CAPITOLO 3

SPETTROSCOPIA ROTO-VIBRAZIONALE

3.1 APPROSSIMAZIONE DI BORN-OPPENHEIMER

L'hamiltoniana H di una molecola è esprimibile come la somma della sua energia cinetica T e del suo potenziale V.

L'**energia cinetica** è esprimibile come la somma di un contributo T_e dovuto al moto degli elettroni e di un contributo T_n dovuto al moto dei nuclei.

Il **potenziale** comprende tre termini: V_{ee} dovuto alle repulsioni coulombiane tra elettroni, V_{nn} dovuto alle repulsioni coulombiane tra nuclei e V_{en} generato dalle forze attrattive tra elettroni e nuclei.

Quindi L'hamiltoniana H si presenta nella forma:

$$H = T + V = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

Se assumiamo che i nuclei sono fissi $T_n = 0$ e quindi $V_{nn} = cost$, avremo un set di funzioni d'onda elettroniche ψ_e che soddisfano l'equazione di Schrodinger:

$$H_e\psi_e = E_e\psi_e$$

dove $H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$

3.1 APPROSSIMAZIONE DI BORN-OPPENHEIMER

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$$

Poiché V_{en} dipende dalle coordinate dei nuclei, e quindi anche H_e, ne segue che ψ_e e E_e dipenderanno dalle coordinate dei nuclei.

Nel 1927 fu introdotto l'**approssimazione di Born-Oppenheimer** nella quale si assume che il moto dei nuclei è molto più lento rispetto a quello degli elettroni, principalmente a causa della diversa massa.

In altre parole, gli elettroni si "aggiustano" istantaneamente ad ogni moto del nucleo, ovvero "seguono" i nuclei.

Per questo motivo, E_e può essere trattato come una parte del campo di potenziale nel quale i nuclei si muovono e quindi l'hamiltoniana H_n del moto dei nuclei sarà:

$$H_n = T_n + V_{nn} + E_e$$

$$H = T + V = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

e l'equazione di Schrodinger per il moto nucleare sarà:

$$H_n \psi_n = E_n \psi_n$$

3.1 APPROSSIMAZIONE DI BORN-OPPENHEIMER

Una conseguenza diretta dell'approssimazione di Born-Oppenheimer è che la funzione d'onda totale ψ può essere fattorizzata:

$$\psi = \psi_e(q, Q)\psi_n(Q)$$

dove q sono le coordinate degli elettroni e Q quelle dei nuclei.

Imponendola come soluzione dell'equazione di Schrodinger del sistema nuclei-elettroni:

$$H\psi = E\psi$$

segue che:

$$E = E_e + E_n$$

La funzione ψ_n può essere fattorizzata in una parte vibrazionale ψ_v e una rotazionale ψ_r (condizioni di Eckart):

$$\psi_n = \psi_v\psi_r$$

analogamente con quanto visto per il potenziale finito centrosimmetrico in cui la funzione d'onda è fattorizzata in una parte radiale ed una angolare.

3.1 APPROSSIMAZIONE DI BORN-OPPENHEIMER

Quindi, segue che l'energia dei nuclei può essere espressa come somma di un contributo E_v dato dalla vibrazione ed uno E_r dato dalla rotazione, $E_n = E_v + E_r$.

Ricapitolando, la funzione d'onda di una molecola può essere fattorizzata come:

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r$$

e i suoi autovalori all'energia:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

In conclusione, l'approssimazione di Born-Oppenheimer consente di trattare separatamente i contributi elettronici, quelli vibrazionali e quelli rotazionali.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.1 Il rotore rigido

Per una molecola diatomica, la prima approssimazione per una rotazione attorno ad un asse è quella di un rotore rigido nel quale i legami che uniscono due nuclei sono trattati come aste rigide e senza peso.

Per studiare gli spettri rotazionali delle molecole è utile classificarle secondo i principali momenti di inerzia.

Il momento di inerzia I di una molecola riferito rispetto ad un qualunque asse passante per il suo centro di massa è definito come:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

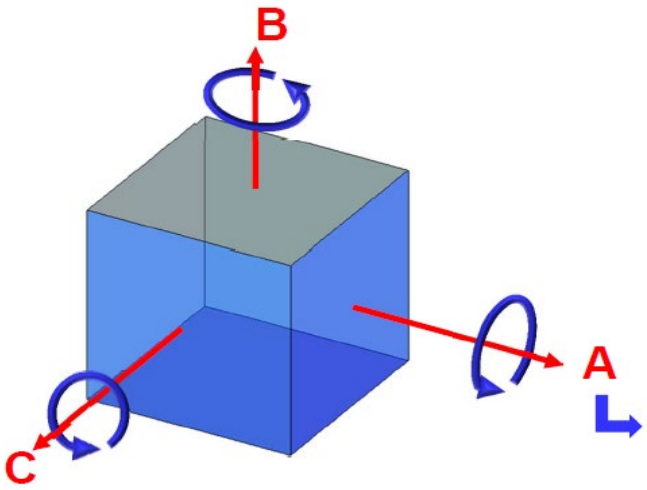
dove m_i sono le masse dei singoli atomi ed r_i le distanze dall'asse.

Tra questi assi, esiste uno, tipicamente indicato con $asse\ c$, rispetto al quale il momento di inerzia ha il suo valore massimo ed esiste un altro, indicato con $asse\ a$ rispetto al quale il momento di inerzia ha il suo valore minimo. Si può dimostrare che questi due assi sono tra loro perpendicolari.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.1 Il rotore rigido

Questi due assi, assieme ad un altro asse che è perpendicolare ad entrambi ($asse\ b$), costituiscono gli assi principali di inerzia a cui corrispondono i principali momenti di inerzia I_a, I_b e I_c.



Secondo la convenzione:

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

Le molecole vengono classificate in base ai valori relativi di I_a, I_b e I_c.

Individuiamo 4 classi di rotori: rotori lineari, rotori simmetrici, rotori sferici e rotori asimmetrici.

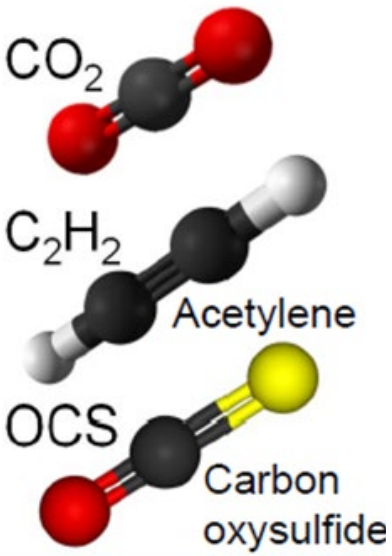
3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

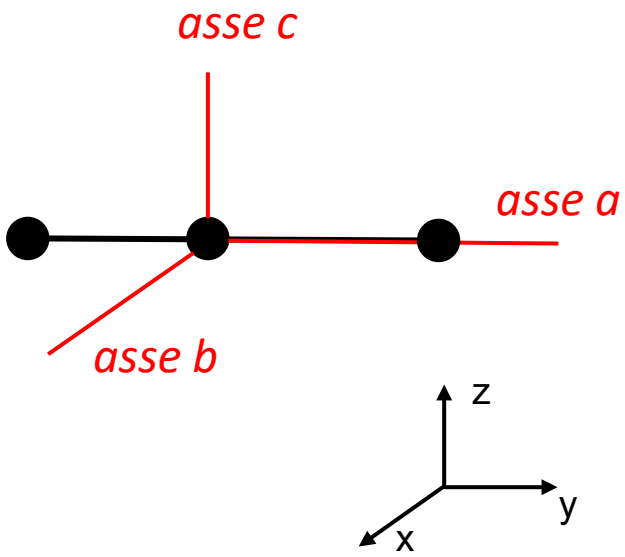
3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

I rotori lineari sono quelli che soddisfanno la condizione:

$$I_b = I_c$$
$$I_a = 0$$

dove l'$asse\ b$ e l'$asse\ c$ giacciono su qualunque direzione perpendicolare all'asse internucleare a

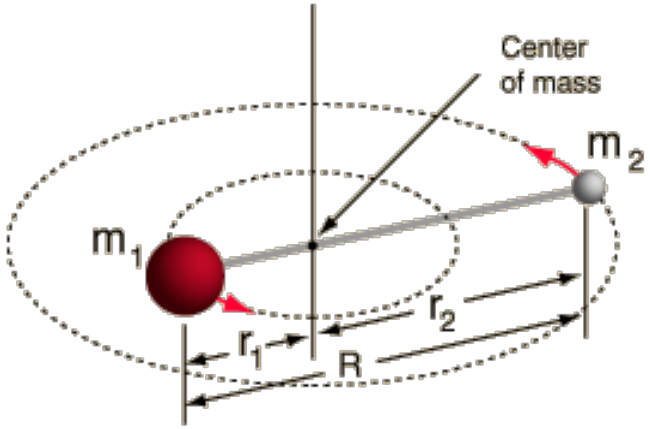




3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. **Frequenze.** Regole di selezione. Intensità

Un rotore lineare diatomico si presenta come due atomi di massa m_1 e m_2 unite da un legame rigido.



Definendo il sistema in termini di massa ridotta, il potenziale dipende soltanto dalla distanza dal centro ed è quindi centrosimmetrico. In questo caso è naturale descrivere il sistema in coordinate sferiche:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi).$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi).$$

Andando a esplicitare il laplaciano in coordinate sferiche, otteniamo:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

Da cui, ricaviamo:

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \Lambda^2\Upsilon(\theta,\varphi) = -\frac{2mr^2E}{\hbar^2}$$

Dove la funzione d'onda è stata separata in una parte angolare $\Upsilon(\theta,\varphi)$ da una radiale $R(r)$.

La parte angolare è stata definita introducendo l'operatore Legendriano Λ^2 .

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}+\Lambda^2\Upsilon(\theta,\varphi)=-\frac{2mr^2E}{\hbar^2}$$

Quindi, fissato r, abbiamo determinato le funzioni angolari risolvendo la parte angolare dell'equazione di Schordinger.

$$\Lambda^2\Upsilon(\theta,\varphi)=\mathcal{E}\Upsilon(\theta,\varphi)$$

dove $\mathcal{E}$ sono gli autovalori di energia della parte angolare.

Questa è l'equazione che si risolve tipicamente per l'operatore momento angolare in coordinate polari per un singolo atomo e le autofunzioni sono armoniche sferiche nella forma:

$$\Upsilon_J^{m_J}(\theta,\varphi)=A_{J,m_J}e^{im_J\varphi}P_J(cos\theta)$$

dove $P_l(cos\theta)$ sono polinomi di Legendre in seno e coseno e J e m_J sono numeri interi. Fissato $J=0,1,2,\ldots$, m_J può assumere sono i valori:, $-J+1\ldots J, J+1$.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

J è il momento angolare totale e m_J è la componente lungo z del momento angolare. D'ora in avanti ometteremo il pedice J sul numero quantico m_J.

Gli autovalori sono nella forma:

$$\mathcal{E} = J(J+1)$$

Per le molecole lineari, possiamo adottare lo stesso tipo di trattazione introducendo la massa ridotta

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

Con questa assunzione, le energie rotazionali sono pari a:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1)$$

Essendo il momento d'inerzia per la massa ridotta definito come $I = \mu r^2$, allora:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

La stessa espressione vale anche per qualsiasi molecola poliatomica lineare ma, poiché I tende ad essere più grande di quello di una molecola biatomica, i livelli di energia E_r tendono ad essere molto più ravvicinati tra loro.

In spettroscopia, la grandezza fisica che si misura non è l'energia ma la frequenza. Quindi i livelli energetici E_r si convertono in frequenza angolare dividendo per $\hbar$:

$$F(J) = \frac{E_r}{\hbar} = \frac{\hbar}{2I}J(J+1) = BJ(J+1)$$

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

Le quantità $F(J)$ e B hanno quindi la dimensione di una frequenza angolare.

B è nota anche come costante rotazionale.

La sua determinazione mediante opportune tecniche spettroscopiche consente di stimare le distanze internucleari.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. **Regole di selezione.** Intensità

Una regola di selezione definisce la condizione per cui la probabilità per una molecola di passare da un livello energetico all'altro è non nulla.

Una regola di selezione consta di due parti: una generale ed una specifica.

La regola di selezione generale delinea i requisiti caratteristici per gli atomi affinché una un determinato spettro sia osservabile.

Una volta che la regola di selezione generale è verificata, la regola di selezione specifica deve essere applicata all'atomo o alle molecole per determinare se può avvenire o meno una certa transizione all'interno dello spettro.

Le regole di selezione specificano le transizioni possibili tra livelli quantici a seguito dell'assorbimento o emissione di radiazione elettromagnetica.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. **Regole di selezione.** Intensità

La radiazione elettromagnetica incidente sulla molecola presenta un campo elettrico oscillante $E_0\cos(\omega t)$ che interagisce mediante una transizione di dipolo.

Nel **Capitolo 1**, abbiamo visto che l'elemento di matrice di dipolo di transizione tra due stati u_a e u_b è definito come:

$$D_{ab} = \int u_a^* \boldsymbol{\mu} u_b d\tau$$

dove $\boldsymbol{\mu} = -e\boldsymbol{r}$ è l'operatore di dipolo.

In un esperimento in laboratorio, consideriamo un campo elettrico orientato lungo l'asse z (nel sistema di riferimento del laboratorio) e valutiamo specificamente l'interazione tra il dipolo di transizione lungo l'asse x',y' o z' della molecola con il campo di radiazione.

$$H' = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E} \propto -\mu_0 E_0 \cos(\theta)$$

Se $\boldsymbol{D_{ab}}$ è zero, la transizione è proibita.

La regola di selezione stabilisce la condizione per cui $\boldsymbol{D_{ab} \neq 0}$.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

Per un rotore rigido in approssimazione di massa ridotta, gli autostati soluzioni dell'equazione di Schrodinger sono armoniche sferiche $\Upsilon_m^J(\theta,\varphi)$ e quindi l'elemento di matrice di dipolo di transizione tra due stati $|J',m'\rangle \rightarrow |J,m\rangle$ sarà:

$$D_{J',m'\rightarrow J,m} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \Upsilon_{J'}^{m'*}(\theta,\varphi)\boldsymbol{\mu}\,\Upsilon_J^m(\theta,\varphi)sen\theta d\theta d\varphi$$

$$D_{ab} = \int u_a^* \boldsymbol{\mu} u_b d\tau$$

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D_0} cos(\omega_{ab}t + \varphi)$$

$$\boldsymbol{D_0} = 2\boldsymbol{D_{ab}}|a^*(t)b(t)|$$

Notiamo immediatamente che la molecola deve avere un **momento di dipolo permanente** per avere uno spettro rotazionale (regola di selezione generale).

Quindi molecole diatomiche eteronucleari (CO, NO, HF) hanno uno spettro rotazionale, mentre molecole diatomiche omonucleari (H_2, N_2, Cl_2) non hanno uno spettro rotazionale.

Similarmente, molecole lineari poliatomiche asimmetriche (ovvero senza un centro di inversione) quali $O = C = S$, $H - C \equiv N$ presentano transizioni rotazionali, mentre molecole lineari poliatomiche simmetriche (ovvero con un centro di inversione) quali $S = C = S$ e $H - C \equiv C - H$ non hanno uno spettro rotazionale.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. **Regole di selezione.** Intensità

Sostituiamo nell'elemento di matrice di dipolo di transizione $D_{J,m\to J',m'}$ l'espressione delle armoniche sfere in polinomi di Legendre e usando la canonica sostituzione $x = cos\theta$, si ha:

$$\Upsilon_J^m(\theta,\varphi) = A_{J,m_J} e^{im_J\varphi} P_J(cos\theta)$$

$$D_{J',m'\to J,m} = A_{J,m}A_{J',m'}\mu_0 \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \int_{-1}^{1} P_{J'}(x)\cdot x \cdot P_J(x)\, dx$$

L'integrale nella variabile φ è non nullo solo se $m = m'$, quindi $\boldsymbol{\Delta m = 0}$.

Questa rappresenta una prima parte della regola di selezione specifica per le transizioni rotazionali.

Integrando nella variabile φ per $m = m'$ si ottiene:

$$D_{J',m\to J,m} = 2\pi\mu_0 A_{J,m}A_{J',m} \int_{-1}^{1} P_{J'}(x)\cdot x \cdot P_J(x)\, dx$$

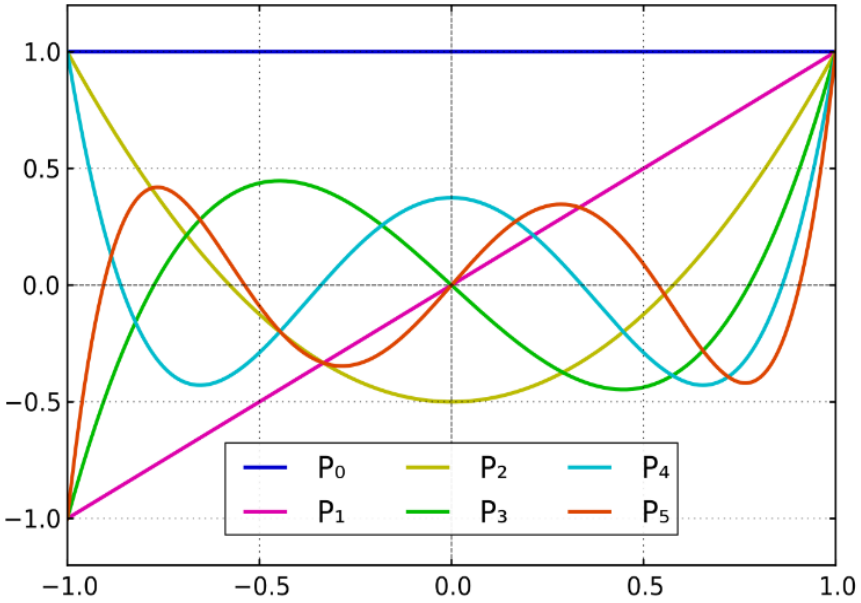
3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. **Regole di selezione.** Intensità

$$D_{J',m\to J,m} = 2\pi\mu_0 A_{J,m} A_{J',m} \int_{-1}^{1} P_{J'}(x)\cdot x \cdot P_J(x)\, dx$$

A questo punto occorrerebbe eseguire il prodotto tra tutte le possibili combinazioni (J, J').

I primi 5 polinomi di Legendre sono rappresentati in Figura:



Se qualitativamente si considera la simmetria dei polinomi rispetto al punto $x = 0$ in base ad indici pari o dispari, si nota subito che l'integrale sarà non nullo solo quando $\boldsymbol{J' = J + 1}$ o $\boldsymbol{J' = J - 1}$.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. **Regole di selezione.** Intensità

$$D_{J',m\to J,m} = 2\pi\mu_0 A_{J,m} A_{J',m} \int_{-1}^{1} P_{J'}(x) \cdot x \cdot P_J(x)\, dx$$

L'integrale può essere risolto sfruttando le proprietà di ricorrenza dei polinomi di Legendre:

$$(2J+1)\, x\, P_J(x) = (J+1)P_{J+1}(x) + JP_{J-1}(x)$$

$$xP_J(x) = \frac{J+1}{2J+1} P_{J+1}(x) + \frac{J}{2J+1} P_{J-1}(x)$$

Da cui:

$$\int_{-1}^{1} P_{J'}(x) \cdot x \cdot P_J(x)\, dx = \frac{J+1}{2J+1} \int_{-1}^{1} P_{J'}(x)\, P_{J+1}(x) dx + \frac{J}{2J+1} \int_{-1}^{1} P_{J'}(x)\, P_{J-1}(x) dx$$

Utilizzando infine le relazione di ortogonalità dei polinomi di Legendre:

$$\int_{-1}^{1} P_{J'}(x) P_J(x)\, dx = \frac{2}{2J+1} \delta_{J',J}$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

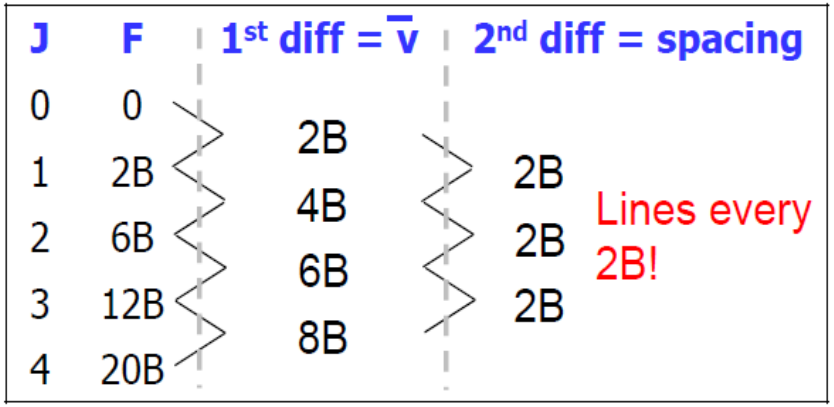
Ne segue quindi che la regola di selezione specifica per le transizioni rotazionali è:

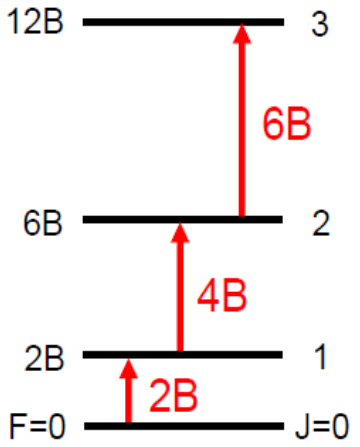
$$\Delta J = \pm 1 \qquad \text{e} \qquad \Delta m = 0$$

Le frequenze angolari di transizione sono quindi date da: $F(J) = BJ(J+1)$

$$\omega = F(J+1) - F(J) = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = B(J+1)(J+2-J) = 2B(J+1)$$

Quindi gli spettri rotazionali di molecole diatomiche eteronucleari sono i più facili da riconoscere e analizzare perché constano di righe di assorbimento equispaziate tra di loro

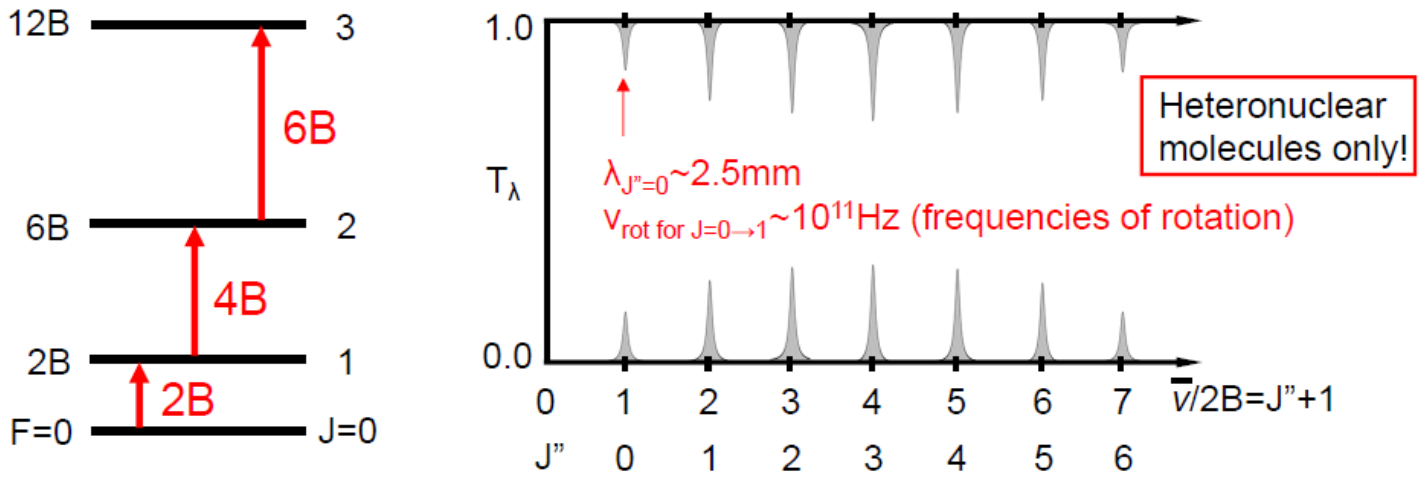




3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. **Regole di selezione.** Intensità

Uno spettro rotazionale di una molecola diatomica eteronucleare si presenta:



Misurando la spaziatura tra due righe contigue è possibile determinare la costante rotazionale B e quindi la lunghezza del legame chimico.

Measured spectra ➡ Physical characteristics of molecule

Line spacing =2B ➡ $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ ➡ $I = \mu r_e^2$ ➡ $\mathbf{r_e}$ Accurately!

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

Le intensità delle righe rotazionali dipendono dalla popolazione dello stato più basso della transizione.

La popolazione N_J del J-esimo livello rispetto a N_0 è dato dalla distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{N_J}{N_0} = g_r \; e^{-\frac{E_r}{KT}} = (2J+1)e^{-\frac{E_r}{KT}}$$

dove $g_r = (2J+1)$ è la degenerazione del J-esimo livello.

La degenerazione nasce dal fatto che in assenza di un campo elettrico o magnetico, $(2J+1)$ livelli, risultanti dal numero di possibili valori di m_J sono possibili, tutti con la stessa energia, quindi degeneri.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-\frac{E_r}{KT}}$$

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

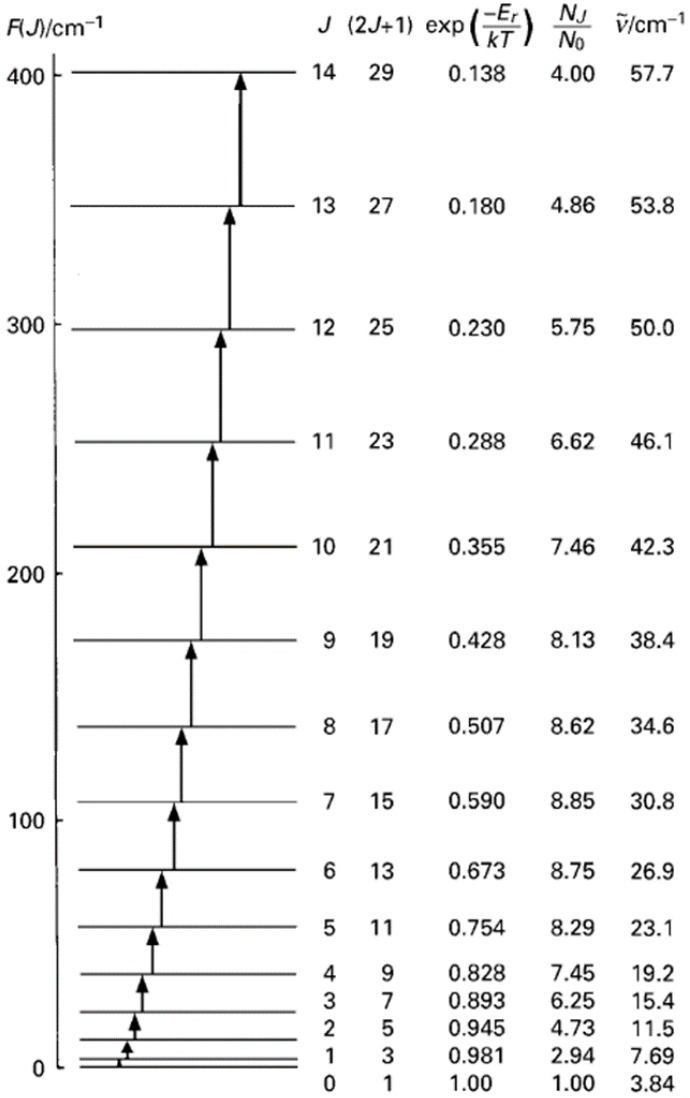
Si osserva subito che $\frac{N_J}{N_0}$ ha due fattori opposti: il fattore $(2J+1)$ aumenta all'aumentare di J mentre il fattore $e^{-\frac{E_r}{KT}}$ decresce rapidamente.

Il risultato è che a partire da piccoli valori di J, $\frac{N_J}{N_0}$ aumenta all'aumentare di J fino a quando raggiunge un valore di massimo, superato il quale l'esponenziale fa crollare $\frac{N_J}{N_0}$ a zero.

Nella slide successiva, sono mostrati i valori di fattore $(2J+1)$, $e^{-\frac{E_r}{KT}}$ e $\frac{N_J}{N_0}$ per la CO:

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità



J	$(2J+1)$	$\exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right)$	$\frac{N_J}{N_0}$	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}
14	29	0.138	4.00	57.7
13	27	0.180	4.86	53.8
12	25	0.230	5.75	50.0
11	23	0.288	6.62	46.1
10	21	0.355	7.46	42.3
9	19	0.428	8.13	38.4
8	17	0.507	8.62	34.6
7	15	0.590	8.85	30.8
6	13	0.673	8.75	26.9
5	11	0.754	8.29	23.1
4	9	0.828	7.45	19.2
3	7	0.893	6.25	15.4
2	5	0.945	4.73	11.5
1	3	0.981	2.94	7.69
0	1	1.00	1.00	3.84

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

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-\frac{E_r}{KT}}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc}$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

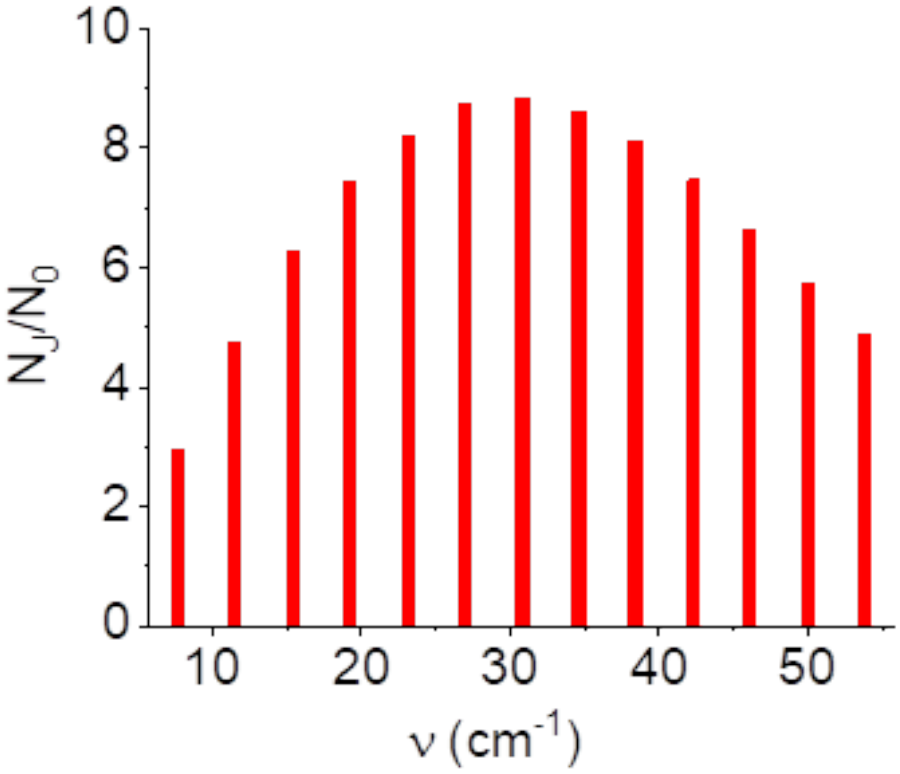
Se si plottano i valori di $\frac{N_J}{N_0}$ in funzione del numero d'onda (e quindi di J):

La popolazione mostrerà quindi un massimo in corrispondenza del valore $J = J_{max}$ soluzione dell'equazione:

$$\frac{d\left(\frac{N_J}{N_0}\right)}{dJ} = 0$$

da cui:

$$J_{max} = \sqrt{\frac{KT}{2hB}} - \frac{1}{2}$$



Per lo spettro rotazionale della CO, $J_{max} = 7$.

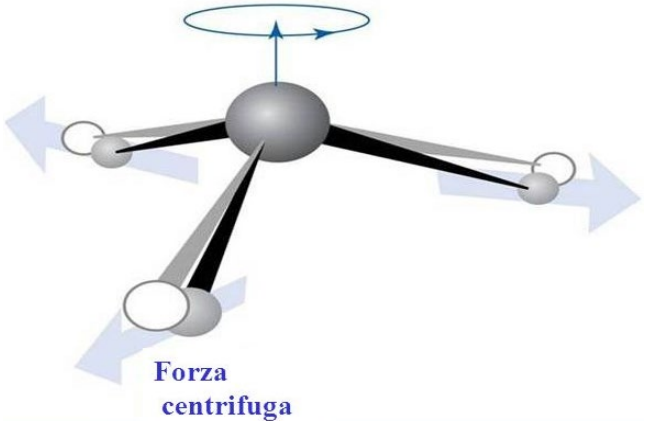
3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

Distorsione centrifuga

Gli spettri rotazionali reali mostrano una diminuzione della spaziatura tra le frequenze di rotazione all'aumentare di J . Questa variazione rispetto alle spaziature costanti, individuate dal modello precedente, è dovuta all' approssimazione di partenza di trattare la molecola come un rotore rigido.

In effetti il legame non è rigido ma è rappresentato (in approssimazione elastica) da una molla che collega i nuclei, come vedremo nel **Capitolo 3.3**.



Quindi non sorprende che, all'aumentare della velocità di rotazione (cioè all'aumentare di J), i nuclei tendano a essere spinti verso l'esterno dalle forze centrifughe.

La molla si allunga, r aumenta e quindi B diminuisce. $B = \frac{\hbar}{2I}$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

Distorsione centrifuga

Questo effetto ne viene tenuto conto introducendo un termine perturbativo al secondo ordine per $F(J)$

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

dove D è nota come **costante di distorsione centrifuga** ed è sempre positiva per molecole diatomiche.

Le frequenze di transizione sono adesso date da:

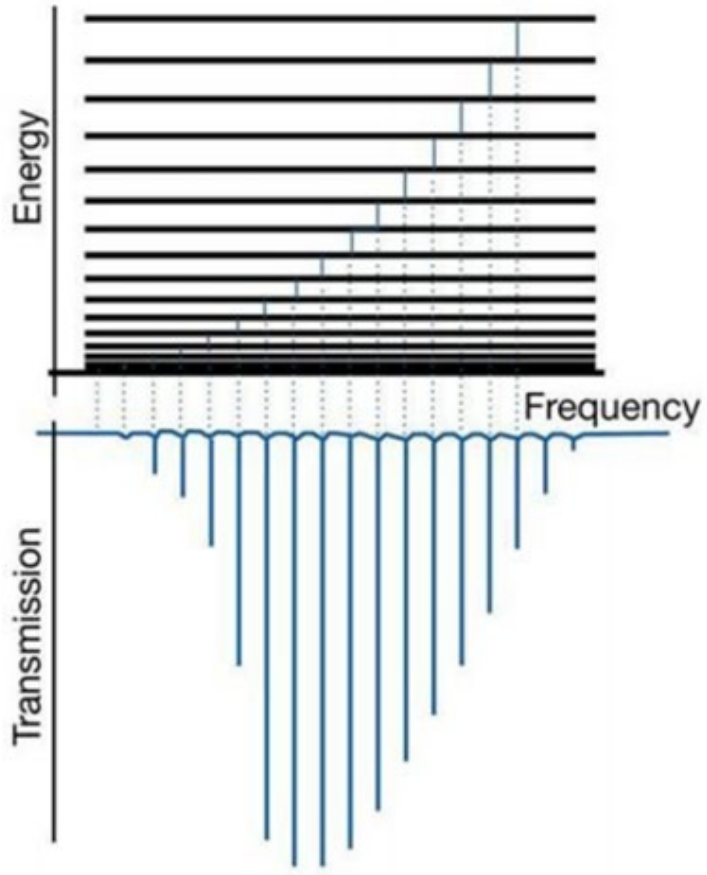
$$\omega = F(J+1) - F(J)$$
$$= B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2 - BJ(J+1) + DJ^2(J+1)^2$$
$$= 2B(J+1) + D(J+1)^2(J^2 - J^2 - 4J - 4) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

La costante di distorsione centrifuga dipende dalla costante elastica della molla e quindi non meraviglia che dipenda dalla frequenza di vibrazione. L'effetto della distorsione centrifuga sarà tanto maggiore quanto più piccola è la costante di forza del legame e la frequenza vibrazionale (come vedremo nella sezione 3.3).

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.2 Rotori lineari. Frequenze. Regole di selezione. Intensità

Livelli energetici



Spettro rotazionale

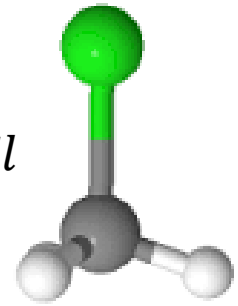
3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati

Sono le molecole che hanno 2 momenti di inerzia principali uguali e il terzo diverso.

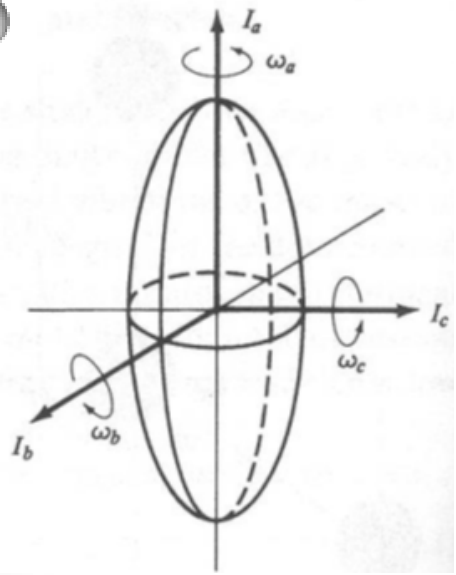
Distinguiamo due subcategorie:

CH_3Cl



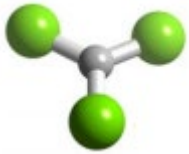
Prolati

$I_b = I_c > I_a$

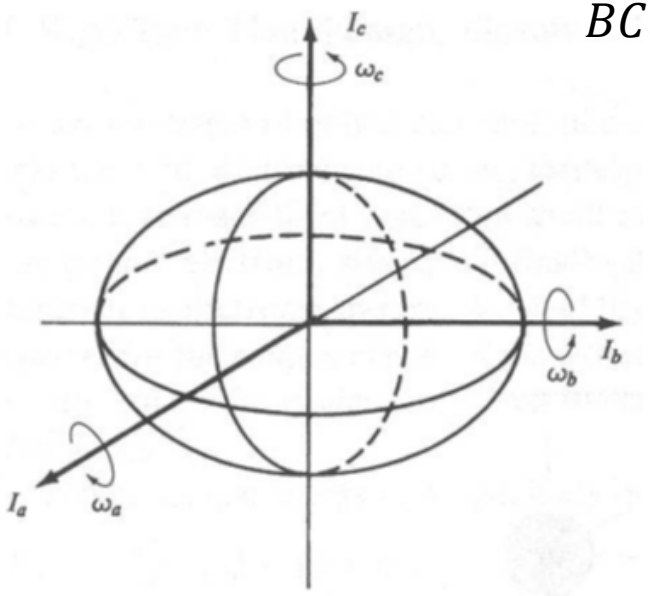


Oblati

$I_b = I_a > I_c$



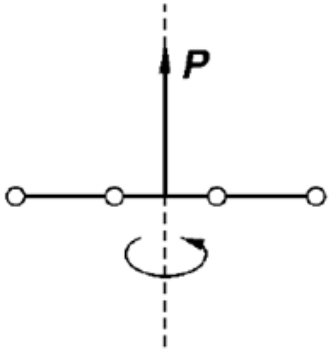
BCl_3



3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati

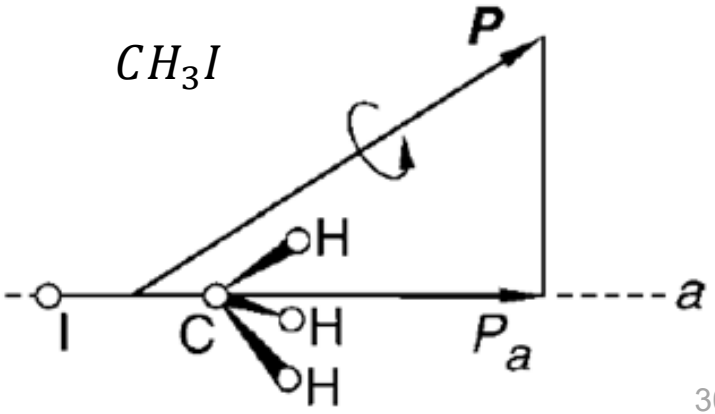
In una molecola diatomica, il vettore momento angolare di rotazione $\vec{P}$ giace lungo l'asse di rotazione ed è ortogonale all'asse internucleare..



Per un rotore simmetrico **prolato**, tipo la molecola CH_3I in Figura, $\vec{P}$ non deve essere per forza perpendicolare all'asse a, il quale è coincidente con il legame $C-I$.

$$I_b = I_c > I_a$$

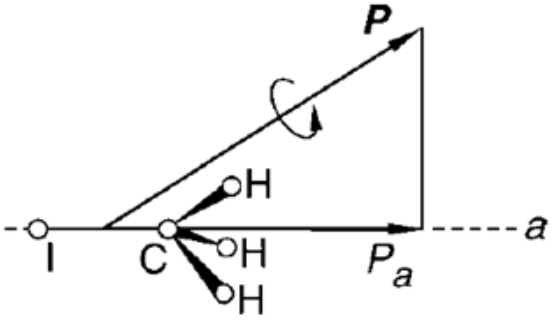
In generale, $\vec{P}$ può avere qualunque direzione nello spazio e la molecola ruotare attorno a $\vec{P}$.



3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati

Individuiamo quindi una componente P_a parallela all'asse a (e quindi un momento di inerzia I_a) e una componente $P_\perp$ ortogonale all'asse a (e quindi un momento di inerzia $I_\perp$).



Utilizzando la relazione classica tra momento angolare P, momento di inerzia I ed energia di rotazione E_r:

$$E_r = \frac{P^2}{2I}$$

possiamo riscriverla considerando i due contributi di $\vec{P}$:

$$E_r = \frac{{P_a}^2}{2I_a} + \frac{{P_\perp}^2}{2I_\perp}$$

Nel nostro caso, ${P_\perp}^2 = {P_b}^2 + {P_c}^2$ e quindi:

$$E_r = \frac{{P_a}^2}{2I_a} + \frac{{P_b}^2 + {P_c}^2}{2I_\perp}$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati

D'altro canto deve valere la relazione per il vettore momento angolare:

$$P^2 = {P_a}^2 + {P_b}^2 + {P_c}^2$$

Quindi sostituendo ${P_b}^2 + {P_c}^2 = P^2 - {P_a}^2$ si ottiene:

$$E_r = \frac{P^2}{2I_\perp} + {P_a}^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_\perp}\right)$$

$$E_r = \frac{{P_a}^2}{2I_a} + \frac{{P_b}^2 + {P_c}^2}{2I_\perp}$$

Se rimpiazziamo il quadrato del momento angolare con gli autovalori dell'operatore momento angolare:

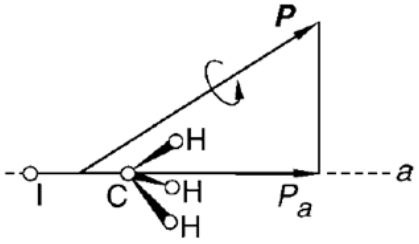
$$P^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2$$

otteniamo:

$$E_r = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_\perp} + {P_a}^2\left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_\perp}\right)$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati



Possiamo allora definire come prima:

$$F(J) = \frac{E_r}{\hbar} = \frac{J(J+1)\hbar}{2I_\perp} + {P_a}^2\left(\frac{1}{2I_a\hbar} - \frac{1}{2I_\perp\hbar}\right)$$

Notiamo che il primo addendo rappresenta proprio la rotazione attorno ad un asse ortogonale all'asse a, che può essere o l'asse b o l'asse c che hanno egual momento d'inerzia $I_b = I_c = I_\perp$, quindi proprio il caso analogo a quello visto per una molecola diatomica.

$I_b = I_c > I_a$

Utilizzando il risultato ottenuto per la molecola diatomica:

$F(J) = BJ(J+1)$

$$F(J) = BJ(J+1) + {P_a}^2\left(\frac{1}{2I_a\hbar} - \frac{1}{2I_b\hbar}\right)$$

dove

$$B = \frac{\hbar}{2I_b}$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati

P_a rappresenta la proiezione del momento angolare sull'asse a della molecola e quindi è quantizzato e può assumere valori:

$$P_a = K\hbar$$

$$F(J) = BJ(J+1) + {P_a}^2\left(\frac{1}{2I_a h} - \frac{1}{2I_\perp h}\right)$$

con $K = -J, \dots, 0, \dots J$ (analogo al numero quantico m).

Quindi, sostituendo si ha che:

$$F(J,K) = BJ(J+1) + K^2(A-B)$$

$$F(J) = BJ(J+1) + {P_a}^2\left(\frac{1}{2I_a \hbar} - \frac{1}{2I_b \hbar}\right)$$

dove

$$A = \frac{\hbar}{2\,I_a}$$

Per i rotori oblati, il discorso è analogo a patto di sostituire l'asse c con l'asse a e quindi ripetendo gli stessi passaggi si ottiene:

$$F(J,K) = BJ(J+1) + K^2(C-B) \qquad \text{con } C = \frac{\hbar}{2I_c}$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.3 Rotori simmetrici. Prolati. Oblati

$$F(J,K) = BJ(J+1) + K^2(A-B) \qquad \text{rotori prolati}$$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + K^2(C-B) \qquad \text{rotori oblati}$$

Anche se lo schema dei livelli energetici è più complicato rispetto a quello di una molecola lineare, le regole di selezione:

$$\Delta J = \pm 1 \qquad \text{e} \qquad \Delta K = 0$$

impongono sul calcolo delle frequenze angolari di transizione:

$$\omega = F(J+1,K) - F(J) = 2B(J+1)$$

In conclusione, le transizioni sono equispaziate di un fattore $2B$ così come le molecole diatomiche.

In questa trattazione la distorsione centrifuga è trascurata.

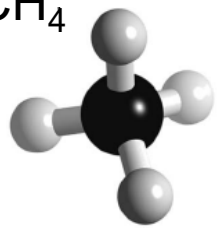
3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

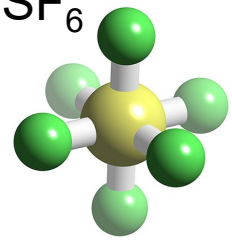
3.2.4 Rotori sferici

Sono le molecole che hanno 3 momenti di inerzia principali uguali:

$$I_b = I_c = I_a$$

Esempi di rotori sferici sono:

CH_4 

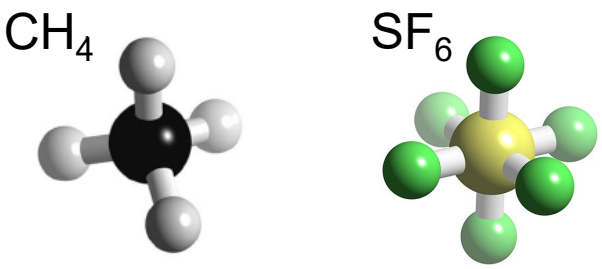
SF_6 

Tendiamo a pensare a un rotore sferico, come il metano, come ad una molecola che non ha un momento di dipolo permanente e, quindi, nessuno spettro rotazionale.

Tuttavia, la rotazione attorno a uno qualsiasi degli assi di legame (cioè uno qualsiasi dei quattro assi contenente un legame C-H nel caso del CH_4) provoca una distorsione centrifuga in cui gli altri tre atomi di idrogeno vengono lanciati leggermente verso l'esterno dall'asse.

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.4 Rotori sferici



Ciò converte la molecola in un rotore simmetrico e le conferisce un piccolo momento di dipolo con conseguente spettro di rotazione molto debole.

Trascurando la distorsione centrifuga, il termine di rotazione per un rotore sferico vale quindi:

$$F(J) = B(J+1)$$

come quello di una molecola poliatomica lineare, e quindi è lecito supporre che valga la stessa regola di selezione: $\Delta J = \pm 1$ e quindi le frequenze di transizione sono date da:

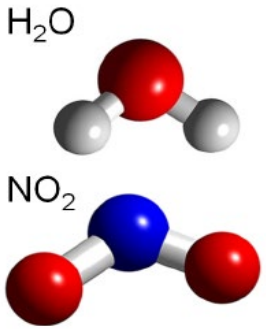
$$\upsilon = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1)$$

3.2 SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE

3.2.5 Rotori asimmetrici

Sono le molecole che hanno tre momenti di inerzia diversi:

$$I_b \neq I_c \neq I_a$$



Sebbene queste molecole costituiscano il gruppo più numeroso, dedicheremo loro lo spazio più piccolo.

La ragione di ciò è che non ci sono formule precise per determinare gli spettri rotazionali a patto di usare modelli teorici complicati.

I rotori asimmetrici più semplici da trattare sono quelli che si possono ricondurre entro una certa approssimazione a rotori quasi-simmetrici prolati o oblati, dove utilizzando i risultati prima ottenuti possiamo definire (trascurando la distorsione centrifuga):

$$F(J,K) \simeq \tilde{B}J(J+1) + K^2\left(A - \tilde{B}\right) \qquad \text{per un rotore prolato}$$

$$F(J,K) \simeq \tilde{B}J(J+1) + K^2\left(C - \tilde{B}\right) \qquad \text{per un rotore oblato}$$

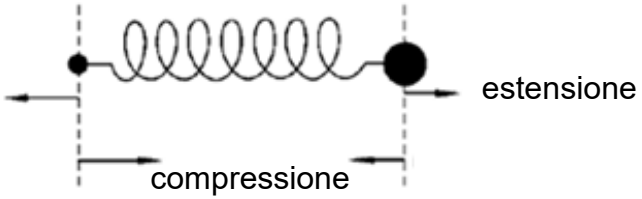
dove $\tilde{B} = \frac{1}{2}(B + C)$ per un rotore prolato

$\tilde{B} = \frac{1}{2}(B + A)$ per un rotore oblato

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.1 Oscillatore armonico

Una approssimazione per descrivere le vibrazioni di una molecola diatomica è quella di considerare il legame interatomico come un oscillatore armonico:



Per piccoli spostamenti, stretching e compressioni del legame seguono la legge di Hooke:

$$Forza\ di\ richiamo = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx$$

dove V è il potenziale, k è la costante elastica e $x = r - r_e$ è lo spostamento rispetto alla lunghezza di equilibrio r_e.

Integrando, $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$.

L'hamiltoniana dell'oscillatore armonico sarà:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

dove μ è la massa ridotta dei nuclei.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.1 Oscillatore armonico

Gli autovalori dell'energia dell'equazione di Schrodinger associata sono:

$$E_\upsilon = \hbar\omega\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)$$

dove $\upsilon = 0,1,2,..$ e ω sono le frequenze angolari classiche date da:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Quindi i livelli vibrazionali sono equispaziati di $\hbar\omega$ e il livello energetico più basso corrispondente a $\upsilon = 0$ ha energia $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$.

Le autofunzioni ψ_υ sono della forma:

$$\psi_\upsilon = \sqrt{\frac{1}{2^\upsilon \upsilon!\sqrt{\pi}}} H_\upsilon(y) e^{-\frac{y^2}{2}}$$

dove $H_\upsilon(y)$ sono **polinomi di Hermite** e $y = \sqrt{\frac{4\pi^2 \upsilon\omega}{h}} x$

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.1 Oscillatore armonico

I polinomi di Hermite sono:

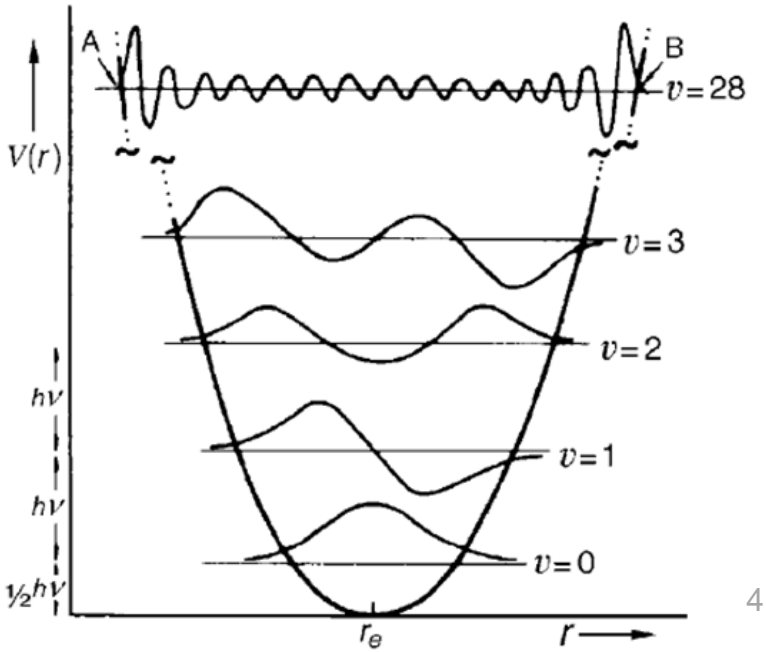
Table 1.4 Hermite polynomials for $v = 0$ to 5

v	$H_v(y)$	v	$H_v(y)$
0	1	3	$8y^3 - 12y$
1	$2y$	4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
2	$4y^2 - 2$	5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$

In Figura è rappresentato il potenziale $V(r)$ in funzione della lunghezza del legame r.

r_e rappresenta la lunghezza di equilibrio del legame.

Sono inoltre rappresentati i livelli energetici e le corrispondenti funzioni d'onda per $v = 0,1,2,3$ e 28.



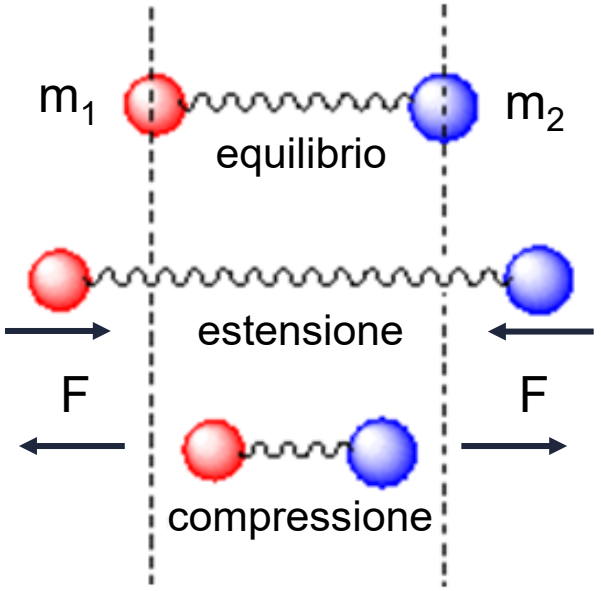
3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.1 Oscillatore armonico

I valori di k rappresentano la forza del legame.

Fisicamente, la forza del legame è influenzata repulsioni nucleari, repulsioni tra gli elettroni e attrazioni elettroni-nucleo.

Nessuno di questi fenomeni è però influenzato dalla massa nucleare e, quindi, k non dipende dalle masse degli atomi.



Come fatto per le rotazioni, introduciamo la funzione:

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

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

che permette di descrivere i livelli energetici in termini di frequenze, ovvero di una quantità misurabile.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.2 Spettri infrarossi

Partiamo sempre dall'elemento di matrice di dipolo di transizione tra due stati u_a e u_b definito come:

$$D_{ab} = \int u_a^* \boldsymbol{\mu} u_b dx$$

dove $\boldsymbol{\mu} = -e\boldsymbol{x}$ è l'operatore di dipolo e x è lo spostamento della distanza internucleare dall'equilibrio.

Il momento di dipolo μ è zero per una molecola diatomica omonucleare, $D_{ab} = 0$, e tutte le transizioni vibrazionali sono proibite.

Gli autostati sono le funzioni viste ψ_v e quindi:

$$D_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \boldsymbol{\mu} \psi_{v''} dx$$

$$\psi_v = \sqrt{\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi}}} H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}}$$

Per una molecola eteronucleare diatomica, $\mu \neq 0$ e varia con x.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.2 Spettri infrarossi

Per piccoli spostamenti, è possibile espandere in serie di Taylor μ attorno alla configurazione di equilibrio (identificata dal pedice e):

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu_e} + \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2\boldsymbol{\mu}}{dx^2}\right)_e x^2 + \cdots$$

L'elemento di matrice di transizione diventa:

$$D_{v'v''} = \boldsymbol{\mu_e} \int \psi^*_{v'} \psi_{v''} dx + \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dx}\right)_e \int \psi^*_{v'} x \psi_{v''} dx + \cdots$$

$$D_{v'v''} = \int \psi^*_{v'} \boldsymbol{\mu} \psi_{v''} dx$$

Poiché $\psi_{v'}$ e $\psi_{v''}$ sono autofunzioni della stessa hamiltoniana, allora se $v' \neq v''$ si ha che:

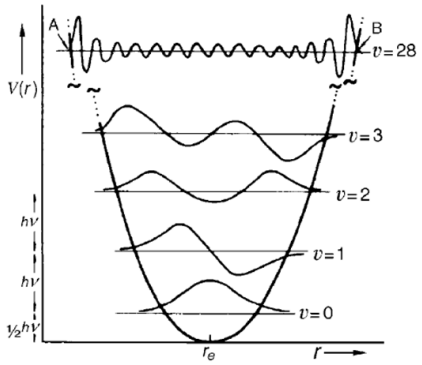
$$\int \psi^*_{v'} \psi_{v''} dx = 0$$

Quindi:

$$D_{v'v''} = \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dx}\right)_e \int \psi^*_{v'} x \psi_{v''} dx + \cdots$$

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.2 Spettri infrarossi



Utilizzando le espressioni trovate per ψ_v e sfruttando le proprietà di ricorrenza e ortogonalità dei polinomi di Hermite, è facile verificare che, come per le rotazioni, $D_{v'v''}$ è non nulla se:

$$\Delta v = \pm 1$$

Questa costituisce la regola di selezione per le vibrazioni.

Poiché tutti i livelli energetici vibrazionali sono equamente spaziati, tutte le transizioni obbedienti a questa regola di selezione sono coincidenti alla stessa frequenza angolare ω.

$$D_{v'v''} = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \psi^*_{v'} x \psi_{v''} dx$$

All'equilibrio termico, la popolazione N_v del v-esimo livello vibrazionale è legato alla popolazione N_0 del livello energeticamente più basso dalla relazione di Boltzmann: $\frac{N_v}{N_0} = e^{-\frac{E_v}{KT}}$

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

Se la molecola è in fase gassosa, ogni transizione vibrazionale dà origine a quella che viene definita una "banda" nello spettro.

La parola "linea" è riservata per descrivere una transizione tra due livelli di rotazione associati a due livelli di vibrazione diversa che danno origine alla struttura fine di una banda.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.3 Anarmonicità elettrica e meccanica

Lo sviluppo in serie di Taylor del momento di dipolo elettrico $\boldsymbol{\mu}$ contiene termini in x al secondo ordine e anche a potenze maggiori.

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu_e} + \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2\boldsymbol{\mu}}{dx^2}\right)_e x^2 + \cdots$$

Gli effetti di questi termini è nota come anarmonicità e poiché interessa le proprietà elettriche della molecola, la si identifica come anarmonicità elettrica.

Un effetto è quello di modificare la regola di selezione in $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

Poiché gli effetti di anarmonicità sono tipicamente piccoli, l'effetto è quello di contribuire allo spettro vibrazionale con intensità deboli quando $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \ldots,$.

Queste transizioni sono note come **overtoni vibrazionali**.

Quando invece si osserva la transizione $\Delta v = \pm 1$, si parla di **banda di vibrazione fondamentale**

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.3 Anarmonicità elettrica e meccanica

Così come il comportamento elettrico di una molecola diatomica non è accuratamente armonico, non lo è nemmeno il suo comportamento meccanico.

Il potenziale, i livelli di energia vibrazionale e le funzioni d'onda mostrate precedentemente sono state derivate assumendo che il movimento vibrazionale obbedisca alla legge di Hooke, a parte che r non sia molto diverso da r_e.

$$Forza\ di\ richiamo = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx$$

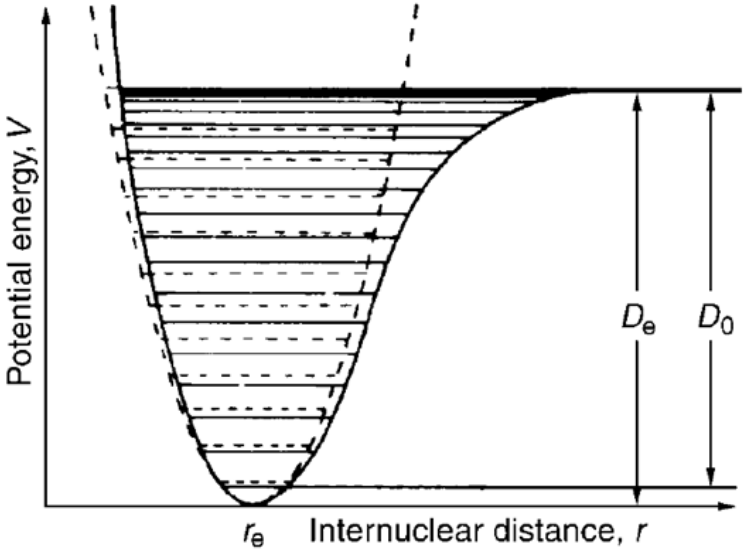
dove V è il potenziale, k è la costante elastica e $x = r - r_e$ è lo spostamento rispetto alla lunghezza di equilibrio r_e.

Per grandi valori di r la molecola si dissocia e si formano due atomi neutri che non si influenzano tra loro, quindi la costante elastica è zero ed r può quindi essere aumentata all'infinito senza alterare l'energia potenziale V.

Come risultato, la curva di energia potenziale si appiattisce in corrispondenza di $V = D_e$, dove D_e è l'energia di dissociazione misurata rispetto all'energia potenziale di equilibrio.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.3 Anarmonicità elettrica e meccanica



Potenziale di Morse

$$V(r) = D_e\left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$$

Quando si è vicino all'energia di dissociazione, la costante elastica $k \to 0$ e il legame si indebolisce. L'effetto è rendere la curva di energia potenziale più bassa rispetto a un oscillatore armonico, quando $r < r_e$.

A piccoli valori di r, le cariche positive sui due nuclei causano repulsione reciproca, che si oppone sempre più al loro avvicinamento. Di conseguenza, la curva di energia potenziale è più ripida rispetto a un oscillatore armonico.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.3 Anarmonicità elettrica e meccanica

Le deviazioni della curva di potenziale per una molecola reale rispetto a quella risultante dall'approssimazione dell'oscillatore armonico sono note come effetti di anarmonicità meccanica.

Una molecola può mostrare anarmonicità sia elettrica che meccanica, ma quest'ultima è generalmente più accentuata.

Anche l'anarmonicità meccanica dà come effetto quello di modificare la regola di selezione. Un effetto è quello di modificare la regola di selezione in $\Delta v = \pm 1$ con $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ con le transizioni di overtono $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \ldots$ molto più deboli rispetto alla transizione fondamentale $\Delta v = \pm 1$.

L'anarmonicità elettrica altera l'intensità (probabilità) delle transizioni vibrazionali.
L'anarmonicità meccanica altera anche la spaziatura dei livelli energetici.

I termini dell'oscillatore armonico vengono modificati da un'espansione in serie di $\left(v + \frac{1}{2}\right)$, restituendo quindi:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \cdots$$

dove ω_e è la frequenza angolare dell'oscillatore classico.

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.3 Anarmonicità elettrica e meccanica

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \cdots$$

I termini $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, … sono detti costanti anarmoniche e sono scritte in quella maniera perché a volte la funzione $G(v)$ si presenta nella forma:

$$G(v) = \omega_e \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \cdots\right]$$

Il motivo per cui il secondo addendo è negativo è che x_e ha sempre lo stesso segno per tutte le molecole diatomiche e quindi, includendo il segno negativo, x_e è sempre positivo. Gli altri termini dell'espressione possono essere sia positivi che negativi.

Le frequenze di transizione sono date da:

$$\omega = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) + \omega_e y_e \left(3v^2 + 6v + \frac{13}{4}\right)$$

3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.3.3 Anarmonicità elettrica e meccanica

Se consideriamo solo la prima correzione di anarmonicità ($y_e = 0$):

$$\omega = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1)$$

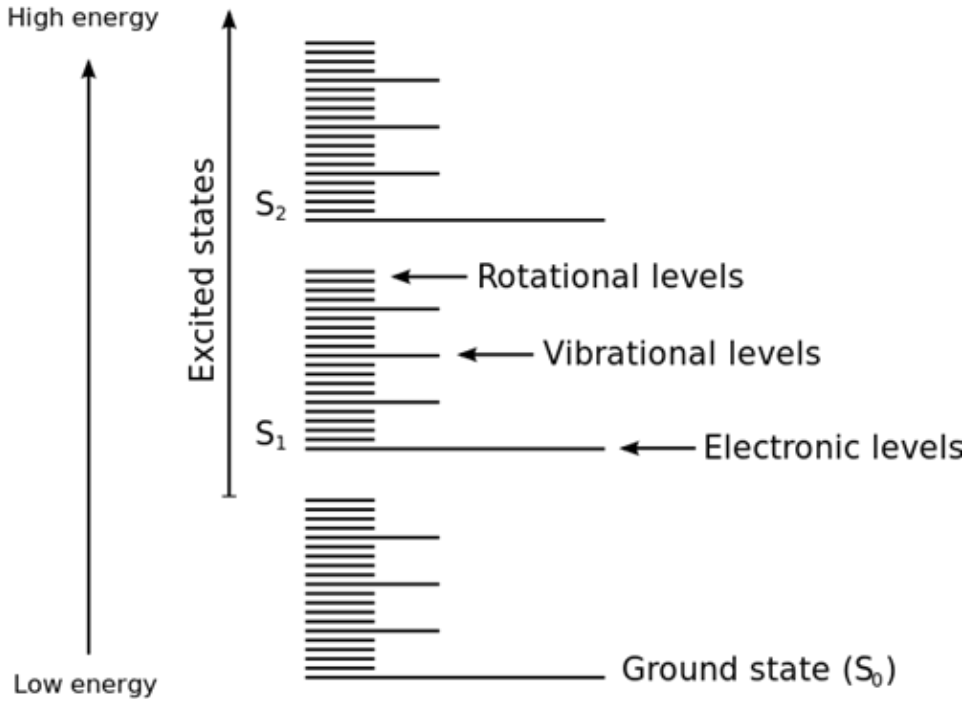
Δv=+1	"Fundamental" Band (e.g., 1←0,2←1)	$\bar{\nu}_{1\leftarrow 0} = G(1) - G(0) = \omega_e(1-2x_e)$ $\bar{\nu}_{2\leftarrow 1} = \omega_e(1-4x_e)$
Δv=+2	1st Overtone (e.g., 2←0,3←1)	$\bar{\nu}_{2\leftarrow 0} = 2\omega_e(1-3x_e)$
Δv=+3	2nd Overtone (e.g., 3←0,4←1)	$\bar{\nu}_{3\leftarrow 0} = 3\omega_e(1-4x_e)$

L'effetto dell'anarmonicità è quindi quello di generare livelli non equispaziati e finiti (energia di dissociazione finita) e di rendere (debolmente) permesse transizioni proibite.

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q

Le differenze energetiche tra livelli energetici rotazionali sono più piccole delle differenze tra i livelli vibrazionali, che a loro volta sono più piccole delle differenze in energia tra i livelli elettronici.



Quindi si ha un ventaglio di livelli energetici rotazionali associati ad ogni livello vibrazionale.

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q

Nella spettroscopia rotazionale pura, abbiamo assunto di osservare transizioni tra livelli energetici associati allo stesso livello vibrazionale.

Nella spettroscopia vibro-rotazionale, se consideriamo le regole di selezione $\Delta v = \pm 1$ e $\Delta J = \pm 1$, le transizioni possono avvenire tra due livelli rotazionali che appartengono a due livelli vibrazionali diversi.

Quando una molecola ha energia rotazionale e vibrazionale il termine energetico risultante S sarà la somma del contributo rotazionale dato da $F(J)$ e il contributo vibrazionale dato da $G(n)$, ovvero:

$$S = G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

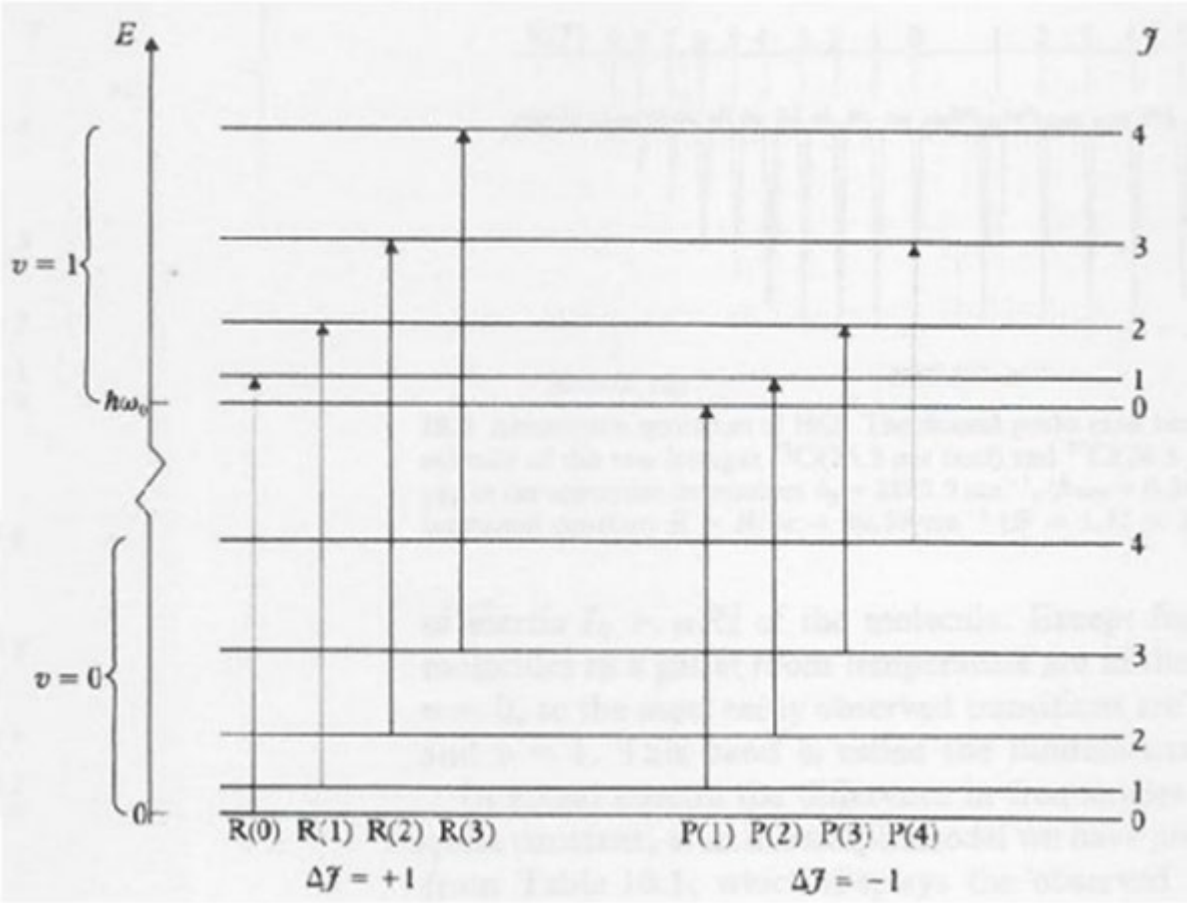
La parte rotazionale della transizione è soggetta alle stesse regole di selezione delle transizioni rotazionali pure.

Pertanto in assorbimento ($\Delta v = +1$), si avranno transizioni

- $\Delta J = +1$ che formeranno la branca $\boldsymbol{R}$
- $\Delta J = -1$ che formeranno la branca $\boldsymbol{P}$

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q



Ogni transizione della branca R viene indicata con $R(J)$ mentre ogni transizione della branca P con $P(J)$, dove J rappresenta il valore dello stato rotazionale di partenza.

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q

Se trascuriamo la distorsione centrifuga e i termini al secondo ordine ($x_e \sim 0$), le frequenze angolari delle transizioni della **branca *R*** ($v = 0 \rightarrow v = 1$) con $J \rightarrow J + 1$ saranno:

$$S = G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1)$$

$$\Delta J = +1$$

$$\omega[R(J)] = \frac{3}{2}\omega_e + B(J+1)(J+2) - \frac{1}{2}\omega_e - BJ(J+1) = \omega_e + 2B(J+1)$$

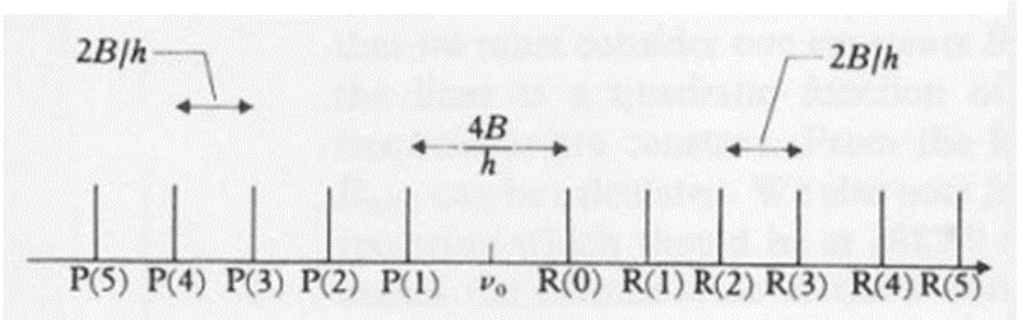
dove ω_e è la frequenza angolare della pura transizione vibrazionale.

Le frequenze delle transizioni della **branca *P*** ($v = 0 \rightarrow v = 1$) con $J - 1 \rightarrow J$ saranno:

$$\omega[P(J-1)] = \frac{3}{2}\omega_e + BJ(J-1) - \frac{1}{2}\omega_e - BJ(J+1) = \omega_e - 2BJ$$

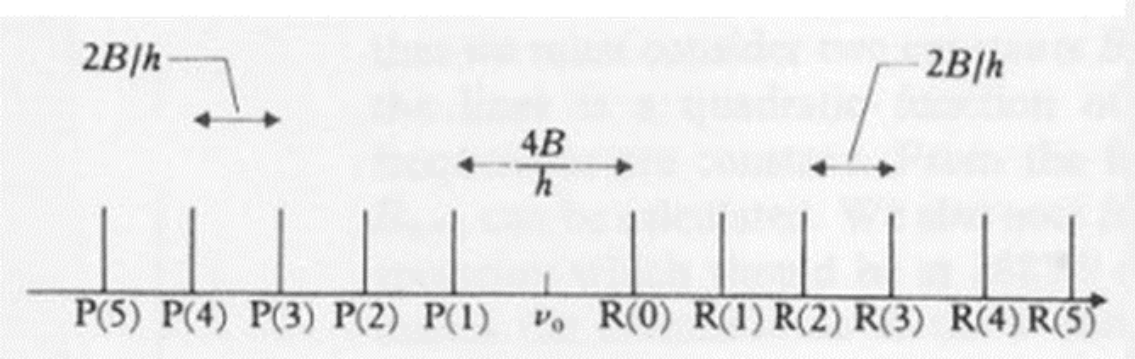
$$\Delta J = -1$$

Ne segue che la spaziatura tra linee della branca P è pari a $2B$, così come le linee della branca R e le frequenze di transizione si disporranno come segue:



3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q



La spaziatura tra la prima transizione della branca P, $P(1)$, e la prima transizione della branca R, $R(0)$, è pari a:

$$\omega[R(0)\,] - \omega[P(1)] = 4B$$

$$\omega[R(J)\,] = \omega_e + 2B(J+1)$$

$$\omega[P(J)\,] = \omega_e - 2BJ$$

Da una misura della frequenza centrale ω_e è possibile ricavare la costante di forza elastica k , mentre dalla misura della separazione fra due righe è possibile determinare la distanza di equilibrio tra gli atomi.

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

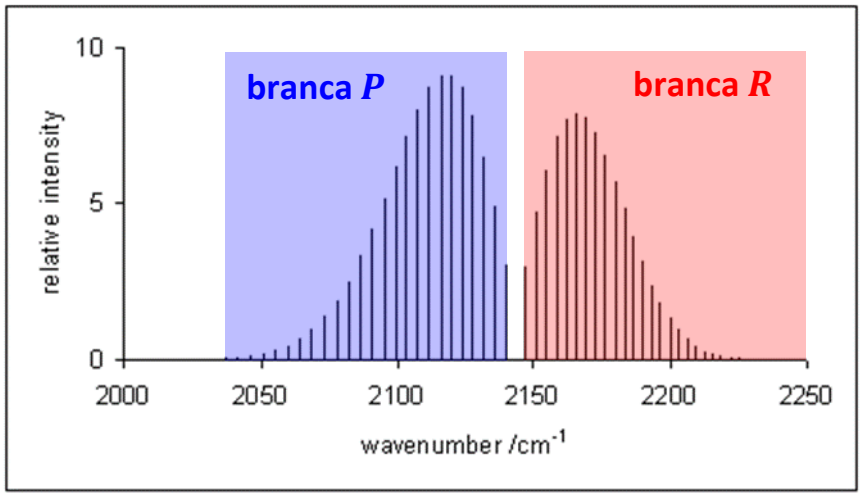
3.4.1 Branca P, R e Q

La distribuzione di intensità tra le transizioni rotazionali per ciascuna branca è governata principalmente dalla distribuzione termica di Boltzmann tra gli stati iniziali e quindi segue quella determinata per le transizioni puramente rotazionali:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-\frac{B\hbar J(J+1)}{KT}}$$

dove J rappresenta il livello energetico iniziale della transizione.

In definitiva, le due branche P e R si presentano come due bande:



3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q

Il fatto che le transizioni $\Delta J = 0$ sono proibite vuole dire che non sono permesse transizioni puramente vibrazionali.

Se fossero permesse, queste si collocherebbero tutte al centro del gap tra la banda P e R.

Le molecole che permettono queste transizioni, sono quelle che hanno un momento angolare elettronico in corrispondenza del livello elettronico fondamentale.

Un esempio è il monossido di azoto (NO).



N=O

La regola di selezione rotazionale per questa molecola è:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

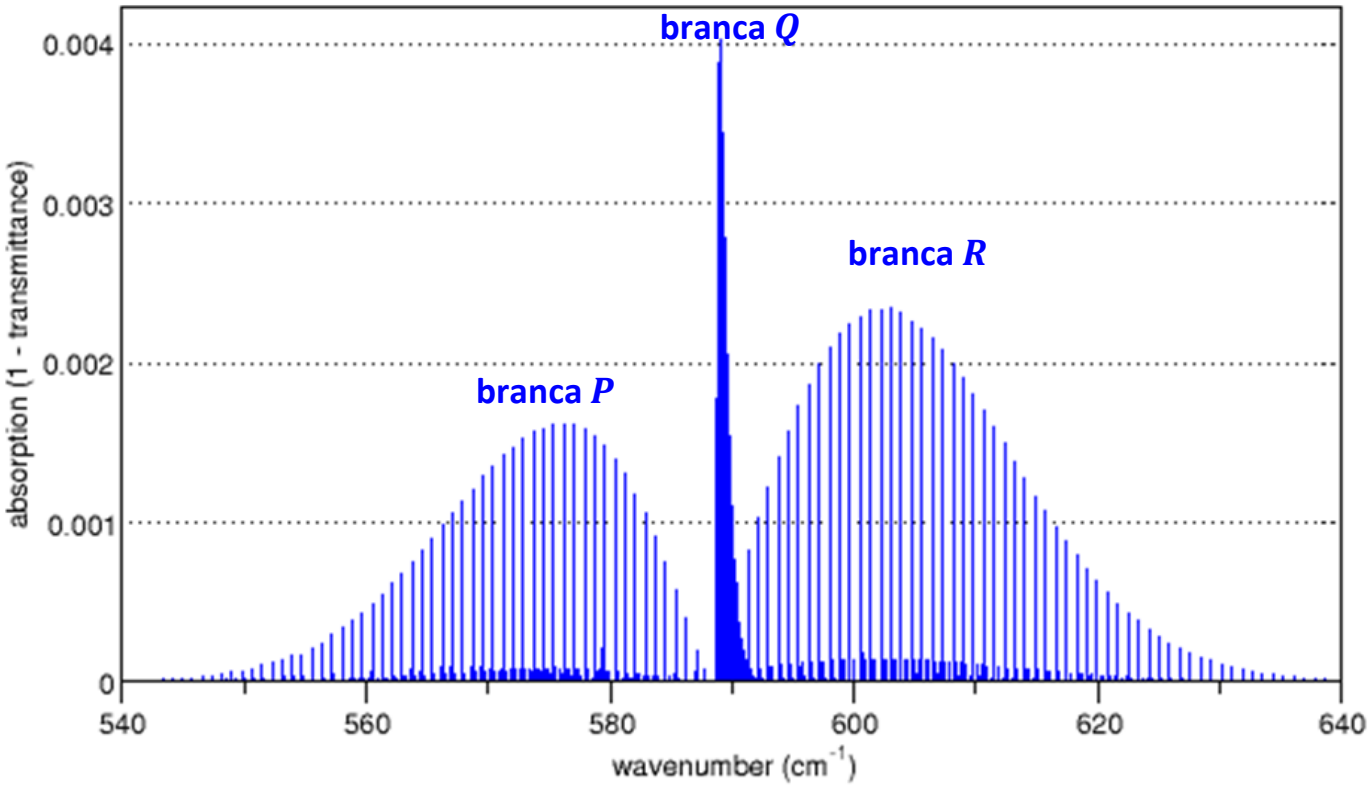
e assieme alle due branche P e R abbiamo la comparsa di una branca molto intensa e stretta che corrisponde alle transizioni $\Delta J = 0$ che formano la **branca Q**

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.1 Branca P, R e Q



N=O



3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.2 Asimmetria delle branche

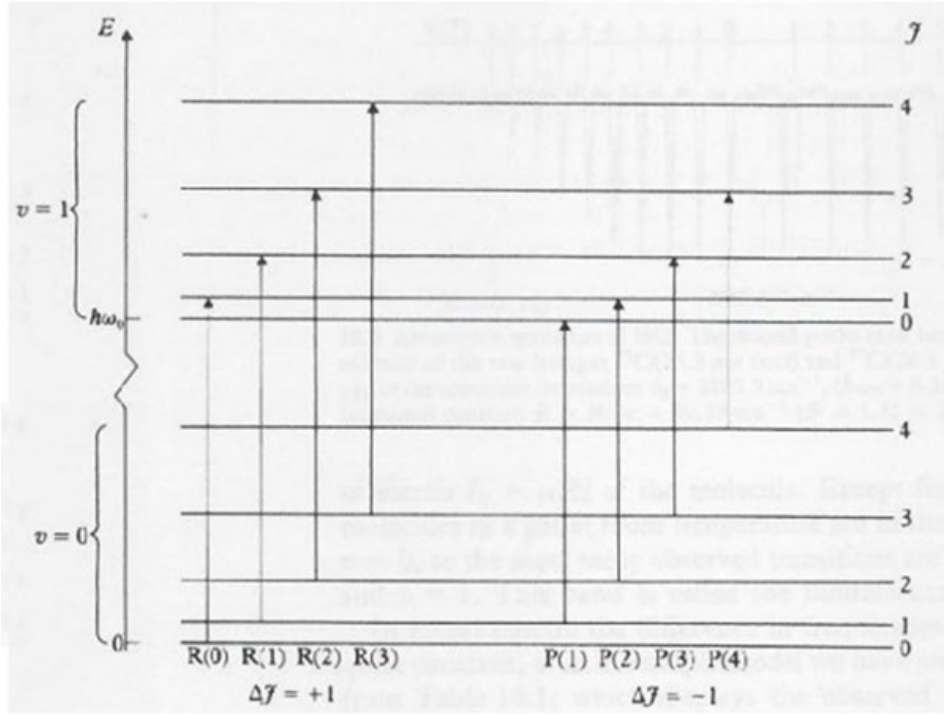
Le due branche P ed R non sono mai perfettamente simmetriche tra di loro.

Questa asimmetria è principalmente dovuta al fatto che il parametro B dipende dalla frequenza del livello vibrazionale, quindi occorre introdurre un B_0 corrispondente a tutti i livelli rotazionali della banda fondamentale di vibrazione ($v = 0$) e un B_1 corrispondente a tutti i livelli rotazionali della banda di primo overtono ($v = 1$).

Nell'analisi degli spettri roto-vibrazionali è possibile separare i due contributi.

Il metodo è noto come **metodo delle differenze**.

Le differenze in frequenza tra le transizioni che hanno lo stato superiore in comune dipendono solo dalle proprietà degli stati inferiori.



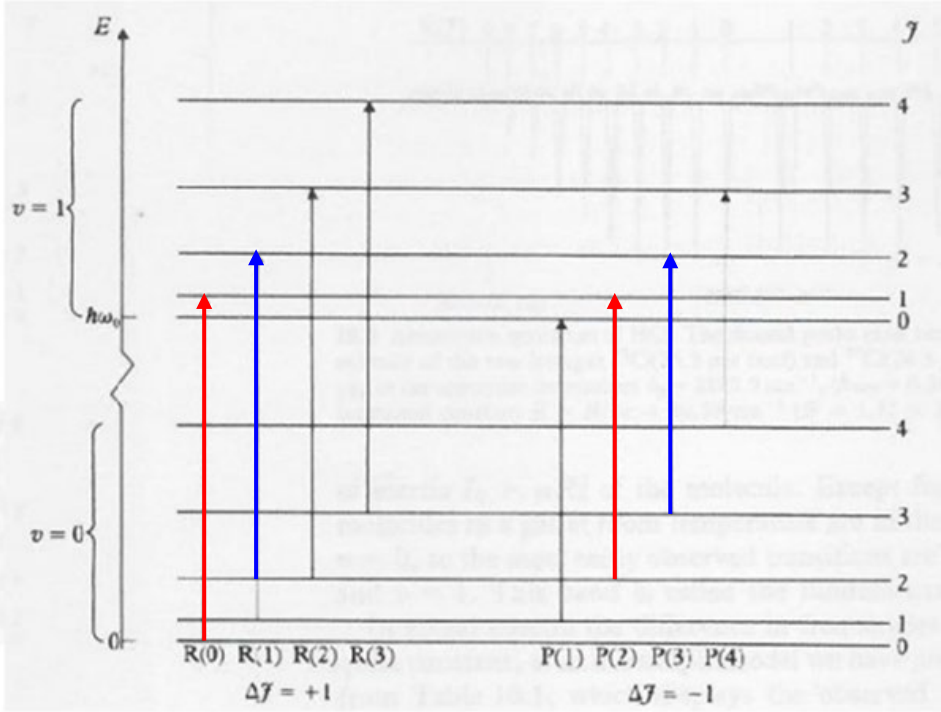
3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.2 Asimmetria delle branche

Allo stesso modo, le differenze in frequenza tra le transizioni con uno stato inferiore in comune dipendono solo dalle proprietà degli stati superiori.

Ad esempio le righe $R(0)$ e $P(2)$ hanno in comune lo stato superiore con $J' = 1$, quindi $\omega[R(0)\,] - \omega[P(2)]$ deve essere una funzione solo di B_0.

Stesso discorso vale per le righe $R(1)$ e $P(3)$.



Generalizzando:

$$\omega[R(J)\,] = \frac{3}{2}\omega_e + B_1(J+1)(J+2) - \frac{1}{2}\omega_e - B_0 J(J+1)$$

$$\omega[P(J)\,] = \frac{3}{2}\omega_e + B_1 J(J-1) - \frac{1}{2}\omega_e - B_0 J(J+1)$$

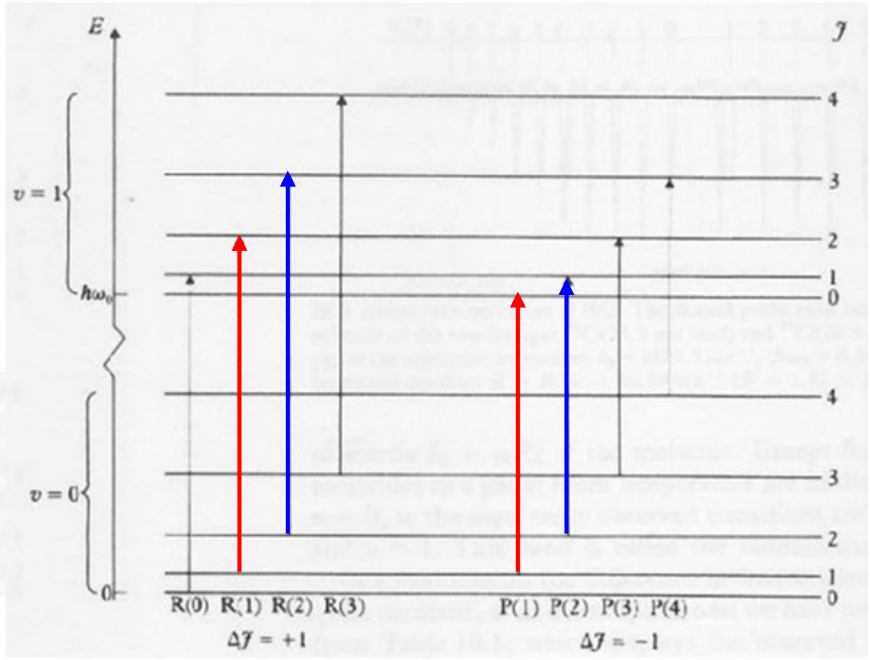
$$\begin{aligned}&\omega[R(J-1)\,] - \omega[P(J+1)] \\ &= \omega_e + B_1 J(J+1) - B_0 J(J-1) \\ &- [\omega_e + B_1 J(J+1) - B_0 (J+1)(J+2)] \\ &= B_0(J+1)(J+2) - B_0 J(J-1) = 4B_0\left(J + \frac{1}{2}\right)\end{aligned}$$

3.4 SPETTROSCOPIA ROTOVIBRAZIONALE

3.4.2 Asimmetria delle branche

$$\omega[R(J)\,] = \frac{3}{2}\omega_e + B_1(J+1)(J+2) - \frac{1}{2}\omega_e - B_0 J(J+1)$$

$$\omega[P(J)\,] = \frac{3}{2}\omega_e + B_1 J(J-1) - \frac{1}{2}\omega_e - B_0 J(J+1)$$



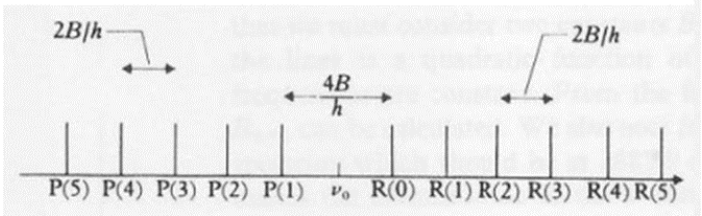
Similarmente, tutte le coppie transizioni $R(J)$ e $P(J)$ con lo stesso stato inferiore avranno una differenza spettrale pari a:

$$\omega[R(J)\,] - \omega[P(J)]$$
$$= \omega_e + B_1(J+1)(J+2) - B_0 J(J+1)$$
$$- [\omega_e + B_1 J(J-1) - B_0 J(J+1)]$$
$$= B_1(J+1)(J+2) - B_1 J(J-1) = 4B_1\left(J + \frac{1}{2}\right)$$

In questo caso il centro del gap tra le due branche non è esattamente al centro, ma ω_e comunque determinabile:

$$\omega[R(0)] = \omega_e + 2B_1$$

$$\omega[P(1)] = \omega_e - 2B_0$$



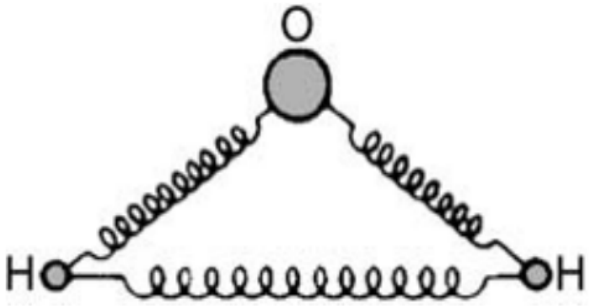
quindi: $\omega_e = \omega[R(0)] - 2B_1 = \omega[P(1)] + 2B_0$

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

Classicamente, possiamo immaginare i modi vibrazionali di una molecola come quelli di un set di sfere che rappresentano i nuclei, connessi tra loro da molle che obbediscono alla legge di Hooke, che simulano le forze agenti tra i nuclei.

Questa modellizzazione per la molecola di H_2O è illustrata in Figura:



I legami più forti tra i nuclei O e H sono rappresentati da molle più forti che forniscono resistenza allo stiramento dei legami.

Il legame più debole tra i nuclei di idrogeno non-legati è rappresentata da una molla più debole che fornisce resistenza all'aumento o alla diminuzione dell'angolo HOH.

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

Anche con questo semplice modello è chiaro che se uno dei nuclei subisce uno spostamento improvviso è molto probabile che l'intera molecola subisca un movimento molto complicato, costituito da una combinazione tra la piegatura dell'angolo e allungamento del legame.

Tali movimenti possono essere sempre scomposti come combinazione di **modi normali di vibrazione**.

> Un modo normale di vibrazione è quello in cui tutti i nuclei si muovono di moto armonico alla stessa frequenza di oscillazione, in fase ma generalmente con ampiezze differenti.

La forma dei modi normali di vibrazione può essere ottenuta a partire dalla conoscenza delle lunghezze e degli angoli di legame, e delle costanti elastiche della forza di allungamento del legame e di flessione dell'angolo, nell'approssimazione di modello a sfera e molla.

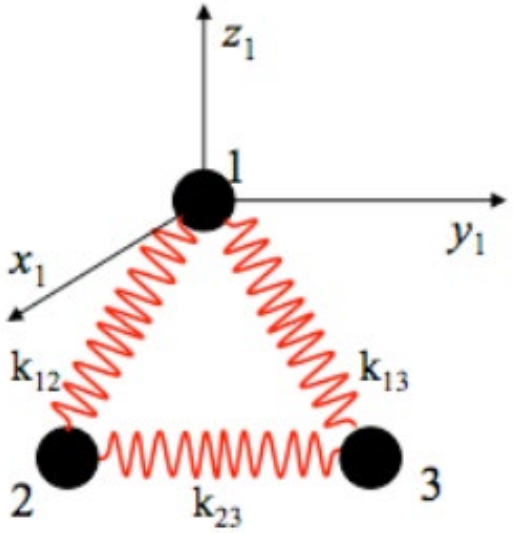
3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

Supponiamo di eccitare, mediante l'assorbimento di un fotone, una vibrazione della molecola rappresentata in Figura, assumendo che si sposti solo l'atomo **1**, ossia si abbia solo $\vec{r}_1 \neq 0$.

L'origine del sistema di riferimento è nella posizione di equilibrio di 1.

Per piccoli spostamenti la forza $\overrightarrow{F^1}$ sull'atomo **1** sarà



$$\begin{cases} F_x^1 = -k_{xx}^{11}x_1 - k_{xy}^{11}y_1 - k_{xz}^{11}z_1 \\ F_y^1 = -k_{yx}^{11}x_1 - k_{yy}^{11}y_1 - k_{yz}^{11}z_1 \\ F_z^1 = -k_{zx}^{11}x_1 - k_{zy}^{11}y_1 - k_{zz}^{11}z_1 \end{cases}$$

che in forma più compatta:

$$F_\alpha^1 = -\sum_{\beta=1}^{3} k_{\alpha\beta}^{11}x_\beta^1$$

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

$$F_\alpha^1 = -\sum_{\beta=1}^{3} k_{\alpha\beta}^{11} x_\beta^1$$

con $x_\beta^1 = (x_1, y_1, z_1)$ e $k_{\alpha\beta}^{11}$ è il tensore costante elastica relativo alla componente α della forza di richiamo sull'atomo **1** causata da uno spostamento nella direzione β.

Estendendo il moto al caso degli altri due atomi (**2** e **3**), si ottiene un sistema omogeneo con una matrice di coefficienti 9×9

$$\begin{cases} F_x^1 = -k_{xx}^{11} x_1 \ \ldots - k_{xx}^{12} x_2 \ \ldots - k_{xz}^{13} z_3 \\ \ldots\ldots\ldots\

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

Ci si chiede ora se esistano delle soluzioni per cui gli N atomi vibrino tutti alla stessa frequenza ω, di modo che ciascuna componente della forza agisca sulla medesima direzione, cioè se esistano modi normali di vibrazione tali che, se m_j è la massa dell'atomo j,

$$\begin{cases} F_x^1 = -\omega^2 m_1 x_1 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ F_z^N = -\omega^2 m_N z_N \end{cases}$$

ovvero:

$$F_\alpha^i = -\omega^2 \sum_{\beta=1}^{3} \sum_{j=1}^{N} m_j x_\beta^j \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

Eguagliando le due espressioni si ottiene:

$$F_\alpha^i = -\sum_{\beta=1}^{3} \sum_{j=1}^{N} k_{\alpha\beta}^{ij} x_\beta^j$$

$$\sum_{\beta=1}^{3} \sum_{j=1}^{N} \left(k_{\alpha\beta}^{ij} - \omega^2 m_j \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \right) x_\beta^j = 0$$

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

che ha soluzioni non banali se e solo se si annulla il determinante di dimensione $3N \times 3N$ dei coefficienti:

$$\begin{vmatrix} k_{xx}^{11} - \omega^2 m_1 & k_{xy}^{11} & \dots & k_{zz}^{1N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{xx}^{1N} & k_{xy}^{1N} & \dots & k_{zz}^{NN} - \omega^2 m_N \end{vmatrix} = 0$$

Questa equazione ha $3N$ radici $\omega_1 \dots \omega_{3N}$ che rappresentano i modi normali della molecola.

Alcune di queste radici sono sempre nulle:

- 6 radici in una molecola generica (3 traslazioni del centro di massa e 3 rotazioni)
- 5 radici in una molecola lineare (la rotazione attorno all'asse, avendo momento d'inerzia I = 0, è "congelata").

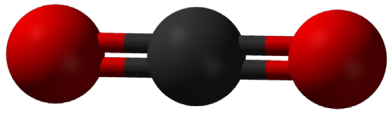
In definitiva, una molecola ha:

- $\mathbf{3N - 5}$ modi di vibrazione se è **lineare**
- $\mathbf{3N - 6}$ modi di vibrazione se è **non-lineare**

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.1 Modi normali di vibrazione

CO_2 (simmetria $D_{\infty h}$)



$o_1 = 1353.6\ cm^{-1}$



$o_2 = 672.6\ cm^{-1}$



$o_3 = 2396.3\ cm^{-1}$





Vibrazioni “degeneri”: stessa frequenza, ortogonali

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

In un'approssimazione analoga a quella che abbiamo usato per una molecola biatomica, ciascuna delle vibrazioni di una molecola poliatomica può essere considerata armonica.

In meccanica quantistica, nell'approssimazione dell'oscillatore armonico, i valori del termine vibrazionale $G(v_i)$ associati a ciascuna vibrazione normale i, tutti considerati non degeneri, sono dati da:

$$G(v_i) = \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

dove ω_i è la frequenza angolare classica di vibrazione e v_i è il numero quantico vibrazionale che assume valori $0,1,2$ …

In generale, per le vibrazioni con un grado di degenerazione d_i, l'espressione precedente diventa:

$$G(v_i) = \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

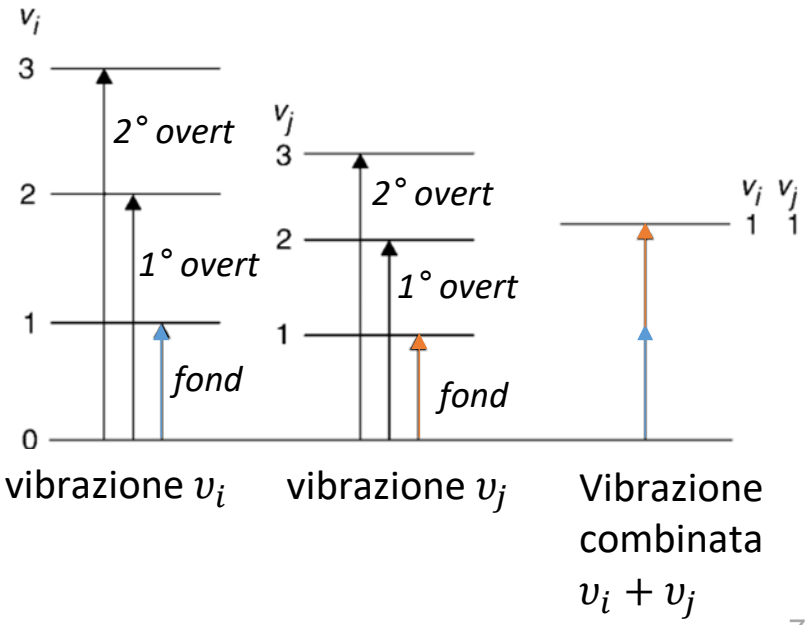
Come per una molecola diatomica, la regola di selezione generale per le transizioni vibrazionali è:

$$\Delta v_i = \pm 1$$

per ogni vibrazione, con $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3$ per le transizioni di overtono, generalmente più deboli.

Inoltre, c'è la possibilità di combinazioni di transizioni che implicano transizioni a stati eccitati in cui è eccitata più di una vibrazione normale.

Un esempio di transizione combinata che coinvolge due vibrazioni v_i e v_j è in Figura.



3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

Affinché le transizioni vibrazionali siano consentite nello spettro dell'infrarosso, ci deve essere un cambiamento del momento di dipolo.

Questo requisito richiede ulteriori regole di selezione che dipendono dalle proprietà di simmetria della molecola.

Tuttavia, le intensità dipendono dall'entità della variazione del momento di dipolo: queste possono essere così piccole per alcune vibrazioni che, sebbene le transizioni siano consentite, sono troppo deboli per essere osservate.

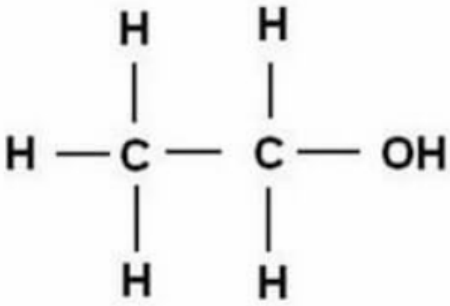
Sebbene, in generale, un modo normale di vibrazione implichi il movimento di tutti gli atomi in una molecola, ci sono circostanze in cui il movimento è più o meno localizzato in una parte della molecola.

Ad esempio, se la vibrazione coinvolge lo stiramento o la flessione di un terminale $X - Y$, dove X è più pesante rispetto a Y, i numeri d'onda delle vibrazioni corrispondenti sono pressoché indipendenti del resto della molecola a cui è attaccata $X - Y$.

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

Ad esempio, nell'alcool etilico CH_3CH_2OH i moti di vibrazione del gruppo OH sono approssimativamente quelli che si avrebbe se questo fosse attaccato a una massa infinita da un legame le cui costanti di forza sono tipiche di un legame OH.



Per questo motivo si parla di un numero d'onda tipico di uno stiramento OH, per il quale viene utilizzato il simbolo $v(OH)$, che può variare da 3590 a 3650 cm^{-1}.

L'intervallo dei numeri d'onda è piccolo e riflette la dipendenza relativamente debole dalle immediate vicinanze del gruppo.

Un numero d'onda così tipico è chiamato numero d'onda di gruppo o, comunemente, **frequenza di gruppo**.

Un altro numero d'onda del gruppo OH è la vibrazione di bending che è tipicamente compresa tra 1050 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}.

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

Altre circostanze generali in cui le vibrazioni normali tendono a essere localizzate in un particolare gruppo di atomi si verificano quando c'è una catena di atomi in cui la costante elastica tra di essi è molto diversa da quella tra gli altri atomi nella catena.

Ad esempio, nella molecola $HC \equiv C - CH = CH_2$ le costanti elastiche dei legami $C - C$, $C = C$ e $C \equiv C$ sono piuttosto dissimili.

Ne consegue che i movimenti di stretching dei legami non sono fortemente accoppiati e che ogni numero d'onda di vibrazione di stiramento è tipico del gruppo $C - C$, $C = C$ e $C \equiv C$.

Non tutte le parti di una molecola sono caratterizzate da vibrazioni di gruppo. Molti modi normali comportano un forte accoppiamento tra movimenti di stiramento o flessione degli atomi.

Tali vibrazioni sono chiamate vibrazioni scheletriche (**skeleton vibrations**) e tendono ad essere specifiche per una particolare molecola.

Per questo motivo la regione in cui si verificano maggiormente le vibrazioni scheletriche, da circa 1300 cm^{-1} in giù, è talvolta chiamata **regione di fingerprint**.

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

Skeleton Vibrations e nomenclature

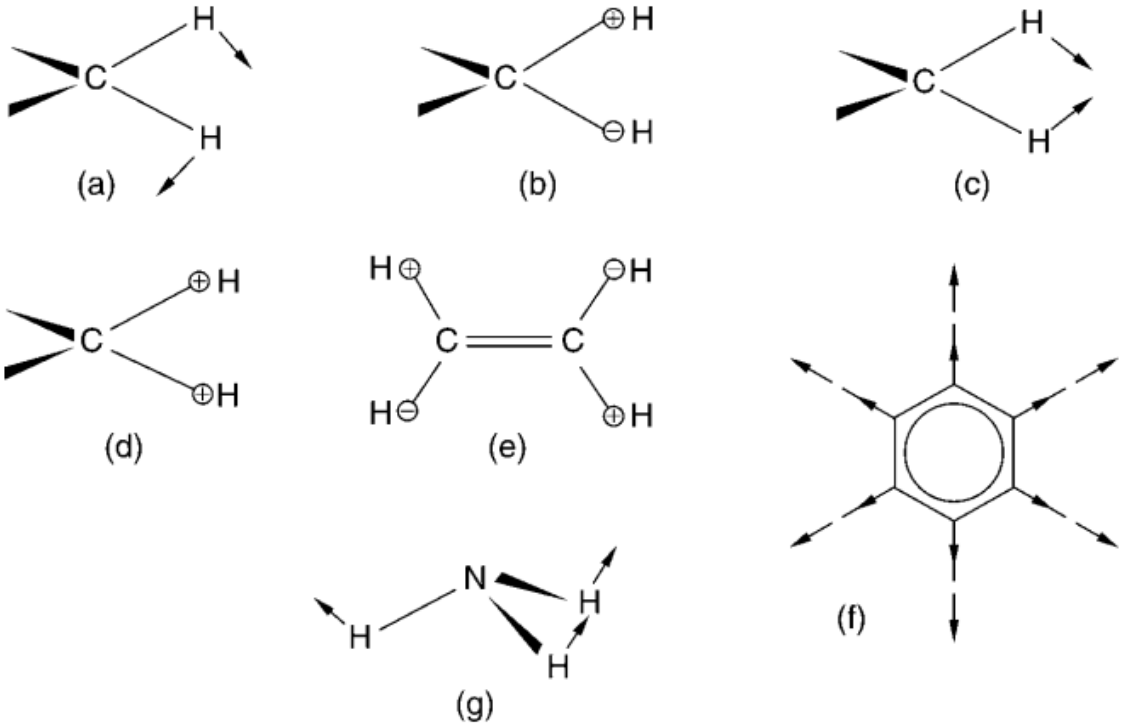
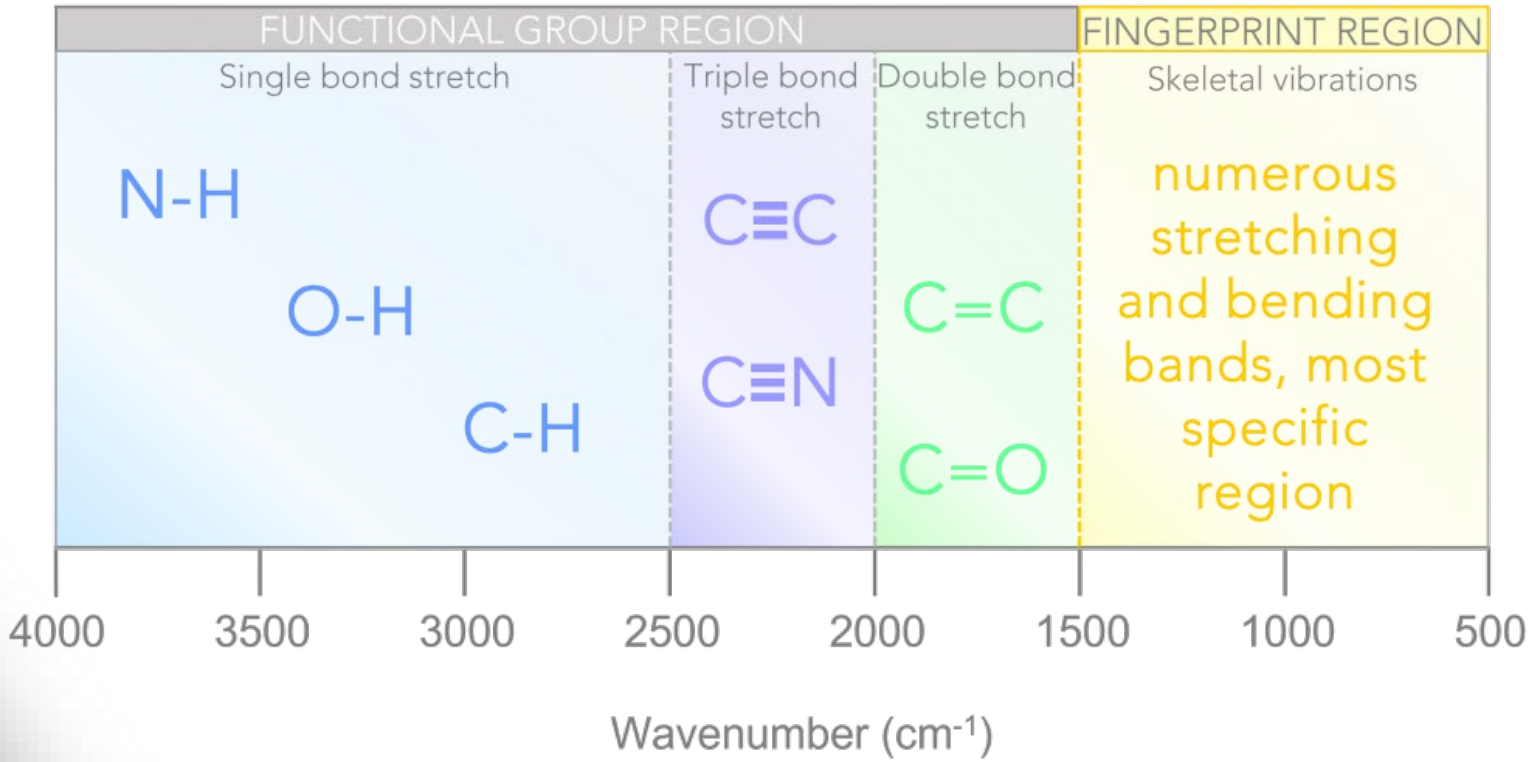


Figure 6.13 Illustration of (a) rocking, (b) twisting, (c) scissoring and (d) wagging vibrations in a CH_2 group. Also shown are (e) the torsional vibration in ethylene, (f) the ring-breathing vibration in benzene and (g) the inversion, or umbrella, vibration in ammonia

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo



3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

CO_2 (simmetria $D_{\infty h}$)

o_1 = 1353.6 cm^{-1}



Non IR attiva

o_2 = 672.6 cm^{-1}



IR attiva

o_3 = 2396.3 cm^{-1}



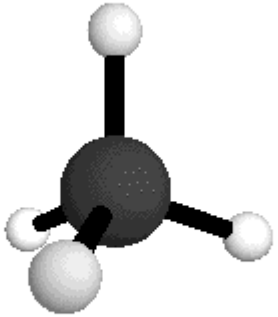
IR attiva

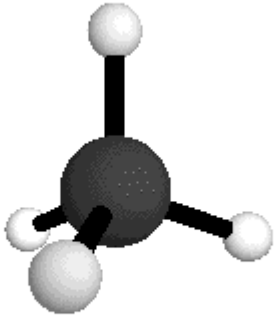
3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

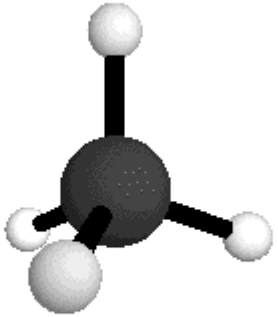
3.5.2 Vibrazioni di gruppo

CH_4 (simmetria T_d)

o_1 = 3025.5 cm^{-1} **o_2 = 3156.8 cm^{-1}** **o_3 = 1367.4 cm^{-1}**







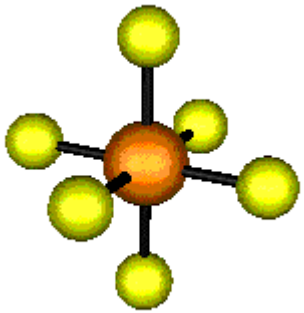
Non IR attiva **IR attiva** **IR attiva**

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

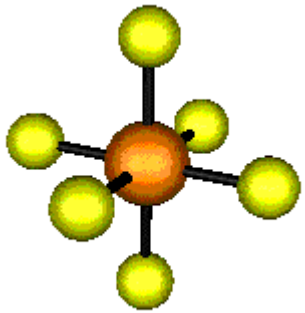
SF_6 (simmetria O_h)

o_1 = 774.5 cm^{-1}



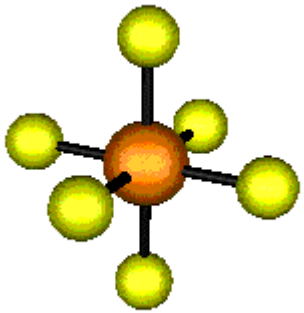
Non IR attiva

o_2 = 947.9 cm^{-1}



IR attiva

o_3 = 523.6 cm^{-1}



IR attiva

3.5 MOLECOLE POLIATOMICHE

3.5.2 Vibrazioni di gruppo

Nello spettro infrarosso l'intensità dell'assorbimento dovuto a una particolare vibrazione dipende dalla variazione del momento di dipolo durante la vibrazione, simile a quella di una molecola biatomica.

Ad esempio, la vibrazione di allungamento del legame $C = O$ fortemente polare fornisce una banda di assorbimento forte, mentre quella del legame $C = C$ fornisce una banda debole.

Infatti, se il legame $C = C$ è in una molecola simmetrica come $H_2C = CH_2$ non vi è alcuna variazione del momento di dipolo e la vibrazione è inattiva all'infrarosso.

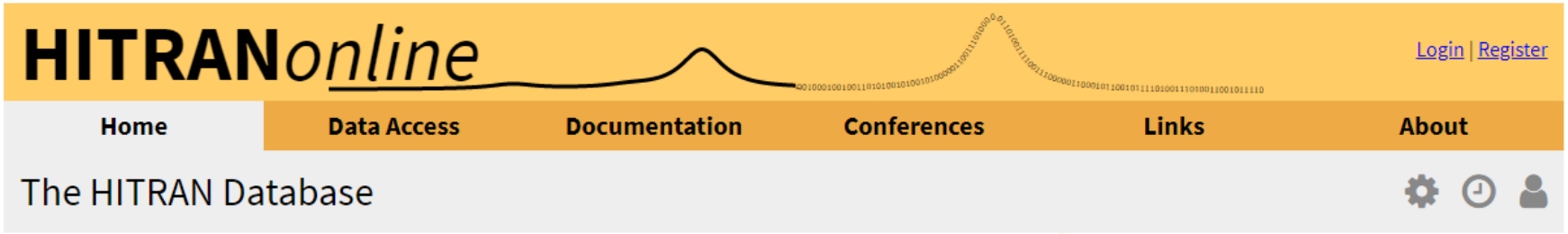
Se il legame $C = C$ è della molecola $HFC = CH_2$, c'è una piccola variazione del momento di dipolo dovuto all'allungamento del legame ma chiaramente non una variazione così grande come quella dovuta allo stiramento del legame $C - F$.

Così come i numeri d'onda delle vibrazioni di gruppo sono abbastanza costanti da una molecola all'altra, così sono anche le loro intensità.

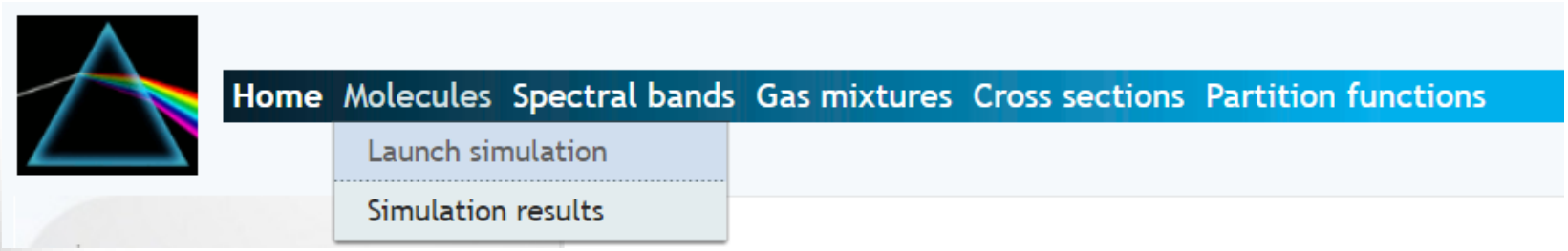
Ad esempio, se una molecola fosse testata per la presenza di un legame $C - F$, non solo deve esserci una banda di assorbimento dell'infrarosso dovuta allo stiramento del legame a circa 1100 cm cm^{-1}, ma deve anche essere intensa.

3.6 HITRAN DATABASE

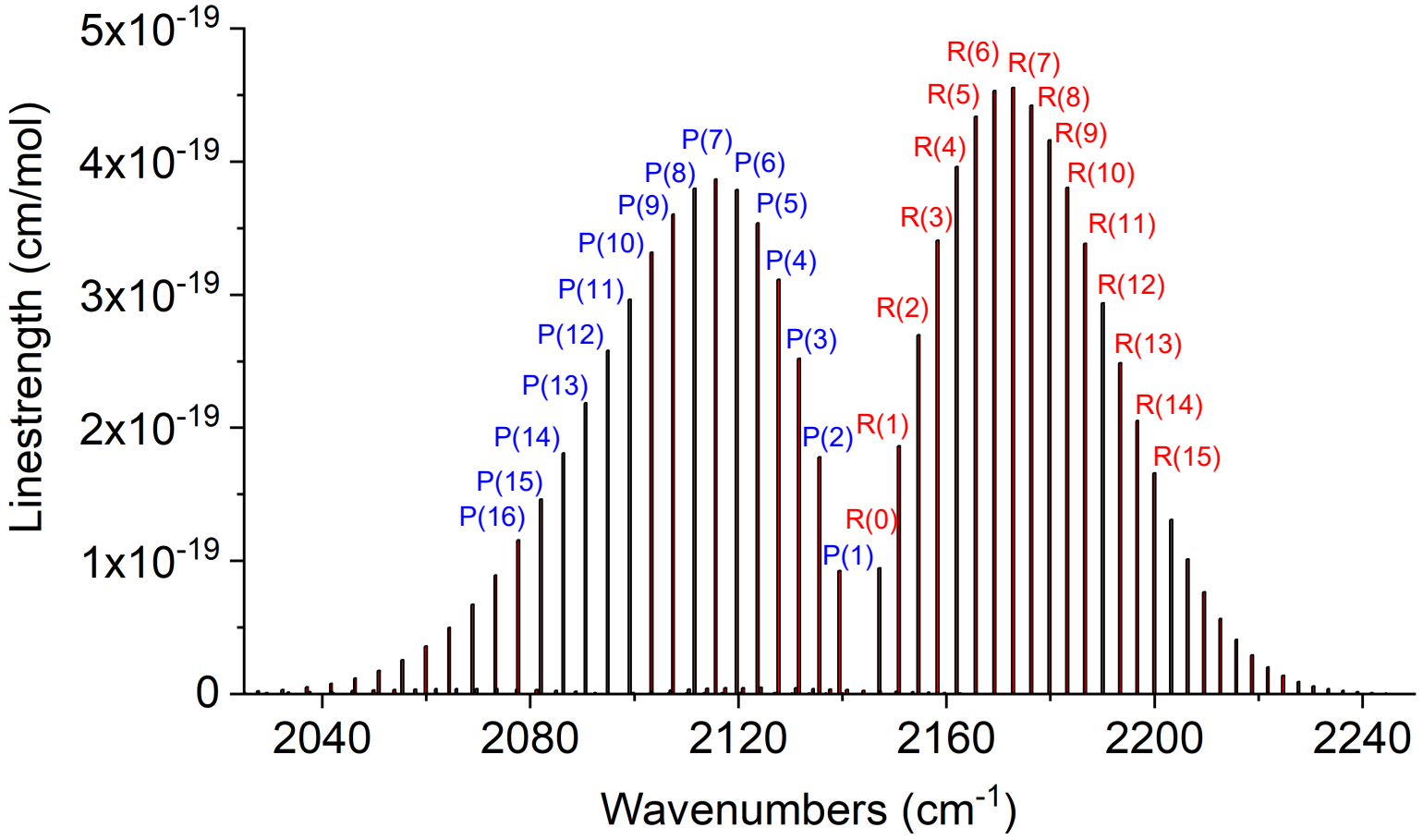
https://hitran.org/



https://spectra.iao.ru/



3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO



3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

Determiniamo la costante rotazionale B.

Utilizziamo **metodo delle differenze**: le differenze in frequenza tra le transizioni che hanno lo stato superiore in comune dipendono solo dalle proprietà degli stati inferiori.

$$\omega[R(J-1)\,] - \omega[P(J+1)] = 4B_0\left(J+\frac{1}{2}\right)$$

Allo stesso modo, le differenze nel numero d'onda tra le transizioni con uno stato inferiore in comune dipendono solo dalle proprietà degli stati superiori.

$$\omega[R(J)\,] - \omega[P(J)] = 4B_1\left(J+\frac{1}{2}\right)$$

Come prima cosa occorre convertire i numeri d'onda in frequenza angolare perché B_0 e B_1 sono espressi in unità di frequenza angolare.

La frequenza angolare ω è legata alla frequenza υ

$$\omega = 2\pi\upsilon$$

che a sua volta è legata alla lunghezza d'onda λ e al numero d'onda $\tilde{\nu}$:

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}$$

dove c è la velocità della luce.

3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

Quindi unendo le espressioni:

$$\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$$

Poiché $\tilde{\nu}$ è espresso in [cm^{-1}], $c = 0.03\ THz \cdot cm$

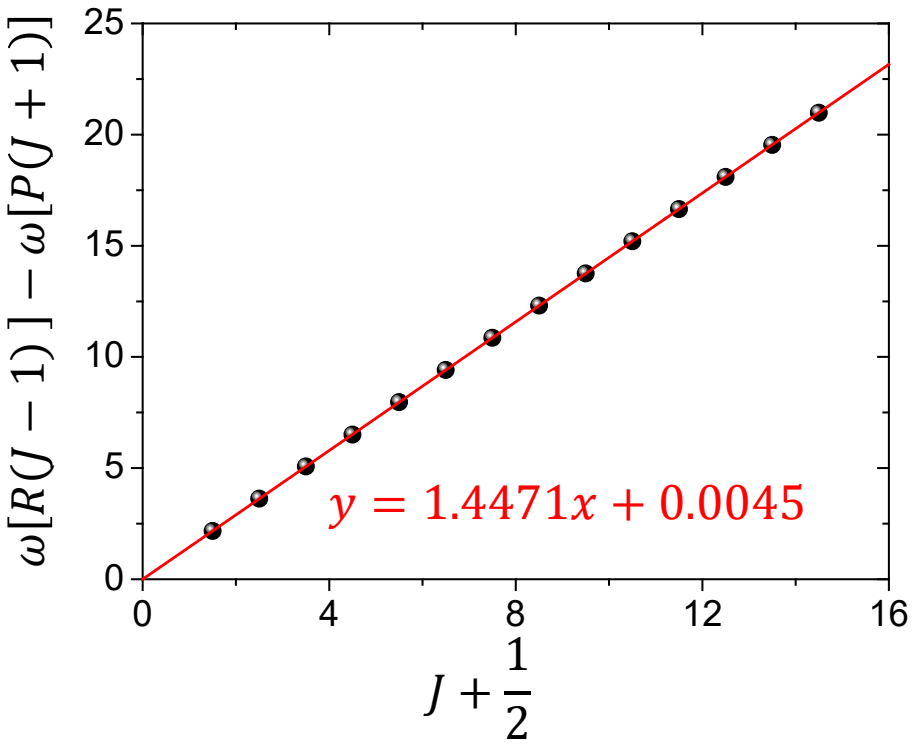
Linea	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ω (THz)
P(1)	2139.43	403.069
P(2)	2135.55	402.338
P(3)	2131.63	401.599
P(4)	2127.68	400.855
P(5)	2123.79	400.122
P(6)	2119.68	399.348
P(7)	2115.63	398.585
P(8)	2111.54	397.814
P(9)	2107.42	397.038
P(10)	2103.27	396.256
P(11)	2099.08	395.467
P(12)	2094.86	394.672
P(13)	2090.61	393.871
P(14)	2086.32	393.063
P(15)	2082	392.249
P(16)	2077.65	391.429

Linea	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ω (THz)
R(0)	2147.08	404.510
R(1)	2150.86	405.222
R(2)	2154.59	405.925
R(3)	2158.3	406.624
R(4)	2161.97	407.315
R(5)	2165.6	407.999
R(6)	2169.2	408.677
R(7)	2172.76	409.348
R(8)	2176.28	410.011
R(9)	2179.77	410.669
R(10)	2183.22	411.319
R(11)	2186.64	411.963
R(12)	2190.02	412.600
R(13)	2193.36	413.229
R(14)	2196.66	413.851
R(15)	2199.93	414.467

3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

Determiniamo B_0 : $\omega[R(J-1)\,] - \omega[P(J+1)] = 4B_0\left(J+\frac{1}{2}\right)$

J		
1	R(0)-P(2)	2.172
2	R(1)-P(3)	3.623
3	R(2)-P(4)	5.070
4	R(3)-P(5)	6.502
5	R(4)-P(6)	7.967
6	R(5)-P(7)	9.414
7	R(6)-P(8)	10.863
8	R(7)-P(9)	12.310
9	R(8)-P(10)	13.755
10	R(9)-P(11)	15.202
11	R(10)-P(12)	16.647
12	R(11)-P(13)	18.092
13	R(12)-P(14)	19.537
14	R(13)-P(15)	20.980

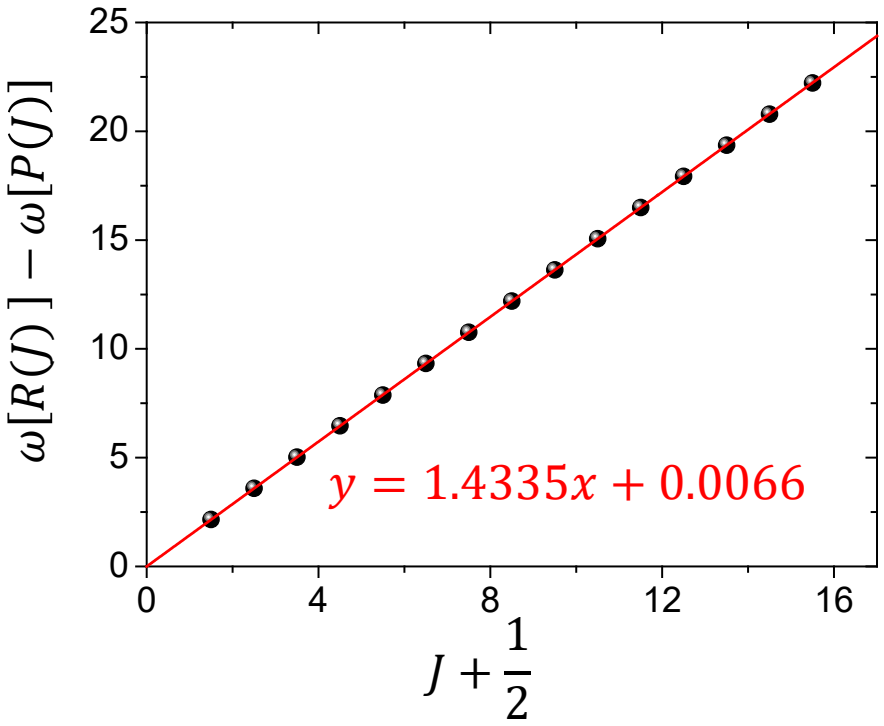


$$B_0 = 0.362\ THz$$

3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

Determiniamo B_1 : $\omega[R(J)\,] - \omega[P(J)] = 4B_1\left(J + \frac{1}{2}\right)$

J		
1	R(1)-P(1)	2.153
2	R(2)-P(2)	3.587
3	R(3)-P(3)	5.025
4	R(4)-P(4)	6.460
5	R(5)-P(5)	7.877
6	R(6)-P(6)	9.330
7	R(7)-P(7)	10.763
8	R(8)-P(8)	12.197
9	R(9)-P(9)	13.631
10	R(10)-P(10)	15.063
11	R(11)-P(11)	16.496
12	R(12)-P(12)	17.928
13	R(13)-P(13)	19.358
14	R(14)-P(14)	20.788
15	R(15)-P(15)	22.218



$$B_1 = 0.358\ THz$$

3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

Nota la costante reticolare, possiamo determinare la lunghezza del legame $C - O$. La costante reticolare B è definita come:

$$B = \frac{h}{4\pi I} = \frac{h}{4\pi\mu r^2}$$

dove la massa ridotta μ è definita come:

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O}$$

Sapendo che: $m_C = 12u$ è la massa dell'atomo di carbonio

$m_O = 16u$ è la massa dell'atomo di ossigeno

con $u = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg unità di massa atomica unificata

La massa ridotta sarà:

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12 \cdot 16u^2}{28u} = 6.86\, u$$

3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

In definitiva possiamo determinare la lunghezza del legame $C-O$ direttamente dall'espressione $B_{0,1}[Hz] = \frac{h[\boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{s}]}{4\pi\mu[\boldsymbol{kg}]r^2[\boldsymbol{m^2}]}$, con $h = 6.626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$:

$$r = \sqrt{\frac{h}{4\pi\mu B_{0,1}}}$$

Usando $B_0 = 0.358\ THz$:

$$r_0 = \sqrt{\frac{h}{4\pi\mu B_{0,1}}} = \sqrt{\frac{6.626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s}{4 \cdot 3.14 \cdot 6.86 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \cdot 0.358 \cdot 10^{12}\ Hz}} = 113.72\ pm$$

Usando $B_1 = 0.362\ THz$:

$$r_1 = \sqrt{\frac{h}{4\pi\mu B_{0,1}}} = \sqrt{\frac{6.626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s}{4 \cdot 3.14 \cdot 6.86 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \cdot 0.358 \cdot 10^{12}\ Hz}} = 113.18\ pm$$

3.7 ESEMPIO: BANDA FONDAMENTALE DELLA CO

Possiamo adesso determinare la frequenza classica di vibrazione:

$$\omega_e = \omega[R(0)] - 2B_1 = \omega[P(1)] + 2B_0$$

Sostituendo:

$$\omega_{e,0} = \omega[R(0)] - 2B_1 = 404.510\,THz - 0.716\,THz = 403.794\,THz$$

$$\omega_{e,1} = \omega[P(1)] + 2B_0 = 403.069\,THz + 0.724\,THz = 403.793\,THz$$

Nota la frequenza classica di vibrazione, possiamo determinare la costante elastica k :

$$k = \omega_e^2 \mu$$

Sostituendo i valori:

$$k = 403.79^2 \cdot 10^{24} Hz \cdot 6.86 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 1855.96\ \frac{N}{m}$$