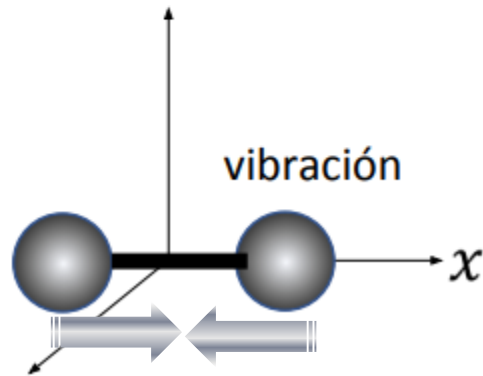
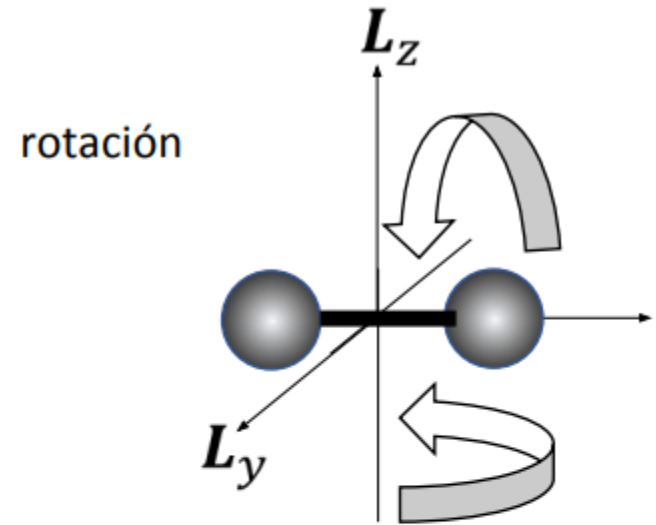
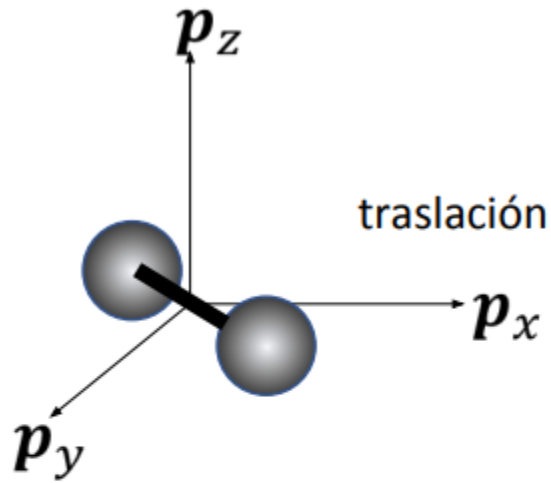


Moléculas diatómicas. Vibraciones (y rotaciones).

Brevísimo repaso.



Moléculas diatómicas. Vibraciones (y rotaciones).

Brevísimo repaso.

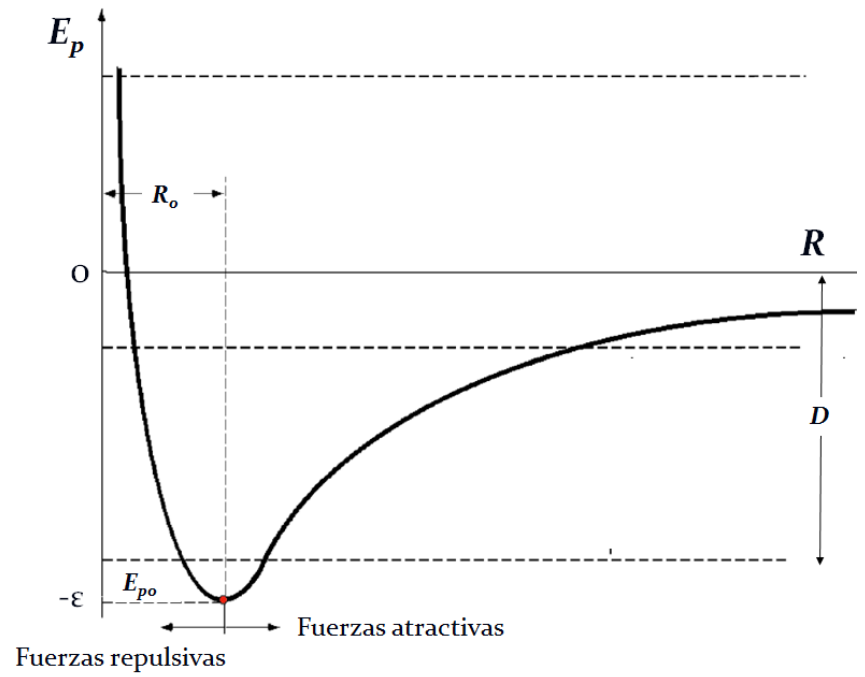
- El potencial de Morse

Expresión empírica que reproduce con buena precisión la energía potencial de un estado ligado de una molécula diatómica para una cierta configuración electrónica..

D , α y R_0 son parámetros ajustables que dependen de la molécula en cuestión.

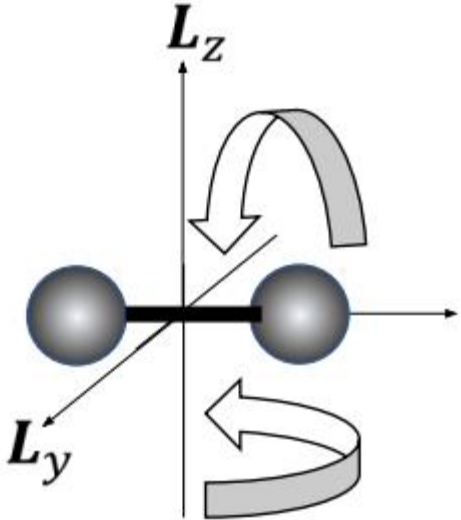
D se podría pensar como la energía necesaria para disociar la molécula si ésta está en el nivel de energía potencial mínima.

Cuidado: falta considerar la energía vibracional (energía de punto cero).



Limitación del potencial de Morse.

- Rotaciones moleculares..



Dado que la masa de los electrones es mucho menor a la de los núcleos podemos despreciar el momento de inercia de los mismos.
Entonces, L^{total} es perpendicular al eje de la molécula.

$$I = \mu r_0^2 \quad \mu: \text{masa reducida.}$$

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

Cuantización de L :

$$L^2 = \hbar^2 l(l + 1) \quad i = 0, 1, 2, 3, 4,$$

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = Bhc l(l + 1)$$

$$\Delta E_{rot} = 2Bhc(l + 1)$$

Molecule	$\hbar^2/2I, \text{ eV}$	$B = \hbar/4\pi Ic \text{ cm}^{-1}$
H ₂	8.0×10^{-3}	60.809
Cl ₂	3.1×10^{-5}	0.244
N ₂	2.48×10^{-4}	2.010
Li ₂	8.3×10^{-4}	0.673
O ₂	1.78×10^{-4}	1.446
CO	2.38×10^{-4}	1.931
HF	2.48×10^{-3}	20.94
HCl	1.31×10^{-3}	10.59
HBr	1.05×10^{-3}	8.47
BeF	1.84×10^{-4}	1.488

Molecule	$\hbar^2/2I, \text{ eV}$	$B = \hbar/4\pi Ic \text{ cm}^{-1}$
H ₂	8.0×10^{-3}	60.809
Cl ₂	3.1×10^{-5}	0.244
N ₂	2.48×10^{-4}	2.010
Li ₂	8.3×10^{-4}	0.673
O ₂	1.78×10^{-4}	1.446
CO	2.38×10^{-4}	1.931
HF	2.48×10^{-3}	20.94
HCl	1.31×10^{-3}	10.59
HBr	1.05×10^{-3}	8.47
BeF	1.84×10^{-4}	1.488

Los valores de $\hbar^2/2I (=Bhc)$ son del orden de 10^{-4} eV.

Energía térmica: $kT \sim 2.5 \times 10^{-2}$ eV.

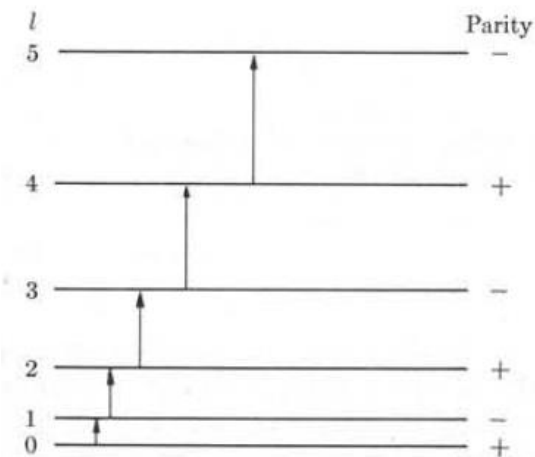
Transiciones permitidas (transiciones dipolares eléctricas):

$$\Delta l = \pm 1$$

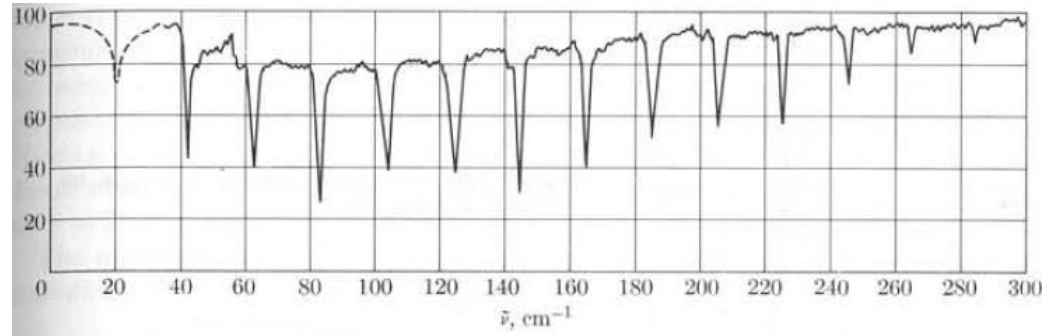
$$E_2 - E_1 = h\nu \rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} = 2Bc(l + 1)$$

$$\tilde{\nu} = 2B(l + 1)$$

Número de onda (unidades: cm^{-1})



$$\Delta\tilde{\nu} = 2B \text{ cm}^{-1}$$



Espectro rotacional (absorción) de HCl.

Región de las microondas o infrarrojo lejano.

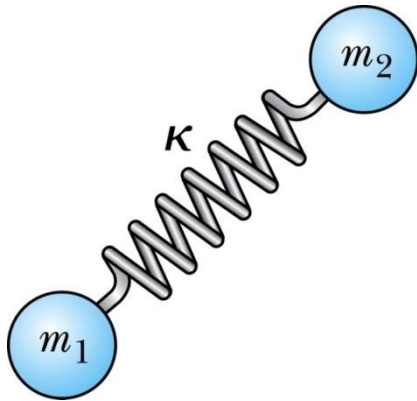
Hemos supuesto que la molécula es lineal (se aplica a moléculas mas complejas) y un rotador rígido.

Al rotar la molécula se estira y en consecuencia aumenta I y hay que corregir las expresiones para E_{rot} .

- Vibraciones moleculares (ahora sí!).

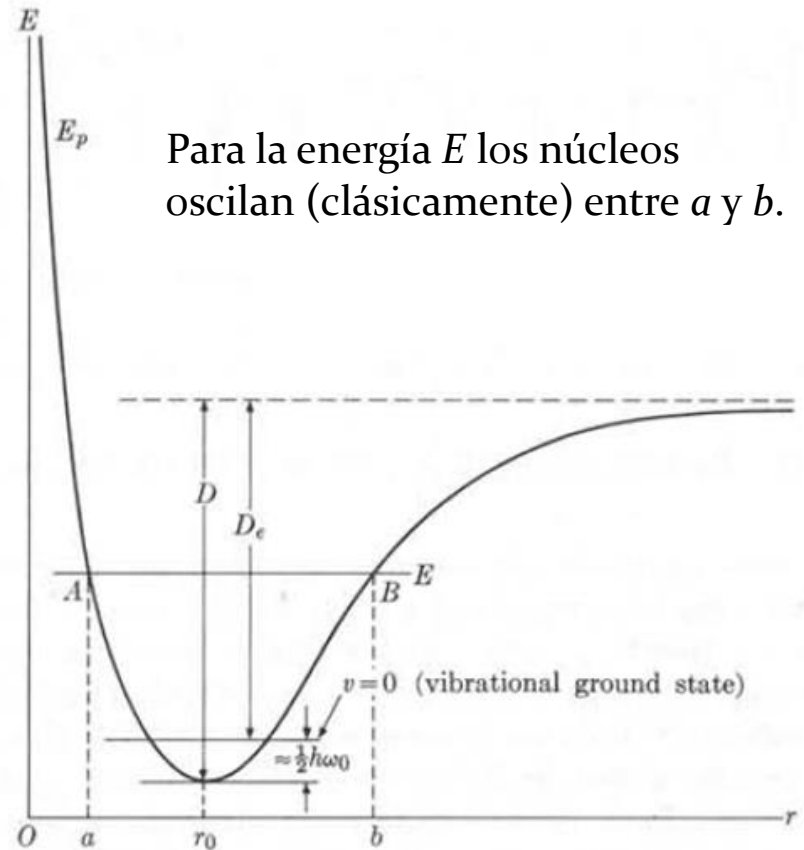
Hasta aquí consideramos que los núcleos están en posiciones relativas fijas.

Pensemos inicialmente en un oscilador armónico.



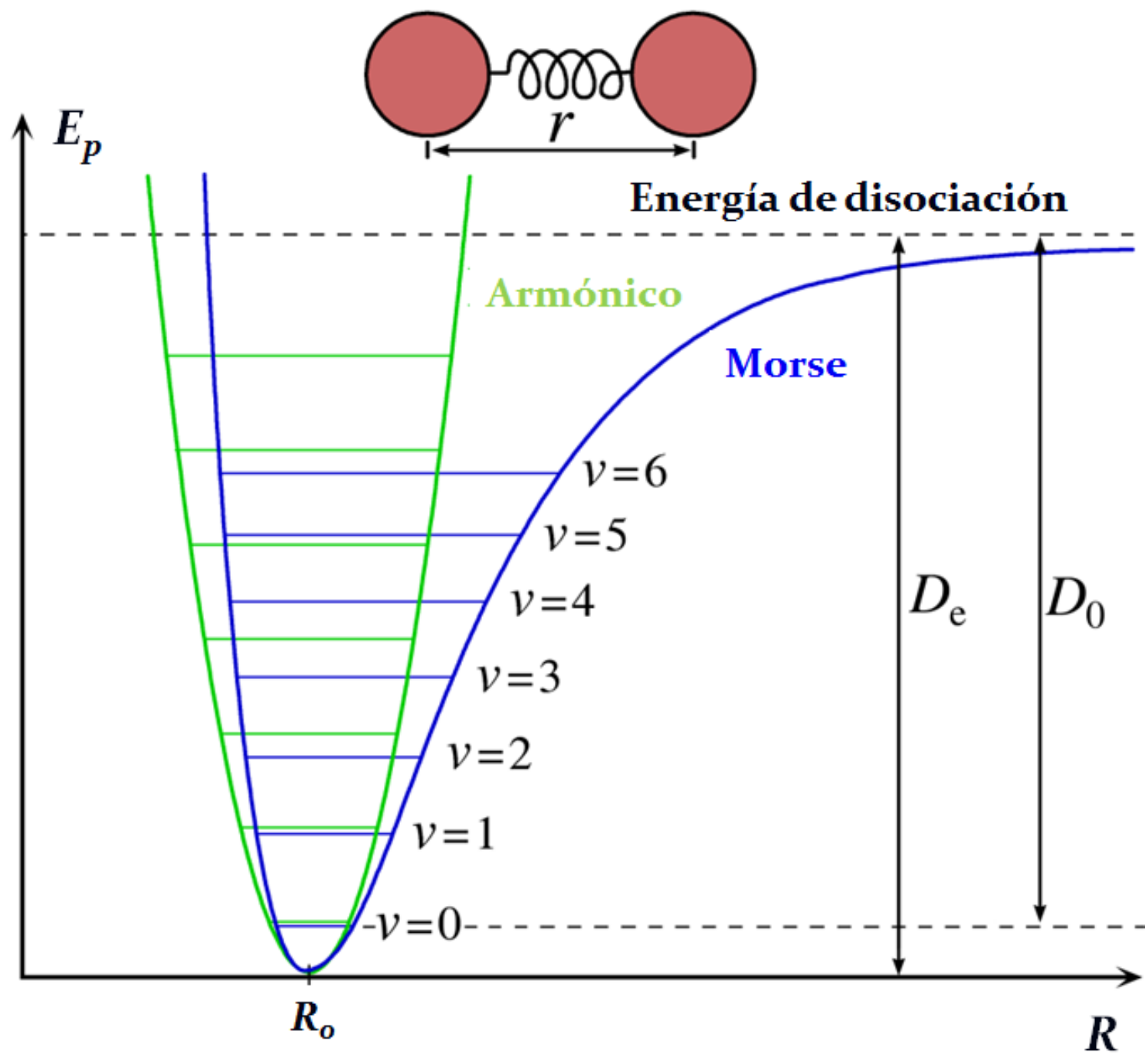
$$E_p = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$$

$$\omega_0 = \sqrt{k/\mu} \quad \text{Trat. cuántico}$$



Para la energía E los núcleos oscilan (clásicamente) entre a y b .

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad v: 0, 1, 2, 3 \dots$$

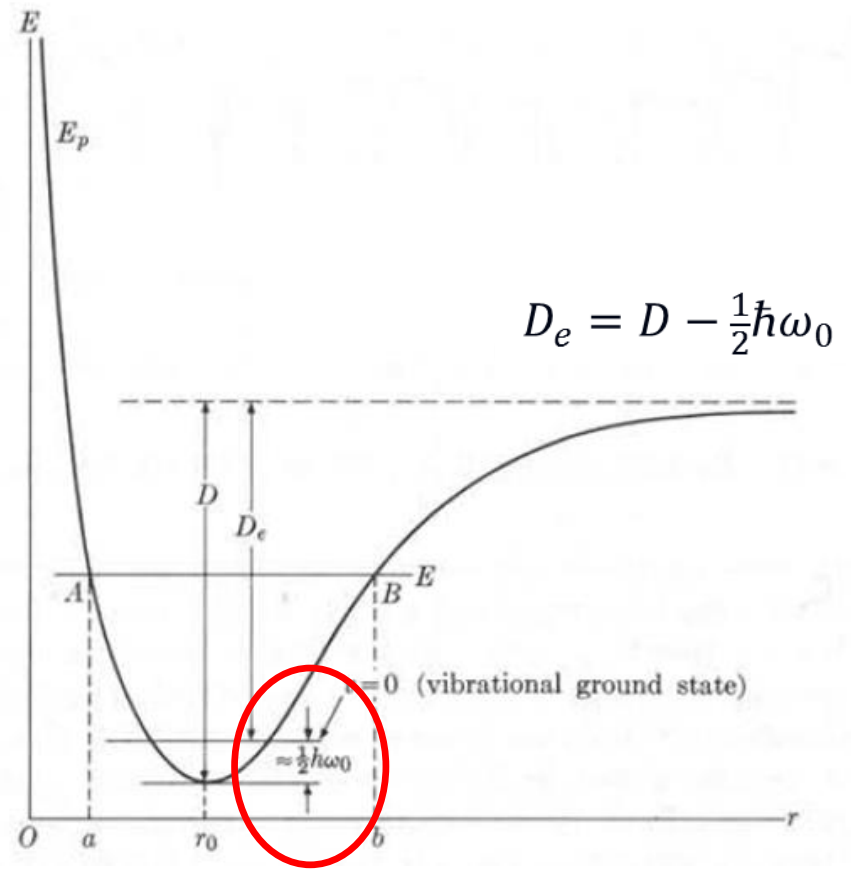


$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad v: 0, 1, 2, 3 \dots$$

⚠ Pensemos \hbar inicialmente en un oscilador armónico.

Transiciones permitidas (regla de selección):

$$\Delta v = \pm 1$$



Molecule	$\hbar^2/2I, \text{ eV}$	$B = \hbar/4\pi I c \text{ cm}^{-1}$	$\hbar\omega_0, \text{ eV}$	$\bar{\nu}_0, \text{ cm}^{-1}$
H ₂	8.0×10^{-3}	60.809	0.543	4395
Cl ₂	3.1×10^{-5}	0.244	0.0698	565
N ₂	2.48×10^{-4}	2.010	0.292	2360
Li ₂	8.3×10^{-4}	0.673	0.0434	351
O ₂	1.78×10^{-4}	1.446	0.194	1580
CO	2.38×10^{-4}	1.931	0.268	2170
HF	2.48×10^{-3}	20.94	0.510	4138
HCl	1.31×10^{-3}	10.59	0.369	2990
HBr	1.05×10^{-3}	8.47	0.326	2650
BeF	1.84×10^{-4}	1.488	0.151	1266

Infrarrojo.

Aproximación armónica para la curva de energía potencial $V(R)$ de una molécula diatómica, niveles de energía y posibles transiciones de absorción.

Niveles vibracionales permitidos

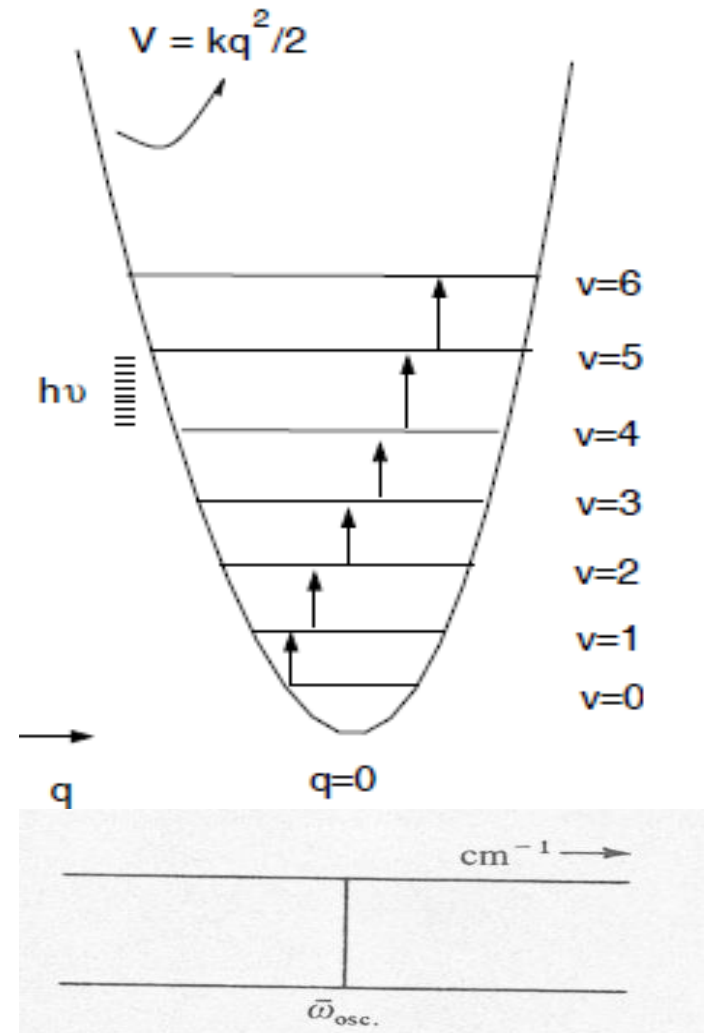
$$E_{\text{vib}} = (v + 1/2)\omega_0 \text{ cm}^{-1}$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

Transiciones permitidas:

$$\Delta v = \pm 1$$

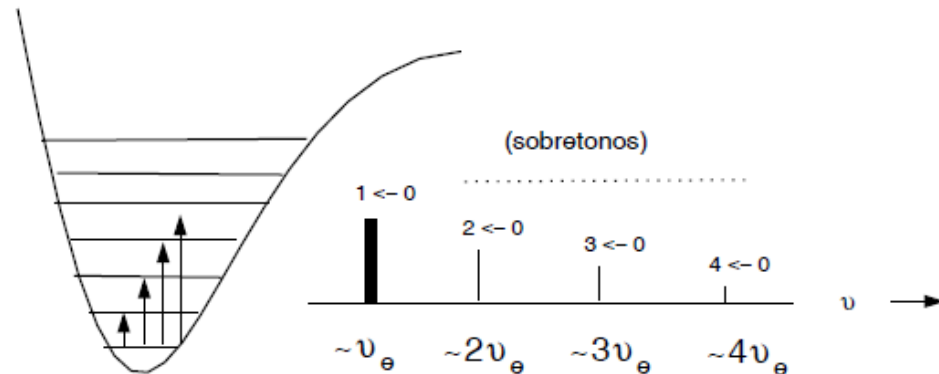
Un único pico vibracional en el espectro IR.



OJO: Esta regla de selección no es rigurosa. Surge de la aproximación de oscilador armónico. Con el potencial completo, son posibles otras transiciones, aunque menos probables.

La transición asociada a $\Delta v = +1$ da lugar a la banda fundamental.
Las transiciones correspondientes a $\Delta v = +2, +3, \dots$ se denominan sobretonos.

La intensidad de las bandas de sobretonos disminuye progresivamente a medida que aumenta Δv , debido a la disminución de los valores del momento dipolar de transición. Estas bandas ($0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, \dots$) se reconocen por encontrarse a frecuencia aproximadamente doble, triple, etc de la banda fundamental ($0 \rightarrow 1$).



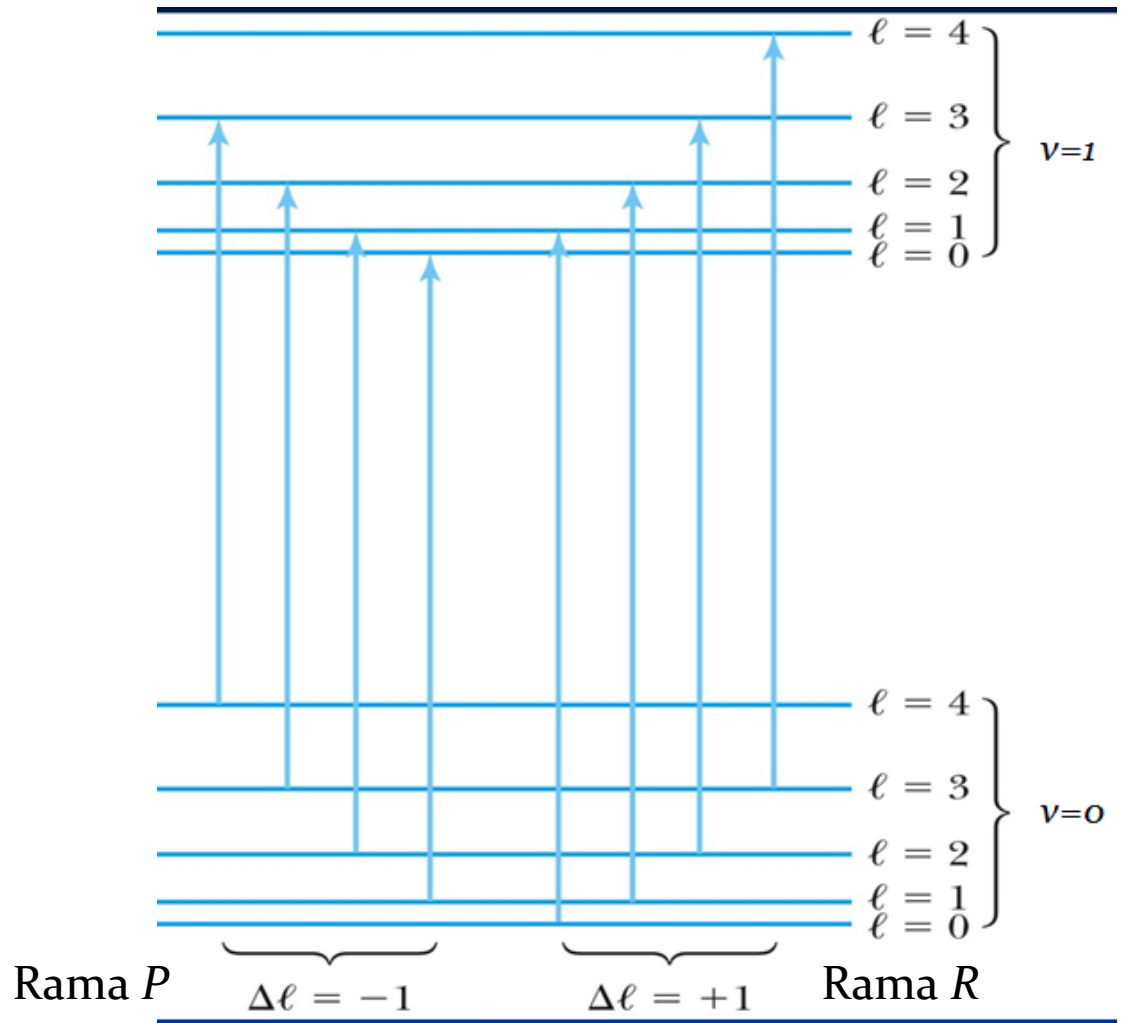
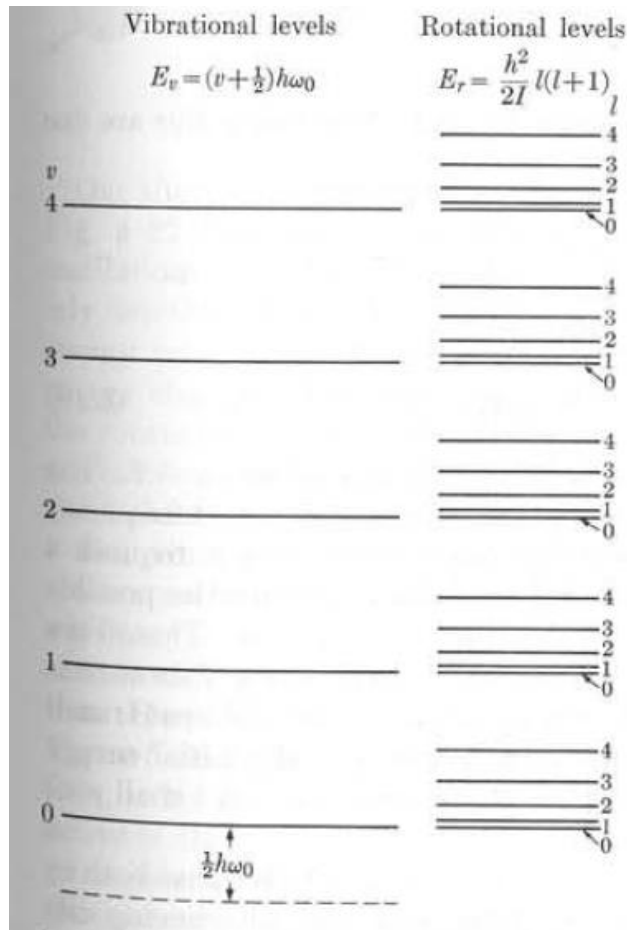
si el gas se caliente lo suficiente la población de los niveles excitados aumenta también, pudiendo observarse las transiciones correspondientes $\nu_1 \rightarrow \nu_2$ y sucesivas. Las bandas asignables a transiciones con $\Delta v > 1$ se denominan bandas calientes ya que su intensidad aumenta con la temperatura.

Rotación+vibración.

$$E = E_v + E_r = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1)$$

10^{-1} eV

10^{-4} eV

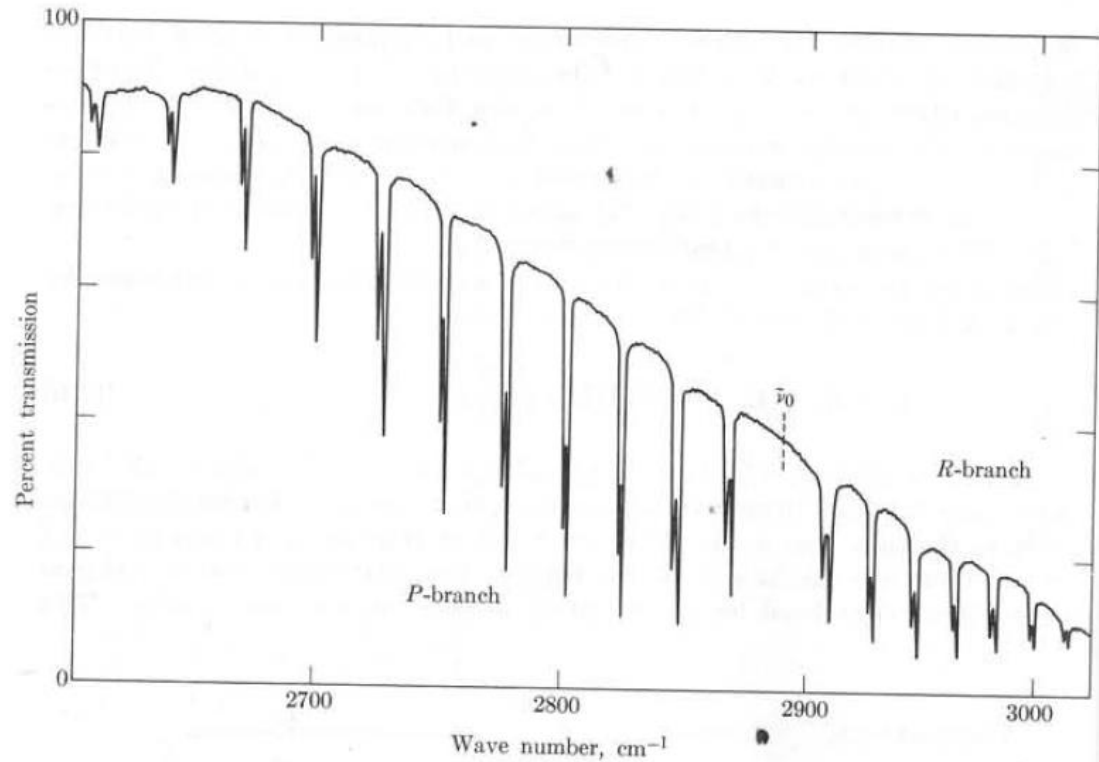
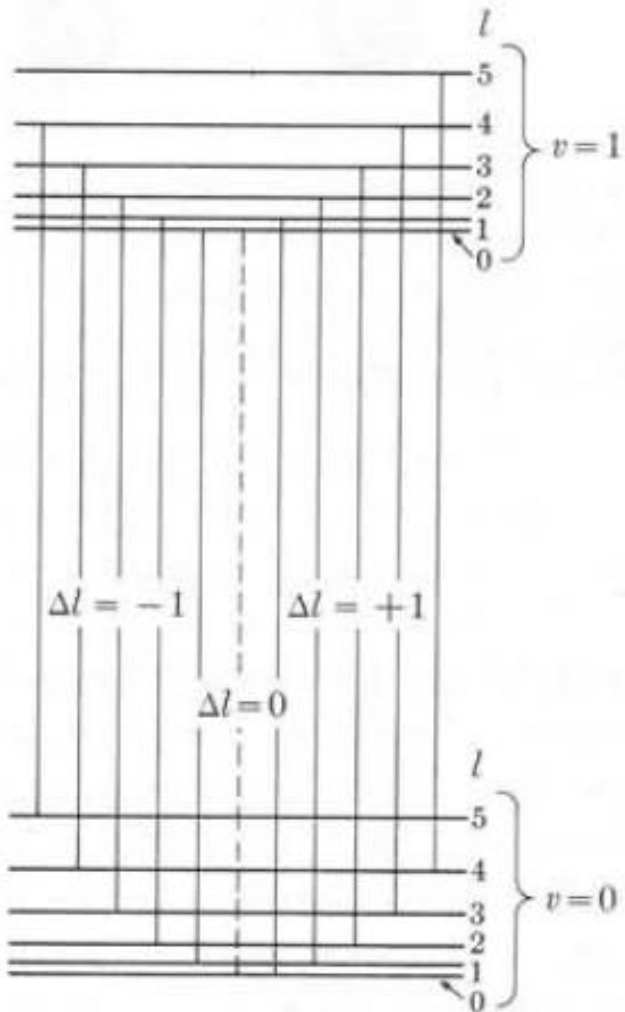


$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

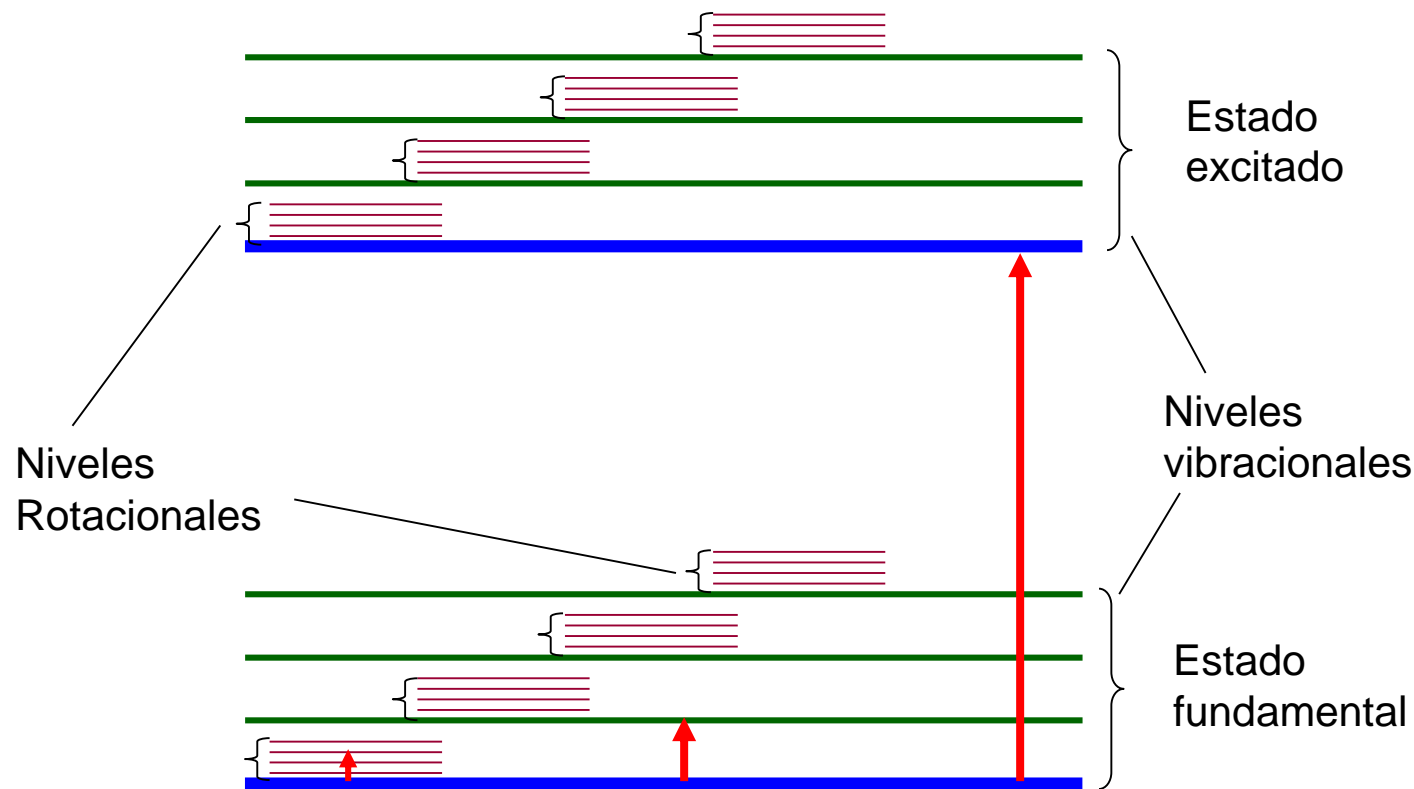
$$\nu_{v,r} = \nu_0 \pm 2Bc(l+1)$$

$$\tilde{\nu}_{v,r} = \tilde{\nu}_0 \pm 2B(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots,$$



Falta la línea de frecuencia ν_0 ya que implica una transición con $\Delta l=0$.

Niveles de energía moleculares



Transición
rotacional
 $1-20 \text{ cm}^{-1}$

Transición
vibracional

Transición
electrónica

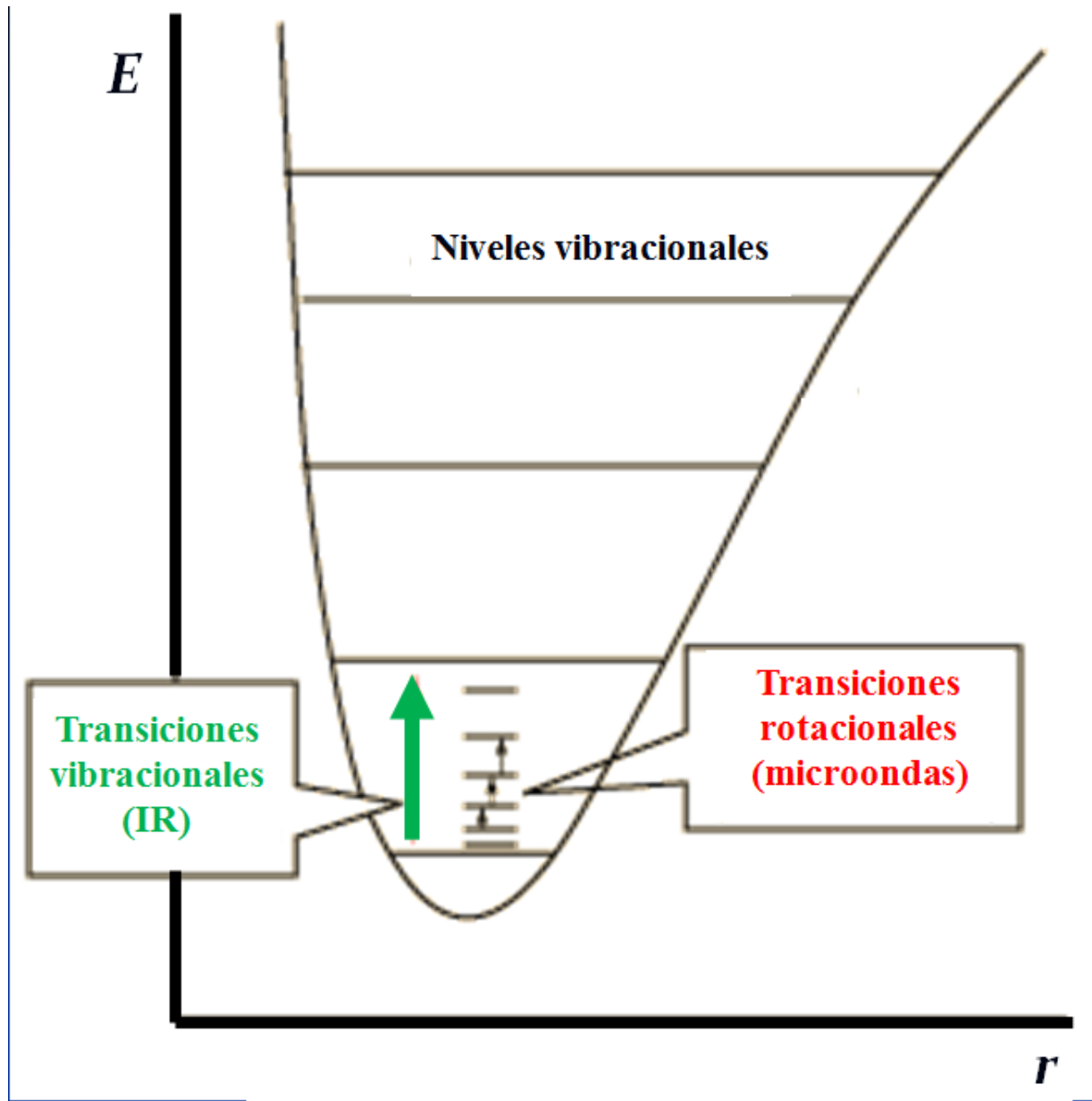
$2000-4000 \text{ cm}^{-1}$

$10000-50000 \text{ cm}^{-1}$

Microondas
IF lejano

Infrarojo

UV-Visible



En la práctica, para el análisis de las transiciones vibracionales se pueden despreciar los términos rotacionales

Anarmonicidad.

$$E_p = D[1 - e^{-a(r-r_0)}]^2$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^3 + \dots$$

$$x = a(r - r_0)$$

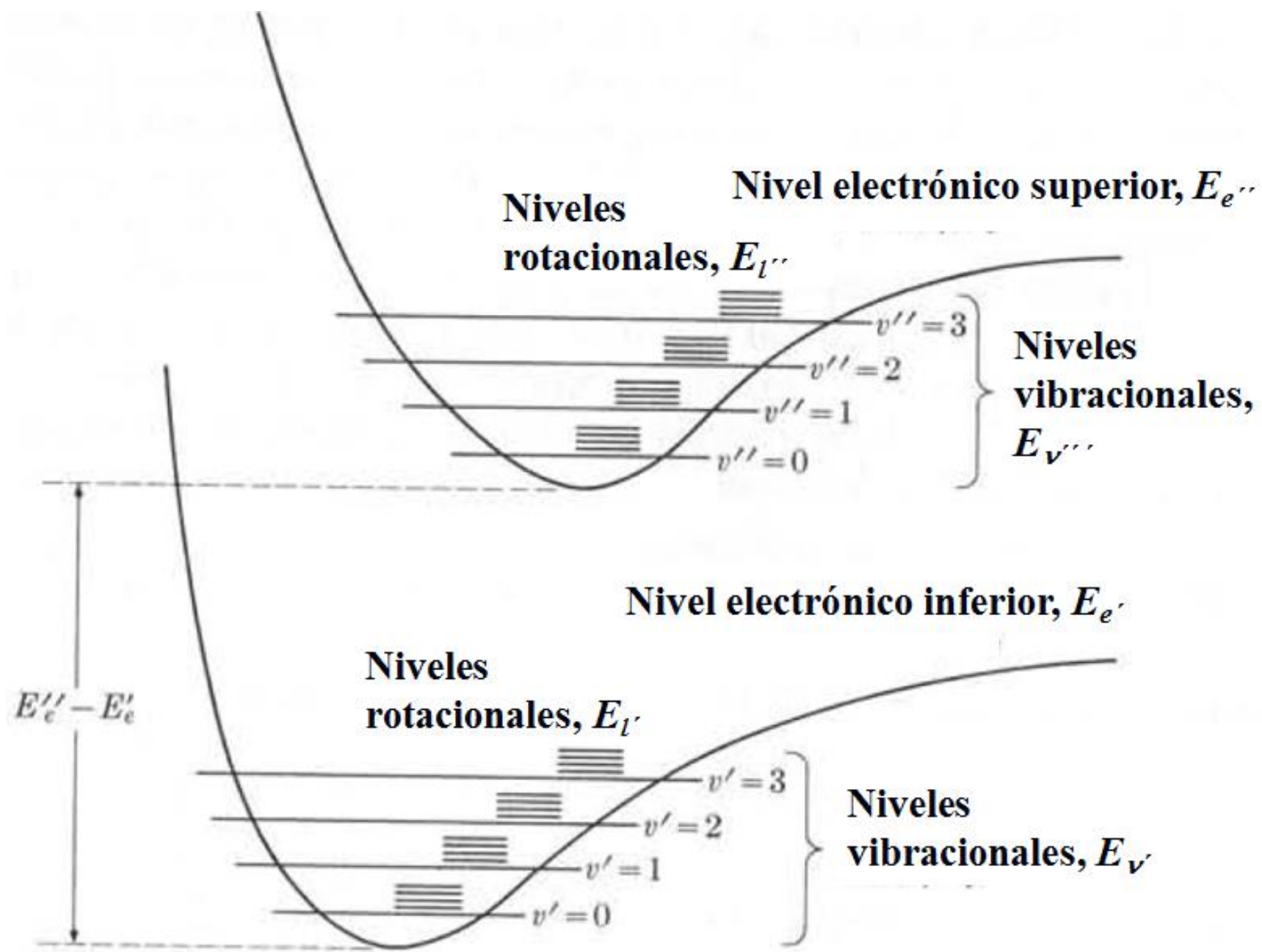
$$\begin{aligned} E_p &= D[a(r - r_0) - \frac{1}{2}a^2(r - r_0)^2 + \dots]^2 \\ &= Da^2(r - r_0)^2 - Da^3(r - r_0)^3 + \dots \end{aligned}$$

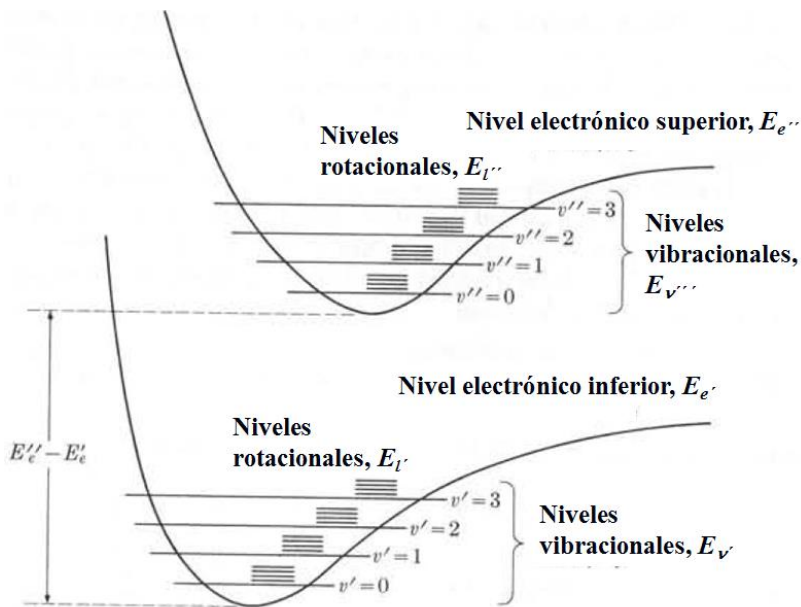
$$\frac{1}{2}k = Da^2$$

$$\omega_0 = \sqrt{k/\mu} \quad a^2 = \mu\omega_0^2/2D$$

Permite relacionar la constante α en función de las características de la molécula.

Transiciones moleculares





$$E = E_e + E_v + E_r = E_e + (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1)$$

$$\Delta E = E'' - E' = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

$$\Delta E_e = E_e'' - E_e'$$

$$\Delta E_v = E_v'' - E_v' = (v'' + \frac{1}{2})\hbar\omega_0'' - (v' + \frac{1}{2})\hbar\omega_0'$$

$$\Delta E_r = E_r'' - E_r' = \frac{\hbar^2}{2I''} l''(l'' + 1) - \frac{\hbar^2}{2I'} l'(l' + 1)$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \nu_e + \nu_v(v'', v') + \nu_r(l'', l') \quad \Delta l = 0, \pm 1, \quad \text{no } l'' = 0 \leftrightarrow l' = 0.$$

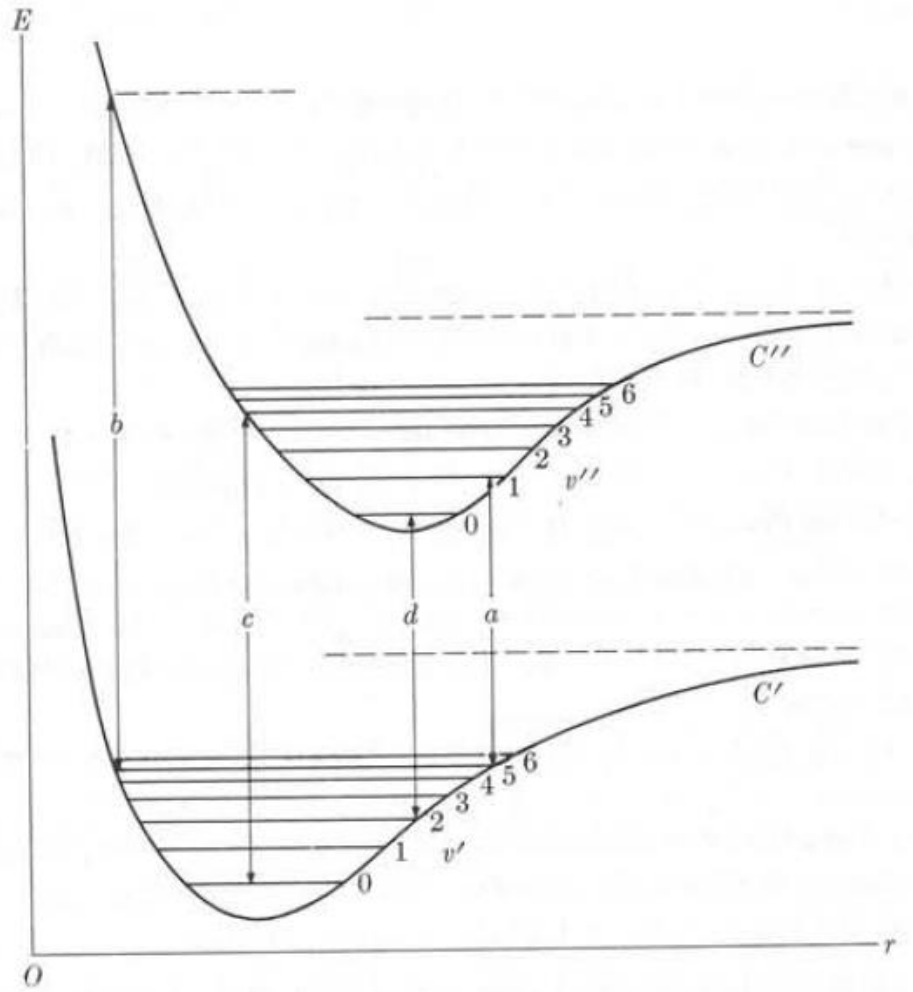
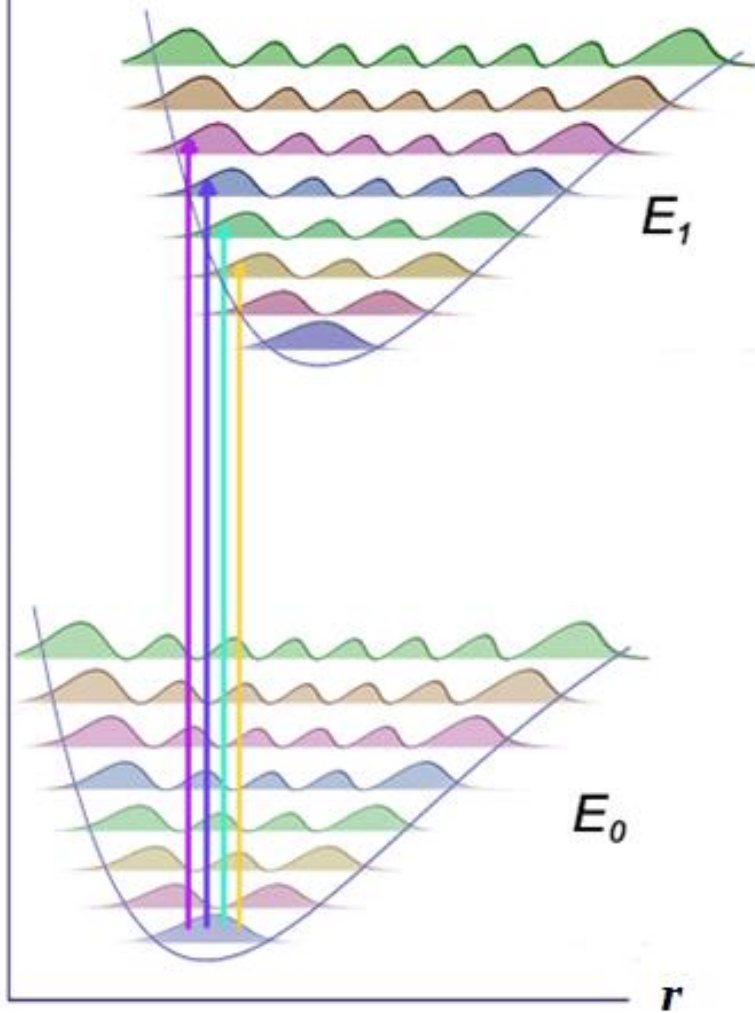
El espectro consiste en una serie de bandas. Cada banda corresponde a un valor dado de v' , v'' y todos los valores posibles de l'' y l' .

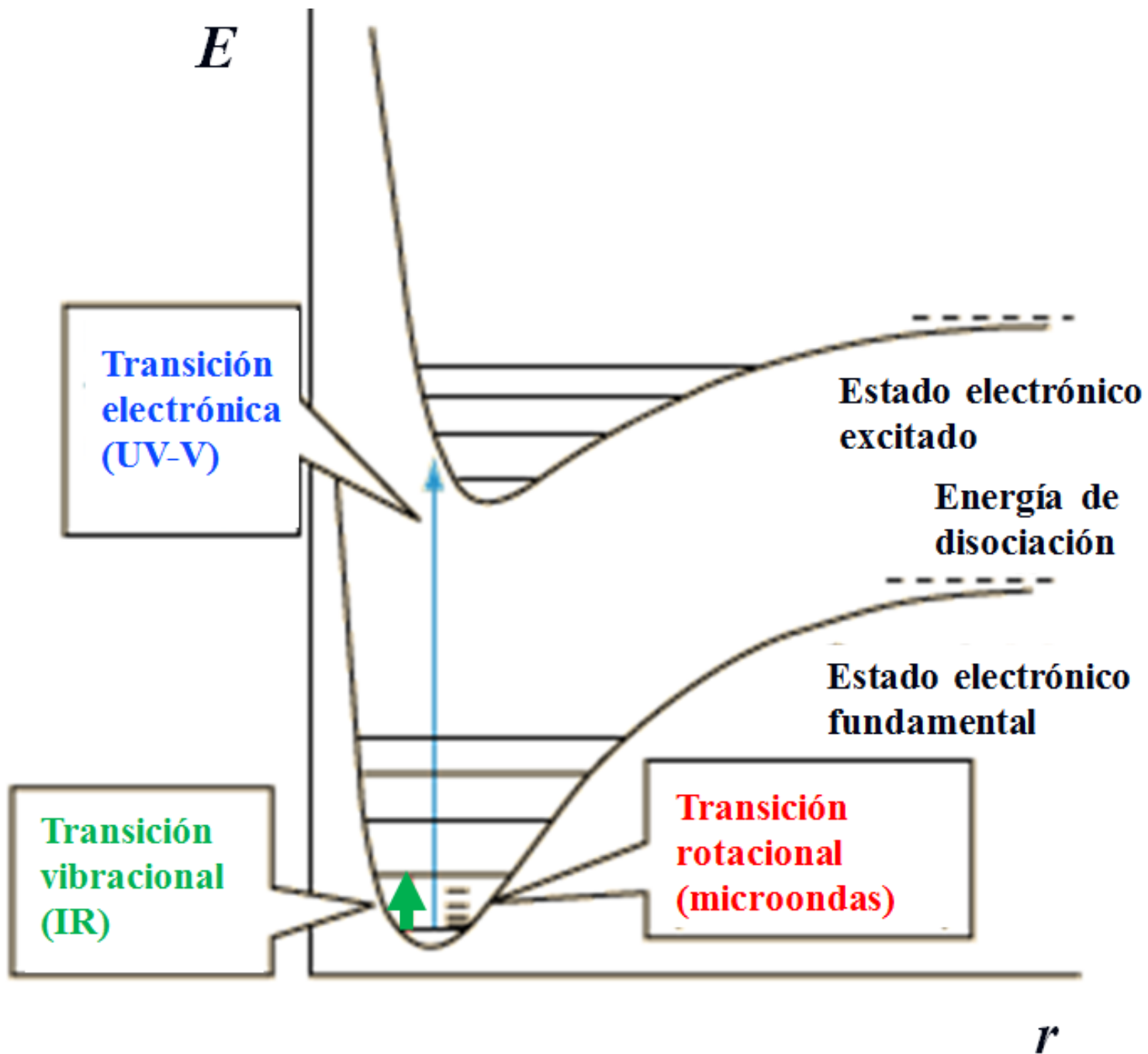
Recordar que para el análisis de las transiciones vibracionales se pueden despreciar los términos rotacionales

E

Principio de Franck-Condon

Transiciones vibracionales

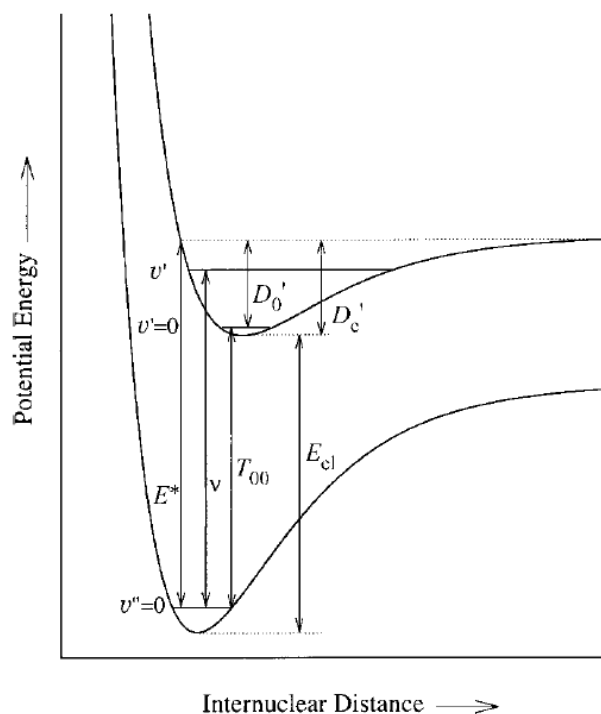




The Electronic Absorption Spectrum of Molecular Iodine: A New Fitting Procedure for the Physical Chemistry Laboratory

Christopher J. Pursell* and Lambert Doezema

Chemistry Department, Trinity University, 715 Stadium Drive, San Antonio, TX 78212; *cpursell@trinity.edu



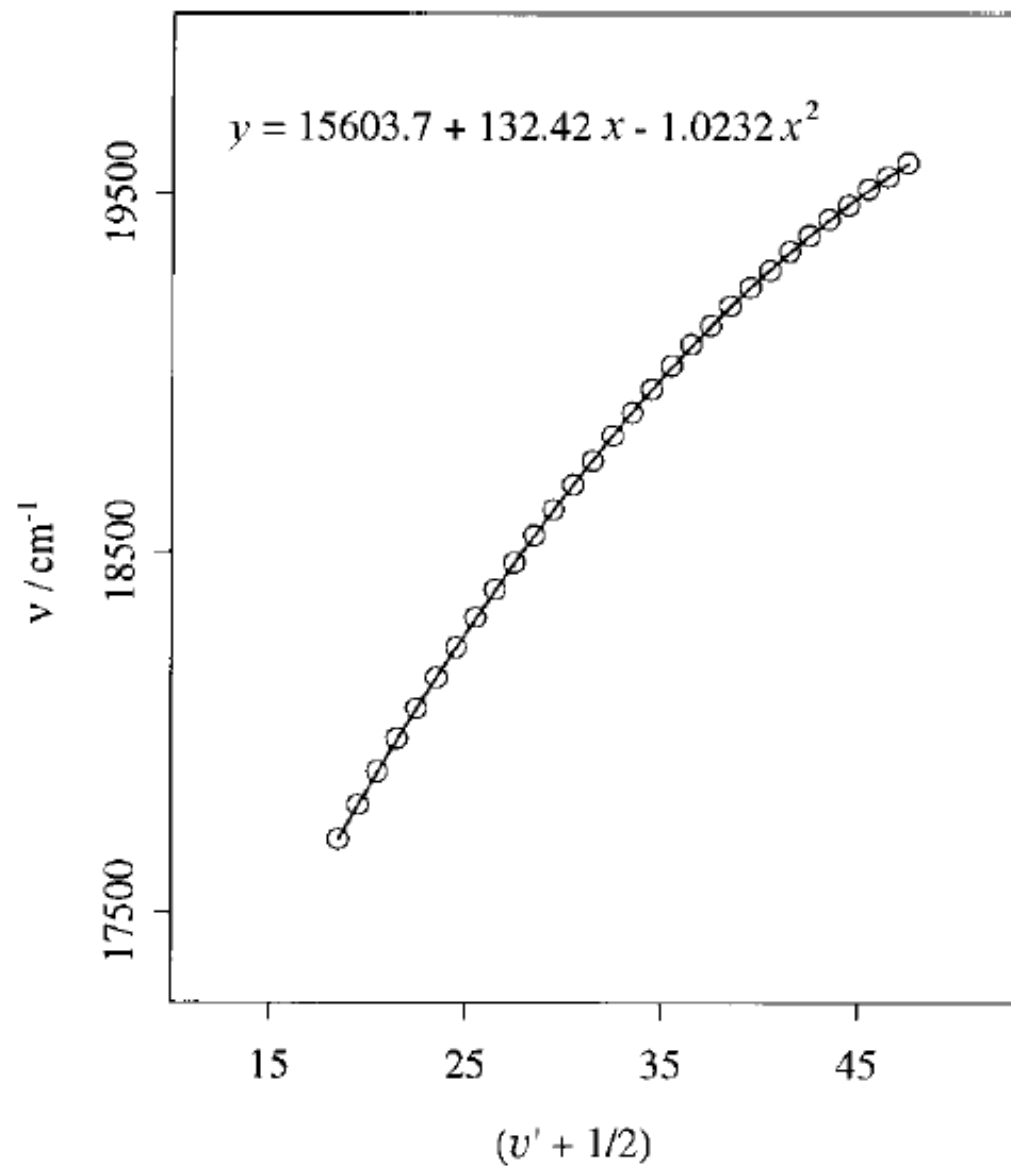
$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (1) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$v = E_{el} + \omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e' x_e'(v' + 1/2)^2 - \omega_e''(v'' + 1/2) + \omega_e'' x_e''(v'' + 1/2)^2 \quad (2)$$

$$v'' = 0 \quad v = \{E_{el} - \omega_e''/2 + \omega_e'' x_e''/4\} + \omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e' x_e'(v' + 1/2)^2 \quad (3)$$

$$v = a + b(v' + 1/2) + c(v' + 1/2)^2 \quad (4)$$

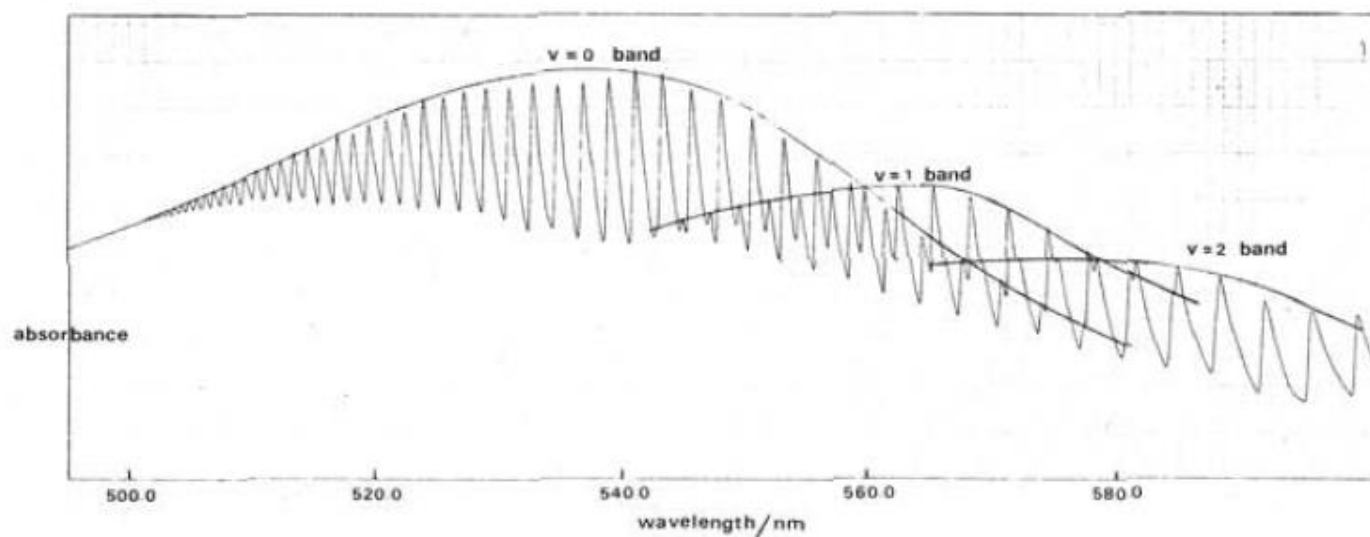
$$a = \{E_{el} - \omega_e''/2 + \omega_e'' x_e''/4\}, \quad b = \omega_e', \quad \text{and} \quad c = -\omega_e' x_e'.$$

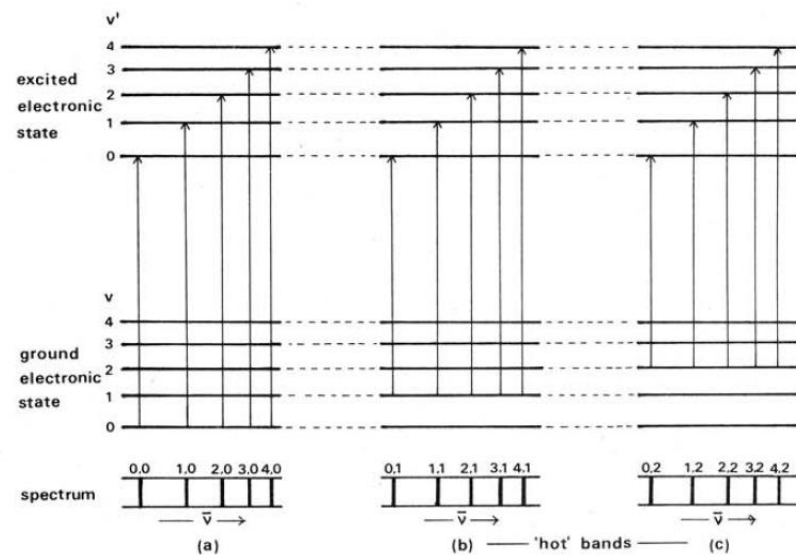
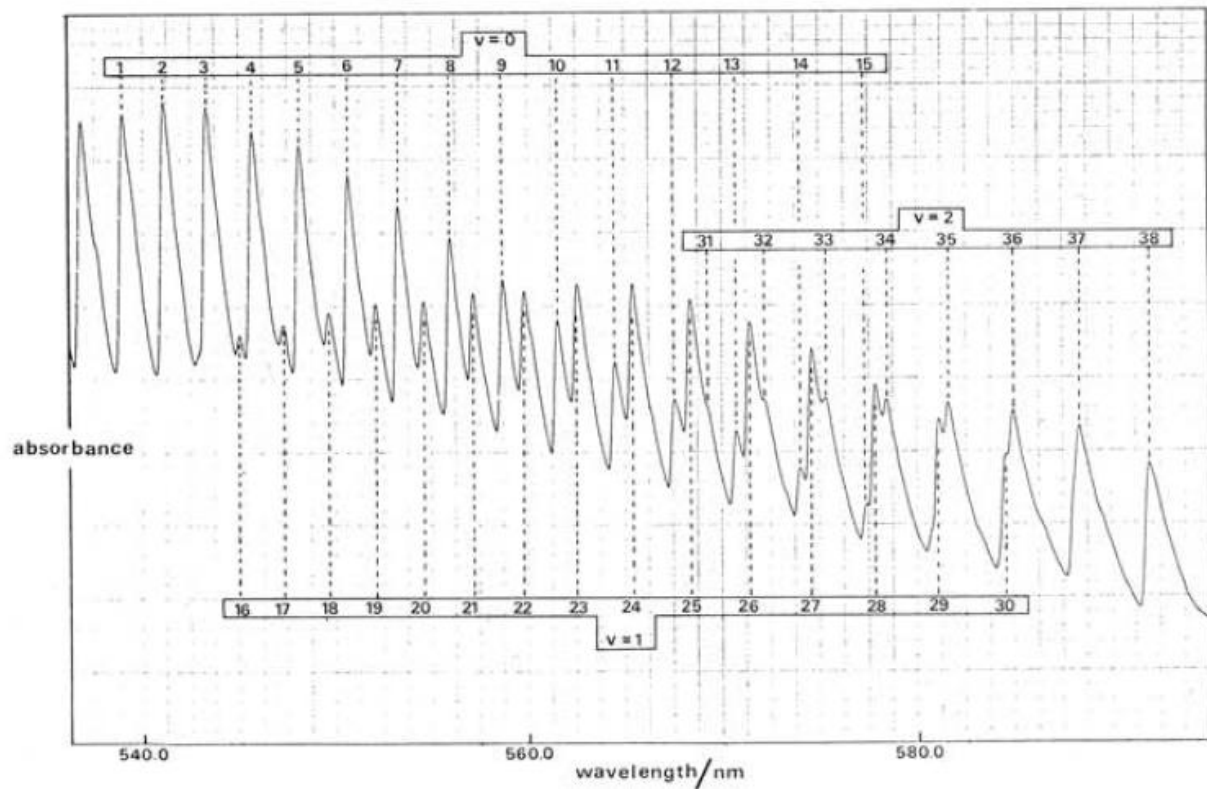


The Iodine Spectrum Revisited

R. B. Snadden

Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh EH14 4AS, Scotland





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
						$\therefore X = 213.8 \text{ cm}^{-1}$	$\therefore Y = 211.2 \text{ cm}^{-1}$

Transitions responsible for the three bands are shown in Figure 3. Comparison of the information in Figures 4(a) and 4(b) shows that

$$\bar{\nu}_{0,0} - \bar{\nu}_{0,1} = \bar{\nu}_{1,0} - \bar{\nu}_{1,1} = \bar{\nu}_{2,0} - \bar{\nu}_{2,1}, \text{ etc.} = X$$

Each of the above differences represents the energy difference (expressed as a wave number) between the vibrational levels $v = 0$ and $v = 1$ in the ground electronic state.

Now the pattern of allowed vibrational energy levels given by the Schrodinger equation for the Morse potential energy function is approximately

$$E_v = h\omega(v + 1/2) - xh\omega(v + 1/2)^2$$

where ω = oscillating frequency in hertz. The energy difference between the $v = 0$ and $v = 1$ states is therefore

$$\begin{aligned} E_1 - E_0 &= \Delta E_{1,0} = h\omega(1 - 2x) \\ &= hc\bar{\omega}(1 - 2x) \end{aligned}$$

Expressing this energy difference in spectroscopic units of cm^{-1} gives

$$\begin{aligned} \Delta E_{1,0}/hc &= \bar{\omega}(1 - 2x) \\ \therefore X &= \bar{\omega}(1 - 2x) \end{aligned} \tag{1}$$

Similarly, comparison of the information in Figures 4(b) and 4(c) yields

$$\bar{\nu}_{0,1} - \bar{\nu}_{0,2} = \bar{\nu}_{1,1} - \bar{\nu}_{1,2} = \bar{\nu}_{2,1} - \bar{\nu}_{2,2}, \text{ etc.} = Y$$

Here each of the above expressions represents the energy difference between the vibrational levels $\nu = 1$ and $\nu = 2$ in the ground electronic state.

$$\therefore E_2 - E_1 = \Delta E_{2,1} = h\omega(1 - 4x) = hc\bar{\omega}(1 - 4x)$$

$$\therefore \Delta E_{2,1}/hc = \bar{\omega}(1 - 4x)$$

$$\therefore Y = \bar{\omega}(1 - 4x) \quad (2)$$

$$212.8 = \bar{\omega}(1 - 2x) = \bar{\omega} - 2x\bar{\omega} \quad (3)$$

That this is the only correct match can be confirmed by obtaining diagonal values of $\Delta\bar{\nu}$ from the table. Such values do not fluctuate about a mean but either steadily increase or decrease.

Similarly the energy difference (in cm^{-1}) between the $\nu = 1$ and $\nu = 2$ vibrational levels of the ground electronic state fluctuates about a mean of 211.2 cm^{-1} . Hence from eq 2

$$211.2 = \bar{\omega}(1 - 4x) \quad (4)$$

Wave Numbers of "Lines" in the Iodine Spectrum

"Lines" originating at $\nu = 0$ "Line" No.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	"Lines" originating at $\nu = 1$ "Line" No.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	"Lines" originating at $\nu = 2$ "Line" No.	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{1,0}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_{2,1}/\text{cm}^{-1}$
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

$$\text{Mean} = 212.8$$

$$\therefore X = 213.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Mean} = 211.2$$

$$\therefore Y = 211.2 \text{ cm}^{-1}$$