

# Espectro molecular del yodo

Caradonna Antonio, 13-10223

*Laboratorio avanzado de física I, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.*

(Enero, 2019)

En este informe se estudia el espectro de absorción de la molécula de yodo en la región visible para esto se utilizan dos procedimientos. Primero, el clásico método de extrapolación de Birge-Sponer. Luego, se usa un ajuste polinómico que permite hallar todas las constantes moleculares con mayor facilidad y de forma más clara. Los resultados obtenidos son aceptables, aunque difieren levemente de los valores ya conocidos en libros de referencia.

## I. INTRODUCCIÓN

Las moléculas son agrupaciones de átomos que se comportan como una partícula. Una molécula estable se forma cuando la energía total de la combinación es menor que la de los átomos separados. El estado de ligamiento implica una fuerza de atracción entre los átomos y los dos casos extremos de enlaces químicos son el enlace covalente y el enlace iónico.

Los enlaces covalentes son aquellos en los que uno o más pares de electrones son compartidos.

Los enlaces iónicos consisten en que uno o más electrones de un átomo son retirados y se unen a otro átomo, resultando en iones positivos y negativos que se atraen entre sí.

Por otro lado, las moléculas diatómicas pueden ser heteronucleares u homonucleares. Las primeras están constituidas por dos elementos diferentes mientras que los segundos poseen el mismo elemento, como es el caso de  $I_2$ , la molécula diatómica de yodo.

Además, las moléculas pueden estar en su estado base o en algún estado excitado y los espectros de emisión y absorción se deben a transiciones que ocurren entre estados de energía permitidos.

Para una molécula diatómica, la densidad de carga total electrónica es simétrica con respecto al eje o dirección que contiene a los núcleos de la molécula. Por lo tanto, el momento orbital angular en la dirección vertical ( $L_z$ ) se conserva. Más aún, los núcleos de la molécula pueden vibrar alrededor de la posición de equilibrio de la molécula y, además, ambos pueden rotar alrededor del centro de masa. La energía de cada uno de estos movimientos está cuantizada. Así, se espera que haya muchos más niveles de energía en una molécula que en un átomo.

La energía de una molécula es electrónica, vibracional y rotacional. Por cada estado electrónico hay un conjunto de estados vibracionales y por cada estado vibracional hay un conjunto de estados rotacionales.

## II. MONTAJE EXPERIMENTAL

Para este experimento el montaje es sencillo. Se utiliza una fuente luminosa, un tubo de vidrio con vapor de yodo a baja presión, una lente convergente, el espectrómetro Ocean Optics HR4000 y un computador con el software del espectrómetro.



Figura 1: Esquema del montaje experimental para el experimento de espectro molecular del yodo.

El funcionamiento es muy simple. Primero, la luz del bombillo pasa a través del tubo de vidrio e incide sobre las moléculas de yodo, éstas absorben radiación y pasan a otros niveles excitados. Los fotones que emiten las moléculas durante estas transiciones salen por el otro lado del tubo, se enfocan con la lente y entran por la fibra óptica para llegar al espectrómetro.

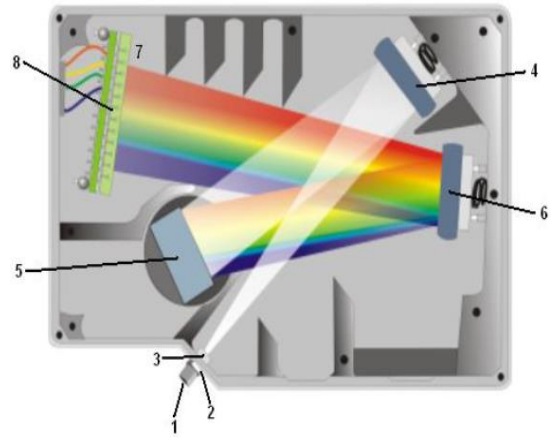


Figura 2: Espectrómetro Ocean Optics HR4000

Donde

- 1) Conector SMA
- 2) Abertura
- 3) Filtro
- 4) Espejo colimador
- 5) Rejilla difractora
- 6) Espejo de enfoque
- 7) Detector

Finalmente, la señal llega al computador a través de un cable USB y el software forma el respectivo espectro.

### III. MARCO TEÓRICO

En la figura 3 se observa el diagrama de energía potencial para la molécula de yodo con sus tres primeros niveles electrónicos. Además, las rayas horizontales representan los niveles vibracionales. Para moléculas, se usa la aproximación de Born-Oppenheimer, que supone que los electrones responden instantáneamente al movimiento de los núcleos debido a que son mucho más livianos.

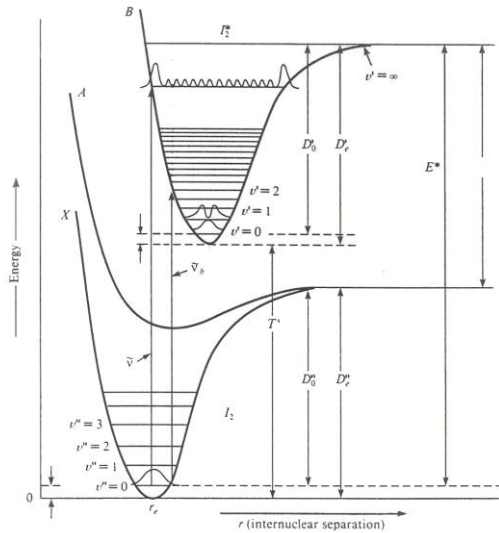


Figura 3: Diagrama de energía potencial para molécula de yodo.

Una función potencial que se utiliza para describir la energía potencial que experimenta la molécula de yodo es el potencial de Morse

$$U(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$$

Donde  $D_e$  es la energía desde el fondo del pozo hasta la disociación y  $r_e$  es la distancia internuclear de equilibrio entre los átomos de yodo para algún estado. Además,  $a$  es una constante que viene dada por

$$a = \bar{\nu}_e \left( \frac{2\pi^2 c \mu}{h D_e} \right)^{1/2}$$

Donde  $\bar{\nu}_e$  es la frecuencia harmónica vibracional de un estado electrónico dado medida en  $\text{cm}^{-1}$  y  $\mu$  es la masa reducida.

Existen funciones potenciales más precisas pero la mayor ventaja del potencial de Morse es que su ecuación de Schrödinger se puede resolver exactamente. Al hacerlo, se obtiene que las energías vibracionales vienen dadas por

$$E_{vib}(v) = \bar{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Donde  $x_e = \frac{\bar{\nu}_e}{4D_e}$

Luego, la energía total para cualquier estado vibracional viene dada por la suma de sus energías electrónicas y vibracionales. Las contribuciones de las energías traslacionales y rotacionales se pueden despreciar debido a que son muy pequeñas en comparación a la electrónica.

$$E_{tot}(n, v) = T_n + \bar{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

El propósito de este experimento es encontrar la mayor cantidad de parámetros posibles a partir del espectro molecular del yodo. Para esto, se empieza utilizando la condición de Bohr

$$E_{fotón} = \Delta E_m$$

Donde  $\Delta E_m$  es la diferencia de energía entre estados electrónicos-vibracionales. Ya es bien conocido que

$$E_{fotón} = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Y dividiendo entre  $hc$  para expresar la energía en  $\text{cm}^{-1}$ ,

$$E_{fotón} = \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

Para hallar los valores de  $\Delta E_m$  se usa la conservación del momento angular para obtener a qué estados electrónicos se pueden acceder y el principio de Franck-Condon para obtener a qué estado vibracional se accede.

El principio de Franck-Condon dice que la redistribución de los electrones que resulta de una transición electrónica ocurre instantáneamente con respecto al movimiento de los núcleos. Por esta razón las transiciones se dibujan con una línea vertical, porque no hay movimiento de los núcleos durante la absorción de fotones. Entonces, de este principio surgen dos consecuencias importantes para la molécula de yodo:

- 1) Como los pozos de potencial están substancialmente espaciados en el eje x, no se observan transiciones del estado base a otros estados con  $v'$  pequeños.
- 2) Tampoco se observan transiciones para  $v'$  muy grande. Las transiciones observadas son entre  $v' = 20$  y  $v' = 50$ .

Finalmente, la energía de los fotones absorbidos viene dada por la diferencia de energía entre los estados inicial y final.

$$\Delta E_{tot}(v') = E'_{tot,f}(v') - E''_{tot,i}(0)$$

Y podemos reescribir utilizando la ecuación para  $E_{tot}(n, v)$

$$\Delta E_{tot}(v') = T' + \bar{\nu}'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}'_e x'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \bar{\nu}''_e \left( \frac{1}{2} \right) + \bar{\nu}''_e x''_e \left( \frac{1}{4} \right)$$

Donde (‘‘) representa el estado inicial y (‘) el estado final.

Por otro lado, se pueden extraer valores de parámetros directamente del espectro de absorción del yodo. Esto se consigue comparando líneas espectrales halladas en el laboratorio con energías teóricas basadas en las soluciones de la ecuación anterior.

$$E_{fotón} = \Delta E_{tot}(v')$$

Como todas las transiciones de interés son desde el mismo estado base, podemos eliminar  $T'$  y reescribir

$$\Delta E_{fotón} = \Delta(\Delta E_{tot}(v'))$$

$$\Delta E_{fotón} = \Delta E_{tot}(v' + 1) - \Delta E_{tot}(v')$$

Finalmente,

$$\Delta E_{fotón} = \bar{\nu}'_e - 2\bar{\nu}'_e x'_e(v' + 1) = \Delta E_{vib}$$

De esta ecuación se puede graficar  $\Delta E_{fotón}$  vs  $(v' + 1)$ . Lo que se conoce como una gráfica de Birge-Sponer.

Por otro lado, existe otro método para obtener los constantes moleculares del espectro de absorción del yodo y es a través de un ajuste polinómico.

De la ecuación de la energía absorbida por los fotones mencionada anteriormente,

$$\Delta E_{tot}(v') = T' + \bar{\nu}'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}'_e x'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \bar{\nu}''_e \left( \frac{1}{2} \right) + \bar{\nu}''_e x''_e \left( \frac{1}{4} \right)$$

Podemos reescribir de la siguiente manera:

$$\Delta E_{tot}(v') = \left[ T' - \bar{\nu}''_e \left( \frac{1}{2} \right) + \bar{\nu}''_e x''_e \left( \frac{1}{4} \right) \right] + \bar{\nu}'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}'_e x'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2$$

Es evidente que es un polinomio de segundo grado, donde:

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

Con

$$a = \left[ T' - \bar{\nu}''_e \left( \frac{1}{2} \right) + \bar{\nu}''_e x''_e \left( \frac{1}{4} \right) \right]$$

$$b = \bar{\nu}'_e$$

$$c = -\bar{\nu}'_e x'_e$$

Luego, de este ajuste en la gráfica se pueden obtener las constantes moleculares deseadas.

El origen de la banda electrónica viene dado por

$$T_{00} = a + \frac{b}{2} + \frac{c}{4}$$

Para determinar la profundidad del pozo de potencial,

$$D'_e = D'_0 + \frac{\bar{\nu}'_e}{2} - \frac{\bar{\nu}'_e x'_e}{4}$$

Con

$$D'_0 = E^* - T_{00}$$

$$E^* = a - b^2/4c$$

Donde  $D'_0$  es la energía de disociación y  $E^*$  es el máximo nivel de vibración.

### IV. RESULTADOS

Antes de observar el espectro del yodo se debe observar espectros de moléculas conocidas para comprobar la calibración del espectrómetro.

Para la lámpara de mercurio,

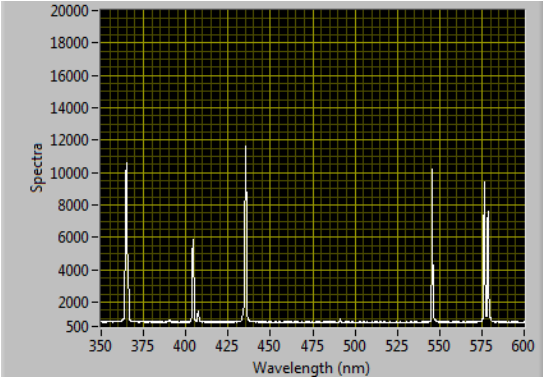


Figura 4: Espectro del mercurio

Teórico (nm)	Experimental (nm)
435.8	435 ± 1
546.1	546 ± 1
577.0	576 ± 1
579.1	579 ± 1

Tabla 1: Espectro del mercurio.

Para la lámpara de sodio,

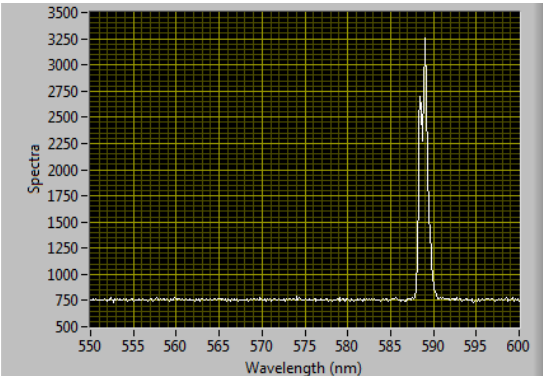
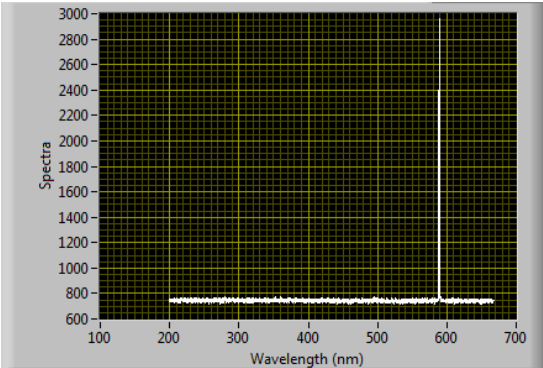


Figura 5: Espectro del sodio

Teórico (nm)	Experimental (nm)
589.0	588.5 ± 0.5
589.6	589 ± 0.5

Tabla 2: Espectro del sodio.

Para un bombillo de luz amarillo se obtuvo,

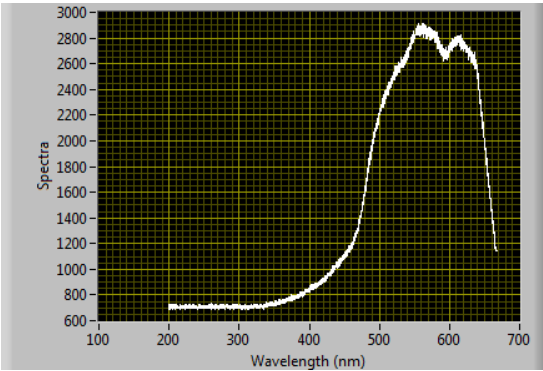


Figura 6: Espectro de Boltzmann para bombillo común de luz amarilla.

Así, se observa que el espectrómetro está calibrado.

Ahora, si se coloca el bombillo a través del tubo con gas de yodo a baja presión se observa lo siguiente:

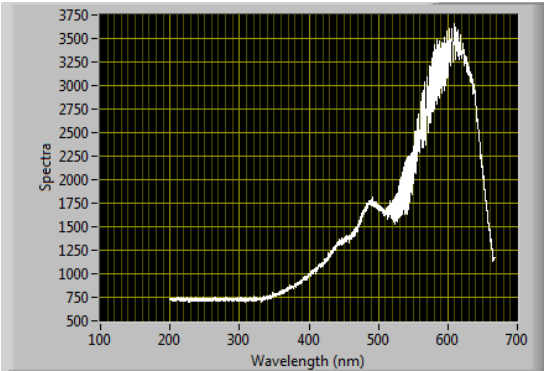


Figura 7: Espectro del yodo a través de bombillo de luz amarilla.

Se observan las primeras dos bandas del espectro del yodo

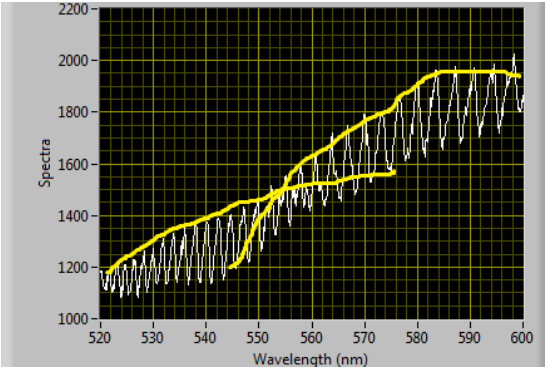


Figura 9: Espectro del yodo con primeras dos bandas delimitadas.

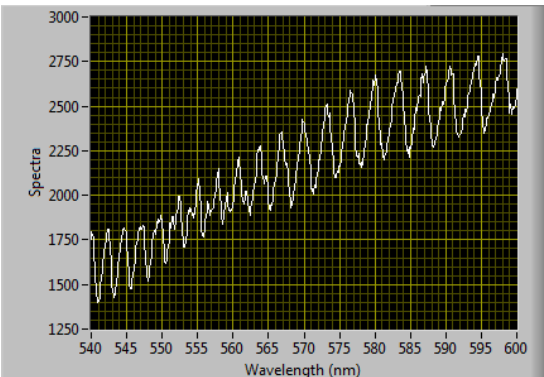
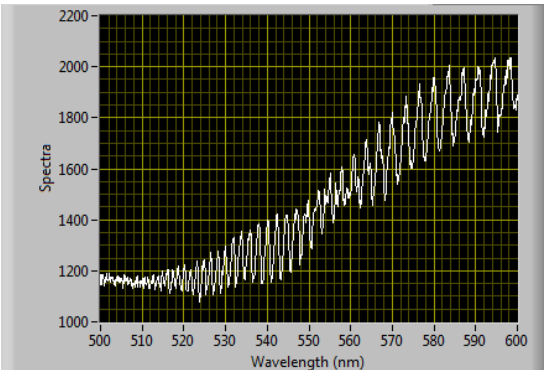


Figura 8: Espectro del yodo entre 500-600 nm.

Al realizar el análisis correspondiente, se realiza el gráfico de Birge-Sponer y se obtienen los siguientes resultados

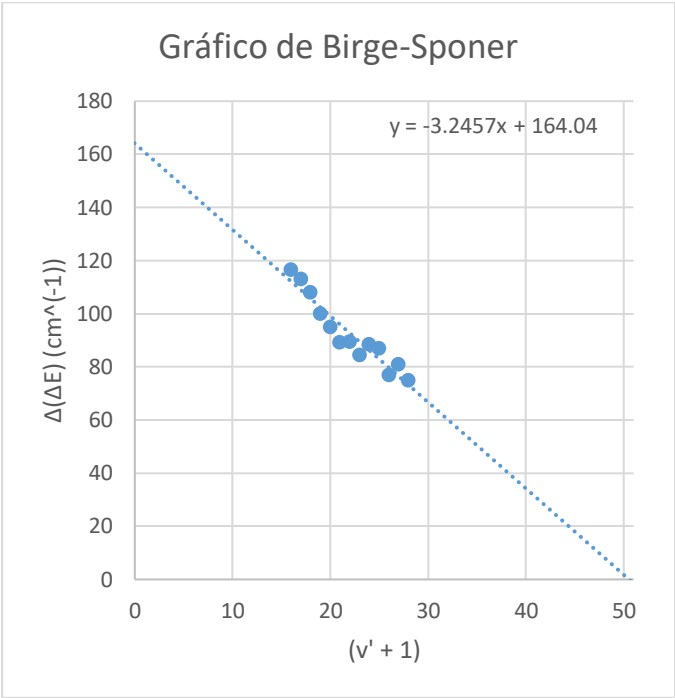


Gráfico 1: Gráfico y extrapolación de Birge-Sponer

Por otro lado, utilizando el método del ajuste polinómico se obtuvo:

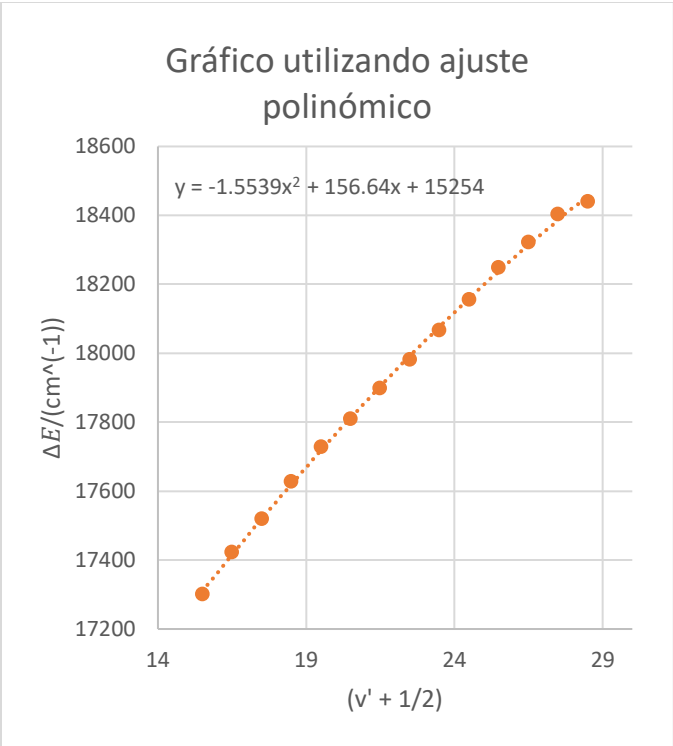


Gráfico 2: Ajuste polinómico del espectro de absorción del yodo.

	Birge-Sponer ( $\text{cm}^{-1}$ )	Polinómico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref
$\bar{\nu}'_e$	164.04	156.64	132.11
$\bar{\nu}'_e x'_e$	3.2457	1.5539	1.051
$T_{00}$	15345	15333	15689
$E^*$	19237	19202	19735
$D'_0$	4165	3869	4046
$D'_e$	4248	3948	4112

Tabla 3: Comparación entre los métodos utilizados con los valores de referencia.

Vemos que para  $\bar{\nu}'_e$ , la diferencia entre el valor obtenido usando el método de Birge-Sponer y la referencia es de 19.46% mientras que la diferencia entre ajuste polinómico y la referencia es de 15.66%.

La tabla 4 muestra las diferencias entre ambos métodos y el error con respecto a los valores de referencia.

	A(%)	B(%)	C(%)
$\bar{\nu}'_e$	19.46	15.66	4.51
$\bar{\nu}'_e x'_e$	67.62	32.36	52.12
$T_{00}$	2.24	2.32	0.08
$E^*$	2.61	2.77	0.20
$D'_0$	2.87	4.57	7.12
$D'_e$	3.21	4.16	7.08

Tabla 4: A es la diferencia entre el método de Birge-Sponer y la referencia. B es la diferencia entre el ajuste polinómico y la referencia. C es la diferencia entre ambos métodos utilizados.

Observamos que para algunos valores se obtiene un mejor resultado del gráfico de Birge-Sponer mientras que para otros se obtiene un mejor valor del ajuste polinómico.

Luego, se calentó el tubo de gas de yodo y se observó un espectro menos suave, con más picos y bandas calientes. Esto se debe a la excitación de las moléculas debido a la temperatura

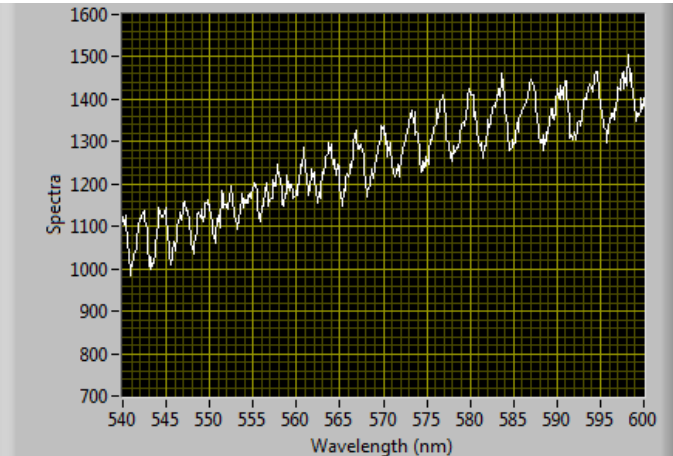


Figura 10: Espectro del yodo entre 540nm y 600nm a una temperatura equivalente a 0.71mV.

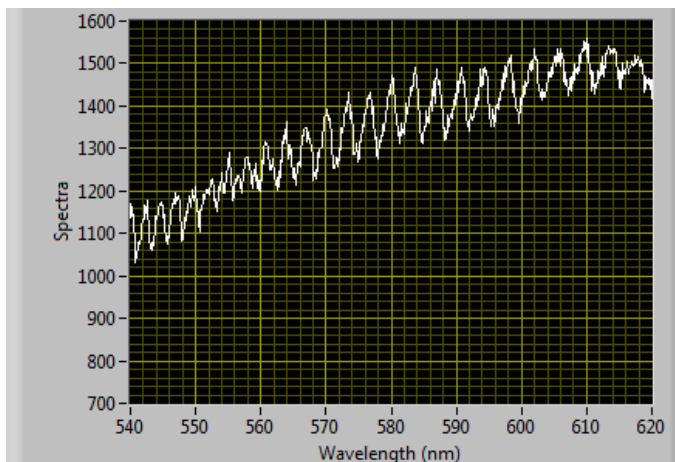


Figura 11: Espectro del yodo entre 540 nm y 600 nm a una temperatura equivalente a 1.65 mV.

## V. CONCLUSIONES

A pesar de la diferencia entre los valores reportados y los valores de referencia, que se pudieron producir por errores sistemáticos a la hora de realizar las mediciones como, por ejemplo, no apagar las luces del laboratorio, errores cometidos por mi parte al interpretar los espectros encontrados o usar lentes que no estaban en buen estado, ya que para la calibración se colocó la fuente luminosa directamente frente a la fibra óptica. Se puede decir que se logró hallar el espectro molecular del yodo y las constantes moleculares deseadas. De este modo, queda en evidencia la efectividad de las técnicas teóricas utilizadas como la aproximación de Born-Oppenheimer, el principio de Franck-Condon y la utilización del potencial de Morse que, como ya se dijo, no es el ideal pero es el que se puede resolver completamente.

Además, se observó la formación de las bandas calientes en el espectro del yodo a medida que se aumenta la temperatura. No se pudo realizar el experimento a bajas temperaturas debido a la no disponibilidad de nitrógeno.

## VI. REFERENCIAS

- [1] R.B. Snadden, *The Iodine Spectrum Revisited*. Herlot-Watt University, Scotland. 1987.
- [2] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand and Reinhold Co. (1950)
- [3] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV, Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand and Reinhold Co. (1950)
- [4] C. J. Pursell, L. Doezeema. *The Electronic Absorption Spectrum of Molecular Iodine: A New Fitting Procedure for the Physical Chemistry Laboratory*. Texas, 1999.
- [5] Shoemaker, D. P, Garland C. W, Nibler J. W. *Experiments in Physical Chemistry*. 6<sup>th</sup> ed. New York, 1996.