

4/5/2016

ESERCIZI PER CONSOLIDARE LE CONOSCENZE
E INTRODURRE DI NUOVE (R. SELEZ, CORREZ.)

$$E_{i; n, l, R} = v_i(R_0) + \omega_0 \left(nR + \frac{1}{2}\right) + B l R(l+1)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad B = \frac{1}{2\mu R_0^2} = \frac{1}{2I_0}$$

livelli vibrazionali equispaziati
in assenza di transizione elettronica
 $\Delta n_R = \pm 1, \dots$ purché l'elemento di
matrice di dipolo \vec{D} sia $\neq 0$.

DIGRESSIONE (notazione generale). $\vec{D} = \sum_i z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j$
 $|MOL\rangle = |N\rangle |e\rangle$ (Born-Oppenheimer)

per il dimero $\langle \vec{R} | N \rangle = F^N(\vec{R})$ $\langle \vec{r} | e \rangle = \psi^e(\vec{r})$

Transizione possibile se $\langle MOL | \vec{D} | MOL' \rangle \neq 0$

$$\langle N | e | \sum_i z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j | e' \rangle | N' \rangle =$$

$$= \langle e | e' \rangle \langle N | \sum_i z_i \vec{R}_i | N' \rangle - \langle N | N' \rangle \langle e | \sum_j \vec{r}_j | e' \rangle$$

↑
stesso stato
elettronico

↑
transizione
fra 2 stati nucleari

↑
stesso stato
nucleare

↑
transizione fra 2 stati elettron.

beh, non proprio lo stesso...
effetto sulle ridondanze

PRIMO ADDENDO:

Con due atomi uguali ($z_1 = -z_2$) la molecola biatomica ha dipolo (nucleare) nullo \vec{R}_1, \vec{R}_2 e si vedono (a livello di dipolo) solo transizioni elettroniche, niente roto-vibrazionali. H_2^+ : anche elettronica buffa!

Se invece $z_1 \neq z_2$ (molecola biatomica eteronucleare) ho $\sum z_i \vec{R}_i = \alpha \vec{R} \neq 0$ e a questo punto posso vedere quali transizioni sono permesse e quali no (regole di selezione)

ATTENZIONE: anche qui ci limitiamo a stati
molecolari elettronici Σ ($M_z^{\text{alt}} = 0$)

(biatomica)
Con la molecola eteronucleare la fattazione delle parte
nucleare resta identica (salvo che $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ etc.)

$$\langle n_R l_{m_R} | \hat{R} | n_R' l_{m_R}' \rangle =$$

dopo le varie approssimazioni

$$\langle \hat{R} | n_R l_{m_R} \rangle = H_{n_R}(R-R_0) e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2}} Y_{l_{m_R}}(\hat{R}); \hat{R} = R \hat{R}$$

$$= \langle n_R | R | n_R' \rangle \langle l_{m_R} | \hat{R} | l_{m_R}' \rangle$$

$$R = R_0 + (R - R_0)$$

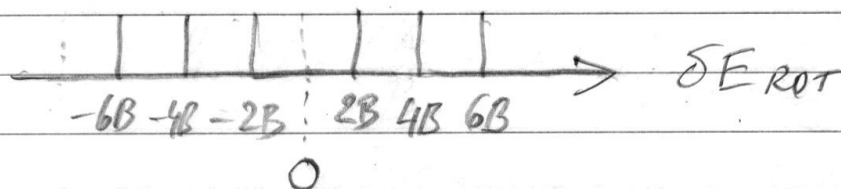
↑
come nell'atomo
(stessa matematica)
 $\Delta l_R = \pm 1, \Delta m_R = 0, \pm 1$

$$\langle n_R | R | n_R' \rangle = R_0 \delta_{n_R n_R'} + \langle n_R | R - R_0 | n_R' \rangle$$

(o resta $n_R = n_R'$ (ROTO ONLY)) $\rightarrow x H_n(x) = n H_{n-1}(x) + \frac{1}{2} H_{n+1}(x)$

quindi $\Delta n_R \neq \pm 1$... se fosse esattamente armonico;
ma non lo è (correzione energie sempre più
importante al crescere di n_R) e così quelle $\Delta n_R = \pm 1$
sono le più intense ma si vedono pure le altre
✓ stati elettr. non Σ , anche = 0

$$n_R = n_R', \Delta l_R = \pm 1, \Delta m_R = 0, \pm 1 \quad \text{puramente roto}$$



$$n_R = n_R' \pm 1 \quad (\text{comunque la più intensa})$$

Antichè intorno alla frequenza 0 le righe rotazionali
di cui sopra sono centrate su ω_0 (tipicamente
a $T \approx 300$ K è occupato solo lo stato fond, mentre $\Delta n_R = -1$)

$$k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$1 \text{ THz} \approx 33.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ THz} \approx 4 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

ONE MOMENT, PLEASE

Perché tipicamente occupato solo lo stato fond. vibrazionale? Facciamo la prova. Fe l'ordine di grandezza delle energie di eccitazione

$$\omega_{\text{vib}} \approx 1-100 \text{ THz}, 40-4000 \text{ cm}^{-1}, 5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-1} \text{ eV}$$

$$\omega_{\text{rot}} \approx 1-100 \text{ GHz}, 0.04-4 \text{ cm}^{-1}, 5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

$$k_B T \approx 25 \times 10^{-3} \text{ eV}, 200 \text{ cm}^{-1}, 5 \text{ THz}$$

($T=300 \text{ K}$)

ma controllare non muove!

ERGO: (salvo casi rari e strani) solo $n_r=0$ occupato

MA ANCHE: un canino di l_r occupati a $T=300 \text{ K}$ poiché per l_r ci sono $2l_r+1$ stati degeneri (r per ogni $m_r = -l_r \dots 0 \dots l_r$)

$$P_{l_r} \propto (2l_r+1) e^{-\frac{B l_r(l_r+1)}{k_B T}}$$

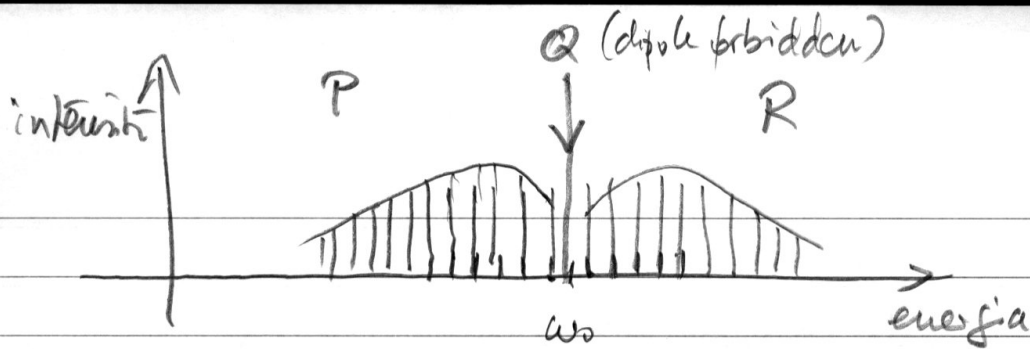
l'intensità di transizione $l_r \rightarrow l_r+1 \propto P_{l_r}$

Rif. + intensa? $\frac{dP_{l_r}}{dl_r} \propto \left[2 - \frac{B}{k_B T} (2l_r+1)^2 \right] e^{-\frac{B l_r(l_r+1)}{k_B T}}$

(l_r trattato come variabile continua) = 0

$$\Rightarrow (2l_r+1)^2 = \frac{2k_B T}{B} \Rightarrow l_r = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$$

poi prendes il valore l_r o i due valori l_r interi più vicini al risultato (numero reale).



ROTO VIBRAZIONALE

2.2.2 ESERCIZIO 2 pag. 16 collezione esercizi

$$13.1 \text{ cm}^{-1} = 2B \quad m_I = 126.9 \times 1836 \quad m_H = 1836$$

QUANTO VALE R_0 ?

$$B = \frac{1}{2I_0} = \frac{1}{2\mu R_0^2} \quad 2B = \frac{1}{\mu R_0^2} \quad R_0 = \sqrt{\frac{1}{2\mu B}}$$

problema: $2B$ è in cm^{-1} ! $1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}$
 (come ho fatto? $1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$) $= 4.56 \times 10^{-6} \text{ a.u.}$
 $1 \text{ a.u.} = 27.212 \text{ eV}$

Diunque in a.u. $2B = 13.1 \times 4.56 \times 10^{-6} \text{ a.u.} = 5.97 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$

$$\mu = \frac{126.9 \times 1}{126.9 + 1} \times 1836 = 1822 \text{ a.u.}$$

$$\text{Ergo } R_0 = \frac{1}{\sqrt{5.97 \times 10^{-5} \times 1822}} = 3.03 \text{ a.u.} \approx 1.6 \text{ \AA}$$

($1 \text{ a.u.} = 0.529 \text{ \AA}$)

Potenza della teoria! Dalla frequenza $2B$ misurata e le 2 masse ridotte alla distanza di equilibrio!

MOSTRARE SPETTRO HCl
 sperimentale

linea + intensa? vedi quanto detto prima e testo + soluzione dell'esercizio (collezione, pag. 16)

MOSTRARE SPETTRI ROTONIB SULLO SCHERMO

↳ sperimentali