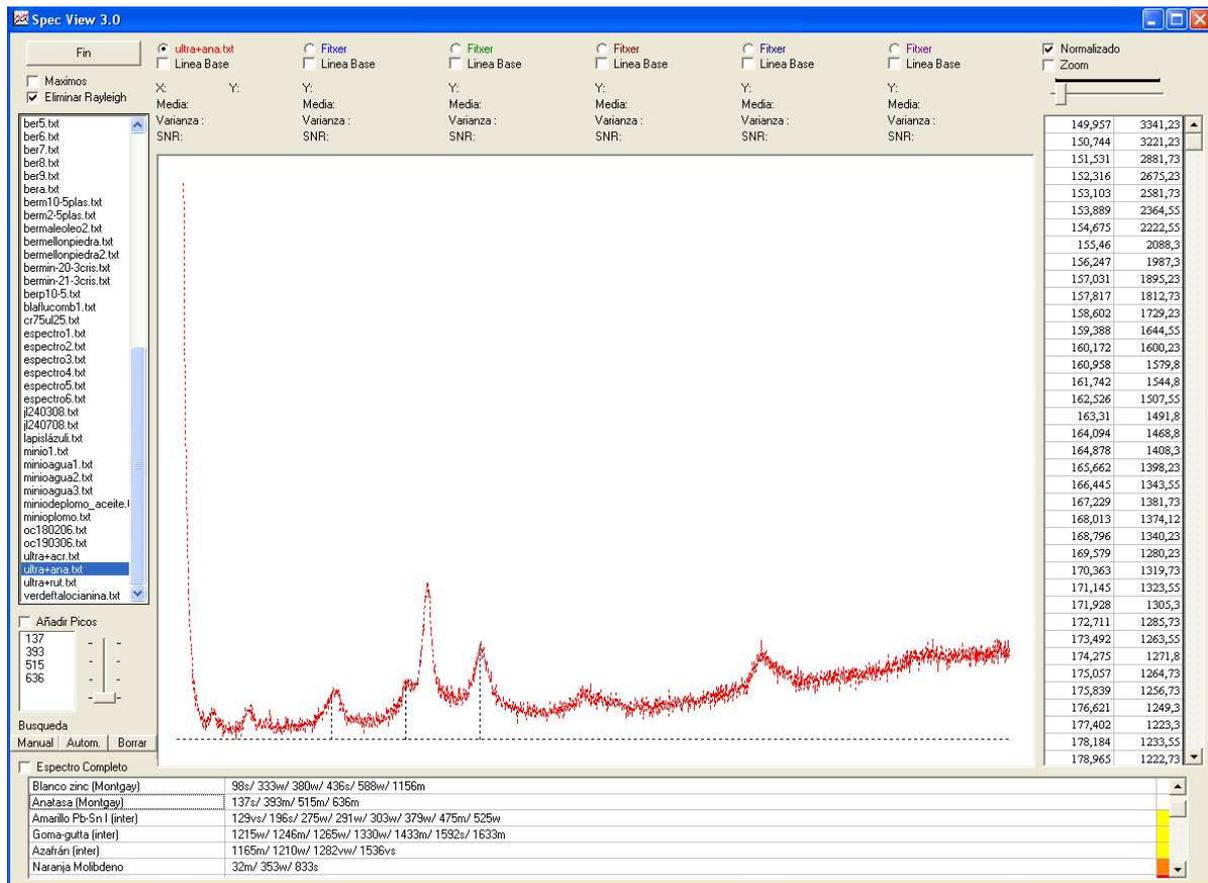


Figura 3.13 Verificación de la presencia de Anatasa

Seguimos probando el resto de pigmentos propuestos y observamos que el pigmento Rojo de Plomo presenta una coincidencia en 248 cm^{-1} .

El Azul Ultramar presenta picos coincidentes en 548 y 1096 cm^{-1} .

El Óxido de Cromo presenta un pico coincidentes en 552 cm^{-1} .

El Dióxido de Manganeso presenta picos coincidentes en 639 cm^{-1} .

Los pigmentos Óxido de Cromo y Dióxido de Manganeso solo poseen un pico significativo cada uno de ellos y además corresponden también a picos significativos de los pigmentos Azul Ultramar y Anatasa, lo que podría darnos un indicio para su descarte como pigmentos integrantes de la muestra analizada, aunque una pista significativa es el propio color de la muestra que nos lleva a considerar el descarte de estos pigmentos como una opción aceptable.

En consecuencia podemos afirmar que el espectro de la muestra analizada contiene Anatasa y Azul Ultramar, siendo esta la respuesta correcta.

4. Enlaces moleculares y espectro Raman

4.1 Relación espectro materia.

La espectrometría tiene como premisa básica de su funcionamiento la estrecha relación que existe entre la materia analizada y el espectro obtenido. En principio no es una relación biunívoca ya que existen parámetros externos como temperatura de la muestra a analizar, el tiempo de exposición, la energía de los fotones excitadores, el nivel de ruido y hasta incluso la propia instrumentación utilizada en la medición que pueden introducir variaciones en el espectro final, dichas variaciones pueden ir desde aspectos muy sutiles hasta cambios importantes en la forma del espectro.

Pero si eliminamos la variabilidad de todos los parámetros no aleatorios y fijamos unas condiciones de trabajo uniformes, los espectros obtenidos presentan una uniformidad casi absoluta, solo mínimamente alterada por la aleatoriedad de procesos como el ruido.

En estas condiciones podemos afirmar que a un material le corresponde un espectro y que un espectro pertenece a un material.

El efecto causante de esta propiedad en la espectrometría Raman es la absorción de energía cuantizada por los estados vibraciones y rotacionales de los enlaces moleculares.

En la obtención de un espectro intervienen múltiples dispositivos y efectos que pasamos a describir.

- Fuente excitadora (láser), es el punto de partida y sus características definirán en gran medida el espectro resultante. (La correcta elección del mismo en cuanto a la energía de los fotones y a su potencia de emisión pueden ser definitivos en la obtención de un buen espectro).
- El cabezal posee diversos elementos que incorporan calidad al espectro obtenido como son la sensibilidad a la distancia focal, la

focalización de la lente sobre la muestra, la selectividad y atenuación del espejo dicróico.

- Al incidir los fotones de un láser excitador sobre la superficie de una muestra, estos pueden atravesarla o interactuar con las moléculas de la superficie de la muestra. La interacción de los fotones incidentes con las moléculas de la muestra puede producir un proceso de absorción de la energía de dichos fotones incidentes que excita los estados energéticos de las moléculas, la mayoría de las moléculas dispersa la energía de forma elástica, una pequeña porción de moléculas dispersa la energía de forma inelástica, en ambos casos la energía es dispersada en forma de fotones y en todas las direcciones del espacio. Los fotones dispersados hacia el exterior de la muestra podrán ser recogidos para la elaboración del espectro. La porción de fotones dispersados inelásticamente hacia el interior de la materia puede volver a excitar otras moléculas (con efectos cuánticos distintos), pero su contribución final debido a su escaso número y a la baja probabilidad de salida al exterior de la muestra los convierte en muy poco relevantes para el análisis final.
- Si situamos el cabezal a 40mm, a la lente de 0.2mm de diámetro llegará el 0,000156% de los fotones dispersados, siendo este elemento un punto decisivo en la intensidad del espectro.
- El espejo dicróico actúa separando los fotones excitadores de los fotones dispersados, es importante de nuevo su selectividad y atenuación.
- El filtro notch que nos atenúa la importantísima componente de fotones dispersados elásticamente, permitiendo maximizar así la intensidad de los fotones dispersados inelásticamente (Raman).
- El monocromador que nos permitirá separar espacialmente los fotones, agrupándolos por longitud de onda. Vuelven a ser importantes en este dispositivo tanto la selectividad como la fidelidad en el desplazamiento.
- El CCD o dispositivo foto-receptor que nos va a permitir contar el número de fotones existentes (por conversión en electrones) en cada una de las longitudes de onda separadas por el monocromador y así darnos información sobre la intensidad de las bandas Raman.

Hemos visto que todos los dispositivos que intervienen en el proceso de detección de un espectro son críticos ya que incorporan un factor de atenuación e incluso de error lo que exige unos requerimientos de calidad y ajuste elevados para la obtención de un espectro óptimo.

Todos estos instrumentos que interviene en el proceso de detección de un espectro introducen en más o menos medida una componente aleatoria de error que es el ruido, entre todos los tipos de ruido el que presenta una mayor intensidad es el ruido Shot o ruido impulsional característico de los dispositivos foto-receptores y que para valores débiles de señal Raman puede llegar a enmascararla, lo que lo convierte en un ruido a tener en cuenta en el proceso de obtención de espectros.

Los fotones dispersados inelásticamente generados por las absorciones de energía causadas por las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales son los que determinan la forma de un espectro, con su desplazamiento y su intensidad.

Cuando un fotón es absorbido por una molécula en su estado fundamental, esta realiza una transición a un nivel virtual de energía, si dicho nivel de excitación no supera el límite del primer nivel electrónico se relaja a cualquier posible nivel vibracional y rotacional del estado fundamental dependiendo de su probabilidad, (función de los niveles poblacionales de cada estado energético), y desprende un fotón con la energía no absorbida, la energía absorbida es la que determina el grado de desplazamiento en el espectro. En caso de superar uno o más niveles electrónicos se puede generar más de un fotón, el primero por el mismo mecanismo que en el estado fundamental, el segundo por la transición del nivel electrónico excitado al estado fundamental.

Las moléculas presentan unos niveles energéticos que están caracterizados por su estructura de orbitales enlazantes y antienlazantes σ , orbitales enlazantes y antienlazantes π , y otros de menor probabilidad como los δ , con niveles energéticos distintos y probabilidades distintas en sus estados vibracionales y rotacionales.

Los orbitales enlazantes son de menor energía y mayor probabilidad que los antienlazantes, los orbitales σ enlazantes son orbitales sencillos que presentan una estructura cilíndrica alrededor del eje del enlace molecular. Los orbitales σ^* antienlazantes y los orbitales π se distribuyen como nubes electrónicas por encima y debajo del plano del enlace.

En la figura 4.1 podemos ver como dos orbitales atómicos tipo "s" al solaparse generan dos orbitales moleculares uno tipo σ enlazante y otro tipo σ^* antienlazante.

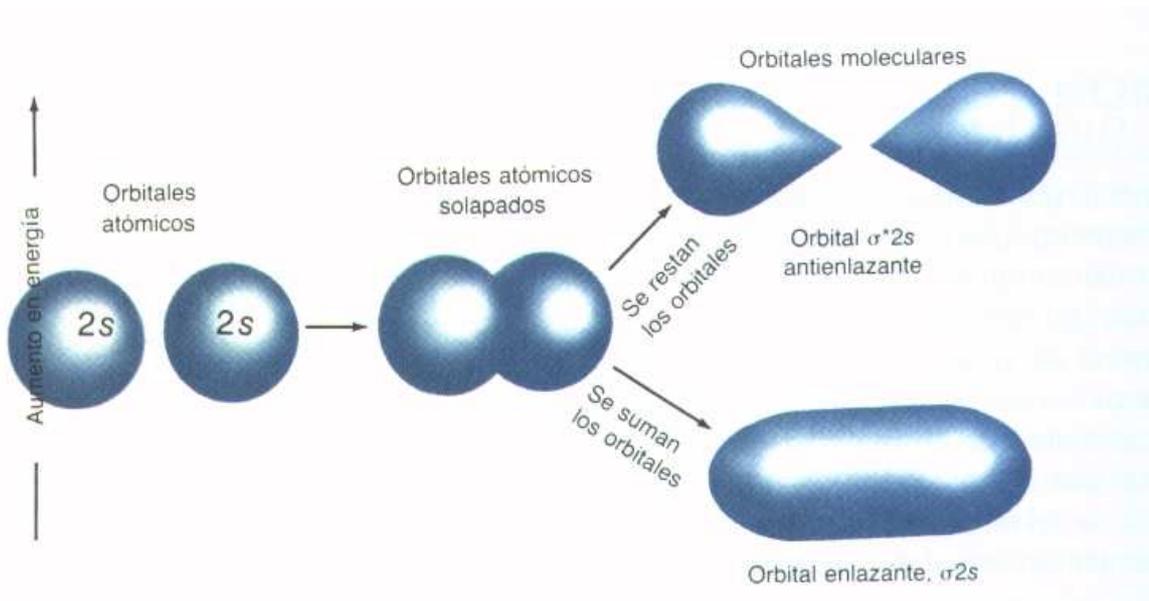


Figura 4.1 Orbitales enlazantes y antienlazantes (10)

Los orbitales atómicos 'p' con interacción frontal generan orbitales σ .

Los orbitales atómicos 'p' con interacción lateral generan orbitales π .

La hibridación de orbitales 's' y 'p' generan orbitales σ .

El método CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) es una técnica utilizada para el cálculo de los orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos.

Los orbitales de las moléculas poli-atómicas de tamaño elevado presentan una gran complejidad debida al solapamiento de los múltiples orbitales atómicos, esta complejidad conlleva una gran proximidad energética entre los orbitales moleculares que a su vez en el espectro se puede convertir en franjas de múltiples picos de relativa amplitud.

4.2 Enlaces moleculares y color de percepción.

El color con el que percibimos la materia que nos rodea depende de su estructura molecular y por consiguiente del número de electrones aportados por cada uno de los átomos (número atómico) que forman la molécula.

Según el número de electrones aportados por cada átomo los orbitales moleculares estarán más o menos ocupados creando un nivel energético de separación (band gap) entre los orbitales ocupados (inferiores energéticamente al HOMO) y los orbitales parcialmente ocupados (superiores energéticamente al LUMO).

La amplitud del band gap es el criterio que determina los diferentes tipos de enlaces moleculares: Iónicos (band gap estrecho), Covalentes (band gap amplio), Metálicos (sin band gap).

El nivel de energía necesario para superar un band gap nos determina una energía o longitud de onda umbral. Todos los fotones de energía superior al band gap podrán excitar electrones con energías inferiores al nivel energético HOMO a un nivel energético superior al nivel energético LUMO.

Como consecuencia de la excitación energética de electrones producida por fotones con energías superiores al band gap, la posterior desactivación energética (llenado de los huecos creados) genera unos fotones con energías iguales o superiores al band gap en su proceso de desactivación, las energías de estos fotones oscilarán desde la diferencia de la energía que presentan el nivel energético LUMO y el nivel energético HOMO, hasta la diferencia de energía que presentan el nivel energético LUMO y el estado fundamental, potenciando así longitudes de onda que corresponden a este rango (con una distribución dependiente de su probabilidad).

La combinación de las energías de los fotones así generados con las energías de los fotones resultantes de las dispersiones elásticas Rayleigh, Bragg, Brillouin, Mie e inelásticas Fluorescencia, Raman, y Compton son la causa de la sensación de color que percibimos.

La luz blanca esta compuesta por todas las longitudes de onda del espectro visible (390nm – 3,18 eV a 750nm – 1,65 eV) y su percepción

de color es por tanto la consecuencia de la combinación de todas las longitudes de onda del espectro visible.

Los materiales con una energía de band gap superior a los 3.18 eV. (Ultra violeta) presentan una percepción de color que definimos como blanco y que es consecuencia de la nula absorción de las longitudes de onda del espectro visible.

Los materiales con una diferencia de energía entre el estado energético LUMO y el estado fundamental inferior a 1,65 eV no presentan percepción de color, al ser absorbidos todos los fotones incidentes pertenecientes al espectro visible.

A continuación exponemos algunos ejemplos de band gap y de su color de percepción (11).

- Óxido de Zinc (ZnO) con un band gap de 3,35 eV a 300 K, siendo el color de percepción el color blanco.
- Óxido de Titanio (TiO_2) (Rutilo) con un band gap de 3,75 eV. a 300 K, siendo el color de percepción el color blanco.
- Óxido de Plomo (PbO) en estructura ortorrómbica, normalmente con un band gap de 2,66 eV. a 300 K, siendo el color de percepción el color amarillo.
- Sulfuro de Cadmio (CdS) con un band gap de 2,41 eV. a 300 K, siendo el color de percepción el color amarillo.
- Oxido de Hierro (Fe_2O_3). (Naranja de Marte) con un gap de 2,34 eV. a 300 K, siendo el color de percepción el color naranja.
- Oxido de Hierro (Fe_2O_3). (Mínio de Hierro) con un gap de 2,2 eV. a 300 K, siendo el color de percepción el color naranja – rojo.
- Sulfuro de Mercurio (HgS). (Cinabrio) con un gap de 1.998 eV. a 310 K, siendo el color de percepción el color rojo intenso (Bermellón).
- Sulfuro de Arsenio (As_4S_4). (Rejalgar) con un gap de 2,4 eV. a 300 K, siendo el color de percepción el color naranja – rojo.
- Dióxido de Manganeso (MnO_2). con un gap de 0,26 eV. a 300 K, no existiendo percepción de color.

- Sulfuro de Mercurio (HgS), (Metacinabrio, en estructura cúbica) con un gap de 0,54 eV, no existiendo percepción de color.

En el caso del dióxido de Manganeso y el sulfuro de mercurio, en estructura cúbica, para que no exista percepción de color no solo su band gap ha de ser inferior a 1,65 eV sino que también el salto desde el nivel energético de LUMO al nivel energético del estado fundamental ha de ser inferior a 1,65 eV.

En los materiales compuestos por moléculas poli-atómicas con una cantidad elevada de enlaces moleculares, la percepción de color corresponde a la composición proporcional de todos los procesos de absorción y emisión de fotones ocurridos en cada uno de los "band gap" que presentan los distintos enlaces moleculares.

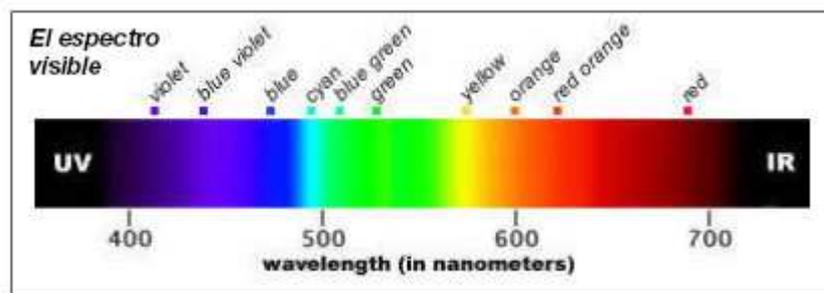


Figura 4.2 Espectro visible en longitudes de onda (12)

Es importante destacar que la percepción de color es un logro evolutivo importantísimo, en el terreno de la biología, ya que ha dotado a las especies más evolucionadas de la capacidad de reconocimiento del medio que les rodea a través del análisis de una muy estrecha franja del espectro electromagnético y donde la interacción luz – materia presenta el número más elevado de efectos cuánticos (Raman, fluorescencia, fosforescencia).

Esta misma franja de espectro electromagnético es el que utilizan todo el reino vegetal para obtener la energía necesaria para su existencia.

5. Moléculas di-atómicas. Cinabrio.

5.1 Descripción

La forma molecular mas simple es la formada por dos átomos y su respectivo enlace molecular, a este tipo de moléculas se las denomina moléculas di-atómicas y por su mayor simplicidad son el tipo escogido para iniciar el estudio de su configuración electrónica y vibracional.

Entre las moléculas di-atómicas se ha escogido la molécula del HgS (Sulfuro de Mercurio o bermellón) por ser un pigmento muy utilizado en la antigüedad y con posibilidad de poder realizar espectros Raman sobre él debido a su disponibilidad en el laboratorio.

El HgS presenta las siguientes características (13):

- Masa molar 232,66 gr./mol. (200,6 Hg + 32,06 S)
- Estructura cristalográfica hexagonal.
- Densidad 8,10 gr./cm³
- Band gap de 1,998 eV.
- Temperatura de fusión 580 C.
- Calor específico 48,4 J/mol K = 0.208 J/gr. K
- Índice de refracción a 589nm y a 750nm (Birrefringente)

Al incidir un láser de 632,8nm (1,9595eV) sobre una muestra de cinabrio con una lente de focalización de 0,2 mm. de diámetro, es decir 0.0314 mm² de superficie y suponiendo una capacidad de penetración de aproximadamente 1265,6nm (2 longitudes de onda), obtenemos un volumen de 3,9739 10⁻⁸ cm³.

La suposición de dos longitudes de onda viene como aplicación de la ley Beer-Lambert que se expresa a continuación, y donde I_1 y I_0 son intensidades entrantes y salientes de luz, l es la longitud de penetración en la muestra, c la concentración y $\alpha' = 4 \pi k / \lambda$.

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha'lc} = e^{-A}$$

Si $l = 2\lambda$, $c=1$ ya que el material no está en disolución, y damos a k el valor mínimo de 2, ya que para materiales similares (opacos) oscila entre 2 y 7, obtenemos una relación de intensidades del orden de 10^{-22} pudiendo considerar con estos valores la señal extinguida.

Así pues con una densidad de $8,10 \text{ gr./cm}^3$ obtenemos una masa de $32,2 \cdot 10^{-8} \text{ gr.}$ correspondientes a $13,84 \cdot 10^{-10} \text{ mol.}$

Al aplicar el número de Avogadro ($6.02214179(30) \times 10^{23}$) obtenemos $83,34 \cdot 10^{13}$ moléculas de HgS en la zona de incidencia del láser.

Una potencia de 4 mW. al aplicar la conversión de julios a eV ($6,2415 \times 10^{18} \text{ eV}$) nos da la cifra de unos $25 \cdot 10^{15} \text{ eV}$ por segundo, al tener cada fotón una energía de $1,9595 \text{ eV}$, nos da como resultado que el láser bombea la cifra de $12,75 \cdot 10^{15}$ fotones por segundo, con lo que cada molécula en media y suponiendo la situación más desfavorable (colisión de todos los fotones con moléculas), recibirá 15 colisiones de fotones por segundo, lo que corresponde que cada molécula colisionará con un fotón cada 0.066 segundos (en media).

El tiempo de absorción de la energía del fotón es del orden de 10^{-15} segundos, el tiempo de relajación vibracional es del orden de 10^{-12} segundos y el tiempo de caída al estado fundamental (fluorescencia) es del orden de 10^{-8} segundos, esto implica que con 0,066 segundos la molécula ha podido realizar en media todo su ciclo energético más largo (absorción, relajación, fluorescencia), otros ciclos serían (absorción y emisión simultanea) y (absorción y relajación vibracional). Procesos que podemos ver en la figura 5.1

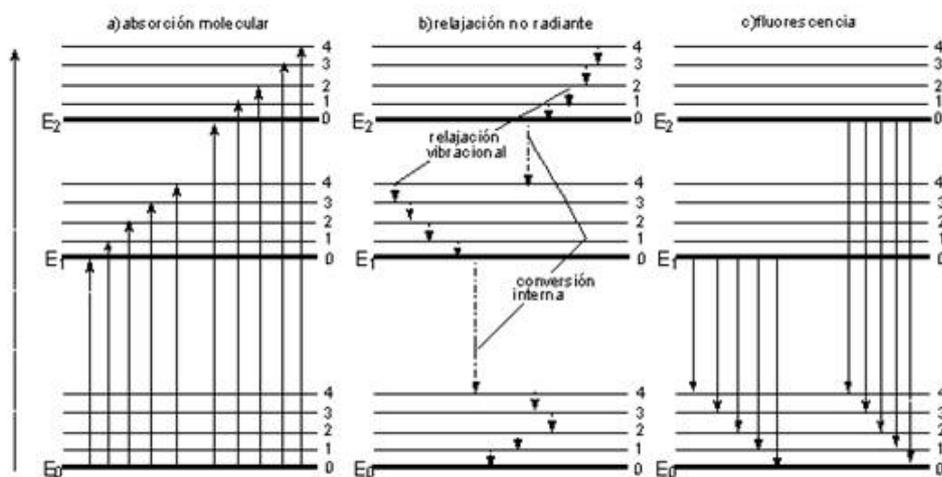


Figura 5.1 Procesos de absorción y emisión de energía (8)

Las moléculas excitadas disponen del tiempo suficiente para dispersar la energía absorbida y volver a su estado fundamental, con lo que la temperatura de la zona de incidencia del láser solo se incrementará ligeramente y debido básicamente al incremento energético de los niveles rotacionales.

5.2 Configuración electrónica, vibracional y espectro.

La configuración electrónica y vibracional de la molécula de HgS no fue calculada de forma cuántica hasta finales de 2006 y publicada por Molecular Physics Vol. 105 No. 9 del 11 de mayo de 2007. {5}

De la publicación de dicho artículo y básicamente de dos de las tablas publicadas y de un apartado dedicado a efecto corrector de la no nulidad de la energía para el estado fundamental del nivel vibracional 0, se ha obtenido la información que ahora desarrollaremos y compararemos con las mediciones realizadas.

Dichos cálculos han sido realizados, para una molécula aislada, sin interacciones con otras moléculas y utilizando el isótopo 202 del mercurio (el mercurio es el elemento 200 de la tabla periódica). Al ser valores calculados, de una molécula aislada y del isótopo 202 del mercurio, el más abundante de la naturaleza, nos da una indicación de que los valores experimentales presentarán una leve desviación sobre los calculados, lo que no resta ninguna validez a su valor como patrón de comparación.

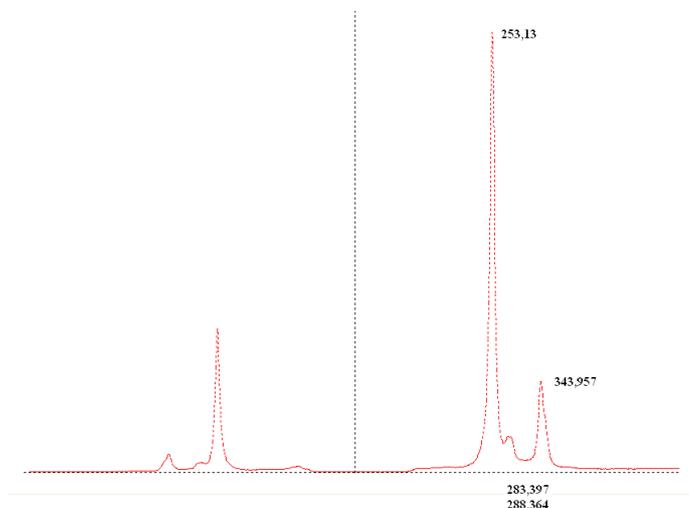


Figura 5.2 Espectro cinabrio con desplazamiento en cm^{-1}

En la figura 5.2 podemos ver el espectro del cinabrio con sus tres picos característicos: 253, 283-288, 343 cm^{-1} .

Estos desplazamientos corresponden a absorciones de energía de 0.031 eV., 0,035 eV y 0,042 eV., respectivamente y se encuentran dentro del rango de valores energéticos de las absorciones por excitación vibracional de las moléculas.

Los fotones del láser utilizado poseen una energía de 1.9595 eV y mirando la tabla 5.1 vemos que pueden excitar a los electrones del enlace molecular generando transiciones al siguiente nivel electrónico de forma directa o por la sucesiva acumulación de energía, siendo los estados $^1\Sigma^+$ y $^1\Pi$ los estados moleculares con más posibilidad de excitación como lo vemos especificado en la tabla 5.2, donde podemos ver las configuraciones predominantes de los estados electrónicos de menor energía.

Table 1. Electronic molecular states of the HgS molecule correlated to the lowest states of the atomic fragments.

Atomic states	Energies ^a /eV	Molecular states
$\text{Hg}(^1S_g) + \text{S}(^3P_g)$	0	$^3\Sigma^-, ^3\Pi$
$\text{Hg}(^1S_g) + \text{S}(^1D_g)$	1.105	$^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^1\Delta$
$\text{Hg}(^1S_g) + \text{S}(^1S_g)$	2.710	$^1\Sigma^+$
$\text{Hg}(^3P_u) + \text{S}(^3P_g)$	5.005	$^3\Sigma^+, ^3\Sigma^-(2), ^3\Pi(2), ^3\Delta,$ $^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-(2), ^1\Pi(2), ^1\Delta$
$\text{Hg}(^3P_u) + \text{S}(^1D_g)$	6.110	$^3\Sigma^+(2), ^3\Sigma^-, ^3\Pi(3), ^3\Delta(3),$ $^1\Sigma^+(2), ^1\Sigma^-, ^1\Pi(3), ^1\Delta(3)$
...
$\text{Hg}^+(^2S_g) + \text{S}^-(^2P_u)$	8.360	$^3\Sigma^+, ^3\Pi, ^1\Sigma^+, ^1\Pi$

^aFrom Moore [7], for the $\text{S}(^3P_g)$ state and for the $\text{Hg}(^3P_u)$ state, the values are averaged over the three fine structure levels; ionization potential of Hg: 10.437 eV [8]; experimental electronic affinity of S: 2.077 eV [9].

Tabla 5.1 de estados electrónicos moleculares (14)

Si las excitaciones del enlace molecular se producen en el nivel energético del estado fundamental sólo se producirán cambios en los niveles vibracionales y rotacionales del estado fundamental, acto seguido el enlace molecular iniciará su proceso de conversión interna para retornar al nivel 0 del estado fundamental, pudiendo durante este periodo de tiempo volver a ser excitado.

Si las excitaciones del enlace molecular se producen en el primer nivel electrónico se producirán cambios en los niveles vibracionales y

rotacionales del primer nivel electrónico, acto seguido se iniciará el proceso de conversión interna hasta alcanzar el nivel vibracional cero del primer nivel electrónico e iniciar su relajación por el mecanismo de fluorescencia, pudiendo durante este periodo de tiempo volver a ser excitado.

Las absorciones de energía que permiten alcanzar niveles electrónicos superiores se corresponden con la emisión de fotones con un nivel de energía menor, del orden de 1.105 eV. que corresponde a desplazamientos del orden de los 8000 cm^{-1} respecto a la energía del láser excitador ubicándose en el infrarrojo cercano y por tanto muy lejos del rango de observación del espectro.

Las emisiones de fotones de fluorescencia desde el primer nivel electrónico al estado fundamental crearán una banda de emisiones de fotones con energías desde casi 0 eV. a 1,105 eV., y que podrá excitar el enlace molecular en su estado fundamental a niveles vibracionales y rotacionales superiores. Si bien la energía de los fotones resultantes de la absorción de la fluorescencia presentará un desplazamiento del orden de los 8870 cm^{-1} respecto a la energía del láser excitador (muy lejos del rango de observación), su efecto de excitación de los niveles vibracionales no es despreciable ya que varía los estados poblaciones.

Table 2. Dominant configurations in the MCSCF wavefunctions of the lowest electronic states^a

States	Configuration ^b	Coefficient
$^1\Sigma^+$... $7\sigma^2 8\sigma^2 4\pi^4$	0.8897960
$^1\Pi$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 4\pi^3$	0.6745726
$^3\Pi$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 4\pi^3$	0.9744153
$^1\Delta$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 4\pi^2$	0.6639346
$^3\Sigma^-$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 4\pi^2$	0.9764940
$2^1\Sigma^+$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 4\pi^2$	0.6388155

^aConfigurations at the equilibrium geometry of the states. For repulsive states, the configurations are taken at the equilibrium geometry of the $^1\Sigma^+$ state.

^bThe dots represent the orbitals frozen in the MCSCF step: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^4 1\pi^4 2\pi^4 3\pi^4$.

Tabla 5.2 Estados electrónicos moleculares dominantes (14)

En la tabla 5.3 podemos observar el valor de las constantes absorción por incremento de nivel vibracional de los niveles moleculares $^1\sigma^+$, $^3\pi$ y $^1\pi$

Dichos valores corresponde a los desplazamientos producidos por la absorción de energía en las excitaciones vibracionales de la molécula.

Según la tabla 5.4 los incrementos de energía en $^1\Sigma^+$ necesarios para alcanzar el siguiente nivel vibracional corresponden a valores energéticos que van de los 355 cm^{-1} a los 313 cm^{-1} con una menor probabilidad en sus extremos y un máximo en un valor intermedio, por lo que puede asociarse con al pico situado en los 343 cm^{-1} que presenta el espectro el cinabrio.

Los incrementos de energía en $^1\Pi$ necesarios para alcanzar los siguientes niveles vibracionales corresponde a valores energéticos que van de los 276 a los 293 cm^{-1} y que pueden asociarse con el pico situado entre los $283\text{-}288\text{ cm}^{-1}$ que presenta el espectro del cinabrio.

Estos incrementos se corresponden con los que presentan los distintos valores expuestos en la tabla 5.3.

Table 4. Spectroscopic constants of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states for different basis sets.

	Method	r_e/bohr	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	T_e^b/eV	$\Delta E_{\text{ass}}^c/\text{eV}$
$^1\Sigma^+$ state							
AVTZ	MRCI+Q	4.271	355.5	2.6	1.408		
	CDCSD(T)	4.287	348.9	1.9			
AVQZ	MRCI+Q	4.253	360.5	2.4	1.483		
	CDCSD(T)	4.267	355.0	2.1			
AV5Z	MRCI+Q	4.246	362.0	2.3	1.504		
	CDCSD(T)	4.259	356.8	2.3			
CDBS(1)	MRCI+Q	4.241	362.9	2.3	1.516		
	CDCSD(T)	4.255	357.8	2.3			
CDBS(2)	MRCI+Q	4.237	363.6	2.2	1.526		
	CDCSD(T)	4.251	358.7	2.4			
$^3\Pi$ state							
AVTZ	MRCI+Q	4.952	135.2	1.4	0.160	0.107	1.141
	CDCSD(T)	4.944	147.8	0.9			
AVQZ	MRCI+Q	4.858	146.4	1.5	0.217	0.166	1.100
	CDCSD(T)	4.868	158.2	1.0			
AV5Z	MRCI+Q	4.838	147.8	1.7	0.225	0.179	1.099
	CDCSD(T)	4.852	158.0	0.9			
CDBS(1)	MRCI+Q	4.825	149.0	1.8	0.230	0.187	1.099
	CDCSD(T)	4.843	157.8	0.9			
CDBS(2)	MRCI+Q	4.815	150.2	1.7	0.234	0.193	1.099
	CDCSD(T)	4.836	157.7	0.8			
$^3\Pi_2^d$	MRCI+Q	4.782	154.0	1.2	0.250	0.155	1.120
$^3\Pi_1^d$	MRCI+Q	4.847	147.8	1.7	0.218	0.231	1.077
$^3\Pi_0^d$	MRCI+Q	4.877	146.7	1.2	0.202	0.268	1.055
$^1\Pi$ state							
AVTZ	MRCI+Q	4.577	290.5	1.3	0.718	0.691	
AVQZ	MRCI+Q	4.558	295.0	1.3	0.778	0.705	
AV5Z	MRCI+Q	4.551	296.3	1.3	0.790	0.713	
CDBS(1)	MRCI+Q	4.547	297.0	1.3	0.798	0.718	
CDBS(2)	MRCI+Q	4.543	297.6	1.3	0.804	0.722	

^aThe ω_e values are calculated for the $^{202}\text{Hg}^{32}\text{S}$ isotopomer.

^b ΔT_e is the difference between the energy of the state and that of the $X^1\Sigma^+$ ground state, at the same level of calculation.

^c ΔE_{ass} is the energy difference between the lowest two asymptotes. The experimental value, averaged on the three fine structure levels, is 1.105 eV .

^dSpin-orbit $^3\Pi_0 = 2, 1, 0$ components, deduced from CBS(2) energy values including spin-orbit interactions (see section 5.3).

Tabla 5.3 Constantes de las energías vibracionales de los orbitales. (14)

El cinabrio presenta su pico fundamental a los 253 cm^{-1} y tanto en la tabla 5.3 como en la tabla 5.4 no aparece ningún valor de incremento energético que pueda relacionarse con este desplazamiento de 253 cm^{-1} .

La respuesta la obtenemos en el apartado del artículo que nos habla del efecto del nivel vibracional cero y en la tabla 5.4.

Level (v)	$E(^3\Pi_0)$	$E(^1\Sigma^+_0)$	$E(^3\Pi_2)$	$E(^1\Pi_1)$
0 (T_0)	2059	0	1156	5794
1	2207	359	1311	6089
2	2352	714	1465	6382
3	2491	1065	1615	6672
4	2623	1411	1759	6959
5	2747	1753	1895	7243
6		2090		7525
7		2422		7804
8		2750		8080
9		3074		
10		3393		
11		3706		

^aValues obtained from the potential energies calculated with MRCI+Q potentials and the CBS(2) extrapolation.

Tabla 5.4 Tabla de energías calculadas (14)

Podemos ver en la tabla 5.4 que el nivel cero de $^1\Sigma^+$ tiene un valor energético asignado de cero, lo que no es posible para un nivel cero de un estado vibracional. En el apartado "Efecto del nivel vibracional 0", se aplica una corrección del punto cero de 0.013eV correspondiente al primer nivel vibracional que corresponde a $104,8\text{ cm}^{-1}$.

El primer nivel energético que presenta $^1\Sigma^+$ corresponde a 359 cm^{-1} y si aplicamos el factor de corrección de $104,8\text{ cm}^{-1}$ como valor energético del nivel 0 obtenemos la cifra de 254.2 cm^{-1} , que se corresponde con los 253 cm^{-1} del pico fundamental del cinabrio.

Es importante destacar la correlación entre el desplazamiento de los picos y los incrementos energéticos de excitación vibracional, este resultado era de esperar ya que la espectroscopía Raman se basa en el desplazamiento producido por la absorción de los estados vibracionales de los enlaces moleculares.

Otro requisito del espectro Raman cumplido es que el pico fundamental del espectro se corresponde con el nivel de absorción energética que presenta el nivel energético $1\Sigma^+$ (estadísticamente el más posible) en su transición a su primer nivel de excitación vibracional (transición más probable por ser la primera al inicio del proceso y después de cada proceso de relajación)

El tercer pico (segundo pico en intensidad) corresponde también al nivel energético $1\Sigma^+$ en su transición entre niveles superiores al nivel vibracional 0. La pequeña deformación que presenta en su forma puede ser ocasionada por las pequeñas diferencias de valores energéticos que presentan las absorciones de los distintos niveles vibracionales.

El segundo pico (pico de intensidad más débil), se corresponde con el nivel energético 1Π en su transición entre los distintos niveles vibracionales, su forma de hombro que presenta puede deberse a la perturbación que genera su proximidad en energía y momento di-polar al nivel energético 3Π . Figuras 5.3 y 5.4.

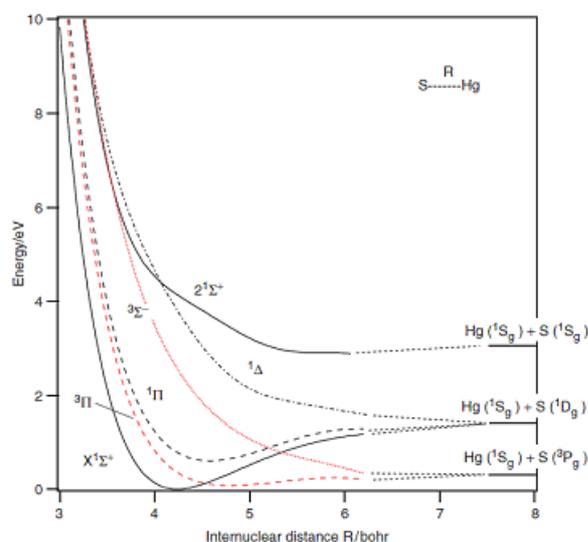


Figura 5.3 Energía – Distancia (14)

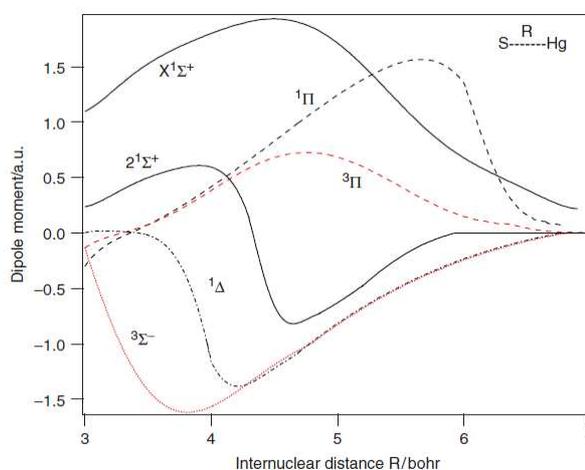


Figura 5.4 Momento – Distancia (14)

Hasta ahora hemos determinado que los picos que presenta el espectro del cinabrio corresponden a transiciones energéticas vibracionales, pero estas transiciones no solo se realizan entre niveles vibracionales con niveles rotacionales = 0, sino que el estado inicial de una transición puede originarse en cualquiera de los niveles rotacionales

posibles, con lo que la forma del espectro no es de un pico aislado sino que presenta a su alrededor (a un lado y al otro) una curva descendente de tipo campaniforme creada por las transiciones desde los distintos niveles rotacionales.

Como podemos ver en la figura 5.5 los niveles rotacionales del nivel energético vibracional inferior pueden realizar saltos a los distintos niveles rotacionales del nivel energético vibracional superior, y como la energía absorbida es distinta para cada nivel de salto su representación gráfica en el espectro adquiere un aspecto campaniforme y con una sensación de continuidad debido al gran número de niveles rotacionales.

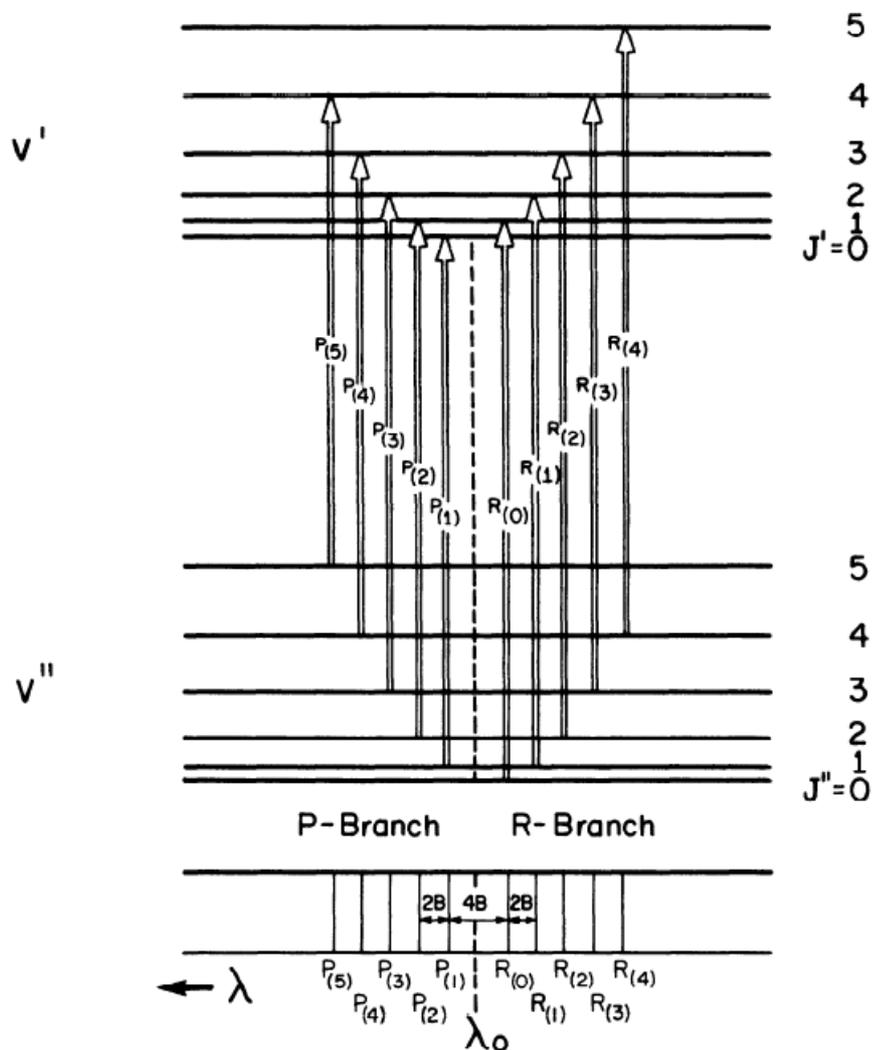


Figura 5.5 Estructura energética y espectro rotacional (15)

Para la molécula de Cinabrio (HgS) hemos identificado los mecanismos generadores del efecto Raman así como los mecanismos generadores de fluorescencia.

Los métodos e instrumentos utilizados en la obtención del espectro de Cinabrio en el rango de desplazamientos necesario para su caracterización e identificación no presentan ningún tipo de alteración por el efecto de la fluorescencia emitida por lo que en este caso no es necesario proponer ninguna alternativa para la minimización de la fluorescencia.

Es importante destacar la proximidad energética entre los fotones excitadores y el band gap, dicha proximidad produce un efecto minimizador de la fluorescencia que parece indicar que la mejor forma de obtener un espectro de materiales con un band gap ubicado en el rojo es utilizar una fuente excitadora roja de una energía ligeramente inferior al band gap (que nos determina el color).

6. Moléculas poli-atómicas. Aceite de Linaza.

6.1 Descripción

El aceite de linaza es una mezcla de varias moléculas orgánicas (ácidos grasos), todas ellas de una longitud apreciable y que analizamos por su mayor utilización en tiempos pasados como aglutinante para pigmentos pictóricos.

El aceite de linaza está compuesto principalmente por (16):

- Acido linolénico ($C_{18}H_{30}O_2$) en un 47,4 %. Figura 6.1
- Acido linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$) en un 24.1%. Figura 6.2
- Acido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) en un 19.0 %. Figura 6.3
- Acido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) en un 6.0 %. Figura 6.4
- Acido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) en un 2.5 %. Figura 6.5
- Otros 1.0 %.

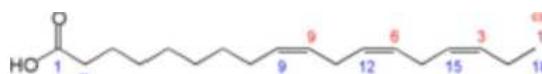
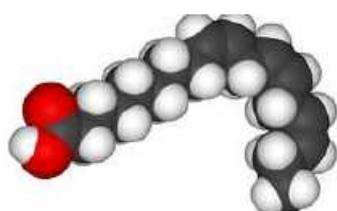


Figura 6.1 Acido linolénico (17)

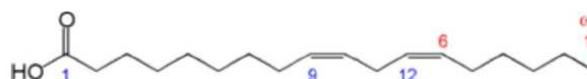
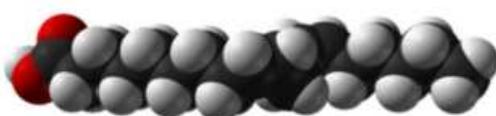


Figura 6.2 Acido linoleico (18)



Figura 6.3 Acido oleico (19)

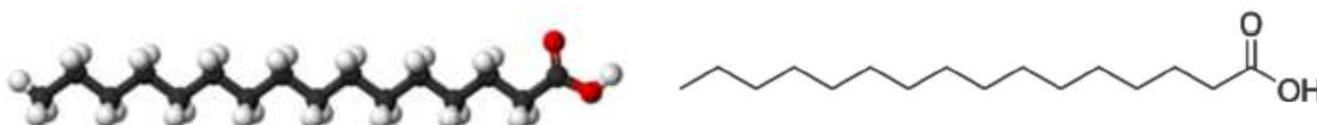


Figura 6.4 Acido palmítico (20)

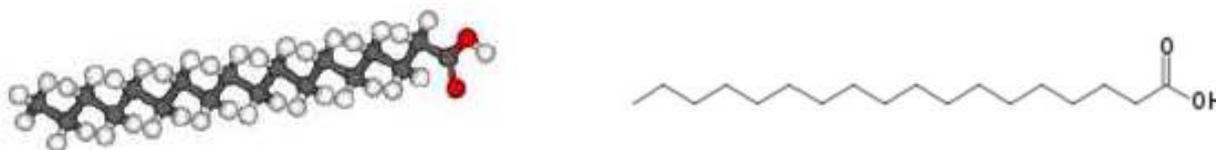


Figura 6.5 Acido esteárico (21)

Observando la composición química y las estructuras moleculares de las figuras 6.1 a 6.5 vemos claramente que estos ácidos grasos están compuestos solo por tres elementos químicos y que presentan aproximadamente los mismos enlaces moleculares. Los ácidos esteárico y palmítico solo presentan enlaces simples de carbono (ácidos saturados), mientras que los ácidos linolénico, linoleico y oleico presentan enlaces simples y enlaces dobles (ácidos insaturados).

Podemos observar también que el ácido oleico posee la estructura molecular más simple que contiene todos los tipos de enlace molecular de los demás ácidos. Por ello lo vamos a utilizar como patrón de estudio.

6.2 Configuración electrónica vibracional y espectro.

Como el ácido oleico posee todos los enlaces moleculares de todos los ácidos grasos que forman parte el aceite de linaza y como sabemos que el espectro resultante de un compuesto mezcla de múltiples moléculas es la suma de espectros de cada una de las moléculas (en lo referente a desplazamientos energéticos), el ácido oleico tendrá el mismo espectro, en cuanto a posición de picos, que el aceite de linaza.

Los valores teóricos del espectro del ácido oleico los obtenemos del estudio realizado por Soni Mishra titulado "An ab initio and DFT study of structure and vibrational spectra of γ form of Oleic acid: Comparison to experimental data" publicado en "Chemistry and Physics of Lipids 163 (2010) 207–217".

La figura 6.6 nos muestra el espectro Raman tanto en su forma calculada como experimental obtenidos por Mishra, donde podemos observar que solo existe entre ellos un leve desplazamiento (no se considera la amplitud de los picos ya que el objetivo perseguido es el reconocimiento de muestras por su desplazamiento).

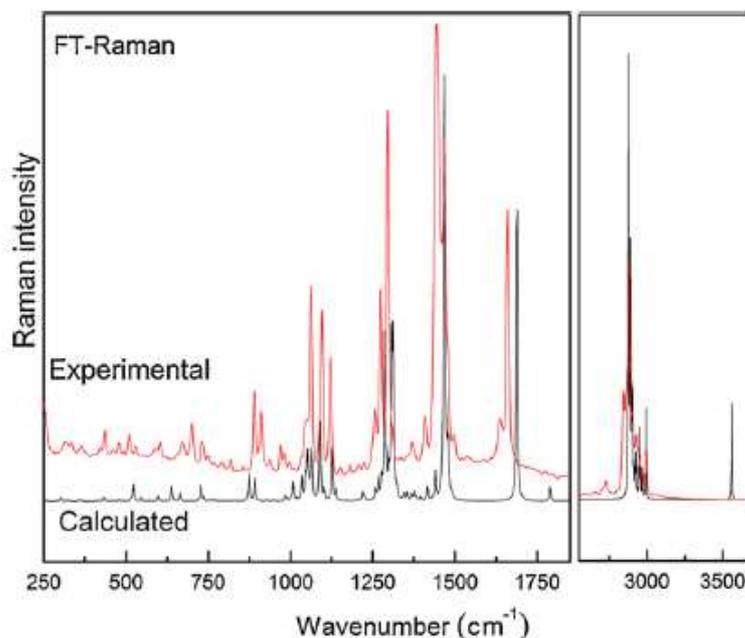


Fig. 5. Experimental and calculated (scaled) Raman scattering spectra in the region, 250–1800 cm⁻¹ and 2700–3900 cm⁻¹.

Figura 6.6 espectro Raman calculado y teórico del ácido oleico

Los enlaces moleculares del ácido oleico y por consiguiente de los ácidos que componen el aceite de linaza son: C-H₃, C-H₂, C-H, C-C, C=C, C=O, O-H. Todos los enlaces moleculares presentes son del tipo covalente, excepto el enlace O-H que presenta una componente polar dentro de su covalencia.

Otra fuente de comparación es la tabla de desplazamiento Raman de HORIBA JOBIN YVON {6}.

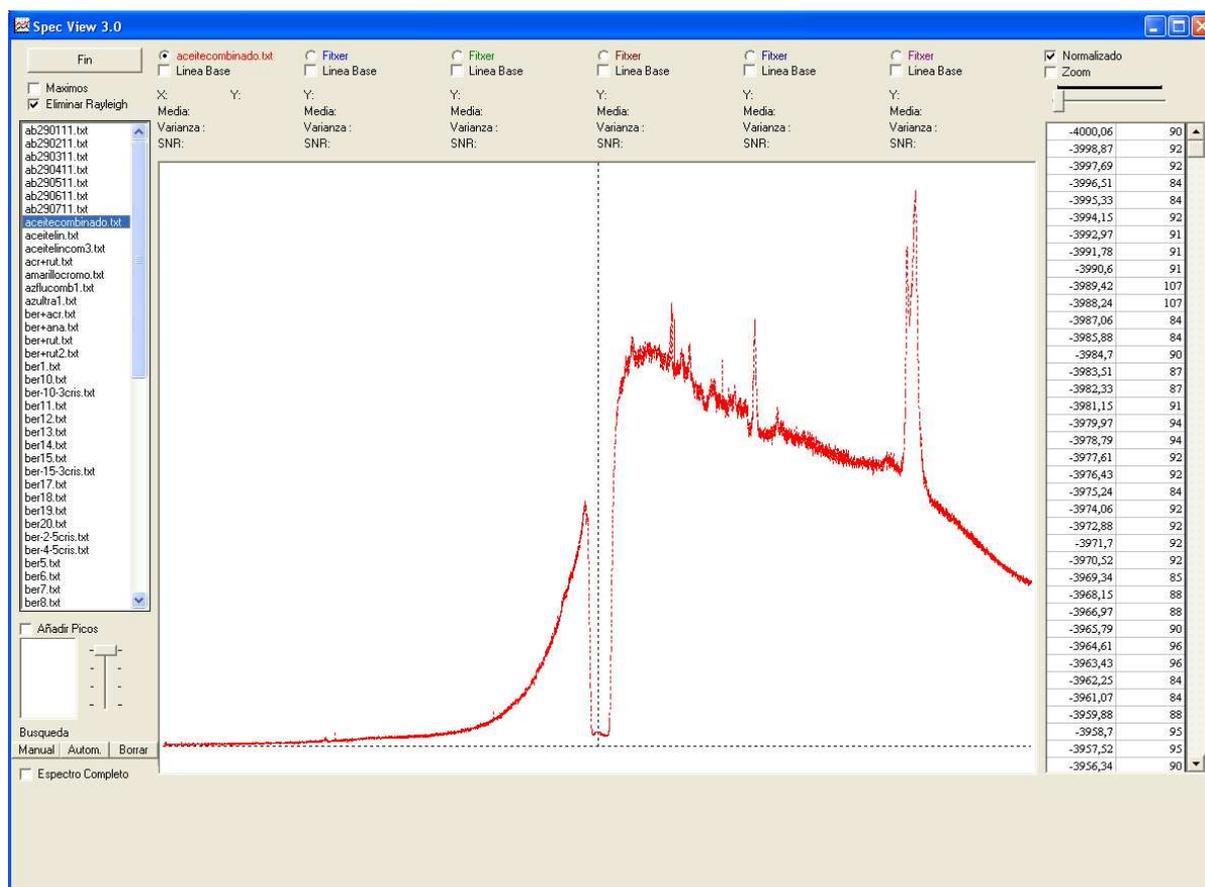


Figura 6.7 Espectro aceite linaza con un láser de 632,8nm.

En la figura 6.7 podemos ver el espectro del aceite de linaza realizado con nuestro láser de 632,8nm. En el apreciamos una serie de picos correspondientes a las absorciones energéticas vibracionales de los enlaces moleculares sumados con el efecto de la fluorescencia que se inicia desde la desactivación energética de fluorescencia más elevada (salto energético entre el nivel electrónico y el estado fundamental) con una baja probabilidad, hasta las desactivaciones de fluorescencia de menor energía (salto energético entre el nivel electrónico y los niveles vibracionales más energéticos del estado fundamental) también con baja

probabilidad, pasando por un máximo de intensidad correspondiente a los niveles energéticos con más probabilidad de transición. Se puede apreciar también la imposibilidad de detección de todo efecto AntiStokes.

Como hemos visto anteriormente el efecto de la fluorescencia tiene su origen en la desactivación energética, del enlace molecular, desde el último nivel energético de cada nivel electrónico al estado fundamental, en nuestro espectro aparece una emisión de fotones de energía decreciente e intensidad creciente desde un punto umbral, (que vamos a intentar determinar) que implica la existencia de una emisión de fotones de fluorescencia, de lo que podemos deducir la presencia de uno de los posibles niveles electrónicos que poseen las moléculas que componen el aceite de linaza y además de la proximidad energética de dicho nivel a la energía del láser excitador.

Por observación de los datos del espectro vemos que este empieza a incrementarse ya de forma clara a partir de los -2000 cm^{-1} , lo que equivale a un incremento, de $0,24\text{ eV}$. sobre la energía del láser excitador, siendo por tanto el valor energético aproximado del nivel electrónico, de unos $2,20\text{ eV}$. Los cálculos realizados por Mishra indican que los niveles electrónicos del ácido oleico están ubicados aproximadamente entre $2,00\text{ eV}$. y $5,51\text{ eV}$. El valor calculado de $2,00\text{ eV}$. sobre el valor estimado de $2,20\text{ eV}$. nos puede indicar que este es posiblemente el primer nivel electrónico que presenta el aceite de linaza.

En la región de los 2900 cm^{-1} encontramos picos fuertes debidos al enlace C-H, según Horiba, y que también observamos en la figura 6.6, con un pico máximo en 2933 cm^{-1} , al aplicar la ecuación [2.3] que relaciona Stokes y AntiStokes, (vamos a suponer una temperatura en la zona activa de 600 K , al carecer de picos en la banda AntiStokes que nos permitan calcular la temperatura), obtenemos que la relación es de $0,0042$, como el valor Stokes es $5063,42$, el valor AntiStokes tendría que ser $21,35$ no detectable por la existencia de un nivel de ruido, añadido muy probablemente por los dispositivos de detección, de mayor intensidad.

En la región próxima a los 2700 cm^{-1} aparece un pico débil que no aparece en las tablas de Horiba y que si bien aparece en el espectro experimental de Mishra, no lo hace en el calculado. Sólo se ha encontrado una referencia a un pico relativamente próximo a 2750 cm^{-1} correspondiente al grupo funcional de los aldehídos (-CHO pero que no forma parte de la estructura del ácido oleico).

Este pico de 2700 cm^{-1} no puede corresponder a un posible error de obtención del espectro ya que los dispositivos utilizados en la obtención de los espectros son totalmente distintos y además el espectro de Mishra es del ácido oleico y nuestro espectro es del aceite de linaza. Esto nos lleva suponer la presencia de algún enlace extra molecular (recordemos que la estructura molecular de los ácidos grasos de nuestro estudio posibilita la creación de puentes de hidrogeno).

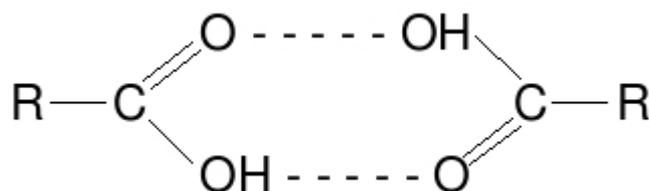


Figura 6.8 Estructura de un dímero

Todos los ácidos grasos que constituyen el aceite de linaza presentan en uno de sus extremos el grupo funcional $-\text{COOH}$, por lo que la aparición de enlaces de puente de hidrógeno que den lugar a estructuras de dímeros (figura 6.8) no se han de descartar.

En la web de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana se ha encontrado un documento de Carlos Pérez titulado "Espectroscopía IR" con un capítulo dedicado a hidrocarburos oxigenados. El documento se encuentra en la siguiente dirección de internet dividido en capítulos "http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/." El capítulo "ir_oxigenados" contiene un apartado sobre dímeros en ácidos carboxílicos del que extraemos el siguiente texto.

** OH ν : Para las especies diméricas es una banda muy ancha, extendida de 3300 a 2500 cm^{-1} , usualmente centrada en 3000 cm^{-1} y hombros hacia 2700 - 2500 cm^{-1} .*

En la región de los 3000 cm^{-1} existe un pico muy fuerte de C-H, que nos impide distinguir cualquier posible pico del dímero del grupo OH, en cambio el hombro en los 2700 cm^{-1} si se aprecia con claridad, por lo que podemos afirmar que la probabilidad de que el pico de 2700 cm^{-1} corresponde a un enlace de puentes de hidrógeno es muy elevada.

La región del espectro de 1500 a 1900 cm^{-1} , presenta picos medios en 1666 cm^{-1} (pico correspondiente al enlace C=C) y en 1700 cm^{-1} (pico correspondiente al enlace C=O) (6)

La región del espectro de 1400 a 1470 cm^{-1} presenta un pico fuerte en 1447 cm^{-1} correspondiente a los enlaces moleculares CH_3 y CH_2 .

La región del espectro de 250 a 400 cm^{-1} presenta un pico en 323 cm^{-1} correspondiente al enlace C-C.

La región del espectro de 600 a 1300 cm^{-1} presenta picos en 683, 689, 798, 845, 1044, 1140, 1215, 1252 cm^{-1} correspondientes al enlace C-C.

Al aplicar [2,3] al pico situado en 683 cm^{-1} la relación es del orden de 0,27 y aplicando su valor Stokes de 4050 nos da un valor AntiStokes teórico de 1111, siendo el valor AntiStokes real de 553, pero como la mayor parte del valor del pico Stokes es debido a la fluorescencia y no al efecto Raman, el valor AntiStokes real es mucho menor, siendo no detectable por la existencia de la fluorescencia existente de mayor intensidad.

Vemos pues que el espectro AntiStokes no es detectable ya que es barrido en su totalidad por el efecto de la fluorescencia o por ruido, perdiendo así la posibilidad de calcular la posible temperatura aproximada en el momento de la obtención del espectro y así realizar cálculos más aproximados.

El pico del enlace O-H ubicado en la región de los 3100 a los 3650 cm^{-1} al ser débil no es observable en nuestro espectro debido a la fluorescencia, aunque aparece claramente en los dos espectros Mishra.

En el espectro obtenido observamos que cumple la premisa de la suma de espectros ya que en las zonas afectadas de picos, estos existen sumados a la fluorescencia y en la zona libre de picos, solo hay la presencia de la fluorescencia.

El estudio de este espectro presenta dificultades en la identificación del espectro Raman, la causa principal es la presencia de su efecto rival, la fluorescencia.

En el estudio de este espectro hemos llegado a la conclusión de que el primer nivel electrónico que presentan los enlaces moleculares de los diferentes ácidos grasos que componen el aceite de linaza es de aproximadamente 2,2 eV., un método para disminuir la fluorescencia es alejarnos de este nivel energético con el uso de láseres de menor energía.

Hoy en día el uso de fuentes excitadoras de 1064 nm. (1,16 eV. aprox. más de 1 eV. de distancia energética con el primer nivel electrónico),

permite la obtención de espectros de materiales biológicos y orgánicos con unos niveles muy reducidos de fluorescencia.

La posibilidad de alejarse de la fluorescencia en el rango de observación del espectro Raman es la consecuencia de que el espectro de fluorescencia corresponde a una emisión fotónica desde unos niveles fijos de energía (niveles electrónicos), mientras que el espectro Raman es consecuencia de una emisión fotónica por absorción de la energía del láser incidente por lo que al utilizar un láser de energía distinta, dicha emisión se traslada en el espectro, pudiendo así observar el espectro en rangos libres de fluorescencia o donde la fluorescencia sea mínima.

7. Moléculas poli-atómicas y di-atómicas.

7.1 Descripción

Una combinación muy usual en el análisis de obras pictóricas antiguas es la combinación de pigmentos (molécula di-atómica o algo más complejas) con aglutinantes del tipo aceite de linaza para conseguir texturas en los pigmentos que faciliten su utilización.



Figura 7.1. Carlos II como Gran Maestro de la Orden del Toisón de Oro.

(22)

En la figura 7.1 podemos apreciar un óleo de Juan Carreño concretamente, el óleo que pintó de Carlos II como Gran Maestro de la Orden del Toisón de Oro, en 1677 como ejemplo de utilización del pigmento bermellón con la técnica "al óleo" que corresponde al uso del aceite de linaza como aglutinante.

La mezcla de pigmentos con aceite de linaza para la realización de pinturas al óleo es conocida desde la antigüedad.

Al conocer los espectros del bermellón y del aceite de linaza por separado vamos a realizar su estudio conjunto.

7.2 Configuración electrónica vibracional y espectro.

En la figura 7.2 podemos ver el espectro del bermellón aglutinado con aceite de linaza realizado con nuestro láser de 632,8nm.

Al estar compuesto por elementos de los que conocemos su espectro, sabemos que su espectro ha de ser la suma de espectros, o al menos tendría que ser así, lo que vemos corresponde al espectro del aceite de linaza más su fluorescencia, más el espectro del bermellón y lo que parece en principio un nuevo espectro de fluorescencia.

El bermellón (HgS) presenta un band gap a 1.998 eV. El bermellón sin aglutinar solo supera muy ligeramente en su espectro AntiStokes este umbral energético con su tercer pico (342 cm^{-1} , 2.00eV)., lo supera tan ligeramente que la fluorescencia producida es inapreciable (figura 5.2). Pero al mezclarse con el aceite de linaza los fotones de fluorescencia producidos en el primer nivel electrónico del aceite de linaza superan el band gap del bermellón activándose así la fluorescencia del bermellón.

En La figura 7.2 podemos ver tres espectros obtenidos con un láser de 632,8nm. (1.9595 eV.) :

- Espectro de color verde (bermellón), presentado los picos característicos de forma muy nítida al estar lejos de 1.1 eV. su primer nivel electrónico y a pesar de estar cerca de 1.998 eV la fluorescencia generada por su banda AntiStokes es inapreciable.

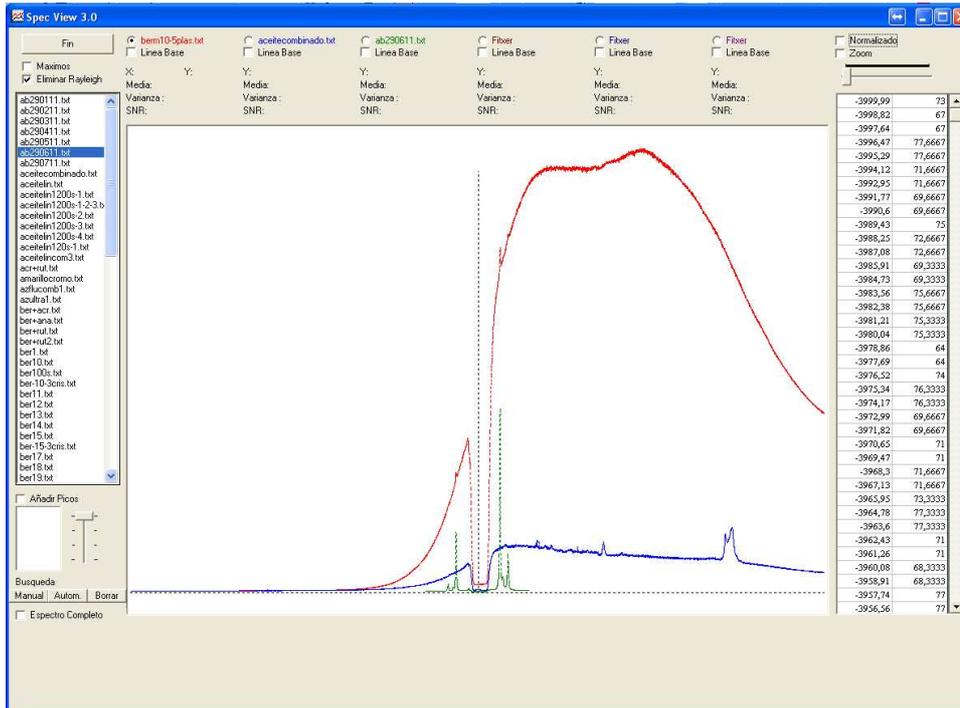


Figura 7.2 Espectro del bermellón aglutinado con aceite de linaza, bermellón y aceite de linaza obtenidos con un láser de 632,8nm. sin normalizar.

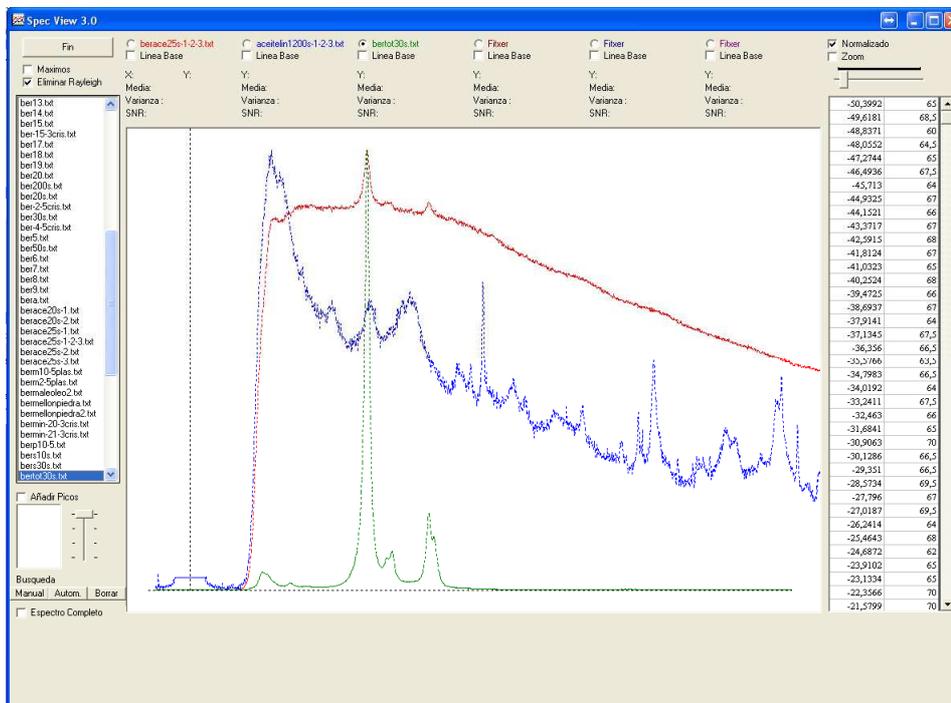


Figura 7.3 Espectro del bermellón aglutinado con aceite de linaza, bermellón y aceite de linaza obtenidos con un láser de 784,77nm. normalizado.

- Espectro de color azul (aceite de linaza), presenta los picos característicos de forma bastante aceptable, aunque con la presencia de un nivel de fluorescencia considerable que nos delata la presencia próxima de un nivel electrónico generador de fluorescencia.
- Espectro de color rojo (bermellón aglutinado con aceite de linaza, nuestro espectro de estudio), donde se pueden distinguir con total claridad la presencia de dos campanas de fluorescencia, correspondientes consecutivamente al nivel electrónico del aceite de linaza y al gap del bermellón produciendo su suma un elevado efecto de fluorescencia siendo solo detectable del espectro Raman del bermellón el pico fundamental.
- Los espectros no están normalizados para poder observar la intensidad energética de la fluorescencia, de la gráfica no podemos obtener un orden de proporcionalidad ya que los tiempos de obtención son distintos pero si nos da una idea de la desigual intensidad entre el efecto Raman y la fluorescencia.

En la figura 7.3 podemos ver tres espectros obtenidos con un láser de 784,77nm.(1,58 eV.) con una importante limitación en el rango de su desplazamiento máximo impuesta por las características del instrumental utilizado :

- Espectro de color verde (bermellón), presenta los picos característicos de forma muy nítida al estar lejos del 1.1 Ev. del nivel electrónico y del 1.998 eV de su band gap.
- Espectro de color azul (aceite de linaza), presentando los picos característicos de forma muy nítida, aunque con la presencia de un nivel de fluorescencia descendente, a diferencia del espectro de la figura 7.2 en que la fluorescencia presenta un nivel creciente en la misma franja de desplazamiento.
- Espectro de color rojo (bermellón aglutinado con aceite de linaza), donde se pueden distinguir con bastante claridad los picos del bermellón, aunque la presencia de una fuerte fluorescencia ha borrado casi por completo la posible presencia del espectro Raman del aceite de linaza.

La fluorescencia del espectro del bermellón aglutinado presenta una pendiente descendente, lo que nos indica una presencia relativamente lejana de un nivel electrónico emisor de fluorescencia.

La energía de los fotones (1,58 eV) no es suficiente para excitar electrones que superen el band gap del bermellón (1,998 eV) pero si para que el nivel electrónico que presenta el aceite de linaza sobre los 2,20 eV. sea superado por electrones con suficiente energía, desencadenado así el efecto de la fluorescencia del nivel electrónico del aceite de linaza que a continuación desencadena la fluorescencia producida en el band gap. El número de excitaciones que producirán fluorescencia será menor en el láser de 784,77 nm. que en la láser de 632,8 nm. debido a la menor energía aportada por los fotones produciendo una fluorescencia de menor intensidad. Lo que permite que la intensidad del espectro Raman del bermellón sea comparable con la fluorescencia y podamos así detectarlo, no pasa lo mismo con el espectro Raman del aceite de linaza que es indetectable en su totalidad, la causa es que debido a su transparencia, a pesar de estar mezclado con bermellón, necesita un mayor aporte de fotones para obtener un espectro Raman observable, pero dicho aporte podría implicar la saturación del CCD por parte de la fluorescencia.

Los fotones de fluorescencia producidos por el nivel electrónico del aceite de linaza superan el band gap del bermellón de manera que volvemos a tener un segundo efecto generador de fluorescencia, siendo el nivel total de fluorescencia la suma de los dos efectos de fluorescencia.

Hemos visto que una forma de poder obtener espectros Raman, de materiales con contenido orgánico, con un nivel de fluorescencia bajo se basa en el uso de láseres de una energía lo más alejada posible de los 2,20 eV. calculados. El láser de 1064 nm. (1,16 eV.) se encuentra justo por encima del primer nivel energético del bermellón (1,10 eV.) lo que nos generará una fuerte fluorescencia que dificultará la obtención del espectro. En este caso el uso de un láser de más de 1300 nm. permitiría la obtención de un espectro de mejor calidad.

Deduciendo por tanto que la energía de láser con la que se obtienen espectros de calidad en unos materiales, es totalmente inadecuada para otros.

También hemos de tener en cuenta los tiempos de exposición que requieren las muestras sujeta a excitación láser, para generar el suficiente efecto Raman, que nos permita obtener un espectro dependen de su estructura molecular, en nuestro caso el aceite de linaza por su transparencia requiere unos tiempos de excitación elevados para producir la suficiente cantidad de efecto Raman, dichos tiempos de excitación para pigmentos como el bermellón generarán saturación en el CCD y pérdida

de espectro. Lo que nos lleva a la conclusión de que no siempre podremos obtener el espectro Raman de todos los componentes de una muestra.

La forma de obtener un espectro Raman con una fluorescencia mínima consisten en desplazar el láser de excitación a franjas del espectro donde el nivel de fluorescencia sea aceptable, estas franjas pueden estar ubicadas en:

- Niveles energéticos inferiores al primer nivel electrónico. Implica el uso de láseres de muy baja energía. Para compuestos solamente orgánicos con un láser de 1064 nm. podemos obtener espectros con niveles de fluorescencia muy aceptables. La energía mínima del láser estará acotada por la suma de la máxima energía absorbida para producir efecto Raman en las moléculas sujetas a estudio y la energía mínima requerida de fotones que permitan su detección y posterior obtención del espectro Raman.
- Niveles energéticos intermedios suficientemente alejados energéticamente de los niveles electrónicos. Implica el uso de láseres de energías comprendidas desde el IR hasta el UV. A medida que avanzamos en los niveles energéticos de la molécula, los niveles electrónicos presentan menos separación entre ellos, lo que nos obliga a trabajar en niveles electrónicos no muy elevados para permitir la obtención de espectros Raman con la calidad suficiente para su identificación. Para compuestos inorgánicos, el uso del láser rojo o infrarrojo o bien el propio color de la muestra que nos indica la posible ubicación del band gap pudiendo utilizar así el mismo efecto que produce el láser de 1,9595 eV. con el band gap del cinabrio de 1,998 eV. que por su proximidad el nivel de fluorescencia es inapreciable. Para compuestos inorgánicos mezclados con compuestos orgánicos con el objetivo de identificar los compuestos inorgánicos (pigmentos), podemos utilizar láseres ubicados en el infrarrojo próximo para alejarnos lo suficiente del primer nivel energético de los compuestos orgánicos sin acercarnos mucho al primer nivel electrónico del compuesto inorgánico (700 a 950nm).

Un equipamiento para la obtención de espectros Raman con carácter general requeriría la disponibilidad de láseres ubicados estratégicamente a lo largo del espectro para la búsqueda de las franjas libres de fluorescencia de los compuestos. Una distribución posible sería la

ubicación de un láser cada 100 nm. partiendo de los 400 nm., hasta llegar a los 1700nm. Lo que nos permitiría la búsqueda a lo largo del espectro de franjas con una fluorescencia mínima.

En el ámbito de la identificación de pigmentos, si son orgánicos (pigmentos actuales) lo recomendable es el uso de láseres de 1064nm., si son inorgánicos y están aglutinados con compuestos orgánicos lo recomendable es el uso de varios láseres ubicados desde los 700nm. a los 1700 nm.

Un elemento muy a tener en cuenta de los láseres utilizados es su potencia, ya que si bien la energía de los fotones es la desencadenante del efecto Raman, la potencia es la causante de la intensidad de las bandas del espectro, factor este muy importante para su detección.

Otro dato a tener en cuenta es que la banda de energías de las fuentes excitadoras que nos van a posibilitar la obtención del espectro Raman no es ilimitada y que se circunscribe a la banda de energías comprendidas entre la energía absorbida por el efecto Raman más la energía mínima que posibilite su detección y la energía de disociación de la molécula. Siendo este rango de muy pocos eV y que se encuentra comprendido entre los rangos de energía expuestos.

8. Ambientalización y sostenibilidad del PFC.

La búsqueda de metodologías que permitan la mejora en la eficacia de los procesos y su consiguiente ahorro tanto energético como en horas-máquina y horas-hombre es un argumento suficientemente convincente sobre las bondades del mismo y su sostenibilidad, siempre y cuando esté sujeto a las normativas medioambientales en vigor.

Tanto el instrumental usado, como la nula manipulación de las muestras utilizadas y el tratamiento totalmente digitalizado de la información obtenida (obtención, procesado y estudio), nos permite afirmar que este PFC cumple con las normativas actuales (Ley 12/2006, de 27 de julio, de medidas en materia de medio ambiente, y de la Ley 4/2004, relativa al proceso de adecuación de las actividades de incidencia ambiental). El cumplimiento de la legislación vigente hacen confirma que este PFC es ambientalmente no contaminante en todos sus procesos y perfectamente sostenible por su búsqueda de la optimización de los mismos.

9. Conclusiones

A lo largo del proyecto hemos podido constatar que:

- El efecto Raman como la fluorescencia son dos efectos totalmente dependientes de la estructura de las moléculas que componen la materia y en muchas ocasiones inseparables competidores.

- El espectro Raman obtenido como consecuencia de la excitación monocromática de una molécula es la representación gráfica de dicha dependencia presentando un registro único para cada molécula.

- El efecto Raman es dependiente de los niveles vibracionales y rotacionales y la fluorescencia es dependiente de los niveles electrónicos.

- El efecto Raman al depender su generación de una fuente de excitación que puede ser variable en su energía es desplazable a lo largo del espectro electromagnético, la dependencia de la fluorescencia de los niveles electrónicos hace que sus emisiones siempre se produzcan en el mismo intervalo de valores de energía.

- La fluorescencia es un duro competidor del efecto Raman, que incluso lo llega a minimizar hasta tal punto que lo convierte en indetectable, lo que hace necesario el uso de métodos como los expuestos. La utilización de varias fuentes excitadoras que cubran todo el espectro electromagnético susceptible de generar efecto Raman, facilita la detección de los rangos del espectro con menor intensidad de fluorescencia.

- La identificación generalista de muestras por espectrometría Raman implica el uso de sistemas complejos y sólo el conocimiento previo del tipo de muestras a analizar nos va a permitir en algunos casos el uso de sistemas más simples como el de una sola fuente excitadora.

- La obtención de espectros, con la calidad suficiente, que permitan la identificación de las moléculas que componen las muestras, es una búsqueda en todo el espectro de las franjas donde la omnipresente fluorescencia presente sus niveles más bajos.

- El software diseñado e implementado (SpecView 3.0) ha mostrado ser una herramienta muy útil en el estudio y análisis de los espectros utilizados.

- En pigmentos inorgánicos no aglutinados podemos buscar bandas de fluorescencia mínima con un láser de 0.7 eV de energía, inferior a la energía del primer nivel electrónico que podemos ubicar de inicio sobre 1.0 eV (1.1 eV en el caso del bermellón). También podemos buscar bandas de fluorescencia mínima con un láser de 1.9595 eV de energía o de valores próximos, al ser dicha energía inferior a los 2,5 eV aprox. del segundo nivel electrónico y superior al 1.0 eV aprox. del primer nivel electrónico.

- En aglutinantes o pigmentos orgánicos podemos buscar bandas de fluorescencia mínima con un láser de 1064 nm (1,16 eV) inferior al primer nivel electrónico que presentan los compuestos orgánicos de 2.0 eV.

- En pigmentos inorgánicos aglutinados con aceites orgánicos podemos buscar bandas de fluorescencia mínima con un láser de 0.7 eV (1770 nm) de energía excitadora, inferior al primer nivel electrónico que presentan los pigmentos inorgánicos próximos a 1.0 eV (1.1 eV en el caso del bermellón). También podemos buscar bandas de fluorescencia mínima con un láser ubicado entre los 700 nm. (1.77 eV) y los 950 nm. (1.30 eV) de energía, al ser dicha energía inferior a los 2,0 eV aprox. del segundo nivel electrónico y superior al 1.0 eV aprox. del primer nivel electrónico.

El avance constante de la tecnología nos proporciona cada vez soluciones más generalistas, el desarrollo de CCD's de mayor ancho de banda y mayor sensibilidad que nos va a permitir trabajar con equipamientos provistos de láseres de energías cada vez más bajas.

El nivel de mejora constante de los equipamientos de obtención de espectros Raman junto con las mejores características que presenta con respecto a otras tecnologías, han popularizado y van a popularizar todavía más la espectroscopía Raman en la obtención y el estudio de espectros para la identificación de materiales pictóricos.

No hemos de olvidar las posibilidades de la espectroscopia Raman en todos los campos de la actividad humana que requieran de la detección de la presencia o no de compuestos moleculares, son de destacar campos como la biomedicina, la sanidad, la meteorología, el estudio del clima, la paleontología, la radioastronomía, la seguridad (detección de explosivos), el control de tóxicos, los sistemas de control de calidad, la detección de incendios, cada uno de ellos con sus necesidades específicas pero en los que la espectroscopia Raman presenta soluciones.

10. Apéndices

{1} La regla del octeto, enunciada en 1917 por Gilbert Newton Lewis, nos dice que la tendencia de los átomos de los elementos del sistema periódico es completar sus últimos niveles de energía con la cantidad de 8 electrones de forma tal que adquiere una configuración muy estable. (Regla del octeto Wikipedia.)

{2} Las fuerzas de Van der Waals (o interacciones de Van der Waals), denominada así en honor al científico neerlandés Johannes Diderik Van der Waals, son fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas (o entre partes de una misma molécula) distintas a aquellas debidas al enlace covalente o a la interacción electrostática de iones con otros o con moléculas neutras.

Las fuerzas de Van der Waals son de tres tipos:

- Fuerzas dipolo permanente-dipolo permanente (Fuerzas de Keesom o interacción dipolo-dipolo)
- Fuerzas dipolo permanente-dipolo inducido (Fuerza de Debye)
- Fuerzas dipolo inducido instantáneo-dipolo inducido (Fuerzas de dispersión de London).

Fuerzas de Van der Waals (Wikipedia).

Un puente de hidrógeno es la fuerza atractiva entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo.

Puentes de hidrógeno (Wikipedia).

{3} Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

$$\left\{ \begin{array}{lll} t \leq 0 & H \neq H(t) & \Psi(q, t) = e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \varphi_n(q) \\ 0 \leq t \leq \tau & H = H(t) & \Psi(q, t) = \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \varphi_k(q) \\ t > \tau & H = H(t) & \Psi(q, t) = \sum_k c_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \varphi_k(q) \end{array} \right.$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{V}(t) \quad \text{Operador Hamiltoniano perturbado}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(q, t) \quad \text{Eq. Schrödinger dependiente del tiempo}$$

$$\hat{H}^0 \varphi_k(q) = E_k \varphi_k(q) \quad \text{Eq. Schrödinger independiente del tiempo}$$

$$i\hbar \frac{\partial \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \varphi_k(q)}{\partial t} = \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \hat{H}^0 \varphi_k(q) + \lambda \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \hat{V}(t) \varphi_k(q)$$



$$i\hbar \sum_k \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \varphi_k(q) = \lambda \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \hat{V}(t) \varphi_k(q)$$



proyectando con la función φ_m

$$i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} = \lambda \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \langle \varphi_m(q) | \hat{V}(t) | \varphi_k(q) \rangle$$



pulsación de Bohr $\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$

$$\frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_k c_k(t) e^{i\omega_{mk} t} \langle \varphi_m(q) | \hat{V}(t) | \varphi_k(q) \rangle$$



Expansión en serie de $C_m(t)$ en función de λ

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + \lambda c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) + O(\lambda^3)$$

$$\begin{aligned}
 & \Downarrow \\
 \frac{\partial c_m^{(1)}(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_k c_k^{(0)}(t) e^{i\omega_{mk}t} \langle \varphi_m(q) | \hat{V}(t) | \varphi_k(q) \rangle = -\frac{i}{\hbar} c_n^{(0)} e^{i\omega_{mn}t} \hat{V}_{mn} \\
 & \Downarrow \text{integrando desde } t=0 \text{ hasta } t = \tau \\
 c_m^{(1)}(t \geq \tau) &= \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^\tau e^{i\omega_{mn}t} \hat{V}_{mn} dt \\
 & \Downarrow \text{La probabilidad de transición } n \rightarrow m \\
 & \text{viene dada por } |c_m(\tau)|^2 \\
 P_{nm} &= -\frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau e^{i\omega_{mn}t} \hat{V}_{mn} dt \right|^2 \quad \forall m \neq n \\
 & \Downarrow \text{Perturbación tipo } \hat{V} = A \cos \omega t \\
 P_{nm} &= -\frac{|A_{mn}|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau e^{i\omega_{mn}t} \cos \omega t dt \right|^2 = \\
 &= \frac{|A_{mn}|^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^\tau e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} dt \right|^2 = \frac{|A_{mn}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{(1 - e^{i(\omega_{mn}+\omega)\tau})}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{(1 - e^{i(\omega_{mn}-\omega)\tau})}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 = \\
 & \Downarrow \text{Por la relación de Euler} \\
 &= \frac{|A_{mn}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{-2\sin((\omega_{mn} + \omega)\tau/2)}{\omega_{mn} + \omega} e^{i(\omega_{mn}+\omega)\tau/2} - \frac{2\sin((\omega_{mn} - \omega)\tau/2)}{\omega_{mn} - \omega} e^{i(\omega_{mn}-\omega)\tau/2} \right|^2 = \\
 &= \frac{\tau^2 |A_{mn}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{\sin((\omega_{mn} + \omega)\tau/2)}{(\omega_{mn} + \omega)\tau/2} e^{i(\omega_{mn}+\omega)\tau/2} + \frac{\sin((\omega_{mn} - \omega)\tau/2)}{(\omega_{mn} - \omega)\tau/2} e^{i(\omega_{mn}-\omega)\tau/2} \right|^2
 \end{aligned}$$

$$\text{Puesto que } \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin(x)}{x} = 1$$

$$\text{Si } \omega = \pm\omega_{mn} \Rightarrow P_{nm} = \frac{\tau^2 |A_{mn}|^2}{4\hbar^2}$$

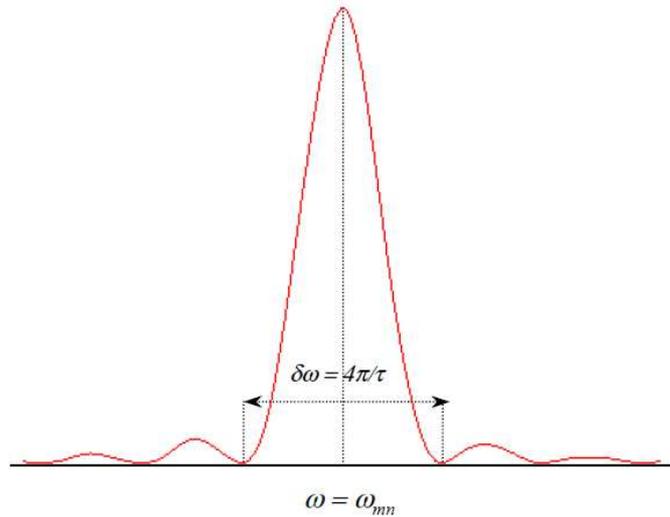
Máximo de probabilidad de transición $n \rightarrow m$. Depende del tiempo que dura la perturbación (interacción con la radiación) y del valor de la integral A_{mn} .

Si $\omega = \omega_{mn} \Rightarrow$ Absorción de un fotón $\nu = \omega/2\pi$ y $\nu = \Delta E_{nm}/h$

Si $\omega = -\omega_{mn} \Rightarrow$ Emisión inducida de un fotón $\nu = \Delta E_{nm}/h$

Para la absorción inducida:

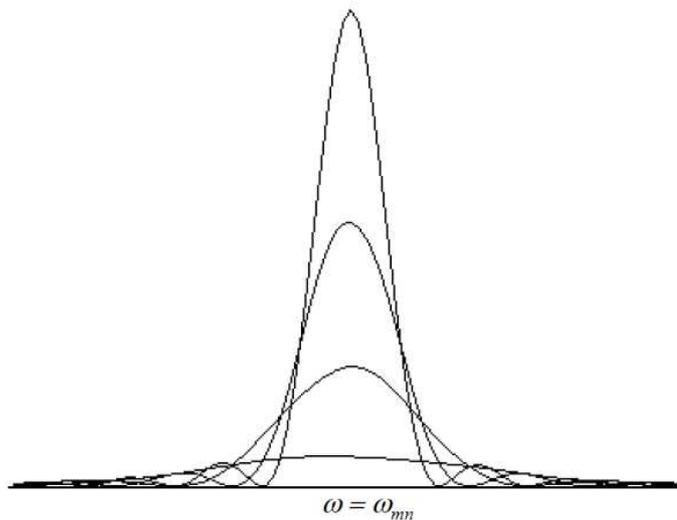
$$P_{nm} = \frac{\tau^2 |A_{mn}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{\sin((\omega_{mn} - \omega)\tau / 2)}{(\omega_{mn} - \omega)\tau / 2} \right|^2$$



Máximo de probabilidad para $\omega = \omega_{mn}$.

Anchura intrínseca de banda $\Delta\omega = 4\pi/\tau$

Nodos a $\omega = \omega_{mn} \pm 2n\pi/\tau$



Probabilidad de transición para diferentes τ .

Aproximaciones realizadas:

- Tratamiento semiclásico
- Término de primer orden en $c_m(t)$. Válido para perturbaciones pequeñas (τ e intensidad de la radiación pequeños).
- Radiación monocromática
- Naturaleza de $V(t)$

Anchura de Banda (Factores):

- Principio de incertidumbre : $\Delta E \cdot \Delta \tau \geq h/4\pi$

Naturaleza cuántica de la materia y la radiación

- Efecto Doppler

Si la molécula se mueve hacia la fuente de radiación $\nu = \nu + \Delta\nu$

Si se aleja de la fuente de radiación $\nu = \nu - \Delta\nu$

Solución: Aplicar E o B en una determinada dirección y enviar radiación de manera perpendicular

- Interacciones moleculares

Cambios en los estados estacionarios (niveles de energía) debido a la interacción con el medio

Solución: Muestras a baja presión y temperatura

- Ensanchamiento de saturación

Si la radiación es muy intensa se reduce la población del nivel más bajo de energía.

Tratamiento matemático diferente que predice un mayor ensanchamiento de banda

{4} Teoría clásica del efecto Raman

Teoría clásica del efecto Raman

Radiación incidente: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$

Momento dipolar inducido: $\boldsymbol{\mu} = \alpha \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{E}}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$

Si se excita una vibración normal de frecuencia ν_k , la polarizabilidad oscilará con esta frecuencia:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_k \cos(2\pi\nu_k t + \varphi_k)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{E}}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha_k \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{E}}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_k t + \varphi_k)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{E}}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_k \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{E}}_0 \{ \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \varphi_k) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t - \varphi_k) \}$$

ν_0 Scattering Raleigh

$\nu_0 + \nu_k$ Scattering Raman de frecuencia anti-Stokes

$\nu_0 - \nu_k$ Scattering Raman de frecuencia Stokes

{5} Stability of de HgS molecule.

Molecular Physics, Vol. 105, No. 9, 10 May 2007, 1207–1216

Stability of the HgS molecule and spectroscopy of its low lying electronic states

CLEMENT CRESSIOT†, MARIE GUITOU†, ALEXANDER MITRUSHCHENKOV‡
and GILBERTE CHAMBAUD*†

†Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Marne-la-Vallée,
Champs sur Marne, France

‡Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Germany

(Received 15 December 2006; in final form 27 February 2007)

Large scale Multireference Configuration Interactions (MRCI) and energy consistent relativistic pseudopotential (for the Hg atom) have been used to investigate the electronic structure, stability and spectroscopy of the low lying electronic states of the HgS molecule. The relative position of the two lowest electronic states, $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$, was found to be very sensitive to the quality of the basis set. Spin-orbit effects were taken into account leading to accurate spectroscopic data useful for the identification of the molecule. T_0 between the lowest components of the two states, $X^1\Sigma_0^+$ and $a^3\Pi_2$, has been evaluated to be 0.142 eV (3.5 kcal mol⁻¹). Dipole moment functions were calculated for the lowest states; the rather large dipole moment of the $X^1\Sigma^+$ state makes possible the detection of vibrational transitions with a calculated ω_e equal to 364 cm⁻¹. Transitions between the $X^1\Sigma^+$ and the $A^1\Pi$ states are predicted in the far IR domain with a $T_0 = 5794$ cm⁻¹. The predissociation of the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ states has been analysed and it has been shown that for the $X^1\Sigma_0^+$ state only the vibrational levels below $v=11$ are stable; higher levels are predissociated by the $a^3\Pi_0$ state. The effective dissociation energy of the $X^1\Sigma_0^+$ state of HgS can thus be estimated to be 0.47 eV (6.5 kcal mol⁻¹). For the $A^1\Pi$ state, the levels with $v > 8$ are predissociated by the dissociative $b^3\Sigma^-$ state.

1. Introduction

Solid mercury sulphide, HgS, exists in several allotropic forms as mercury ore, the more common is a red crystal, known as cinnabar. The HgS molecule has however never been detected and has scarcely been studied. Calculations of HgS in aqueous solution were made by Tossel in 2001 [1] and more recently, the structure and energetics of gaseous oligomers and polymers of (HgS)_n type [2] have been studied by the same author. Considering the very small dissociation energy (4.0 kcal mol⁻¹) of the valence isoelectronic HgO molecule, recently investigated by Shepler and Peterson [3], the stability of the HgS molecule is thus an open question that can be addressed using accurate electronic structure calculations. For this class of molecules, composed of oxygen (or sulfur) and a (ns^2) metal, including molecular ZnO [4], and also valence

isoelectronic compounds like AlO⁺ [5] and AlS⁺ [6], the two lowest electronic states, $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$, are very close energetically and the nature of the ground state depends on the system. All these systems possess a close lying bound $^1\Pi$ state which can lead to transitions with the $^1\Sigma^+$ state in the infrared or far infrared domain. The goal of the present study is thus to determine the exact nature of the ground state of HgS, to estimate its dissociation energy and to provide data for a vibrational spectroscopy analysis.

The lowest covalent and ionic dissociation asymptotes of the diatomic HgS are reported in table 1 and connected to the lowest molecular states of this system. As for the isoelectronic HgO system, the lowest asymptote has triplet character and correlates with one $^3\Sigma^-$ and one $^3\Pi$ state, the second asymptote is a singlet and correlates with one $^1\Sigma^+$, one $^1\Pi$ and one $^1\Delta$ state. These asymptotes are separated by only 1.105 eV (energy averaged over the three fine structure components of the S (3P) state [7]). The next asymptote corresponds to the excited 1S state of the S atom and gives rise to another $^1\Sigma^+$ state. The ionic dissociation asymptote,

*Corresponding author. Email: chambaud@univ-mlv.fr

Table 1. Electronic molecular states of the HgS molecule correlated to the lowest states of the atomic fragments.

Atomic states	Energies ^a /eV	Molecular states
Hg(¹ S _g) + S(³ P _g)	0	³ Σ ⁻ , ³ Π
Hg(¹ S _g) + S(¹ D _g)	1.105	¹ Σ ⁺ , ¹ Π, ¹ Δ
Hg(¹ S _g) + S(¹ S _g)	2.710	¹ Σ ⁺
Hg(³ P _u) + S(³ P _g)	5.005	³ Σ ⁺ , ³ Σ ⁻ (2), ³ Π(2), ³ Δ, ¹ Σ ⁺ , ¹ Σ ⁻ (2), ¹ Π(2), ¹ Δ
Hg(³ P _u) + S(¹ D _g)	6.110	³ Σ ⁺ (2), ³ Σ ⁻ , ³ Π(3), ³ Δ(3), ¹ Σ ⁺ (2), ¹ Σ ⁻ , ¹ Π(3), ¹ Δ(3)
...
Hg ⁺ (² S _g) + S ⁻ (² P _u)	8.360	³ Σ ⁺ , ³ Π, ¹ Σ ⁺ , ¹ Π

^aFrom Moore [7], for the S(³P_g) state and for the Hg(³P_u) state, the values are averaged over the three fine structure levels; ionization potential of Hg: 10.437 eV [8]; experimental electronic affinity of S: 2.077 eV [9].

corresponding to Hg⁺ and S⁻ fragments, is calculated using the experimental ionization energy of Hg and the electronic affinity of S (see footnotes of table 1). It is located 8.36 eV higher than the lowest one and gives rise to singlet and triplet states which are interacting with the lowest molecular states in the bonding region. The crossing distance R_c between the covalent and ionic states can be roughly estimated by considering a variation as $-1/R$ of the potential energy of the ionic Hg⁺S⁻ form and a quasi constant energy for the covalent states. Using the formula $\Delta E = -1/R_c$, where ΔE is the energy difference in atomic units between the asymptote of the covalent state and that of the ionic state, we find for the ¹Σ⁺ state, $\Delta E = -0.265$ au, and $R_c(^1\Sigma^+) = 3.77$ bohr, for the ³Π, $\Delta E = -0.307$ au and $R_c(^3\Pi) = 3.25$ bohr. Even though this is a rough estimation of the interaction region, it is expected that the lowest states are getting ionic character in their molecular region, leading to multiconfigurational wavefunctions.

2. Computational details

2.1. Basis sets

The Hg atom presents large relativistic effects and for simplification its core electrons are usually described by a pseudo-potential including these effects. In the present study, we used for the Hg atom, the most recent energy-consistent ECP60MDF [10] effective core potentials, with 60 core electrons represented by a pseudo-potential and 20 outer electrons explicitly treated via the associated contracted basis sets [11] respectively corresponding to the schemes (11s 10p 9d 3f 2g)/[6s 6p 5d 3f 2g], (15s 12p 11d 4f 3g 2h)/[7s 7p 6d 4f 3g 2h] and (17s 14p 12d 5f 4g 3h 2i)/

[8s 8p 7d 5f 4g 3h 2i] for the aug-cc-pVnZ ($n = 3, 4, 5$) basis sets. All the electrons of the sulfur atom were taken into account in the calculations, leading to a total number of 36 explicit electrons. For S, the Dunning [12] correlation consistent aug-cc-pVnZ ($n = 3, 4, 5$) basis sets were used, with contraction schemes were as follows: (16s 10p 3d 2f)/[6s 5p 3d 2f], (17s 12p 4d 3f 2g)/[7s 6p 4d 3f 2g] and (21s 13p 5d 4f 3g)/[8s 7p 5d 4f 3g] respectively.

Since the relative position of the two lowest electronic states appears to be very sensitive to the basis set quality, as has been also demonstrated for HgO [3], we used extrapolations towards complete basis sets for both atoms, following two extrapolation formulae:

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + B e^{-(n-1)} + C e^{-(n-1)^2}, \quad (1)$$

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + B/n^3. \quad (2)$$

Equation (1) [13, 14] is used with aug-cc-pVnZ ($n = 3, 4, 5$) basis sets for both atoms (respectively noted AVTZ, AVQZ and AV5Z for $n = 3, 4, 5$ later) and the method is referred to as CBS(1); equation (2) [15, 16] is used only with the AVQZ and AV5Z basis sets for both atoms and is referred to as CBS(2).

We have tested the influence of the correlation of the outer-core 5s, 5p orbitals of Hg with the cc-pwCV5Z basis set [17] for the Hg atom. The calculations of the ³Π state gives an r_c increased by only 0.001 bohr compared to the AV5Z calculation. We have also tested the influence of a basis set extension with tight d functions for S, as recommended by Dunning *et al.* [18]. The changes in the value of r_c were respectively -0.012 bohr and $+0.003$ bohr, for the ³Π and ¹Σ⁺ states respectively and the influence on the values of T_e and ΔE_{ass} , energy difference of the asymptote, were negligible.

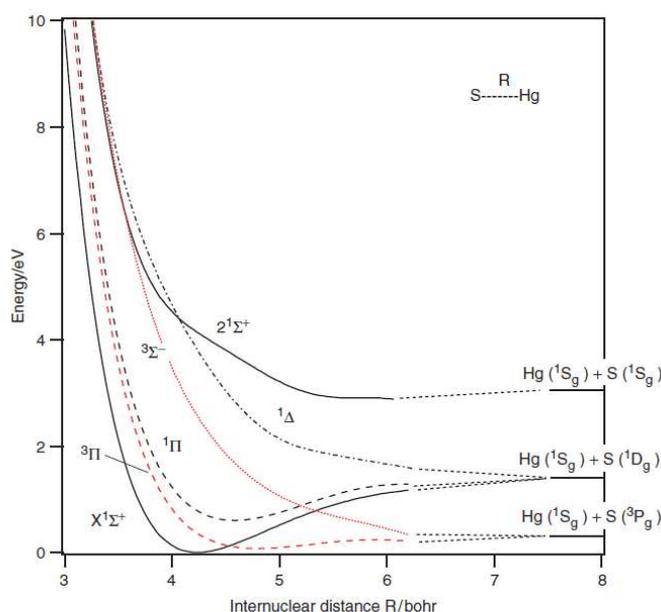


Figure 1. Potential energy curves, calculated at the MRCI+Q level and AV5Z basis sets, of the electronic states of HgS correlated to the lowest three asymptotes.

2.2. Molecular structure calculations

State-averaged multi-configuration self-consistent field (MCSCF) calculations have been performed using 22 active molecular orbitals, constructed on the $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ and $6p$ of Hg, and $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ of S, to represent the wavefunction of the 36 electrons. Among these 22 orbitals, the 14 inner shells including the $5d$ orbitals of Hg were not correlated in the MCSCF step. The resulting active space consisted of the $(7-10)\sigma$ and $(4-5)\pi$ orbitals. The MCSCF wavefunctions were taken as reference for the subsequent internally contracted multi-reference-configuration-interaction (MRCI) calculations [19]. The Davidson correction [20, 21] (MRCI+Q) which approximates the contribution of higher excitation terms, was added. Additional calculations were performed using the coupled-cluster (CCSD(T)) method for comparison. All electronic structure calculations were performed with the MOLPRO program package [22].

3. Electronic structure of HgS

The state-averaged MCSCF calculations, using the AV5Z basis set for S and Hg, were run with the lowest

six electronic states correlated with the lowest three dissociation asymptotes, namely two $^1\Sigma^+$, one $^1\Delta$, one $^3\Sigma^-$, one $^3\Pi$ and one $^1\Pi$ states. The subsequent MRCI calculations, using the MCSCF wavefunctions as references were run in each space and spin symmetry separately: for the $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$ states, the MRCI steps involve 6120 379 392 and 1127 322 087 uncontracted configurations, respectively. At this stage, the ground state is found to be the $^1\Sigma^+$ state, contrary to the situation for HgO [3]. Figure 1 presents the potential energy curves (energies are given relative to the minimum of the ground state) of these electronic states at the MRCI level including the Davidson correction.

3.1. Electronic wavefunctions

The weights of the main configurations for the lowest electronic states at their respective equilibrium geometries, taken from the MCSCF wavefunctions, are reported in table 2. The dominant characters of the external orbitals are as follows: the 7σ orbital is mainly a combination of the $5d_{z^2}$ of Hg (with some character of $6s$) with the $3s$ of S, and it is doubly occupied in all the main configurations, the 4π orbital corresponds mainly to the $3p_x$ and $3p_y$ of S, the 8σ and 9σ are respectively

Table 2. Dominant configurations in the MCSCF wavefunctions of the lowest electronic states^a

States	Configuration ^b	Coefficient
$^1\Sigma^+$... $7\sigma^2 8\sigma^2 4\pi^4$	0.8897960
$^1\Pi$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 4\pi^3$	0.6745726
$^3\Pi$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 4\pi^3$	0.9744153
$^1\Delta$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 4\pi^2$	0.6639346
$^3\Sigma^-$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 4\pi^2$	0.9764940
$2^1\Sigma^+$... $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 4\pi^2$	0.6388155

^aConfigurations at the equilibrium geometry of the states. For repulsive states, the configurations are taken at the equilibrium geometry of the $^1\Sigma^+$ state.

^bThe dots represent the orbitals frozen in the MCSCF step: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^4 1\pi^4 2\pi^4 3\pi^4$.

the bounding and antibounding combinations of the $6s$ orbital of Hg and the $3p_z$ of S. Since the $6p$ orbitals of Hg are not playing a major role in the leading configurations of the wavefunctions of these electronic states, the stability of these states can be roughly discussed in connection with the occupancy of the 8σ and 9σ orbitals: with two electrons in these two orbitals, the system is very stable, with three electrons the stability is less and with four electrons the system is unstable. For the $^1\Sigma^+$ state, the leading configuration is $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\delta^4 1\pi^4 2\pi^4 3\pi^4) 7\sigma^2 8\sigma^2 4\pi^4$, associated with a charge transfer from Hg towards S. The molecular orbitals in parentheses correspond essentially to atomic orbitals and are kept fully occupied in the MCSCF step. The leading configuration of both $^1\Pi$ and $^3\Pi$ states corresponds to a mono-excitation from the 4π orbital to the antibounding 9σ orbital, leading to a charge transfer from the S atom towards Hg and resulting in a less polarized bond than in the $^1\Sigma^+$ state. The leading configuration of both $^1\Delta$ and $^3\Sigma^-$ states corresponds to a double excitation from the 4π orbital to the antibounding 9σ orbital, resulting in an inverse polarization of the bond and in unstable states. Many electronic states are found to be multiconfigurational with minor configurations involving the $6p$ orbitals of Hg via the 8σ , 9σ and 5π orbitals. We have thus preferred to apply the MRCI method throughout this study, instead of the coupled-cluster method, CCSD(T), based on a monoconfigurational expansion. However, some additional CCSD(T) calculations were performed to confirm the relative position of the two lowest electronic states.

3.2. Dipole moment functions

The dipole moment, as a function of the interatomic distance R , is a useful tool to analyse the polarity of the molecule in the different electronic states and it is

necessary to evaluate the intensities of the transition lines. These functions are calculated at the MRCI level for the lowest six electronic states. More states have been included in the calculations in order to have a better description of these functions in the regions of avoided crossings. Particularly important are the interactions involving the $X^1\Sigma^+$ and $2^1\Sigma^+$ states around 3.5 bohr, the $2^1\Sigma^+$ and $3^1\Sigma^+$ states around 4.5 bohr, the $1^1\Delta$ and $2^1\Delta$ around 4.0 bohr and the $1^3\Sigma^-$ and $2^3\Sigma^-$ states around 3 to 4 bohr. The dipole moment functions of the lowest six electronic states are represented in figure 2 and the values at the equilibrium geometries of each of these states are given in table 3. The sign convention for these quantities is such that a positive value corresponds here to a polarity Hg^+S^- . At large internuclear distances ($R > 7$ bohr), the $X^1\Sigma^+$ state is covalent, with a quasi zero dipole moment. Due to interactions with higher states and particularly the ionic state going down from the $[\text{Hg}^+ + \text{S}^-]$ asymptote, the ionic character of this state increases when R decreases, with a maximum of the dipole moment function for R close to 4.5 bohr. In the bounding region, the state is found to be partially ionic $\text{Hg}^{\delta+}\text{S}^{\delta-}$, with a charge estimated to be $0.5e$ according to the average slope of the dipole moment function. The $^1\Pi$ and $^3\Pi$ states also correspond to ionic structures of $\text{Hg}^{\delta+}\text{S}^{\delta-}$ type in the vicinity of their equilibrium geometries. The polarity is smaller in the $^3\Pi$ state than in the $^1\Pi$ because it is connected to an asymptote which is lower in energy and the interaction with the higher ionic state happens at shorter distances, closer to the repulsive wall. The dipole moment function of both the $^1\Delta$ and the $^3\Sigma^-$ states is negative in the molecular region, in agreement with an inversed polarity corresponding to Hg^-S^+ . This inversed polarity is energetically unfavourable because of the large electron affinity of S (2.077 eV) [9], contrary to that of Hg, when their ionization energies (10.36 eV and 10.43 eV, respectively [7]) are comparable. These two states are repulsive.

4. Spectroscopic data of the three lowest bound electronic states

Spectroscopic data have been deduced from the potential energy functions of the three lowest bound electronic states with the NUMEROV method [23]. The results obtained with the potentials calculated with various methods and for different basis sets are reported in table 4. The results from CCSD(T) potentials give a slightly larger r_e (about +0.015 bohr) and a slightly smaller ω_e (about -6 cm^{-1}) for the $^1\Sigma^+$ state compared to the values deduced from the MRCI+Q potentials. For the $^3\Pi$ state, the values of r_e and ω_e are larger

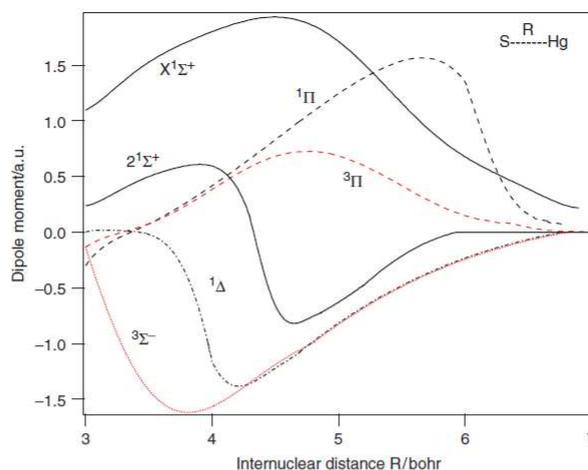


Figure 2. Dipole moment functions, calculated at the MRCI level and AV5Z basis sets, of the low lying electronic states of HgS.

Table 3. Dipole moments (MRCI) at the equilibrium geometry^a of the states.

	States					
	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^3\Sigma^-$	$2^1\Sigma^+$
r_e /bohr	4.2	4.5	4.8			5.7
μ_e /au	1.89	0.87	0.72	-1.38	-1.43	-0.08

^aThe dipole moments are calculated at the equilibrium geometry of each bound states. For repulsive states, the dipole are given at the equilibrium geometry of the $^1\Sigma^+$ state.

by about 0.02 bohr and 10cm^{-1} respectively. In agreement with the electronic configurations discussed in section 3.1, it is found that the equilibrium bond length of the $^1\Sigma^+$ is shorter than that of both the $^1\Pi$ and $^3\Pi$ states. The calculated dissociation energy value, relative to the adiabatic asymptote is also larger for the $^1\Sigma^+$ state, $D_e = 1.50\text{eV}$ than for the $^1\Pi$ state, $D_e = 0.79\text{eV}$ and for the $^3\Pi$ state, $D_e = 0.23\text{eV}$ (MRCI+Q values calculated with the AV5Z basis). The other states correlated with the first two asymptotes are repulsive. The energy difference between the lowest two asymptotes is calculated (AV5Z) to be 1.10 eV, which compares very well with the experimental averaged value of 1.105 eV [7].

A vibronic transition of medium intensity can be expected between the $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ bound states due to a transition dipole moment between these two states calculated to be 0.415 au (MRCI+Q) at the equilibrium

geometry of the $^1\Sigma^+$ state. This transition is expected in the far infrared domain, according to the calculated energy difference $T_0 = 0.718\text{eV}$ (5794cm^{-1}).

5. Relative position of the $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$ states

5.1. Basis set effects

It is well known that the correct relative position of singlet and triplet states on one hand, and of Σ and Π states on the other hand is accessible only with highly correlated wavefunctions; the better the calculation, the lower is the $^1\Sigma^+$ state relative to the $^3\Pi$ state. In the present study, we used a large-scale configuration interaction (CI) method, and the possible improvement stems on the quality of the linear space accessible via the atomic and molecular basis set. The results are compared with CCSD(T) calculations with the same basis sets. The MRCI calculations have been performed separately for the $^1\Sigma^+$ and the $^3\Pi$ states. Figure 3 presents the relative energies of the two states, calculated at the MRCI+Q level of theory, with different basis sets. On this figure, we can see that already with the AVTZ basis set ($n=3$), the minimum of the $^1\Sigma^+$ state is below that of the $^3\Pi$ state. The energetic gap between the lowest two states increases with the size of the basis set, indicating that the $^1\Sigma^+$ is actually the ground state, contrary to HgO [3] where the $^3\Pi$ state was found lower than the $^1\Sigma^+$ state with $T_e = 0.018\text{eV}$ (0.46kcal mol^{-1}) at this stage of the calculation. For HgS, the best estimation of T_e is 0.193eV (4.84kcal mol^{-1})

Table 4. Spectroscopic constants of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states for different basis sets.

	Method	r_e/bohr	$\omega_e^a/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	D_e/eV	T_e^b/eV	$\Delta E_{\text{ass}}^c/\text{eV}$
$^1\Sigma^+$ state							
AVTZ	MRCI+Q	4.271	355.5	2.6	1.408		
	CDCSD(T)	4.287	348.9	1.9			
AVQZ	MRCI+Q	4.253	360.5	2.4	1.483		
	CDCSD(T)	4.267	355.0	2.1			
AV5Z	MRCI+Q	4.246	362.0	2.3	1.504		
	CDCSD(T)	4.259	356.8	2.3			
CDBS(1)	MRCI+Q	4.241	362.9	2.3	1.516		
	CDCSD(T)	4.255	357.8	2.3			
CDBS(2)	MRCI+Q	4.237	363.6	2.2	1.526		
	CDCSD(T)	4.251	358.7	2.4			
$^3\Pi$ state							
AVTZ	MRCI+Q	4.952	135.2	1.4	0.160	0.107	1.141
	CDCSD(T)	4.944	147.8	0.9		0.067	
AVQZ	MRCI+Q	4.858	146.4	1.5	0.217	0.166	1.100
	CDCSD(T)	4.868	158.2	1.0		0.125	
AV5Z	MRCI+Q	4.838	147.8	1.7	0.225	0.179	1.099
	CDCSD(T)	4.852	158.0	0.9		0.137	
CDBS(1)	MRCI+Q	4.825	149.0	1.8	0.230	0.187	1.099
	CDCSD(T)	4.843	157.8	0.9		0.144	
CDBS(2)	MRCI+Q	4.815	150.2	1.7	0.234	0.193	1.099
	CDCSD(T)	4.836	157.7	0.8		0.150	
$^3\Pi_2^d$	MRCI+Q	4.782	154.0	1.2	0.250	0.155	1.120
$^3\Pi_1^d$	MRCI+Q	4.847	147.8	1.7	0.218	0.231	1.077
$^3\Pi_0^d$	MRCI+Q	4.877	146.7	1.2	0.202	0.268	1.055
$^1\Pi$ state							
AVTZ	MRCI+Q	4.577	290.5	1.3	0.718	0.691	
AVQZ	MRCI+Q	4.558	295.0	1.3	0.778	0.705	
AV5Z	MRCI+Q	4.551	296.3	1.3	0.790	0.713	
CDBS(1)	MRCI+Q	4.547	297.0	1.3	0.798	0.718	
CDBS(2)	MRCI+Q	4.543	297.6	1.3	0.804	0.722	

^aThe ω_e values are calculated for the $^{202}\text{Hg}^{32}\text{S}$ isotopomer.

^b ΔT_e is the difference between the energy of the state and that of the $X^1\Sigma^+$ ground state, at the same level of calculation.

^c ΔE_{ass} is the energy difference between the lowest two asymptotes. The experimental value, averaged on the three fine structure levels, is 1.105 eV.

^dSpin-orbit $^3\Pi_{\Omega=2,1,0}$ components, deduced from CBS(2) energy values including spin-orbit interactions (see section 5.3).

with MRCI+Q calculations and 0.150 eV with CCSD(T) calculations. The corresponding data are given in table 4.

5.2. Spin-orbit interactions

In the asymptotic region, the $^1\Sigma^+$ state correlates with $[\text{Hg}(^1S) + \text{S}(^1D)]$ and there is neither spin-orbit splitting for Hg nor for S; the five sub-levels of the $\text{S}(^1D_2)$ state corresponding to $m_J = \pm 2, \pm 1$ and 0 are degenerate and give rise to the $^1\Delta$, $^1\Pi$ and $^1\Sigma^+$ states, respectively. The $^1\Sigma^+$ state corresponds to $m_J = 0$ and a total quantum number $\Omega = 0$.

The $^3\Pi$ state correlates, in the asymptotic region, with $[\text{Hg}(^1S) + \text{S}(^3P)]$, and the degeneracy of the $\text{S}(^3P)$ is raised by spin-orbit interaction, giving three levels with $J=2, 1$ and 0 with respective experimental energies equal to 0, 396.8 and 573.6 cm^{-1} [7]. This is an inverted order of J levels as expected for S, with a more than half full p shell. The spacing between the three states is not exactly regular ($2A$ and A , where A is the spin-orbit constant) because the $J=2$ level interacts with the $\text{S}(^1D_2)$ state, and the $J=0$ level interacts with the $\text{S}(^1S_0)$ state. The three fine structure levels of the $\text{S}(^3P)$ give rise to the three $\Omega = 2, 1$ and 0 components of the $^3\Pi$ state which are separated, at infinite internuclear separation,

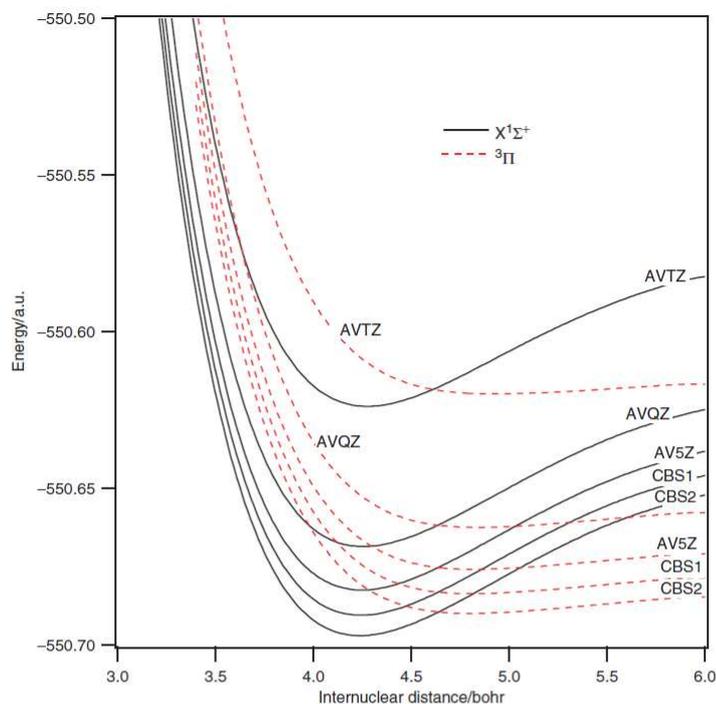


Figure 3. Potential energy curves of the $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$ states of HgS for different basis sets and with CBS extrapolations. (MRCI+Q) energy: value of the energy minimum of the $^1\Sigma^+$ state with the CBS(2) extrapolation: $E = -550.6969367$ au.

by the atomic energy differences mentioned above. Among these three, the $\Omega = 0$ state (component 0^+) interacts with the $^1\Sigma^+$ state.

For the 3P , 1D and 1S states of the S atom, corresponding to the same electronic configuration ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$), we have calculated the Breit–Pauli spin–orbit matrix elements, with the AV5Z basis set and MRCI wavefunctions, using the MOLPRO code [22]. The A constant has been evaluated to be 182.3 cm^{-1} , approximately 13 cm^{-1} smaller than the experimental value, the $^3P_2/{}^1D_2$ interaction lowers the 3P_2 by 6 cm^{-1} and the $^3P_0/{}^1S_0$ interaction lowers the 3P_0 by 12 cm^{-1} .

Using the spin–orbit splitting, we can raise the degeneracy of the fine structure components of the lowest asymptote. For the S (3P_0) components, the position of the asymptote must be raised by 378 cm^{-1} (0.047 eV) with respect to the calculated energy of this asymptote; for the S (3P_1) component, the asymptote is raised by 195 cm^{-1} (0.024 eV), and for the S (3P_2)

component, the asymptote is lowered by 201 cm^{-1} (0.025 eV). Hence the spin–orbit splitting of the $^3\Pi$ state influences the relative position of the $^3\Pi$ and $^1\Sigma^+$ states because this latter is not shifted in the asymptotic region.

5.3. Variations of the spin–orbit interactions with R

To calculate the dependence of spin–orbit matrix elements on the distance, we used a combined pseudo-potential+Breit–Pauli approach. The Breit–Pauli one- and two-electron spin–orbit integrals were kept only for the S atom, while for the Hg atom the pseudo-potential one-electron integrals were used. We have checked that the accuracy of such a combined one-centre approximation is better than 1 cm^{-1} at short distances and better than 0.1 cm^{-1} close to dissociation. The evolution of the spin–orbit matrix elements involving the lowest electronic $^1\Sigma_0^+$, $^3\Pi_{0,1}$, $^1\Pi_1$ and $^3\Sigma_1^-$ states are depicted in figure 4. At short internuclear distance, the electrons

1214

C. Cressiot et al.

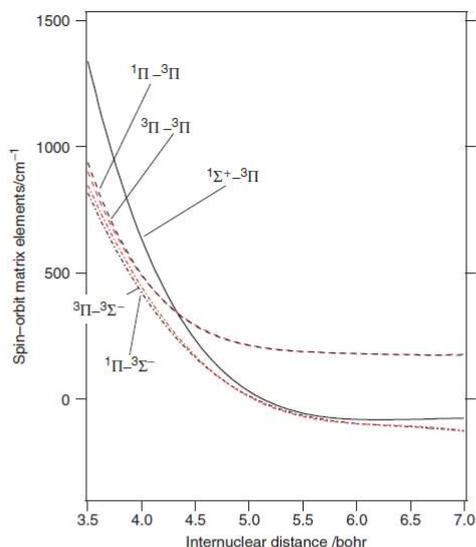


Figure 4. Evolution of the spin-orbit matrix elements (in cm^{-1}) between the low lying electronic states (calculated values are available on request).

perceive the large spin-orbit interaction of Hg, resulting in a strong increase of the matrix elements. The energy of the $^3\Pi_0$ state including spin-orbit is evaluated by shifting the calculated $^3\Pi$ by $2 \times \langle ^3\Pi | \hat{H}_{\text{so}} | ^3\Pi \rangle$. The inclusion of this spin-orbit interaction increases the $T_e(\Omega=0)$ value by 610 cm^{-1} . We estimated, at a MCSCF level, that the effect of the second-order spin-orbit interaction from higher lying states (excluding the five lowest) is negligible at all relevant distances. We can confirm that, as for HgO, the nature of the ground fine structure component ($\Omega=0$) is changing from a dominant $^1\Sigma^+$ configuration to a $^3\Pi$ for $R > 4.67$ bohr if we adopt a spin-orbit adiabatic representation of the state. We prefer however to describe the states in a spin-orbit diabatic way and to discuss the stability in terms of the reactivity of the vibrational states. Equivalent corrections are made for the two other components of the $^3\Pi$ state, and finally the global T_e (between $^1\Sigma_0$ and $^3\Pi_2$) is reduced by 303 cm^{-1} . The spectroscopic constants for each component of the $^3\Pi$ state corrected by these spin-orbit interactions, are also presented in table 4.

5.4. Effect of the zero vibrational level

The harmonic wavenumber ω_e of the $X^1\Sigma^+$ state is calculated to be 364 cm^{-1} (potential obtained from

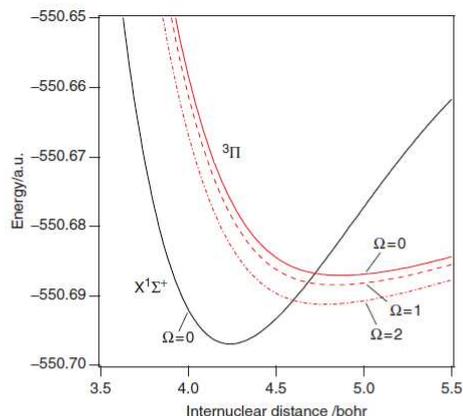


Figure 5. Potential energy curves of the $^1\Sigma_{\Omega=0}^+$ and $^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$ states of HgS (CBS(2) extrapolation including spin-orbit interactions).

MRCI+Q and CBS(2) extrapolation), whereas it is only 150 cm^{-1} for the $^3\Pi$ state (see table 4). Correcting from the vibrational zero energy level, gives a $T_0 = T_e - 0.013 \text{ eV} = 0.142 \text{ eV}$ ($3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) between the $^1\Sigma_0$ and $^3\Pi_2$ states, so that the conclusion on the nature of the ground state is unchanged.

6. Predissociation of the $X^1\Sigma^+$ and of the $A^1\Pi$

For the following discussion, we used the potentials obtained at the MRCI+Q level and with CBS(2) extrapolation represented on figure 5. The $X^1\Sigma_0^+$ and the $a^3\Pi_0$ states are crossing for an internuclear distance of about 4.72 bohr, at an energy of 2222 cm^{-1} above the minimum of the ground state. These two states are interacting via spin-orbit interactions, with particularly large electronic interactions at short internuclear distances as shown in figure 4. The global spin-orbit effect between the vibrational levels of these two electronic states is particularly important in the region of the crossing and above it. The spin-orbit interaction term between two vibronic states can be written as follows:

$$SO_{vv'} = \langle \Psi_v^{se} | \hat{H}_{\text{so}} | \Psi_{v'}^{se} \rangle = \langle \Psi_v^e | \Psi_{v'}^e \rangle \langle \Psi_v^{se} | \hat{H}_{\text{so}} | \Psi_{v'}^{se} \rangle.$$

In the right-hand side expression, the first integral is the Franck-Condon factor, the second one is the spin-orbit integral evaluated above. From this expression, it is clear that the spin-orbit effect within the fine structure

Table 5. Vibrational energy levels^a (in cm^{-1}) of the lowest electronic states relative to the minimum energy level ($v=0$) of the $X^1\Sigma^+$ state.

Level (v)	$E(^3\Pi_0)$	$E(^1\Sigma^+_0)$	$E(^3\Pi_2)$	$E(^1\Pi_1)$
0 (T_0)	2059	0	1156	5794
1	2207	359	1311	6089
2	2352	714	1465	6382
3	2491	1065	1615	6672
4	2623	1411	1759	6959
5	2747	1753	1895	7243
6		2090		7525
7		2422		7804
8		2750		8080
9		3074		
10		3393		
11		3706		

^aValues obtained from the potential energies calculated with MRCI+Q potentials and the CBS(2) extrapolation.

components of the $a^3\Pi$ state is mainly represented by the electronic spin-orbit effect since the Franck-Condon factor equals 1 for a given v value. This property has been used to describe the vibrational levels of this state in the previous section. The description of the vibronic interaction between two different electronic states must include the role of the Franck-Condon factor. Consequently, only the vibrational states of the $X^1\Sigma^+$ located above the crossing will be perturbed by those of the $^3\Pi$ state and all the vibrational states with energies higher than 3797 cm^{-1} above the minimum of the ground state (corresponding to the dissociation limit of the $^3\Pi_0$ state) are predissociated. We calculated the energies of the lowest vibrational levels of the $X^1\Sigma^+$ state and we found that the number of non-predissociated vibrational levels is equal to 11. The calculated energy levels of the lowest vibrational states of the involved electronic states are given in table 5. Some vibrational levels of the $^1\Sigma^+_0$ state are calculated quasi-resonant with vibrational states of the $a^3\Pi_0$ and it can be expected that large perturbations occur.

Similarly the $A^1\Pi_1$ state is predissociated by the repulsive $^3\Sigma^-_1$, correlated with the lowest dissociation asymptote, for vibrational levels immediately above the crossing of both states, occurring at $R=5.15$ bohr and $\Delta E=2357\text{ cm}^{-1}$ above the minimum of the $^1\Pi_1$ state (values calculated from the CBS(2) extrapolation—PEFs of the $^1\Pi_1$ and $^3\Sigma^-_1$ calculated separately). The efficiency of this predissociation is equivalent to that of the $X^1\Sigma^+$ ground state by the $^3\Pi_0$ because the spin-orbit interaction is of the same order, see figure 4. Calculations of the lowest vibrational levels of the $^1\Pi_1$ state indicate that this happens for $v > 8$.

It is possible to observe transitions between the vibrational levels of X and A states. The T_0 values are given in table 5 for the lowest spin-electronic states, relative to the $v=0$ value of the ground electronic state. Higher vibrational levels are also listed in this table and energies of possible transitions can be deduced from it.

7. Comparison with the HgO molecule and other valence isoelectronic molecules

It is a general characteristic of all the molecules of this family to have almost degenerate $^3\Pi$ and $^1\Sigma^+$ ground states, the $^3\Pi$ state, correlated with the lowest dissociation asymptote being weakly bound contrary to the $^1\Sigma^+$ state correlated with the second dissociation asymptote.

For the HgO molecule, it has been found that the $^3\Pi$ state is lower than the $^1\Sigma^+$ state by only $0.46\text{ kcal mol}^{-1}$. Two competing effects can tentatively explain this small difference with the HgS system: first, the fact that the 1D state of oxygen is higher than the 1D state of sulfur with respect to their 3P states ($\Delta E = ^1D(\text{O}) - ^1D(\text{S}) = 0.82\text{ eV}$) implies that the adiabatic asymptote of the $^1\Sigma^+$ state of HgO is higher than the HgS one, leading to a global rise of the $^1\Sigma^+$ potential curve of HgO compared to that of HgS. Second, the fact that the oxygen atom is smaller than sulfur results in a shorter bond length and a larger dissociation energy of the $^1\Sigma^+$ state (for HgO, the equilibrium distances of the $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$ states are 3.6 and 4.2 bohr, respectively [3], to be compared with 4.3 and 4.9 bohr, respectively, for HgS). The energy difference of the 1D states is the dominant effect in this case.

The situation is different for the valence isoelectronic AlO^+ [5] and AlS^+ [6] systems because the bonds are much more ionic and the bond lengths are shorter. The $X^1\Sigma^+$ state is 720 cm^{-1} lower than the $a^3\Pi$ state for AlO^+ , whereas it is the $X^3\Pi$ state which is 1500 cm^{-1} lower than the $a^1\Sigma^+$ state for AlS^+ . The smaller size of the oxygen atom is the dominant effect in this case.

8. Conclusions

An accurate study of the HgS molecule with extended basis sets and highly correlated wavefunctions was necessary to determine the relative position of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi$ states. Even though MRCI+Q and CCSD(T) calculations do not give exactly the same values for the energy differences, the conclusion on the relative position of the two lowest electronic states is the same. Spin-orbit effects and zero-vibrational

corrections were introduced in the present analysis. Spectroscopic data were deduced for the lowest three electronic states allowing an experimental identification of the HgS molecule. The predissociation of the $X^1\Sigma^+$ state by the $a^3\Pi$ state and that of the $A^1\Pi$ state by the $b^3\Sigma^-$ state have been investigated.

References

- [1] J. A. Tossel, *J. Phys. Chem. A* **105**, 935 (2001).
- [2] J. A. Tossel, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2571 (2006).
- [3] B. C. Shepler and K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1783 (2003).
- [4] C. W. Bauschlicher Jr and S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 163 (1986).
- [5] G. Chambaud, P. Rosmus, M. L. Senent, and P. Palmieri, *Molec. Phys.* **92**, 399 (1997).
- [6] M. Guichemerre and G. Chambaud, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2105 (2000).
- [7] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Vols 1–3 (1958) NSRDS-NBS 467, Office of Standard Reference Data, National Bureau of Standards (Washington DC, 1971).
- [8] D. R. Lide (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 10 (CRC, 87th Edition, 2006).
- [9] J. Emsley, *The Elements*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [10] D. Figgen, G. Rauhaut, M. Dolg, and H. Stoll, *Chem. Phys.* **311**, 227 (2005).
- [11] K. A. Peterson and C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 283 (2005).
- [12] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [13] K. A. Peterson, D. E. Woon and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [14] D. Feller and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **110**, 8384 (1999).
- [15] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [16] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1998).
- [17] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [18] T. H. Dunning Jr, K. A. Peterson, and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **114**, 9244 (2001).
- [19] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988); P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [20] S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [21] M. R. A. Blomberg and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78**, 5682 (1983).
- [22] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F. R. Manby, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, and T. Thorsteinsson. MOLPRO, version 2006.1 (2006), a package of *ab initio* programs, see <http://www.molpro.net>
- [23] The code NUMEROV used in the present application was written by J. Senekowitsch *et al.*, Johan Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt-am-Main, Germany.

{6} Bandas espectrales Horiba



RAMAN DATA AND ANALYSIS

Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring

The Raman scattering technique is a vibrational molecular spectroscopy which derives from an inelastic light scattering process. With Raman spectroscopy, a laser photon is scattered by a sample molecule and loses (or gains) energy during the process. The amount of energy lost is seen as a change in energy (wavelength) of the irradiating photon. This energy loss is characteristic for a particular bond in the molecule. Raman can best be thought of as producing a precise spectral fingerprint, unique to a molecule or indeed and individual molecular structure. In this respect it is similar to the more commonly found FT-IR spectroscopy. However, unlike FT-IR, there are a distinct number of advantages when using Raman.

- *Raman can be used to analyse aqueous solutions since it does not suffer from the large water absorption effects found with FT techniques.*
- *The intensity of spectral features in solution is directly proportional to the concentration of the particular species*
- *Raman spectra are generally robust to temperature changes*
- *Raman requires little or no sample preparation. It does not need the use of Nujol, or KBr matrices and is largely unaffected by sample cell materials such as glass.*
- *The use of a Raman microscope such as the LabRAM provides very high level of spatial resolution and depth discrimination, not found with the FT methods of analysis*

These advantages and its highly specific nature, mean that Raman has become a very powerful tool for analysis and chemical monitoring. Depending upon instrumentation, it is a technique which can be used for the analysis of solids, liquids and solutions and can even provide information on physical characteristics such as crystalline phase and orientation, polymorphic forms, and intrinsic stress.

Functional Group/ Vibration	Region	Raman	InfraRed
Lattice vibrations in crystals, LA modes	10 - 200 cm^{-1}	strong	strong
$\delta(\text{C-C})$ aliphatic chains	250 - 400 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Se-Se})$	290 -330 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{S-S})$	430 -550 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Si-O-Si})$	450 -550 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Xmetal-O})$	150-450 cm^{-1}	strong	med-weak
$\nu(\text{C-I})$	480 - 660 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-Br})$	500 - 700 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-Cl})$	550 - 800 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-S})$ aliphatic	630 - 790 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C-S})$ aromatic	1080 - 1100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{O-O})$	845 -900 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C-O-C})$	800 -970 cm^{-1}	medium	weak
$\nu(\text{C-O-C})$ asym	1060 - 1150 cm^{-1}	weak	strong



Raman Bands

$\nu(\text{CC})$ alicyclic, aliphatic chain vibrations	600 - 1300 cm^{-1}	medium	Medium
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1000 - 1250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{CC})$ aromatic ring chain vibrations	*1580, 1600 cm^{-1}	strong	medium
	*1450, 1500 cm^{-1}	medium	medium
	*1000 cm^{-1}	strong/medium	weak
$\delta(\text{CH}_3)$	1380 cm^{-1}	medium	strong
$\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_3)$ asym	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_3)$ asym	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\nu(\text{C}-(\text{NO}_2))$	1340 - 1380 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}-(\text{NO}_2))$ asym	1530 - 1590 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aromatic	1410 - 1440 cm^{-1}	medium	-
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aliphatic	1550 - 1580 cm^{-1}	medium	-
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	~1640 cm^{-1}	weak broad	strong
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1610 - 1680 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1500 - 1900 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1680 - 1820 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2100 - 2250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2220 - 2255 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(-\text{S}-\text{H})$	2550 - 2600 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2800 - 3000 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(=\text{C}-\text{H})$	3000 - 3100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$	3300 cm^{-1}	weak	strong
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3300 - 3500 cm^{-1}	medium	medium
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3100 - 3650 cm^{-1}	weak	strong

HORIBAJOBIN YVON

France : HORIBA Jobin Yvon S.A.S., 231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq. Tel : +33 (0)3 20 59 18 00, Fax : +33 (0)3 20 59 18 08. Email : raman@jobinyvon.fr www.jobinyvon.fr
 USA : HORIBA Jobin Yvon Inc., 3880 Park Avenue, Edison, NJ 08820-3012. Tel : +1-732-494-8660, Fax : +1-732-549-2571. Email : raman@jobinyvon.com www.jobinyvon.com
 Japan : HORIBA Ltd., JY Optical Sales Dept., 1-7-9 Higashi-Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031. Tel: +81 (0)3 3861 8231, Fax: +81 (0)3 3861 8259. Email: raman@horiba.com
 Germany: +49 (0) 6251 84 75-0 Italy: +39 02 57603050 UK: +44 (0)20 8204 8142
 China: +86 (0) 10 6849 2216

(All HORIBA Jobin Yvon companies were formerly known as Jobin Yvon)

2/2

Explore the future

HORIBA



11. Referencias

11. 1 Bibliografía.

- (4) John R. Ferraro. Introductory Raman Spectroscopy (Second edition) Elsevier, 2003. (USA)
- (5) Derek A. Long. The Raman Effect a Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. John Wiley & Sons Ltd., 2002 (Chichester West Sussex, England)
- (6) RICHARD L. McCREERY. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons Ltd., 2000 (New York – Toronto)
- (7) María Teresa Martínez Estrada y Claudia L. Moctezuma González. Métodos físico-químicos en biotecnología. Universidad Autónoma de México. Instituto de Biotecnología.
<http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/espectrofluorimetria.pdf>
(consultada en Julio 2011)
- (11) W. H. Strehlow. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound Semiconductors and Insulation. Journal Physics Chemical, Vol. 2, (1973)
- (13) Meyers, J., Chemical Education, Vol. 63, (1986).
- (14) Clement Cressiot. Stability of de HgS molecule and spectroscopy of its low lying electronic states. Molecular Physics, Vol. 105, (2007).

11.2 Imágenes.

- (1) Brown-LeMay-Bursten-Murphy. Chemistry - The Central Science, 11th Edition - Pearson Prentice hall 2009.
- (2) Ciencia y educación. ¿Por qué el cielo y el agua se ven azul?. <http://www.taringa.net/posts/ciencia-educacion/9913150/Porque-el-agua-y-el-cielo-se-ven-azul.html>
- (3) Photon CCD Industrial Imaging – Raman Spectroscopy. <http://www.photonccd.com/Industrial-imaging-cameras-Raman-Spectroscopy-Applications.htm>
- (8) Teoría de la fluorescencia. Universidad Miguel Hernández. http://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P_22CursoMateriales/Miguel_Angel_Sogorb/Wimba/Espectroscopia_06.htm
- (9) Luis Guillermo Durango Mercado. Electrónica Orgánica. Monografías.com. <http://www.monografias.com/trabajos67/electronica-organica/electronica-organica3.shtml#propiedada>
- (10) Leonardo Lagos Aburto. El enlace químico. <http://portafoliodeleonardolagosaburto.blogspot.com/2011/04/unidad-5.html>
- (12) El espectro visible. Teoría del color. Wikispaces. <http://belenwiki-epv.wikispaces.com/EL+COLOR>
- (15) Rotational-vibrational spectra. http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_III/Rot-Vib-Spektren.htm
- (16) Aceite de linaza. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Linseed_oil
- (17) Acido linolénico. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Alpha-Linolenic_acid
- (18) Acido linoleico. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Alpha-Linolenic_acid
- (19) Acido oleico. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid
- (20) Acido palmítico. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid
- (21) Acido esteárico. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid

(22) Catálogo de la exposición titulada El retrato español de El Greco a Picasso, celebrada en el Museo del Prado. Carlos II como Gran Maestro de la Orden del Toisón de Oro.

Consultadas todas ellas por última vez el 02/09/2011.

12. Lista de figuras.

- Figura 2.1 Moléculas Oxígeno, Agua, Dióxido Carbono, Aspirina.
- Figura 2.2 Dispersiones Rayleigh i Mie de las moléculas del aire.
- Figura 2.3 Diagrama Rayleigh y Raman.
- Figura 2.4 Espectro cinabrio con bandas Stokes y AntiStokes.
- Figura 2.5 Procesos de absorción y emisión de energía.
- Figura 2.6 Procesos de absorción, florescencia y fosforescencia.

- Figura 3.1 Estructura de bloques y de funcionamiento del equipamiento de espectroscopía Raman.
- Figura 3.2 Dos espectros de Bermellón.
- Figura 3.3 Zoom de dos espectros normalizados.
- Figura 3.4 Reconocimiento automático espectros 1.
- Figura 3.5 Reconocimiento automático espectros 2.
- Figura 3.6 Reconocimiento automático de dos espectros 3.
- Figura 3.7 Verificación espectro Rutilo.
- Figura 3.8 Verificación espectro Amarillo de Cromo.
- Figura 3.9 Búsqueda manual con un pico.
- Figura 3.10 Búsqueda manual con dos picos.
- Figura 3.11 Búsqueda manual con propuesta automática.
- Figura 3.12 Verificación presencia Blanco de Zinc.
- Figura 3.13 Verificación presencia Anatasa.

- Figura 4.1 Orbitales enlazantes y antienlazantes.
- Figura 4.2 Espectro visible en longitudes de onda.

- Figura 5.1 Procesos de absorción y emisión de energía.
- Figura 5.2 Espectro cinabrio con desplazamiento en cm^{-1}
- Figura 5.3 Energía – Distancia.
- Figura 5.4 Momento – Distancia.
- Figura 5.5 Estructura energética y espectro rotacional.

- Figura 6.1 Acido linolénico.
- Figura 6.2 Acido linoleico.
- Figura 6.3 Acido oleico.
- Figura 6.4 Acido palmítico.
- Figura 6.5 Acido esteárico.
- Figura 6.6 Espectro Raman calculado y teórico del acido oleico.
- Figura 6.7 Espectro del aceite de linaza obtenido con un láser de 532,8nm.
- Figura 6.8 Estructura de un dímero.

- Figura 7.1 Carlos II como gran maestro del Toisón de Oro.
- Figura 7.2 Espectro bermellón con aceite de linaza a 632,8nm.
- Figura 7.3 Espectro bermellón con aceite de linaza a 784,77nm.

13. Lista de tablas.

- Tabla 5.1 Estados electrónicos moleculares.
- Tabla 5.2 Estados electrónicos moleculares dominantes.
- Tabla 5.3 Constantes de energías vibracionales de los orbitales.
- Tabla 5.4 Tabla de energías calculadas.