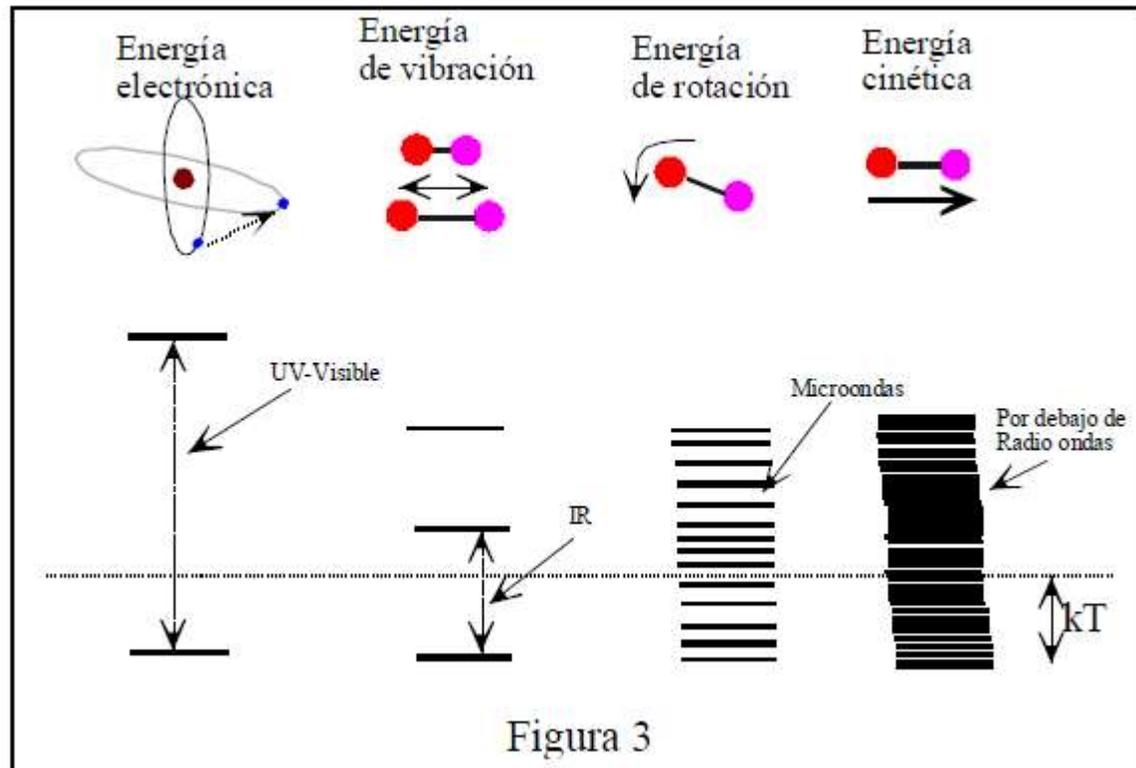
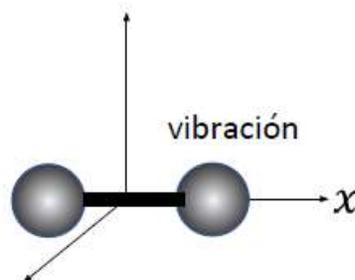
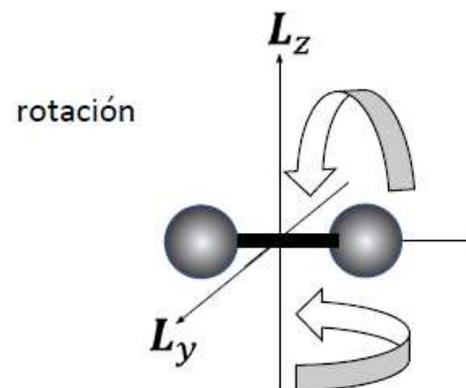
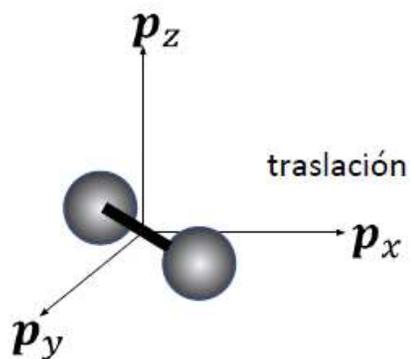


# Espectro vibracional – rotacional de moléculas (I)

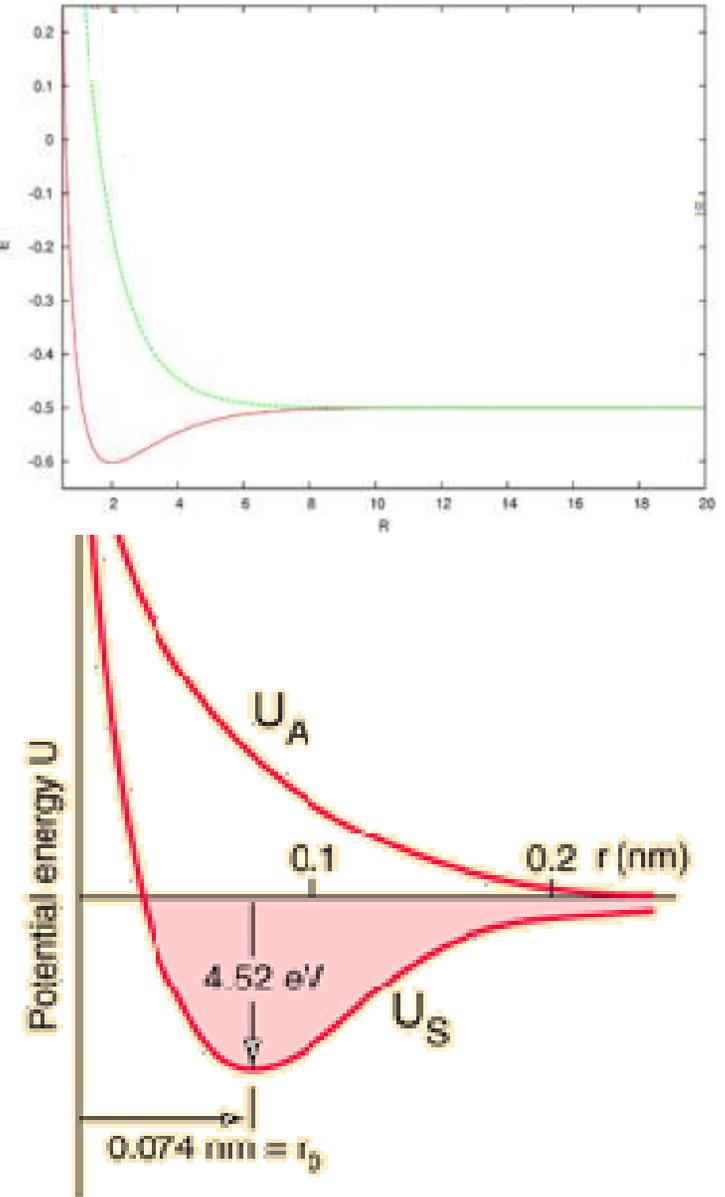


# Espectro vibracional – rotacional de moléculas (I)

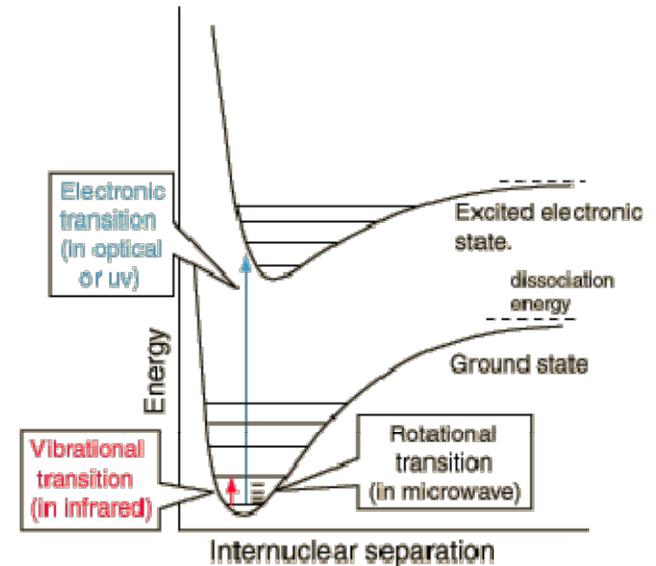
Grados de libertad de una molécula diatómica



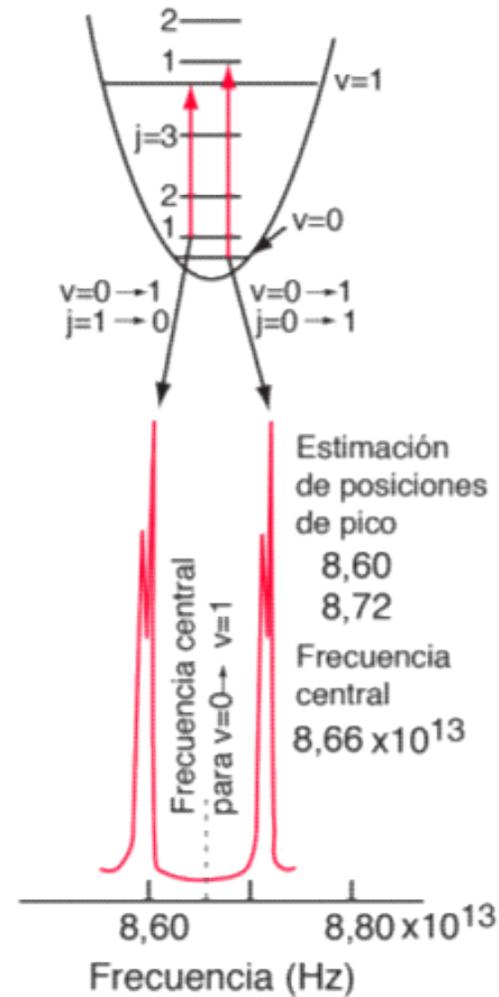
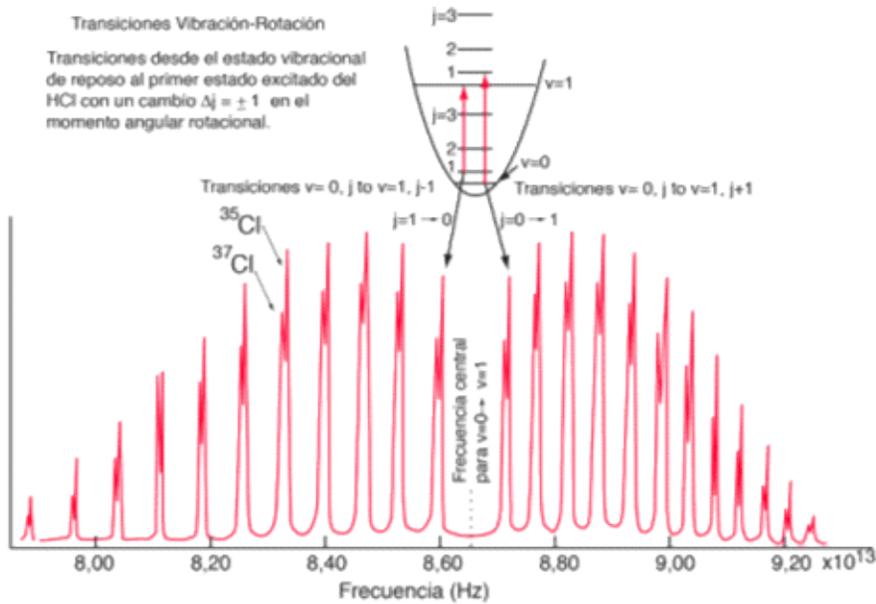
The most commonly observed molecular spectra involve electronic, vibrational, or rotational transitions. For a diatomic molecule, the electronic states can be represented by plots of potential energy as a function of inter nuclear distance. Electronic transitions are vertical or almost vertical lines on such a plot since the electronic transition occurs so rapidly that the internuclear distance can't change much in the process. Vibrational transitions occur between different vibrational levels of the same electronic state. Rotational transitions occur mostly between rotational levels of the same vibrational state, although there are many examples of combination vibration-rotation transitions for light molecules.



The most commonly observed molecular spectra involve electronic, vibrational, or rotational transitions. For a diatomic molecule, the electronic states can be represented by plots of potential energy as a function of inter nuclear distance. Electronic transitions are vertical or almost vertical lines on such a plot since the electronic transition occurs so rapidly that the internuclear distance can't change much in the process. Vibrational transitions occur between different vibrational levels of the same electronic state. Rotational transitions occur mostly between rotational levels of the same vibrational state, although there are many examples of combination vibration-rotation transitions for light molecules.



# Espectro vibracional – rotacional de moléculas diatómicas.



## Aproximación de Born - Oppenheimer.

La aproximación de Born-Oppenheimer, es la suposición de que en las moléculas se pueden separar el movimiento electrónico y el movimiento nuclear. Esto conduce a una función de onda molecular en términos de posiciones de electrones y posiciones nucleares .

$$\Psi_{\text{molecula}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \Psi_{\text{electrons}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \Psi_{\text{nuclei}}(\vec{R}_j)$$

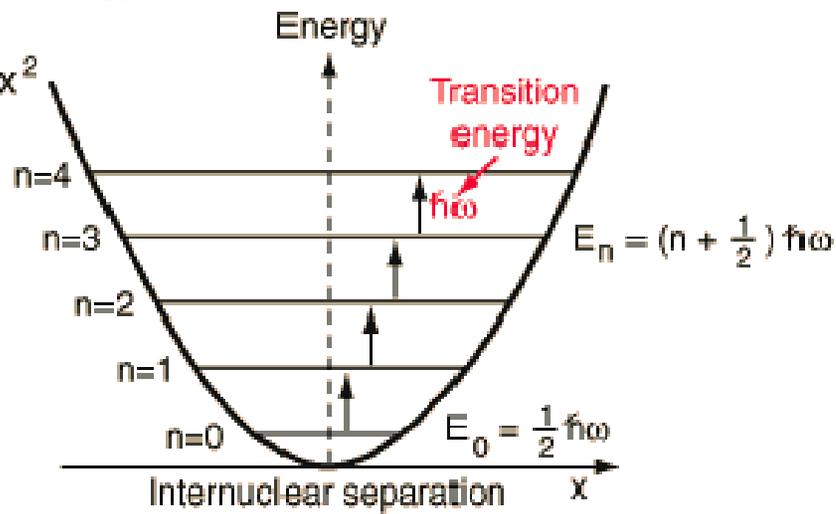
Esto implica las siguientes suposiciones:

La función de onda electrónica depende de las posiciones nucleares , pero no de sus velocidades, es decir, el movimiento nuclear es tanto más lento que el movimiento de los electrones, que se pueden considerar que son fijos.

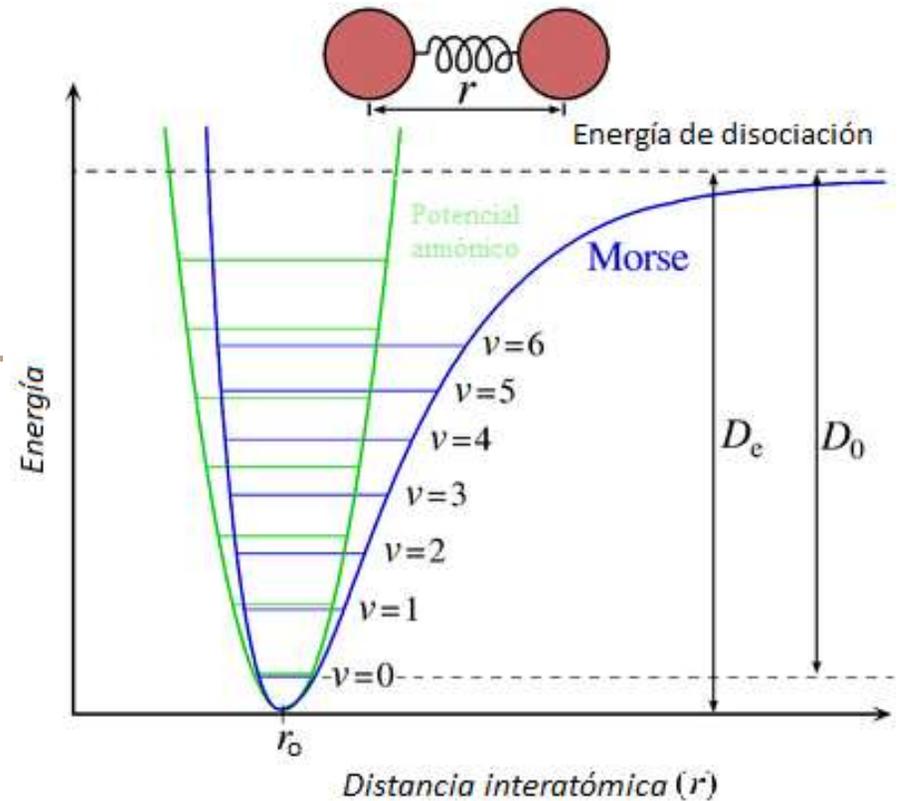
# Espectro vibracional de moléculas diatómicas.

Potential energy of form

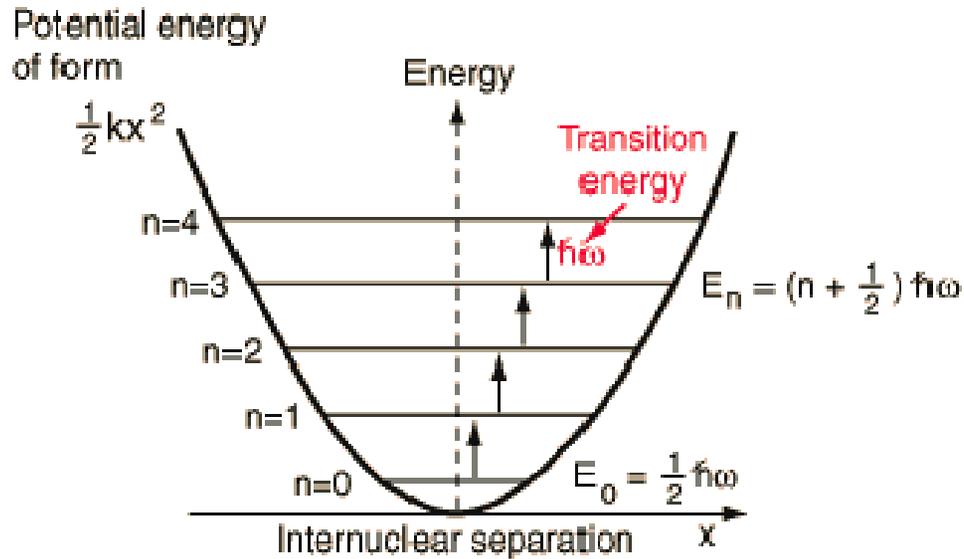
$$\frac{1}{2} kx^2$$



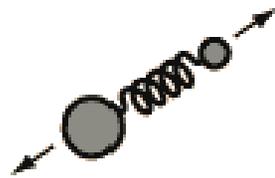
$x=0$  represents the equilibrium separation between the nuclei.



# Espectro vibracional de moléculas diatómicas.



Las transiciones de vibración más bajas de las moléculas diatómicas se aproximan al oscilador armónico cuántico y se pueden usar para obtener la constante de la fuerza de enlace en las pequeñas oscilaciones.



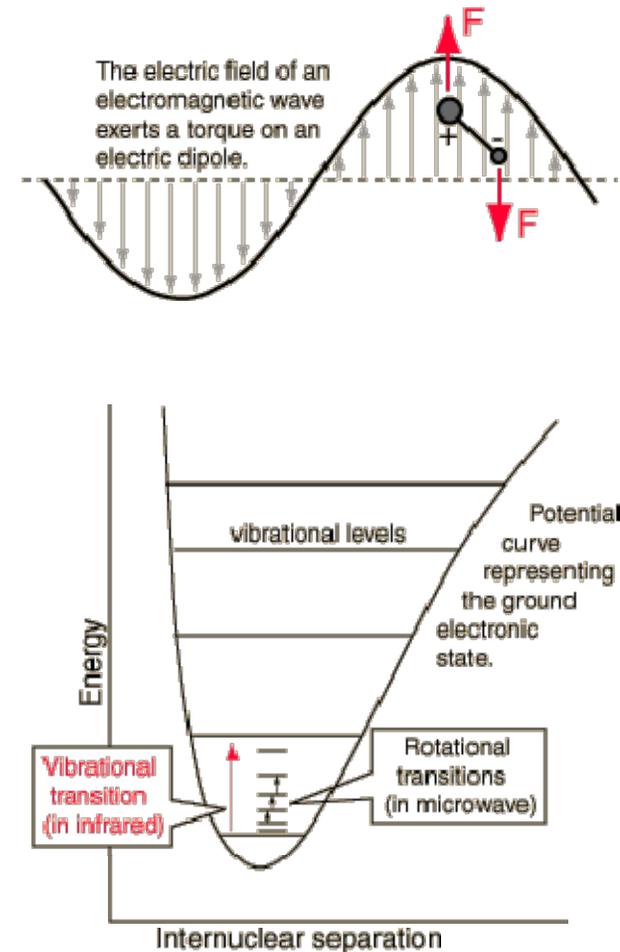
$x=0$  represents the equilibrium separation between the nuclei.

# Espectro rotacional de moléculas diatómicas.

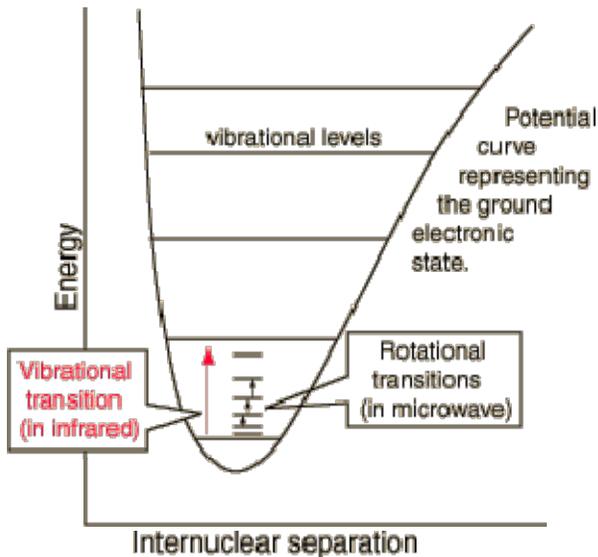
Las ondas electromagnéticas incidentes, siempre que tengan un momento dipolar eléctrico, pueden excitar los niveles de rotación de las moléculas. El campo electromagnético ejerce un par de fuerza sobre la molécula. Los espectros de las transiciones rotacionales de las moléculas está típicamente en la región de microondas del espectro electromagnético. Se pueden obtener las energías de rotación de las moléculas rígidas con la ayuda de la ecuación Schrodinger. La molécula diatómica puede servir como ejemplo de cómo se pueden utilizar los determinados momentos de inercia, para calcular las longitudes de los enlaces.

$$E = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

$$E = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$



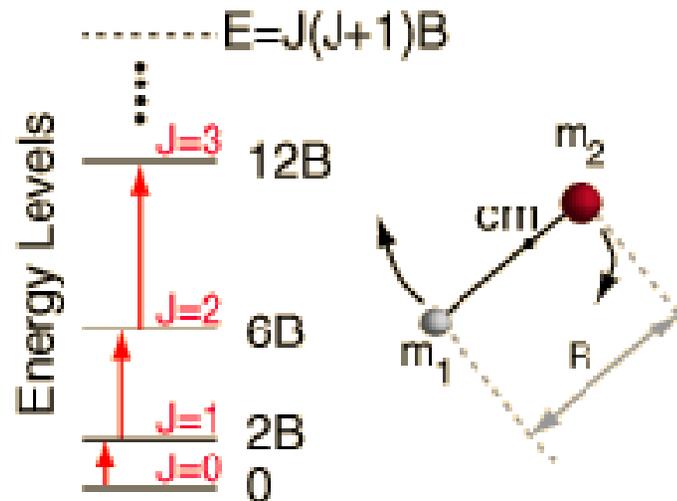
# Espectro rotacional de moléculas diatómicas.



La ilustración de la izquierda muestra un poco de perspectiva sobre la naturaleza de las transiciones rotacionales. El diagrama muestra una parte del diagrama de potencial de un estado electrónico estable de una molécula diatómica. Ese estado electrónico tendrá varios estados vibracionales asociados con él, de modo que se pueden observar los espectros de vibración. Más común es observar las transiciones rotacionales que están asociadas con el estado de vibración fundamental.

$$H\Psi = \frac{L^2}{2I}\Psi = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}\Psi$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



## Espectro rotacional de moléculas diatómicas.

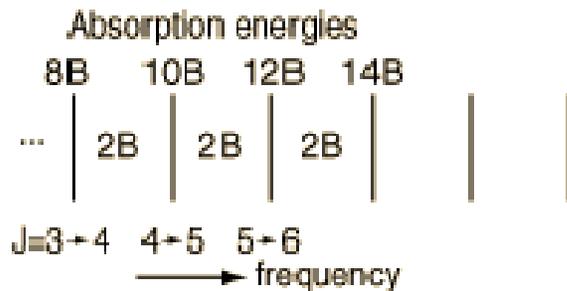
$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

### Determinación de la constante rotacional B

Permite calcular la longitud del enlace R. Las transiciones permitidas en la molécula diatómica están regularmente espaciadas a intervalos  $2B$ . La medición y la identificación de una línea espectral permite calcular el momento de inercia, y a continuación, la longitud del enlace.

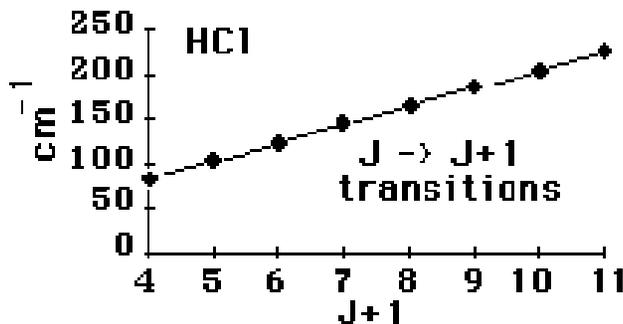
## Transiciones Rotacionales, Diatómicas

En una molécula diatómica de rotor rígido, las reglas de selección para las transiciones rotacionales son  $\Delta J = +/-1, \Delta M_J = 0$ .



El espectro de rotación de una molécula diatómica consiste en una serie de líneas de absorción igualmente espaciadas, típicamente en la región de microondas del espectro. Las energías de las líneas espectrales son  $2(J+1)B$  para las transiciones  $J \rightarrow J+1$ .

Para las moléculas reales, como el HCl las sucesivas transiciones son un poco más bajas de lo previsto, porque la distorsión centrífuga alarga la molécula, aumentando su momento de inercia.



## Vibraciones de moléculas diatómicas

### 1. Oscilador armónico unidimensional

$$\mathbf{x}_0 = \mathbf{0} \quad \text{equilibrio}$$

Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + \frac{1}{2}kx^2$$

Ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \right) + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x)$$

autovalores

$$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega ; \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ (radians/sec)}$$

equiespaciados

autofunciones

$$\psi_\nu(x) = \psi_\nu\left(\frac{z}{c}\right) = N_\nu h_\nu(z) e^{-z^2/2}$$

$$z = cx \quad c = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad N_\nu = \sqrt{\left(\frac{c}{2^\nu \nu! \pi^{1/2}}\right)} \quad \text{Polinomios de Hermite} \quad h_\nu(z) = (-1)^\nu e^{z^2} \frac{d^\nu}{dz^\nu} e^{-z^2}$$

Los polinomios de Hermite también se pueden obtener recursivamente

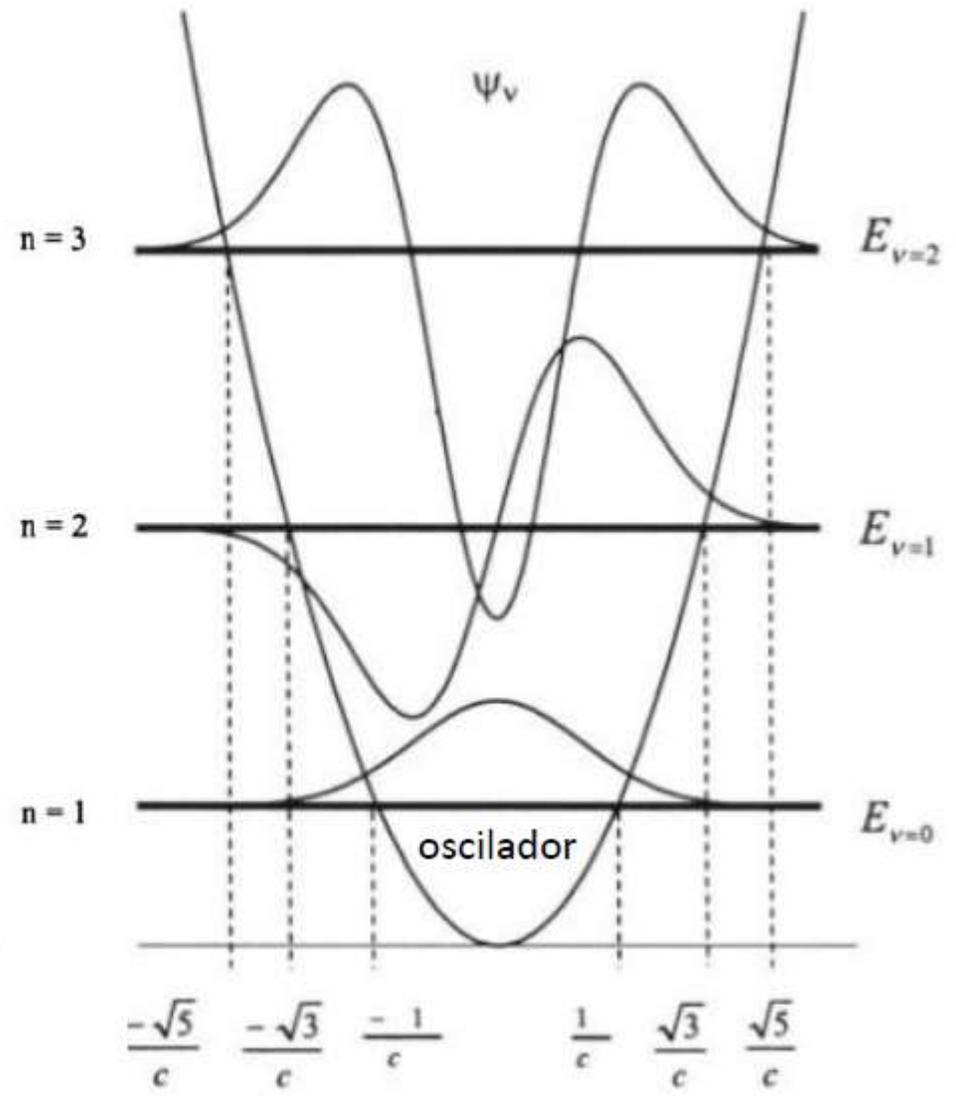
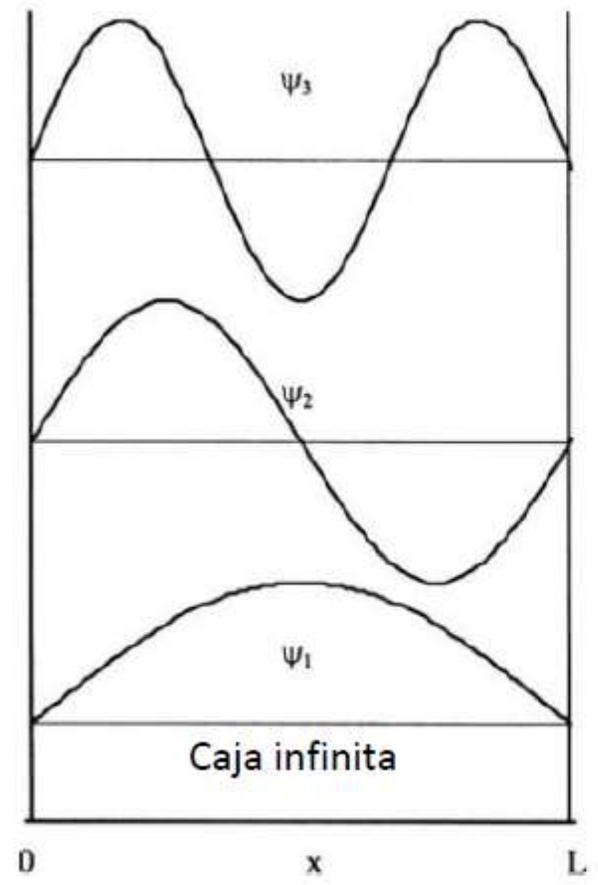
$$h_{\nu+1}(z) = 2zh_\nu(z) - \frac{dh_\nu(z)}{dz}$$

$\nu$	<i>Hermite Polynomials, <math>h_\nu(z)</math></i>
0	1
1	$2z$
2	$4z^2 - 2$
3	$8z^3 - 12z$
4	$16z^4 - 48z^2 + 12$
5	$32z^5 - 160z^3 + 120z$

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{c}{\pi^{1/2}}} e^{-z^2/2}$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{c}{2\pi^{1/2}}} (2z) e^{-z^2/2}$$

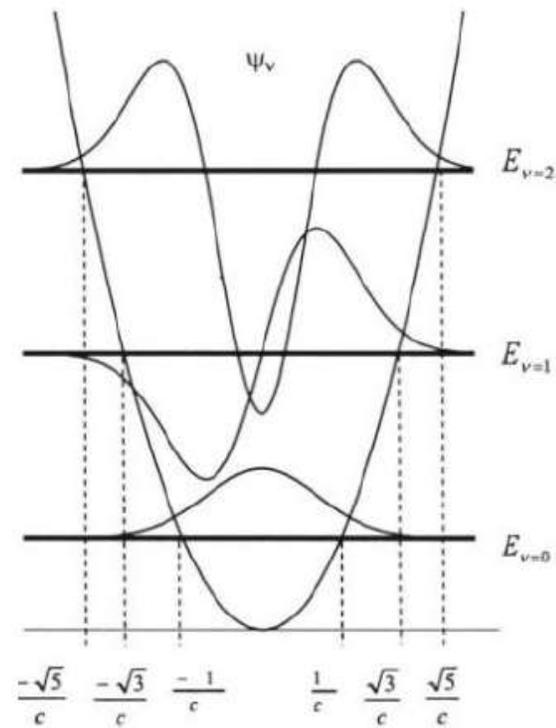
### Comparación autofunciones



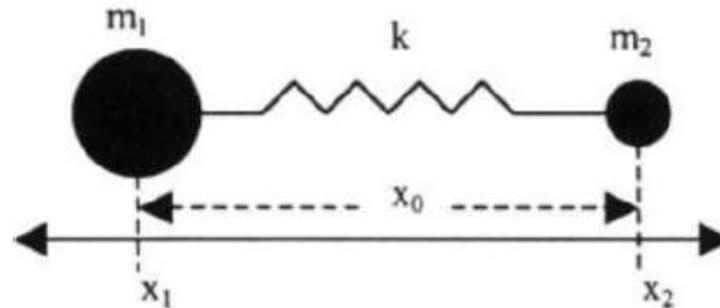
Probabilidad de hallar la partícula más allá de los límites clásicos

$$x = \pm \frac{1}{c} \quad \int_{-\infty}^{-\frac{1}{c}} \psi_0^* \psi_0 dx + \int_{\frac{1}{c}}^{\infty} \psi_0^* \psi_0 dx = 2 \int_{\frac{1}{c}}^{\infty} \psi_0^* \psi_0 dx = \frac{2c}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{1}{c}}^{\infty} e^{-c^2 x^2} dx \approx 0.1573$$

0	$\pm \frac{1}{c}$	0.1573
1	$\pm \frac{\sqrt{3}}{c}$	0.116
2	$\pm \frac{\sqrt{5}}{c}$	0.09507



## 2. Molécula diatómica



$$\hat{H}(x_1, x_2)\psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2)$$

$$\left( \frac{\hat{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{P}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}k(x_2 - x_1 - x_0)^2 \right) \psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2 \psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2 \psi(x_1, x_2)}{\partial x_2^2} \\ & + \frac{1}{2}k(x_2 - x_1 - x_0)^2 \psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2) \end{aligned}$$

Coordenadas del CM

$$r \equiv x_2 - x_1 - x_0 \quad s \equiv \frac{(m_1 x_1 + m_2 x_2)}{(m_1 + m_2)}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad M = m_1 + m_2$$

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{p}_s^2}{2M} + \frac{1}{2} k r^2 \right) \psi(r, s) = E \psi(r, s)$$

Traslación de la molécula

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k r^2 \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} \right) + \frac{1}{2} k r^2 \psi(r) = E \psi(r)$$

Misma solución con

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad c = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad z = cr$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega; \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

3. Molécula homopolar de  $I_2$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{2\frac{k}{m}}$$

Rotaciones, partícula sobre la superficie de una esfera

$$\hat{H}(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad \mathbf{r} = (x, y, z) = cte$$

Pasando a coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \sin \theta \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Legendriano

$$\hat{H}(r, \theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \right] = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \Lambda^2 = -\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2$$

Ec. de Schrödinger

$$-\left( \frac{\hbar^2}{2I} \right) \Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi)$$

soluciones

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\Phi(\phi) = Ae^{im_l\phi}$$

$$\Theta(\theta) = P_l^{|m_l|}(z) \quad \text{Polinomios de Legendre}$$

$z = \cos \theta$

$$Y_{lm_l} = \Theta(\theta)\Phi(\phi)(-1)^{[m_l+|m_l|]/2}$$

armónicos esféricos

$$\Lambda^2 Y_{lm_l} = -l(l+1)Y_{lm_l} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, 3, \dots \\ m_l = l, l-1, \dots, -l \end{array}$$

### Aproximación del oscilador armónico de rotor rígido

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + V(r)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left( \frac{\partial^2 (r \cdot \psi)}{\partial r^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \Lambda^2 \psi + V(r)\psi = E\psi$$

Donde hemos usado nuevamente

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \sin \theta \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Separando variables

$$\psi(r, \theta, \phi) = Y_{lm} R$$

Polinomios de  
Legendre

Las  $Y_{lm}$  son los armónicos esféricos

$$Y_{lm} = \Theta(\theta) \Phi(\phi) (-1)^{[m, +|m_l|]/2}$$

por lo que

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \Lambda^2 Y_{lm} R = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} Y_{lm} R$$

llegamos a la ec diferencial radial

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \left( \frac{\partial^2 (r \cdot R)}{\partial r^2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R + V(r)R = ER$$

Aunque la ecuación es separable, las funciones radiales dependen de los autovalores  $l$  del momento angular

Ahora definimos

$$s \equiv r - r_0 \quad S(s) = S(r - r_0) \equiv rR(r)$$

Y arribamos a la ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial s^2} - \frac{l(l+1)}{(s+r_0)^2} S \right) + V(s+r_0)S = ES$$

---

## Aproximaciones para el potencial

Potencial armónico

$$V(s + r_0) = \frac{1}{2}ks^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial s^2} - \frac{l(l+1)}{(s+r_0)^2} S \right) + \frac{1}{2}ks^2 S = ES$$

Si  $l = 0$ , queda la ec para el oscilador armónico.

En los otros casos:

$$V_l^{effective}(s + r_0) \equiv V(s + r_0) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu(s+r_0)^2}$$

Desarrollando en serie de potencias

$$\frac{1}{(s+r_0)^2} = \frac{1}{r_0^2} - \frac{2s}{r_0^3} + \frac{6s^2}{r_0^4} - \frac{24s^3}{r_0^5} + \dots$$

Más aproximaciones: sólo el primer término

$$V_l^{\text{effective}} \approx V(s+r_0) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial s^2} - \frac{l(l+1)}{r_0^2} S \right) + V(s+r_0)S = ES \\ V(s+r_0) = \frac{1}{2}ks^2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 S}{\partial s^2} + V(s+r_0)S = E'S \\ E' = E + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2} \end{array} \right.$$

$$E'_{vJ} = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega + \frac{\hbar J(J+1)}{2\mu r_0^2}$$

introduciendo

$$\omega_0 = \hbar\omega \text{ Constante vibracional}$$

$$B_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \text{ Constante rotacional}$$

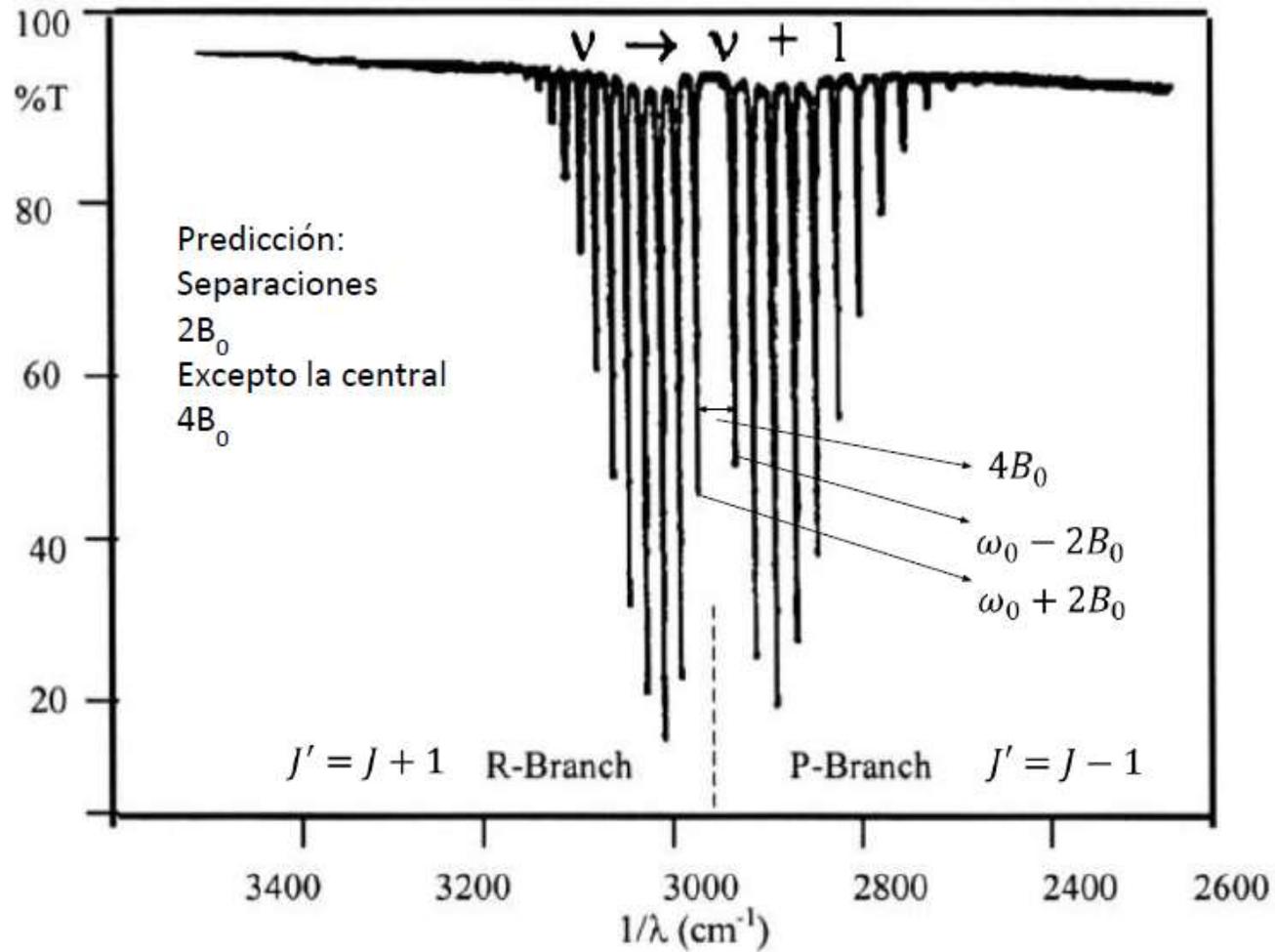
$$E_{vJ} = (v + \frac{1}{2})\omega_0 + J(J + 1)B_0$$

En un espectro infrarrojo

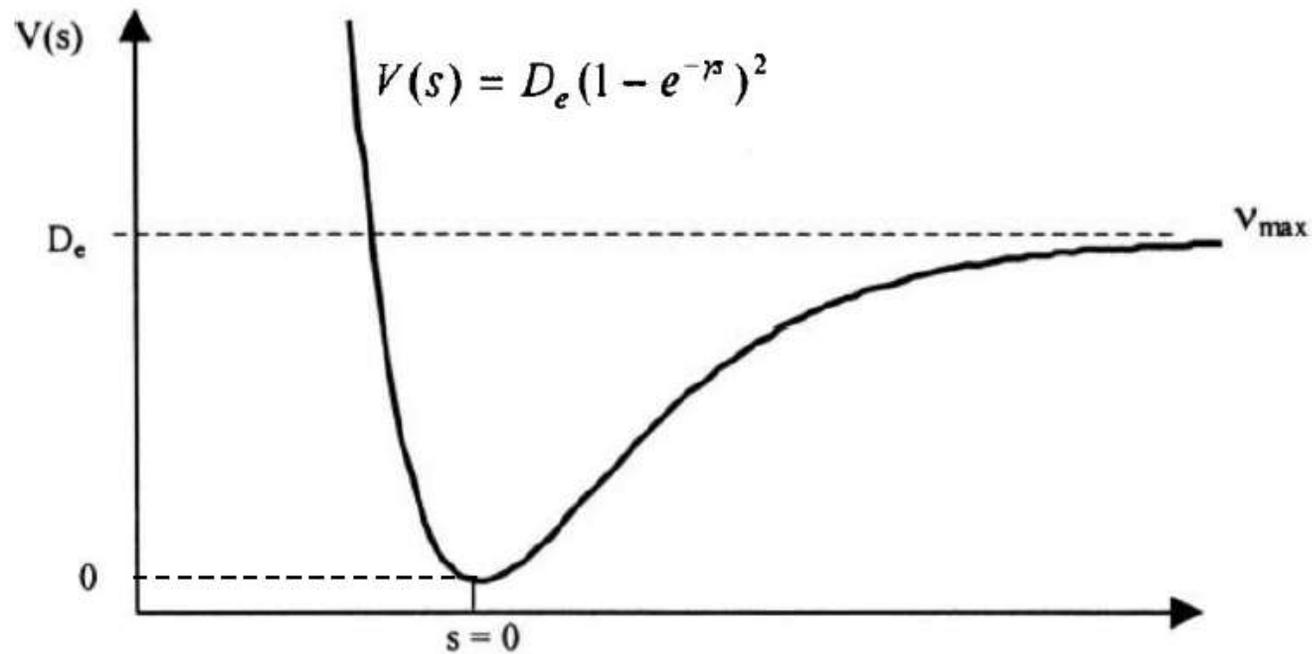
Transición más probable  
 $v \rightarrow v + 1$

Reglas de selección  
 $J \rightarrow J \pm 1$

### Espectro infrarrojo



### Anarmonicidad – potencial de Morse



Desarrollo del potencial de Morse

$$V(s) = D_e \left( \gamma^2 s^2 - \gamma^3 s^3 + \frac{7}{12} \gamma^4 s^4 - \frac{1}{4} \gamma^5 s^5 + \dots \right)$$

anarmonicidad

$$\gamma = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

$$V(s) = \frac{1}{2} ks^2 + gs^3$$

$$g = -D_e \gamma^3$$

teoría de  
 perturbaciones  
 hasta 2do orden

$$E_v^{(1)} = 0$$

$$E_v^{(2)} = -\frac{7}{128} \left( \frac{\omega_0^2}{D_e} \right) - \frac{15}{32} \left( \frac{\omega_0^2}{D_e} \right) \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_v \cong E_v^{(0)} + E_v^{(1)} + E_v^{(2)}$$

$$E_v \cong \left( v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \frac{7}{128} \left( \frac{\omega_0^2}{D_e} \right) - \frac{15}{32} \left( \frac{\omega_0^2}{D_e} \right) \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Si el cambio es entre los niveles vibracionales 0 y 1 del mismo estado electrónico

$$\Delta E = E_1 - E_0 \cong \omega_0 - \frac{30}{32} \left( \frac{\omega_0^2}{D_e} \right)$$

La energía de disociación es:

$$D_0 \cong D_e - E_0$$

### Enfoque empírico

El potencial de Morse no deja de ser una aproximación. En la práctica se ajusta un polinomio a los datos experimentales

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_0 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_0 \chi_0 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_0 \gamma_0 + \dots$$

$\omega_0 \chi_0$  es la primera constante de anarmonicidad,  $\omega_0 \gamma_0$  la segunda y así siguiendo.  
Estas constantes dependen del estado electrónico.

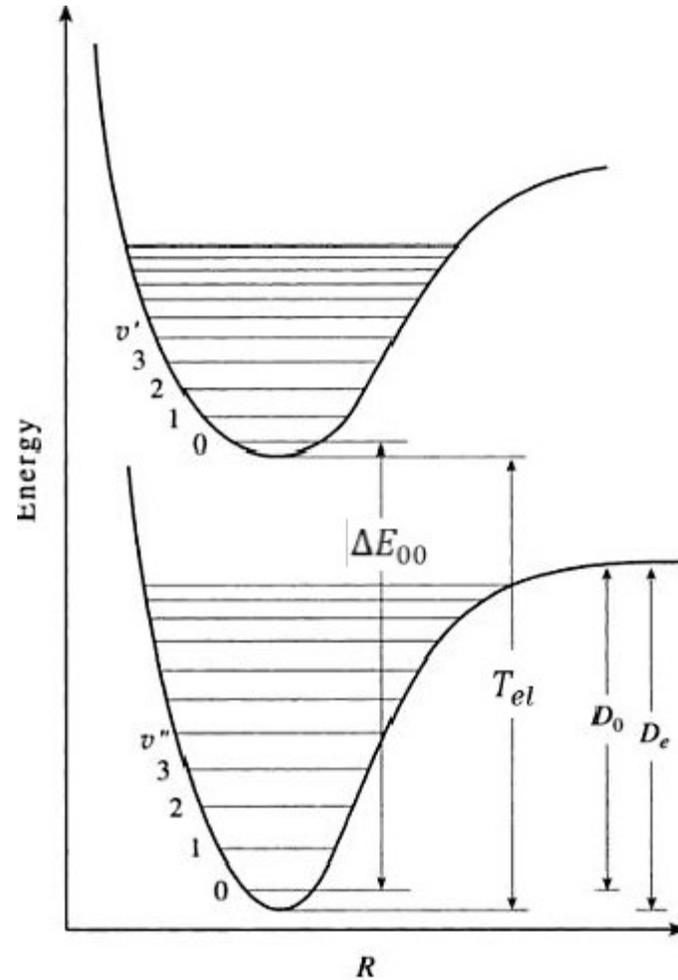
Comparando con la expresión derivada del potencial de Morse

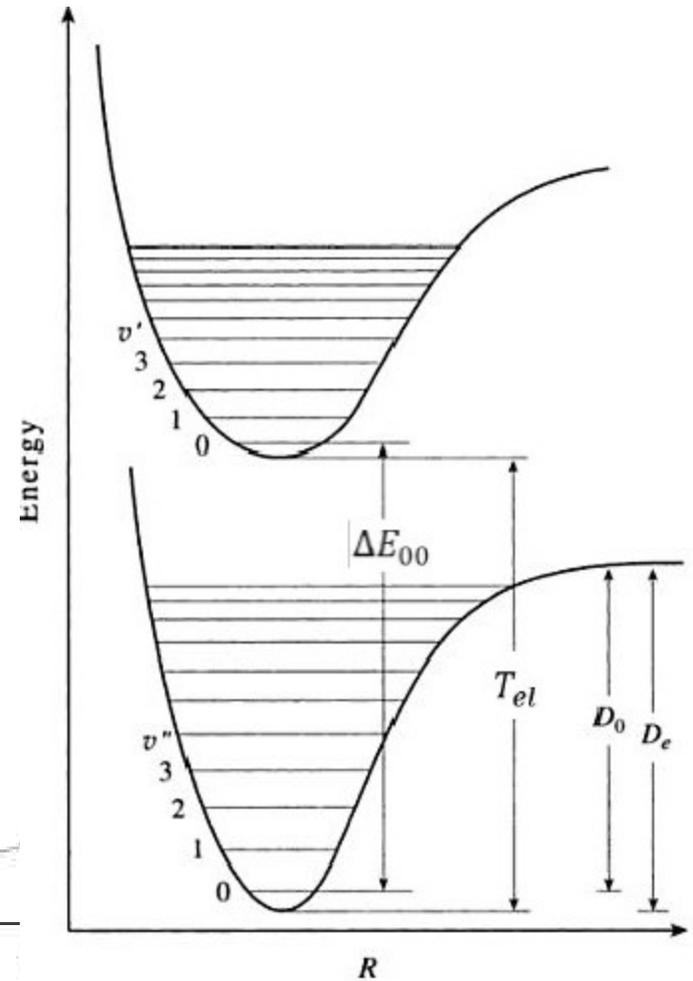
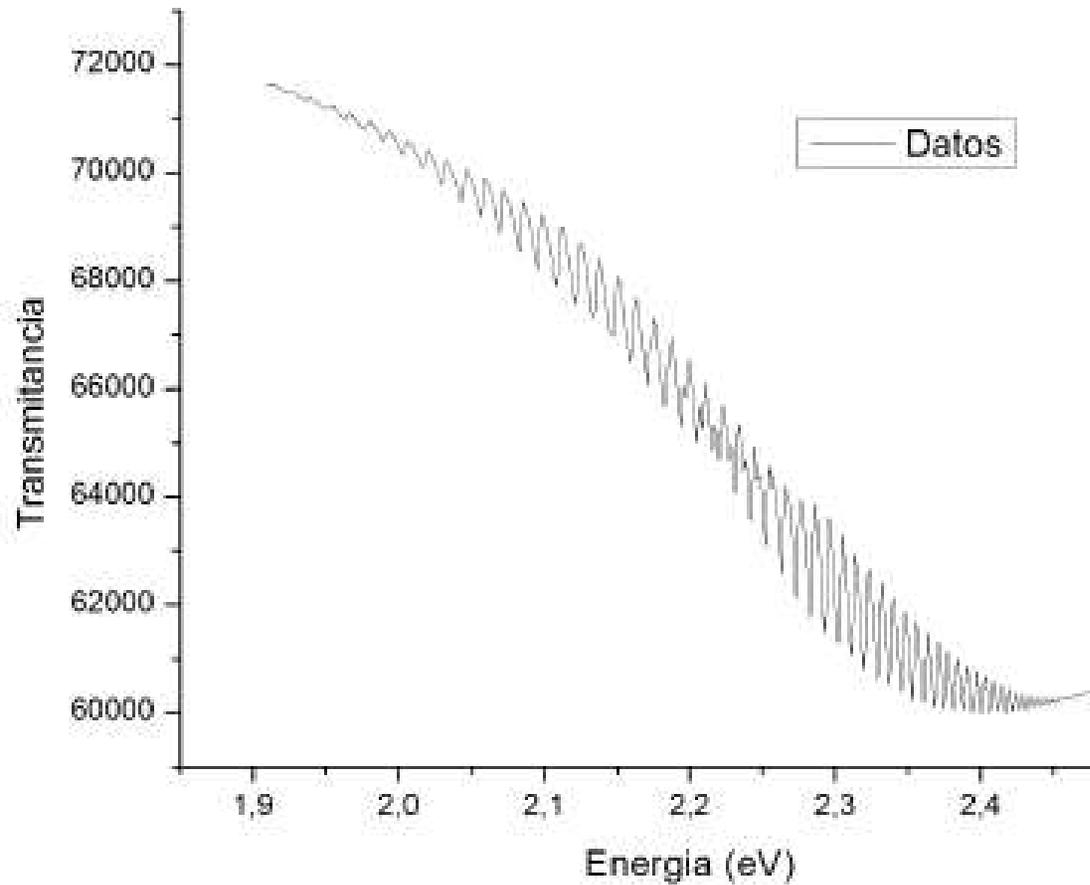
$$\chi_0 = -\frac{15 \omega_0}{32 D_e}$$

Con más detalle se puede expresar

$$E_v = \omega_{el} + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B J(J + 1) - D J^2(J + 1)^2$$

↓  
Rotor no-rígido





¿Qué datos pueden ser obtenidos de este espectro de absorción?

- La separación entre los mínimos de las curvas de energía potencial  $\omega_{el}$ .
- Las frecuencias y anarmonicidades de cada estado electrónico  $\omega_e$  y  $\omega_e \chi_e$ .
- Las energías de disociación de cada estado electrónico  $D_e, D_0$ .
- En número cuántico vibracional en el límite al continuo.
- Las diferencias de las longitudes de ligadura en equilibrio.

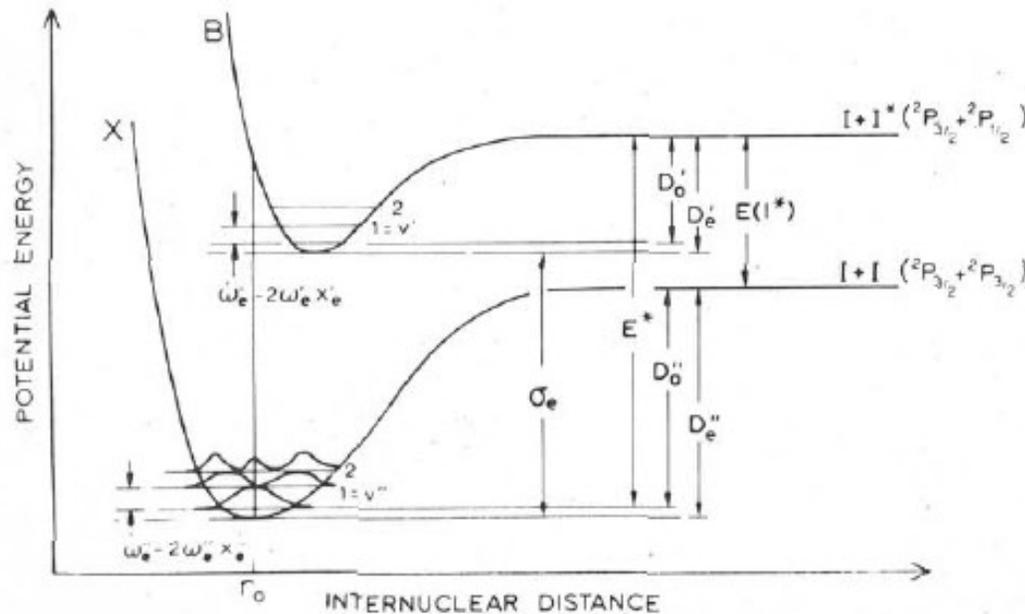


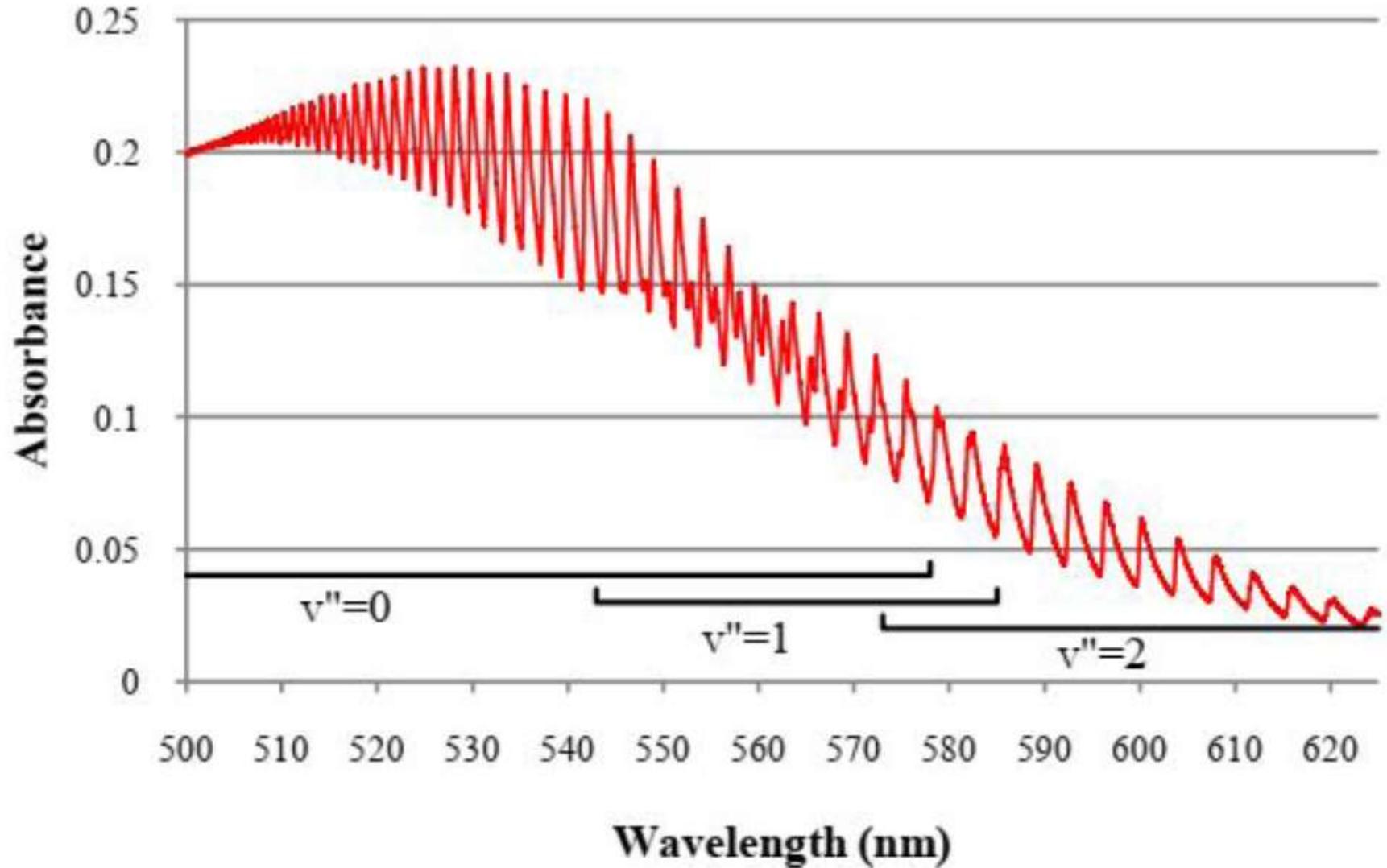
Figure 1. Potential energy diagram for iodine.

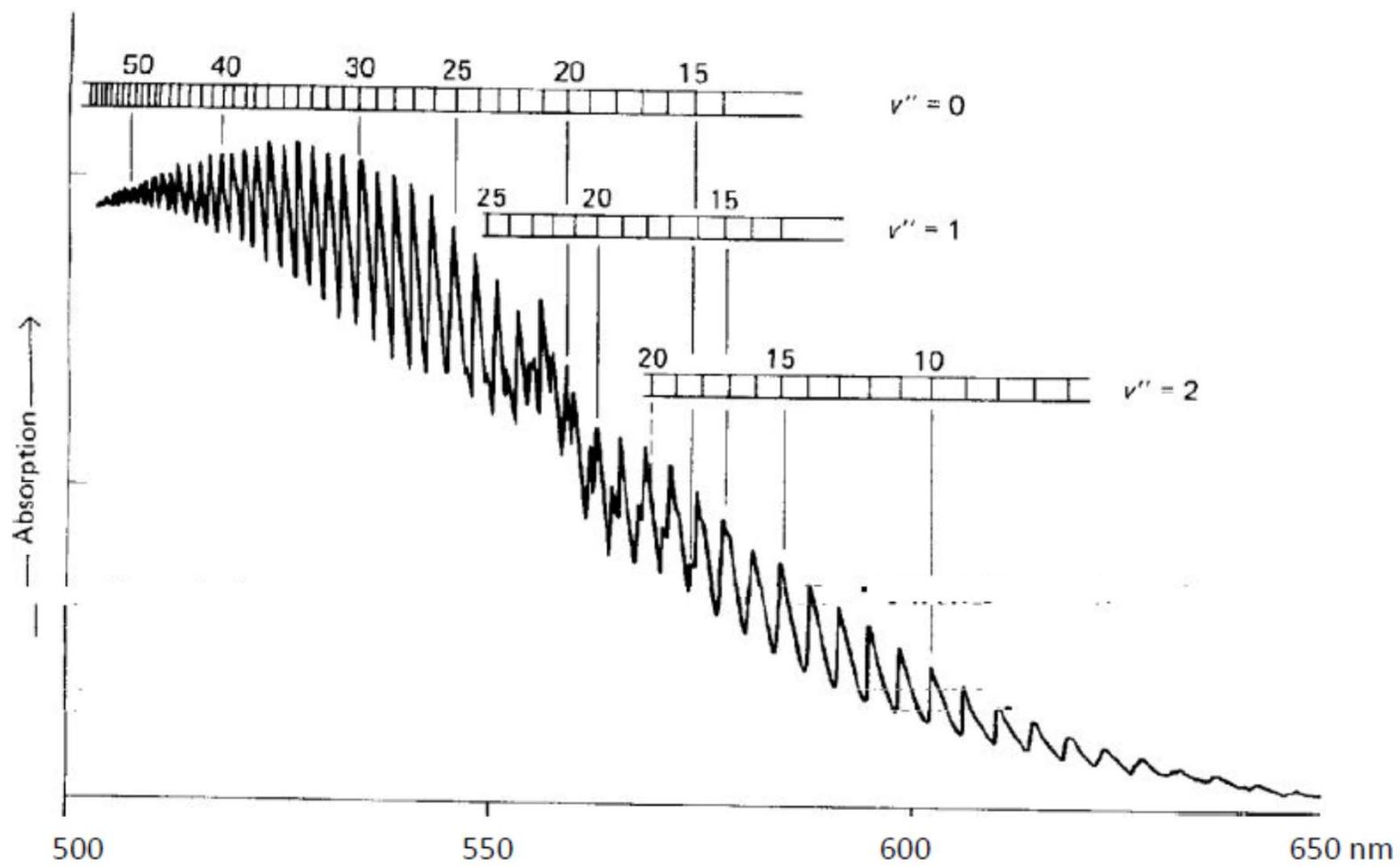
## Caracterización del pozo del estado excitado

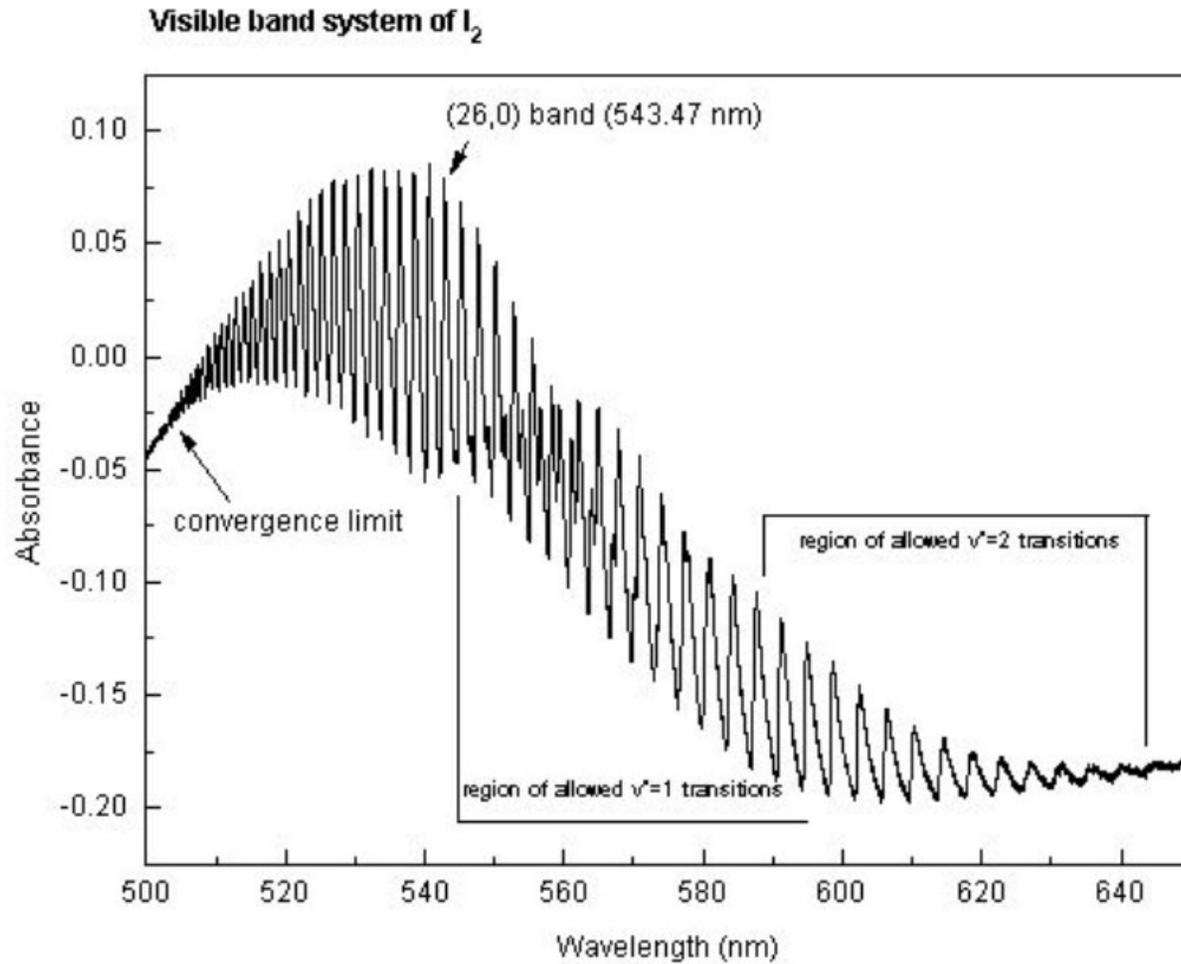
El espectro de absorción del Iodo da información sobre el estado excitado (B) más que sobre el estado fundamental (X) (la ecuación para  $E_v$  depende primariamente de los parámetros del estado excitado. En el experimento vamos a caracterizar el pozo de potencial del estado excitado extrayendo valores para los siguientes parámetros del estado excitado:

- La separación entre los mínimos de las curvas de energía potencial  $\omega_{el}$ .
- Las frecuencias y anarmonicidades de cada estado electrónico  $\omega_e$  y  $\omega_e\chi_e$ .
- Las energías de disociación de cada estado electrónico  $D_e, D_0$ .
- En número cuántico vibracional en el límite al continuo.
- Las diferencias de las longitudes de ligadura en equilibrio.

$$E_v = \omega_{el} + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$







$$E_v = \omega_{el} + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_v = \omega_{el} + G(v)$$

$$\Delta E_{00} = \omega_{el} + \left( \frac{1}{2} \omega' - \frac{1}{4} \omega' \chi' \right) - \left( \frac{1}{2} \omega'' - \frac{1}{4} \omega'' \chi'' \right)$$

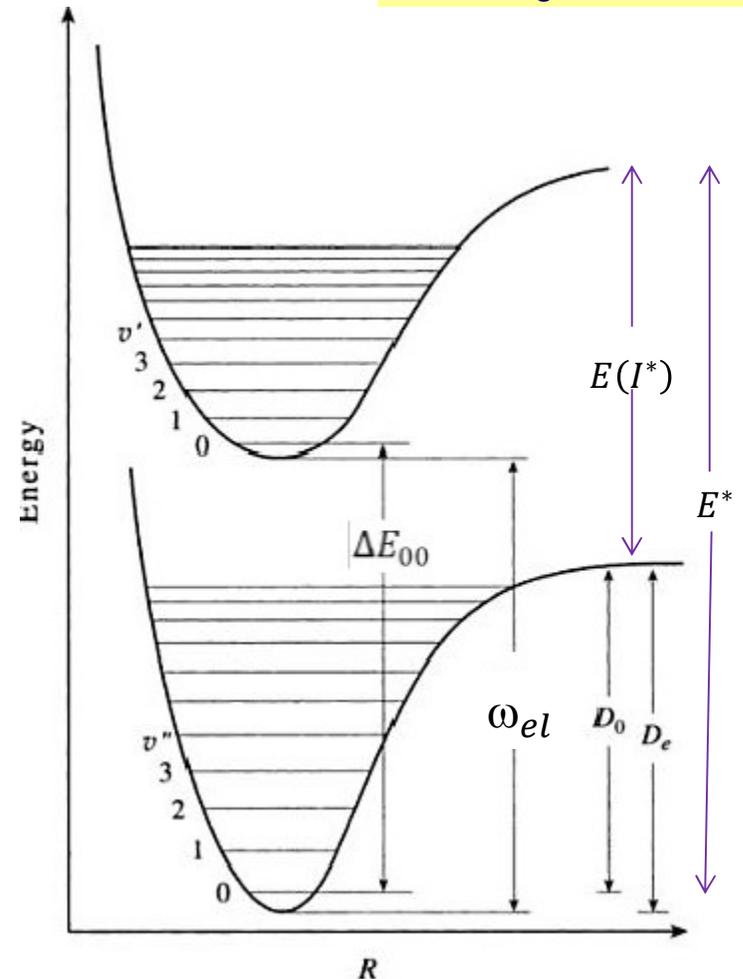
$$\Delta E = [(v'=0) \rightarrow (v'=n)] + [(v''=0) \rightarrow (v''=0)]$$

$$\Delta E = \Delta E_{00} + n\omega' - \omega' \chi' n(n+1) \quad (1)$$

Límite de disociación:  $\frac{dE(v')}{dv'} = 0 \rightarrow v' = m'$

$$\begin{aligned} \Delta E &= [(v''=0) \rightarrow (v'=m')] = [(v''=m) \rightarrow (v'=m')] + [(v''=0) \rightarrow (v''=m)] \\ &= E(I^*) + D_0 \end{aligned}$$

$D_0' = [(v'=0) \rightarrow (v'=m')]$ : Energía de disociación del estado excitado



Se pueden obtener las dos energías de disociación , supuesto que uno sabe :

- a) La energía de excitación del átomo de Iodo (obtenible de espectroscopia atómica)
- b) Valores de  $v''$  pertenecientes a varias cabezas de banda del espectro de absorción molecular.

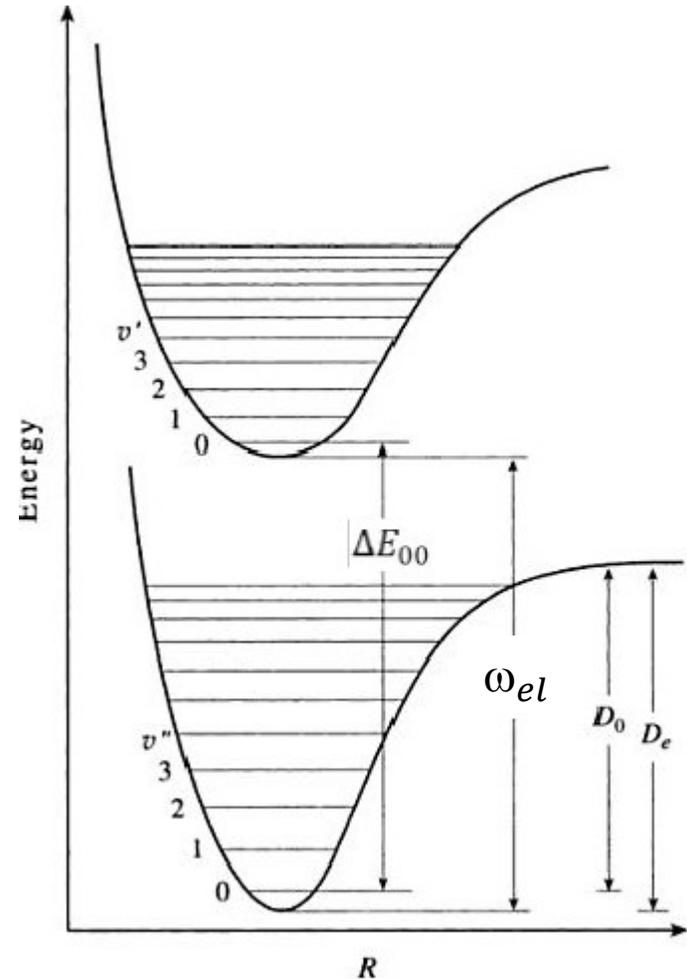
# Tratamiento de Birge - Sponer

Separación de cabezas de banda adyacentes en función de  $\omega'$ .

$$\Delta(\Delta E) = \Delta E((v''=0) \rightarrow (v'=n+1)) - \Delta E((v''=0) \rightarrow (v'=n))$$

$$\Delta(\Delta E) = \omega' - 2\omega'\chi'(n+1) \quad (2)$$

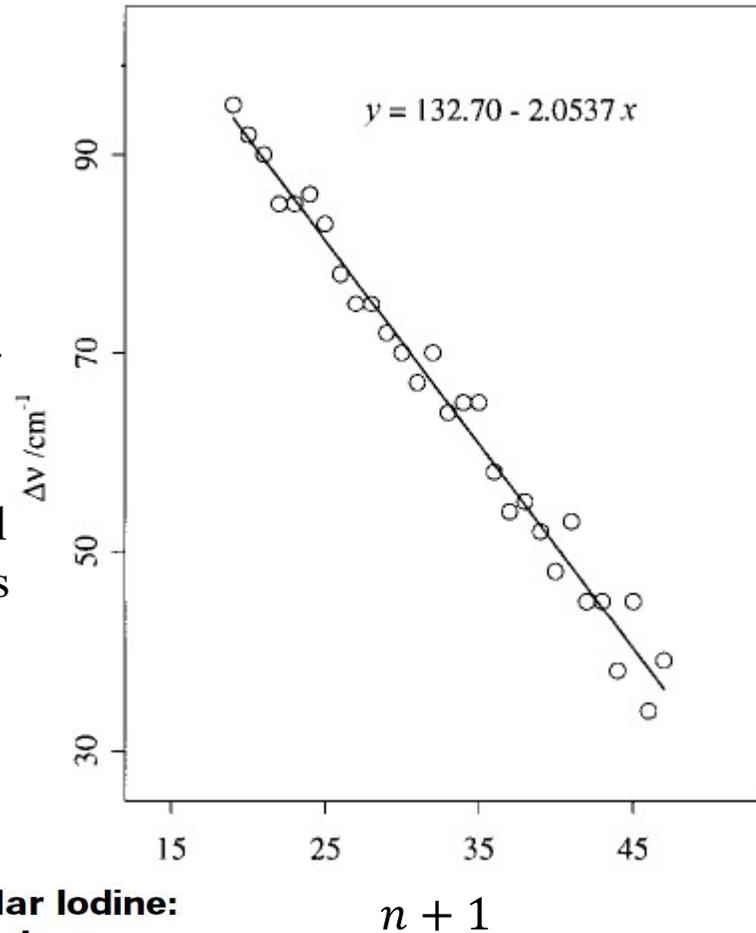
El tratamiento de Birge - Sponer utiliza la combinación de diferencias de dos transiciones adyacentes originadas en el mismo nivel vibracional del estado electrónico fundamental para determinar  $\omega'$  y  $\omega'\chi'$ . Luego se usan valores de la literatura para obtener  $\omega''$  y  $\omega''\chi''$  y junto con el valor medido de  $\Delta E_{00}$  se determina  $\omega_{el}$ .



$$\Delta(\Delta E) = \omega' - 2\omega'\chi'(n+1)$$

Típico plot de datos usando el tratamiento de Birge – Sponer , fiteando una recta.  
La dispersión parece mayor que la de un tratamiento alternativo, debido a la expansión del eje de ordenadas.

La extrapolación al eje de abscisas dará el valor experimental de  $m'$ . La pendiente es  $-2\omega'\chi'$ . La ordenada al origen es  $\omega'$



## The Electronic Absorption Spectrum of Molecular Iodine: A New Fitting Procedure for the Physical Chemistry Laboratory

Christopher J. Pursell\* and Lambert Doezema  
Chemistry Department, Trinity University, 715 Stadium Drive, San Antonio, TX 78212; \*cpursell@trinity.edu

$$\Delta E = \Delta E_{00} + n\omega' - \omega'\chi'n(n+1)$$

El límite de disociación puede ser calculado con esta ecuación, cuyas constantes hemos calculado, excepto por  $\Delta E_{00}$ . Tomamos cualquier banda y usamos la energía experimental para evaluar  $\Delta E_{00}$ . Ahora sustituimos  $n$  por  $m'$  y obtenemos el límite de disociación.

$E(I^*)$ , la separación de los límites de disociación de los estados excitado y fundamental, se determina por espectroscopia atómica como  $7599 \text{ cm}^{-1}$ . Se puede usar este valor para calcular la energía de disociación del estado fundamental  $D_0$

**Table 2. Deslandres Table for Iodine<sup>a</sup>**

$v'/v''$	0		1		2
19	17799	213	17586	212	17374
	93		93		93
18	17706	213	17493	212	17281
	94		94		94
17	17612	213	17399	212	17187
	97		97		97
16	17515	213	17302	212	17090
	99		98		98
15	17416	212	17204	212	16992

Las diferencias entre filas están dadas por  $\Delta(\Delta E) = \omega' - 2\omega'\chi'(n+1)$  (2)

Las diferencias entre columnas están dadas por  $\Delta(\Delta E) = \omega'' - 2\omega''\chi''(n+1)$  (3)

Donde n es el menor de los dos números cuánticos vibracionales.

## Tratamiento de polinomio de segundo orden

$$E_{v'} = \omega_{el} + \omega' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \chi' \omega' \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2$$

---

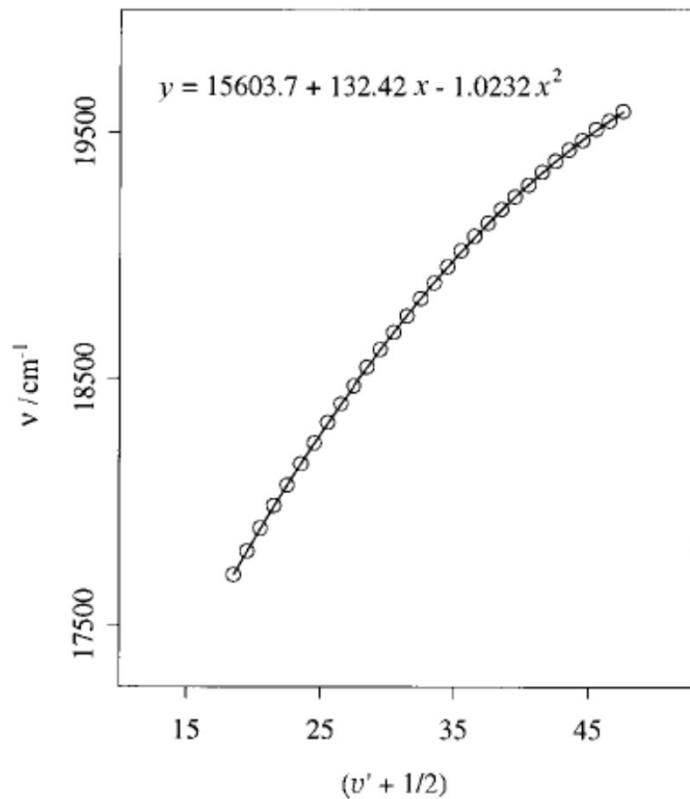
$$E_{v''} = \omega'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \chi'' \omega'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

---

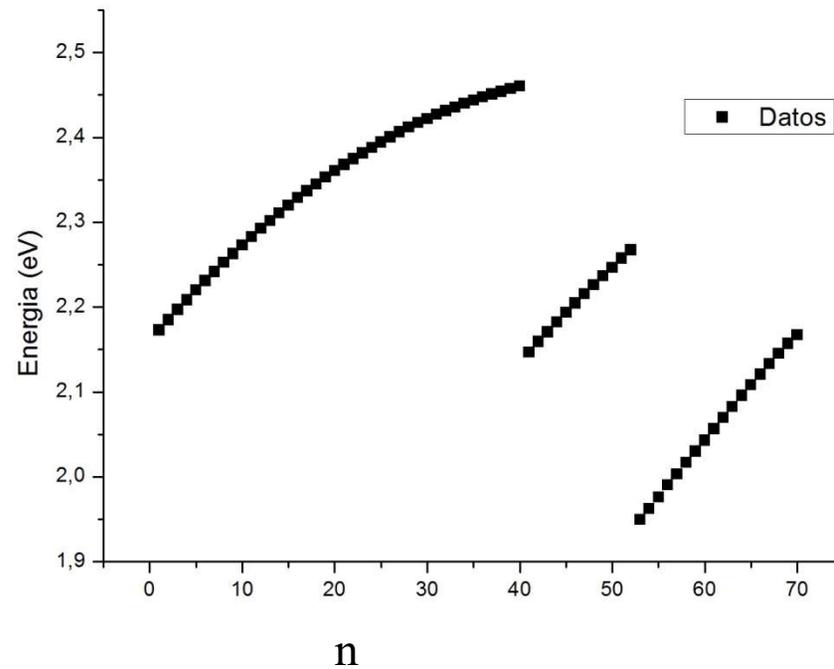
$$\Delta E_{v''v'} = a_{v''} + \omega' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \chi' \omega' \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$y = a + b \left( v' + \frac{1}{2} \right) + c \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} a_{v''} = \omega_{el} - \omega'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + \chi'' \omega'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ b = \omega' \\ c = -\omega \chi' \end{array} \right.$$

# Tratamiento de polinomio de segundo orden

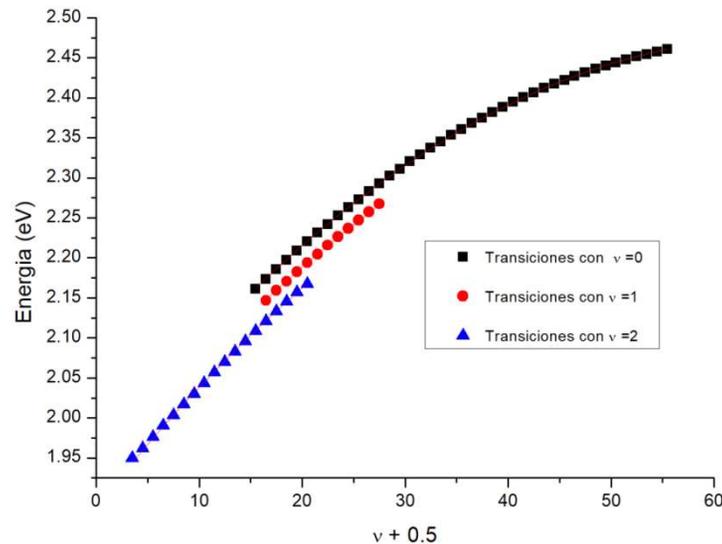


Datos coincidentes con los de la página 43



Datos obtenidos por alumnos de curso anterior. El número  $n$  responde a una numeración secuencial de los datos en el archivo que los contiene.

# Tratamiento de polinomio de segundo orden



A los tres conjuntos de datos se puede ajustar la expresión:

$$y = a + b \left( v' + \frac{1}{2} \right) + c \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2$$

con los mismos valores de  $b$  y  $c$  para las tres progresiones.

Observar que de los tres valores  $a_{v''}$  ajustados se pueden obtener  $\omega_{el}$ ,  $\omega''$  y  $\chi''$

Datos obtenidos por alumnos de curso anterior, coincidentes con los de la previa página, pero ya ordenados según el número cuántico  $v'$

**Table 1. Molecular Constants and Energies for Iodine**

Constant	Student Results, Av of 5 Data Sets		Lit (5) <sup>a</sup>
	Polynomial Fit	Birge-Sponer	
$\omega_e'$	131.9	133.4	132.11
$\omega_e'x_e'$	1.016	1.026	1.051
$T_{00}$	15,679	15,692	15,689
$E^*$	19,895	19,896	19,735
$D_0'$	4,216	4,204	4,046
$D_e'$	4,282	4,270	4,112

NOTE: All values are in units of  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup>Based on band-head fitting. Includes the first anharmonic correction term only.

5. McNaught, I. J. *J. Chem. Educ.* 1980, 57, 101–105.

## Límite de convergencia $E^*$

Es la energía de la transición  $v''=0$  hasta el «top» del estado superior en el pozo de potencial. Esto es, la energía a la cual la estructura vibracional se une al continuo.

Se puede calcular como la energía de una transición que lleva al nivel  $v'$  más la suma de todas los cuantos de energía vibracionales arriba de  $v'$  y hasta el  $v_{\max} = m'$ .

La energía del cuanto vibracional es :  $G(v'+1)-G(v')$

$$E^* = E_{v'} + \sum_{v=v'}^{v=m'} (G(v'+1) - G(v))$$

$$\Delta(\Delta E) = \omega' - 2\omega'\chi'(v'+1) = G(v'+1) - G(v') \quad (2)$$

Si  $v' = m' \rightarrow \Delta(\Delta E) = 0 \rightarrow$   $m' = \frac{1}{2\chi'} - 1$   $E^* = E_{v'} + \frac{1}{2} [\omega' - 2\omega'\chi'(v'+1)] [m' - v]$

La ventaja de esta expresión es que todos los valores de  $E_{v'}$  debidos a transiciones  $v''=0$  pueden ser usados para obtener valores de  $E^*$ . Valores que pueden ser usados para estimar el error en  $E^*$

La energía de disociación es la energía requerida para disociar la molécula en átomos .

En el presente caso la disociación da lugar a átomos neutros: I+I

Cuando  $E^*$  es adquirida la disociación da lugar a átomos en estados I e  $I^*$  :  $^2P_{3/2}$  ,  $^2P_{1/2}$

Si la energía absorbida es mayor que  $E^*$ , da lugar a átomos que tienen mayor energía cinética. Este es el proceso que es observado para  $\lambda < 500$  nm.

$D_0'' = E^* - E(I^*)$        $E(I^*)$  es la diferencia de energía entre el estado fundamental  $^2P_{3/2}$  de un átomo de Iodo y el primer estado excitado  $^2P_{1/2}$        $E(I^*) = 7589 \text{ cm}^{-1}$

Por otra parte :

$$D_e'' = D_0'' + \frac{\omega''}{2} - \frac{\omega''\chi''}{4}$$

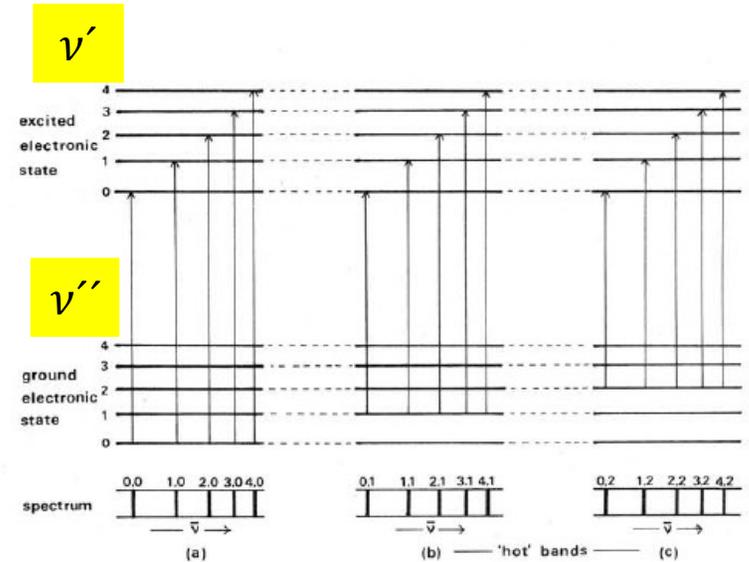
$$D_e' = E^* - \omega_{el} - \frac{\omega''}{2} - \frac{\omega''\chi''}{4}$$

# The Iodine Spectrum Revisited

R. B. Snadden

El tratamiento de Birge –Sponer utiliza la combinación de diferencias de dos transiciones adyacentes originadas en el mismo nivel vibracional del estado electrónico fundamental para determinar  $\omega'$  y  $\omega'\chi'$ .

$$\Delta(\Delta E) = \omega' - 2\omega'\chi'(n+1) \quad (2)$$



Utilizando la combinación de diferencias de dos transiciones que conducen al mismo nivel vibracional del estado electrónico excitado, y que corresponden a niveles vibracionales adyacentes del estado fundamental, se pueden determinar  $\omega''$  y  $\omega''\chi''$ .

$$\Delta(\Delta E) = \omega'' - 2\omega''\chi''(n+1) \quad (3)$$

En el trabajo de Snadden, se llaman X e Y, a las diferencias:

$$\begin{cases} X = E_{(v''=1)} - E_{(v''=0)} \\ Y = E_{(v''=2)} - E_{(v''=1)} \end{cases}$$

$$X = \omega''(1 - 2\chi'')$$

$$Y = \omega''(1 - 4\chi'')$$

# The Iodine Spectrum Revisited

R. B. Snadden

Wave Numbers of "Lines" in the Iodine Spectrum

"Lines" originating at $v = 0$		"Lines" originating at $v = 1$		"Lines" originating at $v = 2$		$\Delta\bar{\nu}_{1,0}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{2,1}/\text{cm}^{-1}$
"Line" No.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	"Line" No.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	"Line" No.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$		
1	18559.7	16	18350.7			209.0	
2	18484.5	17	18275.2			209.3	
3	18408.3	18	18195.4			212.9	
4	18330.5	19	18115.1			215.4	
5	18246.5	20	18029.7			216.8	
6	18162.0	21	17948.0			214.0	
7	18075.8	22	17863.9			211.9	
8	17987.6	23	17777.7	31	17569.6	209.9	208.1
9	17898.2	24	17688.9	32	17477.1	209.3	211.8
10	17810.2	25	17598.2	33	17387.1	212.0	211.1
11	17717.9	26	17504.3	34	17292.4	213.6	211.9
12	17621.9	27	17407.0	35	17196.9	214.9	210.1
13	17524.2	28	17309.6	36	17098.4	214.6	211.2
14	17425.3	29	17211.7	37	16999.2	213.6	212.5
15	17323.5	30	17108.6	38	16985.8	214.9	212.8
						Mean = 212.8	Mean = 211.2
						X = 212.8 cm <sup>-1</sup>	Y = 211.2 cm <sup>-1</sup>

$$X = \omega''(1 - 2\chi'')$$

$$Y = \omega''(1 - 4\chi'')$$

Para utilizar los datos de la Tabla, debemos considerar  $X, Y, \omega''$  en  $\text{cm}^{-1}$

$$\left. \begin{aligned} 212.8 &= \omega''(1 - 2\chi'') \\ 211.2 &= \omega''(1 - 4\chi'') \end{aligned} \right\}$$

$$\omega'' = 214.4 \text{ cm}^{-1} \quad \chi'' = 0.0037$$

De esta manera se pueden establecer los valores adecuados para las constantes del modelo de potencial propuesto.