

Espectro de absorción del vapor de yodo

Gustavo Funes*

Damián Gulich**

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

Resumen

En este informe se estudia el espectro de absorción de la molécula del vapor de yodo a fin de obtener y comparar con la literatura los posibles valores de las constantes que determinan la forma del potencial molecular.

1. Introducción

En condiciones normales de temperatura y presión, el yodo se encuentra en equilibrio con su fase vapor. Dicho vapor, confinado tiene una apariencia violácea, sugiriendo una interacción con la radiación en el espectro visible [1].

La molécula es diatómica, y su energía interna puede tomarse como suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional. Estas energías usualmente se expresan frecuencias espaciales, en unidades de cm^{-1} dividiendo por hc (c en cm/s):

$$T_{int} = T_{el} + G + F$$

donde $G = E_{vibr}$ y $F = E_{rot}$. La frecuencia espacial para una transición entre un estado inicial (1) y un estado final (2) más alto es simplemente $\tilde{\nu} = T_{int}^{(2)} - T_{int}^{(1)}$. El término de la diferencia de energía rotacional ($F^{(2)} - F^{(1)}$) no puede resolverse en esta experiencia, y por lo tanto se omite, en forma más explícita:

$$\tilde{\nu} = (T_{el}^{(2)} - T_{el}^{(1)}) + (G^{(2)} - G^{(1)}) \quad (1)$$

El espectro obtenido es el resultado de la transición entre el estado electrónico base y un estado

*gsv_f@yahoo.com.ar

**d_gulich@yahoo.com

excitado. Debido al desfasaje entre el estado base y el excitado, la transición se produce desde la base del estado fundamental a la parte superior del estado excitado y niveles inferiores del mismo (ver Fig. 1).

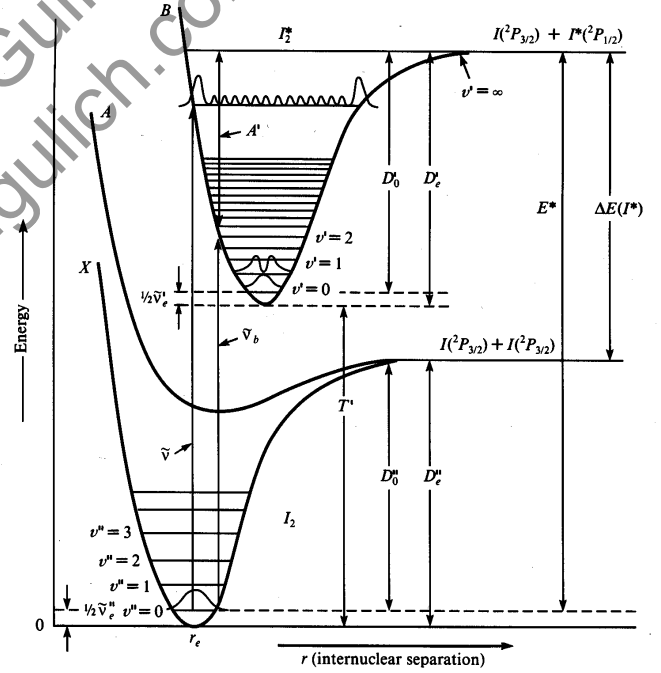


Fig. 1: Estados electrónicos de la molécula de yodo.

En estas condiciones, la transición entre estos estados de energía está dada por

$$\tilde{\nu} = (T_{el}^{(2)} - T_{el}^{(1)}) + [G^{(2)}(\nu_2) - G^{(1)}(\nu_1)] \quad (2)$$

donde

$$G^{(i)}(\nu_i) = \tilde{\nu}_e^{(i)} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e^{(i)} x_e^{(i)} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu}_e^{(i)} y_e^{(i)} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \quad (3)$$

Debido a la anarmonicidad de las vibraciones, se observa en el espectro una variación entre las distancias de los distintos niveles, haciéndolos más cercanos a medida que aumenta la energía de vibración, además, en el límite de disociación, el espaciado tiende a cero.

En el estado excitado, el espaciado $\Delta\tilde{\nu}$ entre $\nu_2 = 0$ y $\nu_2 = 1$ está dado por $G^{(2)}(1) - G^{(2)}(0)$. Usando las ecuaciones (2) y (3) hasta primer orden, podemos obtener en general:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e^{(2)} - 2\tilde{\nu}_e^{(2)} x_e^{(2)} (\nu_2 + 1) \quad (4)$$

donde $\tilde{\nu}_e^{(2)}$ es constante vibracional del estado excitado, mientras que $\tilde{\nu}_e^{(2)} x_e^{(2)}$ es la constante de anarmonicidad del estado excitado. Estos valores se obtienen experimentalmente dado que son diferencias de energía entre un par adyacente de bandas de absorción.

A fines de este reporte, se confeccionarán los gráficos de $\Delta\tilde{\nu}$ en función del número cuántico, conocidos como *gráficos de Birge-Sponer* [1, 4]. Ajustando los datos obtenidos con una cierta función $f(\xi)$ en el gráfico de Birge-Sponer, es posible obtener:

1. la constante vibracional del estado excitado,

$$\tilde{\nu}_e^{(2)} = f(0) \quad (5)$$

2. las energías de disociación del estado excitado como

$$D_e = D_o + \frac{\tilde{\nu}_e^{(2)}}{2} \quad (6)$$

donde

$$D_o = \int_1^{\xi_0} f(\xi) d\xi \quad (7)$$

y ξ_0 es la raíz de $f(\xi)$.

3. El factor de anarmonicidad $\tilde{\nu}_e^{(2)} x_e^{(2)}$ como la mitad del término lineal en cualquier aproximación.

Si se modela la energía potencial del estado excitado de la molécula diatómica con un potencial de

Morse [4], en función de las variables antes enunciadas, puede expresarse como

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-R_e)} \right]^2 + T_e \quad (8)$$

donde

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2\mu c}{D_e h}} \tilde{\nu}_e^{(2)} \quad (9)$$

($\mu = 1,053 \cdot 10^{-25}$ kg es la masa reducida de la molécula de yodo), $R_e = 2,979 \cdot 10^{-10}$ m es la distancia internuclear del estado excitado y $T_e = 15300 \text{ cm}^{-1}$ es la frecuencia de transición de estado base a estado base.

2. Procedimiento Experimental

Se utilizó un monocromador marca Digikrom. Se llevó la muestra de yodo a una temperatura de aproximadamente 40° C, de modo de aumentar la cantidad de moléculas sublimadas. Se iluminó un cilindro con vapor de yodo con una lámpara de tungsteno y la luz fue colectada por el monocromador. Para calibrar el espectro obtenido, se utilizó un beam splitter con el fin de recolectar simultáneamente luz de una lámpara de referencia de mercurio. Teniendo en cuenta las líneas del mercurio, es posible determinar la escala de calibración. La configuración puede verse en la Fig. 2.

3. Resultados y Análisis

Los espectros fueron guardados en forma matricial, y procesados para obtener las imágenes. Las mismas fueron analizadas en ImageJ [5], del cual se obtuvieron los perfiles de intensidad (Fig. 4, en la página 4). Finalmente estos perfiles fueron analizados en Origin con el objeto de encontrar las posiciones de los máximos y las diferencias entre sí. La calibración utilizada fue de 1 pixel=0.06 nm después de comparar con las líneas conocidas del espectro del mercurio, (546,08 nm; 576,96 nm; 579,07 nm) las mismas se observan en la Fig. 3, junto con el espectro de absorción del yodo. Del gráfico de absorción se ubicaron los máximos de la primer familia vibracional, que corresponde al salto desde el nivel 0 del estado fundamental a los niveles del estado excitado. Finalmente se obtuvieron las diferencias entre niveles adjuntos teniendo especial cuidado en



Fig. 2: Arreglo experimental. Arriba: configuración. Abajo: en funcionamiento.

la zona de transición. Según [1], la transición del nivel 0 (del fundamental) al 27 (del excitado) se corresponde con una longitud de onda de 541,2 nm y la transición del nivel 0 al 29 corresponde a 536,9 nm. De esta forma se correspondieron las diferencias de energía con su número cuántico. Las Figs. 5 y 6 muestran los resultados de la extrapolación de Birge-Sponer con ajustes lineal y polinómico (de orden 2) respectivamente.

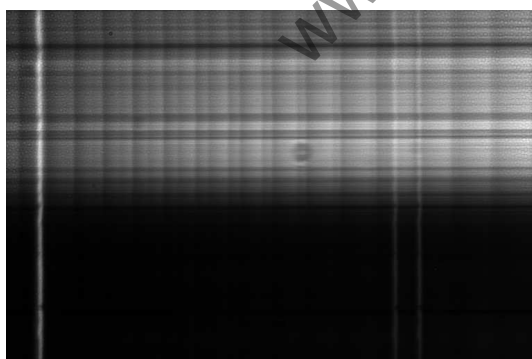


Fig. 3: Registro típico del espectrofotómetro.

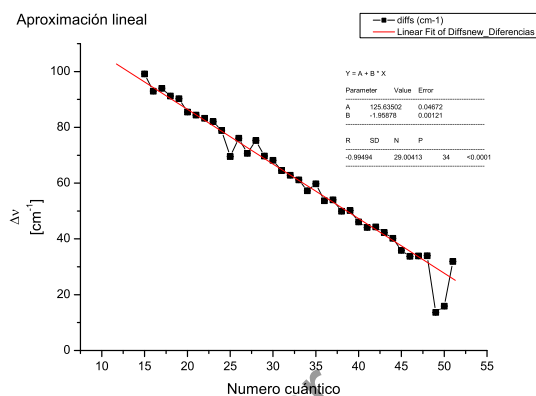


Fig. 5: $\Delta\nu$ en función del número cuántico y aproximación lineal. Número cuántico = $\nu + 1 = \xi$. Los errores no se aprecian a esta escala.

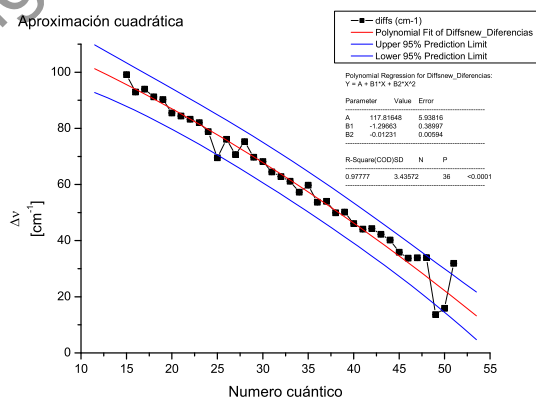


Fig. 6: $\Delta\nu$ en función del número cuántico y aproximación polinómica (grado 2). Número cuántico = $\nu + 1 = \xi$. Los errores no se aprecian a esta escala.

Para la aproximación lineal (Fig. 5) los resultados fueron para (7) y (6) ($\bar{\nu}_e^{(2)} =$

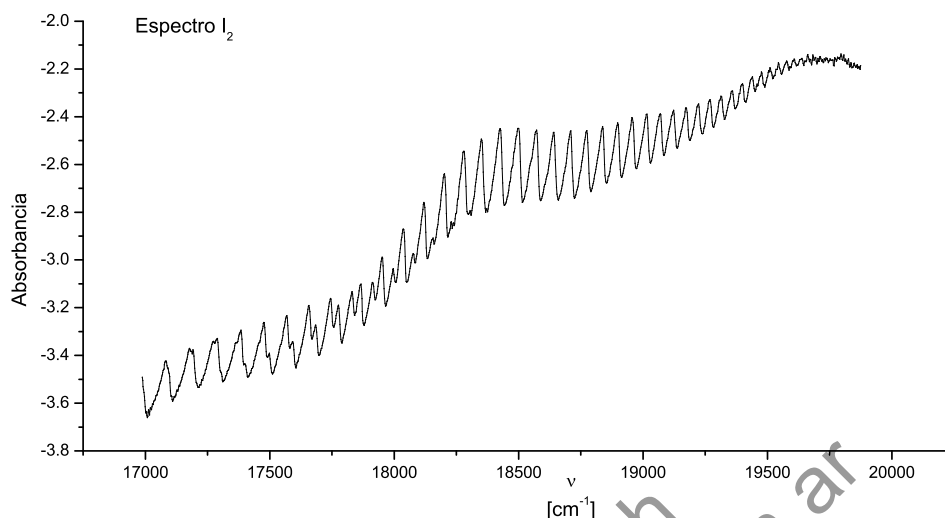


Fig. 4: Espectro de absorbanza en función de la frecuencia espacial.

$(123,67 \pm 0,05) \frac{1}{\text{cm}}$:

$$D_0 = \int_1^{64,13942} (123,67 - 1,958 \xi) d\xi \simeq (3782 \pm 5) \frac{1}{\text{cm}}$$

$$D_e \simeq (3844 \pm 5) \frac{1}{\text{cm}}$$

$$\beta = (1,93 \pm 0,02) \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{m}}$$

$$\tilde{\nu}_e^{(2)} x_e^{(2)} = (0,9794 \pm 0,0006) \frac{1}{\text{cm}}$$

Para la aproximación polinómica (Fig. 6) los resultados fueron $(\tilde{\nu}_e^{(2)}) = (118 \pm 6) \frac{1}{\text{cm}}$:

$$D_0 = \int_1^{58,43996} (118 - 1,3 \xi - 0,012 \xi^2) d\xi \simeq (4000 \pm 1000) \frac{1}{\text{cm}}$$

$$D_e \simeq (4059 \pm 1000) \frac{1}{\text{cm}}$$

$$\beta = (0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{m}}$$

$$\tilde{\nu}_e^{(2)} x_e^{(2)} = (0,65 \pm 0,2) \frac{1}{\text{cm}}$$

Los resultados se resumen en la Tabla 1 en la página siguiente.

Los potenciales ajustados con los parámetros calculados¹ se muestran en la figura 7 en la página siguiente.

4. Conclusiones

De acuerdo con la Tabla 1, los resultados de la aproximación lineal del gráfico de Birge-Sponer son consistentes con los valores usuales en la literatura. La discrepancia de la aproximación polinómica de orden 2 puede deberse a la falta de resolución de la experiencia en la zona de $\xi \rightarrow 0$. Estas discrepancias afectan dramáticamente el ancho de las curvas de $U(r)$ para el estado excitado (ver 7 en la página siguiente). Se sugiere profundizar en las distintas posibilidades de modelado de la curva de Birge-Sponer.

¹ Para el estado base, se tomaron valores de [4] de $\beta = 1,873/\text{Ang}$, $R_e = 2,66 \text{ Ang}$ y $D_e = 4398/\text{cm}$.

Variable	Aprox. lineal	Aprox. cuadrática	Valor referencia
$\tilde{\nu}_e^{(2)}$ [cm^{-1}]	$123,67 \pm 0,05$	118 ± 6	129,8 [7]
D_e [cm^{-1}]	3844 ± 5	4059 ± 1000	4273,45 [7]
β [10^{10}m^{-1}]	$1,93 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,1$	1,974 [4]
$\tilde{\nu}_e^{(2)} x_e^{(2)}$ [cm^{-1}]	$0,9794 \pm 0,0006$	$0,65 \pm 0,2$	0,985 [7]

Tab. 1: Resumen de los resultados.

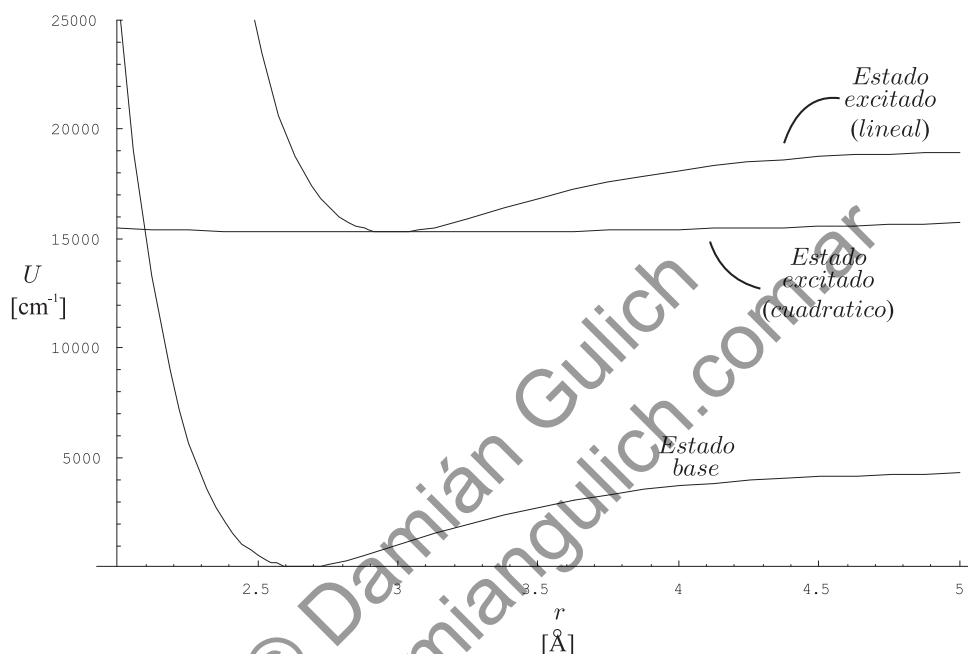


Fig. 7: Potenciales de Morse ajustados con los parámetros calculados.

Referencias

- [1] Absorption and Laser Induced Fluorescence Spectra of Molecular Iodine. http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments/iodine_spectroscopy/index.htm
- [2] Analysis of the Electronic Absorption Spectra of I_2 (g). http://www.mtech.edu/chem/syllabi/CHEM_338/Electronic%20Spectrum%20of%20I2/Electronic_Spectrum_of_I2.htm
- [3] Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the $B^3\Pi_{0u}^+$ State of Iodine, J. I. Steinfeld, R. N. Zare, L. Jones, M. Lesk, and W. Klemperer, J. Chem. Phys., 42, 25 (1965).
- [4] The Iodine Spectrum, Long, George; Zielinski, Theresa Julia. J. Chem. Educ. 1998 75 1192. http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments/iodine_spectroscopy/IodineSpectrum.pdf
- [5] Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2006.
- [6] Elements of diatomic molecular spectra, H. Brian Dunford. Addison-Wesley, 1968
- [7] Molecular Spectroscopy of I_2 , U. Diemer, H. J. Jodl. Bibliografía de la Cátedra.