CAPITOLO V

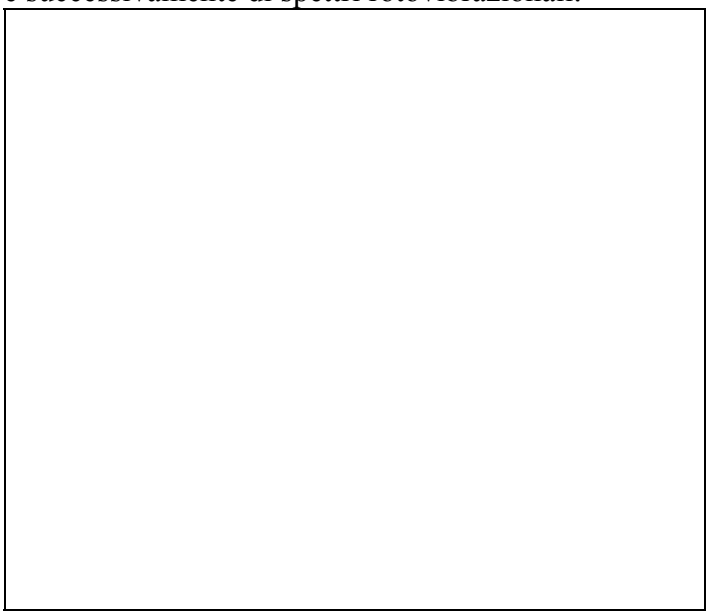
SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

5.1 Il rotore rigido.

La spettroscopia rotazionale si occupa come e' ovvio delle rotazioni della molecola. Come visto precedentemente sappiamo che sotto alcune condizioni che sono l'approssimazione di Born-Oppenheimer e le condizioni di Eckart-Sayvetz , e trascurando l'energia di Coriolis che esprime l'interazione tra rotazioni e vibrazioni, noi possiamo scrivere l'energia totale della molecola come somma di tre termini che sono l'energia elettronica, l'energia vibrazionale e l'energia rotazionale

$$E_T=E_e+E_v+E_r \qquad 5.1$$

in questo capitolo noi ci occuperemo di energia rotazionale e degli spettri rotazionali e successivamente di spettri rotovibrazionali.



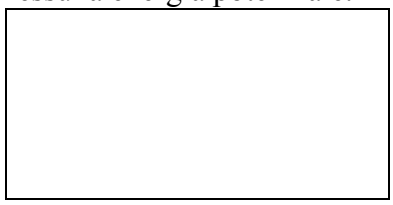
Come si puo' vedere dalla figura le energie rotazionali sono molto minori di quelle vibrazionali che a loro volta sono molto minori di quelle elettroniche. Le energie rotazionali vanno da 0.03 cm^{-1} sino a circa 50-100 cm^{-1} valori che corrispondono a lunghezze d'onda che vanno da circa 50-100 micrometri sino a circa 30 centimetri e quindi gli spettri rotazionali cadono nella zona delle microonde.Avremo quindi che la spettroscopia rotazionale adotta delle tecniche totalmente diverse da quella vibrazionale ed elettronica. Ad esempio la sorgente di microonde che emette in questa zona e' essenzialmente una valvola radio ad alta frequenza (Klystron) e le onde generate si propagano attraverso opportune guide d'onda.

Questa tecnologia si e' enormemente sviluppata durante gli anni della seconda guerra mondiale in concomitanza con lo sviluppo delle sorgenti radar ed e' in questo periodo che si e' sviluppata parallelamente la spettroscopia rotazionale.

L'interesse principale di questo tipo di spettroscopia deriva dal fatto che esso e' , nei casi in cui puo' essere applicato il modo piu' accurato per determinare distanze internucleari ed angoli di legame, e la sua accuratezza rivela anche piccoli cambiamenti nelle caratteristiche strutturali che difficilmente possono essere osservati con altri metodi. Per esempio e' stato osservato che nella serie degli alogenuri di nitrosile ONF, ONCl, ONBr le distanze del legame O-N e' di 1.138, 1.139 e 1.149 Angstroms mentre gli angoli di legame sono 110°12', 113°20' e 114°30'.

Inoltre questa metodica fornisce valori molto accurati dei momenti di dipolo in gas e liquidi ed e' utilizzata in studi conformazionali (cioe' di rotazione di parti di molecole intorno a legami singoli).

Come punto di partenza consideriamo attraverso la meccanica classica l'energia di una molecola biatomica costituita da due masse puntiformi $m_1$ed m_2 ad una distanza fissa $r = r_1 + r_2$ che allo stato gassoso sia libera di ruotare (cioe' non vi e' applicato nessun campo statico esterno quindi non vi e' nessuna energia potenziale.



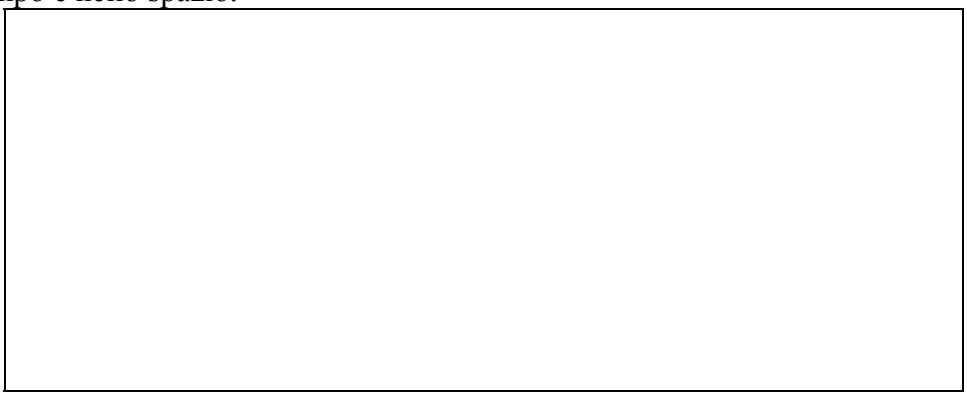
Questa molecola viene chiamata rotore rigido. Questo modello e' naturalmente approssimato tuttavia consente di trovare dei risultati che saranno essenziali nel trattare in seguito i casi reali.

Per la spettroscopia vibrazionale avevamo visto che attraverso la meccanica classica era possibile individuare una frequenza di vibrazione della molecola e quindi giustificare i processi di assorbimento della radiazione infrarossa da parte delle molecole che danno origine ad uno spettro discreto.

Per la spettroscopia rotazionale e' possibile ipotizzare un meccanismo di interazione tra la molecola che ruota e la radiazione elettromagnetica, ma non puo'

essere assolutamente spiegata la presenza di bande discrete di assorbimento senza introdurre la trattazione quantistica.

Come sappiamo la radiazione elettromagnetica e' costituita da un campo elettrico e da un campo magnetico rappresentati da due vettori tra di loro ortogonali che si propagano in una direzione ad ambedue perpendicolare con una legge sinusoidale nel tempo e nello spazio.



Se prendiamo una molecola biatomica eteronucleare ad esempio HCl noi sappiamo che ad essa e' associato un momento di dipolo elettrico poiche' in essa il baricentro delle cariche positive non coincide con il baricentro delle cariche negative.

Una rotazione della molecola comporta quindi la generazione di un campo elettrico oscillante in modo sinusoidale che puo' interagire (e quindi assorbire) con la radiazione elettromagnetica eventualmente inviata sulla molecola.

E' facile intuire quindi che affinche' vi sia interazione tra la molecola rotante e la radiazione elettromagnetica occorre che la molecola stessa abbia un momento di dipolo permanente.

In meccanica classica tuttavia l'energia cinetica della molecola che ruota puo' assumere una serie continua di valori ragione per cui secondo tale teoria lo spettro di assorbimento rotazionale dovrebbe assumere la forma di una banda molto larga e continua senza nessuna struttura contrariamente a quanto si osserva sperimentalmente.

Riprendiamo a questo punto la nostra molecola biatomica che abbiamo approssimato come un rotore rigido, cioe' ammettiamo che la distanza di legame non vari con la rotazione molecolare (cioe' la forza centrifuga sia inesistente).

Questa approssimazione e' valida per basse velocita' rotazionali (cioe' per bassi numeri quantici rotazionali) e tuttavia al livello attuale della nostra trattazione non comporta nessuna limitazione di tipo concettuale.

Come prima cosa dobbiamo definire il baricentro (o centro di massa) del nostro sistema, nel nostro caso esso e' dato da

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \qquad 5.2$$

o piu' in generale per una molecola poliatomica sara' definito dalla relazione

$$,S_{,i} m_i r_u = 0 \qquad 5.3$$

Tenendo conto che $r_1 + r_2 = r$ dalla 5.2 abbiamo le seguenti relazioni

$$r_1 = \textbf{Errore.}\, r$$

$$r_2 = \textbf{Errore.}\, r \qquad 5.4$$

una importante quantita' per definire l'energia di rotazione e' il momento di inerzia che e' definito dalla relazione

$$I =, S_{,i} m_i r^2_{,i} \qquad 5.5$$

Sostituendo le 5.4 nella relazione 5.5 si ha che nel nostro caso il momento di inerzia I e' dato da

$$I = \textbf{Errore.}\, r^2 = m r^2 \qquad 5.6$$

in cui m=**Errore.** e' la massa ridotta del sistema.

L'Hamiltoniano del sistema e' dato dall'energia cinetica poiche' l'energia potenziale come abbiamo detto e' zero. Tuttavia prima di esprimere la formula dell'energia cinetica , dobbiamo esprimere la relazione che collega la velocita lineare v_i della particella i con la distanza r_i della particella dal baricentro e con la velocita' angolare w.

Tale relazione e' data da

$$w = \textbf{Errore.}\ \text{rad}\ s^{-1} \qquad 5.7$$

Dalla relazione velocita'=**Errore.** v=**Errore.** abbiamo che il tempo t_1 impiegato dalla particella per compiere un giro intero (cioe' uno spazio di $2pr_1$) e' dato da

$$t_1 = \textbf{Errore.} \qquad 5.8$$

per cui il numero di rivoluzioni in un secondo di una particella (cioe' la frequenza n) e' dato dal rapporto tra uno ed il tempo impiegato a fare un intero giro per cui

n=**Errore.** 5.9

Possiamo ora scrivere l'energia cinetica come

T = **Errore.** $m_i v$**Errore.** = **Errore.** $m_i w^2 r$**Errore.** = **Errore.** $m_i r$**Errore.** = **Errore.** $Iw^2 = E_r$ 5.10

in cui l'energia totale e' espressa in termini del momento di inerzia e della velocita' angolare, tale formula ricavata per una molecola biatomica e' valida anche per una molecola poliatomica purche' sia lineare.

5.2 Soluzioni quantistica del rotore rigido.

Secondo la meccanica classica il momento angolare di un sistema ruotante e' dato da

$L=,S_{,i} m_i v_i r_i =$ **Errore.** $= Iw^2$ 5.11

Se noi imponiamo al momento angolare la condizione di quantizzazione di Bohr cioe' diciamo che esso puo' assumere valori multipli di una quantita' di energia elementare (quanto) pari ad **Errore.** in cui h e' la costante di Plank allora abbiamo che il momento angolare e' dato da

$Iw = J$ **Errore.** con J=0, 1, 2..... 5.12

possiamo quindi scrivere l'energia rotazionale come

$E_r = T =$ **Errore.** = **Errore.** = **Errore.** $= BJ^2$ 5.13

in cui B = **Errore.** joules = **Errore.** cm^{-1} viene chiamata costante rotazionale.

La quantizzazione dell'energia rotazionale e' quindi una diretta conseguenza della quantizzazione del momento angolare.

In realta' l'equazione esatta non e' quella da noi trovata ma si determina attraverso l'equazione di Schroedinger introducendo l'energia cinetica nell'Hamiltoniano l' energia dei vari livelli e' quindi data da

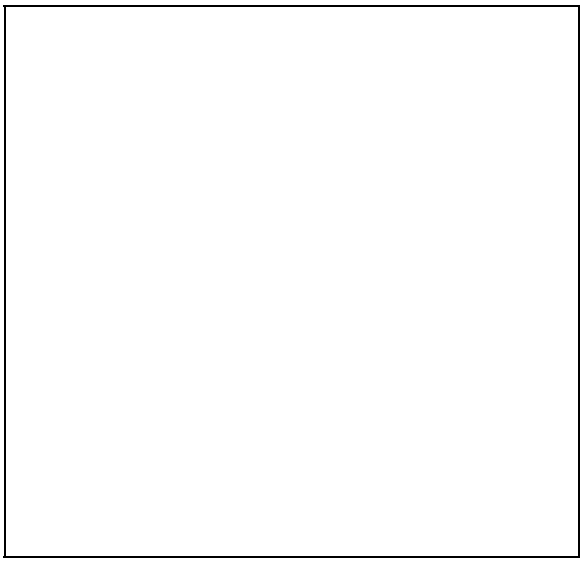
$E_j = J(J+1)$ **Errore.** con J=0, 1, 2,..... 5.14

Che e' molto simile a quella trovata prima.

Ed il momento angolare diventa

$$L = Iw = \textbf{Errore.} \qquad 5.15$$

I valori di energia come si vede dalla seguente figura sono molto divergenti in funzione di J.



La quantizzazione del momento angolare (o piu' precisamente del modulo del vettore momento angolare) come abbiamo visto porta alla quantizzazione dell'energia rotazionale, nessuna assunzione tuttavia e' stata fatta sulla direzione di questo vettore.

E' abbastanza logico che in assenza di un campo esterno e quindi di un potenziale esterno, la direzione dell'asse di rotazione della molecola e' del tutto indifferente nei riguardi dell'energia rotazionale, quindi e' possibile che in un gas ci siano piu' molecole che ruotano intorno ad assi orientati in direzioni dirette e che hanno la stessa energia. In tal caso si dice che i livelli energetici sono degeneri.

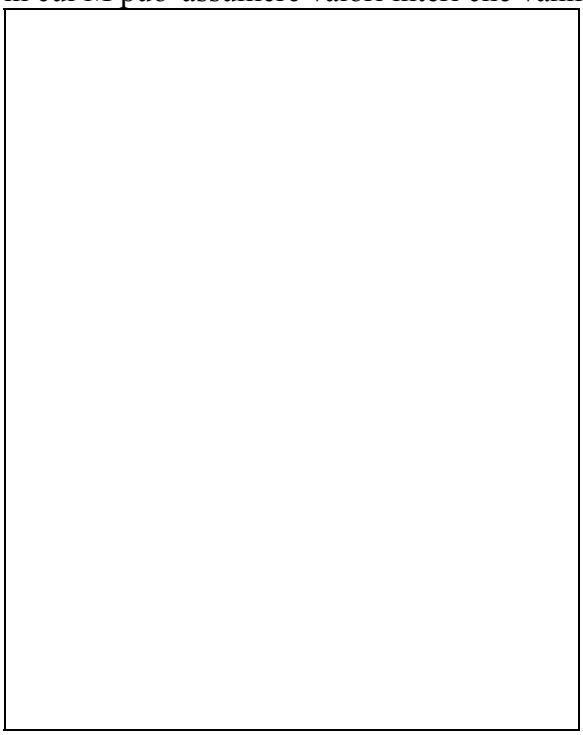
Se noi applichiamo un campo esterno anche di piccola intensita' si osserva sperimentalmente che tale degenerazione viene rimossa, cioe' molecole orientate in direzioni diverse rispetto alle linee del campo hanno delle energie leggermente diverse. Cioe' viene comunemente detto che quel dato livello rotazionale ha subito uno splitting in piu' componenti, ed e' stato osservato che il numero delle componenti dipende dal numero quantico rotazionale J che abbiamo visto in precedenza.

Tale comportamento e' completamente previsto dalla meccanica quantistica che impone non solo valori quantizzati dell'energia ma anche e valori finiti delle possibili orientazioni del vettore momento angolare.

Se noi prendiamo come riferimento una qualsiasi direzione z allora abbiamo che le possibili orientazioni del vettore momento angolare di una data molecola rispetto a tale asse (e quindi la proiezione L_z di tale vettore) e' dato da

$$L_z=h,^{-}M \qquad 5.16$$

in cui M puo' assumere valori interi che vanno da -J sino a +J compreso lo zero.



Avremo quindi che per

J=0 M=(2J+1)=1
J=1 M=(-1, 0, 1)=3
J=2 M=(-2, -1, 0, 1, 2)=5 ecc.

Il valore di M determina quindi la degenerazione dei livelli rotazionali e come vedremo in seguito sara' essenziale nel determinare le intensita' delle bande rotazionali.

5.3 Regole di selezione.

Prima di passare alla descrizione degli spettri dobbiamo considerare quali sono le transizioni possibili tra i vali livelli rotazionali.

Come visto per le vibrazioni dobbiamo valutare e determinare se sono diversi da zero i seguenti elementi di matrice

$\langle y'|M|y''\rangle$ per l'assorbimento 5.17

$\langle y'|a_{ij}|y''\rangle$ per il Raman 5.18

in cui y'e y'' sono le autofunzioni finali ed iniziali rispettivamente, M e' il momento elettrico, ed a_{ij} e' una componete del tensore di polarizzabilita riferito ad un sistema di assi esterno alla molecola.

Cosi come per l'assorbimento occorre che la molecola abbia un dipolo elettrico permanente, cosi per il Raman occorre che ci sia una variazione della polarizzabilita della molecola in conseguenza della rotazione della stessa cio' che si verifica sempre per molecole biatomiche (ed in genere lineari) in quanto la polarizzabilità lungo l'asse della molecola e' diversa da quella perpendicolare ad esso anche in caso di molecole omonucleari.

Tali regole di selezione sono facilmente ricavabili conoscendo la forma delle autofunzioni, tuttavia in questa sede le enunceremo solamente e le applicheremo per l'interpretazione degli spettri.

Per l'assorbimento , nel caso di molecole biatomiche , abbiamo che deve essere

$$DJ=\pm 1 \qquad 5.19$$

mentre per il Raman abbiamo che deve essere

$$DJ=0, \pm 2 \qquad 5.20$$

dove il segno piu' corrisponde alla transizione ad un numero quantico superiore (assorbimento) mentre il segno meno corrisponde alla transizione ad un numero quantico inferiore (emissione). Il valore zero per il Raman indica che vi e' scattering alla stessa frequenza della luce incidente.

Negli spettri Raman inoltre si vede che la distanza fra due righe rotazionali e' doppia di quella osservata nelle microonde infatti, indicando con E_{j1}ed E_{j2} le energie degli stati finali ed iniziali, abbiamo che

$$DE=E_{j1}-E_{j2}=BJ_1(J_1+1)-BJ_2(J_2+1) \qquad 5.21$$

per l'assorbimento abbiamo che $J_2=J$ e $J_1=J+1$ per cui

$$DE=B(J+1)(J+2)-BJ(J+1)=2B(J+1); \qquad 5.22$$

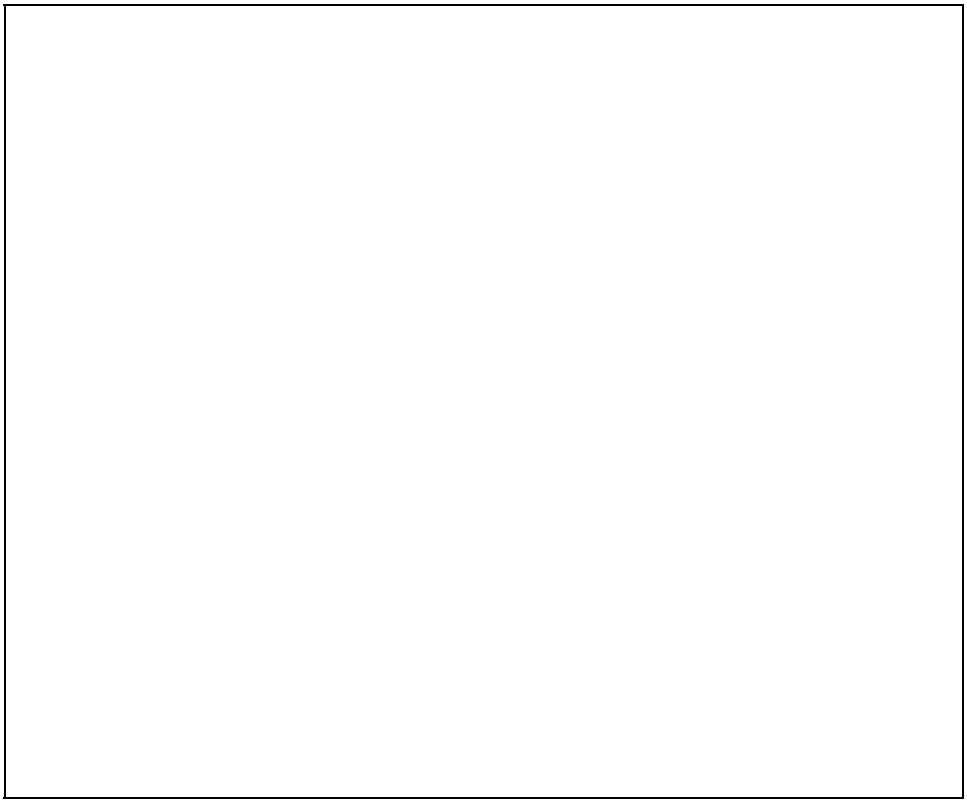
per il Raman si ha che $J_2=J$ ed $J_1=J+2$ da cui

$$DE=B(J+2)(J+3)-BJ(J+1)=4B(J+3/2) \qquad 5.23$$

Come si puo' notare dalla tabella e dalla figura lo spettro di assorbimento sara' caratterizzato da una serie di righe equidistanti la cui distanza e' 2B mentre per lo spettro Raman le righe sono alla distanza di 4B tranne la transizione che parte dal livello J=0 che ha una energia pari a 6B.

		Assorbimento			Raman			
J_2	E_{j2}	J_1	E_{j1}	DE	J_1	E_{j1}	DE	
0	0	1	2B	2B	2	6B	6B	
1	2B	2	6B	4B	3	12B	10B	5.24
2	6B	3	12B	6B	4	20B	14B	
3	12B	4	20B	8B	5	30B	18B	

Dalla misura della distanza delle righe nello spettro a microonde o nello spettro Raman e' quindi possibile determinare il valore di B da cui si risale al momento di inerzia e quindi conoscendo le masse atomiche e' possibile determinare la distanza di legame.



Per esempio la spaziatura delle bande nello spettro rotazionale di $H^{35}Cl$ e' stata misurata in 21.18 cm^{-1} quindi abbiamo in valore di B=10.59 cm^{-1}.

Possiamo quindi scrivere

$$I=\mathbf{Errore.}=2.643\ 10^{-47}\text{Kg m}^2 \qquad 5.25$$

quindi ricordando di esprimere le masse in Kg abbiamo che

$$r^2=\mathbf{Errore.}I \qquad 5.26$$

da cui $r=1.28\ 10^{-10}$ m. 5.27

Abbiamo quindi determinato la lunghezza di legame da una semplice misura spettroscopica. La determinazione piu' accurata di molte lunghezze di legame e' stata ottenuta tramite la spettroscopia a microonde.

5.4 Il rotore non rigido.

Sinora abbiamo considerato che le due masse puntiformi sono connesse da un legame indeformabile, in realtà come abbiamo visto le molecole possono vibrare quindi il legame e' meglio rappresentabile da una molla piuttosto che da un'asta rigida,

questo comporta che per valori alti del numero quantico rotazionale, cioè per alte energie rotazionali la forza centrifuga non sia trascurabile.

La conseguenza di questo fatto e' che ad alte velocità di rotazione si ha un leggero allungamento del legame e conseguentemente un leggero aumento del momento di inerzia.

Siccome il valore di B e' inversamente proporzionale ad I questo vuol dire che per alti valori di J avremo una diminuzione di B per cui possiamo scrivere

$$B'=B[1-mJ(J+1)] \qquad 5.28$$

da cui sostituendo

$$E_r=B[1-mJ(J+1)]\ J(J+1)=BJ(J+1)-DJ^2(J+1)^2 \qquad 5.29$$

in cui

$$D=\texttt{Errore.} \qquad 5.30$$

ha un valore positivo ed e' detta costante di distorsione centrifuga.

Essa e' molto minore di B ed e' inversamente proporzionale alla frequenza di vibrazione del legame considerato,infatti noi sappiamo che a parità di massa atomica maggiore e' la frequenza di vibrazione e maggiore e' la forza del legame per cui e' logico che la distorsione centrifuga e' minore per legami molto forti.

Valori tipici per HCl sono B=10.395 cm^{-1} D=0.0004 cm^{-1}.

Per le transizioni rotazionali in assorbimento avremo quindi che

$$DE_j=2B(J+1)-4D(J+1)^3 \qquad 5.31$$

mentre per lo spettro Raman

$$DEj=(4B-6D)(J+3/2) - 8D(J+3/2)^3 \qquad 5.32$$

da cui risulta un avvicinamento delle righe all'aumentare d el numero quantico J come si può notare anche dai valori sotto riportati per la molecola di HCl

Transizione	J	J+1	n(cm^{-1})	Dn
a	3	4	83.03	
b	4	5	104.1	21.07 (b-a)
c	5	6	124.3	20.2 (c-b)
d	6	7	145.03	20.73 (d-c)
e	7	8	165.51	20.48 (e-d)
f	8	9	185.86	20.35 (f-e)

g	9	10	206.38	20.52	(g-f)
h	10	11	226.50	20.12	(h-g).

5.5 Intensità e popolazione dei livelli rotazionali.

Attraverso la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo abbiamo visto che la probabilità di transizione tra due stati e' proporzionale al fattore

$$|a_f(t)|^2=\textbf{Errore.}(E_{0x})^2|R_{fix}|^2\ t \qquad 5.34$$

in cui

$$R_{fix}=\textbf{Errore.} \qquad 5.35$$

e' il momento di transizione che deve essere diverso da zero, t e' il tempo ed E_{0x} e' il valore massimo dell'intensità del campo elettromagnetico lungo la direzione x (naturalmente la cosa va estesa anche alle altre due componenti).

Possiamo esprimere tale probabilità di transizione in funzione dell'intensità I della radiazione incidente nel modo seguente: l'intensità della radiazione I e' definita come la quantità di energia che attraversa l'unita' di superficie nell'unita' di tempo, se noi indichiamo con w la densità di energia elettromagnetica , cioè l'energia per unita' di volume, avremo
che l'intensità dI che attraversa la superficie' unitaria nel tempo
dt sara' la quantità di energia contenuta in un cilindro la cui base
ha una superficie unitaria e la cui altezza e' data dS=cdt in cui c
e' la velocità della luce.

Nell'unita' di tempo quindi abbiamo che l'intensità della radiazione e'

$$I=cw. \qquad 5.36$$

La densità dell'energia w e' collegata con il campo E_{0x} tramite le leggi dell'elettrodinamica dalla seguente relazione

$$w=\textbf{Errore.} \qquad 5.37$$

Per cui considerando le tre componenti cartesiane e sostituendo i relativi valori dalle precedenti espressioni abbiamo che

$$|a_f(t)|^2 = \mathbf{Errore.}\,|R_{fix}|^2\, wt = B_{fi} wt = B_{fi}\,\mathbf{Errore.} \qquad 5.38$$

in cui

$$B_{fi} = \mathbf{Errore.}\,|R_{fix}|^2 \qquad 5.39$$

e' detto coefficiente di assorbimento di Einstein ed e' caratteristico del sistema che assorbe.

Consideriamo ora un parallelepipedo di base unitaria e di altezza dl (il cui volume e' quindi 1x1xdl) se indichiamo con N_i il numero di molecole per unita' di volume avremo che le molecole contenute in tale cubetto sara' $N_i dl$, ciascuna molecola come già visto ha una probabilità di transizione nell'unita' di tempo data da $B_{fi}w$ e l'energia di ogni fotone assorbito in tale transizione e' data da hn_{fi} ne consegue quindi che l'intensità assorbita nella transizione e' data da

$$I^{fi}_{,ass} = N_i B_{fi} hn_{fi} w dl = N_i B_{fi} hn_{fi} dl\, I_0/c \qquad 5.40$$

in cui $I_0 = cw$ e' l'intensità della radiazione incidente.

In tale trattazione abbiamo assunto che tutte le molecole nel volume dl siano nello stato energetico fondamentale ciò in realtà sarebbe vero solo alla temperatura dello zero assoluto (-273 gradi centigradi), a temperature superiori le molecole hanno una certa energia interna dovuta al fatto che alcuni suoi livelli energetici sono popolati.

La popolazione di questi livelli in funzione della temperatura e' data dalla legge di distribuzione di Boltzmann

$$\mathbf{Errore.} \text{ cioè } \mathbf{Errore.} \qquad 5.41$$

in cui n_i ed n_j sono le popolazioni di due livelli qualsiasi, E_i ed E_j le loro energie ed g_i e g_j il loro grado di degenerazione, k e' la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta.

Il grado di degenerazione deriva dal fatto che possono esserci più livelli con la stessa energia per cui il numero totale di molecole con quella particolare energia e' la somma delle molecole di ciascun livello degenere.

Normalmente le misure di spettri avvengono a temperatura ambiente, temperatura in cui i livelli elettronici ed i livelli vibrazionali eccitati sono completamente

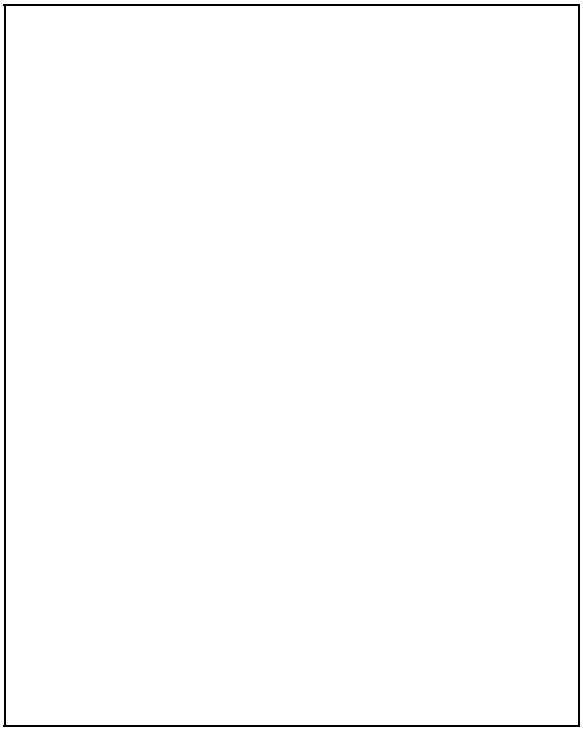
depopolati e quindi le transizioni di assorbimento vibrazionale ed elettronico partono tutte dallo stato fondamentale (ground state).

Per i livelli rotazionali le cose cambiano perché anche a temperatura ambiente essi sono apprezzabilmente popolati e quindi le varie intensità degli assorbimenti dipendono dalla differenza di popolazione tra tali livelli.

La popolazione del livello rotazionale caratterizzato dal numero quantico J rispetto alla popolazione di quello con il numero quantico J=0 e' data da

$$N_j=N_0(2J+1)e^{-BJ(J+1)/kT} \qquad 5.42$$

Nella figura seguente e' riportata la popolazione di Boltzmann per l' HCl a 300 Kelvin.



Quindi nella 5.40 dovremmo sostituire ad N_i la differenza $N_i/g_i - N_f/g_f$ e cioè

$$\textbf{Errore.}\{1-e^{-2B(J+1)/kT}\} \qquad 5.43$$

in cui N_j e' dato dalla relazione di cui sopra.

L'energia della transizione nel caso di assorbimenti rotazionali l'abbiamo vista in precedenza ed e' data da

$$hn_{fi}=2B(J+1) \qquad 5.44$$

Infine dobbiamo trovare il valore di B_{fi} , la valutazione di tale fattore non e' del tutto banale ed implica una notevole trattazione matematica, tuttavia il risultato e' piuttosto semplice ed e' dato da

$$B_{fi}=\mu(J+1)m^2 \qquad 5.45$$

in cui m e' il momento di dipolo permanente.

Da quanto sopra quindi risulta che l'intensità delle varie bande di assorbimento rotazionale e' data da

$$I^{fi}_{,ass} \mu\ e^{-BJ(J+1)/kT}(1-e^{-2BJ(J+1)/kT})(J+1)^2 \qquad 5.46$$

in cui viene espresso solo la parte che dipende da J.

Siamo ora in grado di predire la forma di una spettro rotazionale per una molecola biatomica con sufficiente accuratezza, quello di cui abbiamo bisogno sono le masse, la lunghezza di legame e la temperatura a cui viene misurato lo spettro.

5.6 Molecole poliatomiche lineari.

Le molecole poliatomiche lineari obbediscono alle stesse regole delle molecole biatomiche per cui gli spettri possono essere interpretati esattamente nello stesso modo. Tuttavia una semplice misura della distanza fra le bande di assorbimento non riesce in questo caso a darci informazioni sulle lunghezze dei vari legami infatti le relazioni precedentemente trovate mettono in relazione il momento di inerzia globale I e la costante B da cui non si risale alle lunghezze dei singoli legami.

Tuttavia, l'approssimazione di Born Oppenheimer suggerisce un metodo per aggirare questo ostacolo, infatti l'Hamiltoniano elettronico dipende solo dalla carica nucleare e non dalle masse per cui la curva di potenziale di molecole costituite da isotopi sono le stesse e quindi avremo le stesse distanze di legame. Naturalmente per isotopi diversi cambiano invece i momenti di inerzia per cui e' possibile misurare spettri rotazionali per molecole costituite da isotopi diversi e da essi risalire alle distanze di legame.

Prendiamo per esempio la molecola di OCS, cioè una molecola lineare in cui abbiamo due distanze di legame.

In questo caso e' sufficiente misurare la distanza fra due linee rotazionali ad esempio per $OC^{32}S$ ed $OC^{34}S$.

Sperimentalmente troviamo i valori

$$B(OC^{32}S)=0.20286\ cm^{-1} \qquad 5.47$$

$$B(OC^{34}S)=0.19791\ cm^{-1}$$

da cui tramite l'equazione I=**Errore.** e' facile determinare il momento di inerzia.

D'altra parte la formula che da il momento di inerzia in funzione delle masse e delle distanze e' data da

I=**Errore.**

che e' stata ricavata dalla relazione $I=,\mathrm{S}_{,i}m_i r^2_{,i}$.

Abbiamo quindi un sistema di due equazioni in due incognite che possiamo risolvere. Una piccola difficolta' deriva dalla presenza del termine $(r_{CO}+r_{CS})^2$ che

causa la presenza di termini in croce, tuttavia attraverso metodi iterativi e' possibile risolvere l'equazione ed i risultati ottenuti sono:

r_{CO}=1.171 A 5.49

r_{CS}=1.552 A.

5.7 Molecole poliatomiche.

Gli spettri rotazionali di molecole poliatomiche non lineari sono piuttosto complessi ed una trattazione dettagliata non e' qui' possibile, tuttavia ci sono alcuni principi generali principalmente basati sulla simmetria molecolare che possono essere applicati a tutte le molecole per cui lo spettro di alcune classi di esse sono abbastanza semplici.

Da un punto di vista classico l'energia della rotazione di un corpo rigido e' data da

E_{rot} = **Errore.** 5.50

Si puo' dimostrare dopo una serie di manipolazioni matematiche che essa puo' essere rappresentata come la rotazione di un corpo rigido attorno a tre assi principali indipendenti passanti per il baricentro della molecola, ogni asse principale ha associato con esso un momento di inerzia ed una velocita' angolare tali per cui

E_{rot} = **Errore.** 5.51

Si scelgono per convenzione i momenti di inerzia ordinati in questo modo:

$I_a<I_b<I_c$. A seconda della grandezza relativa dei tre momenti di inerzia si hanno i seguenti casi mostrati nella tabella.

Condizione	Tipo	Esempi	
$I_a=I_b=I_c$	Spherical top (trottola sferica)	CH_4,SF_4	
$I_a=I_b<I_c$	Oblate symmetric top	BCl_3,C_6H_6	
$I_a<I_b=I_c$	Prolate symmetric top	CH_3I,CF_3CCH	5.52
$I_a=0$,$I_b=I_c$	Lineare	HCl, OCS	
I_a=,/I_b=,/I_c	Asymmetric top	H_2O, CH_2Br_2	

Lo spherical top non ci interessa perché non avendo momento di dipolo permanente non da spettri rotazionali puri.

Le molecole lineari sono state descritte precedente mentre le asymmetric top sono descritte da espressioni che descrivono solo i livelli rotazionali piu' bassi con approssimazione abbastanza buona, quindi ci restano solo due casi:

a) oblate symmetric top che ha una simmetria simile a quella di un disco

b) prolate symmetric top con simmetria simile ad una palla da rugby.

Fortunatamente molte molecole possono essere descritte con un modello circa prolate ($I_a<I_b\approx I_c$) od un modello quasi oblate ($I_a\approx I_b=<I_c$) ed una soddisfacente spiegazione di questi spettri può essere ottenuta in questi casi limite.
Per esempio la formaldeide CH_2O , ha tre principale momenti di inerzia $I_a=2.98x10^{-47}$kg m^2, $I_b=21.65x10^{-47}$kg m^2 ed $I_c=24.62x0^{-47}$ kg m^2. Quindi la formaldeide può essere descritta come una molecola quasi-prolate symmetric top.

Il calcolo dei tre momenti principali di inerzia e' un compito abbastanza difficile tuttavia per molte molecole essi possono essere determinati tramite gli elementi di simmetria.

Soluzione quantistica per il symmetric-top.

Le soluzioni quantistiche per i livelli di energia delle molecole del tipo symmetric-top si ottiene costruendo l'operatore Hamiltoniano dall'equazione 3.32 e quindi risolvendo l'equazione di Schroedinger.

I livelli energetici per il prolate ($I_b=I_c$) top hanno le forma generale

$$E_{rot}= BJ(J+1)+(A-B)K^2 \qquad 5.53$$

e per l'oblate top ($I_a=I_b$)

$$E_{rot}= BJ(J+1)+(C-B)K^2 \qquad 5.54$$

in cui A=**Errore.** ; B=**Errore.** ; C=**Errore.** joules

per convertire queste grandezze in cm^{-1} occorre dividere per 100hc.

Abbiamo trovato quindi che ci sono due numeri quantici J e K con valori tali che

$$J=0,1,2,3,..... \quad K= 0,\pm1,\pm2,....\pm J \qquad 5.55$$

Il numero quantico J determina il momento angolare totale della molecola mentre K determina le componenti del momento angolare lungo l'asse unico della molecola (I_a per il prolate top, ed I_c per l'oblate top). Quindi e' chiaro perché K non può superare J.

I valori positivi o negativi di K dipendono dal fatto che la direzione del momento angolare può essere oraria od antioraria.

Una differenza importante tra le equazione 3.33 e 3.34 e' evidente se si considera i coefficienti di K^2 in entrambi i casi.

Per la molecola prolate top (A-B) e' positivo e per un dato valore di J l'energia aumenta all'aumentare di K. Nel caso dell'oblate top (C-B) e' negativo per cui per un dato J , maggiore e' K minore e' l'energia.

Affinche' una molecola del tipo symmetric top abbia uno spettro di assorbimento rotazionale occorre che essa abbia un momento di dipolo permanente.

La maggior parte delle molecole hanno tale momento diretto lungo l'asse unico, per cui se questo e' il caso avremo le seguenti regole di selezione

$$DJ= 0, \pm 1 \quad DK=0 \quad (K=0)$$

$$DJ=\pm 1 \quad DK=0 \quad (K=0) \qquad 5.56$$

Il fatto che in entrambi i casi sia DK=0 dipende dal fatto che la variazione del numero quantico K significa una variazione della rotazione attorno all'asse unico, poiché in questo caso tale asse coincide con il momento di dipolo, una tale variazione non comporta una variazione del momento di dipolo per cui non comporta una interazione con il campo elettromagnetico.

In una transizione di assorbimento abbiamo quindi che

$$DJ=+1 \quad DK=0 \qquad 5.57$$

per cui dalle equazioni 5.53 o 5.54 abbiamo che

$$DE_j=2B(J+1) \qquad 5.58$$

che e' esattamente la stessa dell'equazione 5.22. Per cui la spaziatura tra le righe di una molecola del tipo symmetric top e' esattamente la stessa di una molecola lineare.

Quello che cambia e' la degenerazione dei livelli infatti per ogni livello J oltre ai (2J+1) valori trovati in precedenza dovuti alle proiezioni del momento angolare su di un asse fisso nello spazio, ci sono anche (2J+1)K proiezioni sull'asse unico solidale con la molecola per cui per ogni livello (J,K) ci sono due casi diversi:

1) K=0 allora la degenerazione e' (2J+1) 5.59

2) K=,/0 allora la degenerazione e' (4J+2)

Sommando su tutti i valori di K per un dato valore di J abbiamo che la degenerazione e' data da $(2J+1)^2$.

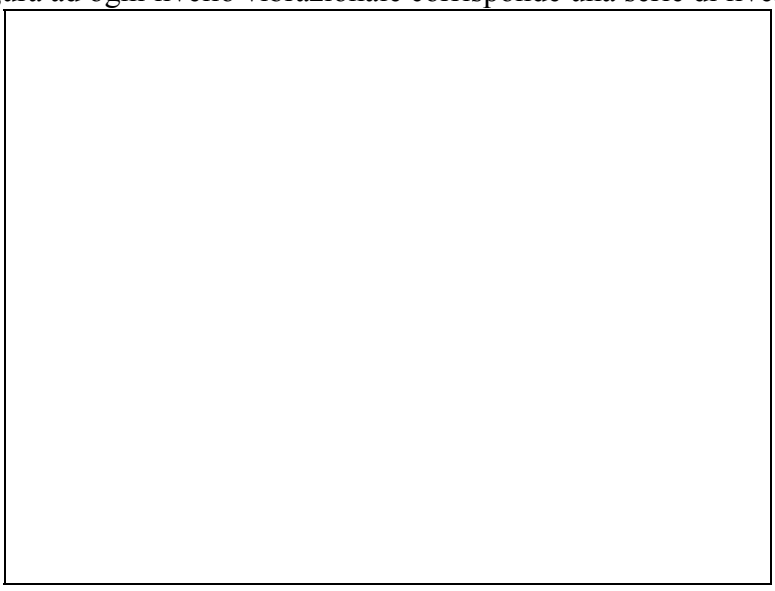
5.8 Spettri rotovibrazionali.

Sinora abbiamo considerato il moto rotazionale e vibrazionale separatamente, tuttavia entrambi i moti possono avvenire contemporaneamente dando luogo a spettri di assorbimento infrarosso o a spettri Raman altamente caratteristici.

In prima approssimazione continueremo a trattare i due moti separatamente come se fossero totalmente indipendenti per cui avremo che l'energia totale e'

$$E_{nJ}=E_v+E_r = h,\bar{}w(n+\mathbf{Errore.}) +BJ(J+1) \qquad 5.60$$

Come abbiamo detto precedentemente la separazione tra i livelli vibrazionali e' circa 1000 volte maggiore di quella dei livelli rotazionali per cui come si vede in figura ad ogni livello vibrazionale corrisponde una serie di livelli rotazionali.



Le regole di selezione per l'assorbimento (ed emissione) sono quelle viste in precedenza che sono valide contemporaneamente per cui

$$Dn=\pm 1 \qquad DJ=\pm 1 \qquad 5.61$$

Formalmente parlando c'e' anche il caso in cui Dn=0 che corrisponde con lo spettro rotazionale puro che abbiamo visto in precedenza.

Per quanto riguarda lo spettro Raman abbiamo analogamente

$$Dn=\pm 1 \qquad DJ=0,\pm 2 \qquad 5.62$$

Consideriamo l'assorbimento, cioè il passaggio da uno stato iniziale caratterizzato dai numeri quantici (n",J") ad uno stato finale caratterizzato dai numeri quantici (n',J') in questo caso se siamo a temperatura ambiente avremo che il livello vibrazionale piu' basso sarà quello con n=0 per cui sarà Dn=+1 mentre DJ può essere +1 o -1 poiché data la diversità delle energie in gioco si ha per entrambi i casi si ha un assorbimento netto.

Per DJ = +1 abbiamo

$$DE = h,\bar{}w(n+\texttt{Errore.}) +B(J+1)(J+2)-\texttt{Errore.}w(n+\texttt{Errore.}) -BJ(J+1)=$$

$$= h,\bar{}w +2B(J+1) \qquad 5.63$$

con J=0,1,2....

per DJ = -1 si ha

$$DE = h,\bar{}w(n+\texttt{Errore.})+B(J-1)J -\texttt{Errore.}w(n+\texttt{Errore.}) -BJ(J+1) =$$

$$= h,\bar{}w -2BJ \qquad 5.64$$

con J= 1,2,3.. in cui J si riferisce al livello rotazionale dello stato vibrazionale piu' basso .

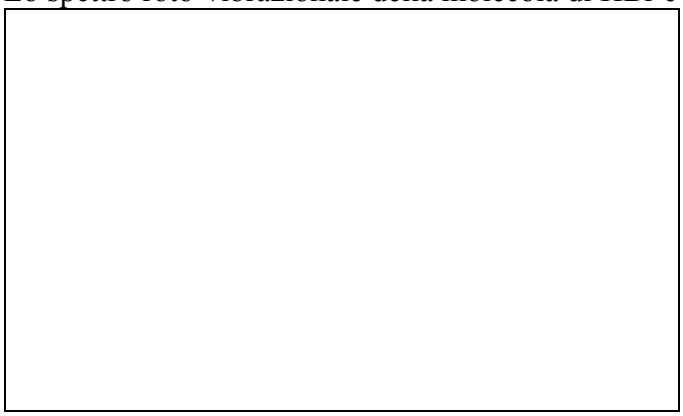
Il caso in cui DJ=-1 da luogo a delle transizioni che si chiamano branca P e sono a frequenza minore nello spettro infrarosso mentre quando DJ=+1 tali transizioni danno luogo alla branca R che e' a frequenza maggiore.

In alcune circostanze vi e' anche il caso in cui DJ=0 ed allora si ha la branca Q che e' a frequenza intermedia ed e' molto piu' stretta e non risolta infatti in questo caso tutte le bande hanno la frequenza h,¯w.

La branca Q si osserva solo in alcuni casi cioe' se vi e' un momento angolare elettronico attorno all'asse internucleare come ad esempio nella molecola di NO.

In generale ci si aspetta che una transizione vibrazionale ha due bande associate con i moti rotazionali di una molecola biatomica. In genere alla frequenza vibrazionale w si osserva una lacuna (la branca Q) chiamata origine.

Lo spettro roto-vibrazionale della molecola di HBr e' mostrato in figura.



Una analisi attenta della figura mostra che le righe rotazionali non sono equidistanti all'interno della stessa branca ma che ad alti valori di J abbiamo che nella branca R le righe convergono mentre nella branca P esse divergono.

Questo e' dovuto all'accoppiamento tra vibrazioni e rotazioni ed e' originato da due cause principali e cioe' l'anarmonicita' delle curve di potenziale e la distorsione centrifuga.

L'effetto dell'anarmonicita' e che ad alti valori del numero quantico vibrazionale n si ha un aumento del valore della lunghezza di legame alla posizione di equilibrio per cui si ha un aumento del momento di inerzia e quindi una diminuzione della costante rotazionale B. Per questa ragione quindi noi abbiamo un volere diverso di B per ogni livello vibrazionale. La variazione di B puo' essere rappresentata dalla relazione

$$B_n=B_e- a_e(n+\texttt{Errore.}) \qquad 5.65$$

in cui a_e e' una costante positiva piccola rispetto a B.

La distorsione centrifuga e' trattata nello stesso modo in cui l'abbiamo trattata precedentemente, salvo che ora anche essa dipende dallo stato vibrazionale per cui possiamo scrivere

$$D_n=D_e- b(n+\textbf{Errore.}) \qquad 5.66$$

I livelli di energia rotazionale per un dato livello vibrazionale possono quindi essere scritti come

$$E_{nJ}= E_n+B_nJ(J+1) - D_nJ^2(J+1)^2. \qquad 5.67$$

In genere gli spettri IR hanno come livello iniziale il ground state con n=0 e come livello vibrazionale eccitato quello con n=1, per cui in questo caso possiamo trascurare la distorsione centrifuga ed otteniamo i due casi seguenti:

1) DJ = +1 (branca R)

$$DE_R = h,\bar{}w_n+B_j(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) =$$

$$= h,\bar{}w_n+2B_1+(3B_1-B_0)J+(B_1-B_0)J^2 \qquad 5.68$$

2) DJ = -1 (branca P)

$$DE_P=h,\bar{}w_n - (B_1+B_0)J+(B_1-B_0)J^2 \qquad 5.69$$

in cui al solito J si riferisce al numero quantico rotazionale del livello vibrazionale piu' basso (n+0).

Siccome $B_1<B_0$ allora il termine quadratico e' negativo per cui per la branca R maggiore e' il numero quantico J minore e' la spaziatura tra i livelli al contrario nella branca P la spaziatura dei livelli cresce, esattamente come si osserva negli spettri sperimentali.

Sperimentalmente si possono ottenere valori accurati di B_0 e B_1 dalla misura della spaziatura tra linee corrispondenti nela branca P e nella branca R

$$DE_R(J") - DE_P(J") = 2B_1(2J"+1) \qquad 5.70$$

$$DE_R(J") - DE_P(J"+2) = 2B_0(2J"+3)$$

Nel primo caso riportando in grafico la differenza di energia rispetto a J" otteniamo una retta con pendenza $4B_1$ mentre nel secondo caso otteniamo una retta con pendenza $4B_0$.

Infine applicando l'equazione 5.65 al caso in cui n=0 ed n=1 ci permette di ottenere a_e e b_e.

$$a_e=B_0 - B_1, \quad b_e=\textbf{Errore.}. \qquad 5.71$$

Possiamo quindi calcolare le lunghezze di legame r_0 ,r_1 ed r_e dai valori di B_0, B_1 e B_e usando l'equazione

$$B=\text{Errore.}\ . \qquad 5.72$$

Nello spettro Ramn le regole di selezione sono

$$Dn=\pm 1 \quad \text{ed} \quad DJ= 0, \pm 2 \qquad 5.73$$

da cui

$$DE= DE_0+B' J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \qquad 5.74$$

in cui gli apici " e ' si riferiscono agli stati inizialie finali rispettivamente, quindi anche in Raman avremo tre diverse situazioni

1) branca S J'=J+2 ; J''= J
2) branca O J'=J - 2 ; J''= J
3) branca Q J'=J ; J''=J

potremmo quindi analogamente a quanto fatto per lo spettri IR ottenre i parametri desiderati tramite la misura di spettri Raman rotovibrazionali.