

1 Dinamica dei nuclei

Abbiamo visto che la approssimazione di Born-Oppenheimer disaccoppia il moto elettronico dal moto nucleare. Nella dinamica lenta dei nuclei la presenza elettronica e' sentita solo attraverso la dipendenza radiale dell' energia elettronica del sistema, una funzione distinta per ogni autostato elettronico.

La hamiltoniana dei nuclei viene scritta come

$$\left(\sum_l \frac{\mathbf{p}_l^2}{2M_l} + V(\mathbf{R}_l) + E_{el}(\mathbf{R}_l) \right) \Psi(\mathbf{R}_l) = E\Psi(\mathbf{R}_l)$$

dove $E_{el}(\mathbf{R}_l)$ e' l'autovalore della hamiltoniana elettronica a nuclei fissati.

Limitiamoci al caso di *molecole biatomiche*, anche se i concetti che esporremo hanno una validita' anche per il caso di molecole a molti nuclei. Se la somma su l e' limitata a due e chiamando $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$,

$$\left(\frac{\mathbf{p}_A^2}{2M_A} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{2M_B} + V(R) + E_{el}(R) \right) \Psi(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = E\Psi(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$$

Definendo

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_A\mathbf{R}_A + M_B\mathbf{R}_B}{M_A + M_B}$$

possiamo separare l'energia cinetica in energia del centro di massa ed energia del moto relativo,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(R) + E_{el}(R) \right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{CM}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{CM})$$

dove μ e' la massa ridotta $\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$. Scegliendo una funzione d'onda che fattorizzi la parte del centro di massa (onda piana) e la parte del moto relativo

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}_{CM}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{CM}}\phi(\mathbf{R})$$

troviamo, come aspettato, che l' energia del sistema e' la somma di un termine continuo associato al moto del centro di massa ed un termine nucleare associato al moto relativo. L'equazione per la $\phi(\mathbf{R})$ e' ora

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(R) + E_{el}(R)\right)\phi_{\nu}(\mathbf{R}) = E_{\epsilon,\nu}\phi_{\nu}(\mathbf{R})$$

dove abbiamo indicato $E_{\epsilon,\nu}$ l' autovalore dell' energia quando gli elettroni sono nello stato ϵ ed il moto relativo e' descritto dalla autofunzione ϕ_{ν} . L'energia cinetica puo' essere scritta come

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{R}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{L^2}{2\mu R^2}$$

cosi' che

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{L^2}{2\mu R^2} + V(R) + E_{el}(R)\right)\phi_{\nu}(\mathbf{R}) = E_{\epsilon,\nu}\phi_{\nu}(\mathbf{R})$$

Se assumiamo come funzione di prova

$$\phi_{\nu}(\mathbf{R}) = \frac{1}{R}\psi_{\nu}(R)Y_{j,m_j}(\theta, \phi)$$

l' equazione per il moto radiale diviene

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} + V(R) + E_{el}(R)\right)\psi_{\nu}(R) = E_{\epsilon,\nu}\psi_{\nu}(R)$$

In altre parole, per molecole lineari, per quel che riguarda il moto nucleare, e' presente una energia cinetica rotazionale pari a

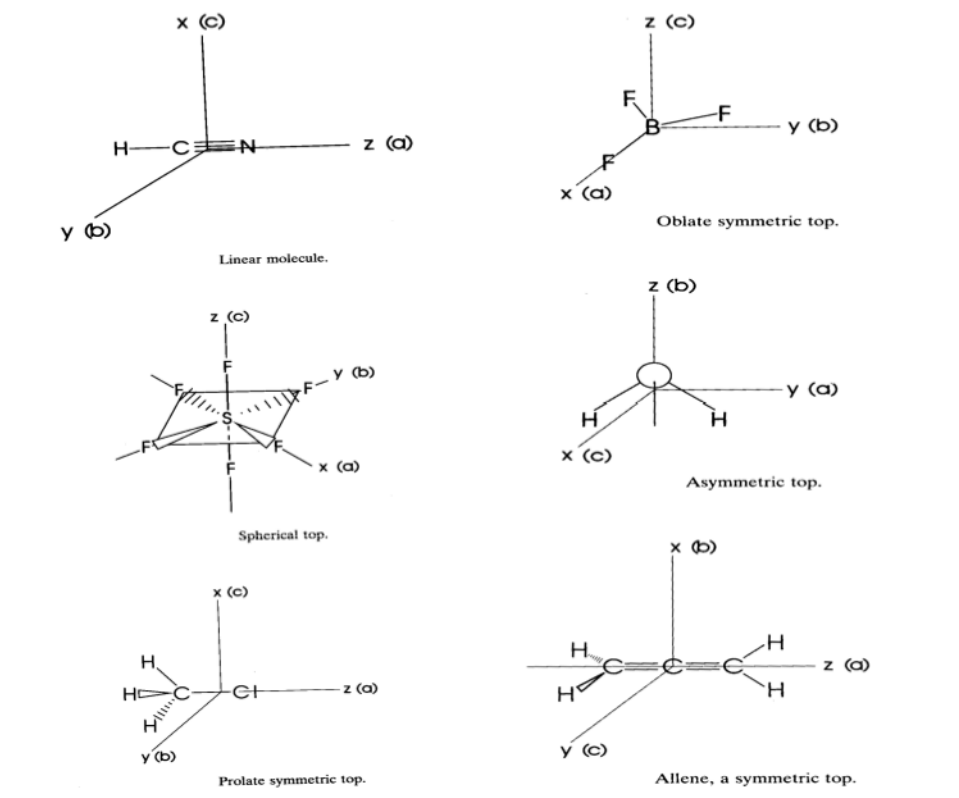
$$\langle H_R \rangle = \langle \psi_{\nu}(R) | \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} | \psi_{\nu}(R) \rangle$$

che, se $\psi_\nu(R)$ e' molto localizzato intorno a R_0 , possiamo esprimere come

$$\langle H_R \rangle = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_0^2}$$

2 L' hamiltoniana rotazionale piu' in generale

Discutiamo un attimo la condizione del moto rotazionale (a R_{ij} fissati) per una molecola non lineare.



L' energia cinetica in forma del tutto generale puo' essere scritta, nel sistema degli assi principali della molecola, come

$$H_{rotazione} = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}}$$

Nel sistema di riferimento del laboratorio, il momento angolare totale J e la sua proiezione lungo z J_z si conservano. $J^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. Si puo' mostrare, con calcoli un po' involuti che richiedono il passaggio tra i due sistemi di riferimento tramite gli angoli di Eulero, che J commuta con J_z e con L_z . Notate che ora due angoli (θ, ϕ) non sono piu' sufficienti ad individuare lo stato della molecola. Occorre anche un terzo angolo che quantifichi la rotazione intorno ad un asse della molecola. Questo introduce il terzo numero quantico, assente nel caso delle molecole lineari. Abbiamo, per le varie forme molecolari, i seguenti casi

- Top simmetriche (un asse C_3 , per esempio NH_3 , CH_3).

In questo caso, $I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$ e $I_{zz} = I_{\parallel}$ e

$$H_{\text{rotazione}} = \frac{J^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_z^2$$

i cui autovalori sono

$$\frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) K^2$$

dove $\hbar K$ e' l'autovalore di L_z . La degenerazione e' $J(J+1) * 2$ se $K \neq 0$ e $J(J+1)$ se $K = 0$ (poiche' K entra al quadrato nella energia).

Notiamo anche che le molecole top simmetriche appartengono a due gruppi. Le molecole prolate (sigari) o oblate (dischi) (in base alla disuguaglianza $I_{\perp} > I_{\parallel}$ o $I_{\perp} < I_{\parallel}$). In base a questa differenza, varia il segno di $\left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right)$.

Dal punto di vista spettroscopico, si usa scrivere l' energia rotazionale come

$$E_{J,K} = hc[BJ(J+1) + (A-B)K^2]$$

con $A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$ e $B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$

- Top sferiche. In questo caso, $I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = I$ e

$$H_{rotazione} = \frac{J^2}{2I}$$

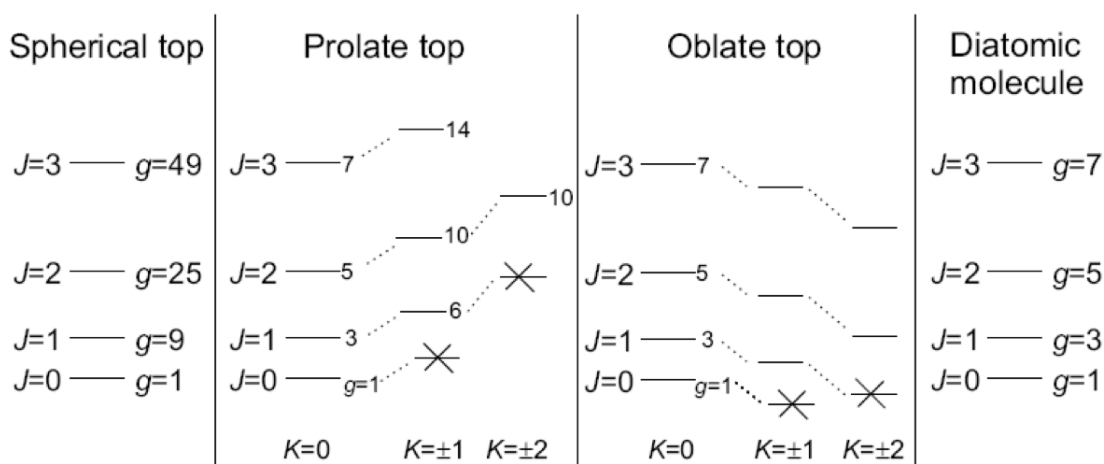
Gli autovalori sono $\hbar^2 J(J+1)2I$. La degenerazione e' $J(J+1) \times J(J+1)$ perche' ora K e' irrilevante. Scriveremo in questo caso

$$E_J = hcBJ(J+1)$$

sempre con $B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$.

- Le molecole asimmetriche sono troppo difficili da trattare con metodi elementari e non vengono qui discusse.
- Molecole biatomiche. In questo caso L_z non esiste, e si ha il caso delle top sferiche, ma con una degenerazione soltanto limitata a $J(J+1)$.

La seguente figura riassume il comportamento delle differenti forme molecolari



3 Transizioni Rotazionali Pure: Rotatore Rigido

Guardiamo alle possibili transizioni associate al moto rotazionale, nell'ipotesi di rotatore rigido ed in assenza di transizioni elettroniche e vibrazionali. Come sempre, la probabilita' di transizione e' legata all'elemento di matrice

$$\langle \epsilon J' M_{J'} | \mathbf{M} | \epsilon J M_J \rangle$$

Integrando sui gradi di liberta' elettronici,

$$\langle J' M_{J'} | \mathbf{M}_0 | J M_J \rangle$$

dove

$$\mathbf{M}_0 = \langle \epsilon | \mathbf{M} | \epsilon \rangle$$

Dunque se la molecola e' biatomica omonucleare o tale che $\mathbf{M}_0 = 0$ (come per esempio per *spherical top* non possono esistere transizioni associate alla rotazione. Se invece $\mathbf{M}_0 \neq 0$ (come nel caso di molecole con un momento di dipolo permanente) allora avremo la possibilita' di transizioni con regole di selezione che per le molecole biatomiche eternonucleari sono espresse dalla condizione

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

mentre per molecole *symmetric top* ($I_{\parallel} \neq I_{\perp}$) sono

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0$$

(l'orientazione del vettore momento di dipolo dipende da θ e ϕ ma non dall'angolo che definisce l'orientazione della molecola intorno al proprio asse)

Tornando alle molecole lineari, la separazione tra i livelli rotazionali associata alle transizioni sara' data da

$$\Delta E_{J \rightarrow J \pm 1} = hcB[(J \pm 1)(J \pm 1 + 1) - J(J + 1)] = hcB[\pm J + \pm J + 1 \pm 1] = hcB(\pm 2J + 1 \pm 1)$$

da cui

$$\Delta E(J \rightarrow J + 1) = 2hcBJ_{finale}$$

e

$$\Delta E(J \rightarrow J - 1) = -2hcBJ_{iniziale}$$

Dividendo $\Delta E_{J \rightarrow J \pm 1}$ per hc si ha la frequenza (in cm^{-1}) della transizione. Dalla misura di tale frequenza si puo' risalire al valore di B e da li' a I ed a R_0 . Tipicamente, le transizioni rotazionali sono collocate nella regione delle microonde o nel lontano infrarosso. Per esempio, per la molecola di CO, $B = 1.92 \text{ cm}^{-1}$.

3.1 Spettro di Rotazione pura

Lo schema dei livelli di un rotatore rigido dimerico eteronucleare e' dunque

	J	J(J + 1)
	3	12
	2	6
	1	2
	0	0

Questa struttura di livelli da' vita ad uno spettro in assorbimento con righe a $2B$ ($0 \rightarrow 1$), $4B$ ($1 \rightarrow 2$), $6B$ ($2 \rightarrow 3$) etc, che formano

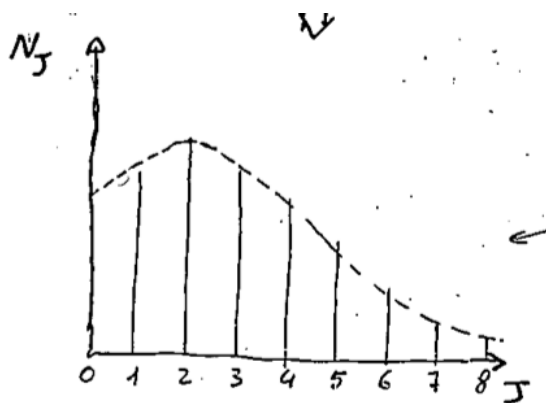
una serie di linee equispaziate di $2B$. In emissione, avremo ancora una serie di linee equispaziate, sempre di $2B$ [$2B$ ($1 \rightarrow 0$), $4B$ ($2 \rightarrow 1$), $6B$ ($3 \rightarrow 2$)].

L'intensita' delle linee rotazionali dipende dalla probabilita' che il livello di partenza sia occupato. Poiche' B e' dell' ordine di 10 cm^{-1} e $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, diverse righe rotazionali sono popolate. La probabilita' che sia popolato il livello J e' data da

$$P(J) = \frac{(2J + 1)e^{-\beta hc B J(J+1)}}{Z(\beta)}$$

con

$$Z(\beta) = \sum_J (2J + 1)e^{-\beta hc B J(J+1)}$$



Notiamo infine che i moti rotazionali hanno bassa energia e dunque sono osservabili nel lontano IR o nelle microonde.

4 Vibrazioni

Nell' ipotesi di rotatore rigido (vedremo poi come inserire gli accoppiamenti roto-vibrazionali), possiamo sostituire R^{-2} con R_0^{-2} nella Hamiltoniana e descrivere il moto dei nuclei come quello di una particella puntiforme di massa ridotta μ nel potenziale $V(R) + E_{el}(R)$. Per stati

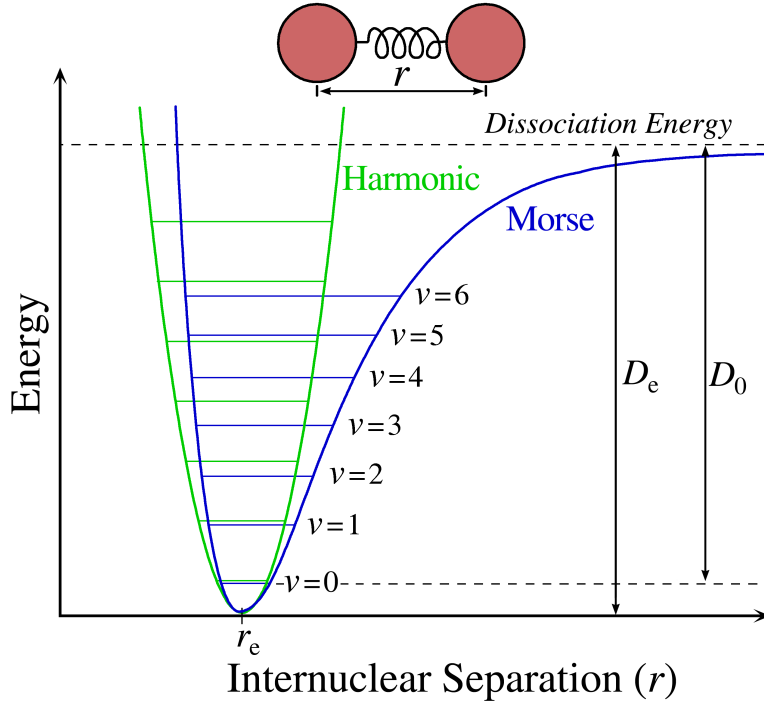
molecolari, il potenziale ha un minimo alla distanza media di legame R_0 . Possiamo dunque provare ad espandere il potenziale intorno al minimo e trasformare il problema vibrazionale in un problema di oscillatore armonico, con eventualmente correzioni anarmoniche. Per farlo, occorre scegliere la forma funzionale per $V(R) + E_{el}(R)$

5 Potenziale Morse

Per studiare la funzione d'onda radiale occorre parametrizzare la funzione $V(R) + E_s(R)$, Una rappresentazione empirica della funzione comunemente usata nella interpretazione dei dati sperimentali di molecole biatomiche fu proposta da P.M. Morse. Il potenziale $V_M(R)$ dipende da tre parametri positivi, D_e , R_0 e α secondo

$$V_M(R) = V_M(\infty) + D_e \left\{ \left[1 - e^{-\alpha(R-R_0)} \right]^2 - 1 \right\}$$

Il potenziale ha un minimo a $R = R_0$ di profondita' $V_M(\infty) - D_e$



Il potenziale di Morse e' finito a $R = 0$, mentre sappiamo che dovrebbe divergere e decade a grandi distanze esponenzialmente, mentre dovrebbe decadere come R^{-6} per modellizzare correttamente le interazioni tra dipoli indotti. Queste inaccuratezze non hanno grande influenza sugli autovalori dell' energia. In compenso l' equazione di Schroedinger per questo potenziale e' risolubile. Noi lo studieremo solo espandendolo in serie di Taylor intorno al minimo. Sviluppando il potenziale intorno a $R = R_0$ troviamo

$$V_M(R) = V_M(\infty) - D_e + \frac{dV_M(R)}{dR} \Big|_{R=R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V_M(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3V_M(R)}{dR^3} \Big|_{R=R_0} (R - R_0)^3 + \dots$$

$$\frac{dV_M(R)}{dR} = 2D_e [1 - e^{-\alpha(R-R_0)}] (-1) (-\alpha) e^{-\alpha(R-R_0)}$$

che correttamente in $R = R_0$ vale zero e

$$\frac{d^2V_M(R)}{dR^2} = 2\alpha D_e[\alpha e^{-2\alpha(R-R_0)} - \alpha[1 - e^{-\alpha(R-R_0)}](-1)(-\alpha)e^{-\alpha(R-R_0)}] = 2\alpha^2 D_e[2e^{-2\alpha(R-R_0)} - 1 + e^{-\alpha(R-R_0)}]$$

che in $R = R_0$ vale

$$\left. \frac{d^2V_M(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0} = 2D_e\alpha^2$$

La derivata terza,

$$\frac{d^3V_M(R)}{dR^3} = 2\alpha^2 D_e[(-4\alpha)e^{-2\alpha(R-R_0)} + \alpha e^{-\alpha(R-R_0)}]$$

in $R = R_0$ vale $-6D_e\alpha^3$, per cui

$$V_M(R) = V_M(\infty) - D_e + \frac{1}{2!}2D_e\alpha^2(R - R_0)^2 - \frac{1}{3!}6D_e\alpha^3(R - R_0)^3$$

che ci consente di identificare la costante elastica

$$\boxed{k = 2D_e\alpha^2}$$

e la anarmonicita' $B_{an} = -D_e\alpha^3$ con la perturbazione anarmonica espressa come $B_{an}(R - R_0)^3$

Gli autovalori dell' energia della parte vibrazionale sono scrivibili, includendo le correzioni anarmoniche

$$E_n = E_{shift} + \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

con

$$\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{2D_e\alpha^2}{m}}, \quad m\omega^2 = 2D_e\alpha^2$$

$$\beta = \frac{15}{4} B_{an}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{m^3\omega^6} \right) = \frac{15}{4} B_{an}^2 \left[\frac{\hbar\omega}{(2D_e\alpha^2)^3} \right] = \frac{15}{8} \left[\frac{\hbar\omega}{4D_e} \right]$$

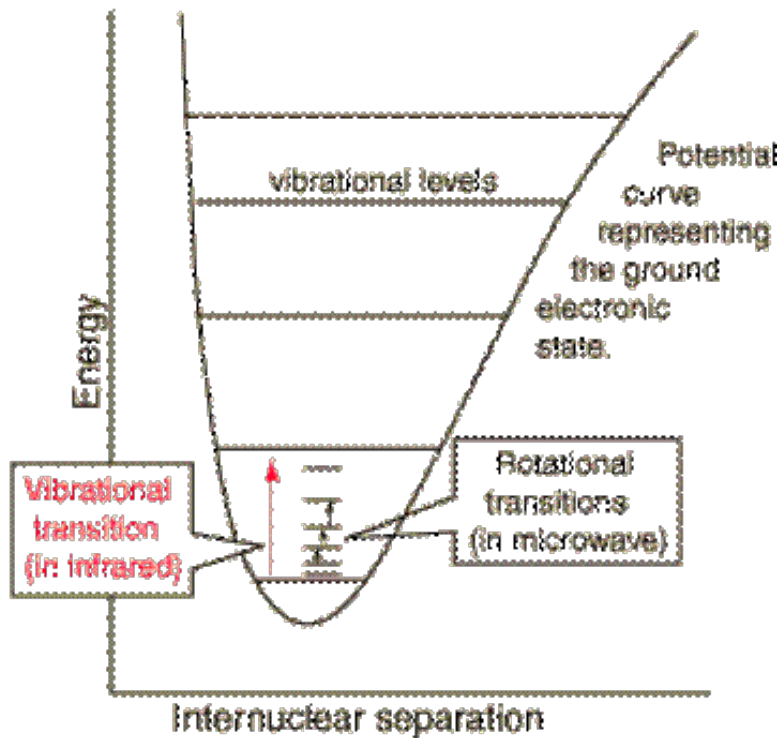
e

$$E_{shift} = -\frac{7}{16} (D_e\alpha^3)^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{(\hbar\omega)^2}$$

come mostrato nella sezione seguente. Bisogna anche ricordare che la massa e' è la massa ridotta dei due nuclei.

Le energie tipiche vibrazionali sono molto maggiori di quelle rotazionali, collocate nell'infrarosso. Per ogni livello elettronico, e per ogni livello vibrazionale occorre sommare i livelli rotazionali, individuati da

$$E_{\nu,n,J} = -D_{el \nu} + E_{shift \nu} + \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + hcBJ(J+1)$$



5.0.1 Calcolo perturbativo termine anarmonico

Supponiamo di voler trattare perturbativamente il termine in $(R - R_0)^3$. Poiche' e' un termine dispari, sappiamo gia' che dovremo andare al secondo ordine della teoria delle perturbazioni, essendo $\langle n | (R - R_0)^3 | n \rangle = 0$ per tutti gli n .

Scriviamo la perturbazione come

$$W = B_{an}(R - R_0)^3$$

Cambiando variabile e definendo

$$(R - R_0) = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{a^\dagger + a}{\sqrt{2}}$$

$$W = B \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{3}{2}} (a^\dagger + a)^3$$

Gli operatori a e a^\dagger soddisfano le seguenti relazioni e regole di commutazione

$$aa^\dagger = N + 1 \quad a^\dagger a = N \quad aN = Na + a \quad a^\dagger N = Na^\dagger - a^\dagger$$

e agiscono sugli stati come

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

Vediamo come possiamo scrivere l'operatore $(a^\dagger + a)^3$:

$$\begin{aligned} (a^\dagger + a)^3 &= (a^\dagger + a)(a^\dagger + a)(a^\dagger + a) = (a^\dagger + a)(a^2 + a^{\dagger 2} + aa^\dagger + a^\dagger a) = \\ &= (a^\dagger + a)(a^2 + a^{\dagger 2} + N + N + 1) = a^3 + aa^{\dagger 2} + 2aN + a + a^\dagger a^2 + a^{\dagger 3} + 2a^\dagger N + a^\dagger = \end{aligned}$$

e attraverso le regole di commutazione

$$\begin{aligned} &= a^3 + a^{\dagger 3} + (N+1)a^\dagger + 2aN + Na + 2a^\dagger N + a + a^\dagger = a^3 + a^{\dagger 3} + Na^\dagger + a^\dagger + 2Na + 2a + Na + 2N \\ &= a^3 + a^{\dagger 3} + 3Na^\dagger + 3Na + 3a = a^3 + a^{\dagger 3} + 3Na^\dagger + 3(N+1)a \end{aligned}$$

Da questa scrittura della perturbazione appare chiaro che gli unici elementi non nulli, partendo dal livello $|n\rangle$ saranno

$$\langle n+3|a^{\dagger 3}|n\rangle = \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}\sqrt{n+3}$$

$$\langle n-3|a^3|n\rangle = \sqrt{n}\sqrt{n-1}\sqrt{n-2}$$

$$\langle n-1|3(N+1)a|n\rangle = \sqrt{n} 3n$$

e

$$\langle n+1|3Na^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} 3(n+1)$$

Possiamo ora calcolare il contributo alla teoria perturbativa di $B_{an} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{3}{2}} (a^\dagger + a)^3$

$$\begin{aligned}
E_2 &= \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | W | n \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} = \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} &\left[\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{-3} + \frac{(n)(n-1)(n-2)}{3} + 9n^3 - 9(n+1)^3 \right] = \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} &\left[\frac{n(n^2 - 2n - n + 2) - (n+1)(n^2 + 3n + 2n + 6)}{3} - 9(-\cancel{n^3} + \cancel{n^3} + 3) \right] \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} &\left[\frac{\cancel{n^3} - 3n^2 + 2n - \cancel{n^3} - 5n^2 - 6n - n^2 - 5n - 6}{3} - 9(3n^2 + 3n + 1) \right] \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} &\left[\frac{-9n^2 - 9n - 6}{3} - 9(3n^2 + 3n + 1) \right] = \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} &[-3n^2 - 3n - 2 - 27n^2 - 27n - 9] = \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} &[-30n^2 - 30n - 11] = B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} [-30n^2 - 30n - 11] = \\
B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} \frac{-15}{2} &\left[4n^2 + 4n + \frac{22}{15} - 1 + 1 \right] = B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} \frac{-15}{2} \left[(2n+1)^2 + \right. \\
&= \frac{-15}{4} B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{60} \right] = \\
&= \frac{-15}{4} B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{7}{16} B_{an}^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \frac{1}{\hbar\omega}
\end{aligned}$$

6 Distorsione centrifuga

In realta' la molecola biatomica ruota con momento angolare K mentre vibra, e questo fa si' che la posizione di equilibrio non coincida con il minimo del potenziale di Morse. Il dimero dunque non andrebbe considerato come un rotatore rigido. Includendo le rotazioni, il potenziale efficace puo' essere scritto come

$$V_{eff}(R) = V_M(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$$

che potra' essere espanso come

$$V_{eff}(R) = V_{eff}(R_1) + \frac{1}{2}\tilde{k}_s(R - R_1)^2 + c_1(R - R_1)^3 + c_2(R - R_1)^4$$

cioe' come espansione intorno al nuovo minimo R_1 . Per trovare R_1 assumiamo che la correzione centrifuga sia piccola, e che dunque R_1 non sia molto distante da R_0 . In questo limite possiamo approssimare il potenziale di Morse come

$$V_M(R) = V_M(R_0) + \frac{1}{2!}2D_e\alpha^2(R - R_0)^2$$

ed il potenziale effettivo come

$$V_{eff}(R) = V_M(R_0) + D_e\alpha^2(R - R_0)^2 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$$

e

$$\frac{dV_{eff}}{dR} = 2D_e\alpha^2(R - R_0) - 2\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^3}$$

Chiamando $x = R - R_0$, possiamo scrivere $R = x + R_0$ e

$$\frac{1}{R^3} = \frac{1}{(x + R_0)^3} = \frac{1}{R_0^3(1 + \frac{x}{R_0})^3} \approx \frac{1 - 3\frac{x}{R_0}}{R_0^3}$$

così che

$$\frac{dV_{eff}}{dR} = 0 \quad \rightarrow \quad 2D_e\alpha^2 x - 2\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^3} J(J+1)\left(1 - 3\frac{x}{R_0}\right) = 0$$

da cui

$$R_1 = R_0 + \frac{2\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^3} J(J+1)}{2D_e\alpha^2 + 6\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^4} J(J+1)} \approx R_0 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu D_e\alpha^2 R_0^3}$$

Per avere una idea di quali variazioni possiamo aspettarci nella frequenza di oscillazione a causa della distorsione centripeta, espandiamo il potenziale approssimato

$$V_{eff}(R) = V_M(R_0) + \frac{1}{2}2D_e\alpha^2(R - R_0)^2 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$$

in funzione di $R - R_1$.

$$V_{eff}(R) = V_{eff}(R_1) + \frac{1}{2}\frac{d^2V_{eff}}{dR^2}\Big|_{R_1}(R - R_1)^2$$

La derivata seconda del potenziale è

$$\frac{d^2V_{eff}}{dR^2} = \frac{1}{2}2D_e\alpha^2 + \frac{1}{2}6\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^4}$$

Quindi la frequenza di oscillazione in presenza della rotazione

$$\mu\omega^2 = 2D_e\alpha^2 + 6\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_1^4} = \mu\omega_0^2 \left(1 + 6\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu 2D_e\alpha^2 R_1^4}\right)$$

da cui

$$\omega = \omega_0 \left(1 + 6\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu 2D_e\alpha^2 R_1^4}\right)^{\frac{1}{2}}$$

che espandendo possiamo scrivere come

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \omega_0}{6} \frac{J(J+1)}{2\mu} \frac{1}{2D_e \alpha^2 R_1^4}$$

per cui il contributo vibrazionale all' energia sara' scritto come

$$E_{vib} = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{3}{4} \frac{\hbar^3 \omega_0}{\mu D_e \alpha^2 R_1^4} \left(n + \frac{1}{2} \right) J(J+1)$$

Il secondo termine evidenzia l' accoppiamento tra vibrazioni e rotazioni.

E' interessante anche andare a guardare il termine rotazionale, *contenuto in* $V(R_1)$ Nella costante $V(R_1)$ e' infatti contenuta l' energia rotazionale, ma che ora include la distorsione vibrazionale. Poiche' R_1 e' funzione di J , ci aspettiamo che l' energia rotazionale assume una forma piu' complessa rispetto alla semplice espressione per il rotatore rigido

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{R_1^2}$$

espandendo

$$\frac{1}{R_1^2} = \frac{1}{R_0 \left(1 + \frac{R_1 - R_0}{R_0} \right)^2} = \frac{1}{R_0^2} \left(1 - 2 \frac{R_1 - R_0}{R_0} \right) = \frac{1}{R_0^2} - 2 \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{D_e \alpha^2 R_0^6}$$

per cui

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{R_0^2} - 2 \frac{\hbar^4}{4\mu^2} \frac{1}{D_e \alpha^2 R_0^6} [J(J+1)]^2$$

dove il secondo termine descrive la correzione all' energia del rotatore rigido. Comunemente si scrive

$$E_{rot} = hc [BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2]$$

7 Spettri Molecolari

Trascurando lo spin e gli accoppiamenti tra gradi di liberta' elettronici, vibrazionali e rotazionali, la funzione d' onda di una molecola biatomica puo' essere scritta come

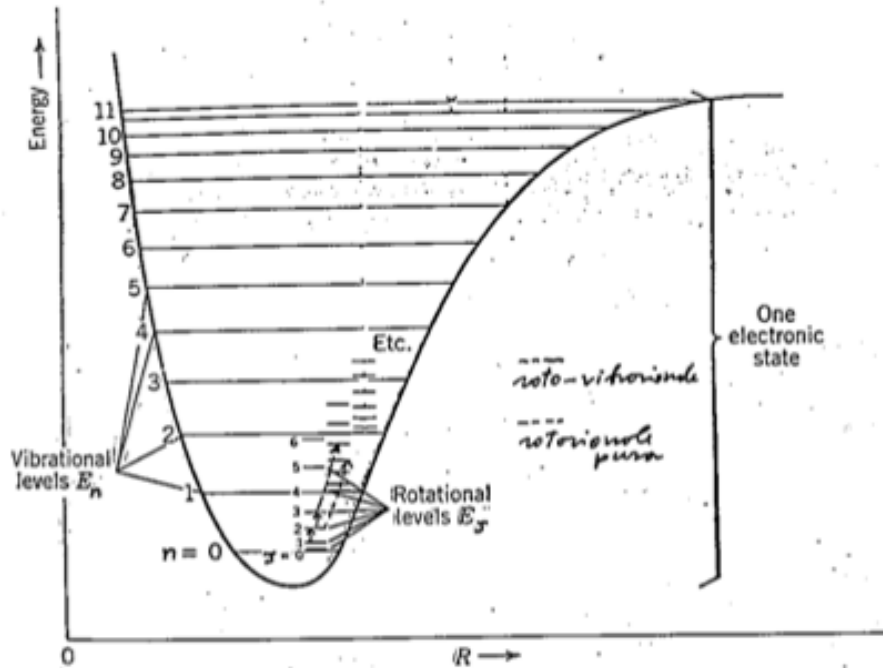
$$\Psi = \Phi_s(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{1}{R} \psi_\nu(R - R_0) {}^\Lambda \mathcal{H}_{K, M_K}(\Theta, \Phi)$$

dove ${}^\Lambda \mathcal{H}_{K, M_K}(\Theta, \Phi)$ coincide con la armonica sferica Y_{K, M_K} nel caso in cui $\Lambda = 0$ e $\psi_\nu(R - R_0)$ e' una autofunzione dell' oscillatore armonico. Il corrispondente autovalore puo' essere scritto, trascurando le anarmonicita' e l' accoppiamento roto-traslazionale come

$$E = E_s(R_0) + \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BJ(J + 1)$$

dove R_0 e' la posizione del minimo di $E_s(R)$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$ e dove $K \geq \Lambda$.

Poiche' $\hbar\omega_0 \gg BJ(J + 1)$, per ogni livello vibrazionale vanno considerati i vari livelli rotazionali



L'assorbimento e la emissione di radiazione e' come sappiamo controllata dell' elemento di matrice tra lo stato iniziale e finale dell' operatore momento di dipolo, che nel caso di una molecola con N elettroni puo' essere scritto come

$$\mathbf{D} = e \sum_{i=1,2} Z_i \mathbf{R}_i - e \sum_{i=1,N} \mathbf{r}_i$$

Mentre nel caso dell' atomo di idrogeno, gli elementi diagonali di \mathbf{D} sono nulli, nelle molecole e' possibile avere un momento di dipolo netto statico, collegato alla differenza tra i due nuclei. Questo crea una differenza importante tra i dimeri omonucleari e eteronucleari.

- *Dimeri omonucleari:* $\langle \Phi_s | \sum_{i=1,N} \mathbf{r}_i | \Phi_s \rangle = 0$

In questo caso stato iniziale e finale devono avere stati elettronici diversi. Infatti, oscillazioni e rotazioni mantengono la simmetria e dunque anche

$$\langle \frac{1}{R} \psi_\nu(R-R_0) {}^\Lambda \mathcal{H}_{K,M_K}(\Theta, \Phi) | \sum_{i=1,2} Z_i \mathbf{R}_i | \frac{1}{R} \psi_\nu(R-R_0) {}^\Lambda \mathcal{H}_{K,M_K}(\Theta, \Phi) \rangle = 0$$

- *Dimeri eteronucleari*: $\langle \Phi_s | \sum_{i=1,N} \mathbf{r}_i | \Phi_s \rangle \neq 0$

In questo caso stato iniziale e finale possono avere lo stesso stato elettronico e differire solo per lo stato vibrazionale e rotazionale (in realta' entrambi)

Le regole di selezione sono diverse nel caso in cui $\Lambda = 0$ o $\Lambda \neq 0$

- $\Lambda = 0$

$$\Delta K = \pm 1 \quad \Delta M_K = 0, \pm 1$$

- $\Lambda \neq 0$

$$\Delta K = 0, \pm 1 \quad \Delta M_K = 0, \pm 1$$

La differenza nasce dal fatto che il momento angolare del fotone, se $\Lambda = 0$, richiede il cambio di uno di K .

7.1 Spettro Roto-Vibrazionale in molecole biatomiche (eteronucleari) in assenza di transizioni elettroniche

Iniziamo con il calcolare il contributo vibrazionale all' elemento di matrice in approssimazione di dipolo tra due stati distinti ν e ν' .

$$\mathbf{D}_{\nu,\nu'} = \int dR \psi_{\nu'}^*(R - R_0) \mathbf{D}(R) \psi_\nu(R - R_0)$$

se espandiamo

$$\mathbf{D}(R) \approx \mathbf{D}(R_0) + \left. \frac{d\mathbf{D}(R)}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0)$$

vediamo che la costante determina un $\delta_{\nu,\nu'}$, irrilevante per transizioni in cui ν e ν' devono essere distinti ed un termine che e' l'elemento di matrice dell' operatore $(R - R_0)$

$$\mathbf{D}_{\nu,\nu'} = \left. \frac{d\mathbf{D}(R)}{dR} \right|_{R_0} \int dR \psi_{\nu'}^*(R - R_0)(R - R_0)\psi_{\nu}(R - R_0)$$

L'operatore $(R - R_0)$ puo' essere espresso in termini di a e a^\dagger , determinando la regola di selezione $\Delta\nu = \pm 1$. Poiche' la transizione vibrazionale non determina variazioni di momento angolare, la rimanente parte angolare dell' integrale sara' nulla a meno che $\Delta K = \pm 1$ (se $\Lambda = 0$)

Le transizioni con $\Delta K = +1$ prendono il nome di **branca R** mentre quelle con $\Delta K = -1$ prendono il nome di **branca P**. Se $\Lambda \neq 0$ e' possibile anche la **branca Q** per la quale $\Delta K = 0$.

Le relazioni per le frequenze delle 3 branche sono, nel caso in cui B sia indipendente da ν

$$\hbar\omega^R = E(\nu+1, K+1) - E(\nu, K) = \hbar\omega_0 + B[(K+1)(K+2) - K(K+1)] = \hbar\omega_0 + 2B(K+1)$$

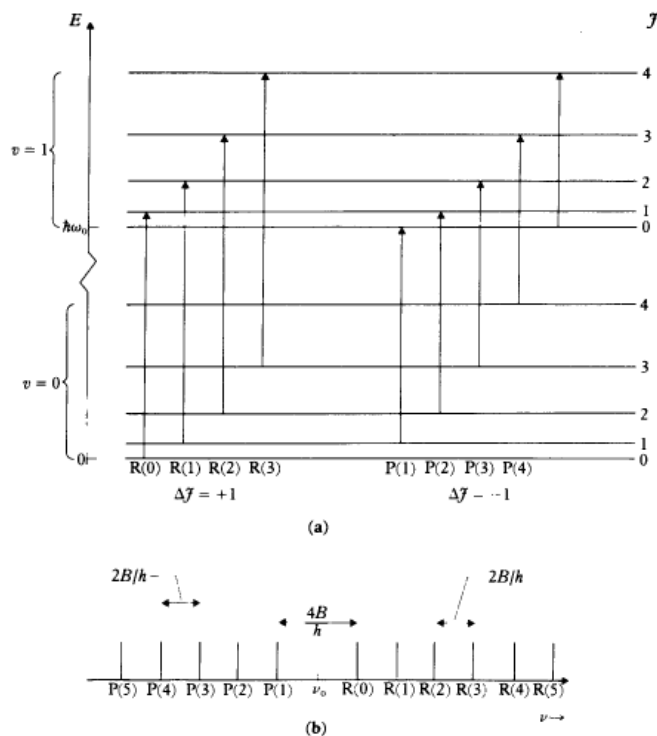
(nota che la piu' piccola ha $\hbar\omega_0 + 2B$ per $K = 0$ e che le righe successive sono spaziate da $2B$)

$$\hbar\omega^P = E(\nu+1, K-1) - E(\nu, K) = \hbar\omega_0 + B[(K-1)K - K(K+1)] = \hbar\omega_0 - 2BK$$

(nota che $K > 0$, affinche $K - 1$ possa esistere. La piu' piccola frequenza e' dunque $\hbar\omega_0 - 2B$ e che le righe successive sono spaziate di $2B$)

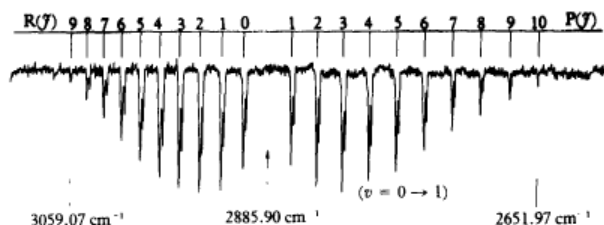
$$\hbar\omega^Q = E(\nu + 1, K - 1) - E(\nu, K) = \hbar\omega_0$$

La figura seguente mostra le bande rototraslazionali in assorbimento dallo stato fondamentale $\nu = 0$. E' interessante notare che le frequenze sono centrate su $\hbar\omega_0$, che poi e' presente una serie di righe equispaziate per frequenze $\omega > \omega_0$ corrispondenti alla branca R ed una serie di righe equispaziate con frequenze $\omega < \omega_0$ corrispondenti alla branca P . Notiamo anche che non c'e' riga in $\hbar\omega_0$.



10.3 (a) Energy level diagram of the lowest vibrational-rotational levels in a diatomic molecule showing the absorptive transitions from the band with $v = 0$ to the band with $v = 1$. The band spectrum contains two branches: the R branch with $\Delta J = +1$ and the P branch with $\Delta J = -1$. The lines in each branch are labelled by the J value of the lower level. (b) A spectrogram showing the lines corresponding to the transitions shown in (a). It is assumed that the rotational constants of the $v = 0$ and $v = 1$ are the same so that the lines are equally spaced in frequency, except for a gap corresponding to the vibrational frequency ν_0 .

La figura successiva mostra la banda rotovibrazionale (a partire dalla stato fondamentale) per la molecola di HCl. Da questi dati e' possibile risalire a ω_0 e B

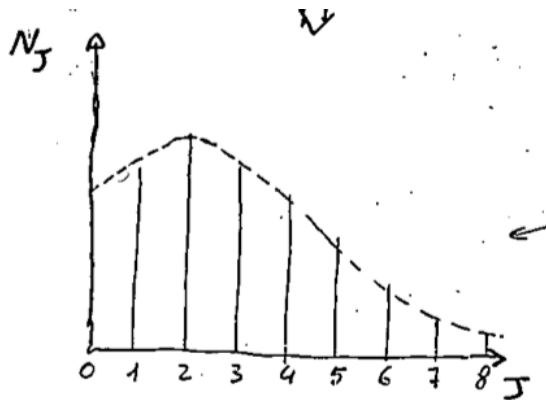


10.4 Absorption spectrum of HCl. The double peaks exist because naturally occurring chlorine is a mixture of the two isotopes ^{35}Cl (75.5 per cent) and ^{37}Cl (24.5 per cent). The position of the central gap in the spectrum determines $\nu_0 = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$, ($\hbar\omega_0 = 0.369 \text{ eV}$) and the spacing determines the rotational constant $\bar{B} = B/hc = 10.59 \text{ cm}^{-1}$ ($B = 1.31 \times 10^{-3} \text{ eV}$). (By courtesy of R. Colin.)

Dai dati della molecola di HCl si nota anche che la intensita' della branca R sono mediamente (per grandi J) maggiori di quelle della branca P. Il motivo dipende dalla diversa popolazione terminca dei livelli. La intensita' e' infatti proporzionale al numero di molecole nello stato iniziale. Ricordiamo che la probabilita' di occupare in equilibrio termodinamico un livello energetico e' proporzionale alla degenerazione dello stato per il fattore di Boltzmann. Dunque

$$N_J \sim (2J + 1)e^{-\beta B J(J+1)}$$

poiche' a temperatura ambiente $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ e $B \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ i livelli rotazionali differenti dallo stato fondamentale sono significativamente popolati.



L'intensita' relativa tra righe R e P omologhe (stesso J) e' dunque

$$\frac{I^R(J \rightarrow J + 1)}{I^P(J + 1 \rightarrow J)} = \frac{2J + 1}{2(J + 1) + 1} \frac{e^{-\beta B J(J+1)}}{e^{-\beta B (J+1)(J+2)}} = \frac{2J + 1}{2J + 3} e^{+2\beta B (J+1)} > 1$$

L'esponenziale e' sempre maggiore di uno mentre la frazione precedente tende a uno al crescere di J . A parte i piccoli J , dove N_J e' crescente con J , poi gli stati con grande J sono progressivamente meno popolati per cui la branca R e' mediamente piu' intensa della branca P.

Ricordiamo infine che gli spettri roto-vibrazionali, in assenza di transizione elettroniche sono centrati sulle frequenze vibrazionali e dunque collocati tipicamente nell' infrarosso.

7.2 Spettro Roto-Vibrazionale in molecole biatomiche (omo ed etero) in presenza di transizioni elettroniche — Spettri elettronici

Gli spettri elettronici sono tipicamente nel visibile o nell' ultravioletto, poiche' coinvolgono una transizione elettronica che ha energie significativamente maggiori delle energie vibrazionali. Il segnale e' costituito da una banda centrata sulla energia tipica della transizione elettronica all' interno della quale sono presenti segnali fini dovuti alle transizioni vibrazionali e rotazionali. Infatti in linea di principio, la variazione di energia coinvolge sia ν che J

$$\hbar\omega = E_{s'} - E_s + E_{\nu'} - E_{\nu} + E_{J'} - E_J$$

La parte vibrazionale, se includiamo anche la anarmonicita', contribuirà con (formula di Deslander)

$$E_{\nu'} - E_{\nu} = \hbar\omega_{\nu'} \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_{\nu'} \beta_{\nu'} \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \hbar\omega_{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_{\nu} \beta_{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

L' insieme delle transizioni $(s', \nu') \rightarrow (s, \nu)$ definisce le varie bande. Bande con lo stesso ν prendono il nome di progressione. A temperatura ambiente nei gas solo lo stato $\nu = 0$ e' popolato e dunque si osserva solo la progressione di $\nu = 0$.

In aggiunta alla struttura vibrazionale occorre anche considerare quella rotazionale e le sue regole di selezione, precedentemente accennate, ricordando che $J \geq \Lambda$ e $J' \geq \Lambda'$. Se Λ o Λ' sono maggiori di zero, allora $\Delta J = 0, \pm 1$. Se $\Lambda = \Lambda' = 0$, $\Delta J = \pm 1$. Inoltre vanno considerate le regole di simmetria. Per le molecole omonucleari inoltre $gerade \leftrightarrow gerade$ non sono ammesse.

Per quel che riguarda ν non ci sono regole di selezione (diversamente dal caso di transizioni non-elettroniche), poiche' la parte vibrazionale di livelli elettronici distinti non gode di particolari regole di ortogonalita'.

Per quel che riguarda le rotazioni, anche qui avremo 3 bande e se consideriamo anche la possibilita' che B sia dipendente dalla banda elettronica e vibrazionale

J

$$\hbar\omega^R = \hbar\omega + B'(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \quad J_{finale} = J_{iniziale} + 1$$

$$\hbar\omega^P = \hbar\omega + B'(J-1)J - BJ(J+1) \quad J_{finale} = J_{iniziale} - 1$$

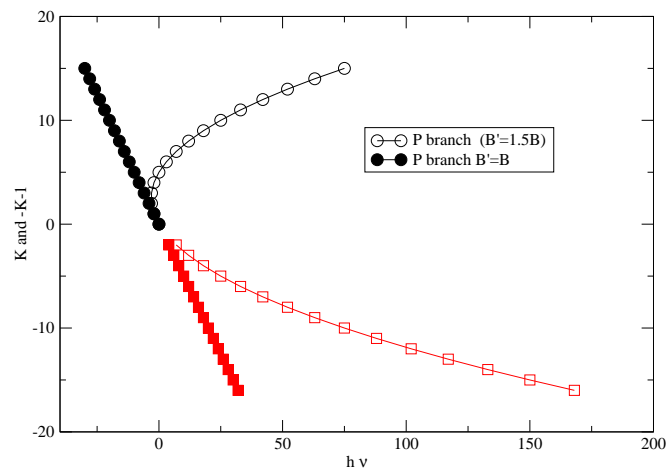
e

$$\hbar\omega^Q = \hbar\omega + (B' - B)J(J+1) \quad J_{finale} = J_{iniziale}$$

Notiamo che se facciamo un cambio di variabile $Y = -J - 1$ ($J = -Y - 1$)

$$\hbar\omega^P = \hbar\omega + B'(-Y-2)(-Y-1) - B(-Y-1)(-Y) = \hbar\omega + B'(Y+2)(Y+1) - BY(Y+1)$$

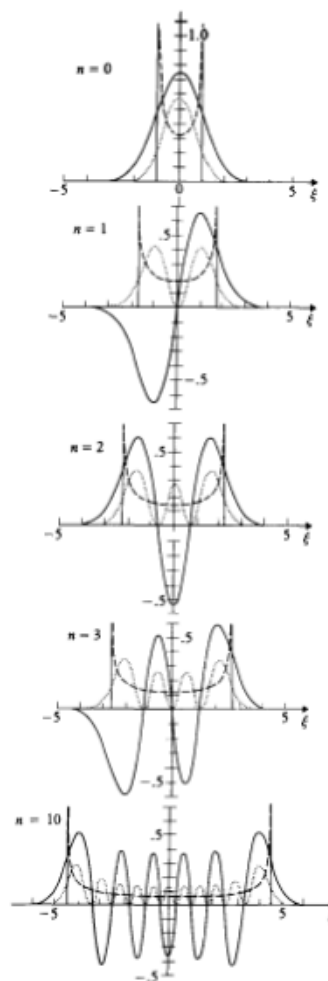
cioe' la stessa forma funzionale di $\hbar\omega^R$. Quindi si usa fare un grafico di J per la branca R e di $-J-1$ per la branca P in funzione delle frequenza che consente di stimare B' e B chiamato diagramma di Fortrat. Il grafico seguente mostra la differenza tra i casi $B' \neq B$ e $B' = B$ nel diagramma di Fortrat.



Nel caso $B' \neq B$ le frequenze si addensano alla testa della banda e si diradano per grandi J

8 Frank-Condon

Riguardiamo un attimo le funzioni d'onda dell' oscillatore armonico,



2.4 Wave functions for the simple harmonic oscillator
 — $\phi_n(\xi)/\sqrt{a}$ with $\xi = \alpha x$, see [2.148] and [2.137]
 - - - $|\phi_n(\xi)|^2/a$
 - - - The probability distribution for a classical oscillator with energy E_n . The classical motion is confined to the region between the vertical lines.

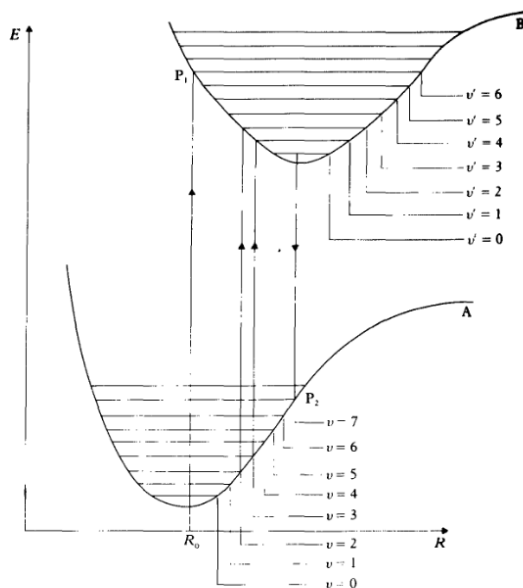
mostrate in figura.

La figura mostra sia la densita' di probabilita' classica che quantistica. Nota che la probabilita' classica si riferisce ad un oscillatore non-normalizzato, per il quale la distribuzione sarebbe sempre una gaussiana. E' importante notare che la probabilita' quantistica e' centrata

sull' origine per piccoli n , mentre progressivamente si sposta ai bordi per grandi n .

Poiche' le transizioni elettriche sono molto piu' veloci del moto nucleare, e' ragionevole assumere che avvengano a R fissato, cioe' verticalmente in un diagramma in cui si mostrano $E(R)$ per i vari stati elettronici. Questa ipotesi prende il nome di principio di Franck-Condon. La intensita' delle righe spettrali elettroniche (che vengono modulate dai livelli vibrazionali) dipendera' dall' overlap tra gli stati vibrazionali e dunque, se partiamo da un livello vibrazionale basso, ci accoppieremo a stati vibrazionali del livello eccitato a pari R e tra questi con quello che ha il maggiore overlap in probabilita'. Se si tratta di livelli vibrazionali alti, con quello al bordo della zona.

La figura seguente mostra quattro transizioni probabili (centro-bordozona, bordozona-bordozona, bordozona-centro)



10.10 Electronic transitions illustrating the Franck-Condon principle.

Guardiamolo in modo piu' formale. La funzione d'onda e' il prodotto di una parte elettronica, una vibrazionale ed una rotazionale. La probabilita' di transizione e' legata all'elemento di matrice del momento di

dipolo

$$\langle \Psi_b | \mathbf{D} | \Psi_a \rangle = e \int d\mathbf{R} R^2 \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s'^* \psi_v'^* \mathcal{H}_{K',M'}^* \left(\sum_{i=1}^2 Z_i \mathbf{R}_i - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right) \Phi_s \psi_v \mathcal{H}_{K,M}$$

La prima sommatoria scompare perché le funzioni d'onda elettroniche sono ortogonali. Quindi, definendo

$$\mathbf{D}_{el}(R) = -e \int \Phi_s'^* \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right) \Phi_s d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

abbiamo

$$\langle \Psi_b | \mathbf{D} | \Psi_a \rangle = \int d\mathbf{R} R^2 \psi_v'^* \mathcal{H}_{K',M'}^* \mathbf{D}_{el}(R) \psi_v \mathcal{H}_{K,M}$$

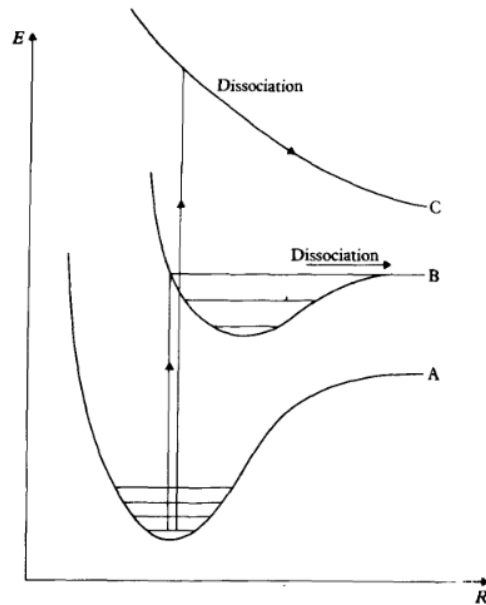
Il principio di Franck-Condon corrisponde ad affermare che $\mathbf{D}_{el}(R)$ non dipende da R così che la probabilità di transizione è controllata dall'integrale

$$f_{v,v'} \equiv \int d\mathbf{R} R^2 \psi_v'^* \psi_v$$

che prende il nome di fattore di Franck-Condon

9 Dissociazione indotta da transizione elettrica

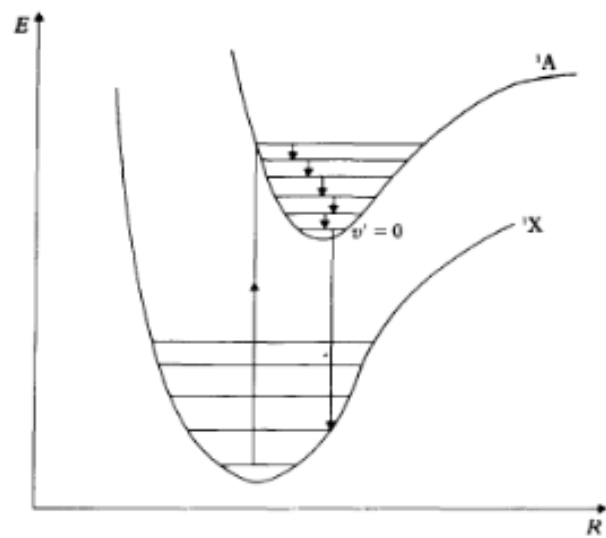
La figura seguente spiega il fenomeno della dissociazione molecolare



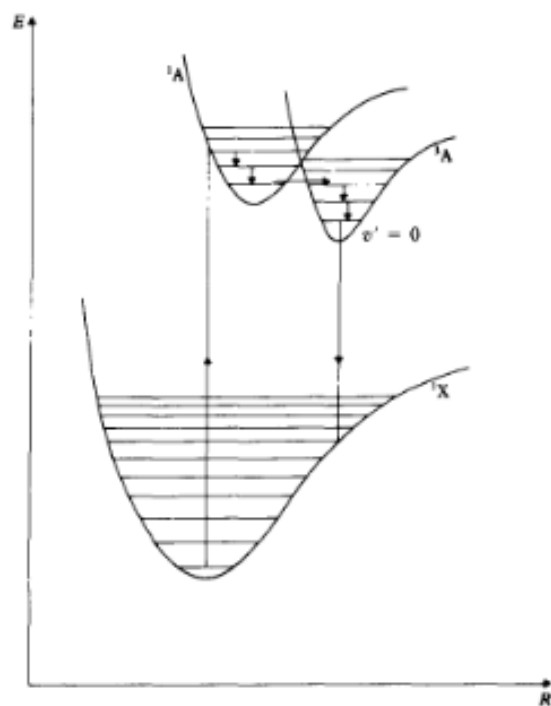
10.11 Electronic transitions leading to dissociation. A transition from level A to level C leads to dissociation because C is repulsive. The curve B exhibits a minimum, but the transition shown leads to a level with sufficient energy to surmount the barrier.

10 Fluorescenza e Fosforescenza

La differenza tra la fluorescenza e la fosforescenza è nella differenza di tempo tra il processo di assorbimento ed il processo di emissione. Nel caso della fosforescenza, interviene un processo intermedio in cui si passa da una branca elettronica ad un'altra con differente molteplicità di spin. Tale transizione non dovrebbe avvenire secondo le approssimazioni da noi fatte, in cui $\Delta S = 0$. In realtà deboli interazioni spin-orbita possono accoppiare singoletti e tripletti, rendendo possibile il processo. La figura che segue mostra chiaramente la differenza tra i due processi.



(a)



(b)

10.13 (a) Fluorescence. (b) Phosphorescence.

11 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman e' una spettroscopia centrata sulla frequenza della radiazione incidente ed e' associata ad un processo in cui un fotone viene assorbito ed un fotone viene emesso, con una variazione della energia del sistema collegata alla differenza di frequenza dei due fotoni coinvolti. E' particolarmente evidente in molecole in cui non sono presenti fenomeni di assorbimento, la cui intensita' oscurerebbe il segnale Raman. Un caso tipico sono le molecole diatomiche omonucleari nelle quali non e' presente un momento di dipolo permanente e dunque non sono presenti assorbimenti.

Nasce dal fatto che la polarizzabilita' della molecola varia nel tempo a causa della presenza di traslazioni e rotazioni e dunque, in presenza di un campo elettromagnetico, viene indotto un momento di dipolo che contiene informazioni sulla dinamica della molecola stessa.

Separiamo il trattamento in Raman traslazionale e in Raman rotazionale.

11.1 Raman traslazionale: trattamento classico

In presenza di un campo elettromagnetico, viene indotto un momento di dipolo molecolare dovuto al parziale spostamento della carica positiva rispetto a quella negativa i cui baricentri non coincidono piu'. Il momento di dipolo indotto viene dunque scritto come

$$\mathbf{p} = \tilde{\alpha}(R)\mathbf{E}$$

dove $\tilde{\alpha}$ e' in linea di principio un tensore ed abbiamo messo una dipendenza da R per segnalare il fatto che il valore di α dipende dalla distanza tra i nuclei. Nel caso di una oscillazione unidimensionale, come nel caso delle molecole biatomiche omonucleari, α puo' essere assunto scalare. Se assumiamo che $\alpha(R) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\Omega t + \phi)$, dove Ω indica la frequenza di oscillazione del dimero e ϕ e' una fase arbitraria

$$\mathbf{p} = \alpha(R)\mathbf{E} = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\Omega t + \phi)\mathbf{E}$$

Se il campo elettrico oscilla a frequenza ω , cioe' se $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ avremo un momento di dipolo, nella direzione del campo elettrico che varia nel tempo come

$$\mathbf{p} = \alpha_0 + \Delta\alpha \mathbf{E}_0 \cos(\Omega t + \phi) \cos(\omega t) = \alpha_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta\alpha \mathbf{E}_0}{2} \{ \cos[(\Omega + \omega)t + \phi] + \cos[(\Omega - \omega)t + \phi] \}$$

In fisica classica, una carica accelerata emette radiazione e dunque ci aspettiamo di osservare luce alle frequenze ω , $\Omega + \omega$ e $\Omega - \omega$.

11.2 Raman rotazionale: trattamento classico

In questo caso non e' possibile trascurare la natura tensoriale della polarizzabilita'. Nel caso di molecola biatomica, possiamo separare la polarizzabilita' in due parti, una parallela all' asse molecolare α_{\parallel} ed una perpendicolare all' asse molecolare α_{\perp} . Il dipolo indotto puo' dunque essere scritto, separando il campo elettrico nelle componenti parallele e perpendicolari come

$$\mathbf{p} = (\alpha_{\parallel} \mathbf{E}_{\parallel} + \alpha_{\perp} \mathbf{E}_{\perp}) \cos(\omega t)$$

Quindi, a causa della anisotropia della molecola, \mathbf{p} non e' parallelo ad \mathbf{E} . Se chiamiamo z la direzione del campo elettrico (assunto polarizzato linearmente), allora il momento di dipolo lungo z puo' essere scritto, indicando con θ l' angolo tra l' asse molecolare e l' asse z ,

$$p_z = [\alpha_{\parallel} (\mathbf{E}_{\parallel})_z + \alpha_{\perp} (\mathbf{E}_{\perp})_z] \cos(\omega t) = [\alpha_{\parallel} \cos(\theta) |\mathbf{E}_{\parallel}| + \alpha_{\perp} \sin(\theta) |\mathbf{E}_{\perp}|] \cos(\omega t) = [\alpha_{\parallel} E_0 \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} E_0 \sin^2 \theta] \cos(\omega t) = E_0 [\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}] \cos^2 \theta \cos(\omega t) + E_0 \alpha_{\perp} \cos(\omega t)$$

Poiche' la molecola ruota con frequenza Ω_R , l' angolo θ variera' nel tempo come

$$\theta(t) = \theta_0 \cos(\Omega_R t + \phi)$$

e dunque, come per le vibrazioni, avremo un mescolamento della frequenza del campo e.m. e la frequenza del moto rotazionale

$$p_z = E_0[\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}] \theta_0^2 \cos^2(\Omega_R t + \phi) \cos(\omega t) + E_0 \alpha_{\perp} \cos(\omega t)$$

Questa volta pero' appare il prodotto $\cos^2(\Omega_R t + \phi) \cos(\omega t)$ e dunque

$$\cos^2(\Omega_R t + \phi) \cos(\omega t) = \frac{1 + \cos(2\Omega_R t)}{2} \cos(\omega t) = \frac{\cos(\omega t)}{2} + \frac{1}{4} [\cos(2\{\Omega_R + \omega\}t) + \cos(2\{\Omega_R - \omega\}t)]$$

Quindi, in fisica classica, ci aspettiamo di osservare luce alle frequenze ω , $2\Omega + \omega$ e $2\Omega - \omega$.

11.3 Generalizzazione al caso quantistico e spettri (in assenza di transizioni elettriche)

Senza entrare nel dettaglio quantistico del calcolo (che per essere fatto in modo proprio richiede anche la quantizzazione del campo elettromagnetico), osserviamo che l'osservabile $\cos^2 \theta$, se espresso come armonica sferica, corrisponde a

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{3} \left[\sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_{2,0} + \sqrt{4\pi} Y_{0,0} \right]$$

L'elemento di matrice della perturbazione dara' vita ad una regola di selezione del tipo

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

(prodotto di 3 armoniche sferiche). Questo risultato emerge o dal prodotto di 3 armoniche sferiche, di cui una e' $Y_{2,0}$ o ricordandosi che (Cohen, Complementi A_{VI} pag. 683)

$$\cos(\theta)Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l-1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}Y_{l+1,m}$$

Questo fa sì che ci sia una sola riga Rayleigh ($\Delta J = 0$) e diverse righe Stokes and anti-Stokes

$$E_{J+2} - E_J = hcB[(J+2)(J+3) - J(J+1)] = hcB[J^2 + 3J + 2J + 6 - J^2 - J] = hcB(4J+6)$$

$$E_{J-2} - E_J = hcB[(J-2)(J-1) - J(J+1)] = hcB[J^2 - J - 2J + 2 - J^2 - J] = hcB(-4J+2)$$

Per quel che riguarda le vibrazioni, la regola di selezione è $\Delta n = \pm 1$ e dunque

$$\Delta E_{vib} = \pm \hbar\omega$$

Mettendo insieme rotazioni e traslazioni abbiamo il seguente spettro

- $\Delta n = 0$

Solo rotazioni: $\nu_R = \nu_{radiazione} \pm B(4J + 6)$

- $\Delta n = +1$

$$- \nu_Q = \nu_{radiazione} - \nu_{vibrazione}$$

$$- \nu_A = \nu_{radiazione} - \nu_{vibrazione} + B(4J + 6)$$

$$- \nu_S = \nu_{radiazione} - \nu_{vibrazione} - B(4J + 6)$$

- $\Delta n = -1$ A temperature ambiente non è osservabile, perché i livelli con $n > 0$ non sono popolati, poiché

$$e^{-h\nu_{vibrazione}/k_B T} \approx 0$$

