

## Esercizi Molecolare

### 1 Dati utili

$$K_B T = 0.695 \text{ cm}^{-1} \quad \text{a} \quad T = 1 \text{ K}$$

$$K_B T = 69.5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{a} \quad T = 100 \text{ K}$$

$$K_B T = 206 \text{ cm}^{-1} \quad \text{a} \quad T = 300 \text{ K}$$

### 2 Un potenziale possibile

Una molecola biatomica A-B ( $M_A = 12$  uma,  $M_B = 16$  uma) e' caratterizzata da un potenziale intramolecolare Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

con  $\epsilon$  e  $\sigma$  noti.

a) Calcolare la frequenza vibrazionale e la posizione della riga ad essa piu' vicina per la branca R e per la branca P.

b) Data la molecola nello stato fondamentale, calcolare l' energia di dissociazione.

#### 2.1 Risoluzione

Approssimiamo il potenziale LJ con un potenziale armonico, espandendo intorno al minimo fino al secondo ordine

$$\frac{dV}{dr} = 4\epsilon\sigma^{12}(-12)r^{-13} - \sigma^6(-6)r^{-7}$$

$$\frac{d^2V}{dr^2} = 4\epsilon\sigma^{12}(-12)(-13)r^{-14} - \sigma^6(-6)(-7)r^{-8}$$

Per trovare il minimo

$$\frac{dV}{dr} = 0 \quad \rightarrow \quad -24\epsilon\sigma^6 r^{-7} [\sigma^6(2)r^{-6} - 1] = 0$$

$$r^6 = 2\sigma^6 \quad \rightarrow \quad r_{min} = \sqrt[6]{2}\sigma$$

e

$$V_{min} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{1}{2} \right)^2 - \left( \frac{1}{2} \right) \right] = -\epsilon$$

La curvatura a  $r_{min}$  e'

$$\begin{aligned} \frac{d^2V}{dr^2}|_{r_{min}} &= 4\epsilon \left[ \sigma^{12}(-12)(-13)2^{-\frac{14}{6}}\sigma^{-14} - \sigma^6(-6)(-7)\sigma^{-8}2^{-\frac{8}{6}} \right] = \\ &= 4\epsilon\sigma^{-2}2^{-\frac{2}{6}}(-6) \left[ 2(-13)\frac{1}{4} - (-7)\frac{1}{2} \right] = \frac{4\epsilon}{\sigma^2}2^{-\frac{1}{3}}18 \end{aligned}$$

E confrontando  $\frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_{min}^2) = \frac{1}{2}\frac{d^2V}{dr^2}(r - r_{min}^2)$  possiamo identificare

$$\omega^2 = \frac{1}{\mu} \frac{d^2V}{dr^2}$$

con  $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ .

Le frequenze piu' vicine sono rispettivamente  $\omega + 2B$  e  $\omega - 2B$ , con  $B = \frac{\hbar}{\mu r_{min}^2}$ , corrispondenti al passaggio  $J = 0 \rightarrow J = 1$  e  $J = 1 \rightarrow J = 0$  tra il livello vibrazionale  $n = 0$  ed il livello vibrazionale  $n = 1$ .

Ricordandoci che le regole di selezione per rotazioni per le molecole biatomiche eteronucleari sono espresse dalla condizione

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

non si osservera' la riga a  $\hbar\omega$  ( $J \rightarrow J$ ).

L'energia di dissociazione e' la differenza tra l'energia dello stato fondamentale della branca, cioe'  $\epsilon + \frac{\hbar\omega}{2}$  e l'energia a  $r = \infty$  (zero in questo caso).

### 3 Spettro dell' HCl

Lo spettro rotazionale puro dell HCl presenta righe di assorbimento alle frequenze: 83.32; 104.13; 124.73; 145.37; 165.89; 186.23; 206.60; 226.86  $\text{cm}^{-1}$ .

a) Stimare la temperatura di un pianeta la cui atmosfera contiene HCl e il cui spettro rotazionale ha un massimo alla frequenza  $\nu = 145.37 \text{ cm}^{-1}$ .

b) Stimare il tempo caratteristico di rotazione delle molecole di HCl.

c) Discutere se e' consistente l' affermazione che la distribuzione delle intensita' delle righe a 500K ha un massimo in corrispondenza della frequenza  $\nu = 104.13 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.1 Risoluzione

Guardando le differenze tra righe successive, si vede che sono circa tutte equispaziate di una quantita' costante che possiamo identificare con  $2B$ . Infatti, le righe in assorbimento nascono da transizioni con  $J_f = J_i + 1$ , quindi

$$\Delta E_J = hcB[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = hc2B(J+1)$$

per cui la distanza tra due righe successive

$$\Delta E_{J+1} - \Delta E_J = hc2B(J+2) - hc2B(J+1) = hc2B$$

La riga con intensita' massima e' quella per la quale la quantita'

$$P(J) = \frac{(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}$$

e' massima. Poiche' la funzione di partizione (denominatore) non dipende da  $J$ , possiamo derivare il numeratore e porlo a zero per trovare il valore di  $J$  massimamente popolato. Abbiamo cosi'

$$\frac{dP(J)}{dJ} = 2e^{-\beta hcBJ(J+1)} - (2J+1)\beta hcB(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} = 0 \quad \rightarrow \quad \beta hcB(2J+1)^2 = 2$$

$$2J+1 = \sqrt{\frac{2k_B T}{hcB}} \quad \rightarrow \quad J_{max} = \frac{1}{2} \left| \sqrt{\frac{2k_B T}{hcB}} - 1 \right|$$

Per rispondere alla domanda *a* notiamo che 145.37 e' circa sette volte  $2B$  e dunque riguarda la transizione rotazionale pura

$$J = 6 \rightarrow J = 7$$

il cui segnale in frequenze e' proprio  $2B(J+1)$  con  $J = 6$ . Quindi,  $J_{max} = 6$ . Invertendo la relazione precedentemente trovata

$$k_B T = \frac{1}{2}(2J_{max} + 1)^2 hcB$$

da cui, poiche  $B \approx 10$  e  $B/2 \approx 5$ ,

$$k_B T = \frac{1}{2} hcB * 13^2 cm^{-1} = 5 * 169 = 845 cm^{-1}$$

e dalla proporzione  $845 : X = 206 : 300$ , troviamo  $1230K$ .

Per quel che riguarda la domanda *b*, potremmo rispondere dicendo che  $B$  e' la frequenza caratteristica del sistema, e dunque il suo inverso e' il tempo caratteristico del sistema. Piu' in dettaglio

$$E_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$E_{rot} = \frac{I\omega^2}{2}$$

$$\omega^2 \sim \frac{\hbar^2}{I^2} \rightarrow \omega \sim \frac{\hbar}{I} \rightarrow \frac{2\pi}{T} \sim \frac{\hbar}{I} \rightarrow T \sim \frac{2\pi I}{\hbar} \rightarrow$$

$$\frac{\hbar^2}{2hcB} \frac{2\pi}{\hbar} \rightarrow T \sim \frac{1}{2cB}$$

Quindi, se misuriamo il tempo in  $cm$  (va moltiplicato per  $c^{-1}$  per avere un tempo),  $T \sim B^{-1}$

Per rispondere alla domanda  $c$ , consideriamo che la riga  $104.5 \text{ cm}^{-1}$  corrisponde alla transizione  $J = 4 \rightarrow J = 5$ , quindi per questa transizione

$$k_B T = \frac{1}{2} hcB * 9^2 cm^{-1} = 5 * 81 = 405 cm^{-1}$$

che corrisponde ad una  $T$  non lontana da 500 K.

## 4 Molecole di $N_2$

Un gas di molecole di azoto viene illuminato da radiazione elettromagnetica proveniente da una lampada a vapori di mercurio con  $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$ . La radiazione viene diffusa e vengono osservate con uno spettrofotometro di basso potere risolutivo che non riesce a risolvere le righe rotazionali, due righe alle lunghezze d'onda  $\lambda_1 = 4358 \text{ \AA}$  e  $\lambda_2 = 4840 \text{ \AA}$ . Descrivere lo spettro osservato e determinare la costante di forza interatomica.

Descrivere inoltre lo spettro di assorbimento nell'infrarosso osservabile con uno strumento di potere risolutivo  $\Delta\nu/\nu = 100$ .

### 4.1 Risoluzione

L'azoto è una molecola biatomica omonucleare e dunque non presenta transizioni rotazionali e vibrazionali in assenza di transizioni elettroniche. Lo spettro di cui parliamo è dunque uno spettro Raman. Inoltre, la distanza tra le due righe ci segnala che la differenza di energia dei livelli coinvolti è (in lunghezza)  $48.2 \text{ nm}$ , cioè in frequenza dieci volte più piccola delle transizioni ottiche. Dunque la transizione è nell'IR e descrive una transizione vibrazionale

La costante di forza la troviamo dal considerare che  $\Omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$  e che  $\Omega = \sqrt{k/\mu}$ .

Poiché la molecola è omonucleare, non ha spettro di *assorbimento* nell'infrarosso (se trascuriamo multipoli di ordine successivo).

## 5 H<sub>2</sub>

Inviando radiazione laser a  $\lambda_0 = 6330\text{\AA}$  su una ampolla contenente idrogeno molecolare gassoso, lo spettro della radiazione diffusa osservato attorno a  $\lambda_0$  e' composto da piu' righe. Quelle maggiormente vicine a  $\lambda_0$  sono a  $\lambda_1 = 6191\text{\AA}$  e  $\lambda_2 = 6475\text{\AA}$ .

- dire di quali transizioni si tratta
- il rapporto di intensita' tra le due righe a  $T=100\text{K}$ ;
- la posizione spettrale delle due righe analoghe per la molecola di HD

### 5.1 risoluzione

Le righe sono nel visibile e dunque potrebbero essere associate ad una transizione elettronica. Pero' la molecola e' omonucleare e dunque non e' possibile avere spettri rotovibrazionali. Quindi si tratta di uno spettro Raman e dunque di una transizione rotovibrazionale. Poiche' la distanza tra le righe sono di 13.9 nm e di 14.5 nm, si tratta di righe rotazionali pure. Le differenze di frequenza, date dagli inversi sono  $\pm 3.54 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-1}$

Le righe piu' vicine alla frequenza del campo sono quelle che nascono dalla transizione

$$J = 0 \rightarrow J = +2 \quad \text{Stokes} \quad J = 2 \rightarrow J = 0 \quad \text{AntiStokes}$$

La popolazione dei due stati e' data da

$$P(J = 2) = \frac{5e^{-\beta hcB6}}{Z} \quad P(J = 0) = \frac{e^{-\beta hcB0}}{Z}$$

ed il loro rapporto

$$\frac{P(J = 0)}{P(J = 2)} = \frac{e^{6\beta hcB}}{5}$$

Le righe delle transizioni hanno energie dettate da

$$E_{J+2} - E_J = hcB[(J+2)(J+3) - J(J+1)] = hcB[J^2 + 3J + 2J + 6 - J^2 - J] = hcB(4J+6) = 4hcB(J+3/2)$$

$$E_{J-2} - E_J = hcB[(J-2)(J-1) - J(J+1)] = hcB[J^2 - J - 2J + 2 - J^2 - J] = hcB(-4J+2) = -4hcB(J-1/2)$$

e dunque

$$E_2 - E_0 = 6hcB$$

ed

$$E_0 - E_2 = -6hcB$$

Da queste relazioni (note le differenze di frequenze) si trova  $B$

Se sostituiamo  $H$  con  $D$ , l' unico effetto e' quello di cambiare la massa ridotta (il problema elettronico non si accorge della differenza isotopica) e dunque si osservera un

cambio delle righe spettrali perche'  $B$  e' variato. La variazione percentuale di  $B$  e' (essendo  $B$  inversamente proporzionale al momento di inerzia),

$$\frac{B_{DH}}{B_{HH}} = \frac{\mu_{HH}}{\mu_{DH}} = \frac{1/2}{2/3} = \frac{3}{4}$$

## 6 Distorsione centrifuga

Il potenziale intermolecolare di una molecola biatomica AB ( $m_A=7$ uma,  $m_B=19$  uma) caratterizzata da una frequenza vibrazionale nello stato fondamentale rotazionale di  $\nu_0 = 900 \text{ cm}^{-1}$ , puo' essere descritto attorno alla posizione di equilibrio con l' espressione:

$$V(R) = -4V_0 \left( \frac{a}{R} - \frac{a^2}{R^2} \right)$$

con  $a = 1.6 \text{ \AA}$ . Nell' ambito dell' approssimazione armonica e tenendo conto della correzione centrifuga al potenziale intermolecolare si calcoli:

- a) la correzione centrifuga alla distanza di equilibrio.
- b) La costante  $V_0$

### 6.1 risoluzione

Nello stato fondamentale rotazionale  $J = 0$  e non e' presente distorsione centrifuga. Dunque, possiamo espandere il potenziale  $V(R)$  e trovare il minimo e la curvatura.

$$V'(R) = -4V_0[(-1)aR^{-2} - a^2(-2)R^{-3}] = -4V_0aR^{-1}[-1 + 2a/R]$$

La derivata si annulla per  $R_{min} = 2a$ . In tale punto

$$V_{R_{min}} = -4V_0 \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right] = -V_0$$

La derivata seconda,

$$V''(R) = -4V_0[(-1)(-2)aR^{-3} - a^2(-2)(-3)R^{-4}]$$

valutata nel minimo e'

$$V''(R) = -4V_0[(-1)(-2)a(2a)^{-3} - a^2(-2)(-3)(2a)^{-4}] = \left( -1 + \frac{3}{2} \right) \frac{V_0}{a^2} = \frac{V_0}{2a^2}$$

Considerando che

$$\mu\omega^2 = \frac{V_0}{2a^2} \quad \rightarrow \quad \omega^2 = \frac{V_0}{2a^2\mu} \quad \rightarrow \quad V_0 = 2a^2\mu\omega^2$$

con

$$\mu = \frac{7 \times 19}{7 + 19}$$

Se aggiungiamo anche la distorsione centripeta, dobbiamo aggiungere a  $V(R)$  il potenziale

$$V_{cent}(R, J) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$$

per cui il potenziale diviene

$$V_{tot}(R) = -4V_0 \left( \frac{a}{R} - \frac{a^2 - \frac{\hbar^2 J(J+1)a^2}{2\mu a^2 4V_0}}{R^2} \right) = -4V_0 \left( \frac{a}{R} - \frac{a^2 - \frac{B_0 J(J+1)a^2}{V_0}}{R^2} \right)$$

dove abbiamo definito  $B_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2 4}$  come il valore in assenza di distorsione rotazionale. La nuova derivata prima sarà

$$V'_{tot} = -4V_0 a R^{-1} \left[ -1 + \frac{2a}{R} \left( 1 + \frac{B_0 J(J+1)}{V_0} \right) \right]$$

per cui la nuova posizione del minimo è

$$R_{min} = 2a \left( 1 + \frac{B_0 J(J+1)}{V_0} \right)$$

## 7 Potenziale di Morse per $H_2^+$

La molecola  $H_2^+$  è anarmonica e nello stato elettronico fondamentale, il potenziale intramolecolare può essere approssimato dalla curva di Morse:

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

L'energia vibrazionale è allora descritta dalla seguente espressione:

$$E(n) = \hbar\omega_0 \left[ (n + 1/2) - \beta(n + 1/2)^2 \right]$$

Dove  $\omega_0$  è la frequenza vibrazionale armonica e  $\beta$  il parametro di anarmonicità. Lo spettro Raman vibrazionale della molecola  $H_2^+$ , per effetto della anarmonicità, presenta a  $T$  ambiente, oltre alla transizione con  $\Delta n = +1$  alla frequenza di  $2297 \text{ cm}^{-1}$ , una ulteriore transizione con  $\Delta n = +2$  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:  $\alpha = 2.01 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $M(H_2^+) = 2.0158 \text{ u.m.a}$ , ( $1 \text{ u.m.a} = 1.66057 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$ ),  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ ,  $1 \text{ erg} = 5.03 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ .

## 7.1 Risoluzione

a) Non esiste (al primo ordine) spettro di assorbimento IR rotovibrazionale perché la molecola è simmetrica per scambio di nuclei e dunque non è presente momento di dipolo elettrico, annullando l'elemento di matrice a livello elettronico.

b) Partendo dallo stato fondamentale, le variazioni di energia nelle transizioni con  $\Delta n = 1$  e  $\Delta n = 2$  sono

$$\Delta E_1 = \hbar\omega \left[ \frac{3}{2} + \left(\frac{3}{2}\right)^2 \beta - \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right] = \hbar\omega \left[ 1 + \left(\frac{9}{4} - \frac{1}{4}\right) \beta \right] = \hbar\omega[1 + 2\beta]$$

$$\Delta E_2 = \hbar\omega \left[ \frac{5}{2} + \left(\frac{5}{2}\right)^2 \beta - \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right] = \hbar\omega \left[ 2 + \left(\frac{25}{4} - \frac{1}{4}\right) \beta \right] = \hbar\omega[2 + 6\beta]$$

La risoluzione di queste due equazioni consente di trovare  $\omega$  e  $\beta$ .

Ora possiamo trovare l'energia di dissociazione,  $D - \hbar\omega/2$ .  $D$  lo troviamo dalla relazione che lega la costante elastica  $k$  con il potenziale di Morse, cioè  $k = 2D_e\alpha^2$  e  $k = \mu\omega^2$ .

## 8 Transizioni elettroniche

Una molecola biatomica A-B (massa ridotta  $\mu$ ) nello stato fondamentale F ha una frequenza vibrazionale  $\nu_F$  ed una energia di dissociazione  $D_F$ . Nel primo stato elettronico eccitato E la frequenza vibrazionale è  $\nu_E$  e l'energia dello stato è ben descritta dal potenziale di Morse:

$$E_E(R) = D_E[e^{-2a_E(R-R_E)} - 2e^{-a_E(R-R_E)}] + V_E$$

e

$$E_F(R) = D_F[e^{-2a_F(R-R_F)} - 2e^{-a_F(R-R_F)}] + V_F$$

La differenza di energia a  $R$  infinito tra i due livelli è  $E_0 = 20000 \text{ cm}^{-1}$ . La molecola viene eccitata con assorbimento di radiazione di frequenza  $\nu_A$  al livello vibrazionale eccitato  $n_E = 3$ ; la molecola poi rilassa al livello fondamentale  $n_E = 0$  e da qui transisce al livello vibrazionale  $n_F = 2$  dello stato fondamentale F emettendo radiazione di frequenza  $\nu_B$ . Se  $D_F = 18000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_F = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $m = 8 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ ,  $D_E = 8000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_E = 2.98 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ .

Ricavare le frequenze della radiazione assorbita ed emessa  $\nu_A$  e  $\nu_B$

### 8.1 Risoluzione

Per semplicità, chiamiamo zero l'energia del minimo dello stato elettronico. Sia  $D_E$  che  $D_F$  sono interpretate come energia di dissociazione elettrica, e quindi indicano la differenza di energia tra il minimo dello stato legante e il valore asintotico per  $R \rightarrow \infty$ .

Lo stato fondamentale e' dunque ad energia  $\hbar\omega_F/2$ . Con questa scelta,

$$\omega_A + \frac{1}{2}\hbar\omega_F = E_0 + D_F - D_E + \frac{7}{2}\hbar\omega_E$$

e

$$\omega_B + \frac{5}{2}\hbar\omega_F = E_0 + D_F - D_E + \frac{1}{2}\hbar\omega_E$$

Questo sistema di 2 equazioni in due incognite, una volta che si collega la curvatura alla funzione di Morse,  $\mu\omega_E = 2D_E\alpha_E^2$ , consente di calcolare le due frequenze richieste.

## 9 HCl gassoso

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

a) Discutere lo spettro osservato e ricavare  $B$  e  $\nu_0$ .

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?

### 9.1 Risoluzione

Dati i valori delle frequenze, la costante differenza tra frequenze successive dell' ordine di  $20\text{ cm}^{-1}$ , ed il fatto che sia uno spettro in assorbimento, concludiamo che stiamo osservando uno spettro rotazionale puro seguito da uno spettro rotovibrazionale associato alla transizione  $\Delta n = 1$ , in cui la componente rotazionale non e' risolta.

Dalla spaziatura tra le righe rotazionali otteniamo il valore di  $2B$ , mentre dal valore della riga a  $2850\text{ cm}^{-1}$  otteniamo la frequenza vibrazionale. Se cambiamo H con D l'unica cosa che cambia e' la massa ridotta che prima era  $1/2$  e poi diventa  $2/3$ . Di conseguenza

$$\frac{\omega_{HD}}{\omega_{HH}} = \sqrt{\frac{\mu_{HH}}{\mu_{HD}}} = \sqrt{\frac{3}{4}}$$