

# Fisica molecolare

## ES. 1

Si considerino le molecole di  $H_2$ ,  $HD$  e  $D_2$  (con D si intende Dueterio, cioè un atomo di idrogeno il cui nucleo è costituito da un protone e un neutrone; di conseguenza, se poniamo la massa dell'idrogeno uguale a  $M$ , quella dell'atomo di deuterio sarà  $2M$ ).

Il potenziale adiabatico è ben approssimato dalla curva di Morse:

$$V(r) = D_e (1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \quad (1)$$

con  $D_e$  e  $a$  costanti positive.

- I parametri  $D_e$  ed  $a$  dipendono dalle masse nucleari? Perché?
- Si scriva lo sviluppo al secondo ordine della curva di Morse attorno al minimo e si trovi il valore di  $\omega$  (frequenza del moto vibrazionale) per le tre molecole, in funzione di  $D_e$ ,  $r_0$  e  $M$ .
- Si trovi il valore dell'energia di dissociazione nei tre casi (cioè l'energia necessaria per scindere la molecola nei due atomi costituenti).
- Si considerino i termini al terzo e quarto ordine come una perturbazione rispetto al caso armonico: che effetto hanno tali perturbazioni sull'energia di dissociazione  $D_0$ ?

*Non è necessario calcolare esplicitamente le derivate: si osservi la simmetria.*

### The Harmonic Oscillator Wavefunctions

$$\begin{aligned}\psi_0 &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_1 &= \sqrt{2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \alpha^{1/2} x e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_3 &= \sqrt{3} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2\alpha^{3/2} x^3/3 - \alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2\alpha^2 x^4 - 6\alpha x^2 + 3/2) e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{15}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2\alpha^{5/2} x^5 - 10\alpha^{3/2} x^3 + 15\alpha^{1/2} x/2) e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_v &= \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} H_v(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2}, \quad \alpha = \mu\omega/\hbar\end{aligned}$$

Soluzione

- a) In approssimazione adiabatica  $D_e$  ed  $r_0$  non dipendono dalle masse nucleari, ma solo dalle cariche nucleari e dai parametri elettronici ( $V(r)$  è soluzione del problema elettronico).
- b) La distanza interatomica  $r$  per cui il potenziale assume valore minimo è  $r_0$ . Infatti calcolando la derivata prima si ottiene

$$\begin{aligned}
 V'(r) &= 2D_e (1 - e^{-a(r-r_0)}) \cdot a (e^{-a(r-r_0)}) \geq 0 \\
 1 - e^{-a(r-r_0)} &\geq 0 \\
 -a(r - r_0) &\leq 0 \\
 r &\geq r_0.
 \end{aligned} \tag{2}$$

(Notiamo che il valore del potenziale e della sua derivata prima nel punto di minimo si ottiene  $V(r_0) = V'(r_0) = 0$ .)  
Segue che la derivata seconda del potenziale di Morse è

$$\begin{aligned}
 V''(r) &= 4a^2 D_e e^{-2a(r-r_0)} - 2D_e a^2 e^{-a(r-r_0)} \\
 V''(r_0) &= 2a^2 D_e.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Lo sviluppo al secondo ordine del potenziale risulta quindi

$$V(r) \approx 0 + 0 \cdot (r - r_0) + \frac{2a^2 D_e}{2!} (r - r_0)^2 = a^2 D_e (r - r_0)^2. \tag{4}$$

In approssimazione armonica il termine relativo all'espansione al secondo ordine del potenziale è dato dalla relazione  $V^{(2)} = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{\mu\omega^2}{2}(r - r_0)^2$ , dove  $\mu$  è la massa ridotta della molecola (in una molecola biatomica  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ , dove  $m_i$  è la massa dell' $i$ -esimo atomo) e  $k$  la costante elastica. Di conseguenza il valore della frequenza  $\omega$  sarà

$$\omega = \sqrt{\frac{2a^2 D_e}{\mu}} \tag{5}$$

Calcoliamo quindi le masse ridotte per le tre molecole:

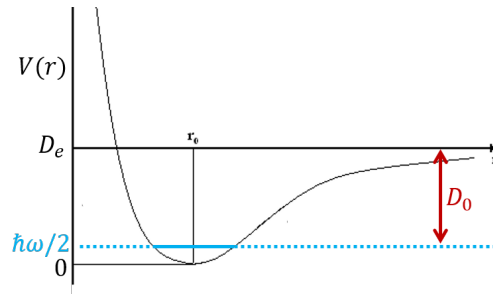
$$\begin{aligned}
 \mu_{H_2} &= \frac{M \cdot M}{M + M} = \frac{M}{2} \\
 \mu_{HD} &= \frac{M \cdot 2M}{M + 2M} = \frac{2}{3}M \\
 \mu_{D_2} &= \frac{2M \cdot 2M}{2M + 2M} = M.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Sostituendo questi valori nella 5 si ottiene rispettivamente

$$\begin{aligned}\omega_{H_2} &= 2a\sqrt{\frac{D_e}{M}} \\ \omega_{HD} &= a\sqrt{\frac{3D_e}{M}} \\ \omega_{D_2} &= a\sqrt{\frac{2D_e}{M}}\end{aligned}\tag{7}$$

c) Osserviamo che

- $V(r_0) = 0$
- $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = \lim_{r \rightarrow +\infty} D_e(1 + e^{-a(r-r_0)})^2 = D_e$
- Il minimo del potenziale (in questo caso 0) non corrisponde all'energia dello stato fondamentale! Bisogna infatti considerare anche i livelli vibrazionali, la cui energia viene sommata a quella del potenziale minimo. Per lo stato fondamentale avremo  $V(r_0) + \frac{\hbar\omega}{2}$ .
- L'energia di dissociazione  $D_0$  è la differenza tra l'energia dei due atomi a distanza infinita (quindi in questo caso  $D_e$ ) e quella dello stato fondamentale (in questo caso  $\frac{\hbar\omega}{2}$ ).



Otteniamo così

$$\begin{aligned}D_0(H_2) &= D_e - \hbar a\sqrt{\frac{D_e}{M}} \\ D_0(HD) &= D_e - \frac{\hbar}{2}a\sqrt{\frac{3D_e}{M}} \\ D_0(D_2) &= D_e - \frac{\hbar}{2}a\sqrt{\frac{2D_e}{M}}\end{aligned}\tag{8}$$

- d) In teoria delle perturbazioni devo considerare l'elemento di matrice  $\langle \psi | H' | \psi \rangle$ , dove  $H'$  è la perturbazione, quindi, nel nostro caso, un termine proporzionale a  $(r - r_0)^3$  (terzo ordine) o  $(r - r_0)^4$  (quarto ordine). Le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico sono o pari o dispari, quindi affinché l'elemento di matrice non sia nullo, integrando  $\psi^* H' \psi$  deve essere pari, cioè la perturbazione  $H'$  deve essere pari. Questa condizione è verificata per il termine al quarto ordine ed influenza il valore di  $\omega$  e di conseguenza anche l'energia di dissociazione ( $D_0 = D_e - \frac{\hbar\omega}{2}$ ). Si noti che invece  $D_e$  ed il punto di minimo non vengono modificati dalla perturbazione.

## ES. 2

Il numero d'onda della radiazione necessaria per eccitare una molecola di acido bromidrico ( $H^{79}Br$ ) dal ground state al primo stato eccitato vibrazionale è  $\nu_0 = 2650 \text{ cm}^{-1}$ .

Si calcoli

- l'energia dello stato fondamentale e del primo stato eccitato in eV
- i periodi di oscillazione corrispondenti
- la costante elastica  $k$ .

## Soluzione

- a) La conversione tra  $\text{cm}^{-1}$  ed  $\text{eV}$  è data semplicemente dal fattore  $hc$ , quindi

$$\Delta E(\text{eV}) = \Delta E(\text{cm}^{-1}) \cdot hc = 2650 \text{ cm}^{-1} \cdot 4.13 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} = 0.328 \text{ eV} \quad (9)$$

La differenza energetica tra i livelli vibrazionali in approssimazione armonica è  $\Delta E = \hbar\omega$ , mentre il valore dell'energia dello stato fondamentale vibrazionale è  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ , da cui  $E_0 = \Delta E/2 = 0.164 \text{ eV}$ .

Il primo stato eccitato vibrazionale ha energia  $E_1 = (1 + \frac{1}{2}) \hbar\omega = \frac{3}{2} \hbar\omega = 0.492 \text{ eV}$ .

- b) Il periodo di oscillazione dell' $i$ -esimo livello vibrazionale è  $T_i = \left[ \frac{1}{2\pi} \left( \frac{E_i}{\hbar} \right) \right]^{-1}$ , da cui si ottiene  $T_0 = 2.52 \cdot 10^{-14} \text{ s}$  e  $T_1 = 0.84 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ .

- c) Sapendo che  $k = \mu\omega^2$ , calcoliamo la massa ridotta  $\mu = \frac{1.79}{1+79} \cdot m_p = 1.65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  (dove  $m_p = 1,67 \cdot 10^{27} \text{ kg}$  è la massa del protone) e  $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = 4.94 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .  
 Otteniamo così  $k = \mu \cdot \omega^2 = 4.1 \cdot 10^2 \text{ N/m}$

### ES. 3

Si determini la differenza di energia in  $eV$  tra i due più bassi livelli rotazionali della molecola HD (con D deuterio), sapendo che la distanza tra i nuclei è  $R_0 = 0.75 \text{ \AA}$ .

#### Soluzione

I livelli rotazionali sono caratterizzati dalle energie  $BJ(J+1)$ , con  $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ , quindi la differenza in energia tra i più bassi livelli energetici rotazionali ( $J = 1$  e  $J = 0$ ) sarà  $\Delta E_{rot} = B \cdot 1(1+1) - B \cdot 0 = 2B$ .

La massa ridotta della molecola HD è  $\mu = \frac{m_p \cdot 2m_p}{m_p + 2m_p} = \frac{2}{3}m_p = 1.11 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ , con  $m_p$  massa protonica.

$$2B = \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} = \frac{(1.055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{1.11 \cdot 10^{-27} \cdot (0.75 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} = 1.78 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (10)$$

In valore in  $eV$  è dato dalla relazione  $2B(eV) = \frac{1.78 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}} = 1.11 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ .

### ES. 4

Nell'acido cloridrico (HCl) si osservano una serie di linee di assorbimento:  $83.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $103.73 \text{ cm}^{-1}$ ,  $124.30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $145.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $165.51 \text{ cm}^{-1}$ ,  $185.56 \text{ cm}^{-1}$ .

- Sono dovute a transizioni tra livelli rotazionali o vibrazionali?
- Nel caso siano dovute a transizioni tra livelli rotazionali si determini il momento di inerzia dell'HCl e la distanza tra i nuclei. Nel caso vibrazionale si trovi la frequenza caratteristica  $\omega$ .

#### Soluzione

- Si nota che i livelli indicati sono equispaziati, circa  $21 \text{ cm}^{-1}$ , ipotesi valida per i livelli rotazionali ( $\Delta E(J \rightarrow J+1) = 2B(J+1)$ ). Inoltre, convertendo i valori in  $eV$  si osserva che la distanza è pari a circa  $0.0025 \text{ eV}$ , valori tipici di transizioni rotazionali (quelle vibrazionali tipicamente sono superiori a  $10^{-2} \text{ eV}$ ).

- b) Il momento di inerzia  $I = \mu R_0^2$  è legato alla differenza di energia tra i livelli rotazionali dalla relazione  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ . Ricordando che la distanza tra i livelli energetici è  $\Delta E = 2B = \frac{\hbar^2}{I} \sim 0.0025 \text{ eV}$ , si ottiene  $I = 2.77 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ .

Dalla definizione del momento di inerzia sappiamo che  $R_0 = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$ . Una volta nota la massa ridotta  $\mu = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} m_p = 1.62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ , si ottiene facilmente la distanza interatomica  $R_0 = 1.30 \text{ \AA}$

### ES. 5

Nella banda fondamentale del monossido di carbonio ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) la spaziatura tra le linee di assorbimento è costante e vale  $3.86 \text{ cm}^{-1}$ . La banda è centrata su una linea “mancante” a  $2170.21 \text{ cm}^{-1}$ . Calcolare

- la costante rotazionale  $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$
- la separazione tra i nuclei  $R_0$
- la costante elastica  $k$  del moto vibrazionale

### Soluzione

La linea “mancante” a  $2170.21 \text{ cm}^{-1}$  rappresenta l’energia di un modo vibrazionale, mentre quelle equispaziate sono la conseguenza di transizioni di tipo rotazionale. Come ulteriore verifica possiamo valutare gli ordini di grandezza delle linee di assorbimento:

- $E_1 = 2170.21 \text{ cm}^{-1} \cdot hc = 0.269 \text{ eV}$ , tipico delle eccitazioni vibrazionali ( $10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$ ).
  - $E_2 = 3.68 \text{ cm}^{-1} \cdot hc = 4.788 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ , tipico di eccitazioni rotazionali ( $10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$ )
- La separazione tra le linee di assorbimento dovute a transizioni rotazionali è  $2B$ , quindi  $2B = 3.68 \text{ cm}^{-1}$  (o  $4.788 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ ), da cui  $B = 1.93 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.394 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ ).
  - Invertendo la definizione della costante  $B$  si ottiene  $R_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu B}}$ .  
Calcoliamo la massa ridotta della molecola  $\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} m_p = 11.45 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .  
Per comodità possiamo esprimere  $2B$  in unità del sistema internazionale:  $2B = 4.788 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 7.66 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ . Inserendo tutti i dati si ottiene  $R_0 = 1.12 \text{ \AA}$ .

- c) La costante elastica è data da  $k = \mu\omega^2$ . Dal momento che  $\hbar\omega = 2170.21 \text{ cm}^{-1} = 0.269 \text{ eV}$ ,  $\omega = 4.09 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . La costante elastica risulta quindi  $k = 1916.4 \text{ N/m}$

## ES. 6

La costante di forza elastica della molecola di  $HCl$  è  $k = 470 \text{ N/m}$  ed il momento di inerzia è  $2.3 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ .

- a) A 300 K, qual è la probabilità che la molecola si trovi nello stato eccitato vibrazionale a più bassa energia?
- b) Si trovi il rapporto tra il numero di molecole nello stato fondamentale rotazionale e quelle del primo stato eccitato (sempre rotazionale).

*Suggerimento: Vale la seguente relazione per la serie geometrica:*

$$\sum_{i=0}^n y^i = \frac{1 - y^{n+1}}{1 - y} \quad (11)$$

## Soluzione

- a) La probabilità è data dalla relazione

$$\begin{aligned} P &= \frac{N_1}{N_{TOT}} = \frac{e^{-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j - E_0}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_j e^{-j \frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \\ &= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)}{1 - \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)^{n+1}} \end{aligned} \quad (12)$$

Se  $n \rightarrow +\infty$  si aprono due possibilità: se  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \geq 1$  la probabilità converge a  $P = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)$ , altrimenti diverge.

Calcoliamo quindi la frequenza caratteristica  $\omega$ . Ricordiamo che  $k = \mu\omega^2$ , con  $\mu = \frac{1.35}{1+35} m_p = 1.62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ , quindi  $\omega = \sqrt{\frac{470 \text{ N/m}}{1.62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 5.38 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Si ottiene così  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = 13.61 > 1$ , quindi la probabilità converge al valore  $P = 1.3 \cdot 10^{-6}$ .

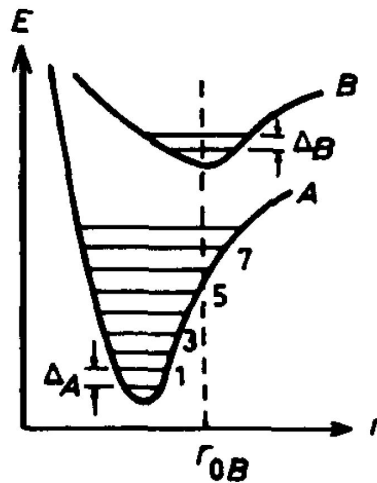
- b) Gli stati rotazionali sono degeneri (con degenerazione  $2J+1$ ), a differenza di quelli vibrazionali, pertanto dobbiamo tenerne conto nel rapporto tra i numeri di particelle nei due stati considerati.

$$\frac{N_0}{N_1} = \left( \frac{N_1}{N_0} \right)^{-1} = \left( \frac{\overbrace{2 \cdot 1 + 1}^{2J_1+1}}{\underbrace{2 \cdot 0 + 1}_{2J_0+1}} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right)^{-1} = \frac{1}{3} e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (13)$$

Considerando che la differenza di energia tra i primi due livelli rotazionali è  $\Delta E = E_1 - E_0 = 2B$ , calcoliamo  $2B = \frac{\hbar^2}{I} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ , da cui si ottiene  $\frac{N_0}{N_1} = 0.37$

### ES. 7

Le curve di potenziale per lo stato fondamentale elettronico ( $A$ ) e lo stato eccitato ( $B$ ) di una molecola biatomica sono mostrate in figura:



Ogni stato elettronico ha una serie di livelli vibrazionali, indicati dal numero quantico  $\nu$ .

- a) Le differenze di energia tra i due più bassi livelli vibrazionali per gli stati  $A$  e  $B$  sono indicate da  $\Delta A$  e  $\Delta B$  rispettivamente.  $\Delta A$  è maggiore o minore di  $\Delta B$ ? Si motivi la risposta.



- b) Alcune molecole si trovano inizialmente nel più basso livello vibrazionale dello stato elettronico  $B$  e sono soggette a transizioni allo stato elettronico  $A$  per emissione spontanea di radiazione. Quale livello vibrazionale dello stato elettronico sarebbe il più popolato da questa transizione? Si motivi la risposta.

### Soluzione

- a) Sia per lo stato elettronico  $A$  che  $B$ , in approssimazione armonica la differenza di energia tra due stati vibrazionali è  $\Delta E = \hbar\omega$ , quindi il parametro che determina la differenza energetica è la frequenza caratteristica  $\omega$ .

In approssimazione armonica valgono le relazioni  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  e  $k = \left(\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2}\right) |_{R_0}$ . Di conseguenza  $\omega$  aumenta all'aumentare di  $k$ , che a sua volta dipende dalla concavità di  $E(R)$  (cioè da quanto è “larga” la curva). Il grafico evidenzia che  $k_A > k_B$ , quindi  $\omega_A > \omega_B$ , da cui  $\Delta E_A > \Delta E_B$ .

- b) Osserviamo che:

- dal momento che le masse nucleari sono molto maggiori di quelle elettroniche, possiamo assumere che durante la transizione elettronica la distanza nucleare resti invariata e che quindi nel grafico  $E$  vs  $R$  le transizioni possano essere rappresentate da linee verticali (Principio di Franck-Condon).
- Le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico allo stato fondamentale ( $\nu = 0$ ) presentano un massimo attorno al punto di minimo della distribuzione elettronica ( $R_0$ ), mentre per  $\nu \neq 0$  il massimo della distribuzione di probabilità si ha nei punti di inversione del moto classici.

Quindi, considerando che la maggiore probabilità dello stato  $\nu_B = 0$  si ha attorno a  $r_{0B}$ , che la transizione è essenzialmente verticale e che per gli stati  $\nu_A \neq 0$  il massimo della distribuzione si ha nei punti di inversione del moto, lo stato più popolato sarà  $A, \nu = 5$