

Esercizio 2

Un gas di molecole biatomiche viene illuminato da radiazione elettromagnetica dando in uscita uno spettro di diffusione e di assorbimento. La radiazione inviata con lunghezza d'onda $\lambda_0 = 4358\text{\AA}$ viene diffusa alla lunghezza d'onda $\lambda_1 = 4358\text{\AA}$ mentre nello spettro di assorbimento viene assorbita radiazione ad una frequenza corrispondente alla differenza $\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}$ con $\lambda_2 = 4840\text{\AA}$. Descrivere lo spettro osservato e determinare la costante di forza interatomica k_s supponendo data la massa ridotta della molecola biatomica.

Esercizio 10

Se si esegue un esperimento di assorbimento infrarosso su HCl gassoso a $T=300\text{K}$ con un potere risolutivo $P=50$, si osserva uno spettro di righe compreso tra $80\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$. Le prime righe sono osservate nel lontano IR alle seguenti frequenze: (83, 104, 124, 145, 165, 186) (cm^{-1}) Nel medio IR invece viene osservata una singola banda intensa a 2850 cm^{-1} .

- a) Discutere lo spettro osservato e ricavare la costante rotazionale B e la frequenza vibrazionale ν_0 ;
- b) Se si sostituisce l'idrogeno con il deuterio ($\text{HCl} \rightarrow \text{DCl}$) e si suppone che la buca di potenziale non cambi, di quanto varia l'energia di dissociazione della molecola?

Esercizio 16

Si irradia nell'infrarosso un campione gassoso di HBr a bassa densità, con radiazione compresa tra 2480 e 2580 cm^{-1} . A 300 K si osservano le seguenti righe spettrali: 2494, 2510, 2526, 2542, 2574 cm^{-1} (Si ricordi che $m_H=1$ a.m.u. = $1.492 \cdot 10^{-10}\text{ J}$)

- a) Quali parametri fisici è possibile estrarre dallo spettro;
- b) Quale delle righe osservate è la più intensa;
- c) Come cambia lo spettro se si abbassa la temperatura a 1 K .

Esercizio 2

Un campione di gas a 10 K è composto da una miscela formata nelle stesse proporzioni da H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl , D^{37}Cl . Si calcoli il potere risolutivo necessario per distinguere tutte le righe di assorbimento rotovibrazionale della miscela, supponendo che il rumore nell'esperimento sia tale da non permettere l'osservazione di righe la cui ampiezza sia inferiore o uguale a $1/10$ delle righe che "partono" da $J=0$. Si assuma $R_0 \sim 1.3 \text{ \AA}$ per tutte le molecole, si supponga cioè che la sostituzione isotopica non alteri la distribuzione elettronica, e il valore di 2885.9 cm^{-1} per il quanto vibrazionale di H^{35}Cl .

Esercizio 2

L'ordine di grandezza dei livelli energetici vibrazionali di una molecola è approssimativamente dato da:

$$E_v \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1)$$

dove a è la distanza media tra due nuclei in una molecola, m è la massa dell'elettrone e M è l'ordine di una tipica massa nucleare. Di conseguenza i livelli vibrazionali di una molecola sono di ordine 10^3 cm^{-1} . La riga dello spettro λ_1 coincidente con la riga incidente λ_0 corrisponde allo scattering elastico della radiazione in entrata mentre la frequenza assorbita è relativa a una transizione rotovibrazionale non risolta. Infatti, l'energia assorbita che determina il salto rotovibrazionale è data (in cm^{-1}) da:

$$\nu = \frac{10^8}{\lambda_1} - \frac{10^8}{\lambda_2} = 2285 \text{cm}^{-1}$$

In approssimazione armonica e trascurando gli effetti di distorsione centrifuga i livelli energetici vibrazionali E_v di una molecola sono dati da:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2)$$

con $v = 0, 1, 2, \dots$ e ν_0 la frequenza vibrazionale. In approssimazione di dipolo, le transizioni tra stati vibrazionali sono determinate dalla regola di selezione:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (3)$$

Ne consegue che la riga ν permette di ricavare la frequenza vibrazionale:

$$hc \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) = h\nu_0$$

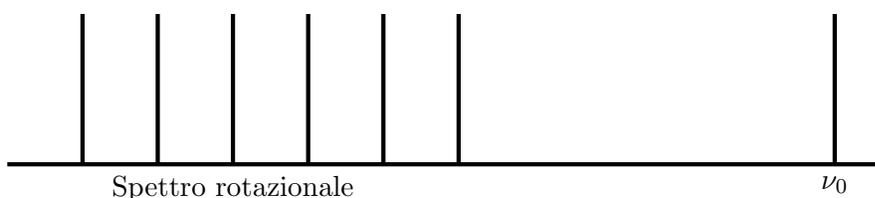
La costante di forza atomica è legata alla frequenza vibrazionale dalla relazione:

$$k_s = \mu(2\pi\nu_0)^2 \quad (4)$$

dove μ è la massa ridotta della molecola biatomica.

Esercizio 10

- a) Le transizioni tra livelli rotazionali appartenenti allo stesso livello vibrazionale sono di ordine di 10^2 cm^{-1} e sono osservate nel lontano infrarosso dello spettro, mentre le transizioni tra due livelli vibrazionali sono di ordine 10^3 cm^{-1} e si osservano nel range di frequenze infrarosse medio. Il primo gruppo di linee misurate corrisponde, quindi, allo spettro rotazionale puro della molecola mentre la singola banda rappresenta le branche R e P non risolte (transizione rotovibrazionale).



Le energie rotazionali di livelli con stesso numero quantico vibrazionale sono date da (in approssimazione armonica e senza gli effetti di distorsione centrifuga):

$$E_K = BK(K + 1) \quad (5)$$

con K numero quantico rotazionale $K = 0, 1, 2, \dots$ e B costante rotazionale. Le transizioni permesse tra livelli rotazionali con stesso v sono determinate dalla regola di selezione:

$$\Delta K = \pm 1 \quad (6)$$

Lo spettro rotazionale puro consiste, quindi, di una serie di righe ugualmente spaziate tra loro di $2B/h$ le cui frequenze sono date da:

$$h\nu_{K+1,K} = E_r(K + 1) - E_r(K) = 2B(K + 1) \quad (7)$$

Lo spettro rotovibrazionale non risolto corrisponde ad un salto energetico $h\nu_0$ con ν_0 frequenza vibrazionale. La costante rotazionale B è ricavabile dalla spaziatura media tra le righe rotazionali fornite ed è approssimativamente $B = 10.3 \text{ cm}^{-1}$. La frequenza vibrazionale coincide esattamente con la banda singola $\nu_0 = 2850 \text{ cm}^{-1}$.

- b) L'energia di dissociazione di una molecola è data dall'altezza della buca di potenziale elettronico $E_s(R)$ sommata all'energia del livello vibrazionale fondamentale:

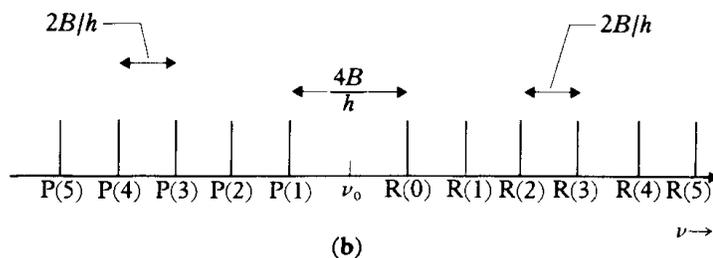
$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0) - \hbar\omega_0/2 \quad (8)$$

con $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = (k_s/\mu)^{1/2}$. Poichè nello scambio HCl→DCl si suppone che il potenziale elettronico rimanga immutato, l'unica grandezza che cambia è la massa ridotta e la variazione nell'energia di dissociazione è data dalla corrispondente variazione della frequenza vibrazionale:

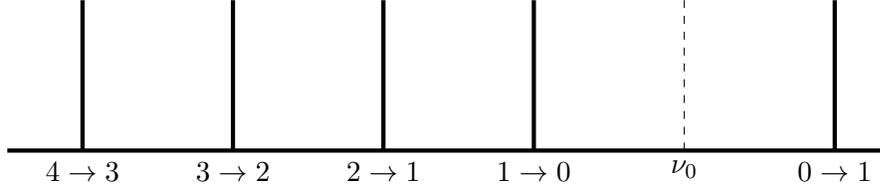
$$\frac{\nu_0^{DCl}}{\nu_0^{HCl}} = \sqrt{\frac{\mu^{HCl}}{\mu^{DCl}}}$$

Esercizio 16

- a) Lo spettro rotovibrazionale di una molecola biatomica (trascurando gli effetti di anarmonicità e di distorsione centrifuga) è composto da una serie di righe spaziate di $2B/h$ situate al di sopra e al di sotto di una riga mancante (come illustrato in figura (b)).



La riga mancante corrisponde alla transizione vibrazionale (che è mancante perchè sempre accompagnata da una transizione rotazionale) e le righe al di sopra e al di sotto sono rispettivamente la branca R ($\Delta K = +1$) e P ($\Delta K = -1$) delle transizioni rotazionali tra livelli con numero quantico rotazionale K e con stesso numero quantico vibrazionale. Le prime quattro righe in ordine crescente sono quindi le righe della branca P associate rispettivamente alle transizioni $K = 4 \rightarrow K' = 3$, $K = 3 \rightarrow K' = 2$, $K = 2 \rightarrow K' = 1$ e $K = 1 \rightarrow K' = 0$; l'ultima riga è una riga della branca R associata alla transizione $K = 0 \rightarrow K' = 1$.



Calcolando la spaziatura tra le righe della branca P possiamo ricavare la costante rotazionale B in cm^{-1} :

$$2B = 16\text{cm}^{-1} \Rightarrow B = 8\text{cm}^{-1}$$

Poichè la massa ridotta della molecola è $\mu = \frac{m_H m_{Br}}{m_H + m_{Br}} \sim m_H$, dalla costante rotazionale è possibile dedurre la distanza di equilibrio della molecola R_0 , cioè la distanza a cui il potenziale elettronico presenta un minimo. B e R_0 sono legati dalla relazione:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \quad (9)$$

da cui in cm^{-1} :

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_0^2} \Rightarrow R_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi c \mu B}} = 1.4\text{\AA} \quad (10)$$

La distanza di equilibrio è legata al momento di inerzia della molecola dalla relazione:

$$I = \mu R_0^2 \quad (11)$$

da cui a partire da R_0 si può ottenere anche il momento di inerzia I . Infine poichè la distanza tra la riga ν_3 e la riga ν_2 è pari proprio a $4B$, si deduce che quel gap corrisponde alla separazione tra la branca P e la branca R dello spettro rotovibrazionale e la riga mancante centrale in questo gap corrisponde alla transizione tra due stati vibrazionali, la cui frequenza ν_0 in cm^{-1} è $\nu_0 = 2558 \text{cm}^{-1}$. A partire da ν_0 conosciamo la costante di forza atomica k_s :

$$k_s = \mu(2\pi\nu_0)^2 \quad (12)$$

- b) La riga di massima intensità è quella relativa al valore di K di un dato livello vibrazionale v maggiormente popolato per effetto della temperatura. La popolazione termica di un livello rotazionale con

numero quantico rotazionale K e numero quantico vibrazionale v è data dalla distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{n_v(K, T)}{n_v(0, T)} = (2K + 1)e^{-BK(K+1)/k_B T} \quad (13)$$

Il valore di K a cui la popolazione è massima si ottiene differenziando quest'ultima espressione e ponendo la derivata uguale a zero:

$$K^2 + K + \frac{B - 2k_B T}{4B} = 0 \Rightarrow K_{max} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{k_B T}{2B}}$$

A $T=300\text{K}$ l'energia termica vale $E_{th} = 208.5 \text{ cm}^{-1}$ da cui $K_{max} = 3$. La riga più intensa è la seconda con frequenza 2510 cm^{-1} .

- c) A $T=1\text{K}$ la popolazione termica dei livelli è differente infatti l'energia termica a tale temperatura corrisponde a un'energia $E_{th} = 0.695 \text{ cm}^{-1} \ll 2B$. L'unico livello rotazionale popolato è quello con $K=0$. Inviando radiazione compresa tra 2480 e 2580 cm^{-1} si osserverà solo la transizione rotovibrazionale della branca R $K = 0 \rightarrow K' = 1$ corrispondente alla riga 2574 cm^{-1} .

Esercizio 2

La sostituzione isotopica modifica la massa ridotta μ , la costante rotazionale B e la frequenza vibrazionale nel seguente modo:

- $\mu(H^{35}Cl) = \mu(H^{37}Cl) \sim m_H$, $B(H^{35}Cl) = B(H^{37}Cl) = B_1 = \hbar/4\pi c R_0^2 \mu = 9.98 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_0 = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$;
- $\mu(D^{35}Cl) = \mu(D^{37}Cl) \sim 2m_H$, $B(D^{35}Cl) = B(D^{37}Cl) = B_2 = B_1/2 = 4.989 \text{ cm}^{-1}$, $\nu'_0 = \nu_0 \sqrt{\frac{\mu^{HCl}}{\mu^{DCl}}} = \nu_0/\sqrt{2} = 2040.64 \text{ cm}^{-1}$.

Dalla distribuzione di Boltzmann è possibile determinare quali livelli rotazionali K sono popolati. Il rapporto tra le popolazioni dei livelli rotazionali N_K/N_0 corrisponde proprio all'ampiezza relativa delle transizioni che partono da K rispetto a quelle che partono dal livello fondamentale $K=0$. Tenendo conto che si possono osservare solo le righe la cui ampiezza è $1/10$ di quella che parte da $K=0$, le possibili transizioni che si possono verificare secondo le regole di selezione $\Delta v = \pm 1$ e $\Delta K = \pm 1$ ($k_B T = 6.95 \text{ cm}^{-1}$) sono:

- Nelle due molecole con l'idrogeno la popolazione relativa del livello $K=1$ è $N_1/N_0 = 0.17$ mentre per il livello $K=2$ $N_2/N_0 < 0.1$. Le righe dello spettro rotovibrazionale sono $\nu_1(K = 0 \rightarrow K' = 1)$, $\nu_2(K = 1 \rightarrow K' = 2)$ nella branca R e $\nu_3(K = 1 \rightarrow K' = 0)$ nella branca P.
- Nelle due molecole con il deuterio la popolazione relativa del livello $K=1$ è $N_1/N_0 = 0.71$ mentre per il livello $K=2$ $N_2/N_0 < 0.1$. Le righe dello spettro rotovibrazionale sono $\nu'_1(K = 0 \rightarrow K' = 1)$, $\nu'_2(K = 1 \rightarrow K' = 2)$ nella branca R e $\nu'_3(K = 1 \rightarrow K' = 0)$ nella branca P.

Dato il seguente spettro il potere risolutivo per osservare tutte le righe è dato da:

$$PR = \frac{\nu'_1 + \nu'_2}{2} \frac{1}{\nu'_2 - \nu'_1}$$

dove

$$\nu'_1 = \nu_0 + 2B_2 = 2050.618\text{cm}^{-1}$$

e

$$\nu'_2 = \nu'_1 + 2B_2$$

da cui:

$$PR = \frac{\nu'_1 + B}{2B} = 206$$