

Exercise 1 Si considerino le molecole di HCN e DCN. (a) Si esprimono le costanti elastiche K_{HC}, K_{DC} e K_{CN} in funzione delle frequenze di vibrazione $\nu_1 (= 2089 \text{ cm}^{-1})$ e $\nu_3 (= 3312 \text{ cm}^{-1})$ dei due modi di stretching¹. Mentre il modo ν_1 dà luogo solo ad una oscillazione della polarizzabilità, ed è quindi associato ad uno spettro Raman, il modo ν_3 è attivo nell'IR e può essere assimilato a quello di una molecola biatomica di energia roto-vibrazionale pari a^2 :

$$E_{svJ} = \nu_3 \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) - \nu_3 x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - B_e \alpha' J(J+1) \left(v + \frac{1}{2} \right) - D[J(J+1)]^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

con $B_e = \frac{\hbar^2}{2I} (\text{cm}^{-1})$ costante rotazionale, $D (\text{cm}^{-1})$ costante di distorsione centrifuga, x_e costante di anarmonicità ed α' costante di accoppiamento roto-vibrazionale. Dai dati sperimentali risulta³

$$\begin{aligned} B_{eHCN} &= 1.474 \text{ cm}^{-1} \\ B_{eHCN} \alpha'_{HCN} &= 0.0107 \text{ cm}^{-1} \\ B_{eDCN} &= 1.2077 \text{ cm}^{-1} \\ B_{eDCN} \alpha'_{DCN} &= 0.0107 \text{ cm}^{-1} . \end{aligned} \quad (2)$$

(b) Si esprimono le frequenze delle branche P ($\Delta J = -1$) e R ($\Delta J = 1$) per le transizioni $\Delta v = 1$ in funzione di J, B_e, D ed a' . (c) Si verifichi che la distorsione centrifuga risulta trascurabile (d) Descrivere lo spettro rotovibrazionale di assorbimento a temperatura ambiente assumendo che l'intensità delle righe dello spettro dipenda solo dalla popolazione dei livelli rotazionali. (e) Si risalga alle lunghezze dei legami $L_{HC} = L_{DC}$ e L_{CN} utilizzando queste relazioni e assumendo che la sostituzione di H con D non modifica la lunghezza del legame,

Soluzione: (a) Ponendo $M_H = 1$ ed imponendo che il baricentro non si sposti si ha per le ampiezze $X_{H,C,N}$ delle oscillazioni lungo l'asse internucleare associate ad un modo di stretching di frequenza ν :

$$\begin{aligned} -\nu^2 X_H &= K_{HC} (-X_H + X_C) \\ -\nu^2 X_C &= -\frac{K_{HC}}{12} (-X_H + X_C) + \frac{K_{CN}}{12} (-X_C + X_N) \\ 0 &= X_H + 12X_C + 14X_N \end{aligned}$$

ovvero

$$([M] + \nu^2) \begin{bmatrix} X_H \\ X_C \end{bmatrix} = 0$$

dove

$$[M] = \begin{bmatrix} -K_{HC} & K_{HC} \\ \frac{1}{12} K_{HC} - \frac{1}{168} K_{CN} & -\frac{1}{12} K_{HC} - \frac{13}{84} K_{CN} \end{bmatrix} .$$

Imponendo la condizione $\det([M] + \nu^2) = 0$ per $\nu = \nu_1 (= 2089 \text{ cm}^{-1})$ e $\nu = \nu_3 (= 3312 \text{ cm}^{-1})$ si ottiene per le costanti elastiche

$$\begin{aligned} K_{HC} &= \frac{2}{39} \left(9\nu_1^2 + 9\nu_3^2 - \sqrt{81\nu_1^4 - 176\nu_1^2\nu_3^2 + 81\nu_3^4} \right) \\ &= 4.40888 \times 10^6 \\ K_{CN} &= \frac{14}{39} \left(9\nu_1^2 + 9\nu_3^2 + \sqrt{81\nu_1^4 - 176\nu_1^2\nu_3^2 + 81\nu_3^4} \right) \\ &= 7.29624 \times 10^7 . \end{aligned}$$

¹G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand & Reinhold, Princeton 1945, pp. 174, 279, 380

²G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, van Nostrand & Reinhold, Princeton 1945, p. 111

³C. K. Ready, J. Chem. Ed. 69, A296 (1992)

e le ampiezze relative dei due modi

$$\begin{bmatrix} X_H \\ X_C \\ X_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.672037 \\ 1 \\ -0.80914 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} X_H \\ X_C \\ X_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 98.0733 \\ 1 \\ -7.86238 \end{bmatrix} .$$

Si vede quindi che a ν_1 corrisponde una vibrazione del legame C-N, con conseguente oscillazione della polarizzabilità (oscillazione IR-Raman), mentre a ν_3 è associata un'ampia oscillazione del momento di dipolo del legame C-H (oscillazione IR-attiva).

(b) Per transizioni roto-vibrazionali di tipo R ($v = 0 \rightarrow v = 1, J \rightarrow J + 1$) si ha

$$E_{s1,J+1} - E_{s0J} = \nu_3 \left(1 - \frac{x_e}{2}\right) + 2B_e(1 - \alpha')(J + 1) - B_e\alpha'(J + 1)^2 - B_e \left(\frac{4B_e}{\nu_3}\right)^2 (J + 1)^3 ,$$

mentre per quelle di tipo P ($v = 0 \rightarrow v = 1, J \rightarrow J - 1 = 1$)

$$E_{sv,J-1} - E_{s0J} = \nu_3 \left(1 - \frac{x_e}{2}\right) - 2B_e(1 - \alpha')J - B_e\alpha'J^2 + B_e \left(\frac{4B_e}{\nu_3}\right)^2 J^3 .$$

Ponendo in generale $m = J + 1$ per la branca R e $m = -J$ per quella P si ha

$$\nu(m) = \nu_3 \left(1 - \frac{x_e}{2}\right) + 2B_e(1 - \alpha')m - B_e\alpha'm^2 - B_e \left(\frac{4B_e}{\nu_3}\right)^2 m^3$$

con

$$m = \dots, -2, -1, 1, 2, \dots$$

Pertanto

$$\nu(m + 1) - \nu(m) = B_e(2 - 3\alpha') - 2B_e\alpha'm - 3B_e \left(\frac{4B_e}{\nu_3}\right)^2 m^2 .$$

Riportando $\nu(m + 1) - \nu(m)$ in funzione di m e trascurando il termine di distorsione centrifuga si ottiene una retta di pendenza $-2B_e\alpha'$ che interseca l'asse delle ordinate nel punto $B_e(2 - 3\alpha')$. B_{eHCN} (B_{eDCN}) è legato al momento di inerzia I della molecola rispetto ad un asse perpendicolare a quello nucleare:

$$B_{eHCN} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

(c) Per una molecola descritta dal potenziale di Morse, si può dimostrare che⁴

$$D = \left(\frac{2B_e}{\nu_3}\right)^2 B_e$$

Pertanto da (2) discende che

$$D_{HCN} = 3.17 \times 10^{-6} B_e$$

(e) Nell'ipotesi che l'intensità delle righe dipenda solo dalla popolazione dei livelli rotazionali si ha

$$I(m) \propto |2m - 1| \exp \left[-\frac{B_e m(m - 1)}{k_B T} \right]$$

con $m \neq 0$.

⁴v.p.e. B. H. Bransden et al., loc. cit. pag. ??, Sez. 9.3.

(f) Dalla conoscenza di B_{eHCN} (B_{eDCN}) si può risalire alle lunghezze dei legami nucleari L_{HC} , L_{CN} . Infatti:

$$\begin{aligned} I_{HCN} &= \frac{m_H m_N}{M} (L_{HC} + L_{CN})^2 + \frac{m_C}{M} (m_H L_{HC} + m_N L_{CN})^2 \\ &= \frac{14}{27} (L_{HC} + L_{CN})^2 + \frac{12}{27} (L_{HC} + 14L_{CN})^2 \end{aligned}$$

Dal momento che le lunghezze dei due legami restano inalterate sostituendo H con D si ha

$$I_{DCN} = \frac{28}{28} (L_{HC} + L_{CN})^2 + \frac{12}{28} (L_{HC} + 14L_{CN})^2$$

In definitiva dalle due determinazioni di $B_{eHCN} = 1.474 \text{ cm}^{-1}$ e $B_{eDCN} = 1.2077 \text{ cm}^{-1}$ si risale alle lunghezze dei legami:

$$\begin{aligned} L_{HC} &= 1.054 \text{ \AA} \\ L_{CN} &= 1.156 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Exercise 2 Per individuare una famiglia di piani cristallografici paralleli tra loro si utilizzano gli indici di Miller hkl , numeri interi e di minimo comune multiplo pari ad 1, tali che il vettore $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ (v. Fig. ??) del reticolo reciproco risulti perpendicolare a questi piani. h, k, l rappresentano i reciproci delle intersezioni dei piani con i vettori $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ della cella unitaria, ovvero $h : k : l = (1/x) : (1/y) : (1/z)$ con x, y, z le intersezioni di un generico piano con i vettori $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Indici negativi sono indicati aggiungendo una barra in alto. Ad esempio il piano $(01\bar{1})$ è parallelo al vettore \mathbf{a} ed interseca \mathbf{b} e \mathbf{c} nei punti b e $-c$. (a) Esprimere la distanza d_{hkl} tra i piani di indici assegnati in funzione delle costanti reticolari. (b) Considerare il caso del diamante caratterizzato da un reticolo di Bravais a FCC. (c) Analizzare quest'ultimo caso utilizzando come riferimento una cella cubica con 7 vettori di base:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= \mathbf{0} \\ \mathbf{d}_2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}), \quad \mathbf{d}_5 = \mathbf{d}_2 + \mathbf{a} \\ \mathbf{d}_3 &= \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{a}), \quad \mathbf{d}_6 = \mathbf{d}_2 + \mathbf{c} \\ \mathbf{d}_4 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{c}), \quad \mathbf{d}_7 = \mathbf{d}_2 + \mathbf{b} \end{aligned}$$

introducendo il fattore di struttura

$$S(\mathbf{G}) = 1 + \sum_{j=2}^4 e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_j}$$

Per quali direzioni $S(\mathbf{G})$ si annulla?

Soluzione: (a) Detti $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ i vettori base del reticolo reciproco la distanza tra i piani reticolari di indici di Miller h, k, l si ha

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}|}$$

(b) Per un reticolo FCC si ha

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}), \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}), \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c})$$

Pertanto

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(-h + k + l)^2 + (h - k + l)^2 + (h + k + l)^2}}$$

(c) Tenuto conto che

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \mathbf{a} &= h2\pi \\ \mathbf{G} \cdot \mathbf{b} &= k2\pi \\ \mathbf{G} \cdot \mathbf{c} &= l2\pi \end{aligned}$$

si ha

$$\begin{aligned} S(\mathbf{G}) &= 1 + e^{i(h+k)\pi} + e^{i(k+l)\pi} + e^{i(h+l)\pi} \\ &= 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} \\ &= \begin{cases} 4 & \text{h,k,l hanno la stessa parità} \\ 0 & \text{h,k,l non hanno la stessa parità} \end{cases} \end{aligned}$$

Pertanto i soli piani reticolari che danno luogo a diffrazione X sono quelli i cui indici di Miller hanno la stessa parità.