

### Esercizio 3

Una miscela formata in eguale misura da molecole HBr e DBr è irraggiata con radiazione Raman di lunghezza d'onda di  $3500 \text{ \AA}$ . Nell'ipotesi che la distribuzione elettronica nell'HBr e DBr sia la stessa, valutare lo spettro Raman della miscela a  $T=3000 \text{ K}$  e  $T=10 \text{ K}$ . La costante rotazionale e il quanto vibrazionale dell'HBr sono rispettivamente  $B=8 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_0=2550 \text{ cm}^{-1}$  (Si considerino popolati i livelli con  $n > 1/10$ ).

### Esercizio 9

Una molecola AB di massa ridotta quasi uguale a quella del protone, ha una distanza di equilibrio  $R_0 = 1.5 \text{ \AA}$  ed una frequenza vibrazionale di  $2700 \text{ cm}^{-1}$ .

Calcolare:

- lo spettro rotazionale e rotovibrazionale che si osserva a  $20 \text{ K}$ ;
- lo spettro che si osserva, sulla stessa molecola nelle stesse condizioni, se si invia una radiazione monocromatica di  $\lambda=4000 \text{ \AA}$  (a questa lunghezza d'onda non corrisponde nessun assorbimento proprio della molecola);
- il rapporto tra i poteri risolutivi in a) e b) necessari per ottenere le stesse informazioni sperimentali sulla molecola. (Si considerino popolati i livelli con  $n > 1/100$ )

### Esercizio 5

Il potenziale intermolecolare di una molecola biatomica AB ( $m_A=7 \text{ uma}$ ,  $m_B=19 \text{ uma}$ ) può essere descritto attorno alla posizione di equilibrio con l'espressione:

$$V(R) = -2V_0(a/R - a^2/R^2). \quad (1)$$

Nell'ambito dell'approssimazione armonica e tenendo conto della correzione centrifuga al potenziale intermolecolare si calcoli:

- La correzione centrifuga alla distanza di equilibrio;
- La costante  $V_0$ .

Dati: Frequenza vibrazionale nello stato fondamentale rotazionale  $\nu_0=900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $a=1.6 \text{ \AA}$ .

## Esercizio 7

La molecola  $\text{H}_2^+$  è anarmonica e nello stato elettronico fondamentale, il potenziale intramolecolare può essere approssimato dalla curva di Morse:

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

L'energia vibrazionale è allora descritta dalla seguente espressione:

$$E_v = \nu_0 \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Dove  $\nu_0$  è la frequenza vibrazionale armonica e  $\beta$  il parametro di anarmonicità. Lo spettro Raman vibrazionale della molecola  $\text{H}_2^+$ , per effetto della anarmonicità, presenta oltre alla transizione con  $\Delta v = +1$  alla frequenza di  $2297 \text{ cm}^{-1}$ , una ulteriore transizione con  $\Delta v = +2$  alla frequenza di  $4555 \text{ cm}^{-1}$ .

a) Discutere se esiste o meno lo spettro di assorbimento IR rotovibrazionale, spiegandone chiaramente i motivi;

b) Calcolare l'energia di dissociazione della molecola.

Dati:  $\alpha = 2.01 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\mu(\text{H}_2^+) = 2.0158 \text{ u.m.a.}$

### Esercizio 3

Quando una molecola si trova ad una certa temperatura la prima cosa da verificare è quali livelli sono popolati per poter determinare quante transizioni sono permesse. In primo luogo controlliamo se sono popolati altri livelli vibrazionali oltre al livello fondamentale  $v = 0$ . L'energia termica a  $T=3000$  K è  $E_{th}=2085$   $\text{cm}^{-1}$ . Il quanto vibrazionale del HBr è  $\nu_0 = 2550$   $\text{cm}^{-1}$  da cui nell'HBr è popolato solo il livello vibrazionale fondamentale. Poichè la massa ridotta è l'unica grandezza che cambia nella sostituzione isotopica ed è  $\mu' = 2\mu$  con  $\mu$  massa di HBr, nel DBr il quanto vibrazionale è  $\nu'_0 = \nu_0/\sqrt{2} = 1803.122$   $\text{cm}^{-1} < 2085$   $\text{cm}^{-1}$  ed è popolato anche il livello vibrazionale  $v = 1$ . Un ragionamento identico porta alla conclusione che a  $T=10$  K solo il livello vibrazionale fondamentale è popolato sia per HBr che per DBr. Per quanto riguarda i livelli rotazionali, la popolazione termica di un certo livello rotazionale  $K$  con numero quantico vibrazionale  $v$  ad una temperatura  $T$  è data da:

$$\frac{n_v(K, T)}{n_v(0, T)} = (2K + 1)e^{-BK(K+1)/k_B T} \quad (4)$$

Sostituendo i vari valori di  $K$  a partire dal fondamentale otteniamo che (considerando accettabili i livelli la cui popolazione è maggiore di  $1/10$ ):

- Nel HBr:
  1. A  $T= 3000$  K sono popolati tutti i livelli rotazionali del livello vibrazionale fondamentale;
  2. A  $T = 10$  K sono popolati i livelli rotazionali con  $K=0, 1$ .
- Nel DBr (dove si è usato il fatto che  $B' = B/2$ ):
  1. A  $T= 3000$  K sono popolati tutti i livelli rotazionali del livello vibrazionale fondamentale;
  2. A  $T = 10$  K sono popolati i livelli rotazionali con  $K=0, 1, 2$ .

Lo spettro Raman consiste di quelle transizioni permesse dalla seguente regola di selezione:

$$\Delta K = 0, \pm 2 \quad (5)$$

Poichè la radiazione inviata è  $\nu = c/\lambda = 28571$   $\text{cm}^{-1}$  ne consegue che lo spettro Raman a queste due temperature appare come in figura.

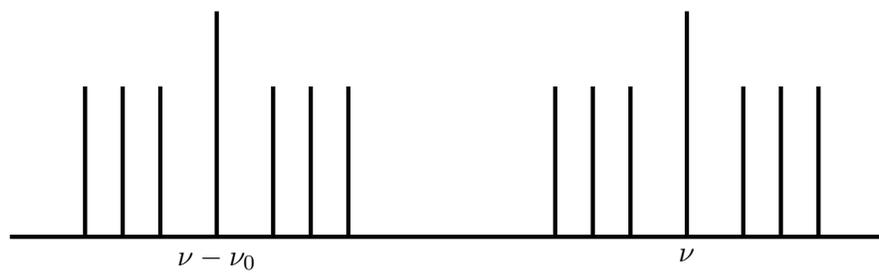
HBr: T=10 K



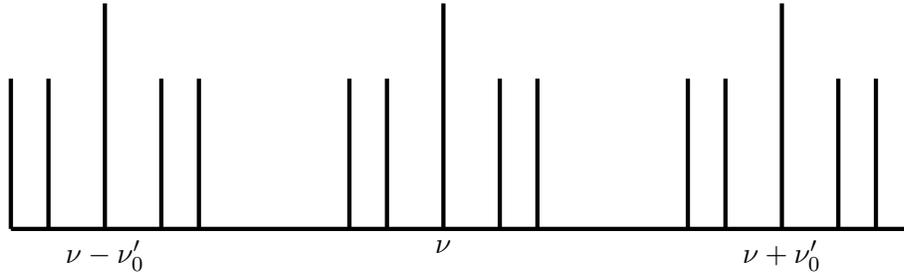
DBr: T=10 K



HBr: T=3000 K



DBr: T=3000 K



Gli spettri a T=10 K e T=3000 K differiscono solo nel fatto che nel secondo sono popolati tutti i livelli rotazionali.

In ognuno dei quattro spettri il primo gruppo di righe corrisponde all'assorbimento della frequenza di eccitazione  $\nu = c/\lambda$  e al decadimento verso il livello vibrazionale più alto accompagnato dalle transizioni rotazionali ed è centrato intorno ad una frequenza  $\nu - \nu_0 = 26021 \text{ cm}^{-1}$  in HBr e  $\nu - \nu'_0 = 26767.8 \text{ cm}^{-1}$  in DBr. Le righe inferiori alla riga centrale sono dette Stokes e corrispondono alla regola di selezione  $\Delta K = +2$  mentre le righe superiori alla riga centrale sono dette Anti-Stokes e corrispondono alla regola di selezione  $\Delta K = -2$ . La riga Anti-Stokes è presente solo nel DBr a 10 K in quanto deve essere popolato almeno il livello con  $K=2$  per avere una transizione  $\Delta K = -2$ .

Il secondo gruppo di righe corrisponde all'assorbimento della frequenza di eccitazione e alla diseccitazione ai livelli rotazionali superiori o inferiori ed è centrata proprio intorno a  $\nu_{ecc}$  detta frequenza Raleigh.

Il terzo gruppo di righe che compare solo nello spettro del DBr corrisponde all'assorbimento della frequenza di eccitazione e al decadimento verso il livello vibrazionale più basso ( $v = 0$ ) accompagnato dalle transizioni rotazionali ed è centrato intorno ad una frequenza  $\nu + \nu'_0 = 30374.122 \text{ cm}^{-1}$ . Questa riga è presente solo nel DBr in quanto bisogna avere almeno il primo livello vibrazionale eccitato popolato per poter avere un decadimento ad un livello vibrazionale più basso.

## Esercizio 9

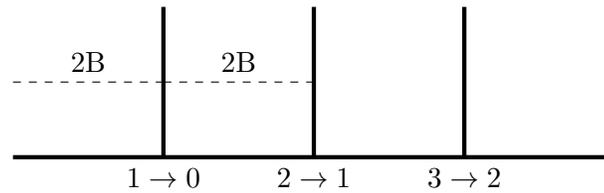
A T=20 K l'energia termica vale  $E_{th}=13.9 \text{ cm}^{-1}$ . Il quanto vibrazionale è  $\nu_0 = 2700 \text{ cm}^{-1}$  da cui l'unico livello vibrazionale popolato è il fondamentale.

La costante rotazionale è data da:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R_0^2} = 7.499 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

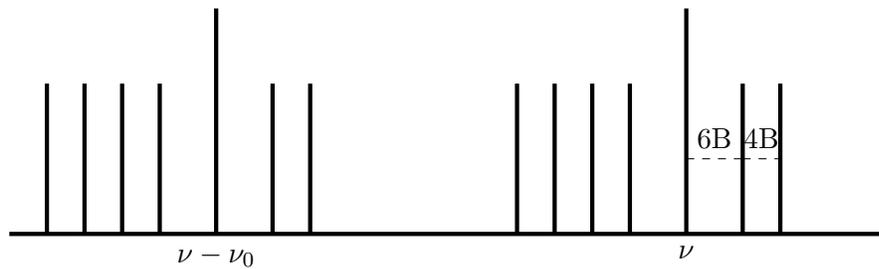
Data l'espressione della popolazione termica dei livelli rotazionali, a questa temperatura sono popolati i livelli con  $K=0, 1, 2, 3$ . Ne consegue che:

- a) Lo spettro rotazionale puro è in emissione ed è composto da tre righe distanti l'una dall'altra  $2B$  come in figura.



Lo spettro rotovibrazionale è assente perchè il quanto vibrazionale è molto maggiore dell'energia termica.

- b) Lo spettro se viene inviata una radiazione  $\lambda$  è lo spettro Raman. Poichè  $c/\lambda = \nu = 25000 \text{ cm}^{-1}$  lo spettro è il seguente:



- c) Il potere risolutivo  $P_1$  per ottenere tutte le righe dello spettro rotazionale è dato dalle due righe più alte:

$$P_1 = \frac{5B}{2B} = \frac{5}{2} \quad (7)$$

Il potere risolutivo  $P_2$  per osservare tutte le righe dello spettro Raman è dato dalle due righe più alte:

$$P_2 = \frac{\nu + 6B + \nu + 10B}{2} \frac{1}{4B} = \frac{\nu}{4B} + 2 \quad (8)$$

da cui

$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{\nu}{4B} + 2 \right) \frac{2}{5} = 334.177 \quad (9)$$

## Esercizio 5

- a) Gli effetti di distorsione centrifuga si riflettono in un contributo da aggiungere alla parte rotazionale del potenziale elettronico in funzione del numero rotazionale  $K$ :

$$V_{centr} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} K(K+1) \quad (10)$$

Questo contributo provoca uno spostamento nella distanza di equilibrio della molecola  $R_0(K)$  che viene a dipendere da  $K$  e quindi dal livello rotazionale in cui si trova la molecola. L'unico stato non affetto da questa correzione sarà lo stato rotazionale con numero quantico  $K = 0$ .

- b) Nello stato rotazionale  $K = 0$  la distanza di equilibrio non è affetta dalla correzione centrifuga ed è uguale proprio al punto in cui la derivata prima del potenziale si annulla:

$$\frac{dV(R)}{dR} = -2V_0 \left( -\frac{a}{R^2} + \frac{2a^2}{R^3} \right) \quad (11)$$

Ponendo la derivata a zero otteniamo:

$$R_0(K=0) = 2a$$

Inoltre, dalla definizione della costante di forza atomica  $k_S$ :

$$k_S = \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R=2a} = -2V_0 \left( \frac{2a}{R^3} - \frac{6a^2}{R^4} \right) \bigg|_{R=2a} = \frac{V_0}{4a^2} \quad (12)$$

e dal suo legame con la frequenza vibrazionale  $\nu_0$ :

$$k_S = \mu(2\pi\nu_0)^2 \quad (13)$$

è possibile ricavare il valore della costante  $V_0$ :

$$V_0 = \mu 4a^2 (2\pi\nu_0)^2 = \frac{25.0}{1.9878} \cdot 10^{-18} J = \frac{12.4 eV}{1.602} = 155 \text{ eV}$$

dove la massa ridotta è  $\mu = (m_A m_B) / (m_A + m_B) = 5.11 \text{ u.m.a.}$

## Esercizio 7

- a) Lo spettro di assorbimento di dipolo roto-vibrazionale non esiste perchè la molecola, anche se ionizzata, continua a presentare una distribuzione di carica simmetrica e di conseguenza non ha nello stato fondamentale elettronico un momento di dipolo permanente.
- b) Poichè la molecola si trova a temperatura ambiente l'unico livello vibrazionale popolato è quello con numero quantico vibrazionale  $v = 0$ . La transizione energetica  $\nu_1$  con  $\Delta v = +1$  corrisponde ad una transizione vibrazionale dal livello fondamentale  $v = 0$  al livello eccitato  $v = 1$  mentre la transizione  $\nu_2$  con frequenza più alta  $\Delta v = +2$  corrisponde ad una transizione vibrazionale dal livello fondamentale  $v = 0$  al livello eccitato  $v = 2$ . Utilizzando l'espressione dell'energia vibrazionale comprensiva delle correzioni anarmoniche, le due frequenze in funzione della frequenza vibrazionale e del parametro di anarmonicità sono:

$$\begin{aligned}\nu_1 &= E(v=1) - E(v=0) = \nu_0 \left[ \frac{3}{2} - \beta \frac{9}{4} - \frac{1}{2} + \beta \frac{1}{4} \right] \\ \nu_2 &= E(v=2) - E(v=0) = \nu_0 \left[ \frac{5}{2} - \beta \frac{25}{4} - \frac{1}{2} + \beta \frac{1}{4} \right]\end{aligned}\quad (14)$$

Mettendo a sistema le due equazioni è possibile estrarre il parametro di anarmonicità  $\beta$  e la frequenza vibrazionale  $\nu_0$ :

$$\begin{aligned}\nu_0 &= 3\nu_1 - \nu_2 = 2336 \text{ cm}^{-1} \\ \beta &= \frac{1}{2} - \frac{\nu_1}{2\nu_0} = 0.00834 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (15)$$

L'energia di dissociazione della molecola è pari a  $V(\infty) - V(R_0) + \nu_0/2 = D_e + \nu_0/2$  cioè alla profondità della buca di potenziale meno l'energia del livello fondamentale. Sapendo che, nel potenziale di Morse, la buca di potenziale è legata alla costante di forza atomica  $k_S$  dalla seguente relazione:

$$k_S = 2D_e\alpha^2 \quad (16)$$

e che la costante  $k_S$  è legata alla frequenza vibrazionale:

$$k_S = (2\pi\nu_0)^2\mu \quad (17)$$

l'energia di dissociazione è data dall'espressione:

$$D_e = \left( \frac{2\pi\nu_0}{\alpha} \right)^2 \frac{\mu}{2} = \frac{8.0}{1.7} \cdot 10^{-19} J = \frac{1.06 \text{ eV}}{1.7} \quad (18)$$