

CAPITOLO III

SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

3.1 I livelli energetici di una molecola

Una delle caratteristiche più interessanti della meccanica quantistica è che quando un sistema fisico è costituito da più parti ciascuna delle quali può essere descritta in modo completo allora le autofunzioni totali del sistema possono essere descritte come prodotto delle autofunzioni di ciascuna parte e gli autovalori (per esempio l'energia) totali sono dati dalla somma degli autovalori di ciascuna parte.

Questa proprietà è estremamente utile perché ci permette di separare un grosso problema in una serie di problemi più semplici.

Determinare esattamente i livelli energetici di una molecola non è una cosa semplice, infatti anche per molecole semplici il numero di variabili è estremamente alto per cui una elaborazione matematica esatta risulterebbe impossibile.

Considerando ad esempio una semplice molecola biatomica dovremmo considerare i due nuclei (che a loro volta sono composti da protoni e neutroni ed altre particelle che non staremo nemmeno a nominare), gli elettroni, le interazioni tra queste particelle, le vibrazioni dei nuclei e le rotazioni della molecola.

Fortunatamente nel caso pratico possiamo introdurre delle approssimazioni che ci permettono di affrontare il problema in modo più semplice e con notevole precisione. Naturalmente le approssimazioni che noi introduciamo comportano degli errori che noi potremo valutare ed eventualmente correggere in modo da descrivere in maniera più dettagliata il nostro sistema.

La prima approssimazione che noi introduciamo è l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Essa prende spunto dal fatto che la massa degli elettroni è molti più piccola di quella dei nuclei: questo vuol dire che gli elettroni si muovono molto più

velocemente dei nuclei quindi descrivendo il moto degli elettroni noi possiamo considerare i nuclei fissi in una certa posizione, naturalmente una variazione della posizione dei nuclei influenza il comportamento degli elettroni che si riarrangiano continuamente attorno alla nuova posizione dei nuclei, e vedremo in seguito come tale influenza si fa risentire.

Analogamente quando noi trattiamo il moto dei nuclei, cioè le vibrazioni, possiamo considerare che gli elettroni, data la loro velocità costituiscano una certa distribuzione di carica che noi consideriamo costante e che possiamo trattare come parte dell'energia potenziale in cui i nuclei si muovono.

Con altre approssimazioni che vedremo in seguito possiamo separare l'energia vibrazionale da quella rotazionale ed infine da quella traslazionale facendo coincidere l'origine del nostro sistema di coordinate con il baricentro della molecola.

Abbiamo quindi che:

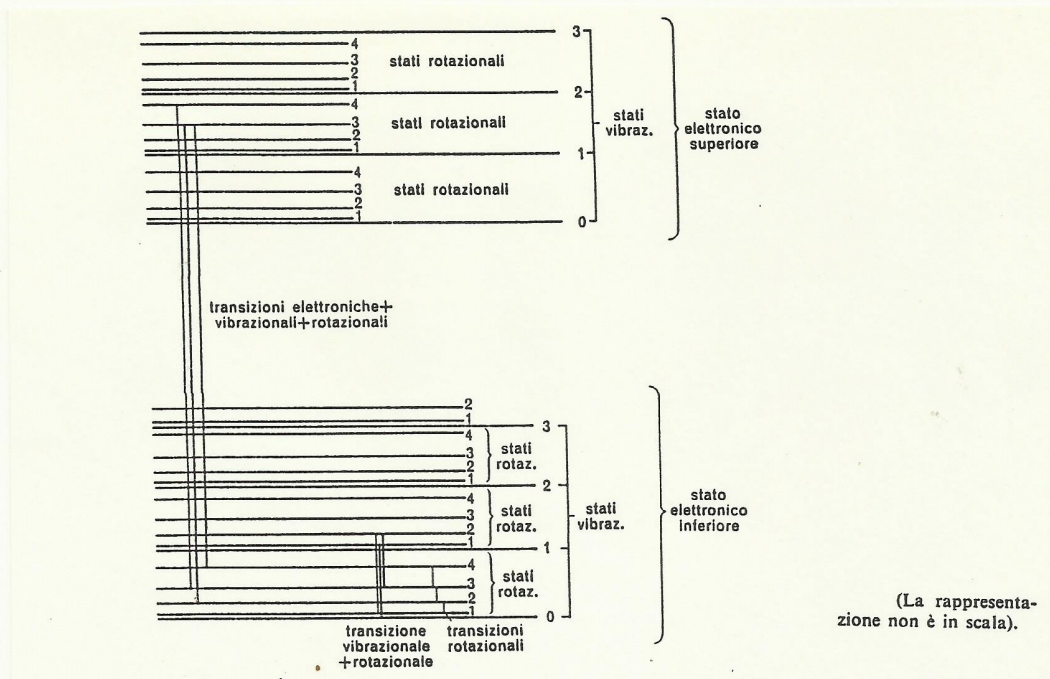
$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot}} \quad 3.1$$

e conseguentemente

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad 3.2$$

Naturalmente sono molto diversi tra di loro anche i valori di questi tre tipi di energie infatti le energie rotazionali o per meglio dire le frequenze rotazionali rientrano nel campo delle microonde che vanno da frazioni a qualche cm^{-1} (nella tabella vengono elencate le unità di misura di energia che si usano in spettroscopia e le loro correlazioni), le frequenze vibrazionali vanno da qualche decina a qualche migliaio di cm^{-1} mentre le frequenze elettroniche possono andare da circa quindici, ventimila cm^{-1} sino quaranta cinquantamila cm^{-1} .

Nella distribuzione dei livelli energetici di una molecola abbiamo quindi che per ogni livello vibrazionale possono sussistere molti livelli rotazionali e che per ogni livello elettronico ci sono molti livelli vibrazionali



Tralasciamo per il momento la separazione delle vibrazioni dalle rotazioni e fissiamoci sulla separazione tra stati elettronici e stati vibrazionali.

Come conseguenza dell'approssimazione di Born-Oppenheimer quando trattiamo il moto degli elettroni possiamo considerare zero l'energia cinetica dei nuclei e possiamo considerare costante l'energia potenziale dei nuclei stessi, quindi possiamo scrivere

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_R)\Psi_e = U\Psi_e \quad 3.3$$

in cui con \hat{H}_e viene indicato l'Hamiltoniano elettronico comprendente l'energia cinetica e potenziale degli elettroni e con \hat{V}_R viene indicata l'energia potenziale dei nuclei.

Poichè V_R e' una costante l'energia sarà della forma

$$U = E_e + V_R.$$

Noi possiamo trovare tale energia per ogni valore della distanza internucleare R e riportarla in grafico che viene chiamato curva di potenziale ed esprime l'energia potenziale nel cui campo si muovono i nuclei.

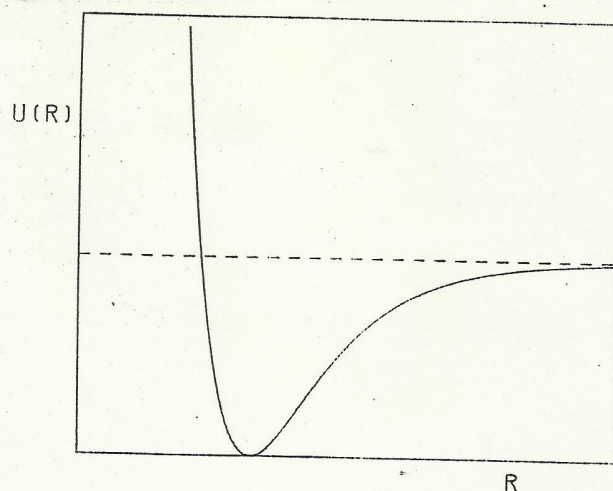


Figure 2.2 A typical ground state potential energy curve for a diatomic molecule

Il problema dei nuclei si risolve con l'equazione

$$\hat{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n.$$

3.4

Per risolvere questo problema quindi noi dovremmo risolvere il problema elettronico, tuttavia per livelli vibrazionali bassi, cioè vicino alla posizione di equilibrio la curva di potenziale sopra disegnata può essere approssimata ad una parabola (approssimazione armonica) e quindi affrontare il problema come se fosse un oscillatore armonico ottenendo degli ottimi risultati.

Per risolvere il problema in maniera più corretta possiamo introdurre altre forme di curva di potenziale (in genere ciò viene fatto per via empirica) ed affrontare con la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo un calcolo anarmonico.

Table A.1 Conversion factors for commonly used energy units

	J	kJ mol ⁻¹	Hz	cm ⁻¹	eV
J	1	6.023 × 10 ²⁰	1.509 × 10 ³³	5.035 × 10 ²²	6.242 × 10 ¹⁸
kJ mol ⁻¹	1.66 × 10 ⁻²¹	1	2.506 × 10 ¹²	83.6	1.036 × 10 ⁻²
Hz	6.626 × 10 ⁻³⁴	3.991 × 10 ⁻¹³	1	3.336 × 10 ⁻¹¹	4.137 × 10 ⁻¹⁵
cm ⁻¹	1.986 × 10 ⁻²³	1.196 × 10 ⁻²	2.998 × 10 ¹⁰	1	1.239 × 10 ⁻⁴
eV	1.602 × 10 ⁻¹⁹	96.49	2.417 × 10 ⁻¹⁴	8.066 × 10 ³	1

Note: 1 cm⁻¹ = 100 m⁻¹

Examples of using the table would be: 1 cm⁻¹ = 1.239 × 10⁻⁴ eV, or that to convert from Hz to kJ mol⁻¹ we must multiply by 3.991 × 10⁻¹³.

3.2 Spettroscopia vibrazionale

3.2.1 Separazione tra le traslazioni, rotazioni e vibrazioni.

Precedentemente abbiamo parlato dell'approssimazione di Born-Oppenheimer che ci permette di trattare separatamente i moti elettronici dai moti vibrazionali, rotazionali e traslazionali.

A questo punto preoccupiamoci della separazione tra livelli vibrazionali, rotazionali e traslazionali.

Se noi consideriamo una molecola di n atomi rispetto ad un sistema di coordinate esterno, abbiamo bisogno di $3N$ coordinate per determinare la posizione di tutti gli atomi, si dice allora che il sistema ha $3N$ gradi di libertà. Conoscendo le coordinate e le forze che agiscono sul sistema noi possiamo descrivere completamente, da un punto di vista classico, il sistema e la sua evoluzione temporale.

Se a noi interessano le vibrazioni della molecola allora dobbiamo considerare gli spostamenti relativi di un atomo rispetto all'altro, quindi ci conviene utilizzare un altro sistema di riferimento che è solidale con la molecola stessa e con l'origine nel baricentro della molecola.

Scegliere questo sistema vuol dire imporre certe condizioni che sono dette prime condizioni di Sayvetz

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} = 0 \quad 3.5$$

in cui m_{α} sono le masse degli atomi e \mathbf{r}_{α} sono le coordinate istantanee degli atomi nel nuovo sistema di coordinate. Differenziando rispetto al tempo la precedente relazione si ottiene che

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} = 0 \quad 3.6$$

in cui \mathbf{v}_{α} sono le velocità degli spostamenti degli atomi. Questo naturalmente implica che durante la vibrazione e la rotazione non vi è traslazione del baricentro della molecola quindi possiamo separare i moti traslazionali dagli altri due tipi di moti.

A questo punto non ci resta che analizzare le interazioni tra rotazioni e vibrazioni

Le seconde condizioni di Sayvets stabiliscono che durante la vibrazione non ci deve essere una variazione del momento angolare.

Questa assunzione e' abbastanza giustificata nel caso di piccoli spostamenti (che e' poi il caso in cui noi abitualmente ci troviamo) tuttavia in genere tale energia di interazione che viene detta energia di Coriolis e' abbastanza piccola per cui e' possibile in prima approssimazione trascurarla.

Le seconde condizioni di Sayvets sono:

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \underline{a}_{\alpha} \times \underline{r}_{\alpha} = 0 \quad 3.7$$

in cui \underline{a}_{α} sono le posizioni degli atomi all'equilibrio ed \underline{r}_{α} gli spostamenti nel nuovo sistema di coordinate.

Possiamo quindi trattare le vibrazioni separatamente dagli altri spostamenti atomici e molecolari per cui per trattare questo problema sono necessarie soltanto $3N-6$ coordinate cioè possiamo dire che i gradi di libertà vibrazionale per una molecola di N atomi e' $3N-6$ cioè $3N$ meno tre traslazioni e tre rotazioni della molecola.

3.2.2 Trattazione classica

Lo studio delle vibrazioni delle molecole nell'approssimazione armonica, cioè usando come modello l'oscillatore armonico costituito da masse legate da molle senza peso, può essere affrontato anche tramite la meccanica classica, in effetti tramite tale trattazione e' possibile interpretare gli spettri vibrazionali di assorbimento (tali spettri si chiamano infrarossi poichè la regione dello spettro elettromagnetico della radiazione corrispondente ad energie vibrazionali e' nella zona infrarossa). Tale trattazione segna il passo quando andiamo ad interpretare la struttura fine di tale spettri, dovuta a transizioni rotazionali che in meccanica classica non sono interpretabili in quanto l'energia rotazionale e' continua o quando andiamo a trattare gli spettri Raman che descriveremo in seguito.

Limitiamoci per ora agli spettri vibrazionali di assorbimento (infrarossi) ed utilizziamo la trattazione classica. La ragione per cui facciamo questo e' che possiamo in tale modo visualizzare meglio i moti collettivi di vibrazione della molecola senza peraltro sacrificare molto nel campo della rigidità e dell'esattezza.

Prendiamo in considerazione una molecola di N atomi (non preoccupandoci per ora delle traslazioni e delle rotazioni) per N atomi avremo 3N gradi di libertà totali, se indichiamo con Δx_α , Δy_α e Δz_α gli spostamenti dell'atomo α avremo che

l'energia cinetica che indichiamo con T sarà data da

$$T = \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2} m_\alpha \left[\left(\frac{d\Delta x_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_\alpha}{dt} \right)^2 \right] \quad 3.8$$

Se noi introduciamo le coordinate cartesiane massa pesate definite come

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1$$

$$q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2 \dots\dots$$

$$\dots\dots \quad q_{3N} = \sqrt{m_N} \Delta z_N \quad 3.9$$

allora l'energia cinetica diventera' semplicemente

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad 3.10$$

in cui con il punto abbiamo indicato la derivata della coordinata rispetto al tempo.

Se indichiamo le 3N componenti q_i come componenti di un vettore allora abbiamo

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}} \quad 3.11$$

o più in generale

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^+ \dot{\mathbf{q}} \quad 3.12$$

Andiamo a questo punto a considerare l'energia potenziale, purtroppo non conosciamo la sua funzione analitica per cui quello che possiamo fare e' di espanderla in serie di Taylor in funzione delle coordinate massa-pesate intorno alla posizione del minimo cioè la posizione in cui gli atomi sono alla distanza di equilibrio che noi indicheremo con l'indice zero, avremo quindi per la energia potenziale la seguente formula in cui la sommatoria e' estesa a tutti i gradi di libertà

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\delta V}{\delta q_i} \right]_0 q_i + \sum_{i,j} \left[\frac{\delta^2 V}{\delta q_i \delta q_j} \right]_0 q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left[\frac{\delta^3 V}{\delta q_i \delta q_j \delta q_k} \right]_0 q_i q_j q_k + \dots \quad 3.13$$

Come detto in precedenza il primo termine può essere scartato perché costituisce una scala arbitraria dell'energia potenziale che noi conosciamo sempre a meno di una costante.

Il secondo termine è zero perché siamo al minimo dell'energia quindi la derivata prima è zero, quindi rimane il terzo termine ed eventualmente gli altri.

Nel caso che trattiamo noi usiamo solo il primo termine diverso da zero perché siamo nell'approssimazione armonica, introducendo gli altri termini noi introduciamo l'anarmonicita' che è necessaria per spiegare certi effetti ma che per ora trascuriamo.

Quindi abbiamo

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad 3.14$$

in cui con f_{ij} abbiamo indicato la derivata seconda di V .

Se noi consideriamo valida la legge di Hooke

$$f = -kq \quad 3.15$$

e considerando che la forza è la derivata del potenziale vediamo che il termine f_{ij} si identifica con la costante di forza.

In termini di matrici possiamo scrivere che

$$2V = \mathbf{q}^T \hat{\mathbf{f}} \mathbf{q} \quad 3.16$$

in cui $\hat{\mathbf{f}}$ è una matrice quadrata di dimensione $3N$ per $3N$ che contiene tutte le costanti di forza.

Una volta conosciuta l'energia cinetica e l'energia potenziale noi possiamo scrivere l'equazione del moto in forma Lagrangiana come

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\delta T}{\delta \dot{q}_i} \right] + \frac{\delta V}{\delta q_i} = 0 \quad 3.17$$

L'espressione precedente è equivalente alla equazione di Newton

$$f = ma \quad 3.18$$

che combinata con la legge di Hooke $f = -kx$ da

$$ma + kx = 0$$

Infatti inserendo nella precedente equazione differenziale il valore di $T = mv^2/2$ e $V = kx^2/2$ si ottiene l'espressione

$$m\ddot{x} = -kx \quad 3.19$$

Se invece utilizziamo per T e V le espressioni 3.10 e 3.14 trovate sopra abbiamo che la ~~3.17~~ diventa

$$\ddot{q}_j + \sum_j f_{ij} q_j = 0. \quad 3.20$$

Ci sono $3N$ equazioni differenziali del secondo ordine come questa la soluzione delle quali e' la ben nota funzione dell'oscillatore armonico in meccanica classica

$$q_i = A_i \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad 3.21$$

in cui ν e' la frequenza di vibrazione in cm^{-1} , ϕ e' la fase ed A_i e' il massimo spostamento o ampiezza dell'atomo.

Sostituendo la 3.21 nella 3.20 abbiamo che

$$\sum_j f_{ij} A_j - 4\pi^2 (\nu)^2 A_i = 0 \quad 3.22$$

che puo' essere riscritta

$$\sum_j (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0 \quad 3.23$$

in cui $\lambda = 4\pi^2 \nu^2 c^2$ e δ_{ij} e' il delta di Kronecker (cioe' $\delta_{ij} = 1$ per $i=j$ e $\delta_{ij} = 0$ per $i \neq j$).

L'equazione 3.23 e' un set di $3N$ equazioni lineari omogenee in $3N$ incognite A_j che ha soluzioni non triviali (cioe' non tutti zeri) solo se il determinante dei coefficienti e' uguale a zero

$$\begin{pmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{13n} \\ f_{12} & f_{22} - \lambda & f_{23} & & \\ f_{13n} & \dots & f_{3n3n} - \lambda & & \end{pmatrix} \quad 3.24$$

questo e' chiamato determinante secolare da cui si ricavano i valori di λ e quindi le frequenze di vibrazione della molecola.

Per risolvere il determinante e quindi trovare le frequenze si fa uso del calcolo matriciale, occorre cioe' rendere diagonale la matrice da cui il determinante e' stato ottenuto, solo in questo caso il problema risulta semplice.

3.2.3 Coordinante normali

Abbiamo visto che attraverso una trasformazione di similarità si può trovare una base per cui la matrice diventa diagonale, in tal caso quindi gli elementi sulla diagonale risultano essere le frequenze di vibrazione della molecola, cioè ci sono 3N vibrazioni ciascuna delle quali corrisponde ad una frequenza.

Le coordinate di questa nuova base si chiamano **coordinate normali** che chiamiamo Q, esse sono una combinazione lineare delle coordinate massa-pesata ed hanno la caratteristica per cui sia l'energia cinetica che l'energia potenziale sono in forma diagonale

$$2T = \dot{Q}^T \dot{Q} \quad 3.25$$

$$2V = Q^T \hat{\Lambda} Q \quad 3.26$$

in cui l'apice ^T indica che la matrice è trasposta ed $\hat{\Lambda}$ è una matrice diagonale i cui elementi sono i parametri delle frequenze normali di vibrazione $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \nu_k^2$.

Quindi ad ogni frequenza di vibrazione corrisponde una coordinata normale che corrisponde ad un modo normale di vibrazione.

Il significato fisico di quanto detto sopra è il seguente:

Poiché una molecola è costituita in genere da più atomi e ciascun atomo è connesso agli altri da legami chimici, quando un atomo vibra, necessariamente anche gli altri vibreranno con ampiezze più o meno grandi (ricordiamoci che il baricentro della molecola deve rimanere fisso), quindi un modo normale di vibrazione coinvolge tutti gli atomi della molecola, in genere due o più atomi in modo principale e tutti gli altri con ampiezze minori.

Un modo normale di vibrazione può essere rappresentato quindi come un vettore le cui componenti sono le ampiezze di tutti gli atomi misurate rispetto ad un sistema cartesiano.

Se noi prendiamo questi vettori come la nuova base del nostro sistema allora abbiamo del nostro sistema molecolare che vibra una rappresentazione diversa in cui ogni vettore di base corrisponde ad un autovettore mentre i valori delle

frequenze sono gli autovalori. Secondo quanto detto nella teoria dei gruppi gli autovettori sono ortogonali tra di loro.

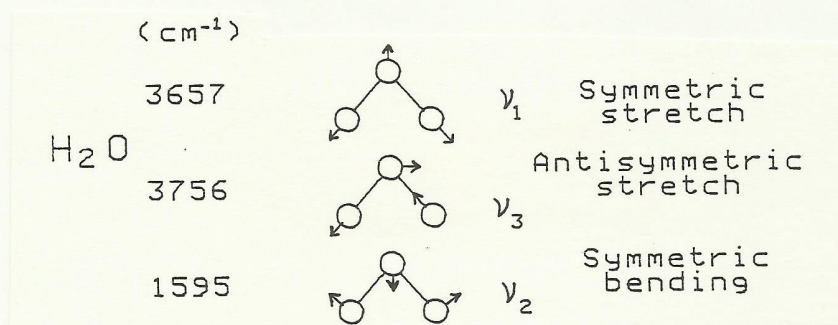
Il lavoro della diagonalizzazione di matrici e' svolto da calcolatori con programmi più o meno complicati ma attualmente facilmente reperibili.

3.2.4 Modi normali di vibrazione

Come abbiamo visto quindi per ogni frequenza di vibrazione ottenuta dalla soluzione dell'equazione secolare abbiamo una coordinata normale ed ogni coordinata normale corrisponde con un modo normale di vibrazione, in tale modo normale, gli atomi vibrano tutti con la stessa frequenza ν_k ma con diversa ampiezza A_{ik} , cioè gli atomi passano attraverso al posizione di equilibrio tutti nello stesso momento.

Dal calcolo si ottengono alcuni modi normali di frequenza nulla, essi corrispondono alle tre traslazioni lungo gli assi cartesiani ed alle tre rotazioni della molecola intera. vedremo in seguito come e' possibile individuare la simmetria di tali modi.

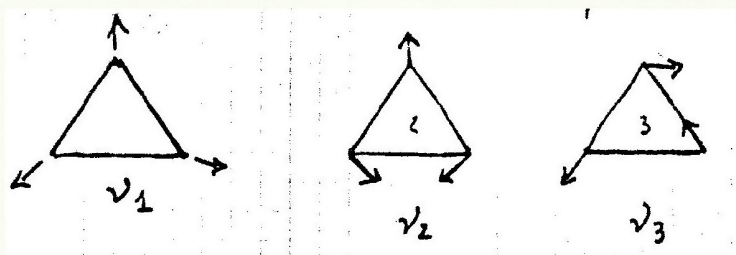
I modi normali si indicano con delle frecce, che indicano la direzione del moto e l'ampiezza. Vediamo per esempio i modi di vibrazione della molecola di H_2O



Le coordinate normali sono tra di loro ortogonali cioè un modo normale (nell'approssimazione armonica) e' disaccoppiato dagli altri modi.

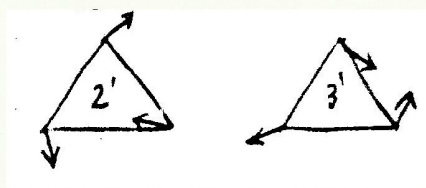
Ci possono essere dei casi però in cui due modi normali hanno la stessa frequenza, per cui essi si chiamano doppiamente degeneri. In tal caso le coordinate normali non sono univocamente definite, ma ci sono infinite coppie di autovettori reciprocamente ortogonali che possono rappresentare tali coordinate. La degenerazione è correlata sempre con particolari simmetrie.

Un esempio di modi degeneri è dato dal caso della lamina triangolare



Nel caso di una ipotetica molecola costituita da tre atomi disposti ai vertici di un triangolo equilatero i tre modi normali sono quelli sopra descritti in cui ν_2 e ν_3 sono degeneri cioè hanno la stessa frequenza di vibrazione. Tali modi sono ortogonali tra di loro cioè sono indipendenti.

Come abbiamo detto non vi è un unico modo per definire questi due modi, ma qualsiasi loro combinazione lineare può definire altri due modi normali che hanno la stessa frequenza e che sono ortogonali tra di loro, come ad esempio i due seguenti modi



Per trovare la direzione dei vettori spostamento si fa la somma vettoriale dei vettori di partenza

3.2.5 Coordinate interne.

L'uso delle coordinate normali sarebbe molto comodo, tuttavia da un punto di vista di calcolo esse ci sono di scarsa utilità, infatti le coordinate normali sono in genere sconosciute sino a quando non abbiamo risolto il determinante secolare.

Quindi le uniche coordinate che abbiamo a disposizione sono le coordinate cartesiane e risolvere il nostro problema con esse è abbastanza complicato.

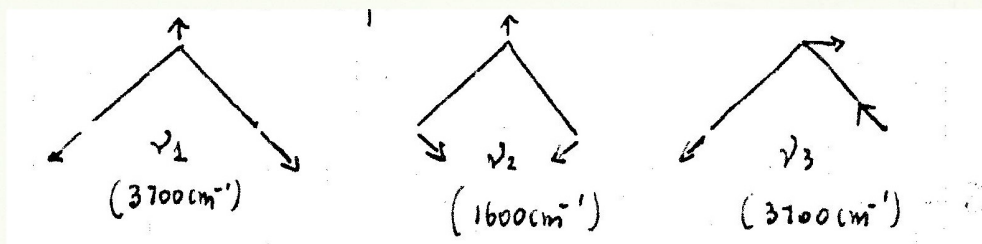
Infatti normalmente i calcoli si fanno partendo dai dati sperimentali (le frequenze vibrazionali) ed otteniamo con vari metodi le costanti di forza le quali ci dicono come varia il potenziale per spostamenti degli atomi lungo gli assi cartesiani, ciò ha per noi un significato molto relativo perchè a noi interessa conoscere come varia il potenziale in funzione di alcuni parametri interni della molecola come ad esempio lunghezze di legame, angoli di legame ed angoli di torsione.

Per questa ragione a noi interessa definire il nostro sistema in funzione di un set di coordinate che si chiamano **coordinate interne**; esse in genere sono

- 1) coordinate di stretching (stiramento del legame)
- 2) coordinate di bending in piano (piegamento dell'angolo fra due legami contigui)
- 3) coordinate di bending fuori del piano (piegamento dell'angolo di legame rispetto al piano definito da altri due legami contigui)
- 4) Coordinate di torsione (rotazione reciproca di due gruppi connessi da un legame chimico)

Le coordinate interne quindi sono $3N-6$ per una molecola di N atomi non lineare perchè sono assenti le rotazioni e le traslazioni della molecola intera, inoltre permettono di adottare il criterio della trasferibilità infatti se consideriamo la costante di forza per esempio per uno stretching -CH di un idrocarburo è logico attendersi che questa costante sia uguale o per lo meno simile a quella di un altro idrocarburo analogo.

Indichiamo con s_t ($t=1,2,\dots,3n-6$) un insieme di $3N-6$ coordinate interne. Ad esempio per la molecola di H_2O le tre coordinate sono



$$s_1 = \Delta r_{12}, \quad s_2 = \Delta r_{23}, \quad s_3 = \delta \alpha$$

L'energia potenziale si può scrivere nello stesso modo cioè sviluppando in serie il potenziale e fermandoci al termine quadratico (approssimazione armonica) per cui

$$2V = \sum_s^{3N-6} F_{st} s_s s_t \quad 3.27$$

ossia

$$2V = \hat{s}^+ \hat{F} \hat{s}. \quad 3.28$$

Il problema sorge quando scriviamo l'energia cinetica infatti in questo nuovo sistema di coordinate la forma dell'energia cinetica non è più diagonale, quindi per scrivere l'energia cinetica in questo nuovo sistema di coordinate dobbiamo partire dall'energia cinetica scritta in coordinate cartesiane e attraverso la relazione che lega le coordinate cartesiane a quelle interne, riscriverla in coordinate interne.

La variazione di lunghezze ed angoli di legame possono essere espressi in funzione delle variazioni (spostamenti delle coordinate cartesiane) nel modo seguente

$$s_t = \sum_i^{3N} B_{ti} \xi_i \quad 3.29$$

od anche

$$\hat{s} = \hat{B} \hat{\xi} \quad 3.30$$

(si può dimostrare che $\hat{\xi} = \hat{B}^{-1} \hat{s}$) in cui ξ_i sono gli spostamenti ($\Delta x, \Delta y$ ecc) in coordinate cartesiane e i B_{ti} sono i coefficienti che dipendono dalla molecola.

Per trovare la matrice \hat{B} vi è un metodo abbastanza semplice si tratta di dividere le $3N$ coordinate in N gruppi di tre coordinate ciascuno, ogni gruppo riferito ad un singolo atomo, se noi chiamiamo ρ_α un vettore le cui componenti sono gli

spostamenti cartesiani dell'atomo alfa e chiamiamo con s_{α} (vettore s di Wilson) un altro vettore le cui componenti sono i coefficienti $B_{\alpha i}$ relativi alle tre coordinate cartesiane che costituiscono il vettore ρ_{α} allora la coordinata interna s_i può essere espressa come la sommatoria relativa a tutti gli atomi del prodotto scalare di questi due vettori. Ossia

$$s_i = \sum_{\alpha=1}^n s_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad 3.31$$

Questo modo di scrivere le coordinate interne offre il vantaggio che i coefficienti s_{α} sono indipendenti dalla scelta degli assi cartesiani mentre i coefficienti $B_{\alpha i}$ lo erano, e possono essere ricavati facilmente con regole abbastanza semplici.

Vediamo quale è il significato fisico della 3.31: supponiamo per assurdo che tutti gli atomi durante la vibrazione restino fissi tranne uno allora in questo caso sparirebbe dalla 3.31 la sommatoria e si avrebbe che:

$$s_i = s_{\alpha} \cdot \rho_{\alpha} = |s_{\alpha}| |\rho_{\alpha}| \cos\beta \quad 3.32$$

in cui β è l'angolo tra i due vettori, si vede quindi che la direzione del vettore s_{α} è la direzione in cui lo spostamento unitario ρ produce la massima variazione della coordinata interna ($\cos\beta=1$) e la lunghezza di tale vettore è uguale all'incremento della coordinata interna prodotta dallo spostamento unitario nella direzione più efficace.

Le condizioni di Sayvetz in termini di vettori s debbono essere

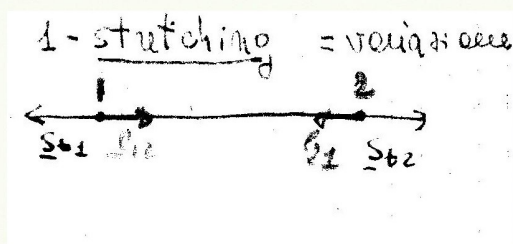
$$\sum_{\alpha} s_{\alpha} = 0 \quad 3.33$$

$$\sum_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} \times s_{\alpha} = 0 \quad 3.34$$

In cui \mathbf{R}_{α} è il vettore che definisce la posizione di equilibrio dell'atomo α .

Vediamo alcuni esempi di come si derivano tali coefficienti per alcune coordinate interne:

1) Stretching (stiramento di un legame chimico)



In tal caso la coordinata interna e' la variazione della lunghezza di tale legame per cui $s = \Delta r_{12}$. La variazione di s si avra' soltanto per lo spostamento degli atomi 1 e 2 per cui avremo solo due coefficienti diverso da zero cioe' s_{t1} ed s_{t2} mentre nell'altro caso avevamo sei coefficienti B_{tj} .

Prendiamo in considerazione s_{t1} .

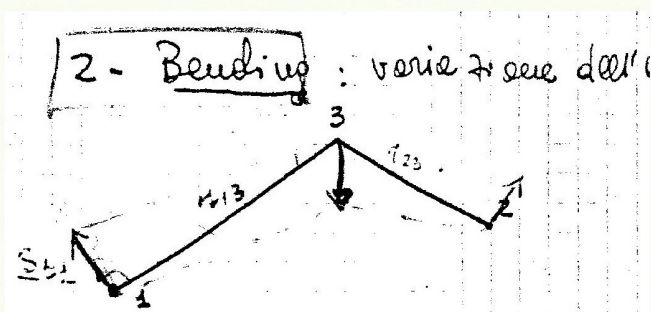
La direzione e' quella in cui uno spostamento dell'atomo 1 fa crescere al massimo la lunghezza di legame, quindi lungo la direzione del legame stesso e la sua intensita' sara' uguale al vettore unitario di spostamento dell'atomo ad es. e_{12} mentre la direzione sara' quella opposta per cui

$$s_{t1} = -e_{12} = e_{21} \quad 3.35$$

$$s_{t2} = -e_{21} = e_{12} \quad 3.36$$

2) Bending (variazione dell'angolo tra due legami adiacenti)

$S = \Delta \alpha$ in cui α e' l'angolo tra i due legami



In questo caso poichè il baricentro della molecola non si deve spostare, si muovono tutti e tre gli atomi quindi avremo tre vettori s . La massima variazione dell'angolo si ha per spostamenti degli atomi 1 e 2 perpendicolari ai legami 12 ed 23 rispettivamente inoltre per uno spostamento unitario dell'atomo 1 si ha che l'angolo varia in radianti di $1/r_{12}$ quindi, lo stesso si ha per s_2 mentre per quello che riguarda l'atomo 3 si ha

$$s_{t3} = -s_{t1} - s_{t2} \quad 3.37$$

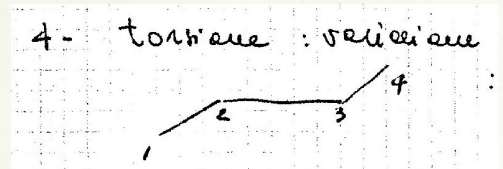
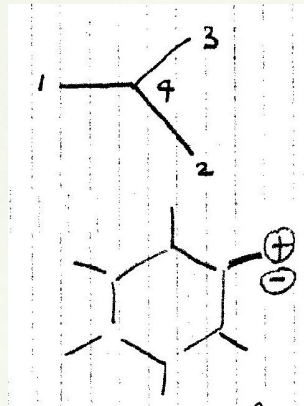
Se vogliamo esprimere i tre vettori s per questa coordinata interna in funzione dei vettori unitari lungo gli assi dei legami abbiamo

$$s_{t1} = \frac{\cos\alpha e_{31} - e_{32}}{r_{31} \sin\alpha}, \quad s_{t2} = \frac{\cos\alpha e_{32} - e_{31}}{r_{32} \cos\alpha}$$

mentre s_{t3} si ottiene dalla 3.37.

3) Bending fuori del piano:

questo tipo di coordinata descrive la variazione dell'angolo tra il legame 1-4 ed il piano dei legami 3-4 e 2-4, descrive cioè il movimento dell'atomo sopra e sotto il piano della figura.



4) Torsione : variazione dell'angolo diedro

varia l'angolo diedro tra il piano definito dai legami 1-2 e 2-3 ed il piano definito dai legami 2-3 e 3-4.

tralasciamo la descrizione dei vettori s definiti per questi ultimi due casi.

3.2.6 L'equazione secolare in coordinate interne.

A questo punto dobbiamo tornare al nostro problema principale che è quello di trovare le frequenze conoscendo le costanti di forza e la geometria della molecola o di determinare le costanti di forza conoscendo la geometria della molecola e le frequenze sperimentali.

Per trovare l'espressione dell'energia cinetica e dell'energia potenziale in coordinate interne si parte dalle corrispondenti espressioni in coordinate massa pesate per cui essendo \hat{M} la matrice che contiene le masse si ha

$$2T = \hat{q}^T \hat{q} = \hat{x}^T \hat{M} \hat{x} = \hat{s}^T \hat{B}^{-1T} \hat{M} \hat{B}^{-1} \hat{s} = \hat{s}^T \hat{G}^{-1} \hat{s} \quad 3.38$$

$$2V = \hat{q}^T \hat{f} \hat{q} = \hat{x}^T \hat{M}^{1/2} \hat{f} \hat{M}^{1/2} \hat{x} = \hat{x}^T \hat{f}_x \hat{x} = \hat{s}^T \hat{B}^{-1T} \hat{f}_x \hat{B}^{-1} \hat{s} = \hat{s}^T \hat{F} \hat{s} \quad 3.39$$

in cui abbiamo che:

$$\hat{f}_x = \hat{M}^{1/2} \hat{f} \hat{M}^{1/2}$$

e' la matrice delle costanti di forza in coordinate cartesiane ed \hat{M} e' la matrice che contiene le masse degli atomi.

$$\hat{F} = \hat{B}^{-1} \hat{f}_x \hat{B}$$

e' la matrice delle costanti di forza in coordinate interne

$$\hat{G}^{-1} = \hat{B}^{-1T} \hat{M} \hat{B}^{-1}$$

e' la matrice dell'energia cinetica in coordinate interne.

Si puo notare che in questo caso l'energia cinetica non e' pitu in forma diagonale.

Come abbiamo detto in precedenza l'unica base in cui sia l'energia cinetica che l'energia potenziale sono in forma diagonale sono le coordinate normali, quindi dobbiamo esprimere le coordinate interne in funzione delle coordinate normali e successivamente vedere quali sono le condizioni da imporre tra queste relazioni.

Abbiamo quindi che

$$\hat{s} = \hat{B} \hat{x} = \hat{B} \hat{M}^{-1/2} \hat{q} = \hat{B} \hat{M}^{-1/2} \hat{D} \hat{Q} = \hat{L} \hat{Q} \quad 3.40$$

in cui $\hat{L} = \hat{B} \hat{M}^{-1/2} \hat{D}$ e \hat{D} e' la matrice che lega le coordinate cartesiane massa pesate con le coordinate normali.

Sostituendo il valore di \hat{s} cosi' ottenuto nelle 3.38 e 3.39

$$2V = \hat{Q}^T \hat{L}^T \hat{F} \hat{L} \hat{Q} \quad 3.41$$

$$2T = \hat{Q}^T \hat{L}^T \hat{G}^{-1} \hat{L} \hat{Q} \quad 3.42$$

Affinche' quindi l'energia cinetica e l'energia potenziale rimangano diagonali debbono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

$$\hat{L}^T \hat{F} \hat{L} = \hat{A} \quad 3.43$$

$$\hat{L}^T \hat{G}^{-1} \hat{L} = \hat{E} \quad 3.44$$

Dalla 3.44 si ha con semplici passaggi che

$$\hat{G}^{-1} = (\hat{L}^{-1})^T \hat{E}^{-1} \quad 3.45$$

da cui invertendo

$$\hat{G} = \hat{L} \hat{L}^T \quad 3.46$$

Mentre dalla 3.43 moltiplicando a sinistra per \hat{L} abbiamo

$$\hat{L} \hat{L}^T \hat{F} \hat{L} = \hat{L} \hat{A} \quad 3.47$$

da cui segue

$$\hat{\mathbf{G}}\hat{\mathbf{F}}\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{A}} \quad 3.48$$

Questa equazione e' molto importante perchè e' la forma più generale, nell'approssimazione armonica, dell'equazione secolare per il problema vibrazionale.

Come si vede la matrice $\hat{\mathbf{L}}$ e' la matrice degli autovettori di $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{G}}\hat{\mathbf{F}}$ mentre $\hat{\mathbf{A}}$ e' la matrice degli autovalori.

Il determinante secolare diventa quindi

$$|\hat{\mathbf{G}}\hat{\mathbf{F}} - \hat{\mathbf{E}}\lambda| = 0 \quad 3.49$$

A questo punto l'unico passo che ci rimane e' conoscere la matrice $\hat{\mathbf{B}}$ da cui si ricava $\hat{\mathbf{F}}$ e $\hat{\mathbf{G}}$

$$\hat{\mathbf{G}} = \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{M}}^{-1}\hat{\mathbf{B}}^T. \quad 3.50$$

Poichè ogni colonna di $\hat{\mathbf{B}}^T$ e' uguale ad una riga di $\hat{\mathbf{B}}$ invece di fare il prodotto di matrici si può usare per trovare gli elementi G_{tr} la seguente formula

$$G_{tr} = \sum_{i=1}^{3n} \mu_i B_{ti} B_{ri} \quad 3.51$$

essendo B_{ti} i coefficienti della combinazione lineare che esprime le coordinate interne in funzione delle coordinate cartesiane se usiamo il metodo dei vettori $\hat{\mathbf{s}}$ visto in precedenza abbiamo che lo stesso elemento può essere scritto:

$$G_{tr} = \sum_{\alpha=1}^n \mu_{\alpha} \hat{s}_{t\alpha} \hat{s}_{r\alpha} \quad 3.52$$

in cui $\mu_{\alpha} = 1/m_{\alpha}$ cioè e' l'inverso della massa dell'atomo α .

Il metodo sopra descritto si chiama metodo GF di Wilson.

3.3 TRATTAZIONE QUANTISTICA

3.3.1 Molecole poliatomiche

Ne capitolo II abbiamo parlato di meccanica quantistica ed abbiamo visto le soluzioni per l'oscillatore armonico monodimensionale di cui abbiamo ricavato gli autovalori e le autofunzioni.

Naturalmente nel caso di una molecola poliatomica il sistema e' più complicato di quello di una semplice molla che unisce due masse, pur tuttavia attraverso una trattazione puramente classica siamo riusciti a trovare delle relazioni veramente importanti che noi possiamo applicare anche in meccanica quantistica.

Abbiamo visto cioè che attraverso delle trasformazioni di similarità noi possiamo trovare un sistema di coordinate per cui ogni moto collettivo degli atomi della molecola, corrispondente ad una certa frequenza, può essere descritto da una sola di queste coordinate che si chiamano coordinate normali che sono tra di loro mutuamente ortogonali: il moto collettivo descritto si chiama modo normale di vibrazione.

Il fatto che ogni modo normale e' separato da tutti gli altri implica che noi possiamo scrivere l'autofunzione di ogni stato molecolare come un prodotto di autofunzioni ciascuna delle quali corrisponde ad un modo normale di vibrazione mentre l'energia dello stato corrispondente sarà la somma delle energie dei modi normali della molecola, avremo quindi che

$$E_v = E(1) + E(2) + \dots + E(3N-6) \quad 3.53$$

$$\Psi_v = \Psi(Q_1) \cdot \Psi(Q_2) \cdot \dots \cdot \Psi(Q_{3N-6}) \quad 3.54$$

Si vede quindi che la soluzione dell'equazione di Schroedinger per la molecola poliatomiche in coordinate normali

$$\frac{1}{2} \left[\hbar^2 \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\delta^2 \Psi_v}{\delta Q_k^2} + \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \Psi_v \right] = E_v \Psi_v \quad 3.55$$

si riduce alla soluzione di 3N-6 equazioni

$$\frac{1}{2} \left[\hbar^2 \frac{\delta^2 \Psi_v}{\delta Q_k^2} + \lambda_k Q_k^2 \Psi_v \right] = E(k) \Psi(k) \quad 3.56$$

ciascuna per ogni modo normale.

Le equazioni 3.56 sono le equazioni del tipo di quelle di un oscillatore armonico monodimensionale che noi sappiamo risolvere ed avremo quindi che

$$E = \sum_{k=1}^{3N-6} (n_k + \frac{1}{2}) h \nu_k \quad 3.57$$

$$\Psi = \prod_k \Psi_{n_k}(Q_k) \quad 3.58$$

dove n_k e' il numero quantico vibrazionale per il modo normale k e ν_k e' la frequenza vibrazionale in cicli al secondo .

L'energia del punto zero e' quella in cui tutti i numeri quantici sono zero quindi e' il valore piú basso che puó avere l'energia vibrazionale della molecola ed e' data da

$$E_0 = \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{2} h \nu_k = \frac{1}{2} hc \sum_{k=1}^{3N-6} \nu_k \quad 3.59$$

Prendiamo come esempio la molecola di SO_2 i cui livelli energetici sono riportati in figura

in questa molecola con tre atomi ci sono $3N-6=3$ modi normali di vibrazione, ciascun livello e' indicato da tre numeri tra parentesi tonde che indicano i numeri quantici vibrazionali collegati alle autofunzioni corrispondenti a ciascun modo normale.

Come si può vedere nell'approssimazione armonica in cui ci troviamo l'energia del livello (020) e' il doppio di quella del livello (010) , quella del livello (110) e' la somma dei livelli (100)e (010) e cosi' via.

I livelli in cui compare il numero quantico 1 una sola volta (cioè per un solo modo normale) e tutti gli altri sono 0 si chiamano fondamentali, es (100), (010) e (001). Quelli in cui sono tutti 0 tranne uno che ha un valore diverso da 1 si chiamano armonici es. (200), (300), (020) ecc. ed infine quelli in cui compaiono due o più numeri quantici vengono detti livelli di combinazione es (110), (210),(011) ecc.

Come si vede quindi la struttura dei livelli energetici all'aumentare dei numeri quantici diventa molto complicata.

3.3.2 Transizioni e spettri

Quello che abbiamo visto sinora e' stata una descrizione usando, la meccanica classica e la meccanica quantistica, degli stati energetici di una molecola e degli strumenti matematici necessari per determinare tali stati.

Quello che noi osserviamo in natura non sono gli stati in se stessi ma le transizioni tra questi stati, cioè attraverso l'interazione tra il sistema molecolare in esame ed altri sistemi molecolari (reazioni chimiche) o con la radiazione elettromagnetica (spettroscopie) osserviamo come si passa da un certo stato molecolare ad un altro stato.

Quello che a noi interessa ovviamente e' l'interazione con la radiazione elettromagnetica , e più in particolare nel presente caso l'interazione di tale radiazione con gli stati vibrazionali di una molecola.

Tale interazione avviene con due tipi di fenomeni che sono molto diversi tra di loro, il primo è il fenomeno dell'assorbimento in cui una radiazione di una certa frequenza (nel nostro caso nella zona infrarossa dello spettro), fatta passare attraverso un campione contenente la nostra molecola in esame, viene più o meno assorbita (spettroscopia infrarossa). Il secondo fenomeno si chiama diffusione e consiste nell'osservare, analizzando la luce diffusa da un campione illuminato con una luce laser, la presenza di radiazioni elettromagnetiche collegate come nel caso dell'assorbimento alla struttura dei livelli vibrazionali della molecola in esame (Spettroscopia Raman). Le informazioni che si ottengono attraverso questi due tipi di spettroscopie sono in genere complementari ai fini della determinazione degli stati vibrazionali.

Consideriamo per il momento il fenomeno dell'assorbimento.

Il fenomeno dell'assorbimento è facilmente interpretabile in termini di meccanica classica quindi gli spettri IR possono essere interpretati in questi termini, come abbiamo precedentemente accennato i problemi sorgono quando si va ad analizzare la struttura fine delle bande IR, cioè la struttura dovuta alle bande rotovibrazionali, poiché classicamente l'energia rotazionale è continua quindi noi non dovremmo mai osservare delle frequenze discrete di assorbimento collegate alle rotazioni delle molecole.

Per questa ragione quindi tranne qualche accenno alla teoria classica che ci permette di visualizzare meglio il problema, faremo uso della trattazione quantistica in virtù della sua maggiore generalità e completezza.

Da un punto di vista classico una molecola che vibra può essere assimilata ad un dipolo oscillante, infatti gli atomi di una molecola hanno associate con i loro nuclei delle cariche elettriche positive ed ovviamente con gli elettroni delle cariche elettriche negative.

Per una molecola biatomica omomolecolare il baricentro delle cariche positive coincide con quello delle cariche negative per cui non vi è né un dipolo permanente né una variazione di dipolo durante la vibrazione della molecola.

Se gli atomi sono diversi ad es. HCl allora a causa della diversa elettronegatività degli atomi costituenti la molecola il baricentro delle cariche negative non coinciderà più con il baricentro delle cariche positive, quindi abbiamo un dipolo permanente e necessariamente una variazione di tale dipolo al variare della distanza internucleare, cioè durante la vibrazione.

Un terzo caso si ha per esempio per la molecola di CO₂ riportata in figura in cui non vi è un momento di dipolo permanente ma per alcune vibrazioni come ad esempio la bending simmetrica e la stretching antisimmetrica vi è una variazione del dipolo (che in questo caso diventa diverso da zero) mentre per altre vibrazioni come la stretching simmetrica il dipolo rimane sempre zero.

Quindi durante il moto in alcune vibrazioni si crea un campo elettromagnetico che oscilla alla stessa frequenza di vibrazione della molecola e che irradia energia (emissione) analogamente accade che se noi inviamo sulla molecola un'onda elettromagnetica che oscilla ad una frequenza pari a quella di una siffatta vibrazione si ha che l'energia elettromagnetica viene assorbita e la molecola si mette a vibrare.

Il fenomeno è analogo a quello che si osserva quando la vibrazione di una corda di una chitarra si trasferisce ad una corda corrispondente di una chitarra diversa.

Analogamente all'esempio proposto si dice che la vibrazione molecolare è in risonanza con il campo elettromagnetico applicato, e tale vibrazione viene detta attiva in infrarosso, cioè in assorbimento.

L'intensità della radiazione assorbita dipende dall'intensità della radiazione incidente e dall'entità della variazione del dipolo che comporta la vibrazione molecolare cioè dall'ampiezza del dipolo oscillante.

Secondo la trattazione armonica noi dovremmo osservare nello spettro di assorbimento soltanto le bande dovute alle frequenze fondamentali, tuttavia si osservano spesso negli spettri bande molto più deboli che hanno frequenze corrispondenti alle armoniche od alle combinazioni.

Questo deriva dal fatto che nello sviluppo in serie dell'energia potenziale noi ci siamo fermati al termine quadratico per cui la soluzione dell'oscillatore armonico classico assume la forma

$$Q_k = Q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t + \phi_k) \quad 3.60$$

mentre in realtà occorrerebbe considerare termini superiori che vengono detti termini anarmonici; questi termini che sono in genere molto piccoli e si possono trascurare, debbono essere presi in considerazione quando vogliamo una descrizione più accurata degli spettri.

Inoltre ci sono termini dovuti all'anarmonicità elettrica che contribuiscono ugualmente e che debbono essere presi in considerazione quando noi espandiamo il momento di dipolo in funzione delle coordinate normali cioè

$$\mu_x = \mu_x^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left[\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_k} \right]_0 Q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t + \phi_k) + \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_{\mathbf{k}}} \right]_0 \left[\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_1} \right]_0 Q_k^0 Q_1^0 [\cos(2\pi\nu_k t + \phi_k)] \cdot [\cos(2\pi\nu_1 t + \phi_1)] \quad 3.61$$

Una conseguenza dell'anarmonicità oltre al fatto dell'apparizione di bande non previste con l'approssimazione armonica è che la frequenza delle bande armoniche e di combinazioni sono minori di quelle previste nel caso armonico.

Tali considerazioni quindi dimostrano che la curva di potenziale non è una parabola ma una curva come quella in figura a pag. che può essere approssimata ad una parabola solo per vibrazioni con bassi numeri quantici.

Vediamo ora come può essere interpretata una transizione da un punto di vista quantistico.

Nella trattazione quantistica del nostro sistema molecolare noi ci siamo limitati a delineare la struttura energetica dei livelli vibrazionali attraverso la risoluzione dell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo per $3N-6$ oscillatori armonici monodimensionali, uno per ciascun grado di libertà vibrazionale.

Analogamente a quanto avviene nel caso classico l'interazione con un campo elettromagnetico comporta un assorbimento di energia che implica il passaggio della molecola da un certo stato vibrazionale ad un altro stato con energia maggiore.

Per trattare il fenomeno dell'assorbimento in meccanica quantistica quindi non possiamo usare un hamiltoniano indipendente dal tempo ma dobbiamo usare Hamiltoniano ed autofunzioni dipendenti dal tempo in quanto il fenomeno avviene in seguito all'interazione del sistema molecolare con la radiazione elettromagnetica che avviene ad un certo istante e che comporta la transizione.

La frequenza della radiazione assorbita è data dalla regola di Bohr cioè

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{hc} \quad 3.62$$

in cui le frequenze di vibrazione corrispondono esattamente a quelle calcolate con la meccanica classica.

Nella figura precedente le frecce indicano le transizioni per la molecola di SO_2 e le frequenze a cui esse avvengono in particolare abbiamo che la stretching simmetrica dà luogo ad una banda di assorbimento a 1151 cm^{-1} , la bending simmetrica a 519 cm^{-1} e la stretching asimmetrica ad una banda a 1361 cm^{-1} .

3.4 TEORIA DELLE PERTURBAZIONI DIPENDENTI DAL TEMPO

La teoria delle perturbazioni prende il nome dal tipo di approccio che noi utilizziamo per trattare il problema del passaggio di un sistema molecolare da uno stato energetico ad un altro stato energetico.

Questa teoria ha una valenza del tutto generale anche se noi la utilizziamo in questa sede per spiegare l'assorbimento infrarosso.

Come abbiamo detto in precedenza il processo di assorbimento richiede una trattazione dipendente dal tempo in quanto abbiamo ad un certo istante un salto energetico nella molecola con conseguente assorbimento di energia elettromagnetica.

La trattazione che useremo è una trattazione semiclassica cioè tratteremo la molecola da un punto di vista quantistico con i suoi livelli e le sue transizioni mentre considereremo il campo elettromagnetico da un punto di vista classico cioè come un'onda di una certa frequenza che si propaga in una certa direzione.

La trattazione completamente quantistica presuppone la quantizzazione del campo elettromagnetico, cioè esso viene considerato come una serie di oscillatori armonici, ciascuno associato ad un fotone, con una certa energia e con una certa autofunzione.

La trattazione totalmente quantistica è più complicata di quella semiclassica anche se ovviamente è più generale e più esauriente soprattutto per processi a più fotoni.

Nella trattazione semiclassica tuttavia noi facciamo delle ulteriori assunzioni, e cioè che il nostro sistema è completamente descritto da un Hamiltoniano indipendente dal tempo, che ne determina gli autovalori e le autofunzioni, sia prima che dopo l'interazione con la radiazione e che quindi questa sia considerata come una piccola perturbazione (da cui il nome della teoria) del sistema che ne determina una variazione di stato ad un certo istante ma non una variazione della struttura e dell'energia degli stati stessi.

Con queste assunzioni noi quindi possiamo scrivere le autofunzioni del nostro sistema come prodotto di due parti di cui una dipendente dal tempo e l'altra indipendente dal tempo, e per quanto riguarda l'Hamiltoniano esso sarà dato dalla somma di due termini di cui uno indipendente dal tempo e l'altro dipendente dal tempo.

Consideriamo per semplicità un sistema a due livelli

cioè uno stato iniziale a più bassa energia che indichiamo con l'indice i ed uno stato finale a più alta energia che indichiamo con l'indice f le due energie corrispondenti sono E_i ed E_f mentre le autofunzioni sono

$$\Psi_i(q,t) = \psi_i(q) e^{-(1/\hbar)(E_i)t} \quad 3.63$$

ed

$$\Psi_f(q,t) = \psi_f(q) e^{-(1/\hbar)(E_f)t} \quad 3.64$$

in cui a sinistra ci sono le autofunzioni che dipendono dal tempo (t) e dalle coordinate (q) mentre a destra ci sono quelle che dipendono solo dalle coordinate cioè gli stati stazionari della molecola.

Le due autofunzioni sono la soluzione dell'equazione di Schroedinger nella forma completa

$$H^0 \Psi = i\hbar \frac{\delta \Psi}{\delta t} \quad 3.65$$

in cui H^0 e' l'Hamiltoniano indipendente dal tempo.

In un certo istante t dopo che e' avvenuta l'interazione noi avremo che la molecola sar  in un certo stato che sar  la combinazione lineare dei due stati che nel nostro esempio sono gli unici possibili .

Avremo quindi come forma generale

$$\Psi = a_i(t)\Psi_i + a_f(t)\Psi_f \quad 3.66$$

questo vuol dire che il sistema si trova o nello stato iniziale ($a_i=1, a_f=0$) o nello stato finale o in uno stato intermedio.

I coefficienti a sono funzione del tempo perch  il sistema evolve da una situazione ad un'altra e la probabilit  che il sistema si trovi in uno dei due stati sar  data dal prodotto a^*a .

Supponiamo che al tempo $t=0$ il sistema si trovi sicuramente nello stato i cio 

$$a_i(0)=1; \quad a_f(0)=0; \quad \Psi = \Psi_i \quad 3.67$$

il sistema rimane in queste condizioni sino a che non interviene una perturbazione esterna che ne modifichi l'energia.

Formalmente l'effetto perturbativo si ottiene aggiungendo all'Hamiltoniano H^0 un termine $H^1(t)$ che corrisponde all'energia di interazione quindi abbiamo

$$H = H^0 + H^1(t) \quad 3.68$$

La soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$H \Psi = i\hbar \frac{\delta \Psi}{\delta t} \quad 3.69$$

non e' pi  $\Psi = \Psi_i$ ma sar  della forma generale 3.66 in cui ci sono i coefficienti che variano con il tempo.

Quello che a noi interessa e' la probabilit  di trovare (per l'assorbimento) la molecola allo stato eccitato quindi $a^*_f a_f$.

Sostituendo la 3.66 e la 3.68 nella 3.69 abbiamo:

$$\begin{aligned} [H^0 + H^1(t)] [a_i(t)\Psi_i + a_f(t)\Psi_f] &= i\hbar \frac{\delta [a_i(t)\Psi_i + a_f(t)\Psi_f]}{\delta t} \\ H^0 a_i(t)\Psi_i + H^1(t)a_i(t)\Psi_i + H^0 a_f(t)\Psi_f + H^1(t)a_f(t)\Psi_f &= \\ = i\hbar \Psi_i \frac{\delta [a_i(t)]}{\delta t} + i\hbar a_i(t) \frac{\delta \Psi_i}{\delta t} + i\hbar \Psi_f \frac{\delta [a_f(t)]}{\delta t} + i\hbar a_f(t) \frac{\delta \Psi_f}{\delta t} & \quad 3.70 \end{aligned}$$

gli unici termini che non si elidono sono :

$$a_i(t)H^1(t)\Psi_i + a_f(t)H^1(t)\Psi_f = i\hbar \frac{\delta[a_i(t)]}{\delta t} \Psi_i + i\hbar \frac{\delta[a_f(t)]}{\delta t} \Psi_f \quad 3.71$$

Moltiplicando a sinistra per Ψ_f^* ed integrando su tutto lo spazio abbiamo

$$a_i(t) \int \Psi_f^* H^1(t) \Psi_i d\tau + a_f(t) \int \Psi_f^* H^1(t) \Psi_f d\tau = i\hbar \frac{\delta[a_i(t)]}{\delta t} \int \Psi_f^* \Psi_i d\tau + i\hbar \frac{\delta[a_f(t)]}{\delta t} \int \Psi_f^* \Psi_f d\tau \quad 3.72$$

data l'ortogonalità delle autofunzioni e considerando che al tempo zero $a_i \cong 1$ e

$a_f \cong 0$ si ottiene che

$$\frac{\delta[a_f(t)]}{\delta t} = \frac{-i}{\hbar} \int \Psi_f^* H^1(t) \Psi_i d\tau = \frac{-i}{\hbar} e^{(i/\hbar)(E_f - E_i)t} \int \psi_f^* H^1(t) \psi_i d\tau \quad 3.73$$

tale espressione fornisce la velocità del passaggio del sistema dallo stato iniziale allo stato finale integrando tale espressione si ottiene a_f e quindi la probabilità $a_f^* a_f$.

Per poter risolvere la 3.73 occorre conoscere la forma dell'Hamiltoniano di perturbazione, esso può essere diviso in due parti, una che dipende dal tempo t ed una che dipende solamente dalle coordinate r abbiamo quindi che

$$H^1(t) = T(t)\Theta(r) \quad 3.74$$

Quindi nella 3.73 possiamo mettere in evidenza un integrale

$$R_{fi} = \int \psi_f^* \Theta(r) \psi_i d\tau \quad 3.75$$

che si chiamano **momento di transizione**.

Nel caso dell'assorbimento (in questo caso infrarosso) la transizione avviene a causa dell'interazione tra il campo elettromagnetico E di ampiezza $2E_0$ e la variazione del dipolo della molecola, per cui l'energia di interazione campo elettrico-dipolo elettrico e' espressa da

$$H^1(t) = \mu E = \mu 2E_0 \cos 2\pi \nu t = 2(\mu_x E_{0x} + \mu_y E_{0y} + \mu_z E_{0z}) \cos 2\pi \nu t \quad 3.76$$

consideriamo per semplicità solo la componente lungo l'asse x per cui

$$H^1(t) = \mu_x E_x \quad 3.77$$

in questo caso la soluzione della 3.73 integrata in un certo intervallo di tempo da

$$a_f^*(t)a_f = |a_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar} (E_{0x})^2 |R_{fix}|^2 t \quad 3.78$$

in cui

$$R_{fx} = \int \psi_f^* \mu_x \psi_i d\tau \quad 3.79$$

L'integrazione della 3.73 mostra che :

1) la transizione avviene quando la frequenza dell'onda elettromagnetica perturbante (che qui abbiamo trattato da un punto di vista classico) moltiplicata per la costante di Planck da un'energia pari alla differenza di energia fra i due livelli molecolari.

2) La formula e' simmetrica rispetto agli stati i ed f quindi la probabilità di transizione e' uguale per l'assorbimento che per l'emissione (stimolata).

3) La probabilità di transizione e' proporzionale ad $|R_{fi}|^2$ che e' il momento di transizione.

Perchè sia attiva una transizione occorre quindi che almeno una delle componenti del momento di transizione sia diversa da zero.

Vediamo cosa accade nel caso dello spettro infrarosso.

Il momento di dipolo come sappiamo e' data da una carica per una distanza, cioè si esprime in funzione delle coordinate cartesiane, tuttavia nulla ci vieta di esprimere tale momento in funzione delle coordinate normali, cioè degli spostamenti dell'intera molecola.

La maniera più semplice e' come sappiamo l'espansione in serie per cui

$$\mu = \mu_0 + \mu^1 Q + \dots \quad 3.80$$

in cui $\mu^1 = \left(\frac{\delta \mu}{\delta q} \right)_0$ e' la derivata del momento di dipolo rispetto alla coordinata

normale nel punto di minimo della funzione di potenziale.

Per cui il momento di transizione (nella notazione di Dirac) può essere scritto:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n'} | \mu | \psi_n \rangle &= \langle \psi_{n'} | \mu_0 | \psi_n \rangle + \mu^1 \langle \psi_{n'} | Q | \psi_n \rangle = \\ &= \mu_0 \langle \psi_{n'} | \psi_n \rangle + \mu^1 \langle \psi_{n'} | Q | \psi_n \rangle + \dots \end{aligned} \quad 3.81$$

a causa dell'ortogonalità delle autofunzioni il primo termine e' zero a meno che sia $n' = n$ il secondo termine invece (come dimostreremo in seguito per l'oscillatore armonico) e' diverso da zero se $n' = n \pm 1$ cioè $\Delta n = \pm 1$.

Quindi per un oscillatore armonico sono attive solo le transizioni in cui il numero quantico vibrazionale varia di ± 1 purchè sia μ' diverso da zero. Questo vuol dire che ci deve essere una variazione del momento di dipolo della molecola al variare della coordinata normale, cioè durante la vibrazione della molecola.

Da quanto detto sopra consegue che sono attive le transizioni $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ ecc. Tutte queste transizioni hanno la stessa energia perchè in questo caso i livelli sono equidistanti.

L'estensione al caso di molecole poliatomiche è immediato, in questo caso sono attive le transizioni in cui ci sia la variazione di ± 1 per un solo numero quantico.

Queste transizioni si chiamano fondamentali, cioè nel caso armonico non sono attive né le combinazioni né le armoniche.

Vediamo a questo punto perchè nel caso armonico

$$\langle \psi_{n''} | Q | \psi_{n'} \rangle \neq 0 \quad 3.82$$

solo se $n'' = n' \pm 1$.

Abbiamo visto che le autofunzioni sono date dal fattore di normalizzazione, dal fattore esponenziale e dal polinomio di Hermite che è quello che cambia al variare del numero quantico.

Abbiamo dato anche una formula ricorrente per calcolare il polinomio di Hermite per un certo n conoscendo le soluzioni per $n-1$ ed $n-2$ e cioè

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y) \quad 3.83$$

cioè trascurando i fattori di normalizzazione abbiamo che

$$|Q| \psi_{n'} = \frac{1}{2} \psi_{n'+1} + n \psi_{n'-1} \quad 3.84$$

quindi

$$\langle \psi_{n''} | Q | \psi_{n'} \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_{n''} | \psi_{n'+1} \rangle + n \langle \psi_{n''} | \psi_{n'-1} \rangle \quad 3.85$$

che per le relazioni di ortogonalità è uguale a zero a meno che sia $n'' = n' \pm 1$.

3.5 L'EFFETTO RAMAN

L'effetto Raman, predetto teoricamente da Smekal nel 1923, fu scoperto da Sir C.V.Raman nel 1928 che per tale scoperta ebbe il premio Nobel nel 1930.

Tale effetto deriva dall'interazione di una luce monocromatica (in genere nel visibile) con un sistema molecolare.

Se noi facciamo incidere su di un sistema molecolare una radiazione monocromatica tale che non venga assorbita, si osserva un fenomeno che e' analogo all'effetto Tyndall nei colloidi, cioè la luce viene diffusa su tutto l'angolo solido.

Analizzando tale radiazione diffusa ad esempio ad un angolo di 90 gradi noi osserviamo che oltre alla radiazione della frequenza incidente, vi sono anche delle bande di emissione di intensità molto minore e la cui frequenza differisce dalla frequenza della luce incidente ν_0 di quantità che sono caratteristiche della molecola in esame e corrispondono alle frequenze vibrazionali della molecola stessa.

Queste righe sono disposte simmetricamente rispetto alla banda di emissione corrispondente alla frequenza della radiazione incidente.

Quelle che si trovano ad energia minore si chiamano righe Stokes, quelle che si trovano ad energia maggiore sono dette antiStokes mentre la riga centrale viene detta riga Rayleigh.

Questo fenomeno trae origine dal fatto che una molecola e' formata da nuclei e da elettroni che sono distribuiti intorno ai nuclei in una certa configurazione dipendente dal tipo di molecola e dalla geometria della stessa, la luce incidente e'

una radiazione elettromagnetica, quindi sarà caratterizzata da un vettore campo elettrico e da un vettore campo magnetico che oscillano ad un certa frequenza.

Tale radiazione anche se non viene assorbita provoca tuttavia una deformazione della nuvola elettronica che si dice in tal caso polarizzata.

Questa polarizzabilità (che indicheremo come statica per distinguerla dalla polarizzabilità dinamica che vedremo in seguito), e' responsabile dell'effetto Rayleigh cioè della diffusione della luce alla stessa frequenza della radiazione incidente.

Le molecole come sappiamo sono soggette a dei moti di vibrazione durante i quali cambiano le distanze e gli angoli di legame, e poichè gli elettroni data la loro piccola massa seguono il movimento dei nuclei, accade che durante la vibrazione stessa si ha una variazione della forma della nuvola elettronica e quindi una variazione della polarizzabilità.

Questa variazione di polarizzabilità durante il moto di vibrazione normale della molecola (cioè come si suol dire lungo la coordinata normale) e' la causa dell'effetto Raman in cui per ogni modo normale (naturalmente se sono soddisfatte certe condizioni che vedremo in seguito) abbiamo una riga Stokes ed una riga antiStokes la cui frequenza

$$\nu = \nu_0 - \nu_v \quad \text{per le Stokes} \quad \text{e} \quad \nu = \nu_0 + \nu_v \quad \text{per le antiStokes}$$

in cui ν_0 e' la frequenza della riga eccitatrice mentre ν_v e' la frequenza della vibrazione per quel particolare modo normale.

E' da notare che la frequenza incidente e' in genere nel campo del visibile quindi circa 20000 cm^{-1} mentre le frequenze vibrazionali vanno da circa 100 a 4000 cm^{-1} quindi sono frequenze molto più basse di quella della riga eccitatrice.

La presenza nella luce diffusa di righe a frequenza maggiore e minore di quella incidente può essere spiegata con la trattazione classica, infatti se indichiamo con P la polarizzazione della nuvola elettronica indotta dal campo elettrico E avremo che essa sarà proporzionale tramite una costante α che indichiamo come polarizzabilità al campo elettrico stesso per cui abbiamo

$$\underline{P} = \alpha \underline{E} = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad 3.86$$

in cui E_0 e' l'ampiezza massima del campo elettrico e ν_0 e' la frequenza del campo elettrico.

Siccome sia il campo elettrico che la polarizzazione indotta sono due vettori allora avremo che α e' una grandezza tensoriale cioe' una grandezza che trasforma un vettore in un altro vettore, essa e' quindi una matrice che in coordinate cartesiane ha una dimensione 3×3 .

Infatti se esprimiamo sia il vettore polarizzazione che il vettore campo elettrico in forma matriciale cioe' tramite le sue componenti abbiamo che α puo' essere espresso tramite una matrice quadrata di dimensioni 3×3 cioe'

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad 3.87$$

La costante di polarizzabilita' puo' essere espressa in funzione della coordinata normale tramite la solita espansione in serie per cui avremo che

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q + \dots = \alpha_0 + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 \cos 2\pi\nu_v t + \dots \quad 3.88$$

in cui ci siamo fermati al primo ordine ed in cui ν_v e' la frequenza vibrazionale della molecola.

Sostituendo nella 3.86 la 3.88 abbiamo che

$$\begin{aligned} \underline{P} &= (\alpha_0 + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 \cos 2\pi\nu_v t) E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 E_0 Q_0 \cos 2\pi\nu_v t \cos 2\pi\nu_0 t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 \frac{E_0 Q_0}{2} [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \quad 3.89 \end{aligned}$$

in cui nell'ultimo passaggio sono state applicate le regole di prostaferesi.

Si vede quindi che il primo termine corrisponde ad una frequenza di oscillazione della radiazione diffusa uguale a quella della radiazione incidente percio' corrisponde alla riga Rayleigh mentre sono presenti delle frequenze di oscillazione a frequenza piu' bassa e piu' alta della riga incidente che corrispondono alle righe Stokes ed

antiStokes le quali dipendono dalla variazione della polarizzabilità in funzione della coordinata normale di vibrazione.

Il tensore di polarizzabilità si può visualizzare meglio per mezzo dell'ellissoide di polarizzabilità che può essere costruito in questo modo: presa una certa molecola noi facciamo incidere su di essa in ogni direzione possibile un campo elettromagnetico in cui il vettore \underline{E} è orientato anche esso in tutte le possibili direzioni; per ogni direzione in cui è orientato \underline{E} noi determiniamo la polarizzazione indotta $\underline{P}_E = \alpha_E |E|$ e riportiamo su tale direzione un vettore di lunghezza $\frac{1}{\sqrt{\alpha_E}}$.

Tutti questi vettori definiscono un ellissoide che viene detto **ellissoide di polarizzabilità** i cui assi coincidono con gli assi di simmetria della molecola.

A questo punto per determinare se una vibrazione dà luogo o meno ad una banda nello spettro Raman occorre vedere il comportamento di questo ellissoide quando la molecola è soggetta ad una vibrazione.

Consideriamo a riguardo due esempi e cioè la molecola di CO_2 che è lineare e la molecola di SO_2 che invece non lo è.

Se consideriamo la vibrazione di stretching simmetrica della CO_2 vediamo che la polarizzabilita passa da un valore minimo (minima elongazione dei legami) ad un valore massimo (massima elongazione) attraverso un valore intermedio che e' la posizione di equilibrio quindi per questa vibrazione la derivata della polarizzabilita' rispetto alla coordinata normale sará diversa da zero.

Per le vibrazioni di stretching antisimmetrico e di bending si ha che durante la vibrazione si passa da una situazione ad un'altra che e' perfettamente uguale a quella di partenza per cui la derivata della polarizzabilita' rispetto alla coordinata normale in una posizione vicina a quella di equilibrio e' zero e quindi queste due vibrazioni contrariamente alla prima sono inattive (cioe' assenti) nello spettro Raman.

Come si vede in questo caso gli assi dell'ellissoide non cambiano durante la vibrazione e questo comporta che gli elementi fuori diagonale del tensore di polarizzabilita' sono uguali a zero.

Nel caso della molecola di SO_2 la stretching e la bending simmetrica sono attive in Raman per la ragione che abbiamo detto in precedenza mentre per la stretching antisimmetrica si osserva che si spostano gli assi dell'ellissoide questo comporta che gli elementi diagonali del tensore Raman (tensore di polarizzabilita) sono uguali a zero mentre sono diversi da zero gli elementi del tensore fuori diagonale per cui anche questa vibrazione diventa attiva nello spettro Raman.

Una analisi di questo tipo per molecole con piú atomi diventa complicata per fortuna tuttavia possiamo usare la teoria dei gruppi per determinare se una vibrazione e' o non e' Raman attiva come vedremo in seguito.

Trascurando quindi la riga Rayleigh possiamo scrivere una relazione perfettamente uguale alla 3.87 in cui in questo caso gli elementi della matrice α indicano le derivate della polarizzabilità in funzione della coordinata normale e gli elementi del vettore μ indicano la variazione della polarizzazione sempre a causa della vibrazione della molecola.

Sotto queste condizioni la matrice del tensore di polarizzabilità é simmetrica infatti

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \quad \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \quad \text{e} \quad \alpha_{yz} = \alpha_{zy}. \quad 3.90$$

Questo fisicamente vuol dire che una variazione ad esempio di una lunghezza di legame induce una variazione della polarizzabilità non solo lungo la direzione del legame stesso ma anche perpendicolarmente ad esso.

Quello che non può essere assolutamente spiegato con la trattazione classica e' l'intensità delle righe Stokes rispetto alle righe antiStokes; secondo tale trattazione infatti l'intensità della radiazione diffusa e' proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce stessa (questo spiega il colore azzurro del cielo, infatti la radiazione azzurra ha una frequenza piú alta della radiazione rossa per cui per essa e' piú intenso il fenomeno della diffusione), quindi dovremmo aspettarci una maggiore intensità per le righe antiStokes che per le righe Stokes , mentre accade esattamente il contrario e piú esattamente l'intensità delle righe antiStokes decresce in maniera esponenziale man mano che ci allontaniamo dalla riga eccitatrice.

Una spiegazione di tale fenomeno é possibile soltanto con la trattazione quantistica che come al solito da una descrizione piú esauriente dell' intero fenomeno.

Passare alla trattazione quantistica vuol dire prendere in considerazione gli stati energetici della molecola tuttavia, contrariamente a quanto abbiamo fatto per l'infrarosso, in questo caso, pur considerando possibile la separazione tra moti

elettronici e moti vibrazionali ,(approssimazione di Born-Oppenheimer) dobbiamo prendere in considerazione anche gli stati elettronici della molecola poichè la polarizzabilità dipende come abbiamo detto dalla deformazione della nuvola elettronica.

Poichè non siamo in presenza di fenomeni di assorbimento questo significa che non vi e' nessun stato elettronico particolarmente privilegiato in questo tipo di interazione e quindi dobbiamo definire uno stato virtuale che può essere espresso dalla sommatoria di tutti gli stati elettronici (compreso anche lo stato elettronico fondamentale) della molecola moltiplicati per dei fattori che ne indicano il peso relativo all'interno della sommatoria.

Il processo Raman e' un processo a due fotoni in cui per le bande Stokes un fotone di frequenza ν_0 interagendo con una molecola alla stato vibrazionale fondamentale viene annichilito per dare origine ad un fotone diffuso di frequenza $\nu_0 - \nu_v$ e lasciare la molecola in uno stato vibrazionale eccitato.

Nel caso di bande antiStokes invece il fotone interagisce con una molecola già allo stato eccitato per dare origine ad un fotone a frequenza maggiore e riportare la molecola allo stato fondamentale.

Precedentemente abbiamo visto per il caso dell'assorbimento che la probabilità di transizione era determinata dal momento di transizione tra i due stati e che il momento di transizione tra lo stato a e lo stato b (assorbimento) e' perfettamente uguale al momento di transizione fra lo stato b e lo stato a (emissione), questo

significa che in un sistema a due livelli la probabilità di transizione tra uno stato e l'altro è determinata dalla differenza di popolazione tra i due stati, cioè se tutte le molecole sono allo stato fondamentale la probabilità di emissione sarà zero mentre se noi abbiamo un ugual numero di molecola allo stato fondamentale ed allo stato eccitato avremo che la probabilità di assorbimento sarà uguale alla probabilità di emissione per cui la luce passerà attraverso il sistema molecolare inalterata.

L'energia interna di una molecola e quindi la popolazione dei vari livelli energetici dipende dalla legge di distribuzione di Boltzmann. Essa dice che se noi abbiamo due livelli energetici E_i ed E_j ($E_i > E_j$) allora il rapporto fra il numero delle molecole tra i due stati (cioè tra la popolazione dei due stati) e' dato da

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad 3.91$$

in cui g_i e g_j sono i gradi di degenerazione cioè il numero dei livelli che hanno l'energia E_i ed E_j rispettivamente, k è la costante di Boltzmann e T e' la temperatura assoluta.

Si può ora quindi facilmente comprendere la ragione per cui le bande Stokes sono più intense delle antiStokes, infatti a temperatura ambiente gli stati eccitati sono scarsamente popolati e quindi è minore la probabilità che avvenga una transizione a partire da tali stati rispetto a quella che coinvolge lo stato fondamentale come stato iniziale.

Si nota sperimentalmente che al variare della temperatura del campione varia il rapporto di intensità fra le bande Stokes ed antiStokes come predetto dalla legge di Boltzmann e tale rapporto viene addirittura utilizzato per determinare la temperatura in un campione quando non e' possibile farlo con altri mezzi.

La trattazione quantistica dell'effetto Raman viene sviluppata tramite la teoria delle perturbazioni al secondo ordine che noi non staremo a trattare e di cui prenderemo i risultati finali illustrandone il significato.

Secondo tale trattazione l'intensità di una riga Raman e' data dalla seguente formula

$$I_s = \frac{8\pi\nu^4}{9c^4} I_0 \sum_{\rho\sigma} |\alpha_{mn}^{\rho\sigma}|^2 \quad 3.92$$

l'elemento $\rho\sigma$ in cui ρ e σ stanno per x, y e z del tensore α per la transizione mn tra due stati vibrazionali e' dato da

$$\alpha_{mn}^{\rho\sigma} = \sum_l \left[\frac{\langle \psi_l | M_\rho | \psi_m \rangle \langle \psi_n | M_\sigma | \psi_1 \rangle}{h\nu_0 - h(\nu_l - \nu_m) - i\Gamma_{mn}} + \frac{\langle \psi_l | M_\sigma | \psi_m \rangle \langle \psi_n | M_\rho | \psi_1 \rangle}{h\nu_0 + h(\nu_l - \nu_m) - i\Gamma_{mn}} \right] \quad 3.93$$

in cui la sommatoria e' estesa a tutti gli stati energetici della molecola l ed in cui M_ρ e' l'elemento ρ del momento di transizione tra lo stato iniziale m e lo stato generico l al denominatore compare la differenza tra l'energia della riga eccitatrice di frequenza ν_0 ed il $\Delta\nu$ (la differenza di energia tra lo stato vibrazionale e lo stato generico l) piú la larghezza di riga Γ_l dello stato l .

Come si puó notare nel denominatore del primo termine della sommatoria che viene chiamato termine risonante compare una differenza tra l'energia di eccitazione e la differenza di energia del livello m con il generico livello l per cui questo costituisce in pratica il peso di ciascun termine e dice che i livelli della molecola che contribuiscono maggiormente sono quelli di energia piú vicina alla riga di eccitazione nel secondo termine invece che viene detto antirisonante compare la somma tra tali energie per cui il suo contributo e' in genere molto minore del primo.

La formula trovata tuttavia e' di scarsa utilità dal punto di vista pratico in quanto per poterla applicare nei calcoli presuppone la conoscenza di tutti i livelli energetici della molecola che e' in genere quello che noi vogliamo trovare attraverso l'interpretazione degli spettri per questa ragione quindi gli elementi del tensore di polarizzabilità vengono considerati come dei parametri caratteristici per ogni molecola di cui non occorre conoscerne la struttura per risolvere il nostro problema vibrazionale.

3.6 Regole di selezione di simmetria

Come abbiamo visto precedentemente affinché si possa osservare una banda di assorbimento in uno spettro infrarosso occorre che almeno uno dei seguenti elementi di matrice sia diverso da zero

$$\langle \psi_m | \mu_x | \psi_n \rangle \quad \langle \psi_m | \mu_y | \psi_n \rangle \quad \langle \psi_m | \mu_z | \psi_n \rangle \quad 3.94$$

in cui $\mu_{x,y,z}$ sono le componenti lungo i tre assi cartesiani del momento di dipolo elettrico ed ψ_m e ψ_n sono le autofunzioni degli stati iniziali e finali della transizione.

Analogamente nello spettro Raman sarà presente una banda se almeno un elemento del tensore di polarizzabilità è diverso da zero

$$\langle \psi_m | \alpha_{\rho\sigma} | \psi_n \rangle \quad \rho, \sigma = x, y, z. \quad 3.95$$

Riconoscere a priori se uno di questi elementi è uguale o diverso da zero non è del tutto semplice, tuttavia tramite la teoria dei gruppi possiamo valutare se ed in quali casi tali elementi sono uguali a zero per ragioni di simmetria.

Le regole che vedremo in seguito sono del tutto generali ed hanno fornito un validissimo aiuto per la interpretazione degli spettri molecolari anche se ci sono due diversi ordini di considerazioni che in alcuni casi ne limitano la loro efficacia.

Il primo ordine di considerazioni deriva dal fatto che ci possono essere alcuni fattori esterni quali ad esempio accoppiamenti fra vari modi, forze intermolecolari, collisioni ecc. che perturbano il sistema e fanno sì che si possano osservare se pur deboli delle bande che sono proibite per simmetria.

Il secondo tipo consiste nel fatto che le regole di selezione di simmetria ci dicono se una transizione è permessa o meno ma nulla ci indicano sull'intensità delle bande dovute a tali transizioni; questo vuol dire che ci possono essere delle transizioni permesse per simmetria ma che sono talmente deboli che non si riescono ad osservare negli spettri.

Queste difficoltà sono quelle che maggiormente determinano un errato assegnamento (cioè attribuzione delle bande osservate alle corrispondenti vibrazioni) negli spettri molecolari.

Le regole di selezione di simmetria sono basate sulla proprietà che gli elementi di matrice 3.94 e 3.95 sono invarianti nei confronti di una variazione del sistema di coordinate e quindi nei confronti di una operazione di simmetria infatti un fenomeno fisico non dipende dal sistema di coordinate che noi scegliamo.

Questo vuol dire in termini di teoria dei gruppi che la rappresentazione di quell'elemento di matrice se è monodimensionale deve essere totalsimmetrica se invece è bi o tridimensionale allora deve contenere in se la rappresentazione totalsimmetrica.

Prima di continuare vediamo cosa si intende per prodotto diretto.

Siano date due rappresentazioni , ad es. 2X2 date dalle matrici

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \quad 3.96$$

in cui il carattere è dato da

$$\chi(A) = A_{11} + A_{22} \quad 3.97$$

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} \quad 3.98$$

con $\chi(B) = B_{11} + B_{22}$

da queste due rappresentazioni se ne può ottenere una terza (prodotto diretto) di dimensioni $g_{(A)} \times g_{(B)}$ cosiffatta

$$\begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B \\ A_{21}B & A_{22}B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \begin{matrix} 11 & 12 & 21 & 22 \\ A_{11}B_{11} & A_{11}B_{12} & A_{12}B_{11} & A_{12}B_{12} \\ A_{11}B_{21} & A_{11}B_{22} & A_{12}B_{21} & A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11} & A_{21}B_{12} & A_{22}B_{11} & A_{22}B_{12} \\ A_{21}B_{21} & A_{21}B_{22} & A_{22}B_{21} & A_{22}B_{22} \end{matrix} \end{pmatrix} \begin{matrix} 11 \\ 12 \\ 21 \\ 22 \end{matrix}$$

in cui l'elemento generico può essere scritto

$$(\hat{A} \times \hat{B})_{ij,kl} = A_{ik} B_{jl} \quad 3.100$$

il carattere della nuova matrice come si può facilmente constatare è dato dal prodotto dei caratteri delle due matrici di partenza cioè

$$\chi(\hat{A} \times \hat{B}) = \chi(\hat{A}) \chi(\hat{B}) \quad 3.101$$

quindi in generale se le due matrici di partenza sono delle rappresentazioni irriducibili non e' detto che il prodotto diretto sia anche essa una rappresentazione irriducibile essa può essere tuttavia ridotta con la formula che conosciamo.

A questo punto possiamo dire che se Γ^μ e' la rappresentazione della funzione d'onda ψ_m , Γ^ν quella dell' autofunzione ψ_n e Γ^γ quella di una delle componenti di μ o di α allora le rappresentazioni degli integrali 3.94 e 3.95 sono in accordo con le loro definizioni

$$\Gamma^\epsilon = \Gamma^\mu \otimes \Gamma^\gamma \otimes \Gamma^\nu \quad 3.102$$

possiamo avere due possibilità

a) se Γ^ϵ e' una rappresentazione irriducibile del point group molecolare allora essa deve coincidere con la rappresentazione totalsimmetrica Γ^0 ; questo si verifica quando Γ^μ , Γ^ν e Γ^γ sono rappresentazioni monodimensionali.

b) se Γ^ϵ e' una rappresentazione riducibile allora essa deve contenere nel suo prodotto diretto la rappresentazione totalsimmetrica e questo si verifica nel caso in cui sia presente doppia o tripla degenerazione per simmetria (n.b. a volte doppia o tripla degenerazione, cioè il caso in cui due o più frequenze di vibrazione siano uguali, si può verificare anche per ragioni accidentali, in questo caso naturalmente il discorso fatto sopra non e' valido).

Per determinare la simmetria dell'integrale che esprime il momento di transizione occorre naturalmente conoscere la simmetria delle rappresentazioni delle autofunzioni iniziali e finali e di quella delle componenti del momento di dipolo o del tensore di polarizzabilità.

Cominceremo col guardare alla simmetria dell'autofunzione finale ψ_n .

