Problema 1

Una molecola biatomica di massa ridotta μ nello stato fondamentale F ha una frequenza vibrazionale ν_F ed un'energia di dissociazione D_F. Il primo stato elettronico eccitato E ha una frequenza vibrazionale ν_E, la sua energia può essere ben descritta col potenziale di Morse

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

La molecola viene eccitata con una radiazione di frequenza ν_A al livello vibrazionale dello stato E $v_E = 3$; la molecola poi rilassa al livello $v_E = 0$ e da qui compie una transizione al livello vibrazionale dello stato F $v_F = 2$, emettendo una radiazione di frequenza ν_B. Ricavare le frequenze ν_A e ν_B, trascurando effetti anarmonici e di distorsione centrifuga. Assumere i dati seguenti: $E_0 = 20000$ cm^{-1}, $D_F = 18000$ cm^{-1}, $\nu_F = 2000$ cm^{-1}, $D_E = 8000$ cm^{-1}, $\alpha = 2.98 \cdot 10^8$ cm^{-1}, $\mu = 8 \cdot 10^{-24}$ g.

Problema 2

Una molecola HCl viene eccitata agli stati elettronici $v_1 = 0$ e $v_1 = 1$ di uno stato elettronico eccitato ϵ_1. Viene osservato il decadimento verso gli stati vibrazionali v_0 dello stato elettronico fondamentale ϵ_0. A bassa risoluzione vengono osservate le righe in cm^{-1}: 49990, 47990, 47000, 45000, 44010, 42010 e altre. Si conosce che per le righe rotazionali dello stato fondamentale $B_0 = 20$ cm^{-1}, mentre per quelle dello stato eccitato $B_1 = 12$ cm^{-1}. Assumendo di poter trascurare distorsioni centrifughe ed effetti anarmonici si calcoli:

a) i quanti vibrazionali dello stato elettronico eccitato e di quello fondamentale (in cm^{-1}).

b) il numero quantico vibrazionale v_M della transizione di tipo Franck-Condon $(\epsilon_1, v_1 = 0) \rightarrow (\epsilon_0, v_0 = v_M)$, sapendo che l'energia di legame dello stato fondamentale è $\epsilon_0 = 4.6$ eV. Si assuma che l'energia possa essere descritta dal potenziale di Morse.

Qualche suggerimento

Per il problema 1:

- tenere presente che E_0 separa le energie dei due stati elettronici ed è in questo caso la distanza fra gli asintoti delle energie dei due stati.
- per ricavare ν_E occorre calcolare la costante elastica k_E, $k_E = 2D_E\alpha^2$, conviene passarla in N/m
- usare la massa in kg per ottenere la frequenza in s^{-1}. Si ricorda che si passa in cm^{-1} dividendo per $c \approx 3 \cdot 10^{10}$ cm/s.

Per il problema 2:

- dalla distanza fra le righe si possono ricavare ν_1 e ν_0, si tenga conto delle transizioni $v_1 = 0 \to (v_0 = n, v_0 = n+1)$ e $v_1 = 1 \to (v_0 = n, v_0 = n+1)$ ecc.
- nella Franck-Condon la transizione elettronica è istantanea e la distanza nucleare rimane costante. Le distanze nucleari si possono ricavare dai parametri B. B in cm^{-1} è dato da

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R_0^2}$$

- usare il potenziale di Morse dello stato fondamentale tenendo conto che le posizioni dei nuclei ...non sono cambiate nella transizione. Trovare il valore $v_0 = n$ più vicino al valore di energia determinato con Morse per la posizione dei nuclei.

Per la massa $\mu \approx m_H$