

PROBLEMA 1

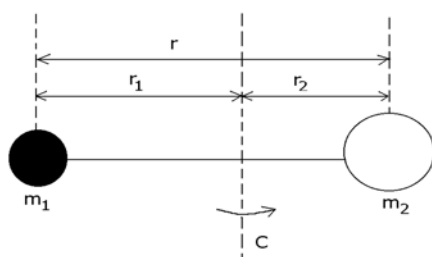
În spectrul de rotație al moleculei HCl^{35} s-au identificat linii spectrale consecutive cu următoarele lungimi de undă:

$$\lambda_1 = 60.4 \mu\text{m}; \quad \lambda_2 = 69.0 \mu\text{m}; \quad \lambda_3 = 80.4 \mu\text{m}; \quad \lambda_4 = 96.4; \quad \lambda_5 = 120.6 \mu\text{m};$$

- Presupunând molecula un rotator rigid să se afle momentul de inerție al moleculei și distanța dintre cele două nuclee.
- Să se determine numerele cuantice ale nivelelor de rotație între care se produc tranzițiile corespunzătoare lungimilor de undă identificate.
- Care dintre liniile spectrale identificate este cea mai intensă dacă spectrul se înregistrează la temperatura camerei?

Rezolvare

Molecula este asimilată unui rotator rigid în jurul centrului de masă C:



Energia de rotație a moleculei este:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1)$$

unde I este momentul de inerție al moleculei în jurul axei perpendiculare pe linia care unește cei doi atomi și care trece prin C, iar ω este viteza unghiulară de rotație.

Momentul de inerție este:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2$$

unde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

este masa redusă a moleculei.

Pentru a afla nivelele energetice ale unui astfel de rotator simplu rigid se rezolvă ecuația Schrodinger:

$$\Delta\Psi - \frac{2\mu}{\hbar^2} E\Psi = 0$$

ale cărei valori proprii sunt:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (2)$$

cu $J=0,1,2,\dots$ numărul cuantic de rotație

Termenul spectral de rotație este:

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) \quad (3)$$

unde:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (4)$$

se numește constantă de rotație. Atunci:

$$E_{rot} = BhcJ(J+1) \quad (5)$$

Regula de selecție pentru mișcarea de rotație arată că sunt permise numai tranzițiile în care:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (6)$$

Diferența energetică dintre două nivele ale căror numere cuantice J diferă cu 1 ($E_{J+1} \rightarrow E_J$) crește cu creșterea lui J.

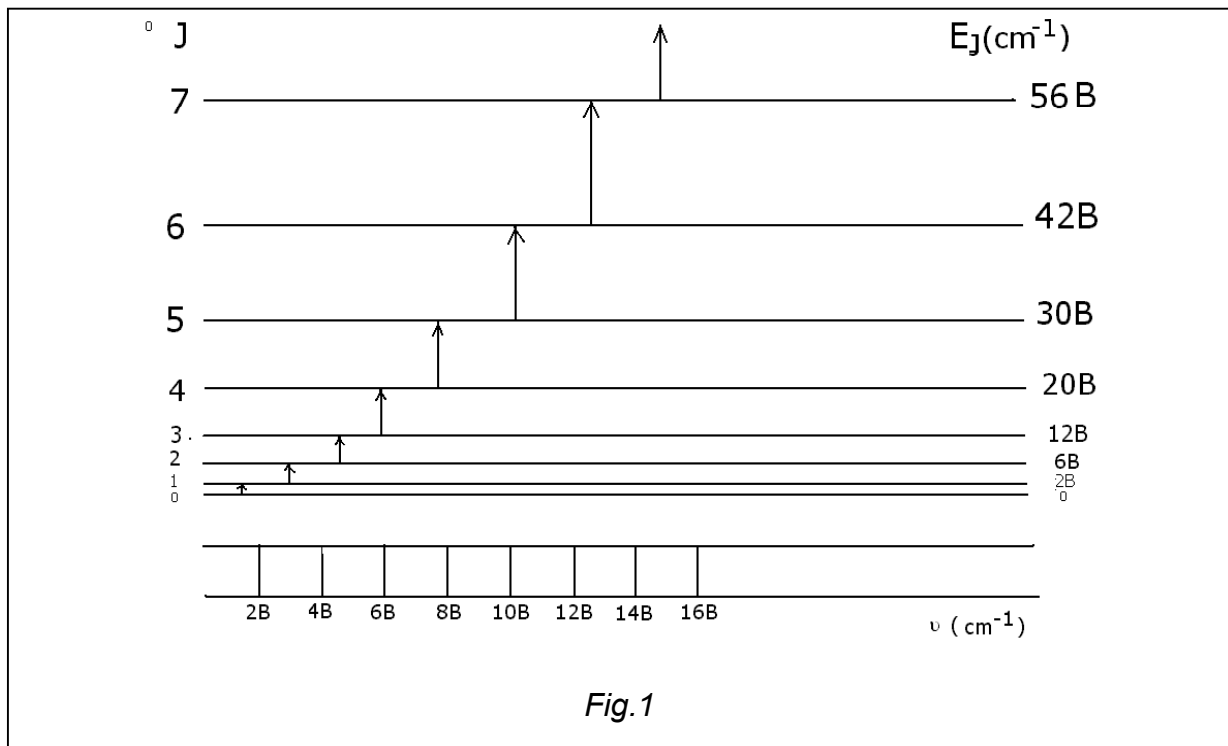
Numărul de undă al radiației absorbite este:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) \quad (7)$$

Diferența dintre numerele de undă a două linii consecutive va fi deci:

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B$$

Așadar spectrul rotatorului rigid este constituit dintr-o serie de linii ale căror numere de undă diferă succesiv cu cantitatea 2B (vezi fig. 1).



a) Celor cinci lungimi de undă identificate în spectru le corespund următoarele numere de undă:

$\lambda(\mu m)$	$\tilde{\nu}(cm^{-1})$		
$\lambda_1 = 60.4$	$\tilde{\nu}_1 = 165.563$	$\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = 20.636$	
$\lambda_2 = 69.0$	$\tilde{\nu}_2 = 144.927$	$\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_3 = 20.549$	$\overline{\Delta \tilde{\nu}} = 20.661 cm^{-1}$
$\lambda_3 = 80.4$	$\tilde{\nu}_3 = 124.378$	$\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_4 = 20.644$	
$\lambda_4 = 96.4$	$\tilde{\nu}_4 = 103.734$	$\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_5 = 20.815$	
$\lambda_5 = 120.6$	$\tilde{\nu}_5 = 82.919$		

Având în vedere că liniile spectrale sunt echidistante la 2B, se obține:

$$B = \frac{\overline{\Delta \tilde{\nu}}}{2} = 10.331 cm^{-1}$$

Ținând cont de expresia constantei de rotație B (4) se obține:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = 2.7096 \cdot 10^{-47} \text{ kg}$$

Cum $I = \mu r^2$, \Rightarrow

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

Dar $\mu = 1.614 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \Rightarrow r = 1.296 \text{ \AA}$

b) Din relația (7) se obține numărul cuantic al nivelului inferior de rotație corespunzător respectivei tranziții:

$$J = \frac{\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1}}{2B} - 1 \quad (8)$$

Numeric:

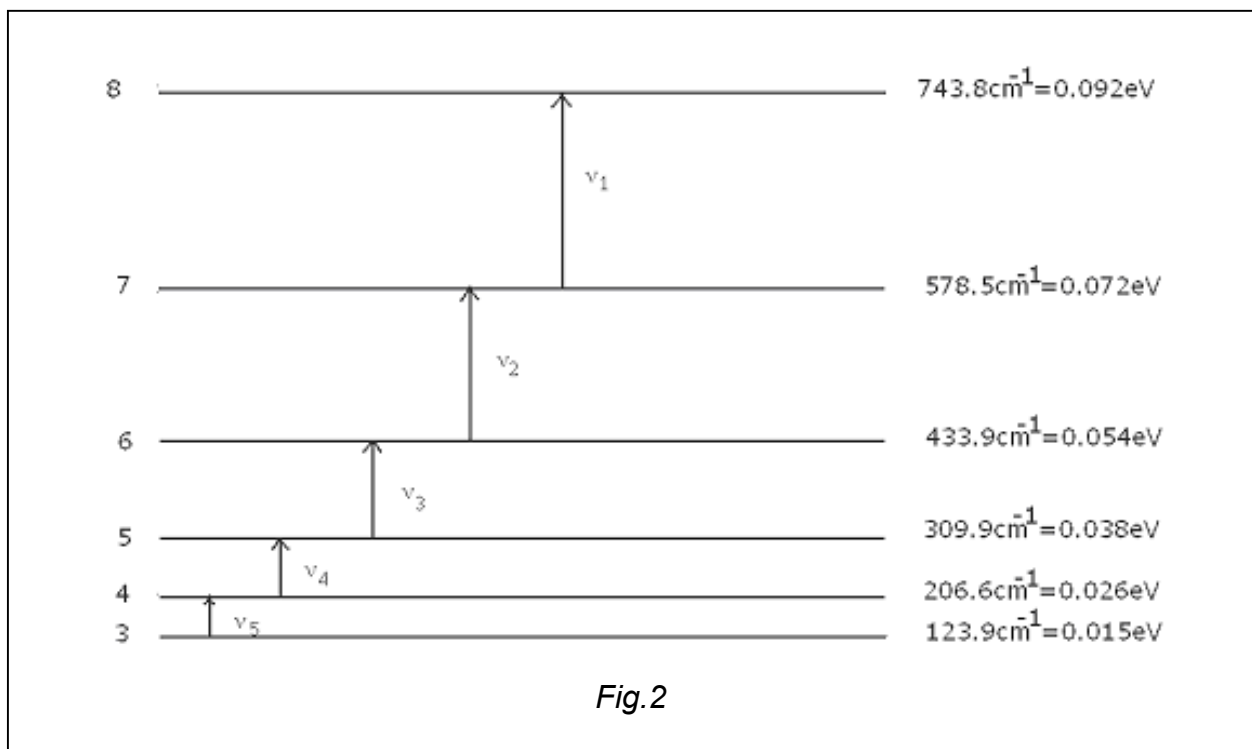
$$\frac{\tilde{\nu}_1}{2B} - 1 = 7.012 \cong 7 \text{ adică } \tilde{\nu}_1 \text{ corespunde tranziției între nivelele } J=7 \rightarrow J=8$$

$$\frac{\tilde{\nu}_2}{2B} - 1 = 6.014 \cong 6 \text{ adică } \tilde{\nu}_2 \text{ corespunde tranziției între nivelele } J=6 \rightarrow J=7$$

$$\frac{\tilde{\nu}_3}{2B} - 1 = 5.019 \cong 5 \text{ adică } \tilde{\nu}_3 \text{ corespunde tranziției între nivelele } J=5 \rightarrow J=6$$

$$\frac{\tilde{\nu}_4}{2B} - 1 = 4.020 \cong 4 \text{ adică } \tilde{\nu}_4 \text{ corespunde tranziției între nivelele } J=4 \rightarrow J=5$$

$$\frac{\tilde{\nu}_5}{2B} - 1 = 7.012 \cong 7 \text{ adică } \tilde{\nu}_5 \text{ corespunde tranziției între nivelele } J=3 \rightarrow J=4$$



c) Intensitățile liniilor unui spectru de rotație sunt determinate de :
 - gradul de degenerare al termenilor spectrali $F(J)$

- probabilitatea de ocupare termică a nivelelor de rotație

-regulile de selecție

Fiecare valoare proprie de rotație (2) are propria sa funcție proprie de moment cinetic:

$$|L| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (9)$$

Fiecare valoare proprie cu număr cuantic J are gradul de degenerare 2J+1 dacă nu există nici o interacțiune care să ridice această degenerare.

Pentru înțelegerea completă a distribuției intensităților liniilor spectrului vom ține cont că energia termică la temperatura camerei este $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$, mult mai mare decât constanta de rotație B și de asemenea comparabilă cu energia nivelelor de rotație. Așadar, în echilibru termic la temperatura camerei vor fi ocupate mai multe nivele de rotație.

Cantitativ, probabilitatea de ocupare (N_J) a unui nivel de rotație cu număr cuantic J este dată de:

$$N_J = N_0 \frac{g_J}{g_0} e^{-BhcJ(J+1)/KT} \quad (10)$$

unde g_J sunt ponderile statistice ale stărilor corespunzătoare numerelor cuantice J ($g_0=1$). Aceste ponderi sunt egale cu gradul de degenerare al nivelului: 2J+1.

Ținând cont de aceasta și de faptul că $E_{rot}(J=0)=0$ se obține:

$$N_J = N_0(2J+1) \cdot e^{-BhcJ(J+1)/KT} \quad (11)$$

Rapoartele intensităților liniilor în spectrul de absorbție sunt proporționale cu probabilitatea de ocupare N_J și N_0 ($\approx N_J/N_0$). Conform relației (11), pentru valori mici ale lui J, intensitatea liniilor crește cu creșterea lui J. pentru valori mai mari ale lui J, devine dominant termenul exponențial. Între aceste limite există o linie de intensitate maximă a cărei numere cuantice se obțin egalând cu zero derivata $\frac{d}{dJ}(N_J/N_0)$.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dJ}(N_J/N_0) &= 2 \cdot e^{-BhcJ(J+1)/KT} - (2J+1) \frac{Bhc}{KT} (2J+1) \cdot e^{-BhcJ(J+1)/KT} \\ &= (2 - (2J+1)^2 \cdot \frac{Bhc}{KT}) \cdot e^{-BhcJ(J+1)/KT} \end{aligned}$$

Egalând cu zero această ultimă egalitate se obține:

$$2J+1 = \sqrt{\frac{2KT}{Bhc}}$$

de unde

$$J_{maz} = \sqrt{\frac{KT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} \quad (12)$$

Așadar cea mai intensă linie corespunde tranziției J=3 → J=4 (cu numărul de undă $\tilde{\nu}_5$).

PROBLEMA 3

În spectrul de rotație al moleculei CO s-a identificat linia spectrală corespunzătoare tranziției J=0 → J=1, lungimea de undă corespunzătoare fiind $\lambda = 2.6 \text{ mm}$. Aflați lungimea legăturii C-O în moleculă precum și energia și viteza unghiulară a moleculei corespunzătoare stării de rotație J=1.

Rezolvare

Se știe că numărul de undă corespunzător tranziției $J \rightarrow J+1$ este:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$$

J fiind numărul cuantic de rotație corespunzător nivelului inferior. În cazul nostru $J=0$.
Așadar :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 2B$$

Dar

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

astfel încât:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{4\pi^2 c I}$$

sau

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{4\pi^2 c \mu r^2}$$

De aici \Rightarrow

$$r = \sqrt{\frac{h\lambda}{4\pi^2 c \mu}} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O} = 1.138 \cdot 10^{-26} \text{ kg.}$$

Numeric: $r = 1.13 \text{ \AA}$.

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \Rightarrow E_{J=1} = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{\mu r^2} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

$E_{J=1} = \frac{hc}{\lambda}$ adică este exact diferența dintre nivelele $J=0$ și $J=1$. Acest lucru este normal deoarece $E_{J=0} = 0$.

$$E_{J=1} = 4.78 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 3.856 \text{ cm}^{-1}$$

Observație

La TC, $kT \cong 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \Rightarrow$ practic toate moleculele dintr-o probă aflată la TC vor fi excitate în stările de rotație.

$$E = \frac{I\omega^2}{2} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} = \sqrt{\frac{2E}{\mu r^2}}$$

$$\omega = 1.024 \cdot 10^{12} \frac{\text{rad}}{\text{s}}$$

$$\text{\u0162in\u0102nd cont de (1) \u015fi (2) \u0162 \Rightarrow \omega = \frac{2\sqrt{2}\pi c}{\lambda}$$

PROBLEMA 4.

Determina\u0219i cu ce valoare se modific\u0103 momentul cinetic al moleculei CO la emisia unei linii spectrale \u00een spectrul de rota\u0219ie pur\u0103, cu lungimea de und\u0103 $\lambda = 1.29 \text{ mm}$.

Rezolvare

Varia\u0219ia momentului cinetic va fi:

$$\Delta L = \Delta J \cdot \hbar$$

Așadar trebuie aflate numerele cuantice J ale nivelelor de rotație între care se produce tranziția. Fie J numărul cuantic corespunzător nivelului inferior.

$$E_{\text{inf}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$E_{\text{sup}} = \frac{\hbar^2}{2I} (J+1)(J+2)$$

$$\Delta E = E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}} = \frac{\hbar^2}{2I} (J^2 + 3J + 2 - J^2 - J)$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

Totodată: $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

$$\Rightarrow \frac{hc}{\lambda} = \frac{\hbar^2}{\mu r^2} (J+1)$$

$$\Rightarrow J = \frac{4\pi^2 c \mu r^2}{h\lambda} - 1 \quad J=1$$

\Rightarrow tranziția este J=2 \rightarrow J=1

$\Rightarrow \Delta L = \hbar$

L scade cu valoarea \hbar .

PROBLEMA 5

Liniile spectrului de rotație al moleculei HBr sunt distanțate în frecvență la $5.1 \cdot 10^{11}$ Hz. Să se găsească distanța internucleară din această moleculă.

Rezolvare

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1}^{(1)} = 2B(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2}^{(2)} = 2B(J+2)$$

$$\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2}^{(2)} - \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1}^{(1)} = 2B$$

$$\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = 2B$$

$$\frac{\nu_2}{c} - \frac{\nu_1}{c} = \frac{\Delta \tilde{\nu}}{c} = 2B \text{ sau}$$

$$\frac{\Delta \tilde{\nu}}{c} = 2 \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \Rightarrow$$

$$r = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \mu \Delta \nu}}$$

Observație:

Deoarece $m_{\text{Br}} \gg m_{\text{H}} \Rightarrow \mu \cong m_{\text{H}}$

R=1.403Å

PROBLEMA 6

Molecula $^{200}\text{Hg}^{35}\text{Cl}$ emite un foton cu $\lambda = 4.4$ cm la o tranziție în spectrul de rotație între nivelele cu $J=1$ și $J=0$. Să se găsească distanța internucleară.

Rezolvare

Energia nivelelor de rotație este:

$$\begin{aligned} E_J &= \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \Rightarrow E_1 = \frac{\hbar^2}{I} \quad E_0 = 0 \\ \Rightarrow \Delta E &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{\mu r^2} \\ \Rightarrow r^2 &= \frac{\hbar^2 \lambda}{hc\mu} = \frac{h\lambda}{4\pi^2 c\mu} \\ r &= \sqrt{\frac{h\lambda}{4\pi^2 c\mu}} \\ r &= 2.224 \text{ \AA} \end{aligned}$$

PROBLEMA 7

Cea mai scăzută frecvență în spectrul de rotație al moleculei H^{19}F este $\nu = 1.25 \cdot 10^{12}$ Hz. Să se afle distanța internucleară.

Rezolvare

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$$

Cea mai scăzută frecvență corespunde tranziției $J=0 \rightarrow J=1$.

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2B &\Rightarrow \frac{\nu}{c} = 2 \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2} \\ \Rightarrow r &= \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \mu \nu}} \\ \Rightarrow r &= 0.92 \text{ \AA} \end{aligned}$$

PROBLEMA 8

Liniile de absorbție din spectrul de rotație corespunzătoare tranziției $J=0 \rightarrow J=1$ au frecvențele $\nu_1 = 1.153 \cdot 10^{11}$ Hz pentru molecula $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ respectiv $\nu_2 = 1.102 \cdot 10^{11}$ Hz pentru molecula $^x\text{C}^{16}\text{O}$.

Să se găsească numărul de masă al izotopului necunoscut și distanța internucleară.

Rezolvare

Știm că:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \frac{1}{\lambda} = 2B(J+1)$$

$$\Rightarrow \frac{v_1}{c} = 2B_1(J+1) = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 c \mu_1 r^2}$$

$$\frac{v_2}{c} = 2B_2(J+1) = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 c \mu_2 r^2}$$

Făcând raportul ultimelor două ecuații obținem:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{m_x m_O}{m_x + m_O} \cdot \frac{m_{C^{12}} + m_O}{m_{C^{12}} m_O}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{m_x (m_C + m_O)}{m_C (m_x + m_O)}$$

Din ultima egalitate rezultă:

$$m_x = \frac{m_C m_O v_1}{v_2 m_C + v_2 m_O - v_1 m_C} = 13.0068$$

$$m_x = 10 \Rightarrow {}^{13}\text{C}$$

Pentru a afla distanța internucleară:

$$\tilde{\nu} = \frac{v_1}{c} = 2 \frac{h}{8\pi^2 c I} (J+1)$$

$$\Rightarrow I = \mu r^2 = \frac{h(J+1)}{4\pi^2 v_1}$$

Apoi:

$$r = \sqrt{\frac{h(J+1)}{4\pi^2 v_1 \mu}} \text{ cu } \mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} \text{ și } J=0.$$

$$\Rightarrow r = 1.15 \text{ \AA}$$

PROBLEMA 9

În spectrul de rotație al moleculei HCl^{35} s-au găsit următoarele valori experimentale pentru pozițiile liniilor de absorbție:

$J \rightarrow J+1$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (cm^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}} (cm^{-1})$	$\Delta\nu$	$D \cdot 10^4 (cm^{-1})$	$\bar{D} \cdot 10^4 (cm^{-1})$
0-1	20.79	20.8	0.01		
3-4	83.03	83.2	0.17	6.64	4.95
6-7	145.03	145.6	0.57	4.15	
9-10	206.38	208	1.62	4.05	

- Folosind modelul rotatorului rigid și o distanță internucleară de 1.287\AA calculați pozițiile liniilor respective.
- Explicați diferența dintre valorile calculate și cele experimentale

Rezolvare

- a) După cum se știe, numărul de undă corespunzător tranziției $J \rightarrow J+1$ în cazul rotatorului rigid este:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \text{ cu}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}.$$

Constanta de rotație B are valoarea numerică

$$B = 10.4 \text{ cm}^{-1} \text{ și}$$

$$2B = 20.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Așadar valorile calculate vor fi:

$$\tilde{\nu}_{0-1} = 20.8 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{\nu}_{3-4} = 83.2 \text{ cm}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_{6-7} = 145.6 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{\nu}_{9-10} = 208 \text{ cm}^{-1}.$$

- b) În primul rând se observă că valorile calculate pentru pozițiile liniilor în cazul modelului rotatorului rigid sunt toate mai mari decât cele experimentale. Diferența este cu atât mai mare cu cât J este mai mare. Această diferență poate fi explicată pe baza efectelor centrifugale, adică pe baza modificării distanței internucleare cu numărul cuantic de rotație J. Ca urmare a distorsiei centrifugale a moleculei, momentul de inerție crește astfel încât modelul rotatorului rigid poate fi abandonat în favoarea rotatorului nerigid.

Forța centrifugală produce o întindere a moleculei. Clasic, noua distanță internucleară se deduce din:

$$\mu\omega^2 R = k(R - R_e) \quad (1)$$

unde R_e reprezintă distanța internucleară de echilibru iar ω este viteza unghiulară de rotație.

Calitativ, alungirea moleculei duce la creșterea distanței dintre atomi și deci la creșterea momentului de inerție. Aceasta conduce la scăderea constantei B și a valorilor E_J . Cantitativ:

$$\Delta R = R - R_e = \frac{\mu\omega^2 R}{k} = \frac{\mu R^2 \omega^2}{kR} = \frac{I\omega^2}{kR} = \frac{I^2 \omega^2}{kR^3 \mu} = \frac{L^2}{\mu k R^3} \quad (2)$$

Energia moleculei va fi:

$$E = \frac{I\omega^2}{2} - \frac{k}{2} \Delta R^2 = \frac{I^2 \omega^2}{2I} - \frac{k}{2} \Delta R^2 = \frac{L^2}{2I} - \frac{kL^4}{2\mu^2 k^2 R^6}$$

sau:

$$E = \frac{L^2}{2\mu R^2} - \frac{L^4}{2\mu^2 k R^6}$$

Dacă trecem acum de la mecanica clasică la mecanica cuantică și înlocuim L cu $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ obținem:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R^6} J^2(J+1)^2 \quad (3)$$

↓

termen centrifugal

Termanii de rotație vor fi:

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) - \frac{h^3}{32\pi^4 \mu^2 kcR^6} = BJ(J+1) - \frac{h^3}{4\pi kcI^2 R^2} J^2(J+1)^2$$

$$= BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

unde am notat:

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi kcR^2 I^2} \quad (4)$$

$$D/B \cong 10^{-3} - 10^{-4}$$

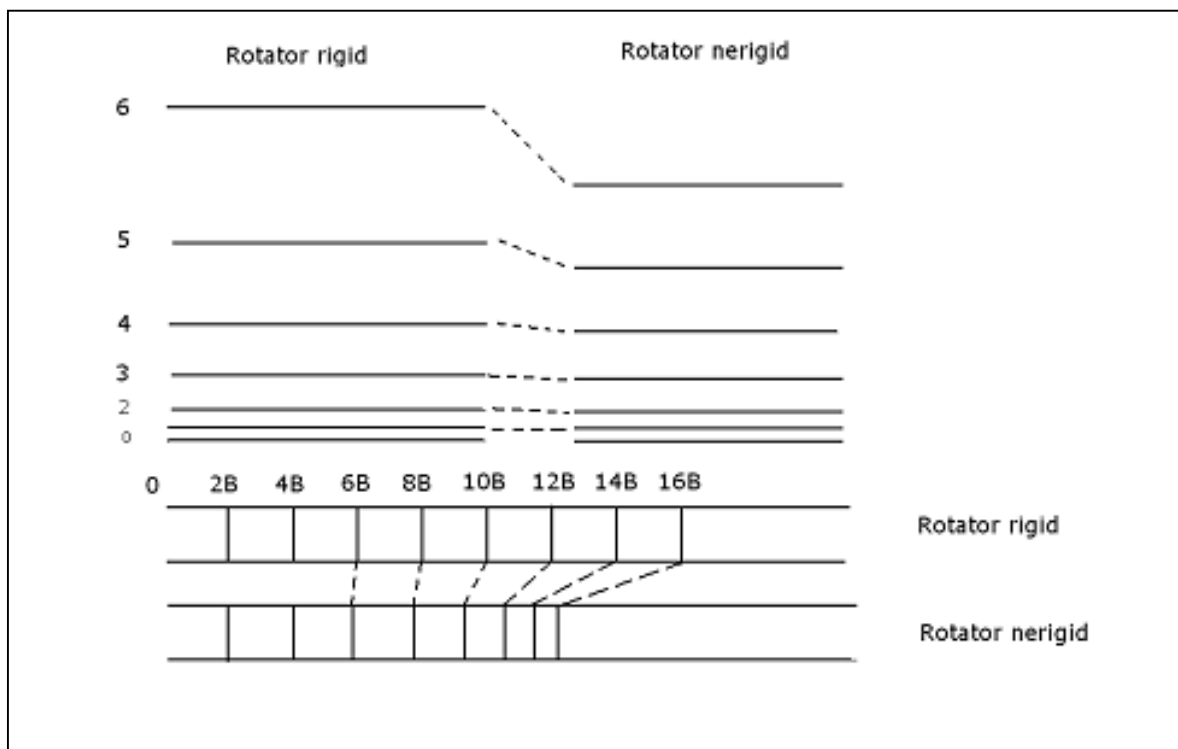
astfel că termenul $DJ^2(J+1)^2$ este neglijabil cât timp J este mic, dar poate deveni important pentru valori mari ale lui J.

Frecvențele liniilor spectrale vor fi date de:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = F(J+1) - F(J) = B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2 - BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

$$= B(J^2 + 3J + 2) - D[(J^2 + 2J + 1)(J^2 + 4J + 4)] - B(J^2 + J) + D(J^4 + 2J^3 + J^2)$$

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$



Revenind la problemă, de exemplu pentru tranziția $J=9 \rightarrow J=10$ $\Delta\nu = 1.62 \text{ cm}^{-1}$. Dacă punem această diferență pe seama termenului centrifugal:

$$\Delta\nu = 4D(J+1)^3$$

avem:

$$D = \frac{\Delta\nu}{4(J+1)^3}$$

adică

$$D = 4.05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

sau

$$4D = 1.62 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Din relația (4) poate fi obținută constanta de forță:

$$k = \frac{\hbar^3}{4\pi DcR^2I^2}$$

$$k = 524.61 \text{ N/m.}$$

Frecvența oscilației de “valență” în lungul axei internucleare este:

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

$$\nu = 9.047 \cdot 10^{13} \text{ Hz.}$$

PROBLEMA 10

Luând în considerare degenerarea nivelelor de rotație, să se calculeze raportul moleculelor de hidrogen aflate în stările de rotație cu $J=1$ și $J=2$ la temperatura camerei.

Rezolvare

$$N_J = N_0 \frac{g_J}{g_0} e^{-(E_J - E_0) / KT}$$

$$g_J = 2J + 1$$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$g_0 = 1; \quad E_0 = 0;$$

$$\frac{N_1}{N_0} = g_1 e^{-E_1 / KT} \quad (1)$$

$$\frac{N_2}{N_0} = g_2 e^{-E_2 / KT} \quad (2)$$

Făcând raportul ecuațiilor (1) și (2) obținem:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{e^{-E_1 / KT}}{e^{-E_2 / KT}} = \frac{g_1}{g_2} e^{(E_2 - E_1) / KT}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3}{5} e^{(\frac{\hbar^2}{2I} \cdot 6 - \frac{\hbar^2}{2I} \cdot 2) / KT}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3}{5} e^{\frac{2\hbar^2}{KT I}} = \frac{3}{5} e^{\frac{2\hbar^2}{KT \mu r^2}}$$

Pentru H_2 , $r=0.74 \text{ \AA}$; $T=300\text{K}$; $K=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ și \Rightarrow

$$\frac{N_1}{N_2} = 1.95$$

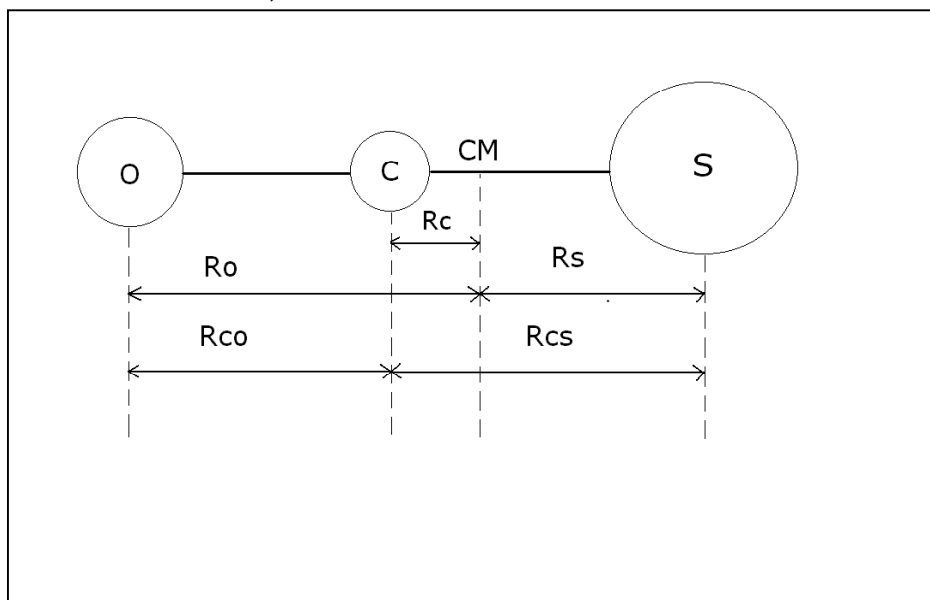
PROBLEMA 11

Pentru determinarea lungimilor legăturilor în molecula triatomică liniară OCS s-au înregistrat spectrele de rotație ale moleculelor substituie cu izotopul ^{32}S , respectiv ^{34}S . S-a determinat experimental că separarea dintre primele două linii din spectrul de rotație este de 0.4038 cm^{-1} pentru molecula $OC^{32}\text{S}$, respectiv 0.3940 cm^{-1} pentru molecula $OC^{34}\text{S}$. Să se afle lungimea legăturilor CO și CS.

Rezolvare

După cum este deja cunoscut, pentru moleculele biatomice măsurarea constantei de rotație B permite determinarea momentului de inerție și apoi a distanței internucleare. În cazul moleculelor triatomice, pentru determinarea celor două lungimi de legături sunt necesare determinări ale momentelor de inerție ale moleculei analizate substituită cu cel puțin doi izotopi.

Să calculăm momentul de inerție al unei molecule triatomice liniare:



$$I = m_o R_o^2 + m_c R_c^2 + m_s R_s^2 \quad (1)$$

Dar proprietatea centrului de masă impune:

$$m_o R_o + m_c R_c = m_s R_s \quad (2)$$

și mai avem:

$$R_o = R_{co} + R_c; \quad R_s = R_{cs} - R_c \quad (3)$$

Înlocuind (3) în (2) avem:

$$m_o R_{co} + m_o R_c + m_c R_c = m_s R_{cs} - m_s R_c$$

de unde:

$$R_c = \frac{m_s R_{cs} - m_o R_{co}}{M} \quad (4)$$

în care am notat:

$$M = m_o + m_c + m_s$$

Revenind acum la ecuația (1) obținem:

$$\begin{aligned} I &= m_o (R_{co} + R_c)^2 + m_c R_c^2 + m_s (R_{cs} - R_c)^2 \\ &= m_o R_{co}^2 + 2m_o R_{co} R_c + m_o R_c^2 + m_c R_c^2 + m_s R_{cs}^2 - 2m_s R_{cs} R_c + m_s R_c^2 \\ &= m_o R_{co}^2 + m_s R_{cs}^2 + 2R_c (m_o R_{co} - m_s R_{cs}) + MR_c^2 \end{aligned}$$

Ținând cont și de relația (4) avem în continuare:

$$\begin{aligned} I &= m_o R_{co}^2 + m_s R_{cs}^2 - \frac{2}{M} (m_s R_{cs} - m_o R_{co})(m_o R_{co} - m_s R_{cs}) - M \frac{(m_s R_{cs} - m_o R_{co})^2}{M^2} \\ I &= m_o R_{co}^2 + m_s R_{cs}^2 - \frac{(m_s R_{cs} - m_o R_{co})^2}{M} \quad (5) \end{aligned}$$

După cum se vede, această ecuație conține două necunoscute: R_{CO} și R_{CS} și de aceea trebuie determinate momentele de inerție pentru doi substituenți izotopici ai moleculei. În cazul problemei noastre avem:

$$\Delta \tilde{\nu}_{32} = 2B_{32} = 0.4038 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{34} = 2B_{34} = 0.3940 \text{ cm}^{-1}$$

De aici:

$$B_{32} = \frac{\Delta \tilde{\nu}_{32}}{2} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{32}} \Rightarrow I_{32} = \frac{h}{4\pi^2 c \Delta \tilde{\nu}_{32}}$$

$$B_{34} = \frac{\Delta \tilde{\nu}_{34}}{2} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{34}} \Rightarrow I_{34} = \frac{h}{4\pi^2 c \Delta \tilde{\nu}_{34}}$$

$$I_{32} = 1.3864 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$I_{34} = 1.4211 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

Pe baza celor două ecuații care rezultă din relația (5) se obțin:

$$R_{CO} = 1.17 \text{ \AA};$$

$$R_{CS} = 1.55 \text{ \AA}.$$

PROBLEMA 12

Energia de interacțiune dintre atomii unei molecule biatomice este descrisă cu o bună aproximație de potențialul propus de Morse:

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

unde R_e este distanța de echilibru internucleară, D_e este adâncimea gropii de potențial, iar α este o constantă caracteristică moleculei considerate.

Calculați valoarea D_e și a parametrului α pentru molecula NO.

Rezolvare

Energiile nivelelor de vibrație pentru o moleculă biatomică în aproximația oscilatorului armonic se obțin rezolvând ecuația Schrodinger:

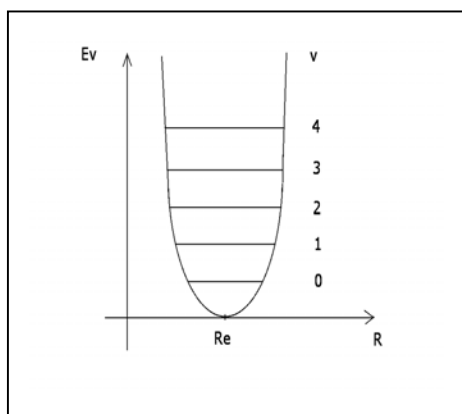
$$\Delta \Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E_v - \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right] \Psi = 0 \quad (1)$$

și sunt date de:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

cu $v=0,1,2,\dots$ - număr cuantic de vibrație, iar

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$



k fiind constanta de forță și μ - masa redusă a moleculei.

Nivelele energetice ale oscilatorului armonic sunt echidistante:

Termenul spectral al oscilatorului armonic este:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{\nu_0}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

Energia cea mai joasă, corespunzătoare lui $v=0$ se numește energie de zero (zero point energy):

$$E_{v=0} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \quad (5)$$

Existența acestei energii rezultă din principiul de incertitudine pentru poziție și impuls.

Regula de selecție pentru oscilatorul armonic este:

$$\Delta E = \pm 1.$$

Numărul de undă al vibrațiilor absorbite este:

$$\tilde{\nu} = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7)$$

Aceasta înseamnă că spectrul de vibrație al unei molecule biatomice constă dintr-o singură bandă intensă în IR apropiat sau mijlociu.

OBS.

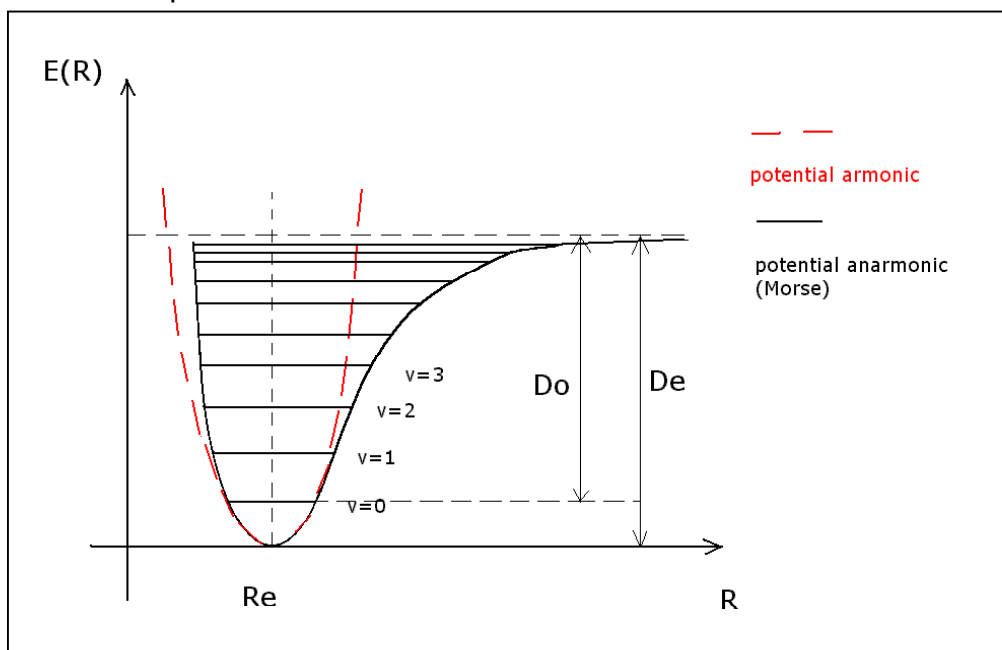
$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Pentru H_2 , $k=520 \text{ N/m}$, $\mu = 0.83 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $\Rightarrow \tilde{\nu}_0 = 4202 \text{ cm}^{-1}$,
 $\lambda = 2.37 \mu\text{m}$

Pentru HCl, $\tilde{\nu}_0 = 2885 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 3.46 \mu\text{m}$

În realitate, interacțiunea dintre atomii unei molecule biatomice este reprezentată corect prin potențialul oscilatorului armonic numai pentru valori mici ale diferenței $R - R_e$, adică numai în vecinătatea distanței internucleare de echilibru.

O curbă de potențial reală trebuie să fie asimetrică față de R_e întrucât micșorarea lui R duce la o creștere a repulsiei dintre atomi deoarece potențialul Coulombian atractiv este suprapus peste unul repulsiv de distanță scurtă. Așadar pentru $R < R_e$, curba de potențial devine mai abruptă.



Pe de altă parte, creșterea distanței interatomice conduce la o slăbire a legăturii chimice și în final la disocierea moleculei. În acest domeniu, $R > R_e$, curba de potențial devine mai aplatizată.

O aproximație empirică, deseori utilizată, pentru curba de potențial anarmonică a fost propusă de Morse:

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

Rezolvând ecuația Schrodinger cu acest potențial se obține energia nivelelor de vibrație ale oscilatorului anarmonic:

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0 x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar\omega_0 y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

din care se rețin de obicei doar primii doi termeni:

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0 x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (9)$$

x_e este constantă de anarmonicitate și este de forma $x_e = \hbar\omega_0 / 4D_e$ având valori de ordinul 10^{-2} .

Termenul spectral al oscilatorului anarmonic este:

$$G(v) = \tilde{\nu}_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_0 x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (10)$$

Iar regula de selecție:

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

astfel încât spectrul acestui oscilator va conține pe lângă banda fundamentală corespunzătoare lui $\Delta v = \pm 1$ și o serie de armonice cu o probabilitate redusă de tranziție, ale căror intensități vor fi aproximativ în raportul:

$$1 : x_e^2 : x_e^3 \dots$$

Energiile tranzițiilor cu $\Delta v = \pm 1$ nu mai sunt aceleași pentru toate valorile lui v ci descresc cu creșterea lui v . Așadar pentru un potențial anarmonic se obține o serie de linii cu intensitate descrescătoare.

Tranzițiile din starea fundamentală cu $v=0$ sunt de departe cele mai importante deoarece nivelele de vibrație mai înalte sunt extrem de puțin populate la echilibru termic și deci nu joacă un rol important ca stări inițiale în procesele de absorbție.

Energia de zero în acest caz este:

$$E_{v=0} = \hbar\omega_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4} x_e \right] \quad (11)$$

Numărul de undă corespunzător tranziției $0 \rightarrow v$ este:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{0 \rightarrow v} &= \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{hc} \cdot \left\{ \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} x_e\right) \right] \right\} \\ &= \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} - x_e v^2 - x_e \frac{v}{2} - x_e \frac{v}{2} - \frac{x_e}{4} - \frac{1}{2} + \frac{x_e}{4} \right) \\ \tilde{\nu}_{0 \rightarrow v} &= \tilde{\nu}_0 v [1 - x_e (v + 1)] \end{aligned} \quad (12)$$

astfel că:

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_0 (1 - 2x_e).$$

Armonicele cu $\Delta v = 2$ și $\Delta v = 3$ vor fi date de:

$$\tilde{\nu}_{2 \rightarrow 0} = 2\tilde{\nu}_0 (1 - 3x_e)$$

$$\tilde{\nu}_{3 \rightarrow 0} = 3\tilde{\nu}_0 (1 - 4x_e).$$

Observație:

Deoarece la temperatura camerei $KT \cong 200 \text{ cm}^{-1}$, iar $\tilde{\nu}_0$ pentru HCl de exemplu este $\cong 2886 \text{ cm}^{-1}$ înseamnă că practic la această temperatură cele mai multe molecule sunt în

starea fundamentală cu $v=0$, iar spectrul de absorbție conține în principiu doar banda corespunzătoare tranziției $0 \rightarrow 1$. Dacă se dorește observarea tranzițiilor de pe nivele cu v mai mari este necesară creșterea temperaturii probei sau excitarea moleculelor prin iradierea cu radiație laser sau prin reacție chimică.

Dacă se ține cont și de mișcarea de rotație:

$$E = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)\left[1 - x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)\right] + \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) - c_1J^2(J+1)^2 - c_2\left(v + \frac{1}{2}\right)J(J+1)$$

↓

termen de cuplaj al mișcării de rotație-vibrație

Revenind la problemă:

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

$$D_e = D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow D_3 = D_0 + \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Pentru NO: $D_0 = 6.507$ eV, $k = 1550$ N/m $\Rightarrow D_e = 6.623$ eV.

Constanta α se determină în felul următor:

Se dezvoltă exponențiala din expresia potențialului Morse în serie de puteri:

$$e^{-\alpha\Delta R} \cong 1 - \alpha\Delta R + \dots \Rightarrow$$

$$V = D_e(1 - \alpha\Delta R)^2 = D_e\alpha^2\Delta R^2$$

În vecinătatea lui R_e , acest potențial poate fi ușor suprapus peste potențialul armonic astfel încât:

$$\frac{1}{2}k\Delta R^2 = D_e\alpha^2\Delta R^2$$

de unde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \text{ sau } \alpha = \omega_0 \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$$

$$\alpha = 2.704 \cdot 10^{10}.$$

Observație:

Deseori se folosește parametrul:

$$\alpha' = \alpha \cdot r_0 = 3.11$$

*** Să se arate că:

$$x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}.$$

Rezolvare

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)\left[1 - x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)\right]$$

Notăm $v_{\max} + \frac{1}{2} = A$ și căutăm să determinăm v_{\max} .

$$\begin{aligned} \Rightarrow D_e &= \hbar\omega_0 A(1-x_e) \\ \Rightarrow x_e A^2 - A + \frac{D_e}{\hbar\omega_0} &= 0 \\ \Delta &= 1 - \frac{4x_e D_e}{\hbar\omega_0} \end{aligned} \quad (1)$$

Este clar că ecuația (1) are o singură soluție. Așadar impunem condiția ca:

$$\begin{aligned} \Delta &= 1 - \frac{4x_e D_e}{\hbar\omega_0} = 0 \\ \Rightarrow x_e &= \frac{\hbar\omega_0}{4D_e} \end{aligned}$$

sau:

$$x_e = \frac{\hbar}{4D_e} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

sau:

$$x_e = \frac{\hbar}{4(D_0 + \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}})} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

PROBLEMA 13

Deuteriul are masa de aproximativ două ori mai mare decât hidrogenul. Care dintre moleculele H_2 și HD va avea energie de punct zero mai mare? Ce se poate spune despre energia de legătură a celor două molecule?

Rezolvare

Deoarece $m_D > m_H \Rightarrow \mu_{HD} > \mu_{H_2}$ ($\frac{2}{3} > \frac{1}{2}$).

Cum frecvența de vibrație este

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

înseamnă că molecula HD va avea o frecvență de vibrație mai mică și o energie de punct zero mai mică. Acest lucru înseamnă că molecula HD va avea o energie de legătură mai mare deoarece energia ei de punct zero va contribui mai puțin la disocierea moleculei.

PROBLEMA 14

Dacă se dizolvă CO în CCl_4 se absoarbe radiație IR de frecvență $\nu = 6.42 \cdot 10^{13}$ Hz. Deoarece CCl_4 este transparentă la această frecvență, înseamnă că absorbția observată se datorează moleculelor de oxid de carbon.

Să se găsească constanta de forță a legăturii CO și separarea energetică între nivelele de vibrație ale acestei molecule.

Rezolvare

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) = \hbar\left(v + \frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad v=0,1,2,\dots; \quad \Delta v = \pm 1;$$

$E_{v=0}$ - energia de punct zero

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4\pi^2\nu_0^2\mu \quad k = 1.86 \cdot 10^3 \text{ N/m}$$

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_0 \Rightarrow \Delta E = 4.26 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0.266 \text{ eV}$$

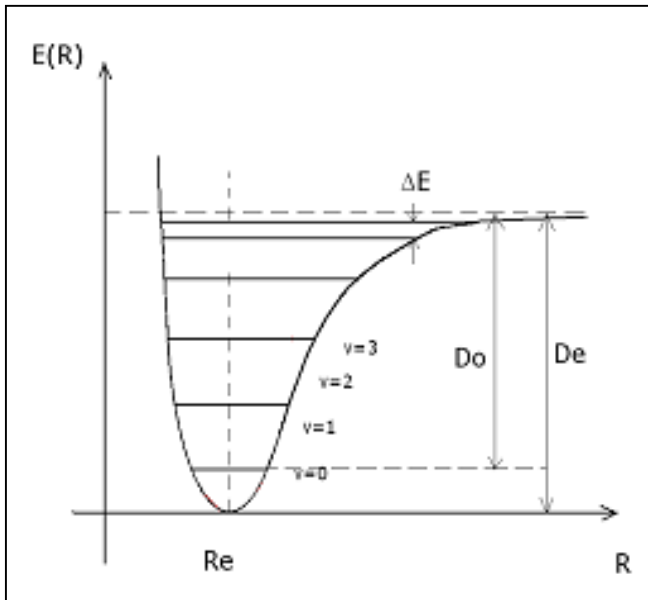
Observație:

ΔE este considerabil mai mare decât separarea nivelelor de rotație. Deoarece $\Delta E > kT$ la TC ($kT \cong 0.026 \text{ eV}$) înseamnă că la această temperatură cele mai multe molecule dintr-o probă se vor afla în starea cu $v=0$, având doar energie de punct zero.

PROBLEMA 15

Aflați lungimea de undă asociată fotonului care excită tranziția între ultimele două nivele (discrete) de vibrație ale moleculei HCl. Se cunosc: energia de disociere $D_0 = 4.47 \text{ eV}$, factorul de anarmonicitate $x_e = 1.95 \cdot 10^{-2}$ și numărul de undă al frecvenței fundamentale de vibrație: $\tilde{\nu}_0 = 2885.6 \text{ cm}^{-1}$.

Rezolvare



astfel încât

$$D_0 + \frac{h\tilde{\nu}_0 c}{2} = h\tilde{\nu}_0 c(A - x_e A^2). \quad (2)$$

Dar $h\tilde{\nu}_0 c/2 \cong 0.18 \text{ eV}$ astfel încât ecuația (2) devine:

$$4.65 = 0.36 (A - x_e A^2)$$

și poate fi pusă sub forma:

Pentru un oscilator anarmonic, energia nivelelor vibraționale este dată de:

$$E(v) = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0 x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Numărul total al nivelelor de vibrație și deci valoarea numărului cuantic de vibrație maxim se obțin din:

$$D_e = \hbar\omega_0 \left[\left(v_{\max} + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad (1)$$

unde v_{\max} este numărul cuantic al ultimului nivel discret vibrațional.

$$\text{Notăm: } v_{\max} + \frac{1}{2} = A.$$

$$\text{În plus: } D_e = D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2} = D_0 + \frac{h\tilde{\nu}_0 c}{2}$$

$$x_e A^2 - A + 12.92 = 0.$$

De aici $\Rightarrow A=25.64$ și deci $v_{\max}=25$.

Așadar fotonul care induce tranziția între ultimele două nivele va avea energia:

$$\Delta E = h\nu = E_{25} - E_{24} = D_e - h\tilde{\nu}_0 c [24.5 - x_e(24.5)^2]$$

$$\Rightarrow \Delta E \cong 0.044 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \Rightarrow \lambda = 28.2 \mu\text{m}.$$

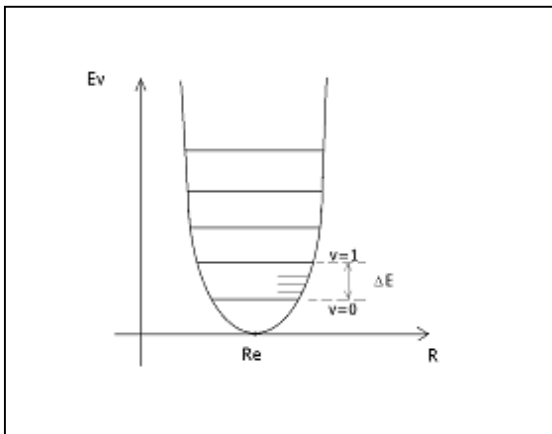
PROBLEMA 16

Pentru molecula $^1H\ ^{19}F$ se cunosc următoarele date experimentale: constanta de forță: 880 N/m, lungimea legăturii: 0.92 Å, energia de disociere: 5.856 eV.

Calculați numărul nivelelor de rotație corespunzătoare nivelelor de vibrație cu $v=0$ în următoarele două cazuri:

- aproximația potențialului armonic
- aproximația potențialului anarmonic.

Rezolvare



a)

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

$$E_0 = \hbar\frac{\omega_0}{2}$$

$$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega_0$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_1 - E_0 = \hbar\omega_0$$

$$\Delta E = E_{rot_{\max}} = \frac{\hbar^2}{2I} J_{\max}(J_{\max} + 1)$$

$$\Rightarrow \hbar\omega_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J_{\max}(J_{\max} + 1)$$

$$\Rightarrow J_{\max}^2 + J_{\max} = \frac{2\mu R_e^2 \omega_0}{\hbar} = \frac{4\pi\mu R_e^2}{h} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

sau

$$J_{\max}^2 + J_{\max} = \frac{4\pi R_e^2}{h} \sqrt{k\mu}$$

$$J_{\max}^2 + J_{\max} = 189.6686 \Rightarrow J_{\max} = 13$$

b) În aproximația potențialului anarmonic:

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right)\left[1 - x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}$$

iar:

$$D_e = D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

$$\Rightarrow x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4\left(D_0 + \frac{\hbar}{2}\right)} = 0.0201$$

$$\Rightarrow E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}\left(1 - \frac{x_e}{2}\right)$$

$$E_1 = \frac{3\hbar\omega_0}{2}\left(1 - \frac{3x_e}{2}\right)$$

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}\left(\frac{3}{2} - \frac{6}{4}x_e - 1 + \frac{x_e}{2}\right) = \frac{\hbar\omega_0}{2}\left(\frac{1}{2} - x_e\right)$$

Așadar:

$$\frac{\hbar\omega_0}{2}\left(\frac{1}{2} - x_e\right) = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J_{\max}(J_{\max} + 1)$$

$$\Rightarrow J_{\max}(J_{\max} + 1) = \frac{\mu R_e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\frac{1}{2} - x_e\right) = \frac{2\pi R_e^2}{h} \sqrt{k\mu} \left(\frac{1}{2} - x_e\right)$$

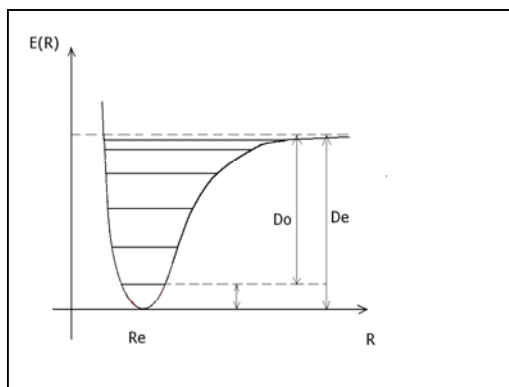
$$J_{\max}(J_{\max} + 1) = 45.51$$

$$\Rightarrow J_{\max} = 6 \text{ (6.625)}$$

PROBLEMA 17

Să se determine energia de disociere D_0 a moleculei de deuteriu știind că energia de disociere pentru molecula de hidrogen este 4.48 eV, iar energia celui mai jos nivel energetic vibrațional este 0.26 eV.

Rezolvare



Observație:

O metodă modernă de separare a moleculelor cu diferite compoziții izotopice se bazează pe diferența energiilor de disociere ale moleculelor izotopic-diferite, datorată diferenței energiilor de punct zero.

Astfel moleculele ce trebuie separate sunt iradiate intens cu radiația unui laser a cărui energie a fost selectată astfel încât să determine disocierea unui tip de molecule din amestecul izotopic și nu a celorlalte.

$$D_e = D_0 + \frac{\hbar \omega}{2}$$

Pentru H_2 , $(D_e)_{H_2} = 4.74 \text{ eV}$

$$\begin{aligned} Z_H &= Z_D \\ \Rightarrow (D_e)_{D_2} &= (D_e)_{H_2} \\ (D_0)_{D_2} &= (D_e)_{H_2} - \frac{\hbar \omega_{D_2}}{2} \end{aligned} \quad (1)$$

Dar:

$$\begin{aligned} \omega_{D_2} &= \sqrt{\frac{k_{D_2}}{\mu_{D_2}}} \quad \text{\textbf{\textit{și}} } k_{D_2} = k_{H_2} \\ \omega_{H_2} &= \sqrt{\frac{k_{H_2}}{\mu_{H_2}}} \end{aligned} \quad (2)$$

Cum:

$$(E_0)_{H_2} = \frac{\hbar \omega_{H_2}}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k_{H_2}}{\mu_{H_2}}} \Rightarrow k_{H_2} = \frac{4(E_0)_{H_2}^2 \mu_{H_2}}{\hbar^2} \quad (3)$$

$$\xrightarrow{(2)} \omega_{D_2} = \sqrt{\frac{4(E_0)_{H_2}^2 \mu_{H_2}}{\hbar^2 \mu_{D_2}}} = \frac{2(E_0)_{H_2}}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}$$

$$\xrightarrow{(1)} (D_0)_{D_2} = (D_e)_{H_2} - \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{2(E_0)_{H_2}}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}$$

$$(D_0)_{D_2} = (D_0)_{H_2} + (E_0)_{H_2} - (E_0)_{H_2} \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}$$

$$(D_0)_{D_2} = (D_0)_{H_2} + (E_0)_{H_2} \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}\right)$$

$$(D_0)_{D_2} = 4.56 \text{ eV.}$$

PROBLEMA 18

Cele mai coborâte două nivele de vibrație ale moleculei $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ sunt separate energetic la $\Delta E = 0.063 \text{ eV}$. Aflați constanta de forță a moleculei în două cazuri:

- aproximația oscilatorului armonic
- aproximația oscilatorului anarmonic

Rezolvare

$$\text{a) } E_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} \quad E_1 = \frac{3\hbar \omega_0}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Rightarrow k = \frac{\mu \Delta E^2}{\hbar^2} = \frac{4\pi^2 \mu \Delta E^2}{h^2}$$

$$k=212 \text{ N/m}$$

b)

$$E_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left(1 - \frac{x_e}{2}\right)$$

$$E_1 = \frac{3\hbar \omega_0}{2} \left(1 - \frac{3x_e}{2}\right)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left(3 - \frac{9}{2}x_e - 1 + \frac{x_e}{2}\right) = \frac{\hbar \omega_0}{2} (2 - 4x_e)$$

Dar $x_e = \frac{\hbar \omega_0}{4D_e} = \frac{\hbar \omega_0}{4(D_e + \frac{\hbar \omega_0}{2})}$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left(2 - \frac{\hbar \omega_0}{D_0 + \frac{\hbar \omega_0}{2}}\right).$$

Notăm:

$$\alpha = \frac{\hbar \omega_0}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \alpha \left(2 - \frac{2\alpha}{D_0 + \alpha}\right)$$

$$\Delta E = 2\alpha - \frac{2\alpha^2}{D_0 + \alpha} \Rightarrow \Delta E D_0 + \alpha \Delta E = 2\alpha D_0 + 2\alpha^2 - 2\alpha^2$$

$$\Rightarrow \alpha(2D_0 - \Delta E) = \Delta E D_0$$

$$\alpha = \frac{\Delta E D_0}{2D_0 - \Delta E}$$

adică:

$$\frac{\Delta E D_0}{2D_0 - \Delta E} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = \frac{16\pi^2 \mu (\Delta E D_0)^2}{h^2 (2D_0 - \Delta E)^2}$$

$$k=214 \text{ N/m}$$

PROBLEMA 19

Să se afle ce procent din distanța internucleară de echilibru îl reprezintă amplitudinea vibrațiilor moleculei CO în starea fundamentală și în starea cu numărul maxim de vibrație permis. Folosiți modelul oscilatorului armonic.

Rezolvare

a) Pentru starea fundamentală:

$$E_{v=0} = \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

În ipoteza oscilatorului armonic:

$$E = \frac{kA^2}{2}$$

astfel încât

$$\frac{kA^2}{2} = \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

De aici:

$$A = \sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{k}} = \sqrt{\frac{h}{2\pi k}} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{h}{2\pi\sqrt{\mu}}}$$

și

$$\frac{A}{R_e} = \frac{1}{R_e} \sqrt{\frac{h}{2\pi\sqrt{\mu}}}$$

Pentru CO: $R_e = 1.13 \text{ \AA}$ și $k=1870 \text{ N/m}$.

$$\Rightarrow \frac{A}{R_e} = 0.0422 \text{ (4.22 \%)} \text{ sau } A = 4.77 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

b) Pentru ultima stare de vibrație permisă:

Din:

$$D_e = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) \right]$$

notăm:

$$\begin{aligned} v_{\max} + \frac{1}{2} &= A \\ \Rightarrow D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2} &= \frac{\hbar\omega_0}{2} A (1 - x_e A) \\ \Rightarrow x_e A^2 - A + \frac{2D_0}{\hbar\omega_0} + 1 &= 0 \end{aligned}$$

Având în vedere că $\Delta = 0$ ($x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}$)

$$\begin{aligned} \Rightarrow A &= \frac{1}{2x_e} = \frac{2D_e}{\hbar\omega_0} \\ \Rightarrow v_{\max} &= \frac{2D_e}{\hbar\omega_0} - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Dar v_{\max} corespunde energiei de disociere ceea ce înseamnă că ultima stare de vibrație permisă va avea un număr cuantic $v_{\max} - 1$.

Numeric:

$$v_{\max} = 84 \Rightarrow v = 83$$

$$\Rightarrow \frac{kA^2}{2} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$A^2 = \frac{\hbar\omega_0}{k} \left(v + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$\Rightarrow A = 0.31 \text{ \AA}$$

$$\frac{A}{R_e} = 0.274 \text{ (27.4 \%)}$$

PROBLEMA 20

Aflați numărul cuantic de vibrație care corespunde energiei de disociere a moleculei H_2 . Se știe: $k=520 \text{ N/m}$, $D_0=4.5 \text{ eV}$.

Rezolvare

$$D_e = D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2} = D_0 + \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Pe de altă parte:

$$D_e = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(v_{\max} + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e} = \frac{\hbar\omega_0}{4\left(D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2}\right)}$$

Notăm:

$$v_{\max} + \frac{1}{2} = A.$$

$$\Rightarrow D_0 + \frac{\hbar\omega_0}{2} = \frac{\hbar\omega_0}{2} A(1 - x_e A)$$

$$\frac{2D_0}{\hbar\omega_0} + 1 = A - x_e A^2$$

$$x_e A^2 - A + \frac{2D_0}{\hbar\omega_0} + 1 = 0$$

Ecuția are $\Delta = 0$. (condiția pentru $x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}$)

$$A = \frac{1}{2x_e} = \frac{2D_e}{\hbar\omega_0}$$

$$\Rightarrow v_{\max} = \frac{2D_e}{\hbar\omega_0} - \frac{1}{2}$$

$$v_{\max} = 18$$

PROBLEMA 21

În spectrul de absorbție de rotație-vibrație al moleculei HBr, numerele de undă corespunzătoare tranzițiilor interzise ($\Delta J=0$) între nivelul fundamental și cele mai apropiate nivele de vibrație ($v=0$ și $v'=1,2$) sunt $\tilde{\nu}_{01}=2559.3 \text{ cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_{02}=5028.2 \text{ cm}^{-1}$.

Determinați frecvența de vibrație și coeficientul de anarmonicitate al acestei molecule.

Rezolvare

Energiile celor trei nivele sunt:

$$E_{0J} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$
$$E_{1J} = \frac{3}{2} \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{3}{2} x_e\right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$
$$E_{2J} = \frac{5}{2} \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{5}{2} x_e\right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Cum $\Delta J=0 \Rightarrow$

$$\Delta E_1 = E_{1J} - E_{0J} = \hbar \omega_0 (1 - 2x_e)$$

și deci:

$$\hbar \omega_0 (1 - 2x_e) = hc \tilde{\nu}_{01} \quad (1)$$

$$\Delta E_2 = E_{2J} - E_{0J} = \hbar \omega_0 \left(2 - \frac{24}{4} x_e\right)$$

$$\text{și deci: } \hbar \omega_0 \left(2 - \frac{24}{4} x_e\right) = hc \tilde{\nu}_{02} \quad (2)$$

Împărțind ecuațiile (1) și (2) \Rightarrow

$$\frac{1 - 2x_e}{2 - \frac{24}{4} x_e} = \frac{\tilde{\nu}_{01}}{\tilde{\nu}_{02}}.$$

De aici se obține:

$$x_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\tilde{\nu}_{01} - \tilde{\nu}_{02}}{3\tilde{\nu}_{01} - \tilde{\nu}_{02}}$$
$$x_e = 0.017.$$

Înlocuind acum x_e în ecuația (1) sau (2) se obține:

$$\omega_0 \cong 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

PROBLEMA 22

Determinați temperatura la care energia cinetică medie de translație a moleculelor Cl_2 este egală cu energia necesară tranziției acestor molecule din starea fundamentală în starea de vibrație cu $v=1$.

Rezolvare

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$$
$$E_1 = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2} \hbar\omega_0$$
$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

Energia cinetică medie este:

$$E_{cin} = \frac{3}{2} K_B T$$
$$\Rightarrow \hbar\omega_0 = \frac{3}{2} K_B T$$
$$\Rightarrow T = \frac{2\hbar}{3K_B} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Pentru molecula Cl_2 , $k=320$ N/m.

$$K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$
$$\Rightarrow T=533 \text{ K.}$$

PROBLEMA 23

Pentru molecula OH să se găsească diferența dintre energiile stărilor cu numerele cuantice $v' = 1$, $J' = 0$ și $v=0$, $J=5$.

Rezolvare

$$E_{v,J} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)\right] + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) - c_1 J^2 (J+1)^2 - c_2 \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)$$
$$c_1 = \frac{\hbar^3}{4\pi k R^2 I^2}$$

Fie E' energia stării cu $v' = 1$ și $J' = 0$ și E energia stării cu $v=0$ și $J=5$. Dacă în (1) nu luăm în considerare efectele centrifugale și cuplajul mișcării de rotație-vibrație avem:

$$E' = \frac{3}{2} \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{3}{2} x_e\right) \text{ și}$$
$$E = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

astfel încât

$$\Delta E = E' - E = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(3 - \frac{9}{2} x_e - 1 + \frac{1}{2} x_e\right) - \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$
$$\Delta E = \hbar\omega_0 (1 - 2x_e) - \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Pentru molecula OH:

$$k=750 \text{ N/m}$$
$$\Rightarrow \Delta E = 0.37 \text{ eV.}$$

PROBLEMA 24

Aflați raportul moleculelor HBr^{80} aflate în stările de vibrație pură cu numerele cuantice $v=2$ și respectiv $v=1$, la temperatura $T=910$ K. La ce temperatură acest raport va fi $1 : 10$?

Rezolvare

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1) / K_B T}$$
$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]$$
$$E_2 = \frac{5}{2} \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{5}{2} x_e \right)$$
$$E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{3}{2} x_e \right)$$
$$\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar \omega_0 (1 - 4x_e)$$
$$x_e = \frac{\hbar \omega_0}{4D_e} = \frac{\hbar \omega_0}{4(D_0 - \frac{\hbar \omega_0}{2})}$$

Cunoscând: $D_0 = 3.774$ eV și $k = 380$ N/m

$$\Rightarrow \hbar \omega_0 = 5.06 \cdot 10^{-20}$$
$$x_e = 0.02$$
$$\Rightarrow \Delta E = 4.653 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$
$$\frac{\Delta E}{K_B T} = 3.7 \Rightarrow \frac{N_2}{N_1} = 0.0246$$

Din:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E / K_B T} \Rightarrow \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{\Delta E}{K_B T}$$
$$\Rightarrow T = \frac{-\Delta E}{K_B \ln \frac{N_2}{N_1}}$$
$$T \cong 1464 \text{ K}$$

PROBLEMA 25

Luând în considerare degenerarea nivelelor de rotație determinați raportul numerelor de molecule de hidrogen în stările cu numerele cuantice $v' = 1$, $J' = 0$ respectiv $v=0$, $J=5$ la temperatura $T=1500$ K.

Rezolvare

$$\frac{N'}{N} = \frac{2J'+1}{2J+1} e^{-(E'-E) / K_B T}$$
$$\frac{N'}{N} = \frac{1}{2J+1} e^{-\Delta E / K_B T}$$

$$E' = \frac{3}{2}\hbar\omega_0\left(1 - \frac{3}{2}x_e\right)$$

$$E = \frac{3}{2}\hbar\omega_0\left(1 - \frac{3}{2}x_e\right) + \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$$

$$\Delta E = E' - E = \hbar\omega_0(1 - 2x_e) - \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$$

Pentru molecula H_2 :

$$D_0 = 4.51 \text{ eV}$$

$$k = 520 \text{ N/m}$$

$$R_e = 0.742 \text{ \AA}$$

$$B = 60.8 \text{ cm}^{-1}$$

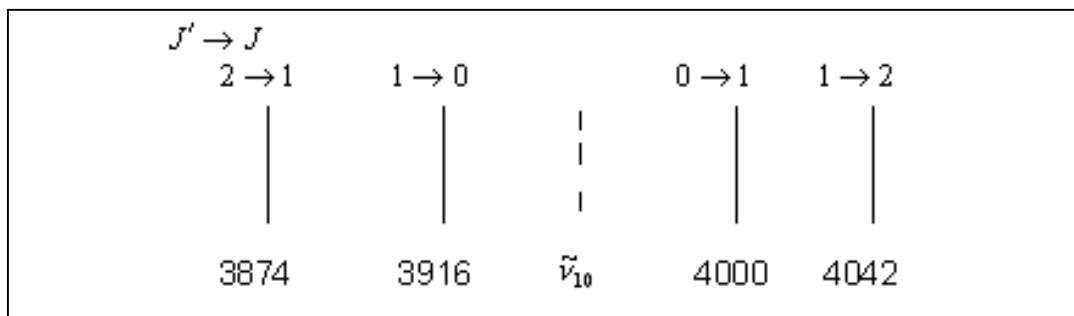
$$\Rightarrow \frac{N'}{N} = 0.01$$

PROBLEMA 26

Calculați distanța internucleară și constanta de anarmonicitate pentru molecula HF^{19} dacă numerele de undă a patru linii spectrale consecutive ale structurii de rotație din banda de vibrație sunt: 3874, 3916, 4000 și 4042 cm^{-1} . Se știe că aceste linii corespund tranzițiilor $\Delta J = \pm 1$ și $v' = 0 \rightarrow v = 0$. Frecvența de vibrație a moleculei corespunde numărului de undă $\tilde{\nu}_0 = 4138.5 \text{ cm}^{-1}$. Se presupune aceeași constantă de rotație pentru toate nivelele.

Rezolvare

Numerele de undă corespund tranzițiilor ilustrate mai jos:



$$\Rightarrow 2B = 42 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow B = 21 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B}}$$

$$r = 0.92 \text{ \AA}$$

Linia este absentă datorită regulii $\Delta J \neq 0$.

$$\tilde{\nu}_{10} = 3958 \text{ cm}^{-1}$$

Dar

$$hc\tilde{\nu}_{10} = \frac{3}{2}\hbar\omega_0\left(1 - \frac{3}{2}x_e\right) - \frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(1 - \frac{1}{2}x_e\right)$$

adică:

$$\begin{aligned}
hc\tilde{\nu}_{10} &= \hbar\omega_0(1-2x_e) \\
\omega_0 &= 2\pi c\tilde{\nu}_0 \\
\Rightarrow hc\tilde{\nu}_{10} &= hc\tilde{\nu}_0(1-2x_e) \\
\Rightarrow 1-2x_e &= \frac{\tilde{\nu}_{10}}{\tilde{\nu}_0} \\
\Rightarrow x_e &= \frac{1}{2}\left(1-\frac{\tilde{\nu}_{10}}{\tilde{\nu}_0}\right) \\
x_e &= 0.0218
\end{aligned}$$

PROBLEMA 27

Pentru molecula de hidrogen să se calculeze:

- amplitudinea clasică de vibrație corespunzătoare stării cu $v=0$;
- valoarea pătratică medie a elongației x în starea fundamentală care este descrisă de funcția de undă $\Psi(x) \approx e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$, unde $\alpha^2 = \mu\omega / \hbar$, μ fiind masa redusă iar ω frecvența de vibrație.

Rezolvare

- Din egalitatea energiei oscilatorului armonic cu energia stării fundamentale obținem:

$$\begin{aligned}
\frac{kA^2}{2} &= \frac{\hbar\omega_0}{2} & k=520 \text{ N/m} \\
\Rightarrow A &= \sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\sqrt{k\mu}}} \\
\Rightarrow A &= 0.126 \text{ \AA}
\end{aligned}$$

- Trebuie calculată valoarea: $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$.

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} \Psi(x) x^2 \Psi(x) dx \tag{1}$$

$$\Psi(x) = N e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

Constanta de normare a funcției de undă se obține din condiția:

$$|\Psi|^2 = 1$$

adică:

$$\int_0^{\infty} N^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx = 1 \tag{2}$$

Rezultă:

$$N^2 = \frac{1}{\int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx} \tag{3}$$

Observație:

Integrala:

$$\int_0^{\infty} e^{-px^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \quad (*)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-px^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{p^3}} \quad (**)$$

Revenind la ecuația (3):

$$N^2 = \frac{1}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}}} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (4)$$

Așadar, revenind la (1):

$$\langle x^2 \rangle = \int N^2 x^2 \Psi^2(x) dx = N^2 \int x^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx$$

Folosind (**) avem:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^6}} = \frac{1}{2\alpha^2}$$

adică:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega\mu}$$

și

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu \sqrt{\frac{k}{\mu}}}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\sqrt{k\mu}}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\langle x^2 \rangle} = 0.089 \text{Å}$$