

## Esercizio 7

Trascurando gli effetti di distorsione centrifuga e di anarmonicità parte dello spettro d'assorbimento IR di un campione gassoso di CO a T ambiente ha righe ...2132, 2136, 2144, 2148....  $\text{cm}^{-1}$ . Si chiede di:

- a) Valutare numericamente tutte le informazioni sulla molecola che possono essere ricavate da questo spettro.
- b) Disegnare lo spettro che si ottiene irraggiando il campione con radiazione em non risonante di  $21000 \text{ cm}^{-1}$ , indicando i valori numerici delle sue principali caratteristiche.
- c) Indicare quali tra le informazioni ottenute ai punti a) e b) possono servire a caratterizzare il potenziale di Morse della molecola.

## Esercizio 17

Le molecole di una miscela gassosa di  $\text{H}_2$  e  $\text{HCl}$  sono ben descritte dal potenziale di Morse

$$V(R) = D_e \left[ e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{\alpha(R-R_0)} \right] \quad (1)$$

con  $D_0 = 4.75 \text{ eV}$ ,  $R_0 = 0.74 \text{ \AA}$  ed  $\alpha = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$  per  $\text{H}$  e  $D_0 = 4.62 \text{ eV}$ ,  $R_0 = 1.27 \text{ \AA}$  ed  $\alpha = 1.87 \text{ \AA}^{-1}$  per  $\text{HCl}$ . Supponendo che la miscela sia ad  $1\text{K}$  si valuti:

- a) Lo spettro di assorbimento della miscela sia per la parte rotazionale pura che per quella rotovibrazionale;
- b) come in a) per lo spettro Raman.

## Esercizio 18

Sapendo che la costante rotazionale di  $\text{H}_2$  vale  $60.8 \text{ cm}^{-1}$  e il quanto vibrazionale  $4395 \text{ cm}^{-1}$ , valutare (in ampiezze relative e frequenze) gli spettri rotovibrazionali in assorbimento e Raman di una miscela gassosa di  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  e  $\text{D}_2$  in parti uguali (si supponga che per tutta la durata dell'esperimento il rapporto tra le tre componenti della miscela resti costante) a temperatura ambiente. Si supponga di eccitare l'effetto Raman con radiazione di  $5000 \text{ \AA}$ . Si valuti anche la temperatura massima al disopra della quale non sarebbe più possibile distinguere almeno una componente della miscela.

## Esercizio 20

Parte dello spettro d'assorbimento di una molecola AB a  $T=30$  K è composto dalle seguenti righe:  $211,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $212,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $213,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $215,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $216 \text{ cm}^{-1}$ ,  $216,9 \text{ cm}^{-1}$ . Sapendo che la massa dell'atomo A è 100 u.a. e quella dell'atomo B 30 u.a. determinare:

- a) la distanza d'equilibrio  $R_0$  della molecola;
- b) il valore di K corrispondente al massimo dello spettro d'assorbimento della molecola;
- c) quanto vale, in approssimazione armonica, la forza che si esercita tra i due atomi quando la distanza fra essi è  $4 \text{ \AA}$ .

## Esercizio 25

Parte dello spettro di assorbimento di un gas di molecole biatomiche a temperatura ambiente è composto dalle righe in  $\text{cm}^{-1}$ : 2785.8; 2809.0; 2831.6; 2853.6; 2875.1; 2916.2; 2935.9; 2955.0; 2973.3; 2991.0

- a) calcolare il rapporto tra le distanze d'equilibrio che le molecole possiedono negli stati vibrazionali coinvolti nelle transizioni associate allo spettro;
- b) valutare, in  $\text{cm}^{-1}$ , la frequenza vibrazionale;
- c) indicare perchè al crescere del numero quantico rotazionale la differenza tra righe contigue dello spettro aumenta nella branca P e diminuisce nella branca Q.

## Esercizio 4

Un gas formato da molecole AB è eccitato con radiazione em monocromatica di  $\nu = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Questa radiazione è in grado di produrre una transizione dallo stato fondamentale, vibrazionale ed elettronico,  $v_0 = 0$ ,  $\epsilon_0$  al primo stato eccitato  $v_1 = 0$ ,  $\epsilon_1$ . Valutare:

- a) il quanto vibrazionale dello stato fondamentale, sapendo che la transizione Franck-Condon di diseccitazione avviene a  $3.4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  e  $v_0 = 5$

- b) l'energia di legame della molecola nel suo stato fondamentale, sapendo che la più bassa energia che si osserva nella transizione di diseccitazione  $v_0, \epsilon_0 \Rightarrow v_1, \epsilon_1$  vale  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- c) il potere risolutivo necessario per osservare tutto lo spettro della completa diseccitazione allo stato  $v_0 = 0, \epsilon_0$ . Si trascurino la struttura rotazionale delle righe e i termini anarmonici, sia elettrici che meccanici, del potenziale dello stato fondamentale.

## Esercizio 12

Il potenziale di Morse:

$$V(R) = E(\infty) + D_e \left[ e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{\alpha(R-R_0)} \right] \quad (2)$$

ben descrive due configurazioni elettroniche (1,2) di una molecola di  $\text{N}_2$ . Queste configurazioni in approssimazione armonica hanno la stessa frequenza vibrazionale di  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , ma i minimi delle rispettive curve di potenziale distano di  $\Delta R$ . Sapendo che il massimo di assorbimento per transizioni elettroniche dallo stato vibrazionale fondamentale della configurazione 1 si ha in corrispondenza dello stato vibrazionale con  $v=2$  della configurazione elettronica 2, determinare:

- a) la distanza fra i due minimi delle curve di potenziale;
- b) se il parametro  $\alpha_2 = 0.8\alpha_1$  qual' è lo stato elettronico più legante fra i due.

## Esercizio 14

Una molecola biatomica, i cui nuclei hanno massa 32 e 16 volte quella del protone, si trova in uno stato elettronico eccitato, ben descritto dal potenziale di Morse

$$V(R) = E_1(\infty) + D_e \left[ e^{-2\alpha(R-R_1)} - 2e^{\alpha(R-R_1)} \right] \quad (3)$$

con  $\alpha = 2.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_1(\infty) = 2000 \text{ cm}^{-1}$  e nel livello vibrazionale  $v=1$ . La molecola decade al livello elettronico e vibrazionale fondamentale emettendo un fotone di energia  $2200 \text{ cm}^{-1}$ . Sapendo che il quanto di energia vibrazionale dello stato fondamentale e dello stato eccitato sono di  $700 \text{ cm}^{-1}$  e di  $500 \text{ cm}^{-1}$  rispettivamente, si calcoli l'energia di ionizzazione della molecola nello stato fondamentale. Si assuma che anche lo stato elettronico

fondamentale possa essere descritto con un potenziale di Morse e che per questo stato  $E(\infty) = 0$ .

## Esercizio 24

L'energia di uno stato eccitato della molecola DCl è ben descritta dal potenziali di Morse:

$$V(R) = E_1(\infty) + D_e \left[ e^{-2\alpha(R-R_1)} - 2e^{\alpha(R-R_1)} \right] \quad (4)$$

con  $D_e=0.5$  eV,  $\alpha=2.5 \cdot 10^8$  cm<sup>-1</sup> e  $E_1=0.2$  eV.

- a) Si calcoli l'energia vibrazionale dello stato eccitato.
- b) Conoscendo l'energia di prima ionizzazione della molecola ( $\text{DCl} \rightarrow \text{DCl}^+ + e^-$ ) pari a 1.3 eV e l'energia di dissociazione dello ione  $\text{DCl}^+$  pari a 5 eV, si determini l'energia della transizione del livello vibrazionale  $v_F = 0$  dello stato elettronico fondamentale, al livello  $v_E = 3$  dello stato elettronico eccitato, tenendo conto dei termini anarmonici al primo ordine nello stato eccitato e trascurandoli in quello fondamentale. L'energia di prima ionizzazione del Cl ( $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+ + e^-$ ) è 1.6 eV.