

## Interazione delle molecole con la radiazione

(Capitolo 10 del Bransden)

(B164)

### Abstract

Vogliamo studiare l'interazione delle molecole con la radiazione elettromagnetica.

Questa interazione darà origine a degli spettri di assorbimento ed emissione, che rispetto a quelli degli atomi sono molto più complicati.

Oltre ad essere più complicati gli spettri molecolari differiscono da quelli atomici perché le righe sono estremamente vicine le une alle altre, così vicine che si parla di 'bande di emissione' e 'bande di assorbimento'.

Nel caso degli atomi le righe spettrali, anche se sono abbastanza numerose, si possono raggruppare e 'organizzare', dando origine alle varie serie spettrali.

Nel caso delle molecole vedremo che (per esempio nel caso dello spettro rotazionale) le righe emesse e quindi le frequenze, sono equispaziate, e la spaziatura è molto piccola.

Quindi ho un complesso di righe emesse, e se io le analizzo con uno spettroscopio, uno spettrometro con potere di risoluzione abbastanza alto osservo sempre delle righe, però queste righe sono molteplici, e sono molto vicine le une alle altre, e dunque finiremo per parlare di bande.

Nella discussione che segue assumeremo di poter sempre effettuare la divisione delle energie in energie elettroniche, energie rotazionali ed energie vibrazionali.

### • Numeri quantici e classificazione degli stati

Prima di studiare gli spettri vogliamo studiare quali possono essere dei buoni numeri quantici per classificare gli stati quantici delle molecole.

Quelli che sono accessibili agli esperimenti sono solo una parte, e non sono direttamente quelli che nascono dalla teoria 'per bande' (vedi spettri vibrazionali e rotazionali).

Ad esempio, per le vibrazioni e rotazioni delle molecole, abbiamo fatto uso del momento angolare dei nuclei (dei soli nuclei).

Infatti abbiamo utilizzato la seguente Hamiltoniana :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathbf{N}^2}{R^2} + V_n(\mathbf{R})$$

dove  $\mathbf{N}^2$  è il momento angolare dei soli nuclei (potenziale centrifugo).

Ora, quello che misuriamo sperimentalmente (con la spettroscopia) è il momento angolare totale, di tutta la molecola, dunque quello degli elettroni più quello dei nuclei.

In realtà separare il momento angolare in elettronico e nucleare è una distinzione che abbiamo introdotto per poter separare le energie e i moti della molecola (che è un sistema a molti corpi) in elettronico, vibrazionale e rotazionale dei nuclei (vedi spettro rotazionale dei nuclei).

Allora, designiamo con  $\vec{J}$  il momento angolare totale, che sarà somma del momento angolare orbitale degli elettroni, che chiameremo  $\vec{L}$ , e del momento angolare rotazionale dei nuclei, che chiameremo  $\vec{N}$ .

## Spin

In tutto quello che segue non terremo conto dello **spin** degli elettroni.

In effetti hanno spin sia gli elettroni che i nuclei (non ho capito se trascura entrambi).

In realtà entrambi sono rilevanti ai fini della descrizione degli stati molecolari.

Studiando la molecola di idrogeno abbiamo per esempio accennato al fatto che per effetto dello spin dei nuclei si possono distinguere stati 'orto' e stati 'para'.

Anche per le molecole c'è poi l'interazione spin-orbita, cioè l'accoppiamento dello spin degli elettroni con i momenti angolari orbitali. Ma nelle molecole la situazione è più complicata che negli atomi (dove c'è solo l' $l$ -S e il  $j$ - $j$ ), perché lo spin degli elettroni si può accoppiare con  $\vec{J}$ , oppure solo con  $\vec{L}$ , oppure solo con  $\vec{N}$ .

Tuttavia questa interazione spin-orbita delle molecole è molto più debole che negli atomi.

Hund (quello della regola) definì cinque modalità di accoppiamento distinte, ma non ne terremo conto (sul Bransden ci sono degli accenni, ma sono solo descrizioni degli schemi di accoppiamento).

In pratica di tutte le interazioni tra i vari momenti angolari, di spin o orbitali, della molecola, trascureremo quelli più deboli.

Infine, nel seguito ci limiteremo a studiare le molecole biatomiche.

## Studio del momento angolare delle molecole biatomiche

Per molecole biatomiche il momento angolare (orbitale) dei nuclei  $\vec{N}$  è certamente perpendicolare alla congiungente i due nuclei.

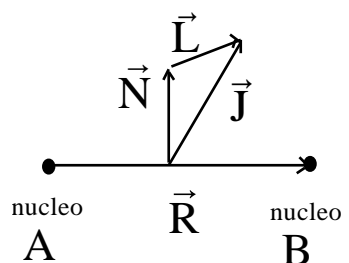
Infatti se si considerano i nuclei come particelle puntiformi, la loro rotazione può avvenire solo attorno ad un asse perpendicolare alla congiungente i due nuclei.

(i gradi di libertà di rotazione sono due : due assi perpendicolari tra loro e all'asse della molecola).

Invece  $\vec{L}$  e dunque  $\vec{J}$ , possono avere una direzione arbitraria.

Basta infatti pensare ad una molecola eteronucleare, in cui la funzione d'onda elettronica non è necessariamente simmetrica rispetto al centro.

Dunque la situazione può essere rappresentata come segue :



Se la molecola è biatomica, è chiaro che la proiezione di  $\vec{L}$  (momento angolare orbitale degli elettroni) lungo la (direzione istantanea della) congiungente i due nuclei è un buon numero quantico.

Questo lo abbiamo già visto nella molecola di idrogeno e nella molecola ione idrogeno, dove abbiamo utilizzato come numero quantico quello legato all'autovalore di  $L_z$ , avendo messo l'asse Z lungo la congiungente i nuclei (vedi).

Tuttavia, quando abbiamo studiato queste molecole, stavamo studiando solo la struttura elettronica, e dunque stavamo usando un'approssimazione a nuclei fissi.

Adesso la molecola è per noi un sistema che può ruotare attorno al CM, infatti il sistema di riferimento del laboratorio tutt'al più sarà tale che il CM è fermo, ma non può essere tale da seguire le rotazioni della molecola. Dunque la congiungente i due nuclei non è una direzione fissata, ma cambia istante per istante.

Ricordiamo che tutto questo discorso ha il fine di classificare gli stati molecolari.

### Numeri quantici rotazionali

Tirando le somme, vediamo di seguito i numeri quantici di tipo rotazionale utili alla classificazione degli stati.

#### • J

Questo numero quantico è quello associato all'autovalore dell'operatore 'quadrato del momento angolare orbitale totale'  $J^2$ , e cioè  $J(J+1) \hbar^2$ .

Infatti il momento angolare totale della molecola è sicuramente conservato.

#### • $M_J$

questo è il numero quantico legato all'autovalore dell'operatore 'proiezione del momento angolare orbitale totale lungo una certa direzione fissa' che potrebbe essere ad esempio l'asse Z.

#### • $|L_R| \equiv$

Questo numero quantico (in valore assoluto) è quello che viene dall'autovalore  $M \hbar$  dell'operatore 'proiezione lungo la congiungente i nuclei del momento angolare orbitale degli elettroni'.

Il modulo compare perché, come abbiamo visto per le molecole idrogeno e ione idrogeno studiate, la funzione d'onda che descrive gli elettroni va in se per riflessione rispetto ad un piano che istante per istante sia perpendicolare all'asse molecolare  $R$  e passante per il centro.

Io trovo che una notazione più corretta sarebbe  $|M_{LR}|$ .

è invece la notazione usata dagli spettroscopisti molecolari.

Poi ci saranno altri numeri quantici 'non rotazionali', che individuano gli stati elettronici, chiamiamoli complessivamente  $S$ .

Questo rappresenta uno o più numeri quantici a seconda delle simmetrie delle molecola, e serve a classificare i vari stati leganti e antileganti che abbiamo studiato per la struttura elettronica.

In pratica possiamo attribuire un numero ad ognuno degli stati stabili della struttura elettronica della molecola : lo stato legante e antilegante che si ottengono a partire dai due stati atomici fondamentali, e poi i vari stati eccitati.

**nota** (sul motivo di questi conti)

Il motivo di tutta questa 'manfrina' è il seguente.

Abbiamo bisogno di scrivere l'energia rotazionale non usando i numeri quantici che abbiamo usato in precedenza (momento angolare dei soli nuclei), ma quelli legati alle grandezze misurabili sperimentalmente!

Infatti sono questi i numeri da usare se voglio confrontare le frequenze emesse (misure spettroscopiche) con i valori teorici.

In altri termini possiamo dire che la teoria molecolare sviluppata fin'ora, in cui abbiamo utilizzato l'approssimazione adiabatica e il momento angolare orbitale dei soli nuclei, è una descrizione approssimata, che quindi ha una certa discrepanza con i dati sperimentali (ma di quest'ultima affermazione non sono sicuro).

Attenzione che il Bransden introduce questi numeri quantici nella stessa maniera vista qui, ma non spiega il perché.

### Potenziale centrifugo dei soli nuclei

Quando abbiamo studiato l'energia rotazionale, nell'equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei compariva il seguente 'termine centrifugo del potenziale' (vedi) che abbiamo interpretato come 'energia rotazionale' :

$$\frac{N^2}{2 \mu R_0^2}.$$

Alla luce di tutto il discorso appena fatto, esprimo il quadrato del momento angolare orbitale dei soli nuclei  $\mathbf{N}$ , in funzione del momento angolare totale  $\mathbf{J}$  e del momento angolare degli elettroni  $\mathbf{L}$  :

$$\frac{(\vec{\mathbf{J}} - \vec{\mathbf{L}})^2}{2 \mu R_0^2}.$$

Con questo modo di procedere io sto comunque usando l'approssimazione adiabatica, ma esprimo tutto in termini di quantità misurabili sperimentalmente.

Sviluppando si ha :

$$(\vec{\mathbf{J}} - \vec{\mathbf{L}})^2 = J^2 + L^2 - 2 \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{L}}.$$

Il termine col prodotto scalare è tale che il valore di aspettazione della componente di  $\mathbf{L}$  in una direzione perpendicolare ad  $\mathbf{R}$  si deve annullare.

Infatti :

$$\vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{R}} = (\vec{\mathbf{N}} + \vec{\mathbf{L}}) \cdot \vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{N}} \cdot \vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{R}} = 0 + \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{R}}$$

e questo perché abbiamo detto che  $\mathbf{N}$  è perpendicolare a  $\mathbf{R}$ .

Dunque le componenti di  $\mathbf{J}$  e di  $\mathbf{L}$  lungo  $\mathbf{R}$  sono uguali.

Consideriamo adesso il terzo termine del termine centrifugo del potenziale, ed in particolare il prodotto scalare

$$\vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{L}}.$$

Esplicitiamo questo prodotto scalare per componenti, usando però un sistema solidale con la molecola, il cui asse  $Z$  coincida con l'asse  $\mathbf{R}$  della molecola :

$$\vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{L}} = J_{x'} L_{x'} + J_{y'} L_{y'} + J_R L_R$$

Consideriamo adesso solo la proiezione (componente) lungo  $\mathbf{R}$

$$\mathbf{J}_R \cdot \mathbf{L}_R$$

poiché abbiamo appena visto che

$$\mathbf{J}_R = \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{R}} = L_R$$

si ha

$$\mathbf{J}_R \cdot \mathbf{L}_R = L_R L_R = L_R^2 \equiv \quad .$$

D'altra parte possiamo supporre che il sistema stia in un autostato di  $\mathbf{L}_R$ .

In tal caso, essendo uno stato stazionario, il sistema rimane in questo stato, e quindi questa è l'unica componente di  $\vec{\mathbf{L}}$ , cioè sono nulle le altre due.

(?) Il Bransden non dice molto più di questo, ma io alla fine non ho capito perché le componenti perpendicolari a  $\mathbf{R}$  sono nulle!

Dunque mettendo insieme :

$$(\vec{\mathbf{J}} - \vec{\mathbf{L}})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2 L_R^2$$

e quindi il termine centrifugo del potenziale diventa :

$$\frac{\mathbf{N}^2}{2 \mu R_0^2} = \frac{\mathbf{J}^2}{2 \mu R_0^2} + \frac{\mathbf{L}^2}{2 \mu R_0^2} - \frac{L_R^2}{\mu R_0^2}.$$

Notiamo che il secondo e terzo termine sono relativi al momento angolare dei soli elettroni.

Allora, nel risolvere per separazione di variabili l'equazione di Schrödinger del sistema, possiamo 'assegnare' questi due termini alla parte relativa agli elettroni (e non alla parte rotazionale dei nuclei).

Mettere questo termine nell'energia degli elettroni (in pratica nell'Hamiltoniana a nuclei fissi) ha senso, anche pensando al fatto che la parte di funzione d'onda relativa agli elettroni (orbitale  $\psi$ , orbitale  $\chi$ ) è autofunzione di questi operatori (abbiamo visto nel risolvere il sistema degli elettroni che abbiamo usato gli autovalori di  $\mathbf{L}_R$  (alias  $L_z$ ) come numeri quantici).

A questo punto possiamo sostituire il 'potenziale centrifugo' nell'Hamiltoniana della molecola che abbiamo ottenuto in precedenza, studiando l'energia di rotazione e vibrazione delle molecole biatomiche (vedi) :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2 \mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2 \mu} \frac{\mathbf{N}^2}{R^2} + V_n(R) \right] (\vec{\mathbf{r}}) = [E_{\text{rad}} + E_{\text{ang}}] (\vec{\mathbf{r}})$$

che dunque può essere riscritta come

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \mathbf{J}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \mathbf{L}^2 + \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} \mathbf{L}_{\mathbf{R}}^2 + \tilde{V}_n(\mathbf{R}) \right] (\vec{r}) =$$

$$= \left[ \mathbf{E}_{\text{rad}} + \mathbf{E}_{\text{ang}} \right] (\vec{r})$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \mathbf{J}^2 + \tilde{V}_n(\mathbf{R}) \right] \mathbf{S}(\mathbf{R}) \mathbf{Y}_{\mathbf{J}}^{\mathbf{M}}(\theta, \phi) = \left[ \mathbf{E}_{\text{rad}} + \mathbf{E}_{\text{ang}} \right] \mathbf{S}(\mathbf{R}) \mathbf{Y}_{\mathbf{J}}^{\mathbf{M}}(\theta, \phi).$$

Questa Hamiltoniana è scritta utilizzando un sistema di riferimento ‘relativo’, cioè centrato su uno dei due nuclei, e con un asse coincidente con l’asse della molecola.

L’operatore  $\mathbf{N}$  è l’operatore di momento angolare dei soli nuclei.

Abbiamo poi riscritto quest’operatore in termini dell’operatore di momento angolare totale  $\mathbf{J}$  e dei soli elettroni  $\mathbf{L}$ . Infine abbiamo inglobato quest’ultimo nel termine  $\tilde{V}_n(\mathbf{R})$  che rappresenta il ‘potenziale elettronico’.

Come possiamo vedere, nell’Hamiltoniana alcuni termini operano solo sulla parte radiale dell’autofunzione, mentre sulla parte angolare opera solo un operatore di momento angolare. Ne traiamo la conclusione che la parte angolare delle autofunzioni è rappresentata da un’armonica sferica, in quanto queste sono le autofunzioni dell’operatore di momento angolare.

Il fatto che nella forma finale compare solo il momento angolare totale è coerente col fatto che le armoniche sferiche che compaiono nella forma finale delle autofunzioni sono relative alla rotazione di tutta la molecola, e infatti gli indici che le caratterizzano sono  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{M}$ .

Concludendo, le autofunzioni della molecola biatomica hanno un fattore che è un’armonica sferica, i cui indici sono relativi al momento angolare totale della molecola.

## • Transizioni e regole di selezione

### Richiami interazione degli atomi con la radiazione

Ricordiamo brevemente i risultati ottenuti studiando l’interazione tra atomi e radiazione elettromagnetica (vedi teoria generale della perturbazione armonica, il caso particolare della perturbazione di radiazione elettromagnetica e la teoria semiclassica della perturbazione elettromagnetica).

Abbiamo utilizzato la **teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo**, e dunque quello a cui siamo pervenuti è una probabilità di transizione tra uno stato iniziale e uno stato finale.

La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo dice che la probabilità di transizione tra uno stato iniziale ed uno stato finale si ottiene prima calcolando l’*elemento di matrice* dell’operatore che rappresenta la *perturbazione*, tra i due stati iniziale e finale. Poi occorre fare un integrale sul tempo, aggiungendo un certo termine esponenziale che contiene la differenza di energia dei due stati (in particolare la frequenza di Bohr).

Per semplificare lo studio abbiamo *sviluppato in serie la perturbazione*, ottenendo vari termini dello sviluppo (**sviluppo in multipoli**).

Abbiamo poi calcolato la probabilità di transizione per i vari termini dello sviluppo.

A questo punto entra in gioco l’*Hamiltoniana* del sistema imperturbato (atomo).

Infatti esplicitando i conti si utilizza il fatto che le autofunzioni dell’Hamiltoniana imperturbata sono, in coordinate sferiche, il prodotto di una parte puramente radiale per un’*armonica sferica*.

Allora, passando a coordinate sferiche ed utilizzando le proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche otteniamo infine le cosiddette **regole di selezione**, cioè dei criteri che mostrano che solo le coppie ‘stato iniziale-stato finale’ i cui rispettivi numeri

quantici differiscono di certe quantità fissate hanno una probabilità non nulla di avere una transizione.

## - Spettro rotazionale

Fatti questi richiami, vediamo ora il caso delle molecole.

Innanzitutto vediamo che a differenza dell'interazione tra atomi e radiazione elettromagnetica, per le molecole abbiamo a che fare sia con cariche positive che con cariche negative.

Negli atomi di fatto erano solo gli elettroni (cariche negative) che interagivano con la radiazione.

Il motivo per cui non tenevamo conto del moto del nucleo è che ci mettevamo nel riferimento del CM, che per l'atomo coincide (praticamente) col nucleo.

Se rinunciamo a metterci in tale riferimento si ha il fenomeno dell'allargamento Doppler. Si tratta dell'effetto del moto dell'atomo rispetto alla radiazione elettromagnetica (vedi oltre).

Vediamo dunque che il termine di dipolo elettrico della perturbazione (vedi per gli atomi), nel caso delle molecole diventa (a meno di qualche fattore) :

$$\vec{D} = e \left( \sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right) \text{ (momento di dipolo).}$$

Notiamo la carica dei nuclei  $e Z$ , la carica degli elettroni  $e$ , e le posizioni rispettive.

A questo punto si tratta, anche per le molecole, di calcolare l'elemento di matrice di questa 'perturbazione' tra due (auto)stati dell'Hamiltoniana 'imperturbata'.

Come visto sopra, anche nel caso della molecole, come nel caso degli atomi, le autofunzioni dell'Hamiltoniana 'imperturbata' è fattorizzata, e uno dei fattori è un'armonica sferica.

Questo fatto, ed in particolare le proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, verranno utilizzate per ottenere le *regole di selezione*.

### Molecole biatomiche omonucleari

(esempio : molecola di idrogeno)

Se stiamo nei limiti di validità dell'approssimazione adiabatica, gli elettroni si adeguano istantaneamente al moto di vibrazione e di rotazione dei nuclei.

Allora per tali molecole non ci può stare mai un momento di dipolo indotto, in quanto il centro delle cariche positive coincide sempre con quello delle cariche negative.

In altre parole l'elemento di matrice del termine di dipolo della perturbazione è sempre nullo.

Dunque non ci possono essere transizioni tra stati vibrazionali o tra stati rotazionali di molecole biatomiche omonucleari (almeno nell'approssimazione di dipolo, che però è la più grande, praticamente la sola), e dunque non c'è uno spettro vibrazionale o rotazionale.

### Molecole biatomiche eteropolari

(esempio : molecola di HCl)

Anche nell'approssimazione adiabatica, tali molecole hanno un momento di dipolo intrinseco.

Infatti, anche se la funzione d'onda elettronica segue istante per istante il moto dei nuclei, il centro delle cariche negative non coincide con quello delle cariche positive.

Nell'esempio della molecola di HCl il momento di dipolo intrinseco è diretto dal protone verso l'atomo di cloro. Infatti siamo in presenza di un legame che ha un carattere ionico abbastanza spiccato, e dunque l'elettrone

(dell'idrogeno) condiviso tende a stare soprattutto sull'atomo di cloro.

Dunque la funzione d'onda elettronica che descrive una distribuzione di carica nello spazio il cui centro (almeno per quello che riguarda l'integrale coulombiano) non coincide col centro della carica positiva.

Dunque le molecole biatomiche eteropolari hanno un momento di dipolo intrinseco.

Descriviamo ora (in maniera classica) che succede quando arriva una radiazione elettromagnetica.

La molecola, vista come un dipolo, compie delle oscillazioni sotto l'effetto di una radiazione elettromagnetica incidente.

Se classicamente diciamo che la molecola ha un momento di dipolo intrinseco non nullo, quantisticamente diciamo che l'elemento di matrice del termine di dipolo della perturbazione elettromagnetica, tra uno stato iniziale e uno stato finale è non nullo, e dunque c'è in linea di principio una certa probabilità di transizione, che dipende poi dagli stati in questione.

In questa sezione vogliamo studiare solo le transizioni tra gli stati rotazionali.

Gli stati rotazionali li descriviamo con le autofunzioni del rotatore rigido, e cioè le armoniche sferiche.

Abbiamo infatti visto come l'Hamiltoniana della molecola (biatomica) ha un 'termine di momento angolare', e dunque le autofunzioni saranno composte da un'armonica sferica (moltiplicata per altri fattori).

Riguardo al momento di dipolo, per una molecola biatomica eteronucleare abbiamo visto che è una funzione non nulla della distanza internucleare  $\vec{R}$ .

Se approssimiamo il moto dei nuclei con delle piccole oscillazioni (come abbiamo fatto studiando l'energia di vibrazione dei nuclei), possiamo **espandere in serie il momento di dipolo** (totale), rispetto a  $\vec{R}$  (distanza internucleare), attorno alla posizione di equilibrio  $\vec{R}_0$  e arrestarla al prim'ordine :

$$\vec{D} = \vec{D}(\vec{R}_0) + (\vec{R} - \vec{R}_0) \left. \frac{d\vec{D}}{d\vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} + \dots \text{ (sviluppo del momento di dipolo).}$$

Il primo termine lo consideriamo un 'momento di dipolo statico', mentre il secondo è un momento di dipolo indotto dal moto.

A questo punto calcolare l'elemento di matrice è semplice, e vediamo che si riduce a calcolare l'elemento di matrice di  $\vec{R}$ .

Ricordiamo che questo è un vettore, in particolare il vettore di posizione della carica (nucleo). Avendo scelto un sistema di riferimento centrato su un nucleo e con l'asse Z coincidente con l'asse molecolare, questo vettore posizione ha componente solo lungo quest'asse.

Il prof dice che questo conto lo abbiamo già fatto in un esercizio (in cui abbiamo calcolato la polarizzabilità ... (?)).

Grosso modo il conto si fa nel modo seguente.

In generale l'elemento di matrice è



$$D = \langle |D| \rangle = \left\langle \left| \vec{D}(\vec{R}_0) + (\vec{R} - \vec{R}_0) \frac{d\vec{D}}{d\vec{R}} \Big|_{\vec{R}=\vec{R}_0} \right| \right\rangle$$

dove  $S, J, M_R$  rappresentano l'insieme dei numeri quantici.

I termini costanti (il primo termine e parte del secondo) non danno contributo perché sono valutati tra due armoniche sferiche diverse.

Rimane l'elemento di matrice di  $\vec{R}$ , per il quale conviene passare alle coordinate sferiche.

Abbiamo detto poco sopra che il vettore  $\vec{R}$  ha componente solo lungo l'asse Z, che coincide con l'asse molecolare. Dunque in coordinate sferiche si ha

$$\vec{R} = z \cos \theta = R \cos \theta$$

dove abbiamo rinominato  $R$  la coordinata  $Z$ .

### Regole di selezione per il momento angolare totale

Andando a sostituire, l'elemento di matrice del momento di dipolo diventa

$$\int Y_{J'}^M(\theta, \phi) R \cos \theta Y_J^M(\theta, \phi) d\Omega$$

Il conto porta a delle regole di selezione.

A questo punto possiamo procedere come visto nel caso degli atomi (vedi).

Utilizzando la seguente proprietà delle armoniche sferiche :

$$\cos \theta Y_J^M(\theta, \phi) = A_{J,M} Y_{J+1}^M(\theta, \phi) + B_{J,M} Y_{J-1}^M(\theta, \phi)$$

si ha :

$$\begin{aligned} \int_{sfera} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) \cos \theta Y_{J_i}^{M_i}(\theta, \phi) d\Omega &= \int_{sfera} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) \left[ A_{J_i, M_i} Y_{J_i+1}^{M_i} + B_{J_i, M_i} Y_{J_i-1}^{M_i} \right] d\Omega = \\ &= A_{J_i, M_i} \int_{sfera} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) Y_{J_i+1}^{M_i}(\theta, \phi) d\Omega + B_{J_i, M_i} \int_{sfera} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) Y_{J_i-1}^{M_i}(\theta, \phi) d\Omega \end{aligned}$$

Poiché le armoniche sferiche sono ortonormali, la probabilità di transizione è non nulla solo se

$$\begin{cases} J_f - J_i \equiv J = \pm 1 \\ M_f - M_i \equiv M = 0 \end{cases}$$

Continuando a seguire quanto visto per gli atomi, a questo punto bisogna tenere conto della polarizzazione dell'onda incidente.

In particolare se si considerare un'onda con polarizzazione circolare, si ottengono le seguenti regole di selezione :

$$\left\{ \begin{array}{l} J = \pm 1 \\ M = \pm 1 \end{array} \right.$$

In definitiva, considerando che in un fascio qualunque ci sono onde con entrambe le polarizzazioni, per il caso generale, rimanendo nell'approssimazione di dipolo, si ottengono le seguenti regole di selezione :

$$\boxed{\left\{ \begin{array}{l} J = \pm 1 \\ M = 0, \pm 1 \end{array} \right. .}$$

### Regole di selezione per il momento degli elettroni

A queste due regole di selezione bisogna aggiungere

$$= 0.$$

Infatti ricordiamo che  $\equiv |\mathbf{L}_R|$  è un numero quantico legato allo stato elettronico.

Invece in questa fase siamo interessati al solo spettro rotazionale, cioè alle transizioni tra stati che differiscono solo per la parte relativa allo stato rotazionale dei nuclei.

Se due stati sono tali che  $\Delta \mathbf{L}_R = 0$ , vuol dire che differiscono per la parte elettronica, e quindi per ora non ci interessano (sebbene magari c'è una probabilità di transizione) : si tratta di una transizione elettronica accompagnata da un cambio di stato rotazionale.

Tuttavia dopo una più attenta riflessione vediamo che bisogna specificare meglio.

Il ragionamento appena sviluppato rimane valido se  $\Delta \mathbf{L}_R = 0$ .

Se  $\Delta \mathbf{L}_R = 0$  dobbiamo tenere conto del fatto che  $\mathbf{L}_R$  è per definizione il valore assoluto di  $\mathbf{L}_R$ .

Allora è possibile che  $\mathbf{L}_R$  cambi, ma solo di segno, in modo che  $|\mathbf{L}_R|$  non cambia, e dunque non cambia lo stato elettronico.

In altri termini, come abbiamo visto a suo tempo studiando la struttura elettronica, gli stati elettronici sono degeneri per cambio di segno di  $\mathbf{L}_R$  (a causa della simmetria).

L'effetto di questa osservazione è che se  $\Delta \mathbf{L}_R = 0$  dobbiamo aggiungere anche  $J=0$  nelle regole di selezione.

Infatti facendo questo stiamo dicendo che tra le transizioni 'di tipo rotazionale' c'è anche una transizione tale che cambia, di segno, il solo momento angolare elettronico, senza che cambi il momento angolare totale. Per via della degenerazione, lo stato elettronico non cambia.

Questa transizione rispetta dunque la regola  $\Delta \mathbf{L}_R = 0$ , e va considerata una 'transizione rotazionale'.

Prima di rendersi conto di questo tipo di transizione, avevamo stabilito che per le transizioni rotazionali il numero quantico del momento angolare totale dovesse sempre cambiare, infatti la regola di selezione che lo riguardava non

includeva il caso  $J=0$ .

Ma avendo capito che tra le transizioni rotazionali esiste anche questo tipo speciale, dobbiamo modificare le regole di transizione, ammettendo il caso  $J=0$ .

### Riassunto regole di selezione per transizioni rotazionali

Ricapitolando, le regole di selezione si possono scrivere così.

Prima regola :  $\Delta J = 0$ .

Poi

se  $J=0$

$$J = \pm 1$$

$$M_J = 0, \pm 1$$

se  $J > 0$

$$J = 0, \pm 1$$

$$M_J = 0, \pm 1.$$

Un altro modo per guardare a queste questioni è quello di considerare gli assorbimenti e le emissioni di **fotoni**. Il fotone possiede un certo momento angolare (il prof dice 'trasporta momento angolare'), che è  $\pm 1$ .

Ma quando un elettrone viene assorbito o emesso, il momento angolare totale della radiazione più la molecola si deve conservare.

Allora se un fotone viene assorbito o emesso, il momento angolare totale della molecola deve aumentare o diminuire di un unità.

Apparentemente dunque ammettere una transizione per la quale  $\Delta J = 0$  sembrerebbe scorretto. Ma se consideriamo la possibilità che questo momento angolare del fotone viene assorbito o ceduto dal momento angolare degli elettroni, in maniera tale però da cambiare solo di segno della componente lungo  $\mathbf{R}$ , senza cambiarne valore assoluto, la coerenza è salvaguardata!

### Esempi

Per fare un esempio, se abbiamo un orbitale di tipo  $p$  (per cui  $l=1$ ),  $L_R$  può passare da +1 a -1, pur rimanendo inalterata la parte elettronica dello stato della molecola.

In questo caso ammettiamo nelle regole di transizione, anche transizioni per cui  $\Delta J=0$ .

### Righe (di assorbimento) dello spettro rotazionale

Vediamo quali sono le frequenze di assorbimento dello spettro rotazionale.

Tali frequenze sono fornite dalle **frequenze di Bohr** associate alla transizione, cioè alla coppia di stati iniziale e finale.

La definizione di frequenza di Bohr è

$$\nu_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar}.$$

Ricordiamo poi che stiamo trattando lo spettro rotazionale, cioè ci concentriamo su transizioni tra stati che cambiano solo riguardo all'energia rotazionale dei nuclei.

Dunque la variazione di energia è data dalla differenza dei soli termini rotazionali dell'Hamiltoniana.

Questi due termini di energia iniziale e finale, che dipendono da  $\mathbf{J}$ , li scriviamo tenendo conto delle regole di selezione appena trovate, che prevedono  $\Delta \mathbf{J} = \pm 1$ .

Noi ci concentriamo sullo spettro di assorbimento, per cui  $\mathbf{J}$  aumenta di un'unità :

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= \\ &= \frac{\hbar^2}{2 \mu R_0^2} (\mathbf{J} + 1)[(\mathbf{J} + 1) + 1] - \frac{\hbar^2}{2 \mu R_0^2} \mathbf{J}(\mathbf{J} + 1) = \\ &= B_0 [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \\ &= B_0 (J^2 + 2J + J + 2 - J^2 - J) = \\ &= B_0 2(J+1) \end{aligned}$$

dove abbiamo posto

$$B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2 \mu R_0^2}.$$

(?) io credo che al numeratore non ci voglia il quadrato, sennò abbiamo differenze di energie e non frequenze (pulsazioni))

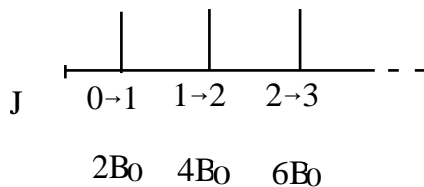
## Commenti

Vediamo che al denominatore della costante  $B_0$  compare il momento di inerzia della molecola.

Per chiarezza diciamo che per come abbiamo impostato il conto, la formula  $2B_0(J+1)$  fornisce la frequenza assorbita da una transizione tale che  $\mathbf{J}$  è il numero quantico dello stato *iniziale*.

Vediamo dunque che le righe emesse sono equispaziate, e la distanza tra due righe è pari a  $2B_0$ .

Una rappresentazione grafica dello spettro (spettrogramma) è la seguente :



Dalla misura sperimentale della distanza tra le righe, e conoscendo la massa ridotta della molecola, si può risalire alla distanza internucleare di equilibrio  $R_0$ .

Sul Bransden (fig. 10.2) c'è un grafico delle righe assorbite dall'HCl per transizioni tra stati rotazionali. Si tratta di uno spettro di assorbimento, dunque in alto abbiamo la radiazione incidente, e poi compaiono delle 'buche' corrispondenti all'assorbimento di fotoni corrispondenti alla transizione da uno stato  $J$  ad uno stato  $J+1$ .

### Intensità delle righe

Si può notare che le righe hanno varie intensità. L'intensità delle righe è legata alla popolazione degli stati. Ci sono al riguardo due cose da considerare.

Da una parte la distribuzione statistica degli stati in energia è data dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann : più si sale in energia e minore è la popolazione degli stati, secondo il fattore peso di Boltzmann

$$e^{-\frac{E}{KT}} = e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{KT}}$$

A mano a mano che si sale in energia, il numero di molecole che si trovano nello stato rotazionale  $J$  è sempre più piccolo, e dunque la riga di assorbimento diminuisce di intensità.

D'altra parte il peso statistico di ogni valore di  $J$  non è uguale, a causa della degenerazione. Per ogni valore di  $J$  ho  $2J+1$  possibili valori di  $M_J$ , e cioè altrettanti possibili stati. Dunque a mano a mano che l'energia (rotazionale), e quindi il valore di  $J$  sale, questo tende a far aumentare la popolazione degli stati.

Mettendo insieme i due effetti il numero di molecole per ogni valori di  $J$  è

$$N_J = \frac{(2J+1) e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{KT}}}{Z} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{KT}}}{\sum_{J=0} (2J+1) e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{KT}}}$$

Questa funzione dice come cambia la popolazione al variare di  $J$ . Al numeratore abbiamo la molteplicità dovuta alla degenerazione, moltiplicata per la funzione di distribuzione. Al denominatore la  $Z$  serve per la normalizzazione e si chiama *funzione di partizione*.

Questa funzione descrive il tipico andamento dell'intensità degli spettri rotazionali : cresce, ha un massimo, e poi diminuisce.

Allora, a partire da questa formula, e misurando la frequenza per cui si ha il massimo di intensità, si può risalire alla temperatura del gas di molecole (applicazioni in astrofisica).

**- Spettro vibrazionale**

Consideriamo come al solito molecole biatomiche eteronucleari.

Abbiamo visto che tali molecole hanno un momento di dipolo intrinseco.

Anche in questo caso, nell'ipotesi che il moto dei nuclei sia di piccole oscillazioni attorno a posizioni di equilibrio, possiamo sviluppare in serie l'operatore di dipolo, rispetto alla variabile di distanza internucleare, e attorno alla distanza di equilibrio.

$$\vec{D} = \vec{D}(\vec{R}_0) + (\vec{R} - \vec{R}_0) \left. \frac{d\vec{D}}{d\vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} + \dots$$

Vogliamo dunque studiare lo spettro emesso o assorbito per 'transizioni di tipo vibrazionale', ossia transizioni tra stati che differiscono solo per il numero quantico vibrazionale (vedi).

La probabilità di transizione tra due livelli vibrazionali sarà proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra due autostati di oscillatore armonico (supponiamo ortonormali gli altri fattori degli autostati) :

$$\int \psi_f(\mathbf{R}) [\mathbf{R} - \mathbf{R}_0] \psi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R}.$$

Questo conto è più semplice se si esprime  $\mathbf{R}$  come combinazione lineare degli operatori  $a$  e  $a^\dagger$ .

La regola di selezione che ne viene fuori è

$$= \pm 1.$$

Questo corrisponde al fatto che l'oscillatore armonico emette un'unica frequenza.

Infatti le energie (di oscillatore armonico) per i livelli vibrazionali sono date da

$$E = \frac{\hbar}{2} (\nu + 1)$$

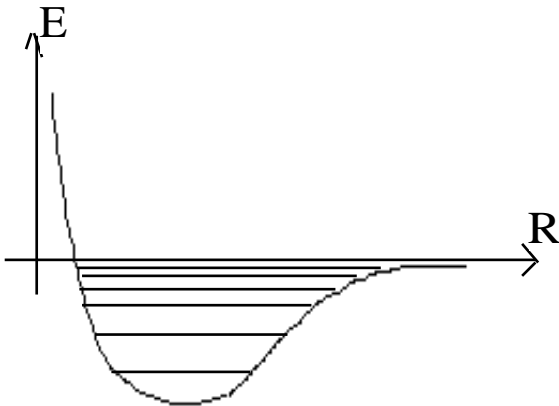
e quindi se  $\nu_f$  differisce di un'unità, questa regola di selezione corrisponde al fatto che per transizioni tra livelli vibrazionali viene emessa una sola frequenza.

Infatti la frequenza di Bohr per qualunque transizione da uno stato vibrazionale all'altro è uguale a

$$\nu_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} = \frac{\hbar}{2} [(\nu_f + 2) - (\nu_i + 1)] = \frac{\hbar}{2}.$$

In realtà questo non è vero.

Il fatto è che i livelli energetici degli stati vibrazionali non sono esattamente gli stati di oscillatore armonico, e in particolare la spaziatura tra i livelli 'reali' non è uniforme. Le righe si infittiscono a mano a mano che l'energia tende al valore asintotico dell'energia di dissociazione degli elettroni :



Ricordiamo che quando abbiamo introdotto il potenziale vibrazionale della molecola, abbiamo ottenuto il potenziale di oscillatore armonico da uno sviluppo in serie troncato al second'ordine del potenziale elettronico.

Allora questo effetto di deviazione dal comportamento armonico si può descrivere introducendo altri termini di questo sviluppo in serie, che saranno in  $R^3$ ,  $R^4$ , etc.

Questo porta a delle regole di selezione 'più permissive', che ammettono cioè anche transizioni tra stati vibrazionali con un  $\Delta v$  che varia anche di due, tre, etc. unità.

Dunque otteniamo anche per lo spettro vibrazionale un certo numero di righe spettrali.

L'intensità delle righe anche in questo caso varia, con un andamento che dipende dalla temperatura, e che comunque cresce, presenta un massimo, e poi decresce esponenzialmente.

Questo andamento dell'intensità dipende dalla popolazione dei vari livelli energetici.

### Difficoltà legata al momento angolare

L'emissione o l'assorbimento di un fotone comporta che il momento angolare totale della molecola cambi.

Infatti il fotone possiede un momento angolare pari a  $\pm 1$ , e il sistema molecola-campo elettromagnetico deve conservare il momento angolare totale.

Dunque se la molecola sta in uno stato con  $J=0$  (ad es. stato fondamentale), non può avvenire una transizione tra due stati vibrazionali, ma al più può avvenire una transizione che cambia sia stato vibrazionale che stato rotazionale, facendo cambiare cioè anche  $J$  di un'unità.

Se invece  $J \neq 0$ , è possibile una transizione puramente vibrazionale, in quanto la variazione di momento angolare può essere quella di un cambio di segno di  $L_R$ , che non fa cambiare  $J$ .

Nel caso  $J=0$  dunque non è emessa solo la frequenza  $\nu_0$  ma una frequenza che si ottiene sommando la frequenza dovuta alla transizione vibrazionale più quella dovuta alla transizione rotazionale.

Se la transizione rotazionale è tale che  $J$  aumenta di un'unità, la frequenza emessa è

$$\hbar \nu_0 + 2B_0(J+1).$$

Notiamo che, per come è fatto lo spettro rotazionale, abbiamo diverse frequenze emesse, a seconda della coppia di stati rotazionali tra cui avviene la transizione rotazionale (che accompagna quella vibrazionale), cioè a seconda del valore di  $J$  dello stato iniziale (o finale).

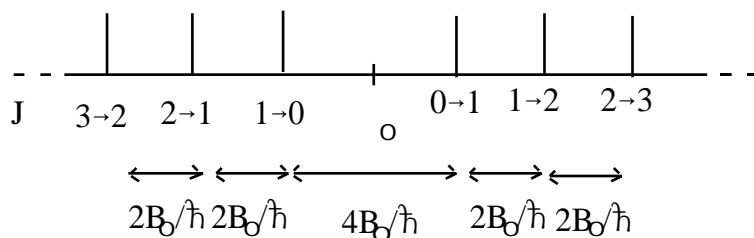
Dobbiamo poi considerare il caso in cui  $J$  diminuisce di un'unità, dove si ha

$$h \nu_0 + 2B_0J.$$

Con  $J$  stiamo indicando il numero quantico relativo allo stato iniziale della transizione.

Ricapitolando, uno schema delle righe di emissione (o di assorbimento) è fatto in questo modo. In corrispondenza della frequenza dovuta alla transizione puramente vibrazionale non c'è nessuna riga. Abbiamo invece una serie di righe più alte in frequenza dovute alle transizioni rotazionali tali che  $J$  aumenta di un unità, e simmetricamente un'altra serie di righe più basse in frequenza dovute alle transizioni rotazionali tali che  $J$  diminuisce di un unità.

Ecco un grafico :



La parte più bassa in frequenza viene detta 'banda P', quella più alta viene detta 'banda R'.

Sul Bransden, a pag. 435 la fig. 10.4 mostra un grafico delle frequenze di assorbimento dell'HCl. Al centro c'è il 'buco' in corrispondenza della frequenza di vibrazione.

In questa figura vediamo che ciascuna riga è 'sdoppiata'. Questo è dovuto al fatto che nel gas di HCl sono presenti due isotopi di cloro, con due masse leggermente diverse, e quindi con due valori leggermente diversi di  $B_0$ .

La diversa intensità delle due righe rispecchia la percentuale dei due isotopi.

Possiamo poi notare l'andamento tipico dell'intensità delle righe, legata come al solito alla temperatura del gas e con un massimo ad una certa frequenza.

Infine, vediamo brevemente che se  $J=0$ , come visto prima sono possibili transizioni puramente vibrazionali.

In questo caso abbiamo visto prima che in un primo momento sembrava ci dovesse essere una sola frequenza (emessa o assorbita), invece ce ne sono alcune. L'insieme di queste frequenze viene detta 'banda Q'.

### Effetto Raman

(Diffusione anelastica.

Viene assorbito un elettrone ad una frequenza e riemesso un elettrone ad una frequenza diversa.

Attraverso questo effetto si possono eccitare anche i livelli vibrazionali e rotazionali delle molecole omonucleari).