



Infrarosso

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

La regione infrarossa si estende da $1\text{ }\mu\text{m}$ a $1000\text{ }\mu\text{m}$. Di solito si riportano le frequenze infrarosse come numeri d'onda: $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda = \nu/c$, dove c è la velocità della luce in cm/s . In tal modo la regione si estende da 10000 cm^{-1} a 10 cm^{-1}

Questo esperimento riguarda la struttura fine rotazionale dello spettro vibrazionale infrarosso di una molecola lineare come HCl. Da un'interpretazione dei dettagli di questo spettro è possibile ricavare il momento d'inerzia della molecola e quindi la separazione internucleare. Inoltre dalla frequenza vibrazionale si ricava la costante di forza che è una misura della forza di legame. Studiando anche DCI si può osservare anche l'effetto isotopico.



Vibro e ruoto

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Come visto a lezione, il modello più semplice per una diatomica che vibra è l'oscillatore armonico, mentre per una diatomica che ruota è il rotatore rigido

$$E(\mathbf{v}) = h\nu(\mathbf{v} + 1/2) \quad (27)$$

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \quad (28)$$



Termini

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Siccome una molecola vibra e ruota contemporaneamente, usando i termini in cm^{-1} al posto delle energie abbiamo

$$T(\mathbf{v}, J) = \frac{E(\mathbf{v}, J)}{hc} = \tilde{\nu}_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e x_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^2 + B_e J(J+1) + \\ - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2})J(J+1) \quad (29)$$

Dove

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c} \quad (30)$$



Energia potenziale

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

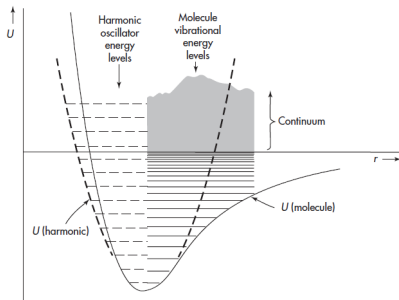


Figura: Schematic diagram showing potential energy U as a function of internuclear separation r for a diatomic molecule. The harmonic potential U_{harm} is indicated by the dashed curve. The vibrational levels are also shown



Regole di selezione

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Le regole di selezione sono $\Delta v = \pm 1$ and $\Delta J = \pm 1$

Ma, per una molecola diatomica **anarmonica** la regola $\Delta J = \pm 1$ è **ancora valida**, mentre deboli transizioni $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ etc. (sovratoni) sono stavolta osservabili

In ogni caso, la transizione più intensa, è da $v'' = 0$ a $v' = 1$.



Regole di selezione

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Le regole di selezione sono $\Delta v = \pm 1$ and $\Delta J = \pm 1$

Ma, per una molecola diatomica **anarmonica** la regola $\Delta J = \pm 1$ è **ancora valida**, mentre deboli transizioni $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ etc. (sovratoni) sono stavolta osservabili

In ogni caso, la transizione più intensa, è da $v'' = 0$ a $v' = 1$.

Ma questa transizione è associata a una pletora di transizioni.

Per $J'' - > J'' \pm 1$ abbiamo rispettivamente

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + (2B_e - 3\alpha_e) + (2B_e - 4\alpha_e)J'' - \alpha_e J''^2 \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (31)$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (2B_e - 2\alpha_e)J'' - \alpha_e J''^2 \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (32)$$

dove abbiamo trascurato D_e



Rami

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

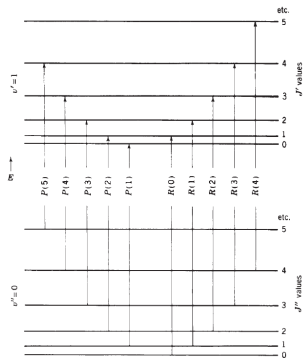
Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

Le due serie di righe in Eqs. (31) e (32) sono chiamate rami R e P





Distorsione

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Ora, se α_e fosse trascurabile, le eq. precedenti [es.

$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + (2B_e - 3\alpha_e) + (2B_e - 4\alpha_e)J'' - \alpha_e J''^2$] darebbero una serie di righe equispaziate di $2B_e$ tranne per una riga mancante a $\tilde{\nu}_0$. Ma l'interazione roto-vibrazionale (non-zero α_e) avvicina le righe nel ramo R e allontana le righe nel ramo P

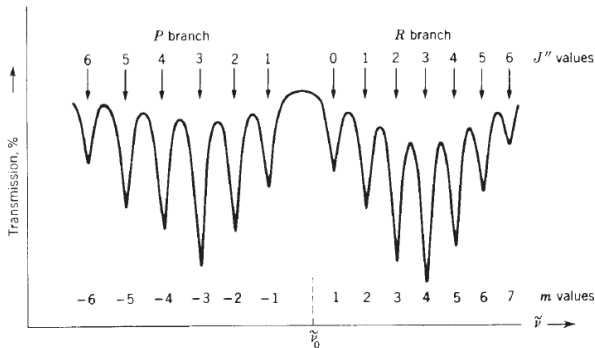


Figura: Schematic vibrational-rotational infrared spectrum for a diatomic molecule.



Regressione lineare

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

Se ora introduciamo una quantità m , dove $m = J'' + 1$ per il ramo R e $m = -J''$ per il ramo P, possiamo ridurre le eqs. (31) e (32) a una sola equazione:

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + (2B_e - 2\alpha_e)m - \alpha_e m^2 \quad (33)$$

dove m assume ovviamente valori interi e $m = 0$ porta alla frequenza $\tilde{\nu}_0$ della transizione (proibita) puramente vibrazionale. Reintroducendo il termine D_e della Eq. (29), l'Eq. (33) diventa

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + (2B_e - 2\alpha_e)m - \alpha_e m^2 - 4D_e m^3 \quad (34)$$

Così siamo riusciti ad avere una forma su cui fare una regressione lineare per determinare i parametri $\tilde{\nu}_0$, B_e , α_e , D_e .



Isotopi - rotatore

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Se si ha una sostituzione isotopica, la distanza di legame di equilibrio r_e e la costante di forza k non cambiano, perché dipendono solo dagli elettroni di legame.

Però, cambia la massa ridotta e quindi cambiano le vibrazioni e le rotazioni.
Per le rotazioni, dalla definizione di B_e ed I , abbiamo

$$\frac{B_e^*}{B_e} = \frac{\mu}{\mu^*} \quad (35)$$

dove un asterisco distingue un isotopo dall'altro



Isotopi - oscillatore

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

Per un oscillatore armonico, la frequenza in numeri d'onda $\tilde{\nu}_e$ è

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (36)$$

il che porta alla relazione

$$\frac{\tilde{\nu}_e^*}{\tilde{\nu}_e} = \left(\frac{\mu}{\mu^*} \right)^{1/2} \quad (37)$$



Isotopi - oscillatore

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Tuttavia $\tilde{\nu}_0^*/\tilde{\nu}_0$ è in realtà diverso da questa formula (armonica) perché si ha una deviazione del vero potenziale rispetto alla forma quadratica, vedi slide 24. Una migliore approssimazione è

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 + c(r - r_e)^3 + d(r - r_e)^4 \quad (38)$$

Si può dimostrare ¹ che i termini c e d portano proprio al singolo termine $-\tilde{\nu}_e x_e (\mathbf{v} + 1/2)^2$ in Eq. (29).

Quindi:

$$\frac{\tilde{\nu}_e^* x_e^*}{\tilde{\nu}_e x_e} = \frac{\mu}{\mu^*} \quad (39)$$

Ossia

$$\tilde{\nu}_0^* = \tilde{\nu}_e^* - 2\tilde{\nu}_e^* x_e^* = \tilde{\nu}_e (\mu/\mu^*)^{1/2} - 2\tilde{\nu}_e x_e \frac{\mu}{\mu^*} \quad (40)$$

¹I. N. Levine, Molecular Spectroscopy, chap. 4, Wiley-Interscience, New York (1975); Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules, 2d ed., chap. III, reprint ed., Krieger, Melbourne, FL (1989)



Cosa fare in pratica?

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

- Indicizzare i picchi di HCl e DCI (35 e 37)
- Effettuare una regressione lineare per stimare i parametri dei due fitting: quadratico e cubico
- Confrontare i due risultati
- Calcolare momento di inerzia, costante di forza e distanza interatomica per le 4 specie in esame
- Confrontare con i valori di letteratura ²

²NIST Chemistry WebBook at <http://webbook.nist.gov>.



I_2

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

Spettroscopia vibronica: I_2



Spettri elettronici

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Sebbene gli spettri elettronici delle fasi condensate siano in genere piuttosto ampi e non strutturati, gli spettri di piccole molecole nella fase gassosa spesso rivelano una ricchezza di linee vibrazionali e rotazionali risolte.

Tali spettri possono essere analizzati per fornire una grande quantità di informazioni sulla struttura molecolare e sulle curve di energia potenziale per gli stati elettronici fondamentali ed eccitati.

Lo spettro di assorbimento UV/Vis del vapore di iodio molecolare è un eccellente esempio, con bande vibrazionali discrete a risoluzione moderata anche se la struttura rotazionale non si vede

In questo esperimento verrà analizzato lo spettro di assorbimento di I₂ per ottenere frequenze vibrazionali, anarmonicità, energie di legame e altri parametri molecolari per gli stati elettronici fondamentale e primo eccitato



Parametri ottenibili

Errori &
Laboratorio

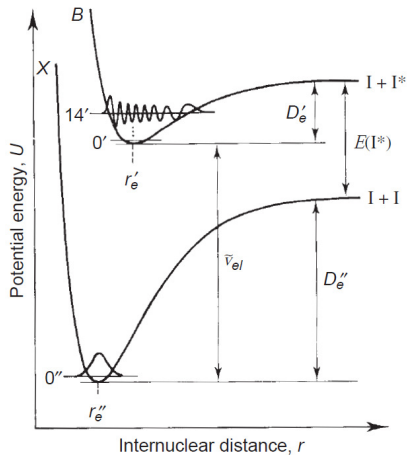
Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2





Somma di energie

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

L'energia (interna) di una molecola biatomica può essere separata

$$E_{int} = E_{el} + E_v + E_r$$

passando in numeri d'onda come per l'HCl:

$$T_{int}(\text{cm}^{-1}) = E_{int}/hc = T_{el} + G + F$$

Esplicitando:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= T'_{el} - T''_{el} + G(\mathbf{v}') - G(\mathbf{v}'') + F(J') - F(J'') \\ &= \tilde{\nu}_{el} + G(\mathbf{v}') - G(\mathbf{v}'')\end{aligned}\tag{41}$$

il contributo rotazionale è stato omissso perché non visibile, come detto



Termine vibrazionale

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Per un oscillatore anarmonico, come abbiamo visto:

$$G(\mathbf{v}) = \tilde{\nu}_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e x_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^2 + \tilde{\nu}_e y_e(\mathbf{v} + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (42)$$

ma il termine cubico è piccolo, quindi alla fine abbiamo

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}'_e(\mathbf{v}' + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}'_e x'_e(\mathbf{v}' + \frac{1}{2})^2 - \tilde{\nu}''_e(\mathbf{v}'' + \frac{1}{2}) + \tilde{\nu}''_e x''_e(\mathbf{v}'' + \frac{1}{2})^2 \quad (43)$$

Noti i numeri quantici \mathbf{v}' e \mathbf{v}'' , possiamo effettuare una regressione lineare per ottenere $\tilde{\nu}_{el}$, $\tilde{\nu}'_e$, $\tilde{\nu}'_e x'_e$, $\tilde{\nu}''_e$, $\tilde{\nu}''_e x''_e$.



Approccio alternativo

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

In alternativa ci si può concentrare sulla determinazione di $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}_e x_e$ per un solo stato elettronico. **Questo si applicherà allo stato elettronico eccitato, mediante il grafico di Birge-Sponer:**

$$\begin{aligned}\Delta G(\mathbf{v}') &= G(\mathbf{v}' + 1, \mathbf{v}'') - G(\mathbf{v}', \mathbf{v}'') = \\ &= \tilde{\nu}'_e(\mathbf{v}' + \frac{1}{2} + 1) - \tilde{\nu}'_e x'_e(\mathbf{v}' + \frac{1}{2} + 1)^2 - \tilde{\nu}'_e(\mathbf{v}' + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}'_e x'_e(\mathbf{v}' + \frac{1}{2})^2 = \quad (44) \\ &= \tilde{\nu}'_e - 2\tilde{\nu}'_e x'_e(\mathbf{v}' + 1)\end{aligned}$$

Dove ovviamente passando alla seconda riga abbiamo smesso di indicare \mathbf{v}'' perché non cambia in questo grafico.

$\Delta G(\mathbf{v}')$ vs \mathbf{v}' , detto grafico di Birge-Sponer, avrà pendenza $-2\tilde{\nu}'_e x'_e$ e intercetta $\tilde{\nu}'_e - 2\tilde{\nu}'_e x'_e$.



Energie di dissociazione

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

A causa dell'anarmonicità, la spaziatura fra livelli vibrazionali adiacenti decresce all'aumentare di \mathbf{v} e diventa zero al punto di dissociazione della molecola. Dalla (44), $\mathbf{v} = \mathbf{v}_{max}$ a cui ciò avviene è $\mathbf{v}_{max} = 1/(2x_e) - 1$. Sostituendo nella Eq. (42) otteniamo la D_e necessaria per dissociare in atomi:

$$D_e = G(\mathbf{v}_{max}) = \frac{\tilde{\nu}_e(1/x_e - x_e)}{4} \quad (45)$$

Ovviamente, l'energia D_0 per dissociare dal livello $\mathbf{v} = 0$ è minore di D_e di un valore pari all'energia di punto zero, $G(0) = \tilde{\nu}_e/2 - \tilde{\nu}_e x_e/4$, dunque

$$D_0 = \frac{\tilde{\nu}_e(1/x_e - 2)}{4} \quad (46)$$



La testa di banda - 1

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

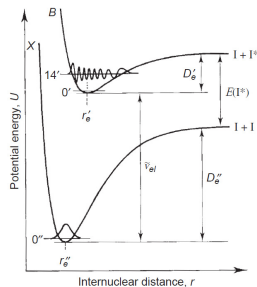
Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCl/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

Nel caso di HCl/DCI non cambiavamo stato elettronico ma solo vibrazionale, quindi si poteva assumere con ragionevole accuratezza che B_e fosse uguale in stato iniziale e finale. Qui NO! Infatti, $B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c}$ dipende dalla distanza di equilibrio che è ragionevolmente diversa nei due stati elettronici





La testa di banda - 2

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

Dunque per l'esattezza il termine rotazionale sarebbe:

$$B'_e J'(J' + 1) - B''_e J''(J'' + 1) \quad (47)$$

Si può dimostrare che usando una combinazione lineare di B'_e e B''_e possiamo ottenere una parabola in m (ricorda nel capitolo HCl, $m = -J$ per il ramo P, mentre vale $m = J + 1$ per il ramo R):

$$B'_e J'(J' + 1) - B''_e J''(J'' + 1) = \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B'_e + B''_e)m + (B'_e - B''_e)m^2 \quad (48)$$

Questo implica che la spaziatura fra le linee di ciascun ramo non è costante, al contrario, si ha una lieve asimmetria dovuta al termine quadratico.



La testa di banda - 3

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

$B'_e - B''_e \neq 0$, quindi se $B' < B''$ si ha un massimo nel ramo R e poi le linee **torneranno indietro!**.



La testa di banda - 3

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

$B'_e - B''_e \neq 0$, quindi se $B' < B''$ si ha un massimo nel ramo R e poi le linee **torneranno indietro!**.

Questa inversione nella progressione delle righe per bassi valori di J causa il fenomeno della **testa di banda**, che per I_2 avviene a $J = 2$. Dopodiché il ramo R si ripiega su se stesso e si fonde con il ramo P al punto che si vede solo una singola **banda** per ciascuna transizione vibrazionale.



La testa di banda - 3

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

$B'_e - B''_e \neq 0$, quindi se $B' < B''$ si ha un massimo nel ramo R e poi le linee **torneranno indietro!**.

Questa inversione nella progressione delle righe per bassi valori di J causa il fenomeno della **testa di banda**, che per I_2 avviene a $J = 2$. Dopodiché il ramo R si ripiega su se stesso e si fonde con il ramo P al punto che si vede solo una singola **banda** per ciascuna transizione vibrazionale.

Questo implica anche che la frequenza misurata al massimo sarà più bassa della frequenza vibrazionale “pura” $\tilde{\nu}_0$ assunta nella Eq. (43).



La testa di banda - 3

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

$B'_e - B''_e \neq 0$, quindi se $B' < B''$ si ha un massimo nel ramo R e poi le linee **torneranno indietro!**.

Questa inversione nella progressione delle righe per bassi valori di J causa il fenomeno della **testa di banda**, che per I_2 avviene a $J = 2$. Dopodiché il ramo R si ripiega su se stesso e si fonde con il ramo P al punto che si vede solo una singola **banda** per ciascuna transizione vibrazionale.

Questo implica anche che la frequenza misurata al massimo sarà più bassa della frequenza vibrazionale “pura” $\tilde{\nu}_0$ assunta nella Eq. (43).

Questo errore non è costante e varia tra i 20 e i 50 cm^{-1} per I_2 all'aumentare di \mathbf{v}' .



La testa di banda - 3

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

$B'_e - B''_e \neq 0$, quindi se $B' < B''$ si ha un massimo nel ramo R e poi le linee **torneranno indietro!**.

Questa inversione nella progressione delle righe per bassi valori di J causa il fenomeno della **testa di banda**, che per I_2 avviene a $J = 2$. Dopodiché il ramo R si ripiega su se stesso e si fonde con il ramo P al punto che si vede solo una singola **banda** per ciascuna transizione vibrazionale.

Questo implica anche che la frequenza misurata al massimo sarà più bassa della frequenza vibrazionale “pura” $\tilde{\nu}_0$ assunta nella Eq. (43).

Questo errore non è costante e varia tra i 20 e i 50 cm^{-1} per I_2 all'aumentare di \mathbf{v}' . Al contrario, la differenza $\tilde{\nu}_{head} - \tilde{\nu}_0$ è piuttosto bassa e varia fra 0 e 0.13 cm^{-1} .

Per tale ragione qui useremo frequenze misurate alla testa di banda, ossia al minimo.



Assegnazione

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

L'assegnazione dei picchi non è banale ed è stata stabilita, dopo molte controversie ³

Laser	L (nm air)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹ vac.)	Transizione
Argon ion	514.5	19429.81	43-0

³Misurazione fatta in S. Gerstenkern and P. Luc, Atlas du Spectra d'Absorption de la Molecule d'Iode, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1978).
Assegnazione fatta in P. Luc, J. Mol. Spectrosc. 80, 41 (1980)



Deslandres

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

$\begin{matrix} \backslash v'' \\ v' \end{matrix}$	0	1	2	3	Average differences
0	39 698.8 (1 087.4)	38 376.5 (1 090.7)	37 068.7 (1 086.8)	—	(1 088)
1	40 786.2 (1 072.9)	39 467.2 (1 069.0)	38 155.5	36 861.3 (1 071.6)	(1 071)
2	41 859.1	40 536.2	—	37 932.9	
3	—	41 597.4	40 288.3	—	

Figura: Deslandres table of PN bands1 (Band-head frequencies in cm^{-1} . Differences between the entries in rows 0 and 1, 1 and 2 are in parentheses.)

- 1 Le **frequenze** lungo la diagonale devono essere simili (perché corrispondono a transizioni con uguale Δv)
- 2 Le **separazioni** fra righe successive devono lievemente diminuire all'aumentare di v'
- 3 Le **separazioni** fra due colonne adiacenti devono rimanere costanti lungo le varie righe



Deslandres

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	Average differences
0	39 698.8 (1 087.4)	38 376.5 (1 090.7)	37 068.7 (1 086.8)	—	(1 088)
1	40 786.2 (1 072.9)	39 467.2 (1 069.0)	38 155.5	36 861.3 (1 071.6)	(1 071)
2	41 859.1	40 536.2	—	37 932.9	
3	—	41 597.4	40 288.3	—	

Figura: Deslandres table of PN bands¹ (Band-head frequencies in cm^{-1} . Differences between the entries in rows 0 and 1, 1 and 2 are in parentheses.)

- 1 Le **frequenze** lungo la diagonale devono essere simili (perché corrispondono a transizioni con uguale Δv)
- 2 Le **separazioni** fra righe successive devono lievemente diminuire all'aumentare di v'
- 3 Le **separazioni** fra due colonne adiacenti devono rimanere costanti lungo le varie righe



Deslandres

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	Average differences
0	39 698.8 (1 087.4)	38 376.5 (1 090.7)	37 068.7 (1 086.8)	—	(1 088)
1	40 786.2 (1 072.9)	39 467.2 (1 069.0)	38 155.5	36 861.3 (1 071.6)	(1 071)
2	41 859.1	40 536.2	—	37 932.9	
3	—	41 597.4	40 288.3	—	

Figura: Deslandres table of PN bands1 (Band-head frequencies in cm^{-1} . Differences between the entries in rows 0 and 1, 1 and 2 are in parentheses.)

- 1 Le **frequenze** lungo la diagonale devono essere simili (perché corrispondono a transizioni con uguale Δv)
- 2 Le **separazioni** fra righe successive devono lievemente diminuire all'aumentare di v'
- 3 Le **separazioni** fra due colonne adiacenti devono rimanere costanti lungo le varie righe



Cosa fare in pratica?

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I_2

- Assegnare le transizioni tramite la tabella di Deslandres
- Effettuare una regressione lineare per stimare i parametri del fitting
- Calcolare D_e e D_0 per i due stati elettronici
- Calcolare e disegnare il grafico di Birge-Sponer; confrontare i parametri ottenuti con quelli del fitting multiplo di cui sopra
- Confrontare con i valori di letteratura ⁴

⁴NIST Chemistry WebBook at <http://webbook.nist.gov>.



Bibliografia

Errori &
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia
vibronica: I₂

D. P. Shoemaker - **Experiments in Physical Chemistry** - McGraw-Hill