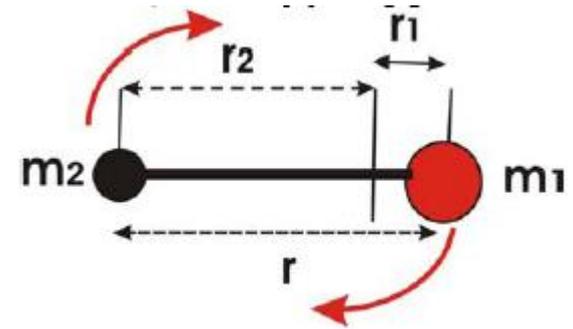


Spettroscopia vibrazionale

Molecola biatomica, vibrazione in assenza di rotazione

Modello meccanico per la vibrazione di **due masse trattenute da una molla**.

Quando gli atomi vengono spostati dalla posizione di equilibrio il legame (molla) esercita una forza di richiamo che produce un'oscillazione delle masse



r_1 , r_2 distanze della masse m_1 e m_2 dal **baricentro**

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$r_1 + r_2 = r$$

all'equilibrio $r = r_e$

per piccoli spostamenti le **oscillazioni sono armoniche** (la forza di richiamo è proporzionale allo spostamento dalla posizione di equilibrio : legge di Hooke $F = -k(r - r_e)$)



$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_e)$$

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_e)$$

} equazioni del moto armonico

la vibrazione *classica* di una molecola biatomica è descritta dall'equazione del moto di un oscillatore armonico di massa μ e costante di forza k

ponendo $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ e $x = r - r_e$

si ottiene $\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$ equazione del moto di un oscillatore armonico

soluzione

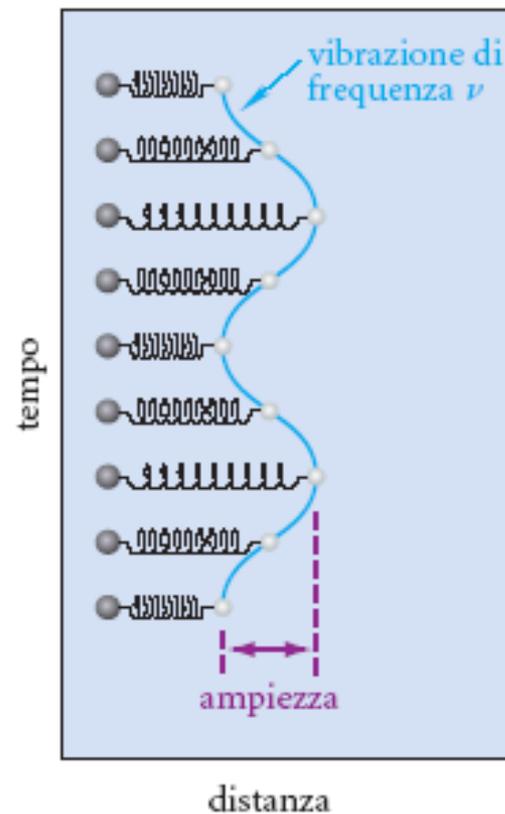
$$x(t) = x_0 \cos \omega t$$

↑
ampiezza

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

frequenza armonica di vibrazione

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



Energia dell'oscillatore : en. cinetica + en. potenziale

$$E = T + V = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

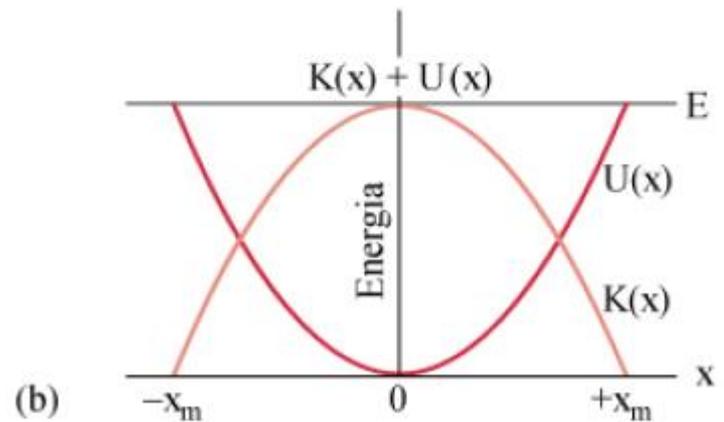
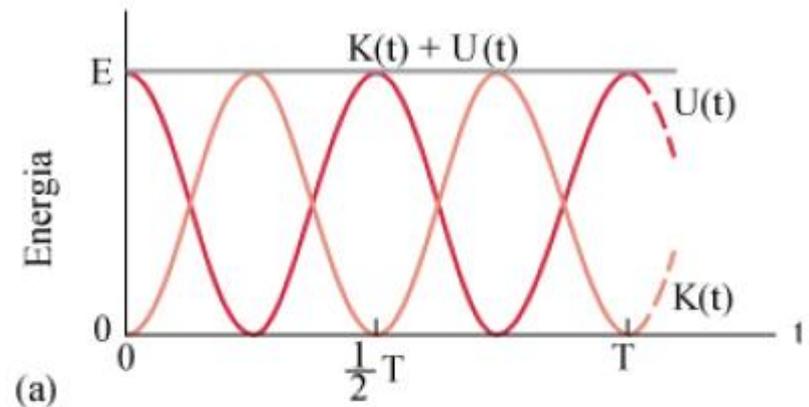


$$E = \frac{1}{2} kx_0^2$$

L'energia totale dell'oscillatore è costante

Energia potenziale (U(t) e U(x)) e cinetica [K(t) e K(x)] dell'oscillatore armonico durante un periodo.

Notare lo scambio fra energia potenziale e cinetica, che avviene due volte durante il periodo mantenendo però sempre costante la somma (linea tratteggiata).



FREQUENZE VIBRAZIONALI

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k aumenta con l'ordine di legame

Es. HCl : dalle tabelle dei dati atomici :
 $m_H = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$; $m_{Cl} = 58.1 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 $k_{H-Cl} = 516 \text{ Nm}^{-1}$

	<i>k</i> N/m
Cl ₂	320
HCl	516
O ₂	1141
CO	1855
N ₂	2241

$$\mu = 1.62 \times 10^{-27} \text{ kg} \approx m_H$$

frequenza vibrazionale : $8.97 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $\longrightarrow \tilde{\nu} = 2992 \text{ cm}^{-1}$



Radiazione nell'IR :

Lontano IR

400-10 cm⁻¹

Medio IR

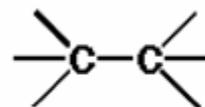
4000-400 cm⁻¹

Vicino IR

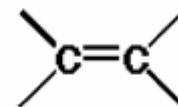
14000-4000 cm⁻¹

La frequenza cresce

- al crescere della forza del legame \longrightarrow
- al diminuire della massa \searrow



1000 cm⁻¹



1640 cm⁻¹



2200 cm⁻¹

C-H ≈ 3000 cm⁻¹

C-D ≈ 2100 cm⁻¹

C-C ≈ 1000 cm⁻¹

C-Cl ≈ 700 cm⁻¹

Vibrazione quantistica molecola biatomica

$$H_v = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right) + V_{eff}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right) \psi_v + V_{eff} \psi_v = E_v \psi_v$$

Una forma piu' semplice dell'equazione si ottiene facendo la sostituzione $\psi_v = \frac{1}{R} \phi_v$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{eff} \right) \Phi_v(R)_v = E_v \Phi_v(R)$$

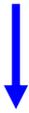
Bisogna trovare un'espressione analitica per il potenziale

Espressione analitica per il potenziale
(per piccoli spostamenti da R_e)



espansione in serie di Taylor

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \dots$$



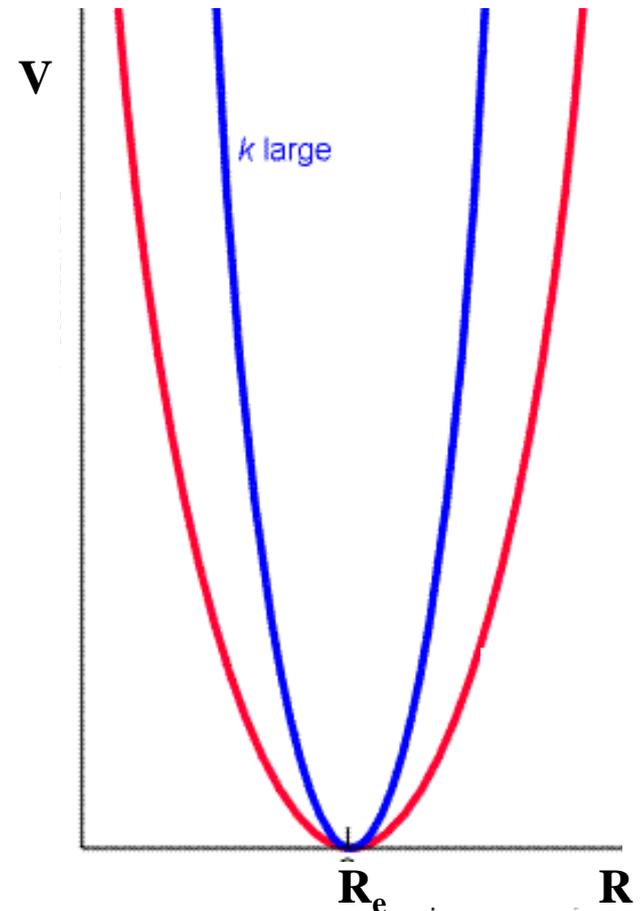
$$V(R) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2$$

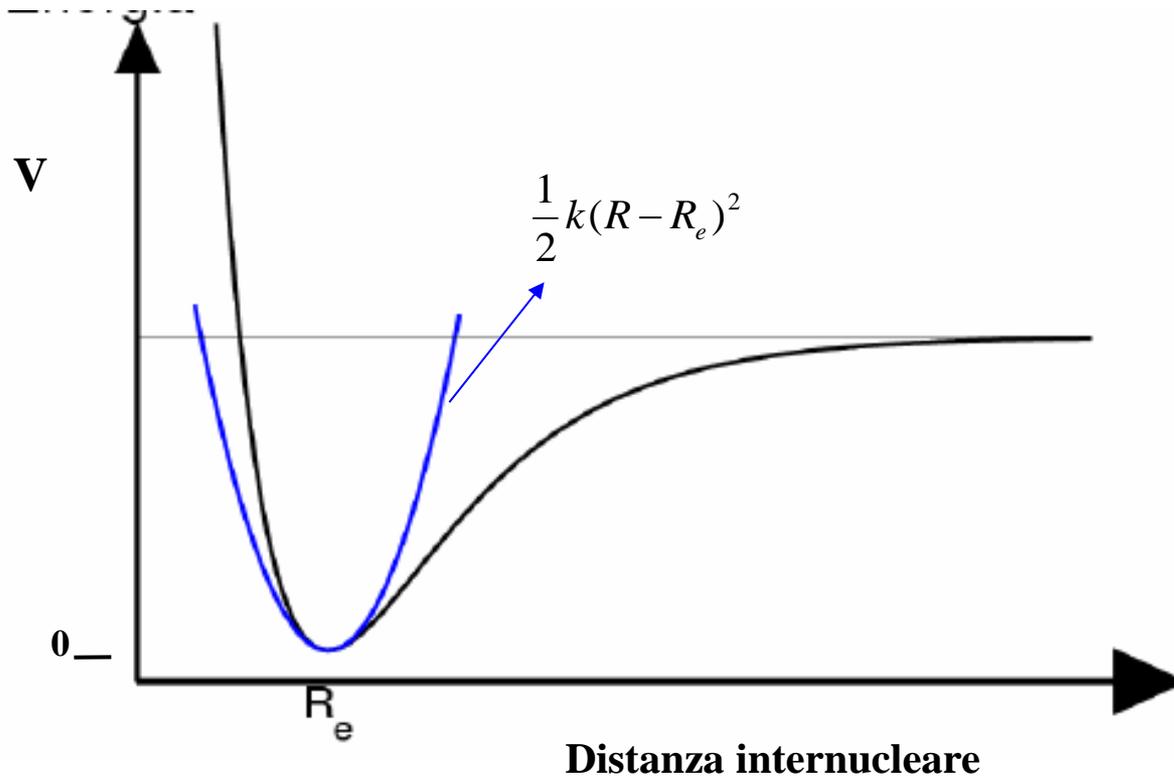


k **costante di forza**

$$k = \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e} \quad \text{curvatura del potenziale}$$

Se il potenziale è fortemente curvo in
prossimità del minimo \longrightarrow **k grande**
(legame rigido)





La forma armonica del potenziale è una buona approssimazione alla curva realistica del potenziale quando R è vicino a R_e ; devia significativamente per distanze internucleari molto piccole o molto grandi, in particolare vicino al limite di dissociazione della molecola

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right) \phi_v(R) = E_v \phi_v(R)$$

equazione di Schrödinger per un oscillatore armonico di massa μ

e frequenza di oscillazione $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ← frequenza propria dell'oscillatore classico

Se consideriamo lo spostamento x dalla posizione di equilibrio : $(R - R_e) = x$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \phi_v(x) = E_v \phi_v(x)$$

La soluzione di questa equazione è l'oscillatore armonico quantistico i cui **autovalori di energia** sono dati da

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{oppure} \quad E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$v = 0, 1, 2, \dots$ n.quantico vibrazionale

Autofunzioni vibrazionali

$$\phi_v(y) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2}$$

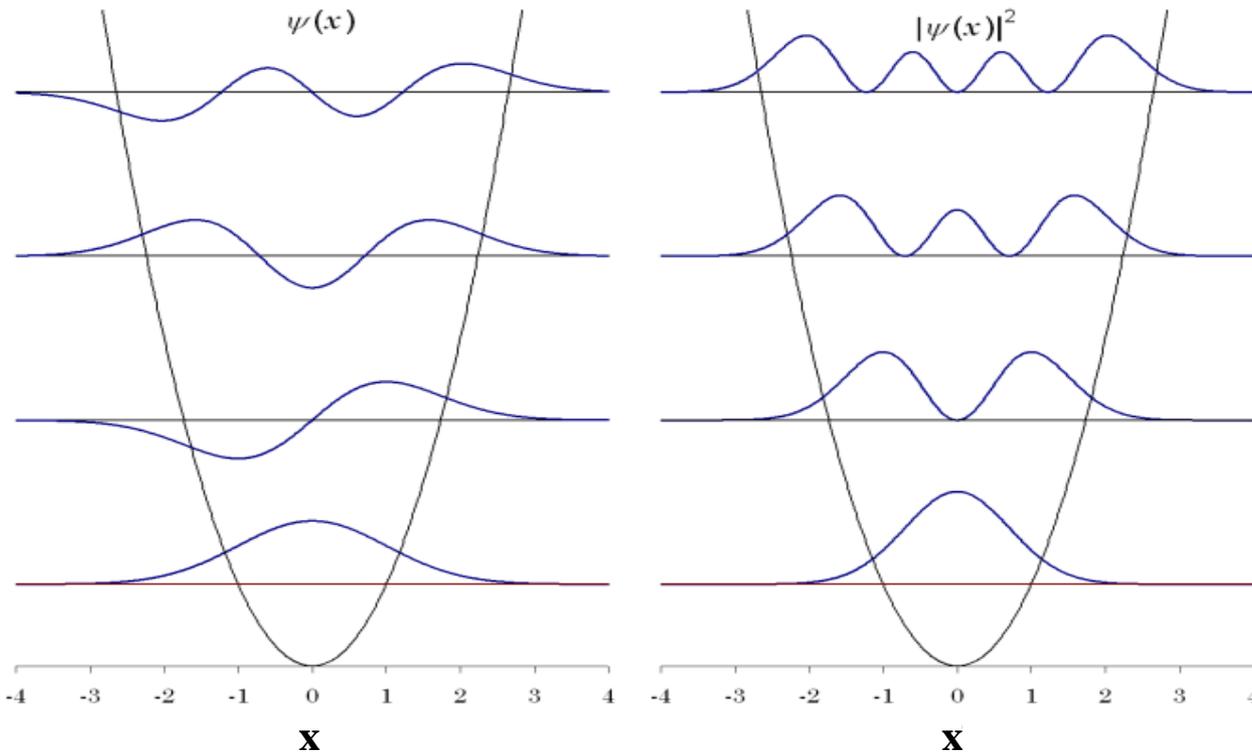
polinomi di Hermite (pointing to $H_v(y)$)
gaussiana (pointing to $e^{-y^2/2}$)

$$y = \frac{x}{\alpha}$$

$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{\mu k} \right)^{1/4}$$

v	H_v
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Polinomi di Hermite-Gauss



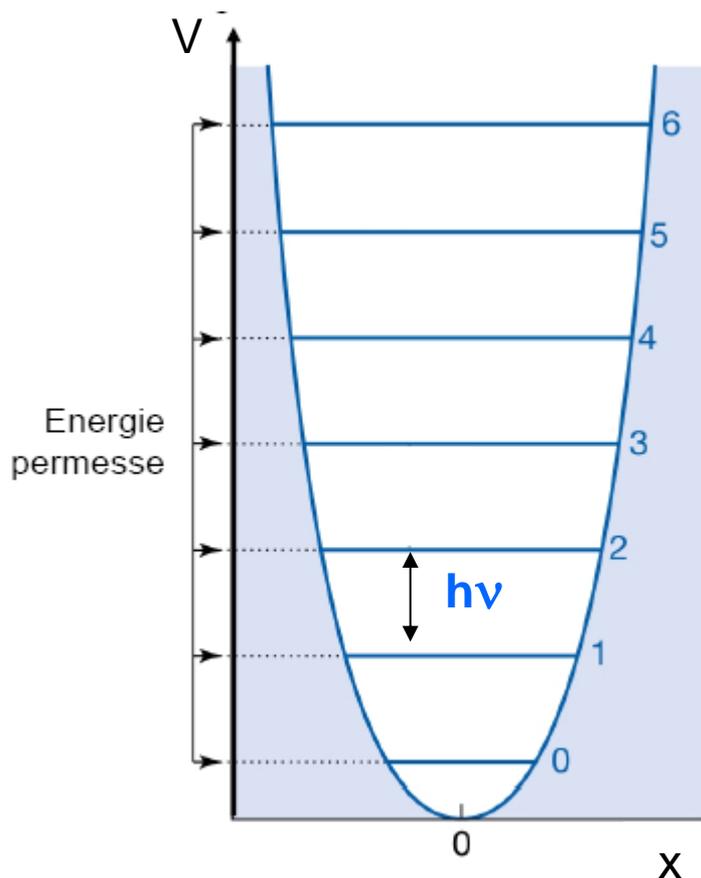
Le autofunzioni vibrazionali si annullano per spostamenti grandi dalla posizione di equilibrio.

Presentano un certo numero di nodi che aumenta con v (Il numero di nodi è uguale a v)

Livelli energetici vibrazionali (potenziale armonico)

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

$$v = 0, 1, 2, \dots$$



- **infiniti**
- **spaziatura costante (ΔE) pari ad $h\nu$**
- **per $v=0$, $E_0=1/2 h\nu$**

Termini vibrazionali

$$\tilde{G}_v = \frac{E_v}{hc} = \tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Le frequenze vibrazionali di molte molecole biatomiche sono dell'ordine dei 1000 cm^{-1} con valori più alti per molecole con atomi di H e più bassi per molecole con atomi pesanti

Posizione delle righe

$$\tilde{\nu}_{v-v'} = G_{v'} - G_v = \tilde{\nu}$$

Se si considerano due livelli contigui ($v'=v+1$)

in numeri d'onda

Questo risultato vale per qualsiasi coppia di livelli v, v' tali che $\Delta v = +1$
(indipendentemente dalla popolazione dei livelli)



Nell'approssimazione armonica in cui tutti i livelli sono equispaziati le transizioni vibrazionali cadono tutte alla stessa frequenza $h\nu (= \Delta E)$



frequenza fondamentale di vibrazione

L'intero spettro vibrazionale di una molecola biatomica sarebbe costituito da una sola riga, anche se sui livelli vibrazionali eccitati fossero presenti popolazioni significative

La distribuzione delle popolazioni sui livelli vibrazionali mostra che a T ambiente è significativamente popolato solo il livello vibrazionale fondamentale. Le molecole con $v=1$ o maggiore non contribuiscono in modo significativo allo spettro

Regole di selezione vibrazionali

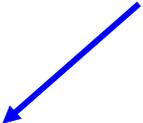
$$\text{Condizioni per le quali } \overline{M}_{if} = \langle \phi_v' | \overline{\mu} | \phi_v \rangle \neq 0$$

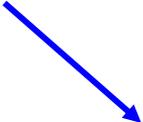
Bisogna considerare come varia μ durante la vibrazione (in funzione dello spostamento x)

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots$$

Inserendo l'espansione per μ nel momento della transizione
(per piccole variazioni del μ con x)

$$M_{v-v'} = \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \langle \phi_{v'} | x | \phi_v \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_0 \langle \phi_{v'} | x^2 | \phi_v \rangle + \dots$$


$$\left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \neq 0$$


$$\Delta v = \pm 1$$

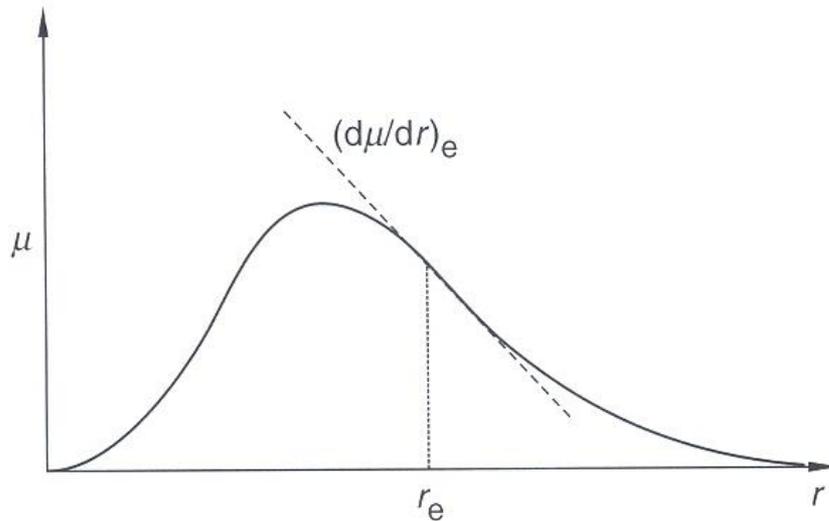
regola di selezione generale

regola di selezione specifica

Poiché Δv si riferisce a v (alto) – v (basso) le regola di selezione effettiva è $\Delta v = +1$

Molecole biatomiche omonucleari non sono IR attive

L'intensità di una transizione vibrazionale dipende dalla grandezza della derivata del momento di dipolo rispetto alla distanza internucleare



$$I \propto \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0$$

CO : $\mu \approx 0.1\text{D}$ (piccolo)
la derivata (in $r=r_e$) è però
grande e CO è uno dei più forti
“assorbitori” IR

Una molecola con μ piccolo può avere una derivata grande e viceversa



Le regole di selezione indicano soltanto se una transizione è possibile non quanto grande sarà la sua intensità

termini di ordine superiore : sovratoni

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \mu}{dx^2} \right)_0 \langle \phi_{v'} | x^2 | \phi_v \rangle + \dots \quad \neq 0 \text{ solo se } \Delta v = \pm 2$$

Questo termine è più piccolo del termine di 1° ordine, tuttavia si possono osservare bande di assorbimento corrispondenti a $\Delta v = 2$ (**sovratoni**)

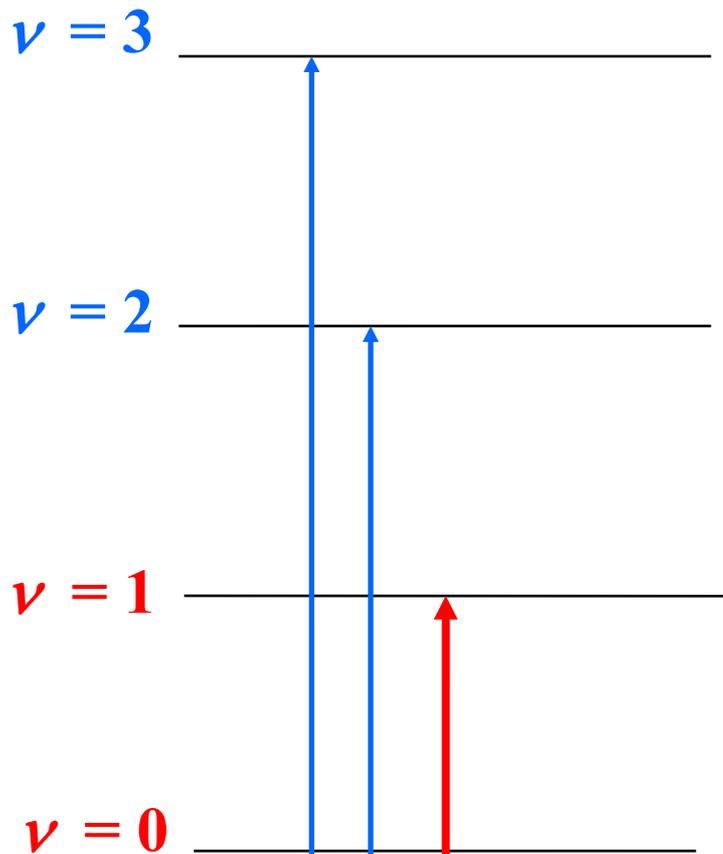
$$\tilde{\nu}_{v-v+2} = G_{v+2} - G_v = 2\tilde{\nu}$$

- **le derivate più alte del momento di dipolo sono generalmente più piccole della derivata prima e danno origine a transizioni (meno intense) di *sovratono* (anarmonicità elettrica)**

Una **molecola biatomica omonucleare** per la quale $\mu=0$ per tutte le distanze interatomiche ha una derivata del dipolo che è sempre 0

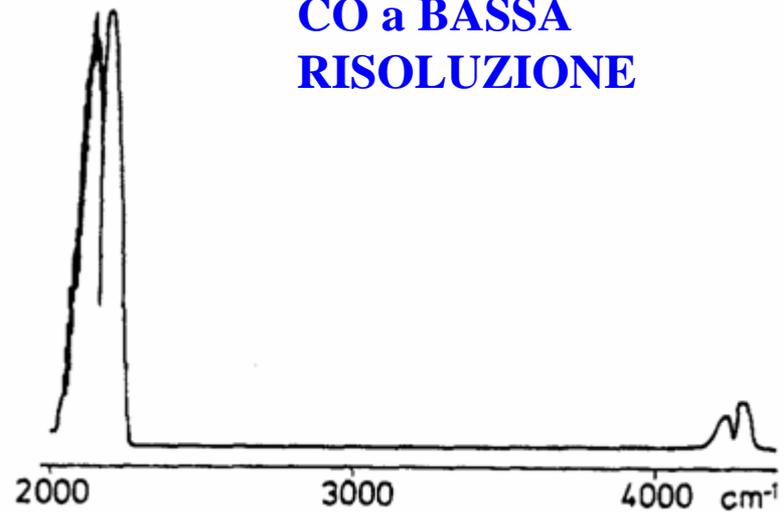


è trasparente nell'intera regione IR



$\Delta v = +1, +2, \dots$ **fondamentale**
sovratoni

**CO a BASSA
RISOLUZIONE**



FONDAMENTALE

PRIMO SOVRATONO

Nell'approssimazione armonica i sovratoni cadono a frequenze $2\tilde{\nu}$, $3\tilde{\nu}$,

Le intensità delle transizioni dipendono anche dalla popolazione dei livelli
 A T normali il livello popolato è quello $v=0$ per cui le transizioni da livelli con $v > 0$ hanno intensità molto bassa.
 A T più alte la popolazione dei livelli con $v > 0$ aumenta (in particolare per $v=1$) e si possono osservare le cosiddette “**bande calde**” ($1 \rightarrow 2$) la cui intensità cresce con T

Intensità e popolazione dei livelli vibrazionali

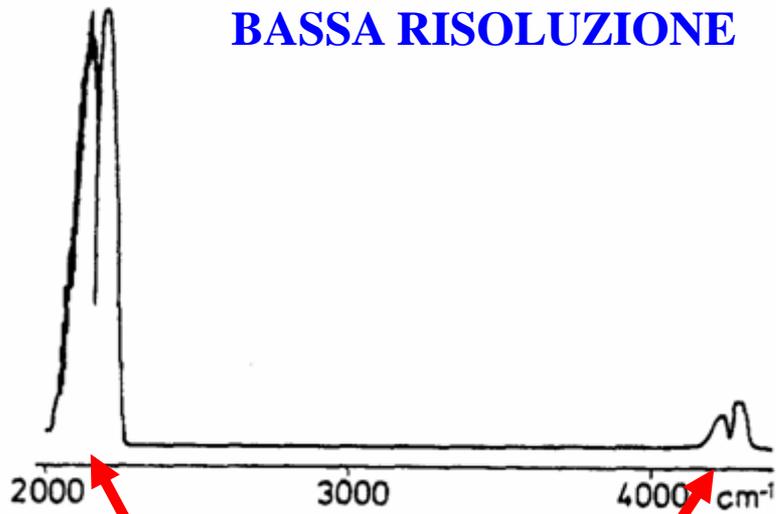
La transizione $n=1 \rightarrow n=2$ è detta *hot band*, perché la sua intensità cresce ad alte temperature

Dipendenza dell'intensità della banda da frequenza e temperatura

$$R = \frac{I_{1 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}}$$

Molecola	$\tilde{\nu}$	T	R
$^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$	380 cm^{-1}	25 °C	0.16
$^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$	380	500	0.49
$^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$	380	1000	0.65
H^{35}Cl	2880	25	9×10^{-7}
H^{35}Cl	2880	500	0.005
H^{35}Cl	2880	1000	0.04

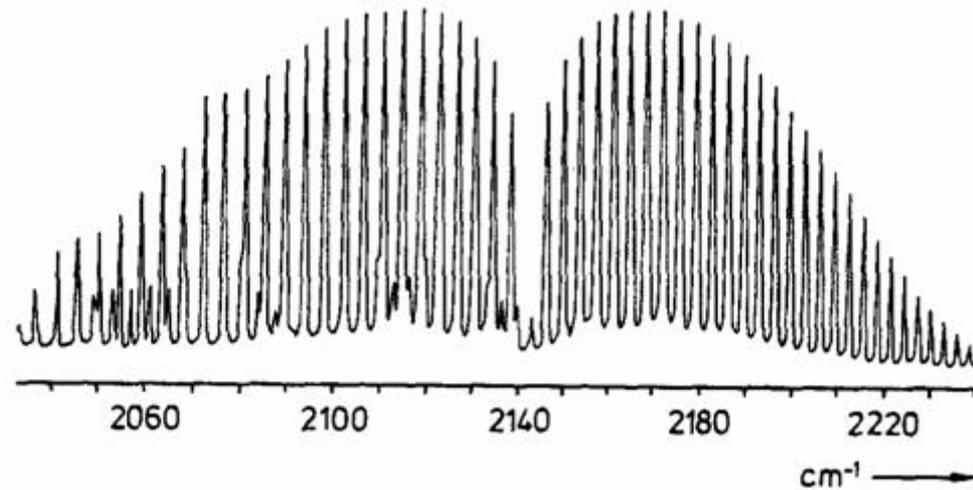
SPETTRO CO



FONDAMENTALE

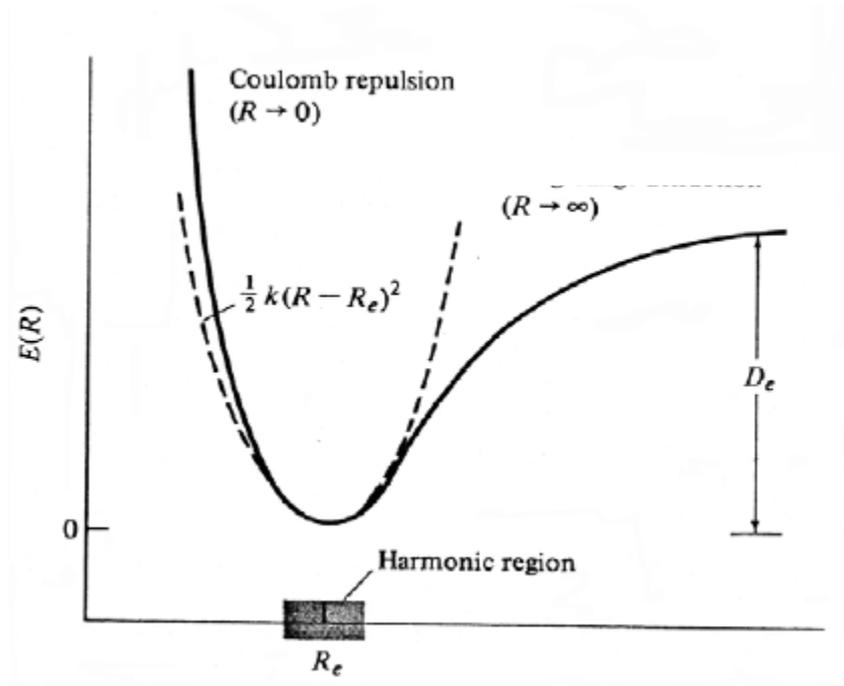
PRIMA ARMONICA

**FONDAMENTALE
ALTA RISOLUZIONE**



Oscillatore anarmonico

Il moto vibrazionale di una molecola biatomica non è realmente armonico : la curva di energia potenziale non è una parabola



Per $R \rightarrow 0$ e $R \rightarrow \infty$ la curva di potenziale reale si scosta significativamente dalla curva armonica ;
per $R > R_e$ il potenziale tende verso un valore limite finito

Lo scostamento della curva di potenziale molecolare dalla curva armonica ideale è detto *anarmonicità*

Effetto dell'anarmonicità sulle energie dei livelli vibrazionali

Lo scostamento del potenziale dalla curva ideale dell'oscillatore armonico è detto anarmonicità.

L'effetto dell'anarmonicità sui livelli vibrazionali (autovalori) dipende ovviamente dalla forma dettagliata del potenziale però è conveniente rappresentare i livelli energetici dell'oscillatore in termini di una serie in $(v+1/2)$. L'espressione generale è :

$$\tilde{G}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \tilde{\nu}_e y_e$$

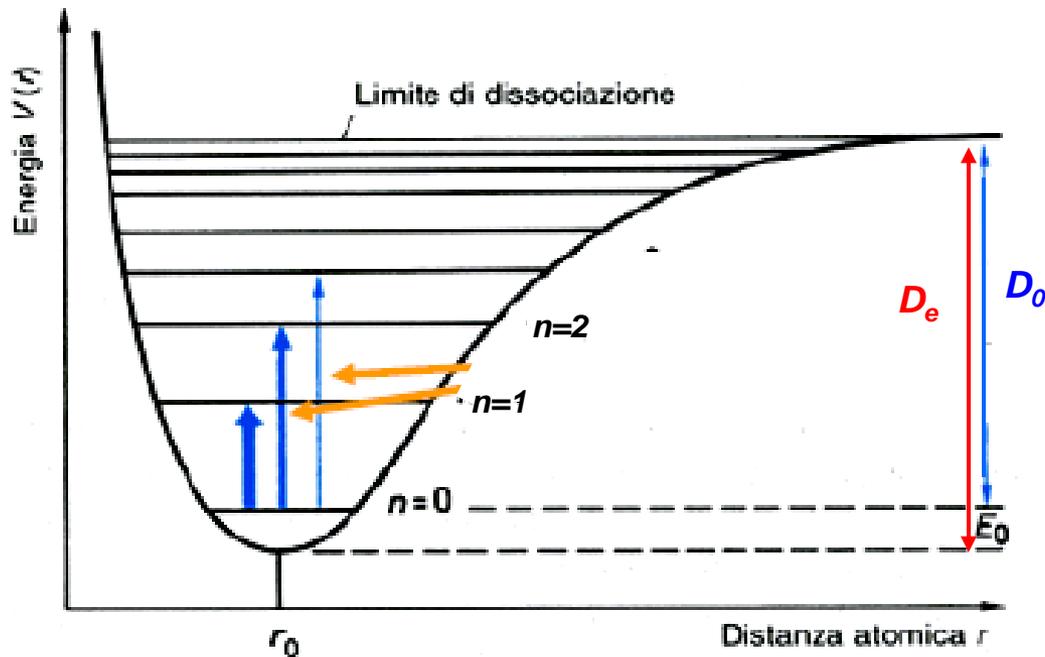
Termine vibrazionale ↑ ↑ **frequenza (in cm⁻¹)
vibrazionale armonica** ↓ **fattori di anarmonicità**

$$\tilde{G}(0) = \frac{1}{2} \tilde{\nu}_e - \frac{1}{4} \tilde{\nu}_e x_e + \dots$$

↓
energia di punto zero

Il termine $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_e x_e$ viene sottratto alla frequenza armonica e cresce al crescere di v : i livelli vibrazionali tendono ad avvicinarsi al crescere di v

Oscillatore Anarmonico



Livelli

- i livelli non sono più equispaziati e tendono ad avvicinarsi al crescere di v
- i livelli convergono verso il limite di dissociazione D_e al di sopra del quale c'è un continuo di livelli

Posizione delle righe per transizioni tra livelli contigui

$$\Delta \tilde{G} = \tilde{G}(v+1) - \tilde{G}(v) = \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e x_e 2(v+1)$$

se si considera l'espansione fino al II termine

la spaziatura tra i livelli decresce linearmente con v : i livelli tendono ad addensarsi verso l'alto

Posizione della riga fondamentale

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e$$

Autofunzioni dell'oscillatore anarmonico

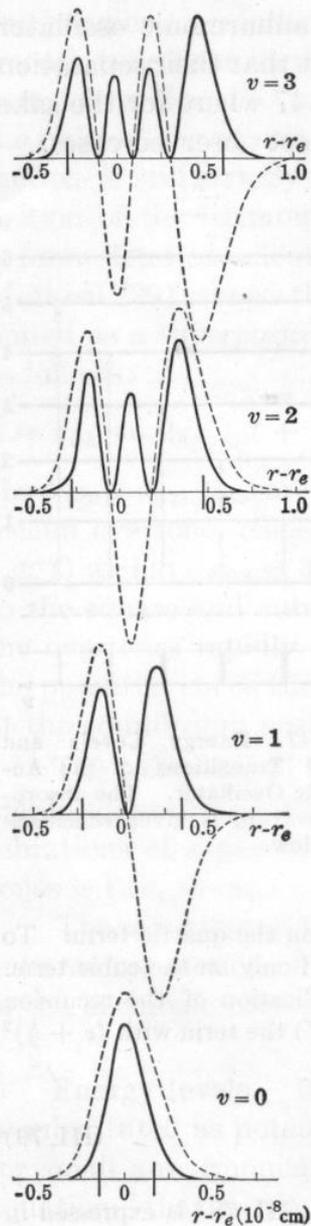


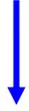
FIG. 48. Eigenfunctions (Broken Curves) and Probability Density Distributions (Solid Curves) of an Anharmonic Oscillator for $v = 0, 1, 2, 3$. The

Le funzioni sono molto simili a quelle dell'oscillatore armonico ma non sono più simmetriche.

La modifica delle autofunzioni influisce sul momento della transizione : **si modificano le regole di selezione** la restrizione $\Delta v = \pm 1$, valida per l'oscillatore armonico diventa $\Delta v = \pm 1 ; \pm 2 ; \pm 3$ e i sovratoni possono avere intensità apprezzabili

Regole di selezione per l'oscillatore anarmonico

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

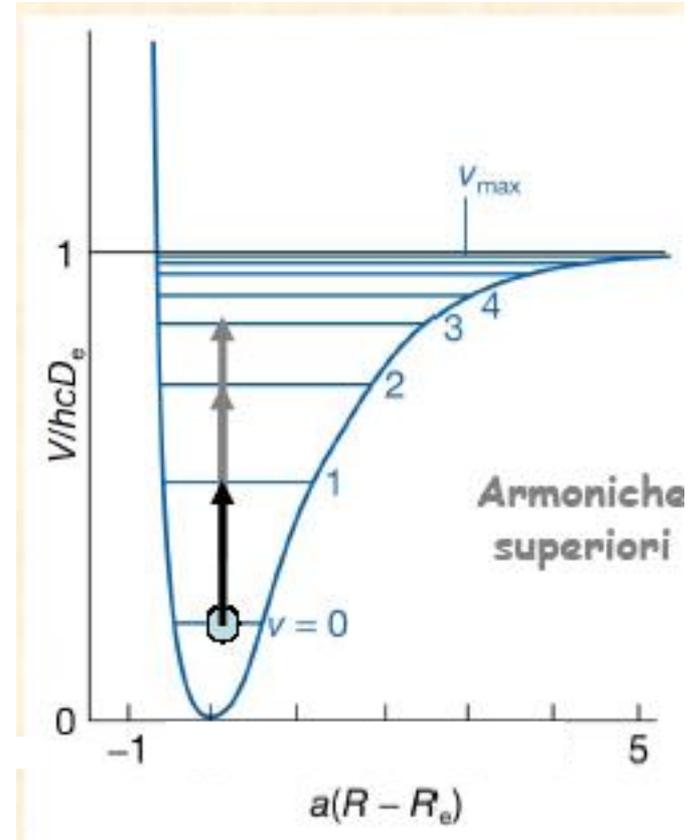


- I sovratoni possono acquistare intensità
- I sovratoni non cadono più esattamente a $2\tilde{\nu}_e, 3\tilde{\nu}_e, \dots$ ma a frequenze leggermente più basse

se consideriamo transizioni che partono dal fondamentale ($v = 0$)

$$\tilde{\nu} = \tilde{G}(v) - \tilde{G}(0) = \tilde{\nu}_e v - \tilde{\nu}_e x_e v(v+1)$$

V



Poiché a T ambiente è significativamente popolato solo lo stato vibrazionale fondamentale ($v=0$), lo spettro di una molecola biatomica consiste in una *progressione* di transizioni costituite dalla fondamentale $0 \rightarrow 1$ e dai sovratoni ($0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, \dots$)

Frequenza vibrazionali calcolate per la banda di assorbimento fondamentale di HCl e per i primi 4 sovratoni in approssimazione armonica e in quella anarmonica

	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
$\tilde{\nu}$ armoniche	2990.95	5981.9	8972.85	11963.8	14954.7
$\tilde{\nu}$ anarmoniche	2885.31	5664.99	8339.02	10907.4	13370.2

Un effetto della modifica dei termini vibrazionali dovuta all'anarmonicità è che $\tilde{\nu}_e$ non può più essere direttamente osservata

Dalla posizione osservata delle bande di assorbimento della molecola biatomica si possono determinare le costanti vibrazionali ($\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{\nu}_e x_e$)

Le costanti di anarmonicità di molecole biatomiche sono tabulate

Calcolo della costante di anarmonicità x_e e della frequenza vibrazionale armonica $\tilde{\nu}_e$

In generale per transizioni $0 \rightarrow v$ $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow v} = \tilde{\nu}_e v - \tilde{\nu}_e x_e v(v+1)$

Per la banda di assorbimento **fondamentale**

$$v = 0 \rightarrow v = 1$$

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e \quad \text{cm}^{-1}$$

Per la banda di assorbimento **prima armonica**

$$v = 0 \rightarrow v = 2$$

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 2\tilde{\nu}_e - 6\tilde{\nu}_e x_e \quad \text{cm}^{-1}$$

Es. CO **fondamentale 2143 cm⁻¹, prima armonica 4260 cm⁻¹**

$$\tilde{\nu}_e - 2x_e \tilde{\nu}_e = 2143 \text{ cm}^{-1}$$

$$2\tilde{\nu}_e - 6x_e \tilde{\nu}_e = 4260 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\nu}_e = 2169 \text{ cm}^{-1}$$

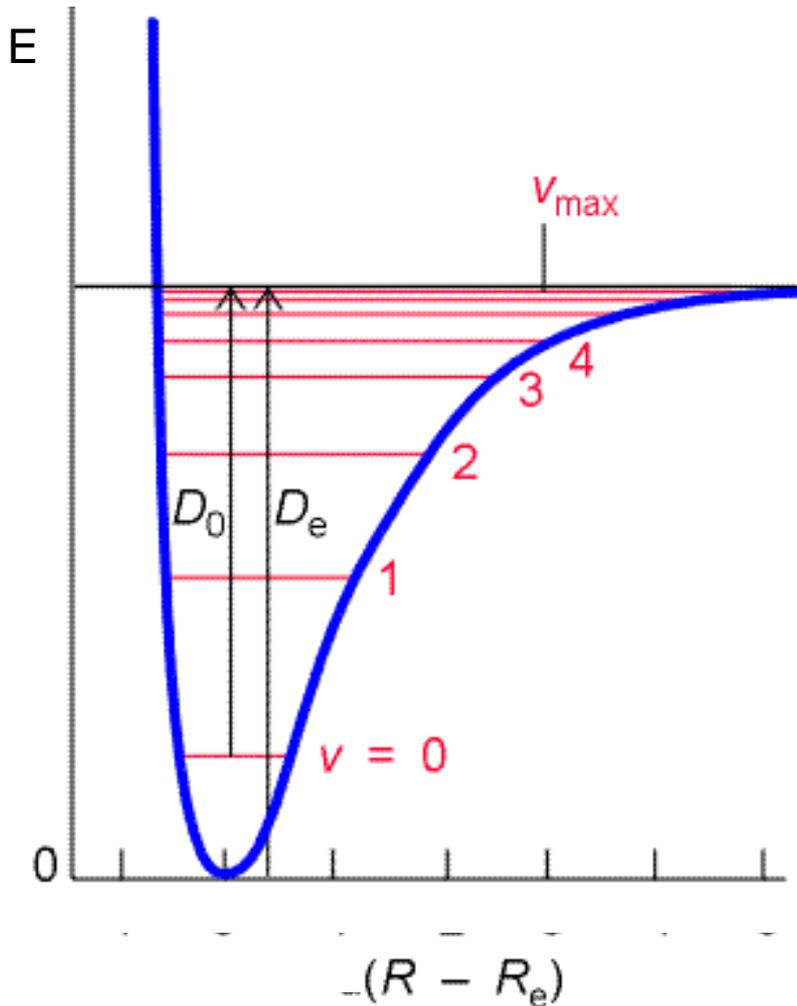
$$x_e = 0.0060$$

Table 13.4 Constants of Diatomic Molecules

	<i>State</i>	T_e/cm^{-1}	ν_e/cm^{-1}	$\nu_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{B}_e/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\alpha}_e/\text{cm}^{-1}$	R_e/pm	$\frac{N_A \mu}{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}$	D_0/eV	E_i/eV
$^{79}\text{Br}_2$	$1\Sigma_g^+$	0	325.321	1.077	0.082107	3.187×10^{-4}	228.10	39.459 166	1.9707	10.52
$^{12}\text{C}_2$	$1\Sigma_g^+$	0	1854.71	13.34	1.8198	0.0176	124.25	6.000 000	6.21	12.15
$^{12}\text{C}^1\text{H}$	$2\Pi_r$	0	2858.5	63.0	14.457	0.534	111.99	0.929 741	3.46	10.64
$^{35}\text{Cl}_2$	$1\Sigma_g^+$	0	559.7	2.67	0.2439	1.4×10^{-3}	198.8	17.484 427	2.47937	11.50
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$1\Sigma^+$	0	2169.814	13.288	1.931281	0.017504	112.832	6.856 209	11.09	14.01
	1Π	65 075.8	1518.2	19.40	1.6115	0.0233	123.53			
$^1\text{H}_2$	$1\Sigma_g^+$	0	4401.21	121.34	60.853	3.062	74.144	0.503 913	4.4781	15.43
	$1\Sigma_u^+$	91 700	1358.09	20.888	20.015	1.1845	129.28			
$^1\text{H}^81\text{Br}$	$1\Sigma^+$	0	2648.98	45.218	8.46488	0.23328	141.443	0.995 427	3.758	11.67
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$1\Sigma^+$	0	2990.95	52.819	10.5934	0.30718	127.455	0.979 593	4.434	12.75
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	$1\Sigma^+$	0	2309.01	39.644	6.4264	0.1689	160.916	0.999 884	3.054	10.38
$^{127}\text{I}_2$	$1\Sigma_g^+$	0	214.50	0.614	0.03737	1.13×10^{-4}	266.6	63.452 238	1.54238	9.311
$^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$	$1\Sigma^+$	0	281	1.30	0.128635	7.89×10^{-4}	266.665	18.429 176	4.34	8.44
$^{14}\text{N}_2$	$1\Sigma_g^+$	0	2358.57	14.324	1.99824	0.017318	109.769	7.001 537	9.759	15.58
	$3\Pi_g$	59 619	1733.39	14.122	1.6375	0.0179	121.26			
	$3\Pi_u$	89 136	2047.18	28.445	1.8247	0.0187	114.87			
$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$	$1\Sigma^+$	0	366	2.0	0.218063	1.62×10^{-3}	236.08	13.870 687	4.23	8.9
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$2\Pi_r$	$\Omega = \frac{1}{2}$	119.82	1904.04	14.100	1.72	115.077	7.466 433	6.496	9.26
		$\Omega = \frac{3}{2}$	0	1904.20	14.075	1.67	115.077	7.466 433	6.496	9.26
$^{16}\text{O}_2$	$3\Sigma_g^-$	0	1580.19	11.98	1.44563	0.0159	120.752	7.997 458	5.115	12.07
	$1\Delta_g$	7918.1	1483.5	12.9	1.4264	0.0171	121.56			
	$3\Sigma_u^-$	49 793.3	709.31	10.65	0.8190	0.01206	160.43			
$^{16}\text{O}^1\text{H}$	$2\Pi_i$	0	3737.76	84.811	18.911	0.7242	96.966	0.948 087	4.392	12.9

Source: K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand, 1979.

Energia di dissociazione : determinazione dai dati spettroscopici



I livelli dell'oscillatore anarmonico convergono verso l'energia di dissociazione D_e (rispetto al minimo di en. potenziale)

Sperimentalmente l'energia di dissociazione può essere misurata solo rispetto all'energia di punto zero : può essere determinato solo D_0 .

Come può essere determinata D_0 ?

Indichiamo con $\Delta\tilde{G}$ la spaziatura tra due livelli vibrazionali contigui

La somma degli intervalli successivi $\Delta\tilde{G}$ dal livello $v=0$ al limite di dissociazione coincide con l'energia di dissociazione D_0

$$D_0 = \Delta\tilde{G}(v=0) + \Delta\tilde{G}(v=1) + \dots = \sum_v^{\nu_{\max}} \Delta\tilde{G}(v)$$

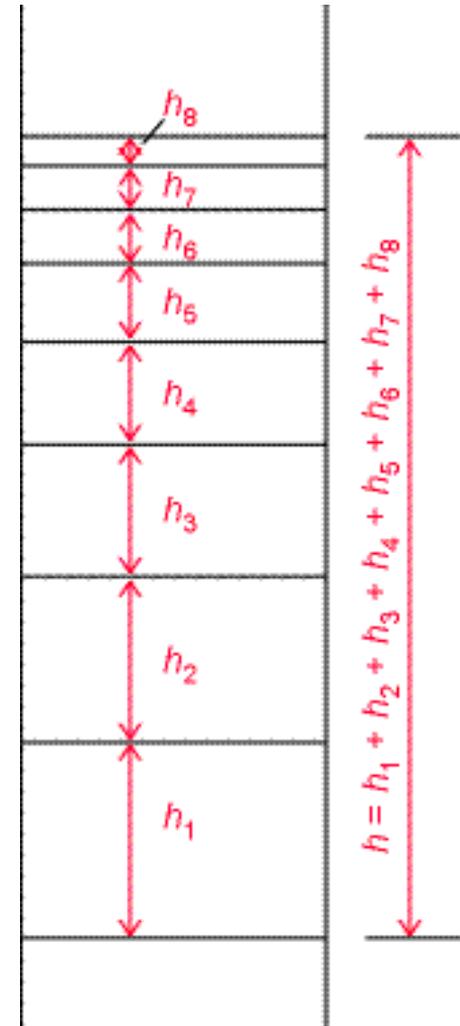
↓
(somma di tutti i quanti vibrazionali)

Nella pratica si possono osservare solo alcuni valori di $\Delta\tilde{G}$ e bisogna perciò ricorrere ad una estrapolazione dei dati sperimentali

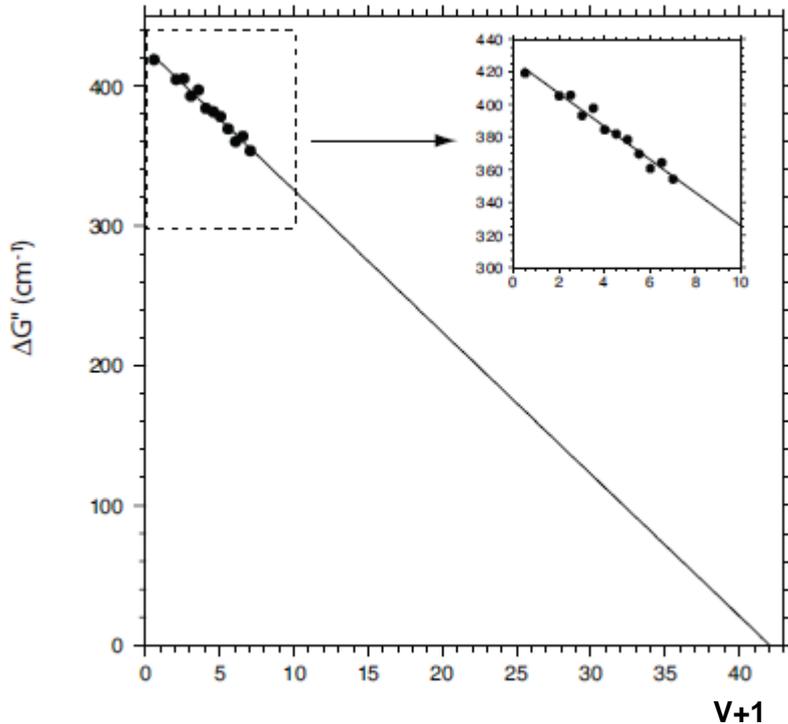
- Se si considera solo il primo fattore di anarmonicità, $\Delta\tilde{G}$ è una funzione lineare di v

$$\Delta\tilde{G} = \tilde{G}(v+1) - \tilde{G}(v) = \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e x_e 2(v+1)$$

e D_0 è l'area del plot di $\Delta\tilde{G}$ vs $(v+1)$



$$\Delta\tilde{G} = \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e x_e 2(v+1)$$

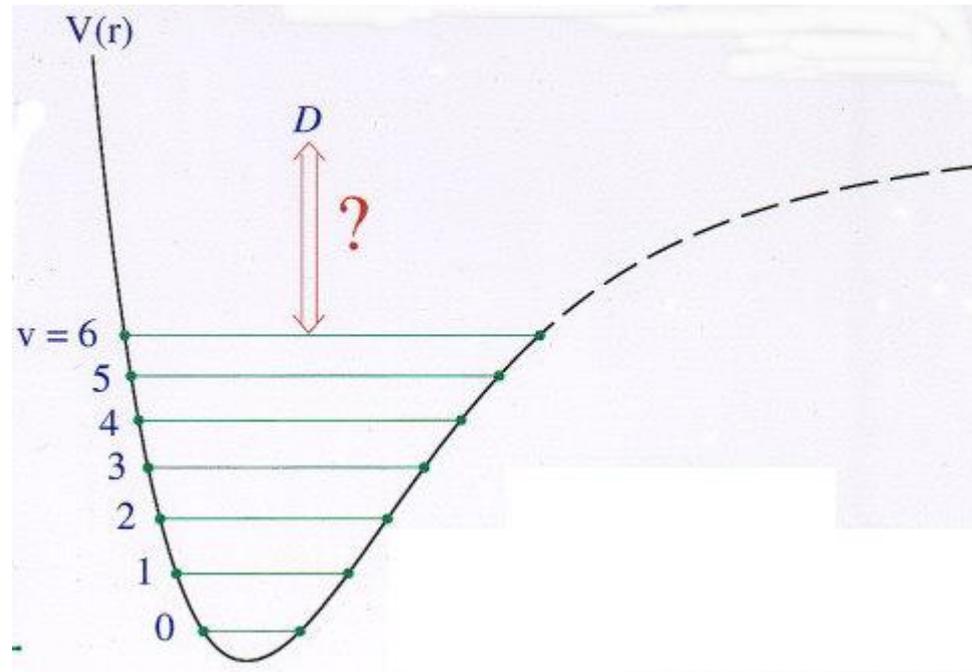


L'intercetta del diagramma è $\tilde{\nu}_e$
 mentre la pendenza è $-\tilde{\nu}_e x_e$

dal diagramma si può ottenere per estrapolazione il valore di $\mathbf{v_{max}}$ (in corrispondenza a $\Delta\tilde{G}$ tendente a zero) :

il plot è chiamato estrapolazione di Birge-Spencer

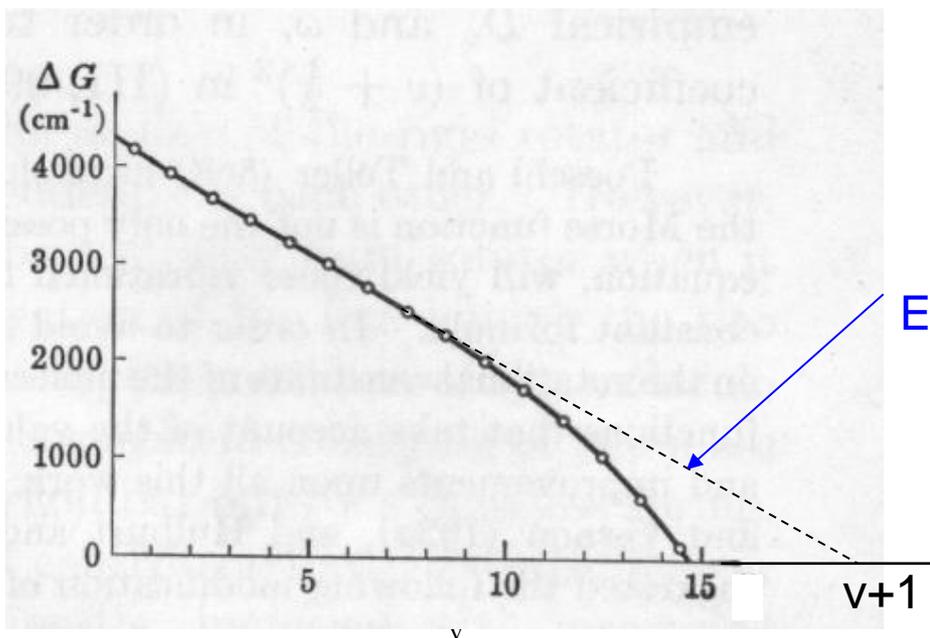
Il diagramma di BIRGE-SPONER è lineare se i fattori di anarmonicità di ordini superiori sono piccoli



Solo alcuni livelli ($\Delta\tilde{G}$) sono osservati.

Problema : come si puo' determinare l'energia di dissociazione D_0 ?

Si utilizza l'estrapolazione di BIRGE-SPONER



Il valore di D_0 corrisponde all'area sotto la curva lineare $\Delta\tilde{G}$ vs $(v+1)$

Estrapolazione di BIRGE-SPONER

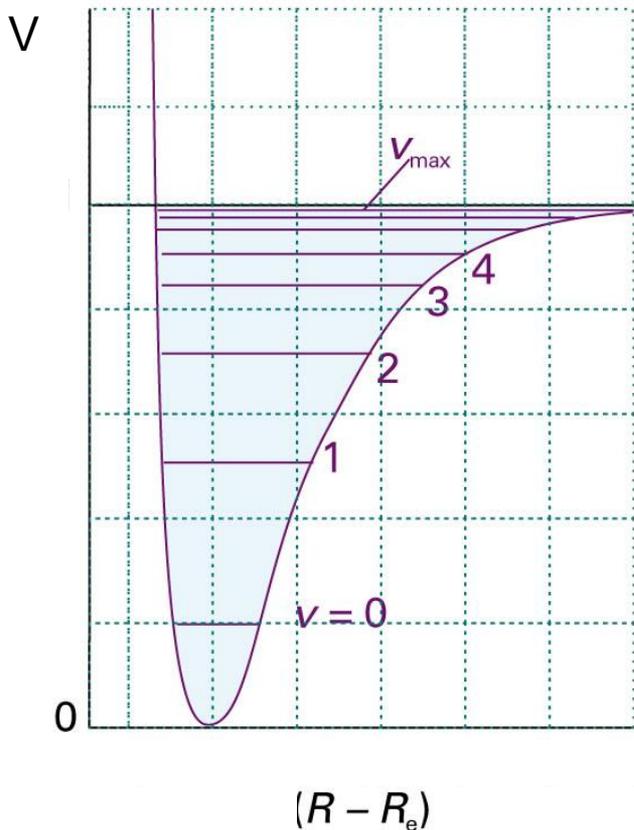
L'energia di dissociazione D_e viene poi calcolata

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e - \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e x_e$$

Spesso i plot deviano dalla linearità per v alti e in questi casi il valore di D_0 ottenuto con questa estrapolazione è sovrastimato o sottostimato

Esistono procedure più sofisticate per ottenere le en. di dissociazione dai dati sperimentali

Potenziale di Morse



$$V = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

Il parametro a è legato alla frequenza fondamentale e all'energia di dissociazione D_e

$$a = \tilde{\nu} \sqrt{\frac{\pi c \mu}{\hbar D_e}}$$

- per $R \rightarrow \infty$ l'en.potenziale tende all'energia di dissociazione
- per $R=R_e$ l'energia potenziale è zero

Si può risolvere l'eq. di Schrödinger con il potenziale di Morse e trovare le espressioni per i termini vibrazionali

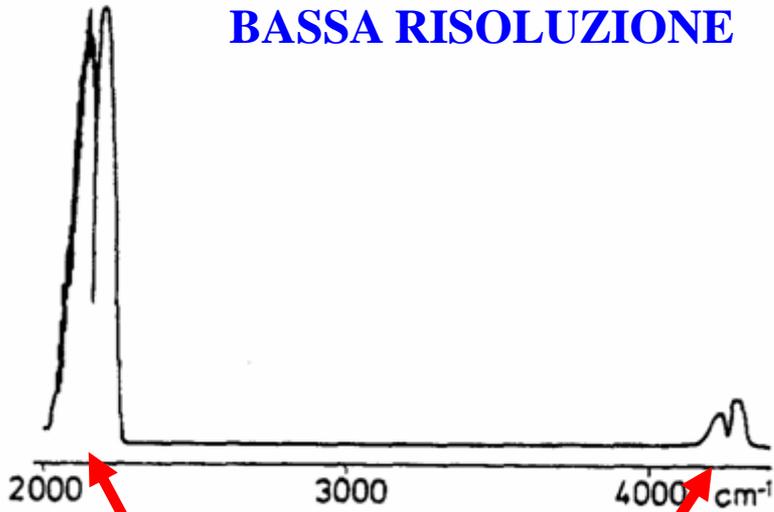
$$\tilde{G}(v) = a \left(\frac{\hbar D_e}{\pi c \mu} \right)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{\hbar a^2}{4\pi c \mu} \right) \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

per confronto con l'espressione per i termini vibrazionali derivante dall'espansione in serie del potenziale

$$\tilde{\nu}_e = a \left(\frac{\hbar D_e}{\pi c \mu} \right)^{1/2}, \quad \tilde{\nu}_e x_e = \frac{\hbar a^2}{4\pi c \mu} \quad \longrightarrow \quad D_e = \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4x_e}$$

SPETTRO CO

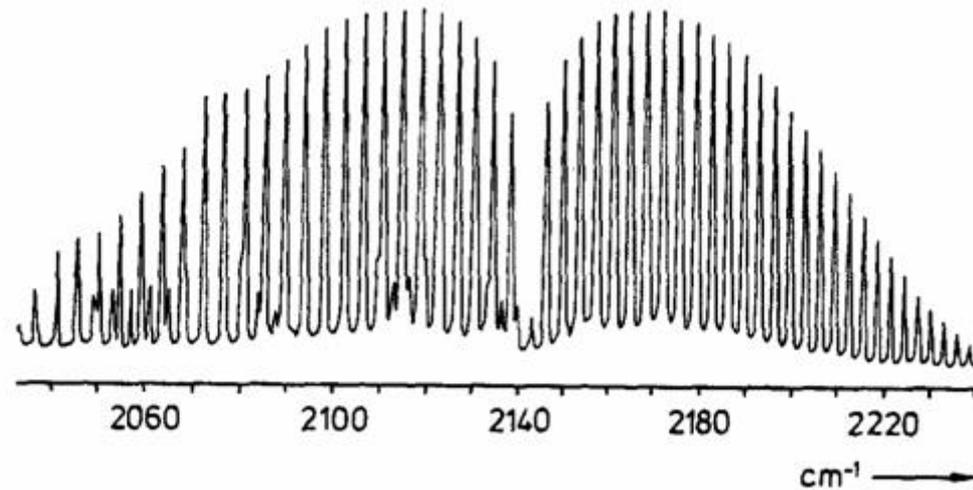
BASSA RISOLUZIONE



FONDAMENTALE

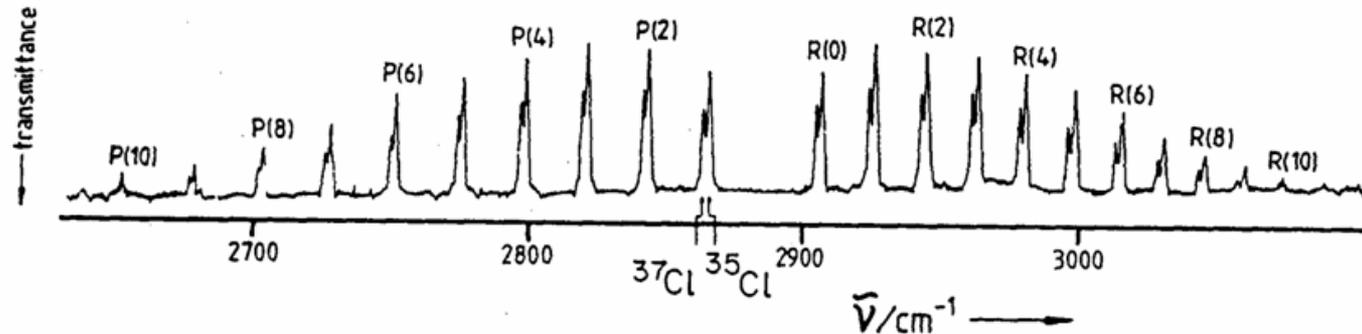
PRIMA ARMONICA

**FONDAMENTALE
ALTA RISOLUZIONE : effetti
vibrorotazionali**



Spettri vibro-rotazionali

Ulteriore complessità degli spettri vibrazionali : in una molecola reale rotazioni e vibrazioni avvengono simultaneamente e ciò si riflette negli spettri.



Il modo più semplice per trattare il problema e analizzare gli spettri è quello di considerare un modello **rotatore rigido – oscillatore armonico** in cui :

- si assume che le en.rotazionali e vibrazionali siano additive

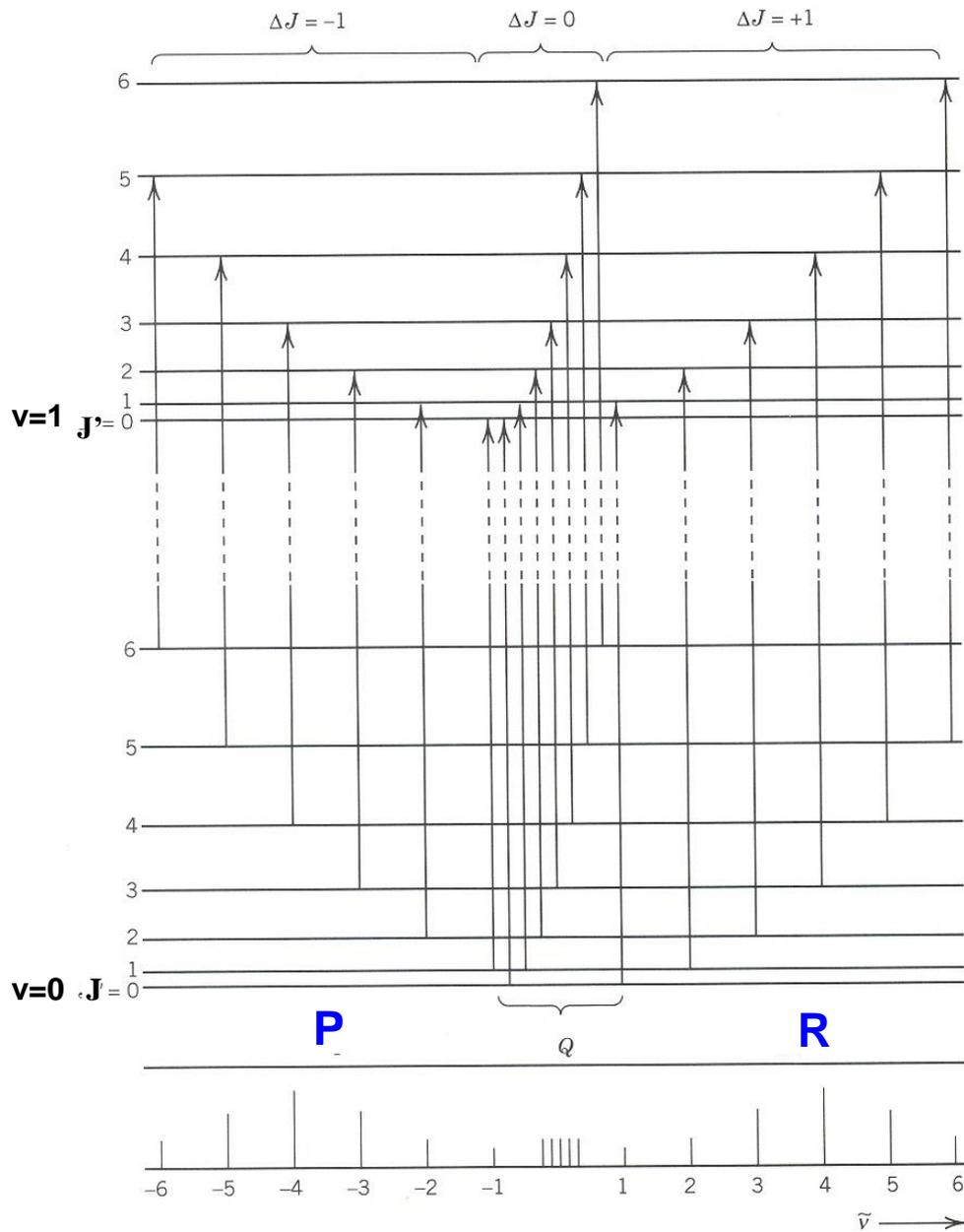
$$E(v, J) = hv(v + 1/2) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) \quad \text{energia vibro-rotazionale}$$

- si utilizzano le regole di selezione :

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{e} \quad \Delta J = \pm 1$$

termine vibro-rotazionale

$$\left(\frac{E}{hc} \right)_{v,J} = \tilde{G}(v) + \tilde{F}(J) = \tilde{\nu}_e (v + 1/2) + BJ(J + 1) = \tilde{S}_{v,J}$$



le transizioni $v_0 \rightarrow v_1$ con

- $\Delta J = -1$ danno origine a righe nel **ramo P** dello spettro (a n.d'onda piu' bassi)

- $\Delta J = +1$ danno origine a righe nel **ramo R** dello spettro)a n.d'onda più alti)

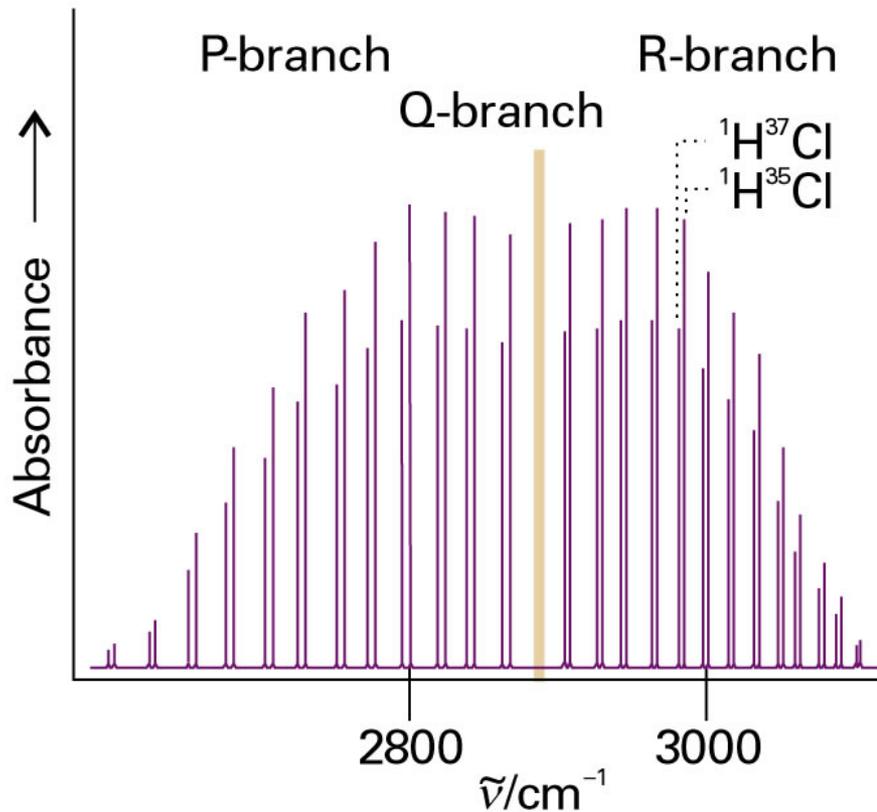
- $\Delta J = 0$ danno origine a righe nel **ramo Q** dello spettro (sono generalmente proibite)

Le frequenze (posizioni delle righe) dei 3 rami sono:

$$\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu}_e - 2BJ$$

$$\tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu}_e \quad \leftarrow \text{centro della banda}$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu}_e + 2B(J + 1)$$



$$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl} \sim 3/1$$

- il ramo P è costituito da righe a frequenze

$$\tilde{\nu}_e - 2B, \tilde{\nu}_e - 4B, \dots$$

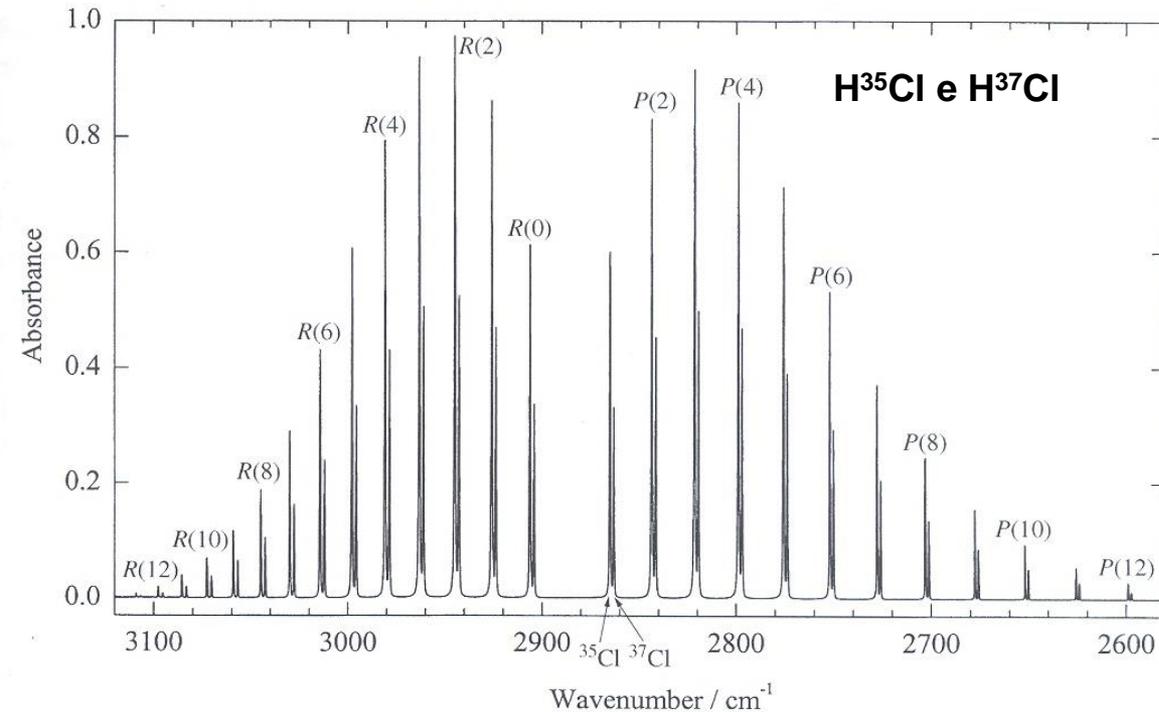
- il ramo R è costituito da righe a frequenze

$$\tilde{\nu}_e + 2B, \tilde{\nu}_e + 4B, \dots$$

- il ramo Q, se presente, è costituito da *righe* a frequenze $\tilde{\nu}_e$

Poiché in HCl il ramo Q è vietato lo spettro mostra uno spazio vuoto in corrispondenza

La distribuzione delle intensità dipende dalla popolazione dei livelli rotazionali e dalla grandezza di M_{if} (transizioni rotazionali)



Osservazioni:

- la banda di ciascun isotopo è *quasi simmetrica* rispetto al centro
- le righe adiacenti nel ramo P e nel ramo R sono *quasi equispaziate*

infatti
 $B_1 \neq B_0$

B_0 cost. rotazionale del GS vibrazionale ($v=0$)

B_1 cost. rotazionale del livello vibr. eccitato ($v=1$)

in genere $B_1 < B_0$



- le righe del ramo R tendono a convergere all'aumentare di J
- le righe del ramo P tendono a divergere all'aumentare di J

L'intervallo tra le righe dei rami P e R di una transizione vibrazionale possono fornire il valore di B (da cui ricavare la lunghezza di legame) ma i valori sono meno accurati di quelli derivanti da uno spettro rotazionale puro

Posizione delle righe nei rami se si considera $B_1 \neq B_0$

Ramo P

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_P(J) &= \tilde{S}(v+1, J-1) - \tilde{S}(v, J) \\ &= \tilde{\nu}_e + B_1(J-1)J - B_0J(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_e - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2\end{aligned}$$

all'aumentare di J le righe divergono

Ramo R

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_R(J) &= \tilde{S}(v+1, J+1) - \tilde{S}(v, J) \\ &= \tilde{\nu}_e + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_e + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2\end{aligned}$$

all'aumentare di J le righe convergono

Ramo Q

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_Q(J) &= \tilde{S}(v+1, J) - \tilde{S}(v, J) \\ &= \tilde{\nu}_e + B_1J(J+1) - B_0J(J+1)\end{aligned}$$

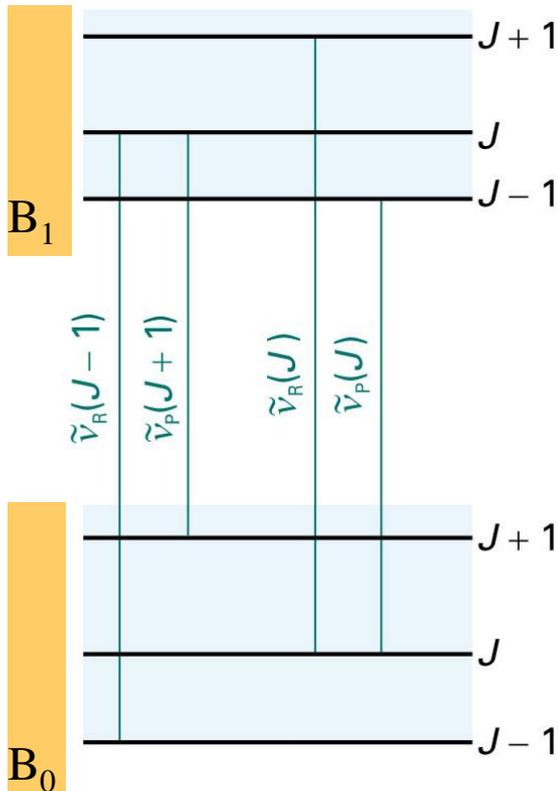
Righe eventuali non più a centro banda

Per determinare i **valori di B_0 e B_1** si può utilizzare il metodo delle “**differenze di combinazione**” .

Se si vogliono informazioni sulle proprietà dei livelli tra cui avvengono le transizioni allora:

A) le differenze in numero d'onda tra transizioni che hanno **in comune il livello di arrivo** (più alta energia) dipendono solamente dalle **proprietà dei livelli di partenza** (più bassa energia)

B) le differenze in numero d'onda tra transizioni che hanno **in comune il livello di partenza** dipendono solamente dalle **proprietà dei livelli di arrivo**



A : transizioni differenza : $\tilde{\nu}_R(J-1)$ e $\tilde{\nu}_P(J+1)$

$$\Delta_2^0 F(J) = 4B_0(J + 1/2)$$

B : transizioni differenza : $\tilde{\nu}_R(J)$ e $\tilde{\nu}_P(J)$

$$\Delta_2^1 F(J) = 4B_1(J + 1/2)$$

$$\Delta_2^0 F(J) = 4B_0 (J + 1/2)$$

$$\Delta_2^1 F(J) = 4B_1 (J + 1/2)$$

Dopo l'assegnamento e la lettura dei numeri d'onda delle righe rotazionali

- un grafico di $\Delta_2^0 F(J)$ vs $(J + 1/2)$ è una retta con pendenza $4B_0$
- un grafico di $\Delta_2^1 F(J)$ vs $(J + 1/2)$ è una retta con pendenza $4B_1$

Per H^{35}Cl si trova che

$$B_0 = 10.440 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_1 = 10.136 \text{ cm}^{-1}$$

Gli effetti di distorsione centrifuga sono evidenziati dalla leggera curvatura di $\Delta_2 F(J)$ vs $(J + 1/2)$.

Si può includere nell'espressione del termine $S_{v,J}$ il termine di distorsione centrifuga $-DJ^2(J+1)^2$ e riottenere $\Delta_2^0 F(J)$ e $\Delta_2^1 F(J)$