

Note al corso di
Chimica Fisica III

Renzo Cimiraglia

A.A. 1999–2000

Indice

1	Interazione luce–materia	3
1.1	Teoria perturbativa dipendente dal tempo	3
1.2	Interazione di una molecola con un’onda elettromagnetica piana	5
1.2.1	Emissione spontanea	8
2	Spettroscopia roto-vibrazionale delle molecole biatomiche	10
2.1	Funzioni d’onda ed energie	10
2.1.1	Correzioni all’energia al I ordine perturbativo	14
2.1.2	Transizioni energetiche vibrorotazionali	16
2.1.3	Effetto Raman (cenni)	18
3	Spettroscopia roto–vibrazionale delle molecole poliatomiche	21
3.1	Rotazione delle molecole poliatomiche	21
3.1.1	Spettro di microonde	24
3.2	Vibrazioni molecolari	25
3.2.1	Simmetria e vibrazioni	28
3.2.2	Classificazione per simmetria delle coordinate normali	30
3.2.3	Regole di selezione negli spettri rotovibrazionali	32
3.2.4	Effetto della simmetria nelle transizioni vibrazionali	35
4	Spettroscopia elettronica	37
4.1	Momento dipolare elettronico di transizione	37
4.1.1	Determinazione delle energie di dissociazione dagli spettri elettronici	42
4.1.2	Forza dell’oscillatore	43
4.1.3	Energie di ionizzazione da spettri U.V.	44
4.1.4	Spettroscopia fotoelettronica	45
5	Risonanza magnetica	47
5.1	Risonanza magnetica nucleare	47
5.1.1	Chemical shifts	49
5.1.2	Spin–spin splittings	50
5.1.3	Origine dell’accoppiamento spin–spin	56
5.1.4	Rilassamento di spin	58

5.2 Risonanza di spin elettronico (ESR)	59
A L'oscillatore armonico	63

Capitolo 1

Interazione luce–materia

1.1 Teoria perturbativa dipendente dal tempo

Si abbia un sistema molecolare isolato in uno stato stazionario. Questo significa

$$H_0\Psi_n = i\hbar\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} \text{ con } \Psi_n = \varphi_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}.$$

Al tempo iniziale $t = 0$ viene introdotta una “perturbazione” (per noi l’interazione della molecola con la radiazione elettromagnetica). L’Hamiltoniano diventa $H = H_0 + V(t)$. Al tempo finale $t = t_1$ viene a cessare l’interazione e l’Hamiltoniano ridiventa H_0 . Durante il tempo di interazione $0 \leq t \leq t_1$, occorre risolvere l’equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$(H_0 + V(t))\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Sarà lecito procedere alla seguente espansione:

$$\Psi(t) = \sum_k c_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} \varphi_k(x) \quad (1.1)$$

$$H\Psi = (H_0 + V(t))\Psi(t) \quad (1.2)$$

$$= \sum_k c_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} E_k \varphi_k(x) + \sum_k c_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} V(t) \varphi_k(x) \quad (1.3)$$

$$= i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$= i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} \varphi_k + i\hbar \sum_k c_k \frac{(-iE_k)}{\hbar} e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} \varphi_k \quad (1.5)$$

Semplificando:

$$\sum_k c_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} V(t) \varphi_k(x) = i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} \varphi_k(x) \quad (1.6)$$

moltiplicando ambo i membri dell'eq. 1.6 per $\varphi_m^*(x)$ e integrando sulle coordinate spaziali, si ha:

$$i\hbar\dot{c}_m(t)e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} = \sum_k c_k(t)e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_k \rangle \quad (1.7)$$

o anche

$$\dot{c}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k(t)e^{i\omega_{mk}t} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_k \rangle \quad (1.8)$$

dove si è posto $\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$. Fin qui la trattazione è esatta; la risoluzione completa del nostro problema (l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo) si riduce pertanto alla risoluzione di un sistema di equazioni differenziali del I ordine rispetto al tempo, dati gli elementi di matrice dell'operatore $V(t)$ nella base degli stati stazionari $\langle \varphi_m | V | \varphi_k \rangle$. Indicando con

$\mathbf{c}(t)$ il vettore colonna $\begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix}$ possiamo riscrivere l'eq. 1.8 nella maniera

compatta seguente:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{c}(t) = \mathbf{G}\mathbf{c} \quad \text{con} \quad G_{mk} = -\frac{i}{\hbar}e^{i\omega_{mk}t} \langle \varphi_m | V | \varphi_k \rangle.$$

A questo punto introduciamo le opportune approssimazioni: poniamo a destra ciò che si ha prima dell'“accensione” dell'interazione, $c_k(t) = \delta_{kn}$ per $t < 0$; prima dell'interazione è noto che il sistema è nello stato stazionario n ($\Psi(t) = e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}\varphi_n(x)$). Con tale approssimazione si ha:

$$\frac{d}{dt}c_m(t) = -\frac{i}{\hbar}e^{i\omega_{mn}t} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_n \rangle \quad (1.9)$$

Integrando dal tempo 0 a t_1 (è tale l'intervallo di durata dell'interazione) si ha:

$$c_m(t_1) = c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} e^{i\omega_{mn}t} \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_n \rangle dt \quad (1.10)$$

con $c_m(0) = \delta_{mn}$. Per $t > t_1$, $V(t) = 0$ e dunque $\frac{d}{dt}c_m(t) = 0$ (rigorosamente!), $c_m(t) = c_m(t_1)$ e $\Psi(t) = \sum_k c_k(t_1)e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}\varphi_k(x)$. La probabilità che lo stato abbia energia E_k è $|c_k(t_1)|^2$.

Notiamo come l'unica approssimazione fatta sia stata di porre $\frac{d}{dt}\mathbf{c}(t) = \mathbf{G}\mathbf{c}^{(0)}$. Se chiamiamo $\mathbf{c}^{(1)}$ la soluzione di tale equazione, una maniera per andare oltre l'approssimazione da noi introdotta sarebbe di risolvere $\frac{d}{dt}\mathbf{c}^{(2)}(t) = \mathbf{G}\mathbf{c}^{(1)}(t)$ e così via andando a ordini sempre più elevati (è questo il metodo delle approssimazioni successive o di *input-output*).

1.2 Interazione di una molecola con un'onda elettromagnetica piana

Ricordando che un'onda elettromagnetica è un campo elettromagnetico oscillante, indicando con \vec{E} e \vec{B} i vettori di campo elettrico e magnetico, si ha che un'onda piana polarizzata lungo l'asse x è definita da:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_x = E_0 \cos 2\pi(\nu t - \frac{z}{\lambda})$$

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ B_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad B_y = B_0 \cos 2\pi(\nu t - \frac{z}{\lambda})$$

dove con ν indichiamo la frequenza e con λ la lunghezza d'onda ($\lambda\nu = c$ velocità della luce). \vec{E} e \vec{B} sono tra loro ortogonali e, in unità gaussiane, $E_0 = B_0$. Ricordiamo la classificazione delle onde:

radionde	$\lambda \approx 1 \text{ m}$	È di importanza il vettore di Poynting che
microonde	$\lambda \approx 1 \text{ cm}$	
infrarosso	$\lambda \approx 10^{-2} \text{ cm}$	
visibile	$\lambda \approx 10^4 \text{ \AA}$	
raggi X	$\lambda \approx 1 \text{ \AA}$	
raggi γ	$\lambda \approx 10^{-4} \text{ \AA}$	

(in unità gaussiane) si definisce come $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \wedge \vec{B}$. \vec{S} è legato al flusso di energia radiante (la quantità di energia elettromagnetica che passa per unità di tempo per unità di superficie). Più in dettaglio, se dS è un'area infinitesima individuata dal versore \vec{k} (il vettore di lunghezza unitaria perpendicolare alla superficie ds), si ha che $\vec{S} \cdot \vec{k} ds dt$ è la quantità di energia che passa nel tempo dt attraverso ds . Il modulo di \vec{S} è $S = \frac{c}{4\pi} E_0^2 \cos^2 2\pi(\nu t - \frac{z}{\lambda})$ (\vec{E} e \vec{B} sono ortogonali); tale quantità è detta intensità della radiazione. Il valor medio di S in un periodo è dato da $\langle S \rangle = \frac{cE_0^2}{8\pi}$.

Quando una carica q si muove con velocità \vec{v} in un campo elettromagnetico, essa è sottoposta alla forza di Lorentz $\vec{F} = q\vec{E} + q\frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{B}$. Poiché \vec{E} e \vec{B} hanno eguale intensità il rapporto tra forza magnetica ed elettrica è $\frac{v}{c}$. Un elettrone nell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale $1s$ ha velocità media $\langle v \rangle \approx \frac{1}{137}c$. Quindi, in prima approssimazione, si può trascurare l'effetto del campo magnetico e considerare solo il campo elettrico nell'interazione luce-materia.

Nell'interazione luce-molecola sarà importante il campo elettrico nella zona in cui è situata la molecola; ora $E_x = E_0 \cos 2\pi(\nu t - \frac{z}{\lambda})$; prendendo come origine il centro della molecola (il baricentro ad esempio), si ha che $\frac{z}{\lambda} \approx 0$ poiché z ha il valore della dimensione molecolare (dell'ordine dell' \AA) e λ è qualche migliaio di \AA nel caso della luce ultravioletta; bisogna andare

ai raggi X per avere $\lambda \approx 1\text{\AA}$. Dunque possiamo scrivere $E_x = E_0 \cos(2\pi\nu t)$ e il campo può essere considerato uniforme (cioè indipendente da \vec{r}), con il potenziale $\mathcal{V} = -xE_x$ (ricordiamo che $\vec{\nabla}\mathcal{V} = -\vec{E}$.) L'energia di una carica q in un potenziale \mathcal{V} è data da $q\mathcal{V}$; se la molecola consta delle cariche q_i (nuclei + elettroni) nelle posizioni \vec{r}_i , si avrà

$$V(t) = -\sum_i q_i x_i E_x = -E_0 \cos \omega t \sum_i q_i x_i \quad (\omega = 2\pi\nu)$$

Si definisce $d_x = \sum_i q_i x_i$ come componente x del momento dipolare del sistema, per cui risulta

$$V(t) = -d_x E_0 \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

usando le formule di Eulero. Quindi, ricordando la formula (1.10)

$$c_m(t) = \delta_{mn} + \frac{1}{2} \frac{E_0}{\hbar} \langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right] \quad (1.11)$$

Se $\omega \approx \omega_{mn}$ il secondo termine in parentesi diventa grande:

$$e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} \approx 1 + i(\omega_{mn} - \omega)t$$

e la frazione diventa it ; al contrario il primo termine nell'eq.1.11 può essere trascurato dato che il denominatore è grande; $\omega_{mn} = \omega$ significa $\frac{E_m - E_n}{\hbar} = 2\pi\nu$; $E_m - E_n = h\nu$. Se dunque la differenza tra E_m e E_n uguaglia la frequenza della luce ν moltiplicata per h , si ha forte probabilità di passare dallo stato n a quello m (assorbimento). Se invece $\omega_{mn} + \omega \approx 0$ è la prima frazione quella dominante e risulta $\omega = -\omega_{mn}$; $E_n - E_m = h\nu$; siamo qui nel caso dell'emissione *indotta* da radiazione (o *emissione stimolata*). Nei casi in cui ω è sostanzialmente diverso da $\pm\omega_{mn}$ si potrebbe vedere che il coefficiente $c_m(t)$ risulta trascurabile.

Vediamo ora la probabilità di transizione al tempo t . Nel caso dell'assorbimento si avrà: $P(n \rightarrow m) = c_m^*(t)c_m(t)$. Trascurando la prima parte dell'eq. 1.11 e tenendo presente la relazione seguente:

$$e^{i\alpha} - 1 = e^{i\frac{\alpha}{2}} e^{i\frac{\alpha}{2}} - e^{i\frac{\alpha}{2}} e^{-i\frac{\alpha}{2}} = 2ie^{i\frac{\alpha}{2}} \sin \frac{\alpha}{2}$$

e dunque:

$$\left| e^{i\alpha} - 1 \right|^2 = 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2}$$

si ha:

$$|c_m(t)|^2 = \frac{E_0^2}{\hbar^2} |\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (1.12)$$

Studiamo $\frac{\sin^2 \frac{1}{2}\alpha t}{\alpha^2}$ come funzione di α (t fisso). Per $\alpha \approx 0$ $\sin^2 \frac{1}{2}\alpha t \approx \frac{1}{4}\alpha^2 t^2$ e $f \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{4}t^2$; poi $f = 0$ per $\frac{1}{2}\alpha t = n\pi$ $\alpha = \frac{2\pi n}{t}$. Per grandi t la funzione si

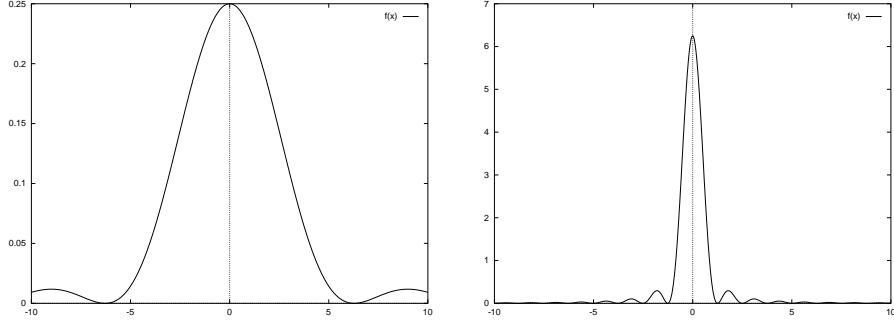


Figura 1.1: La funzione $\frac{\sin^2 \frac{1}{2} \alpha t}{\alpha^2}$ con $t = 1$ (a sinistra) e $t = 5$ (a destra).

concentra tutta in uno “spicchio” centrale.

Rimaneggiamo la formula 1.12 ricordando che $\langle S \rangle = \frac{cE_0^2}{8\pi}$, dove $\langle S \rangle$ è l'ammontare di energia che fluisce per unità di superficie per unità di tempo. Se prendo una superficie A e un tempo t , si ha che $\langle S \rangle At$ è l'energia fluita nel tempo t attraverso A . Nel tempo t la luce percorre una lunghezza $l = ct$. Dunque l'energia $\langle S \rangle At = \frac{cE_0^2}{8\pi} At$ è contenuta nel volume Act e pertanto la densità di energia (energia per unità di volume) è $\rho_x = \frac{E_0^2}{8\pi}$; l'indice x ricorda che abbiamo a che fare con luce polarizzata lungo l'asse x . Quindi

$$|c_m(t)|^2 = \frac{8\pi\rho_x}{\hbar^2} |\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (1.13)$$

Ora non si avrà una radiazione rigorosamente monocromatica bensì un continuo di frequenze; ciascuna frequenza darà un contributo infinitesimale e si avrà $u_x(\nu) d\nu =$ energia per unità di volume con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$. Quindi ρ_x viene sostituita da $u_x(\nu) d\nu$ e si dovrà integrare su tutte le frequenze:

$$|c_m(t)|^2 = \frac{8\pi}{\hbar^2} |\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{(\omega_{mn} - \omega)^2} u_x(\nu) d\nu$$

Ricordando che $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$ risulta

$$|c_m(t)|^2 = 8\pi |\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2[\pi(E_m - E_n - h\nu)t/h]}{(E_m - E_n - h\nu)^2} u_x(\nu) d\nu \quad (1.14)$$

Per tempi sufficientemente lunghi si è visto che la funzione $\frac{\sin^2 \frac{1}{2} \alpha t}{\alpha^2}$ si concentra vicino a zero, dunque solo il valore $u_x(\nu_{mn})$ avrà efficacia nell'eq. 1.14; sarà lecito sostituire $u_x(\nu)$ con il valore $u_x(\nu_{mn})$ e farlo uscire fuori dall'integrale; cambiando ora variabile: $x = \pi t(h\nu - E_m + E_n)/h$; $dx = \pi t d\nu$ si

ha:

$$\int_0^\infty \frac{\sin^2[\pi(E_m - E_n - h\nu)t/h]}{(E_m - E_n - h\nu)^2} d\nu = \frac{t^2 \pi^2}{h^2 \pi t} \int_{-\frac{\Delta E}{h}}^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx \cong \frac{\pi t}{h^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \frac{1}{4} \frac{t}{h^2}$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo fatto uso dell'integrale notevole $\int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$. Pertanto l'equazione 1.14 diventa:

$$|c_m(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle|^2 t u_x(\nu_{mn}) \quad (1.15)$$

L'equazione 1.15 è di capitale importanza per ogni tipo di spettroscopia ed è nota come REGOLA D'ORO DI FERMI. Se divido per t ottengo la probabilità di transizione per unità di tempo (*transition rate*) che una molecola nello stato n al tempo $t = 0$ si ecciti in m ; se moltiplico per N_n , il numero di molecole nello stato n , ho il numero totale di transizioni per unità di tempo. Se la luce è isotropa, le direzioni x, y e z sono equivalenti e $u_x = u_y = u_z = \frac{1}{3}u$; si avrà dunque:

$$\begin{aligned} |c_m(t)|^2 &= \frac{2\pi t}{3\hbar^2} \left[|\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle|^2 + |\langle \varphi_m | d_y | \varphi_n \rangle|^2 + |\langle \varphi_m | d_z | \varphi_n \rangle|^2 \right] u(\nu_{mn}) \\ &= \frac{2\pi t}{3\hbar^2} \left| \langle \varphi_m | \vec{d} | \varphi_n \rangle \right|^2 u(\nu_{mn}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Nella formula 1.16 compare il momento dipolare di transizione $\langle \varphi_m | \vec{d} | \varphi_n \rangle$, una grandezza fondamentale in ogni tipo di spettroscopia.

Per quanto riguarda l'emissione si arriva ad una formula identica data l'hermitianità dell'operatore dipolare ($\langle \varphi_m | d_x | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | d_x | \varphi_m \rangle^*$ etc.)

1.2.1 Emissione spontanea

Una molecola che si trovi in uno stato eccitato ritorna allo stato fondamentale *anche in assenza di radiazione*. Tale fenomeno è chiamato "emissione spontanea" e per una corretta trattazione occorrerebbe far ricorso ai metodi dell'elettrodinamica quantistica. Noi ci limiteremo al trattamento fenomenologico fornito da Einstein nel 1917.

La velocità di assorbimento ($n \rightarrow m, E_m > E_n$) viene scritta come $B_{n \rightarrow m} N_n u(\nu_{mn})$ con $B_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \left| \langle \varphi_m | \vec{d} | \varphi_n \rangle \right|^2$. La velocità di emissione stimolata ($m \rightarrow n$) è $B_{m \rightarrow n} N_m u(\nu_{mn})$ con $B_{m \rightarrow n} = B_{n \rightarrow m}$ (come si è visto nella precedente trattazione). La velocità di emissione spontanea viene assunta come $A_{m \rightarrow n} N_m$ (indipendente dalla presenza o meno di radiazione). All'equilibrio dovrà risultare:

$$B_{n \rightarrow m} N_n u(\nu_{mn}) = B_{m \rightarrow n} N_m u(\nu_{mn}) + A_{m \rightarrow n} N_m$$

da cui si ricava:

$$u(\nu_{mn}) = \frac{A_{m \rightarrow n} N_m}{B_{n \rightarrow m} N_n - B_{m \rightarrow n} N_m} = \frac{A_{m \rightarrow n} N_m / N_n}{B_{n \rightarrow m} - B_{m \rightarrow n} N_m / N_n}$$

Ma dalla termodinamica statistica sappiamo che:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{e^{-\frac{E_m}{kT}}}{e^{-\frac{E_n}{kT}}} = e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}$$

e pertanto:

$$u(\nu_{mn}) = \frac{A_{m \rightarrow n} e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}}{B_{n \rightarrow m} (1 - e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}})} = \frac{A_{m \rightarrow n}}{B_{n \rightarrow m}} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{mn}}{kT}} - 1} \quad (1.17)$$

Sperimentalmente (e teoricamente dalla teoria statistica del corpo nero) si ha (Planck 1900):

$$u(\nu) = 8\pi h \frac{\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Confrontando con l'eq. 1.17 si ottiene:

$$A_{m \rightarrow n} = B_{n \rightarrow m} 8\pi h \frac{\nu_{mn}^3}{c^3} = \frac{64\pi^4 \nu_{mn}^3}{3hc^3} \left| \langle \varphi_m | \vec{d} | \varphi_n \rangle \right|^2 \quad (1.18)$$

Se abbiamo inizialmente $N_m(0)$ molecole nello stato eccitato m in assenza di radiazione, al tempo t sarà $-\frac{d}{dt}N_m(t) = A_{m \rightarrow n}N_m(t)$ (supponendo che n sia il solo stato cui si può andare); risolvendo, si ha la ben nota legge esponenziale $N_m(t) = N_m(0) \exp(-A_{m \rightarrow n}t)$; $\tau = \frac{1}{A_{m \rightarrow n}}$ è un tempo di rilassamento.

Capitolo 2

Spettroscopia roto-vibrazionale delle molecole biatomiche

2.1 Funzioni d'onda ed energie

Cominceremo con alcuni richiami all'approssimazione di Born–Oppenheimer. L'Hamiltoniano totale di una molecola è esprimibile come somma della componente cinetica degli elettroni e dei nuclei e della componente di energia potenziale data dall'attrazione nuclei–elettroni e dalla repulsione elettroni–elettroni e nuclei–nuclei. Si ha:

$$\begin{aligned} T_e &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} && \text{en. cinetica elettroni} \\ T_n &= \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} && \text{en. cinetica nuclei} \\ V_{en} &= - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} && \text{attraz. nuclei–elettroni} \\ V_{ee} &= \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} && \text{repuls. elettroni–elettroni} \\ V_{nn} &= \frac{1}{2} \sum'_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} && \text{repuls. nuclei–nuclei} \end{aligned}$$

Indicheremo come Hamiltoniano elettronico $H_{el} = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$ e noteremo che in tale operatore le coordinate dei nuclei compaiono solo come parametri. L'Hamiltoniano totale sarà $H = H_{el} + T_n$. Data una certa configurazione dei nuclei supporremo di essere capaci di risolvere l'equazione per il moto degli elettroni nel potenziale generato dai nuclei e dagli elettroni stessi:

$$H_{el}\Psi_{el}(x; R) = U(R)\Psi_{el}(x; R) \quad (2.1)$$

L'equazione 2.1 (*clamped nuclei equation*) descrive il moto degli elettroni nel campo generato dai nuclei fissi nella configurazione specificata da R . Con x indichiamo la totalità delle coordinate elettroniche (e cioè $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$) e con R l'insieme di tutte le coordinate nucleari ($X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_N, Y_N, Z_N$).

Il punto e virgola che compare in $\Psi_{el}(x; R)$ separa le coordinate “dinamiche” degli elettroni x da quelle “parametriche” dei nuclei R ; per ogni configurazione nucleare R che fisseremo avremo una data $\Psi_{el}(x; R)$ e una data energia $U(R)$. L’equazione di Schrödinger completa per la molecola sarà $H\Psi_{tot} = E\Psi_{tot}$. Se assumiamo che $\Psi_{el}(x; R)$ vari poco con la configurazione nucleare R , ossia se assumiamo che $\frac{\partial}{\partial X_\alpha}\Psi_{el}(x; R) \cong 0$ dove X_α è una generica coordinata nucleare, la funzione d’onda totale potrà essere approssimata nel modo seguente:

$$\Psi_{tot} = \Psi_{el}(x; R)\chi_n(R) \quad (2.2)$$

dove $\chi_n(R)$ è una funzione delle sole coordinate nucleari. Tale è in essenza l’approssimazione di Born–Oppenheimer. In effetti si ha $T_n\Psi_{el}(x; R)\chi_n(R) = \Psi_{el}(x; R)T_n\chi_n(R)$ e dunque $H\Psi_{tot} = E\Psi_{tot}$ diventa $\Psi_{el}(x; R)T_n\chi_n(R) + U(R)\Psi_{el}(x; R)\chi_n(R) = E_{tot}\Psi_{el}(x; R)\chi_n(R)$, da cui, dividendo per $\Psi_{el}(x; R)$ si ottiene:

$$[T_n + U(R)]\chi_n(R) = E_{tot}\chi_n(R) \quad (2.3)$$

dove si vede che l’energia elettronica $U(R)$ svolge il ruolo di energia potenziale in cui si muovono i nuclei.

In una molecola biatomica il termine di energia cinetica nucleare T_n che compare in 2.3 può essere trattato in maniera semplificata. Vediamo dapprima come vanno le cose nel caso della meccanica classica. Se \vec{r}_1 e \vec{r}_2 sono i vettori posizione che individuano i due nuclei, è conveniente cambiare coordinate e passare al vettore \vec{R} che individua il baricentro ($m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = M\vec{R}$, con $M = m_1 + m_2$) e al vettore differenza $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ che individua la posizione relativa di 2 rispetto a 1. Invertendo le precedenti relazioni si ha:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{R} - \frac{m_2}{M}\vec{r} \\ \vec{r}_2 &= \vec{R} + \frac{m_1}{M}\vec{r} \end{aligned}$$

Le stesse relazioni valgono per le velocità (basta derivare rispetto al tempo); se chiamiamo \vec{V} e \vec{v} le derivate rispetto al tempo di \vec{R} e \vec{r} , rispettivamente si vede che, con facili calcoli, l’energia cinetica $T_n = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2$ si trasforma in $T_n = \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}\mu v^2$ dove $\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ è la massa ridotta nucleare. Se poi introduciamo gli impulsi $\vec{P} = M\vec{V}$ e $\vec{p} = \mu\vec{v}$ possiamo riscrivere T_n in forma hamiltoniana:

$$T_n = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}$$

Per ottenere la forma quantistica dell’operatore di energia cinetica nucleare basta introdurre gli operatori $P_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial X}, \dots, p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \dots$. Pertanto l’equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei diventa:

$$\left[\frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right] \chi_n(\vec{R}, \vec{r}) = E_{tot}\chi_n(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.4)$$

Notiamo che U dipende solo da r , la distanza tra i nuclei ma non dipende in alcun modo da \vec{R} . Ma quando l'Hamiltoniano consta di due parti distinte non interagenti sappiamo che la soluzione al problema ad autovalori si fattorizza in un prodotto di funzioni e l'energia si decompone in una somma di energie. Nel nostro caso $\chi_n(\vec{R}, \vec{r}) = f(\vec{R})\psi_N(\vec{r})$ dove:

$$\begin{cases} \frac{P^2}{2M}f(\vec{R}) = E_{tr}f(\vec{R}) \\ [\frac{p^2}{2\mu} + U(r)]\psi_N(\vec{r}) = E_{int}\psi_N(\vec{r}) \end{cases} \quad E_{tot} = E_{tr} + E_{int}$$

La prima equazione non è altro che quella di una particella di massa M in una scatola e la soluzione sarà $f(\vec{R}) = X(x)Y(y)Z(z)$ con $X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}$ etc. La grandezza E_{tr} , energia traslazionale della molecola, è priva di importanza nella spettroscopia: la scatola ha dimensioni macroscopiche, la differenza tra i livelli è piccolissima e la lunghezza d'onda per effettuare un salto quantico tra livelli contigui è enorme; le onde luminose di interesse spettroscopico non provocano salti traslazionali: $\langle \psi_{n_x} | x | \psi_{n_x+N} \rangle \sim 0$ poiché N è enorme.

Il problema del moto interno è quello di *una* particella di massa μ in un potenziale centrale $U(r)$. Vediamo qualche considerazione di meccanica classica:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \wedge \vec{p} \\ L^2 &= r^2 p^2 \sin^2 \theta = r^2 p^2 - r^2 p^2 \cos^2 \theta = r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 \\ p^2 &= \frac{L^2}{r^2} + \frac{(\vec{r} \cdot \vec{p})^2}{r^2} = \frac{L^2}{r^2} + p_r^2 \end{aligned}$$

dove $p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p}$ è l'impulso radiale. Quantisticamente, si ha una cosa analoga con $p_r \rightarrow \hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$. Pertanto:

$$\begin{aligned} H_{int} &= \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + U(r) \\ H_{int}\psi_N(\vec{r}) &= E\psi_N(\vec{r}) \end{aligned}$$

Poiché L^2 dipende solo dalle coordinate angolari θ e φ , porremo, per prova, $\psi_N(\vec{r}) = R(r)f(\theta, \varphi)$ Si ha subito

$$f[\frac{p_r^2}{2\mu} + U(r)]R(r) + \frac{R(r)}{2\mu r^2}L^2 f = ERf$$

Dividendo ambo i membri per Rf e moltiplicando per $2\mu r^2$ si ottiene:

$$\underbrace{2\mu r^2 \frac{1}{R} [\frac{p_r^2}{2\mu} + U(r)]R - 2\mu r^2 E}_{-A} + \underbrace{\frac{L^2 f}{f}}_A = 0$$

L'equazione $L^2 f = Af$ fornisce come soluzioni le armoniche sferiche $f = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ e gli autovalori $A = \hbar^2 l(l+1)$. Con tale valore di A l'equazione radiale risulta:

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu} + U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R(r) = ER(r) \quad (2.5)$$

Si ha un'equazione di Schrödinger radiale diversa per ogni diverso l ; il termine $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ è detto *potenziale centrifugo*. Ora $p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$ e dunque l'equazione radiale diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) + U(r) r R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} r R(r) = E r R(r)$$

Introducendo la funzione ausiliaria $g(r) = r R(r)$ (si noti $g(0) = 0$) si perviene subito a:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} g + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] g = E g \quad (2.6)$$

L'equazione 2.6 è l'eq. di Schrödinger per una particella di massa μ che si muove di moto unidimensionale ($0 \leq r < \infty$), sottoposta a un potenziale $U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$. Per $U(r)$ si potrà procedere a uno sviluppo in serie attorno alla distanza di equilibrio (in cui U è minimo):

$$\begin{aligned} U(r) &= U(r_{eq}) + \underbrace{U'(r_{eq})(r - r_{eq})}_0 + \frac{1}{2} U''(r_{eq})(r - r_{eq})^2 + \dots \\ &= U(r_{eq}) + \frac{1}{2} k (r - r_{eq})^2 \end{aligned}$$

dove si è posto $k = U''(r_{eq})$; con la variabile $x = r - r_{eq}$ il termine centrifugo diventa $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} \frac{1}{(r_{eq}+x)^2}$. Ricordando lo sviluppo binomiale

$$(1+x)^m = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{m}{k} x^k = 1 + mx + \frac{m(m-1)}{2!} x^2 + \dots$$

da cui $(1+x)^{-2} = 1 - 2x + 3x^2 + \dots$ si ha il seguente sviluppo per il potenziale centrifugo:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} \left[1 - 2 \frac{x}{r_e} + 3 \frac{x^2}{r_e^2} + \dots \right]$$

Arrestando lo sviluppo del pot. centrifugo all'ordine zero e troncando quello di U al secondo ordine, l'equazione relativa a g diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} g + \frac{1}{2} k x^2 g = W g \quad (2.7)$$

con $W = E - U(r_e) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2}$ La 2.7 è l'equazione ad autovalori per un oscillatore armonico. Introducendo la lunghezza caratteristica x_0 tramite l'eguaglianza $\frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} = \frac{1}{2}kx_0^2$ e quindi passando alla variabile $y = x/x_0$, le soluzioni di 2.7 si possono subito scrivere come

$$g_v(y) = c_v H_v(y) e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

dove $H_v(y)$ è il polinomio di Hermite di grado v . Gli autovalori sono dati da:

$$W_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Per quanto riguarda la funzione radiale R essa sarà data da $R(r) = \frac{1}{r} g(\frac{r-r_e}{x_0})$.

Nota: l'equazione 2.7 non è esattamente quella di un oscillatore armonico poiché il limite inferiore di x non è $-\infty$ ma $-r_e$ (dato che $r \geq 0$); comunque r_e è sufficientemente grande da rendere trascurabili le discrepanze con il caso del “vero” oscillatore armonico.

Per quanto riguarda l'energia totale interna della molecola biatomica, nell'ambito delle approssimazioni fatte, essa risulta decomposta in tre componenti, elettronica, vibrazionale e rotazionale, secondo la formula:

$$E_{v,l} = U(r_e) + h\nu_e(v + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} \quad (2.8)$$

e la funzione d'onda per il moto dei nuclei si fattorizza nel modo seguente:

$$\psi_n = \frac{1}{r} g_v(y) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.9)$$

Si usa scrivere poi:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} = \frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 \mu r_e^2} = hB_e l(l+1)$$

Si introduce cioè la *costante rotazionale* $B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}$.

Nota: in spettroscopia si suole scrivere le formule dell'energia nella forma $h \times cost \times numero\ quantico$ dove *cost* ha le dimensioni di una frequenza (questo, ovviamente, in analogia con la formula dell'energia per l'oscillatore armonico).

2.1.1 Correzioni all'energia al I ordine perturbativo

Proseguendo con lo sviluppo di $U(r)$ si ha:

$$U(r) = U(r_e) + \frac{1}{2}U''(r_e)(r-r_e)^2 + \frac{1}{6}U'''(r_e)(r-r_e)^3 + \frac{1}{24}U^{IV}(r_e)(r-r_e)^4 + \dots$$

Analogamente, per il potenziale centrifugo:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} \left[1 - 2\frac{(r-r_e)}{r_e} + 3\frac{(r-r_e)^2}{r_e^2} + \dots \right]$$

Scriveremo

$$H = H_0 + \underbrace{ax + bx^2 + cx^3 + dx^4}_{H_1}$$

Se consideriamo H_1 come una perturbazione, applicando la teoria perturbativa al I ordine, si ha:

$$E_{vl}^{(1)} = \langle \psi_{vl}^{(0)} | H_1 | \psi_{vl}^{(0)} \rangle = \langle g_v(x) | H_1 | g_v(x) \rangle$$

Per motivi di simmetria, solo i termini a potenza pari in H_1 potranno dare contributo non nullo (il quadrato di $g_v(x)$ è una funzione pari) e dunque si avrà:

$$E_{vl}^{(1)} = b \langle g_v | x^2 | g_v \rangle + d \langle g_v | x^4 | g_v \rangle$$

Conviene esprimere le potenze di x in termini degli operatori di annichilazione e creazione: $x = x_0 y$, $y = \frac{\sqrt{2}}{2}(a^+ + a)$, $y^2 = \frac{1}{2}(a^2 + a^{+2} + aa^+ + a^+a)$. Nel calcolare il valor medio di y^2 (come di qualsiasi altra potenza di y), soltanto i termini che contengono un egual numero di creatori e annichilatori potranno dare contributo non nullo (si ricordi che $a^+ |v \rangle = \sqrt{(v+1)} |v+1 \rangle$ e $a |v \rangle = \sqrt{v} |v-1 \rangle$). Pertanto risulta:

$$\langle y^2 \rangle_v = \frac{1}{2} \langle g_v | aa^+ + a^+a | g_v \rangle = v + \frac{1}{2}$$

Per y^4 si avrà poi:

$$\langle y^4 \rangle_v = \frac{1}{4} \langle g_v | \underbrace{aa^+aa^+}_{(v+1)^2} + \underbrace{a^+aa^+a}_{v^2} + \underbrace{aa^+a^+a}_{(v+1)v} + \underbrace{a^+aaa^+}_{v(v+1)} + \underbrace{aaa^+a^+}_{(v+1)(v+2)} + \underbrace{a^+a^+aa}_{v(v-1)} | g_v \rangle$$

$$\langle y^4 \rangle_v = \frac{1}{4} (6v^2 + 6v + 3)$$

In definitiva si ha:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle_v &= x_0^2 (v + \frac{1}{2}) \\ \langle x^4 \rangle_v &= x_0^4 \frac{3}{2} (v^2 + v + \frac{1}{2}) \\ &= \frac{3}{2} x_0^4 \left[(v + \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{4} \right] \end{aligned}$$

$$x_0^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega} = \frac{h}{4\pi^2\mu\nu_e}$$

$$b \langle x^2 \rangle_v = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu r_e^4} \frac{h}{4\pi^2\mu\nu_e} (v + \frac{1}{2}) = \alpha l(l+1)(v + \frac{1}{2})$$

$$d \langle x^4 \rangle_v = \beta \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \gamma$$

Se si va agli ordini superiori della teoria perturbativa si trova un'espansione (detta di *Dunham*)¹ della forma:

$$E_{vl} = U(r_e) + \sum_{ij} \alpha_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [l(l+1)]^j \quad (2.10)$$

Ricordiamo infine due note forme analitiche spesso adoperate per approssimare il potenziale $U(r)$.

$$\text{Eq. di Morse} \quad U(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2 \quad (2.11)$$

$$\text{Eq. di Varshni} \quad U(r) = D_e \left[1 - \frac{r_e}{r} e^{-\beta(r^2-r_e^2)}\right]^2 \quad (2.12)$$

L'eq. di Morse non ha il giusto comportamento per $r \rightarrow 0$ a differenza dell'eq. di Varshni. A parità di numero di parametri l'eq. di Varshni è spesso superiore a quella di Morse; tuttavia il vantaggio dell'eq. di Morse è che l'eq. di Schrödinger risulta risolvibile esattamente (per il caso $l = 0$).

2.1.2 Transizioni energetiche vibrorotazionali

Utilizzando la formula d'ordine zero precedentemente incontrata:

$$E_{vl} = U(r_e) + h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + hB_e l(l+1)$$

si ha

$$E_{v'l'} - E_{vl} = h\nu_e (v' - v) + hB_e [l'(l'+1) - l(l+1)]$$

Vediamo le regole di selezione nell'approssimazione dipolare. Si ha

$$\psi_{nvlm}(x, r) = \psi_{n,el}(x; r) \chi_v(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\langle \psi_{n'v'l'm'} | \vec{d} | \psi_{nvlm} \rangle = \int \chi_{v'}^*(r) Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \left[\int \psi_n^*(x; r) \vec{d} \psi_n(x; r) dx \right] \chi_v(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\vec{d} = -e \sum_i \vec{r}_i + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \vec{r}_{\alpha}; \quad \int \psi_n^* \vec{d} \psi_n dx = \vec{d}_{el}(r)$$

La grandezza $\vec{d}_{el}(r)$ è nota come “momento dipolare elettronico” e dipende dalla distanza internucleare r ; esso è orientato lungo l'asse molecolare e vale zero per le molecole biatomiche omonucleari (per ovvi motivi di simmetria). *Quindi non si ha spettro roto-vibrazionale per le molecole biatomiche omonucleari.* Per le biatomiche eteronucleari si avrà, esplicitando le componenti:

¹Nella pratica l'espansione di Dunham viene assunta come una formula empirica, con i parametri α_{ij} tali da fittare lo spettro sperimentale

$$\langle nv'l'm' | \vec{d} | nvlm \rangle = \begin{cases} \langle v'l'm' | d_x | vlm \rangle \\ \langle v'l'm' | d_y | vlm \rangle \\ \langle v'l'm' | d_z | vlm \rangle \end{cases} \quad \text{In coordinate polari}$$

risulta:

$$\begin{aligned} d_x &= d(r) \sin \theta \cos \varphi \\ d_y &= d(r) \sin \theta \sin \varphi \\ d_z &= d(r) \cos \theta \end{aligned}$$

e pertanto

$$\langle v'l'm' | d_z | vlm \rangle = \int g_{v'}(r) d(r) g_v(r) dr \int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

e analogamente per d_y e d_x . Dalle proprietà delle armoniche sferiche si hanno subito le regole di selezione per l e m :

$$\begin{aligned} l' &= l \pm 1 \\ m' &= m \pm 1 \quad \text{o} \quad m' = m \end{aligned}$$

Per quanto riguarda la funzione $d(r)$ noteremo che essa tende a zero per $r \rightarrow 0$ (gli atomi non hanno momento dipolare) e, nel caso di dissociazione ad atomi neutri della molecola diatomica, $d(r) \rightarrow 0$ per $r \rightarrow \infty$. Espandendo $d(r)$ attorno alla distanza di equilibrio r_e e troncando lo sviluppo al primo ordine, risulta:

$$\begin{aligned} d(r) &= d(r_e) + d'(r_e)(r - r_e) + \dots \\ \int g_{v'} d(r) g_v dr &= d(r_e) \delta_{v'v} + d'(r_e) \langle v' | x | v \rangle \end{aligned}$$

e dunque le regole di selezione per il numero quantico vibrazionale v saranno:

$$v' = v \quad \text{o} \quad v' = v \pm 1$$

Se $v' = v$ abbiamo lo spettro rotazionale puro:

$$E_{v'l'} - E_{vl} = E_{v'l'} - E_{vl} = hB_e[l'(l' + 1) - l(l + 1)]$$

Con $l' = l + 1$ si ha

$$E_{v,l+1} - E_{vl} = hB_e[(l + 1)(l + 2) - l(l + 1)] = 2hB_e(l + 1) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Se invece $l' = l - 1$ si avrà:

$$E_{v,l-1} - E_{vl} = -2hB_e l \quad l = 1, 2, \dots$$

Ora sappiamo dalla termodinamica statistica che il numero di molecole con energia $hB_e l(l + 1)$ è $\propto (2l + 1)e^{-\frac{hB_e}{kT}l(l+1)}$ a una certa temperatura T . Il

massimo si ha (trattando l come una variabile continua) per $2e^{-\frac{hB_e}{kT}l(l+1)} + (2l+1)(-\frac{hB_e}{kT})(2l+1)e^{-\frac{hB_e}{kT}l(l+1)} = 0$ ossia per $2l+1 = \sqrt{\frac{2kT}{hB_e}}$; $l_{max} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2kT}{hB_e}} - \frac{1}{2}$ (eguaglianza da intendersi nel senso del più prossimo intero).

Con $v' = v + 1$ si ha lo spettro roto-vibrazionale di assorbimento; si hanno due casi a seconda che $l' = l + 1$ o $l' = l - 1$:

$$\begin{aligned} E_{v+1,l+1} - E_{vl} &= h\nu_e + 2hB_e(l+1) && \text{R-branch} \\ E_{v+1,l-1} - E_{vl} &= h\nu_e - 2hB_e l && \text{P-branch} \end{aligned}$$

La riga corrispondente alla transizione vibrazionale “pura” $E_{v+1,l} - E_{vl} = h\nu_e$ è *proibita* (Q-branch).

Se correggiamo la formula di E_{vl} con i primi termini aggiuntivi della serie di Dunham, si ha:

$$E_{vl} = U(r_e) + h\nu_e(v + \frac{1}{2}) + hB_e l(l+1) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 - h\bar{D}_e[l(l+1)]^2 + h\alpha_e(v + \frac{1}{2})l(l+1)$$

$$E_{v+1,l+1} - E_{vl} = h\nu_e + 2hB_e(l+1) - h\nu_e x_e 2(v+1) - 4h\bar{D}_e(l+1)^3 + h\alpha_e(l+1)(l+2v+3)$$

Come esempio di spettro vibro-rotazionale riportiamo in figura 2.1 il caso della molecola di HCl.

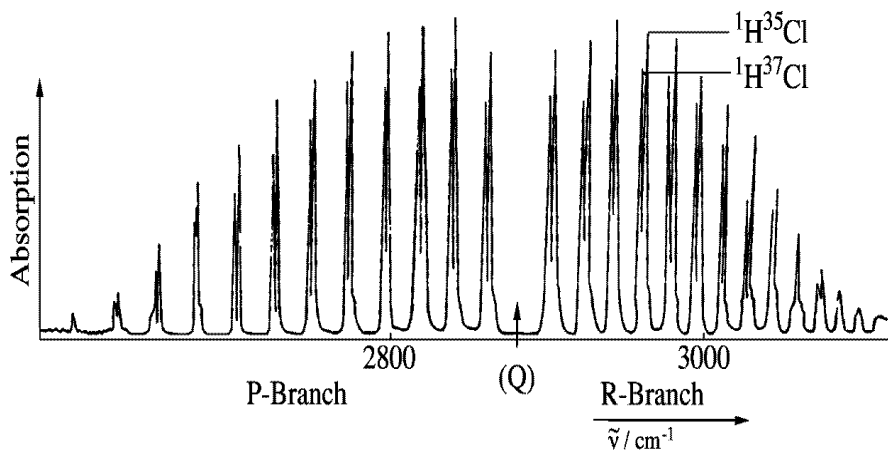


Figura 2.1: Spettro vibro-rotazionale della molecola di HCl; lo sdoppiamento delle righe è dovuto ai due isotopi (35 e 37) di Cl.

2.1.3 Effetto Raman (cenni)

Nello scattering (diffusione) di un fotone da parte di un bersaglio molecolare possiamo avere i casi seguenti:

- Scattering elastico: l'energia del fotone diffuso è uguale a quella del fotone incidente (*Rayleigh scattering*)
- Scattering anelastico, con perdita o guadagno di energia da parte del fotone uscente: $h\nu + E_M = h\nu' + E'_M$; $\Delta\nu = \nu' - \nu = -\Delta E_M/h$, dove ΔE_M misura il salto quantico tra le energie molecolari. In questo secondo caso siamo in presenza dell'effetto Raman.

Il fenomeno dello scattering della luce è debole e occorre un raggio molto intenso (laser) per osservare l'effetto Raman. Il caso in cui il fotone uscente ha frequenza inferiore a quello entrante (con contemporanea eccitazione della molecola a un livello energetico superiore) è detto *Stokes-Raman*; il caso opposto del fotone uscente con frequenza superiore è chiamato *anti-Stokes-Raman*.

Ciò che governa l'effetto Raman è la polarizzabilità molecolare. In un campo elettrico \vec{E} (statico o oscillante) la molecola acquisisce un momento dipolare indotto proporzionale al campo applicato: $\vec{d}_{ind} = \alpha \vec{E}$. In una trattazione classica semplificata, considerando che la molecola ruota e vibra e che pertanto la polarizzabilità è una funzione del tempo, porremo: $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \omega_M t$, con ω_M una "frequenza molecolare" caratteristica; \vec{E} è pure funzione di t : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ (trascurando z/λ). Pertanto:

$$\vec{d}_{ind} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega t + \alpha_1 \vec{E}_0 \cos \omega t \cos \omega_M t$$

Ricorrendo alla nota identità trigonometrica $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2}[\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$ si ha:

$$\vec{d}_{ind} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega t}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \cos(\omega + \omega_M)t}_{\text{anti-Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \cos(\omega - \omega_M)t}_{\text{Stokes}} \quad (2.13)$$

In realtà α non è una semplice costante (se non in casi di grande simmetria della molecola) e la relazione che intercorre tra le componenti del dipolo indotto e quelle del campo elettrico è la seguente:

$$\begin{aligned} d_{ind,x} &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ d_{ind,y} &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ d_{ind,z} &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned}$$

o, adoperando le matrici:

$$\begin{bmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{bmatrix} = \boldsymbol{\alpha} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad \text{dove la matrice } \boldsymbol{\alpha} \text{ è detta } \textit{tensore di polarizzabilità}.$$

In meccanica quantistica il dipolo indotto dovrà essere calcolato come valor medio del corrispondente operatore: $d_{ind,x} = \langle \psi(x, t) | \hat{d}_x | \psi(x, t) \rangle$ e le componenti della polarizzabilità saranno date da: $\alpha_{xx} = (\partial d_{ind,x} / \partial E_x)_0$

etc. La polarizzabilità è una proprietà elettronica, come il momento dipolare permanente di una molecola. In una molecola biatomica, similmente a quanto si fa con il momento dipolare, si potrà effettuare lo sviluppo in serie attorno alla distanza di equilibrio:

$$\alpha(r) = \alpha(R_e) + \alpha'(r_e)(r - r_e) + \dots$$

Le regole di selezione che si incontrano nella spettroscopia Raman sono determinate da elementi di matrice del tipo $\langle v'l'm' | \alpha | vlm \rangle$, pertanto, facendo uso dello sviluppo visto sopra, si ha:

$$\langle v'l'm' | \alpha | vlm \rangle = \langle v' | v \rangle \langle Y_{l'm'} | \alpha(r_e) | Y_{lm} \rangle + \langle v' | r - r_e | v \rangle \langle Y_{l'm'} | \alpha'(r_e) | Y_{lm} \rangle$$

Per quanto riguarda la dipendenza del tensore α dalle coordinate angolari θ e φ si ha che le componenti di *ogni* tensore si comportano come i prodotti xx, xy etc. Ciò implica che le variazioni permesse di l possono essere solo $\Delta l = \pm 2, 0$. Per quanto riguarda la variazione del numero quantico vibrazionale v , si ha $\Delta v = 0$ dal primo termine e $\Delta v = \pm 1$ dal secondo. Il primo caso ($\Delta v = 0$) si verifica nella spettroscopia Raman puramente rotazionale e il secondo nella spettroscopia Raman vibro-rotazionale ($\Delta v = \pm 1$).

Capitolo 3

Spettroscopia roto–vibrazionale delle molecole poliatomiche

3.1 Rotazione delle molecole poliatomiche

Riscriveremo l'approssimazione di Born–Oppenheimer e l'equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei nella forma seguente:

$$\psi_{tot}(x, R) = \psi_{el}(x; R)\psi_N(R)$$

$$\{T_n + U(R)\}\psi_N(R) = E_{tot}\psi_N(R)$$

Decomporremo quindi T_n nelle sue varie componenti:

$$T_n = T_{tr} + T_{rot} + T_{vib} + T_{vib-rot}$$

Nella molecola biatomica si aveva semplicemente:

$$T_{rot} + T_{rot-vib} = \frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{L^2}{2\mu r_e^2} \left\{ 1 - 2\frac{x}{r_e} + \dots \right\}$$

Nelle molecole poliatomiche una formula analoga è di gran lunga più complicata; in questa trattazione considereremo la molecola come un corpo rigido e ci occuperemo solo del termine T_{rot} .

In un corpo rigido il momento di inerzia attorno a un asse a è dato da $I_a = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}^2$, dove r_{α} misura la distanza della particella α -esima dall'asse a ; ora in un corpo rigido esistono tre assi preferenziali, ortogonali, detti *assi principali di inerzia* a , b e c tali che :

$$T = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2$$

Per trovare i tre momenti I_a , I_b e I_c (*momenti principali di inerzia*) si calcola dapprima il *tensore di inerzia* in un sistema di riferimento baricentrale arbitrario:

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha}(y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha}x_{\alpha}y_{\alpha} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha}x_{\alpha}z_{\alpha} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha}y_{\alpha}x_{\alpha} & \sum_{\alpha} m_{\alpha}(x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha}y_{\alpha}z_{\alpha} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha}z_{\alpha}x_{\alpha} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha}z_{\alpha}y_{\alpha} & \sum_{\alpha} m_{\alpha}(x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{bmatrix}$$

La matrice \mathbf{I} è hermitiana (simmetrica reale) e può essere diagonalizzata tramite una matrice ortogonale (matrice di rotazione):

$$\tilde{\mathbf{R}}\mathbf{I}\mathbf{R} = \begin{bmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{bmatrix} \quad \text{I tre autovalori sono i momenti principali di}$$

inerzia cercati e la matrice \mathbf{R} esprime la rotazione cui si deve sottoporre la terna cartesiana di riferimento per trasformarla in quella degli assi principali di inerzia.

Se $I_a \neq I_b \neq I_c$ il corpo rigido è detto *asymmetrical top*; se $I_a = I_b \neq I_c$ siamo nel caso del *symmetrical top*; se infine $I_a = I_b = I_c$ il corpo è uno *spherical top*. Se la molecola possiede una qualche simmetria, essa dovrà essere rispettata dagli assi principali di inerzia. Così nel caso della molecola di H_2O (gruppo di simmetria C_{2v}) un asse dovrà coincidere con l'asse di simmetria C_2 e gli altri due saranno l'uno nel piano molecolare e l'altro (ovviamente) perpendicolare a questo. Nella molecola di NH_3 (gruppo di simmetria C_{3v}), un asse coincide con C_3 e gli altri due possono essere scelti arbitrariamente (purché ovviamente ortogonali); tutte le molecole che abbiano almeno un asse di simmetria C_3 sono (almeno) *symmetrical tops*. Nel caso della molecola di metano (gruppo T_d) la simmetria è così elevata che ogni terna baricentrale può essere scelta come sistema di assi inerziali; il CH_4 è uno *spherical top*. Nel caso dei *symmetrical tops* si ha una ulteriore classificazione: se $I_a = I_b < I_c$ si ha un s.t. *oblat* (una molecola piatta, ad esempio il benzene), se invece $I_a < I_b = I_c$ si ha un s.t. *prolat* (molecola allungata, ad esempio PCl_5).

Dalla meccanica classica sappiamo che la componente del momento angolare su uno dei tre assi (ad es. a) è: $L_a = I_a\omega_a$ per cui l'energia cinetica può essere subito espressa in forma hamiltoniana:

$$T_r = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

Tale formula è valida anche in meccanica quantistica, dove intenderemo con L_a , L_b e L_c le tre componenti dell'operatore momento angolare totale di rotazione della molecola lungo gli assi principali di inerzia a , b e c . L'eq. di Schrödinger per il moto rotazionale avrà dunque la forma:

$$T_r\psi_{rot} = E_{rot}\psi_{rot} \quad (3.1)$$

ψ_{rot} è funzione di 3 angoli che individuano la posizione della terna a , b , c rispetto a quella fissa x, y, z . Tali angoli, detti *angoli euleriani* sono così

definiti: θ e φ sono le coordinate polari del versore di c e γ è l'angolo di cui bisogna ruotare attorno a c per portare b nel piano xy .

Il caso più semplice da trattare è quello dello spherical top:

$$T_r = \frac{1}{2I}(L_a^2 + L_b^2 + L_c^2) = \frac{L^2}{2I}$$

Gli autovalori dell'eq. di Schrödinger (3.1) sono pertanto:

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2I}L(L+1) \quad L = 0, 1, 2, \dots$$

Per un symmetrical top si ha:

$$T_r = \frac{L_a^2 + L_b^2}{2I_a} + \frac{L_c^2}{2I_c} = \frac{L^2}{2I_a} + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_a}\right)L_c^2 \quad (3.2)$$

Ora T_r , L^2 e L_c commutano (L^2 commuta con ogni sua componente) e dunque le funzioni $\psi_{rot}(\theta, \varphi, \gamma)$ possono essere scelte come autofunzioni di L^2 e L_c ; inoltre anche L_z (la proiezione di \vec{L} sull'asse *fisso* z) commuta con L^2 e L_c ¹. In definitiva ψ_{rot} può essere scelta come autofunzione di L^2 , L_c e L_z :

$$\begin{aligned} L^2\psi_{rot} &= \hbar^2L(L+1)\psi_{rot} \\ L_c\psi_{rot} &= \hbar m\psi_{rot} \\ L_z\psi_{rot} &= \hbar M\psi_{rot} \end{aligned}$$

Potremo assegnare a ψ_{rot} i tre numeri quantici L, m, M : $\psi_{Mm}^L(\theta, \varphi, \gamma)$ (*armoniche di Wigner*). Gli autovalori di T_r sono dunque:

$$E_{Lm} = \frac{\hbar^2}{2I_a}L(L+1) + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_a}\right)\hbar^2m^2$$

Notiamo che si ha la medesima energia per $+m$ e per $-m$ e che non si ha alcuna dipendenza da M . La degenerazione degli autovalori E_{Lm} è pertanto $2(2L+1)$ se $m \neq 0$ e $(2L+1)$ se $m = 0$ (Nel caso dello spherical top visto sopra, la degenerazione è $(2L+1)^2$ non essendovi alcuna dipendenza dell'energia né da M né da m). Se introduciamo le costanti rotazionali:

$$A = \frac{h}{8\pi^2I_a}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2I_c}$$

si ha:

$$E_{Lm} = hAL(L+1) + h(C-A)m^2 \quad (3.3)$$

¹Quest'ultima commutazione non è evidente; si pensi che $L_c = \vec{c} \cdot \vec{L}$ (proiezione di \vec{L} sul versore dell'asse *mobile* c) è uno *scalare* e dunque invariante rispetto alle rotazioni (e L_z è associato a una rotazione infinitesima attorno all'asse z)

Il caso degli asymmetrical tops è il più complicato: rimane la sola commutazione tra T_r e L^2 e L_z (tra ogni coppia di questi operatori) e la funzione d'onda avrà i soli indici L, M . Si potrà sempre scrivere:

$$\psi_{rot}^{LM} = \sum_m \psi_{Mm}^L c_m \quad (3.4)$$

Per trovare i coefficienti di espansione c_m bisogna diagonalizzare la matrice di T_r nella base delle ψ_{Mm}^L e la dimensione di tale matrice è $2L + 1$

3.1.1 Spettro di microonde

Perché si possa osservare lo spettro di microonde occorre che la molecola abbia un momento elettrico dipolare permanente. Dunque gli spherical tops sono automaticamente esclusi come pure i symmetrical tops planari. Per un symm. top non planare, bisogna valutare il momento dipolare di transizione $\langle \psi_{M'm'}^{L'} | \vec{d} | \psi_{Mm}^L \rangle$; \vec{d} è diretto lungo l'asse di simmetria (che assumeremo essere l'asse c) e pertanto:

$$\vec{d} = \begin{bmatrix} d \sin \theta \cos \varphi \\ d \sin \theta \sin \varphi \\ d \cos \theta \end{bmatrix} \text{ come nelle molecole biatomiche (si noti che non c'è}$$

alcuna dipendenza dall'angolo γ). Le regole di selezione sono pertanto:

$$\Delta L = \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad \Delta m = 0$$

Quindi se $E_{Lm} = hAL(L+1) + h(C-A)m^2$, si avrà per l'assorbimento:

$$E_{L+1,m} - E_{L,m} = 2hA(L+1)$$

E' possibile dunque avere informazioni solo sulla costante A dallo spettro di microonde su una molecola di tipo symm. top. Utilizzando l'effetto isotopico è talvolta possibile determinare in maniera completa la struttura molecolare. Vediamo il caso della molecola di NH_3 : indichiamo con r la distanza NH e con α l'angolo tra NH e l'asse di simmetria C_3 . Nella terna degli assi inerziali si ha: $z_N = -3 \frac{m_H}{M_{tot}} r \cos \alpha$ e $z_H = \frac{m_N}{M_{tot}} r \cos \alpha$. Le coordinate x e y degli idrogeni sono: $H_1 (r \sin \alpha, 0)$, $H_2 (-\frac{1}{2}r \sin \alpha, \frac{\sqrt{3}}{2}r \sin \alpha)$, $H_3 (-\frac{1}{2}r \sin \alpha, -\frac{\sqrt{3}}{2}r \sin \alpha)$. Di qui si deduce:

$$I_a = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) = \frac{3m_H m_N}{M_{tot}} r^2 \cos^2 \alpha + \frac{3}{2} m_H r^2 \sin^2 \alpha$$

Con ND_3 si ha:

$$I'_a = \frac{3m_D m_N}{M'_{tot}} r^2 \cos^2 \alpha + \frac{3}{2} m_D r^2 \sin^2 \alpha$$

Dalla conoscenza di I_a e I'_a si determinano sia r che α .

3.2 Vibrazioni molecolari

Considereremo il caso delle piccole vibrazioni in una molecola poliatomiche attorno alle posizioni di equilibrio, nel sistema di riferimento mobile abc degli assi inerziali che trasla e ruota con la molecola. Indicheremo con $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$ le coordinate cartesiane del nucleo α -esimo, con $a_{\alpha e}, b_{\alpha e}, c_{\alpha e}$ le coordinate della posizione di equilibrio e con $x_\alpha = a_\alpha - a_{\alpha e}, y_\alpha = b_\alpha - b_{\alpha e}, z_\alpha = c_\alpha - c_{\alpha e}$ le coordinate del vettore spostamento dall'equilibrio. L'energia cinetica $T = \frac{1}{2} \sum_\alpha m_\alpha (\dot{x}_\alpha^2 + \dot{y}_\alpha^2 + \dot{z}_\alpha^2)$ può essere riscritta, utilizzando coordinate "mass-weighted" $q_1 = \sqrt{m_1}x_1, q_2 = \sqrt{m_1}y_1, q_3 = \sqrt{m_1}z_1, q_4 = \sqrt{m_2}x_2, \text{etc.}$, come $T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2$. L'energia potenziale in cui si muovono i nuclei può essere espressa in queste coordinate e può essere sviluppata in serie di Taylor attorno al punto di minimo (il vettore $(0, 0, \dots, 0)$):

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U(0, 0, \dots) + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j + \dots$$

Formiamo la matrice \mathbf{U} con elementi $u_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e$; indichiamo con \mathbf{q} e $\dot{\mathbf{q}}$ i vettori colonna che hanno come elementi q_i e \dot{q}_i , rispettivamente. Si ha subito:

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} \dot{\mathbf{q}} \quad U = U_e + \frac{1}{2} \mathbf{q} \mathbf{U} \mathbf{q}$$

dove abbiamo usato $(\partial U / \partial q_i)_e = 0$, essendo il punto di equilibrio un minimo.

Le equazioni del moto si ottengono scrivendo la forza che agisce su ciascun punto materiale:

$$F_{x,\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial x_\alpha} = m_\alpha \frac{d^2 x_\alpha}{dt^2} \quad \text{etc.}$$

Ora si avrà:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_\alpha} &= \frac{\partial q_j}{\partial x_\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_j} = \sqrt{m_\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_j} \quad (\text{con } j = 3(\alpha - 1) + 1) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{m_\alpha} \sum_{ii'} u_{ii'} \left(\frac{\partial q_i}{\partial q_j} q_{i'} + q_i \frac{\partial q_{i'}}{\partial q_j} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{m_\alpha} \left(\sum_{i'} u_{ji'} q_{i'} + \sum_i u_{ij} q_i \right) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{m_\alpha} (2 \sum_i u_{ji} q_i) \end{aligned}$$

Inoltre $\frac{d}{dt} x_\alpha = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \frac{d}{dt} q_j$; $\frac{d^2 x_\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \frac{d^2 q_j}{dt^2}$ e pertanto:

$$m_\alpha \frac{d^2 x_\alpha}{dt^2} = \sqrt{m_\alpha} \frac{d^2 q_j}{dt^2} = -\sqrt{m_\alpha} \sum_i u_{ji} q_i$$

o, in forma matriciale:

$$\ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{U}\mathbf{q} \quad (3.5)$$

L'eq. 3.5 è un insieme di equazioni accoppiate che può essere semplificato se si pensa che la matrice hermitiana (simmetrica reale) \mathbf{U} può essere diagonalizzata tramite una matrice ortogonale \mathbf{R} :

$$\tilde{\mathbf{R}}\mathbf{U}\mathbf{R} = \mathbf{\Lambda} \quad (\mathbf{\Lambda} \text{ diagonale})$$

Quindi:

$$\mathbf{U} = \mathbf{R}\mathbf{\Lambda}\tilde{\mathbf{R}}; \quad \ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{R}\mathbf{\Lambda}\tilde{\mathbf{R}}\mathbf{q}; \quad \tilde{\mathbf{R}}\ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{\Lambda}\tilde{\mathbf{R}}\mathbf{q}$$

Porremo $\mathbf{Q} = \tilde{\mathbf{R}}\mathbf{q}$; \mathbf{Q} è il vettore delle *coordinate normali*:

$$Q_i = \sum_{j=1}^{3N} \tilde{\mathbf{R}}_{ij} q_j = \sum_{j=1}^{3N} R_{ji} q_j \quad (3.6)$$

Per la i -esima coordinata normale si ha $\ddot{Q}_i = -\lambda_i Q_i$ che si risolve immediatamente in

$$\boxed{Q_i = B_i \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \varphi_i)} \quad (3.7)$$

con B_i e φ_i opportune costanti determinate dalle condizioni iniziali. Tornando alle coordinate q si ha:

$$q_i = \sum_{j=1}^{3N} R_{ij} Q_j = \sum_{j=1}^{3N} R_{ij} B_j \cos(\sqrt{\lambda_j} t + \varphi_j) \quad (3.8)$$

Prendiamo la soluzione particolare in cui $B_i = 0$ per ogni i tranne che per $i = k$:

$$q_i = R_{ik} B_k \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \varphi_k)$$

Pertanto ciascun atomo vibra con la *medesima* frequenza angolare $\sqrt{\lambda_k}$ e con la stessa fase φ_k . Tale vibrazione è detta un *modo normale* di vibrazione (il k -esimo modo). La soluzione generale della meccanica classica è una combinazione lineare di tali modi normali.

Degli autovalori λ_i si può vedere che 6 sono uguali a zero. Tali autovalori corrispondono a moti traslazionali e rotazionali della molecola per i quali le forze di richiamo sono nulle. I moti traslazionali sono facili da scrivere in quanto possono essere assunti come descritti dalle coordinate baricentriche. Così, ad esempio, possiamo identificare Q_{3N-5} (porremo come ultimi nella successione dei Q tali modi con autovalore nullo) con:

$$Q_{3N-5} = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} x_{\alpha} = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^N \sqrt{m_{\alpha}} q_{j(\alpha)}$$

(dove la sequenza degli indici $j(\alpha)$ è $1, 4, 7, \dots, 3(\alpha - 1) + 1$) e $\ddot{Q}_{3N-5} = 0$ poiché non c'è forza di richiamo se la molecola trasla; così $\ddot{Q}_{3N-5} = 0Q_{3N-5}$

e $\lambda_{3N-5} = 0$; analogamente per le altre coordinate baricentrali lungo y e z e anche (ma è più complicato) per i moti rotazionali. Se la molecola è lineare nella configurazione di equilibrio, si hanno solo 2 coordinate rotazionali e dunque solo 5 autovalori nulli nella matrice $\mathbf{\Lambda}$.

L'energia totale (classica) per la molecola, omettendo U_e sarà:

$$\begin{aligned} T + U = E &= \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{U} \mathbf{q} \\ &= \frac{1}{2} (\widetilde{\mathbf{R}\dot{\mathbf{Q}}}) (\mathbf{R}\dot{\mathbf{Q}}) + \frac{1}{2} (\widetilde{\mathbf{R}\mathbf{Q}}) \mathbf{U} (\mathbf{R}\mathbf{Q}) \\ &= \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{R} \mathbf{R} \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{R} \mathbf{U} \mathbf{R} \mathbf{Q} \\ &= \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \end{aligned}$$

Ossia

$$E = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 \quad (3.9)$$

Nota: Nella eq. (3.9) sono stati omissi i termini cinetici relativi ai moti traslazionali e rotazionali in quanto questi si trattano a parte.

Per scrivere l'espressione dell'hamiltoniano quantistico occorre utilizzare i momenti corrispondenti (*coniugati*) alle coordinate Q_i ; come da $T = 1/2 m \dot{x}^2$ si ricava $p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} (= m\dot{x})$, così, analogamente si può dimostrare che il momento coniugato a Q_i è proprio $P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$. Pertanto la funzione hamiltoniana classica risulta:

$$H_{cl} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} (P_i^2 + \lambda_i Q_i^2)$$

Per passare poi all'hamiltoniano quantistico occorre sostituire a P_i l'operatore differenziale $-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}$:

$$H = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} (-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \lambda_i Q_i^2)$$

H è una somma di $3N - 6$ hamiltoniani armonici disgiunti e dunque le autofunzioni di H sono esprimibili come prodotti di n singole autofunzioni riferite a ciascun hamiltoniano componente:

$$\psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \psi_1(Q_1) \psi_2(Q_2) \dots \psi_{3N-6}(Q_{3N-6})$$

con:

$$\begin{aligned} H(i) \psi_i(Q_i) &= E_i \psi_i(Q_i) \\ H(i) &= \frac{1}{2} (-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \lambda_i Q_i^2) = \hbar \omega_i (-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} y_i^2) \end{aligned}$$

con $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$; $y_i = Q_i/a_i$, a_i essendo la distanza caratteristica (mass-weighted) determinata dall'eguaglianza $\frac{\hbar^2}{a_i^2} = \lambda_i a_i^2$. E dunque, ricordando le soluzioni per l'oscillatore armonico:

$$\begin{aligned}\psi_i(y_i) &= H_{v_i}(y_i)e^{-\frac{1}{2}y_i^2} \\ E_i &= \hbar\omega_i(v_i + \frac{1}{2}) \\ E_{v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}} &= \hbar\omega_1(v_1 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_2(v_2 + \frac{1}{2}) + \dots + \hbar\omega_{3N-6}(v_{3N-6} + \frac{1}{2})\end{aligned}$$

Come esercizio sull'uso della tecnica delle coordinate normali vediamo in dettaglio l'applicazione al caso già noto della molecola biatomica. Indicando con abc la terna degli assi principali d'inerzia, si ha che gli atomi 1 e 2 avranno soltanto le coordinate lungo c diverse da zero: c_1, c_{1e}, c_2, c_{2e} e, analogamente, tra le coordinate mass-weighted, solo q_3 e q_6 saranno non nulle: $q_3 = \sqrt{m_1}(c_1 - c_{1e})$, $q_6 = \sqrt{m_2}(c_2 - c_{2e})$. L'energia potenziale (nell'approssimazione armonica) è: $U = U_e + \frac{1}{2}(u_{33}q_3^2 + u_{66}q_6^2 + 2u_{36}q_3q_6)$. Per trovare le costanti u_{ij} basta ricordare che $U = U_e + \frac{1}{2}k_e(r - r_e)^2$, $r = c_2 - c_1$, $r_e = c_{2e} - c_{1e}$, $r - r_e = q_6/\sqrt{m_2} - q_3/\sqrt{m_1}$, da cui $u_{33} = k_e/m_1$, $u_{66} = k_e/m_2$, $u_{36} = -k_e/\sqrt{m_1 m_2}$. Per trovare le frequenze normali di vibrazione occorre cercare le radici dell'equazione caratteristica per la matrice \mathbf{U} , ossia $\det(u_{ij} - \lambda\delta_{ij}) = 0$. Fatti i conti, si ottiene $\lambda = 0$ (con molteplicità 5) e $\lambda = u_{33} + u_{66} = k_e/\mu$

3.2.1 Simmetria e vibrazioni

Se la molecola possiede una simmetria nella configurazione di equilibrio, tale simmetria ha una influenza profonda nella caratterizzazione dello spettro vibrazionale e nella determinazione delle regole di selezione. A prima vista la cosa può apparire sorprendente perché la molecola, nell'effettuare la vibrazione, perde, anche completamente, la simmetria della configurazione di equilibrio. Ad esempio, la molecola di acqua ha una configurazione di equilibrio che appartiene al gruppo C_{2v} ma, in un generico spostamento dalla posizione di equilibrio, il gruppo si riduce a C_s (ogni molecola triatomica possiede sempre almeno un piano di simmetria, quello in cui giacciono i tre nuclei). Il punto importante da comprendere è che una volta effettuate le operazioni di simmetria (quelle di cui gode la molecola nella configurazione di equilibrio), la configurazione finale che si ottiene è sì distinguibile da quella iniziale ma *le relazioni geometriche risultano inalterate* per cui:

$$U(R\vec{r}_1, R\vec{r}_2, \dots) = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$$

dove $R\vec{r}_i$ è ciò che si ottiene applicando l'operazione di simmetria R al vettore di spostamento \vec{r}_i . Tale applicazione di R a \vec{r}_i può essere pensata realizzarsi in due fasi:

- 1) si applica l'operazione centrando sull'atomo da cui parte \vec{r}_i

2) si applica l'eventuale permutazione e si trasla conseguentemente il vettore di spostamento

E' anche comodo pensare le posizioni di equilibrio come immutate in queste trasformazioni cosicché le trasformazioni si applicano ai soli vettori di spostamento. Così, per il caso della molecola d'acqua, si avrà, per quanto riguarda l'operazione di simmetria C_2 :

$$C_2 \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_o \\ -y_o \\ z_o \\ -x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \\ -x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

La medesima trasformazione si applica al vettore delle coordinate mass-weighted \mathbf{q} ; indaghiamo ora su ciò che accade al vettore delle coordinate normali \mathbf{Q} : si avrà $C_2\mathbf{Q} = \mathbf{Q}'$ ma $U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2$ risulta invariante rispetto all'operazione di simmetria poiché, come si è visto, la configurazione finale conserva le medesime relazioni geometriche di quella iniziale e dunque l'energia potenziale è la stessa:

$$U(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = U(Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_{3N-6}) \\ \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 = \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i (C_2 Q_i)^2$$

Se i λ_i sono tutti distinti si deve avere:

$$(C_2 Q_i)^2 = Q_i^2 \quad \text{ossia} \quad C_2 Q_i = \pm Q_i$$

e si avranno coordinate normali simmetriche (segno +) o antisimmetriche (segno -) rispetto all'operazione di simmetria data. Ma se due λ_i risultano uguali, si avrà (ragionando qui su λ_1):

$$\lambda_1(Q_1^2 + Q_2^2) = \lambda_1((C_2 Q_1)^2 + (C_2 Q_2)^2)$$

Ora ciò è compatibile solo con una struttura del tipo:

$$C_2 \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix}$$

dove la matrice \mathbf{V} è unitaria (ortogonale). Infatti:

$$(C_2 Q_1)^2 + (C_2 Q_2)^2 = Q_1^2 + Q_2^2 = [Q'_1 Q'_2] \begin{bmatrix} Q'_1 \\ Q'_2 \end{bmatrix} = [Q_1 Q_2] \tilde{\mathbf{V}} \mathbf{V} \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} = Q_1^2 + Q_2^2$$

Più in generale, nel caso di una frequenza g volte *degenere* si avrà una matrice \mathbf{V} di dimensione $g \times g$ che effettua la trasformazione. Nel caso di assenza di degenerazione, come si è visto prima, la matrice è monodimensionale e vale ± 1 . Usualmente le matrici \mathbf{V} costituiscono una rappresentazione *irriducibile* per il gruppo di simmetria dato; in caso contrario si parla di *degenerazione accidentale*, esattamente allo stesso modo di quanto accade per l'uso della simmetria con gli orbitali molecolari. Così, ad esempio, se una molecola appartiene al gruppo C_{2v} , non avendo questa alcuna rappresentazione irriducibile più che monodimensionale, ci aspettiamo che le frequenze di vibrazione siano tutte non degeneri (se così non fosse, è assai probabile che la molecola goda di una simmetria più elevata di C_{2v} essendo la degenerazione accidentale un evento assai improbabile).

3.2.2 Classificazione per simmetria delle coordinate normali

Vedremo ora alcuni esempi di applicazione dei concetti esposti precedentemente. Per il caso dell'acqua si ha la seguente tabella dei caratteri:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	y, R_x
B_2	1	-1	-1	1	x, R_y

Per quanto riguarda la traccia χ delle matrici che esprimono l'azione delle operazioni di simmetria sul vettore degli spostamenti dall'equilibrio dei vari atomi, basterà prendere in considerazione solo quegli atomi che *non* vengono permutati. L'identità E , lasciando tutti gli atomi inalterati, avrà la massima traccia possibile $3N$. Nell'esempio in questione $\chi(E) = 9$. Per C_2 si considera solo l'ossigeno:

$$C_2 \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \end{bmatrix}$$

e $\chi(C_2) = -1$ $\sigma(zx)$ lascia i tre atomi invariati con $\sigma(zx) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$

per ogni atomo, per cui $\chi(\sigma(zx)) = 3$. Infine $\sigma(yz)$ va solo considerata nella sua azione verso l'ossigeno e risulta subito $\chi(\sigma(yz)) = 1$. Pertanto le tracce della rappresentazione riducibile a nove dimensioni risultano:

	E	C_2	$\sigma(z_y)$	$\sigma(z_x)$
χ	9	-1	3	1

Tale rappresentazione si decompone in una *somma diretta* di rappresentazioni irriducibili, in maniera che:

$$\chi = n_{A_1}A_1 + n_{A_2}A_2 + n_{B_1}B_1 + n_{B_2}B_2$$

dove n_i (il numero di volte che la i -esima irrep. è contenuta nella rapp. riducibile) è dato dalla formula: $n_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\chi_i(R)$. Nel nostro caso risulta: $n_{A_1} = \frac{1}{4}(9 - 1 + 3 + 1) = 3$; $n_{A_2} = 1$; $n_{B_1} = 3$; $n_{B_2} = 2$. Pertanto $\chi = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$. Esaminando l'ultima colonna della tabella dei caratteri 3.2.2 ci accorgiamo subito che i tre moti traslazionali si trasformano come A_1 , B_1 , B_2 mentre i tre moti rotazionali seguono A_2 , B_1 e B_2 . Escludendo pertanto tali moti rimane $2A_1 + B_1$ per i modi normali di autentica vibrazione: esistono quindi due modi normali *totalsimmetrici*, appartenenti cioè a A_1 , (uno *stretching* simmetrico e un *bending* simmetrico) e uno appartenente a B_1 (*stretching* antisimmetrico). Non ci si aspetta alcuna frequenza di vibrazione degenerare.

Come secondo esempio, vediamo la molecola di metano la cui configurazione di equilibrio ha una simmetria descritta dal gruppo T_d .

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	-1	1	R_x, R_y, R_z
T_2	3	0	-1	1	-1	x, y, z

Ricordiamo che il gruppo T_d consta di 24 elementi, ripartiti in 5 classi: l'identità, 8 rotazioni ternarie (assi CH nel metano), 3 rotazioni binarie (assi bisettori di HCH), 6 riflessioni (piani HCH) e 6 rotoriflessioni quaternarie (con asse di rotazione il bisettore HCH e piano di riflessione ad esso perpendicolare). Si hanno 5 rappresentazioni irriducibili, di cui due monodimensionali, una bidimensionale e due tridimensionali. Nel considerare la rappresentazione riducibile portata dal vettore degli spostamenti, ci sarà utile considerare che, per una rotazione propria di un angolo α , un atomo non soggetto a permutazione contribuisce alla traccia per un valore pari a $2 \cos \alpha + 1$; quindi per una rotazione C_3 ($\alpha = 120^\circ$, $\cos \alpha = -\frac{1}{2}$) il contributo è $2(-\frac{1}{2} + 1) = 0$. Per un asse S_n il contributo alla traccia per atomo non permutato è $2 \cos \alpha - 1$ (poiché $S_n = C_n \cdot \sigma_h$). In definitiva risulta assai semplice scrivere la tabella dei caratteri per la rappresentazione riducibile portata dal vettore degli spostamenti:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline E & 8C_3 & 3C_2 & 6\sigma_d & 6S_4 \\ \hline 15 & 0 & -1 & 3 & -1 \\ \hline \end{array}$$

La decomposizione di tale rappresentazione risulta pertanto:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{24}(15 + 0 - 3 + 18 - 6) = 1 \\ n_{A_2} &= \frac{1}{24}(15 + 0 - 3 - 18 + 6) = 0 \\ n_E &= \frac{1}{24}(30 + 0 - 6 + 0 + 0) = 1 \\ n_{T_1} &= \frac{1}{24}(45 + 0 + 3 - 18 - 6) = 1 \\ n_{T_2} &= \frac{1}{24}(45 + 0 + 3 + 18 + 6) = 3 \end{aligned}$$

Tolte le traslazioni e le rotazioni, che seguono le rappresentazioni T_2 e T_1 , si rimane con $A_1 + E + 2T_2$ per quanto riguarda le vibrazioni normali. Pertanto le frequenze di vibrazione nella molecola di metano sono classificabili nel modo seguente: una frequenza non degenera (A_1), una doppiamente degenera (E) e due tre volte degeneri (T_2).

3.2.3 Regole di selezione negli spettri rotovibrazionali

Le regole di selezione negli spettri rotovibrazionali sono determinate dall'integrale implicante il momento dipolare $\langle \psi' | \vec{d} | \psi \rangle$, dove ψ e ψ' designano lo stato iniziale e finale. Nell'approssimazione di Born–Oppenheimer la ψ (funzione d'onda per il moto interno delle particelle) ha la ben nota forma:

$$\psi = \psi_{el}(x; R) \psi_{vib}(Q) \psi_{rot}(\theta \varphi \gamma)$$

Inoltre $\vec{d} = -e \sum_i \vec{r}_i + \sum_\alpha Z_\alpha e \vec{r}_\alpha$ e pertanto

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \vec{d} | \psi \rangle &= \int \psi_{vib}'^* \psi_{rot}'^* \left(\int \psi_{el}'^* \vec{d} \psi_{el} dx_e \right) \psi_{vib} \psi_{rot} d\tau \\ &= \langle \psi_{vib}' \psi_{rot}' | \vec{\mu} | \psi_{vib} \psi_{rot} \rangle \end{aligned}$$

dove abbiamo designato con $\vec{\mu}$ il momento dipolare elettronico della molecola:

$$\vec{\mu}(Q_1, \dots, Q_{3N-6}) = \int \psi_{el}'^* \vec{d} \psi_{el} dx_e$$

Tale vettore dipende dalla geometria della molecola, che noi opportunamente descriviamo mediante le coordinate normali Q , e dall'orientazione della molecola stessa (gli angoli euleriani). Se indichiamo con \vec{e}_a , \vec{e}_b e \vec{e}_c i tre versori relativi al sistema ruotante degli assi inerziali, possiamo scrivere:

$$\vec{\mu} = \mu_a \vec{e}_a + \mu_b \vec{e}_b + \mu_c \vec{e}_c$$

In tale formula μ_a , μ_b e μ_c dipendono solo dalla geometria molecolare, ossia dalle coordinate interne Q e i versori e dipendono solo dagli angoli euleriani.

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \vec{d} | \psi \rangle &= \langle \psi_{vib}' \psi_{rot}' | \mu_a \vec{e}_a + \mu_b \vec{e}_b + \mu_c \vec{e}_c | \psi_{vib} \psi_{rot} \rangle \\ &= \langle \psi_{vib}' | \mu_a | \psi_{vib} \rangle \langle \psi_{rot}' | \vec{e}_a | \psi_{rot} \rangle + \dots \end{aligned}$$

Vediamo ora per sommi capi la dipendenza dei versori \vec{e}_i dagli angoli euleriali. Per quanto riguarda \vec{e}_c , versore dell'asse z locale, esso dipende solo

da θ e φ e si ha subito $\vec{e}_c = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{bmatrix}$ Per gli altri versori, possiamo

pensare la trasformazione che porta dal sistema di assi fisso nello spazio a quello ruotante degli assi a, b, c come attuata in tre stadi: il primo stadio consiste nella rotazione attorno all'asse z di un angolo φ ; un vettore con coordinate x, y e z nel sistema fisso avrà coordinate x', y' e z' nel nuovo sistema ruotato, secondo la trasformazione seguente:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Il secondo stadio consiste nella rotazione degli assi x', y', z' di un angolo θ attorno all'asse y' . In questo nuovo sistema il vettore con coordinate x', y', z' si scrive come:

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

Infine il terzo stadio ruota il sistema $x''y''z''$ di un angolo γ attorno all'asse z'' ; si avrà:

$$\begin{bmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix}$$

Con questi tre stadi abbiamo portato il sistema di assi xyz a coincidere con quello abc . Il generico vettore con coordinate x, y e z nel sistema fisso è "visto" avere coordinate x''', y''' e z''' nel sistema degli assi inerziali abc . Risulterà:

$$\begin{bmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{bmatrix} = [\gamma][\theta][\varphi] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

dove abbiamo indicato in maniera semplificata le matrici di rotazione scritte in dettaglio precedentemente. Tale relazione può essere facilmente invertita, ricordando che le matrici di rotazione sono ortogonali (e dunque il loro inverso coincide con la trasposta) e che l'inversa di un prodotto di matrici è il prodotto delle inverse in ordine opposto ($(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$):

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = [\widetilde{\varphi}][\widetilde{\theta}][\widetilde{\gamma}] \begin{bmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{bmatrix}$$

Ora il vettore \vec{e}_a , ad esempio, ha come coordinate (1,0,0) nel sistema mobile abc e la relazione precedente permette di ottenere le sue coordinate x_a, y_a, z_a nel sistema fisso. In tal modo l'integrale rotazionale $\langle \psi_{rot'} | \vec{e}_a | \psi_{rot} \rangle$ si esprime interamente in termini degli angoli euleriani. Pur essendo possibile dare formule generali per tali integrali, noi ci asterremo dai relativi calcoli, che sono assai laboriosi. Ci limiteremo a ricordare le regole di selezione relative al numero quantico L , indice del momento angolare totale, $\Delta L = \pm 1, 0$.

Consideriamo ora l'integrale sulle coordinate interne $\langle \psi_{vib'} | \mu_a | \psi_{vib} \rangle$ e espandiamo in serie di Taylor la grandezza $\mu(Q_1, \dots, Q_{3N-6})$ attorno alla posizione di equilibrio $(0, 0, \dots)$:

$$\mu_a = \mu_{a,e} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \right)_e Q_i + \dots$$

Risulta:

$$\langle \psi_{vib'} | \mu_a | \psi_{vib} \rangle = \underbrace{\mu_{a,e} \langle \psi_{vib'} | \psi_{vib} \rangle}_{\text{microonde}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q_i} \right)_e \langle \psi_{vib'} | Q_i | \psi_{vib} \rangle}_{\text{infrarosso}} \quad (3.10)$$

Si hanno poi i seguenti passaggi:

$$\begin{aligned} \psi_{vib} &= \prod_{j=1}^{3N-6} \psi_{v_j}(Q_j) \\ \langle \psi_{vib'} | \psi_{vib} \rangle &= \langle \psi_{v'_1}(Q_1) \psi_{v'_2}(Q_2) \cdots | \psi_{v_1}(Q_1) \psi_{v_2}(Q_2) \cdots \rangle = \delta_{v'_1 v_1} \delta_{v'_2 v_2} \cdots \delta_{v'_{3N-6} v_{3N-6}} \\ \langle \psi_{vib'} | Q_i | \psi_{vib} \rangle &= \langle \psi_{v'_1}(Q_1) \cdots \psi_{v'_i}(Q_i) \cdots | Q_i | \psi_{v_1}(Q_1) \cdots \psi_{v_i}(Q_i) \cdots \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi_{v'_1} | \psi_{v_1} \rangle}_{\delta_{v'_1 v_1}} \cdots \underbrace{\langle \psi_{v'_i} | Q_i | \psi_{v_i} \rangle}_{\Delta v_i = \pm 1} \cdots \langle \psi_{v'_{3N-6}} | \psi_{v_{3N-6}} \rangle \end{aligned}$$

Quindi se lo stato finale $\psi_{v'}$ differisce per più di un numero quantico da quello iniziale ψ_v non si ha transizione. La parte rotazionale descritta sopra dà la struttura fine dello spettro con le bande P , Q e R (si veda la trattazione per le molecole biatomiche). Entro l'approssimazione dipolare, una molecola che si trovi nello stato vibrazionale fondamentale con tutti i numeri quantici $v_i = 0$ non può compiere transizioni che verso uno stato in cui soltanto *uno* dei v_i è uguale a 1; tali livelli energetici eccitati vengono chiamati livelli fondamentali (da non confondere con lo *stato fondamentale*). Procedendo a termini di ordine più elevato nell'espansione (3.10) sono possibili transizioni verso stati con *due* numeri v_i uguali a 1 (livelli di combinazione) o con un certo v_i uguale a 2 (livelli di overtone). In una molecola con numerosi gradi di libertà è piuttosto comune che un livello di overtone o di combinazione abbia energia assai vicina a un altro livello fondamentale (il primo esempio noto riguarda la molecola di CO_2). Quando si considera l'effetto dovuto all'anarmonicità e lo si tratta come una perturbazione, applicando la teoria

perturbativa degenerare ai due livelli in questione, accade che la degenerazione può essere anche totalmente rimossa; si parla in tal caso di *risonanza di Fermi*.

3.2.4 Effetto della simmetria nelle transizioni vibrazionali

Ritorniamo all'integrale relativo al momento dipolare di transizione che determina la probabilità di transizione: $\langle \psi_{vib'} | \vec{\mu} | \psi_{vib} \rangle$. Se la molecola ha una simmetria il vettore $\vec{\mu}$, per effetto delle operazioni del gruppo, si trasforma come il vettore posizione di coordinate x, y, z . Inoltre le funzioni $\psi_{vib'}$ e ψ_{vib} sono pure classificabili per simmetria e pertanto affinché l'integrale $\langle \psi_{vib'} | \mu_i | \psi_{vib} \rangle$ risulti $\neq 0$ occorre che il prodotto di tutte le simmetrie contenga la rappresentazione totalsimmetrica. Nell'assorbimento, a temperatura ambiente, le molecole sono in larga misura nello stato fondamentale con i $v_i = 0$:

$$\psi_{vib} = \text{cost} \cdot e^{-\frac{1}{2}(y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_{3N-6}^2)}$$

dove $y_i = \frac{Q_i}{a_i}$, $a_i^2 = \frac{\hbar}{\omega_i}$. Come abbiamo già visto, l'espressione che è argomento dell'esponenziale è invariante rispetto alle operazioni del gruppo e dunque lo stato fondamentale ψ_{vib} appartiene alla irrep. totalsimmetrica del gruppo. Lo stato finale $\psi_{vib'}$ con un v_i uguale a 1 sarà:

$$\psi_{vib'} = \text{cost} \cdot y_i e^{-\frac{1}{2}(y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_{3N-6}^2)}$$

e avrà pertanto la simmetria di Q_i . Affinché l'integrale risulti non nullo bisogna allora che il prodotto della rappresentazione cui appartiene Q_i per quella cui appartiene x (o y o z) contenga la totalsimmetrica. Se riesaminiamo il caso della molecola di H_2O , ricordando che le coordinate normali hanno simmetria A_1 , A_1 e B_1 , notiamo dalla tabella dei caratteri del gruppo C_{2v} che x, y e z portano B_2, B_1 e A_1 , rispettivamente. Quindi la transizione dallo stato fondamentale a quello di simmetria A_1 è permessa poiché l'integrale dipolare implicante μ_z è non nullo; analogamente la transizione $A_1 \rightarrow B_1$ è lecita grazie a μ_y . Diciamo allora che tutti i modi normali nella molecola di acqua sono *attivi*. Considerando ora la molecola di CH_4 , ricorderemo che le coordinate normali portano A_1 , E e T_2 e che x, y, z portano T_2 . Il prodotto diretto $T_2 \otimes T_2$ contiene A_1 e dunque i modi normali di tipo T_2 sono attivi. Ma $E \otimes T_2 = T_1 + T_2$ e $A_1 \otimes T_2 = T_2$ e dunque i modi di specie A_1 e E non sono attivi all'infrarosso: ogni conformazione molecolare appartenente a A_1 o E non ha mai momento dipolare in quanto non è sufficientemente asimmetrica.

Per quanto riguarda la spettroscopia Raman rimandiamo a quanto detto a proposito delle molecole biatomiche e, per ciò che concerne l'effetto della simmetria, ci limitiamo ad accennare che, invece di considerare le simmetrie di x, y, z , sono i prodotti xx, xy, \dots che devono essere indagati. Transizioni

che sono proibite all'infrarosso possono diventare lecite al Raman; in particolare se una molecola ha un centro di inversione, le transizioni $g \rightarrow g$ o $u \rightarrow u$ sono proibite all'I.R. (x, y, z sono u) ma sono *lecite* in spettroscopia Raman (i prodotti xx, xy, \dots sono g). Nella molecola di metano è facile verificare che tutte le transizioni dallo stato fondamentale a un livello fondamentale sono lecite in spettroscopia Raman.

Capitolo 4

Spettroscopia elettronica

4.1 Momento dipolare elettronico di transizione

Nelle spettroscopie elettroniche gli stati iniziali e finali devono differire nella parte elettronica della funzione d'onda. Se riscriviamo la consueta approssimazione di Born–Oppenheimer:

$$\psi_{tot} = \psi_{el}(x; R)\psi_{vib}(Q)\psi_{rot}(\theta\varphi\gamma)$$

Lo stato finale sarà nel caso più generale:

$$\psi_{tot'} = \psi_{el'}(x; R)\psi_{vib'}(Q)\psi_{rot'}(\theta\varphi\gamma)$$

ossia, in genere, anche le parti rotazionale e vibrazionale cambieranno: si parla allora di transizione *roto-vibro-elettronica* (o, più succintamente, *vibronica*). Nello stato iniziale $E = U_e + E_{vib} + E_{rot} + \dots$ per cui la variazione di energia subita nella transizione sarà:

$$\Delta E = (U_e' - U_e) + (E_{vib'} - E_{vib}) + (E_{rot'} - E_{rot}) + \dots$$

Se si divide per hc si hanno le energie espresse in cm^{-1} , per le quali sono di uso comune i seguenti simboli:

$$T_e = \frac{U_e}{hc}, G = \frac{E_{vib}}{hc}, F = \frac{E_{rot}}{hc}$$

e si hanno le disequaglianze:

$$|T_e' - T_e| \gg |G' - G| \gg |F' - F|$$

Le transizioni elettroniche dallo stato fondamentale ai primi eccitati sono dell'ordine di alcuni eV, ossia di alcune decine di migliaia di cm^{-1} ($1\text{eV} = 8065.5 \text{ cm}^{-1}$), contro le migliaia (o meno di mille) per le transizioni vibrazionali e le decine (o meno) per quelle rotazionali.

Esaminiamo, come di consueto, il momento dipolare di transizione:

$$\langle \psi_{tot'} | \vec{d} | \psi_{tot} \rangle = \langle \psi_{tot'} | \vec{d}_e | \psi_{tot} \rangle + \langle \psi_{tot'} | \vec{d}_N | \psi_{tot} \rangle$$

dove $\vec{d}_e = -e \sum_i \vec{r}_i$ e $\vec{d}_N = e \sum_\alpha Z_\alpha \vec{r}_\alpha$. Si avrà poi, designando con ψ_N la funzione d'onda roto-vibrazionale:

$$\langle \psi_{tot'} | \vec{d}_e | \psi_{tot} \rangle = \int \psi_{N'}^* \left(\int \psi_{el'}^* \vec{d}_e \psi_{el} dx \right) \psi_N dV_N = \langle \psi_{N'} | \vec{\mu}_{if} | \psi_N \rangle$$

dove $\vec{\mu}_{if} = \int \psi_{el'}^* \vec{d}_e \psi_{el} dx$ è il momento dipolare elettronico di *transizione* tra gli stati elettronici iniziale i (ψ_{el}) e finale f ($\psi_{el'}$). Si tratta di un vettore funzione delle coordinate nucleari in quanto le ψ_{el} dipendono parametricamente dalle R . Per quanto riguarda \vec{d}_N si ha invece:

$$\langle \psi_{tot'} | \vec{d}_N | \psi_{tot} \rangle = \int \psi_{N'}^* \vec{d}_N \psi_N \left(\int \psi_{el'}^* \psi_{el} dx \right) dV_N$$

ma le funzioni elettroniche ψ_{el} e $\psi_{el'}$ sono ortogonali e dunque $\langle \psi_{tot'} | \vec{d}_N | \psi_{tot} \rangle = 0$. *Soltanto l'operatore di dipolo elettronico è efficace nelle transizioni vibroniche.*

Se un certo operatore A commuta con H_e ($[A, H_e] = 0$) si possono scegliere le ψ_{el} in modo che siano autofunzioni comuni di A e H_e :

$$\begin{cases} H_e \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \\ A \psi_{el} = a \psi_{el} \end{cases}$$

possiamo dunque assegnare un numero quantico a alle funzioni d'onda elettroniche: $\psi_{el,a}, \psi_{el',a'}$. Se poi A , che supponiamo hermitiano, commuta anche con qualche componente di \vec{d}_e , $[A, d_i] = 0$, si avrà

$$\langle \psi_{el',a'} | d_i | \psi_{el,a} \rangle = 0 \quad \text{se} \quad a' \neq a \quad (4.1)$$

Infatti, prendendo l'elemento di matrice dell'operatore $[A, d_i]$ ($=0$) risulta:

$$\begin{aligned} 0 = \langle \psi_{el',a'} | A d_i - d_i A | \psi_{el,a} \rangle &= \langle \psi_{el',a'} | A d_i | \psi_{el,a} \rangle - \langle \psi_{el',a'} | d_i A | \psi_{el,a} \rangle \\ &= (a' - a) \langle \psi_{el',a'} | d_i | \psi_{el,a} \rangle \end{aligned}$$

da cui il risultato desiderato $\langle \psi_{el',a'} | d_i | \psi_{el,a} \rangle = 0$. Notiamo che tale risultato è valido anche per funzioni d'onda *approssimate* $\psi_{el,a}$.

Ora il momento di spin elettronico totale $\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$ commuta con H_e (nella misura in cui sono trascurabili le interazioni magnetiche) e con ogni componente d_i ;

$$[S^2, H_e] = 0 \quad \text{e} \quad [S^2, d_i] = 0$$

Quindi, alla luce delle considerazioni svolte sopra, non sono possibili transizioni elettroniche tra stati di diversa molteplicità spettrale: $\Delta S = 0$ è una prima importante regola di selezione per le transizioni elettroniche.

Per le molecole biatomiche si ha la classificazione in stati elettronici Σ , Π , Δ , ... a seconda del valore del momento angolare elettronico lungo l'asse internucleare (asse z).

$$L_z \psi_{n\Lambda} = \hbar \Lambda \psi_{n\Lambda}$$

e con $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ si ha appunto $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$. L_z è la componente lungo l'asse z dell'operatore momento angolare elettronico totale:

$$L_z = L_{1z} + L_{2z} + \dots + L_{nz}$$

Tale operatore commuta con H_e poiché se si ruotano tutti gli elettroni di un angolo arbitrario attorno all'asse z , l'hamiltoniano elettronico resta invariato (ricordiamo che un operatore di rotazione attorno a un dato asse è funzione della proiezione di \vec{L} su quell'asse): $[L_z, H_e] = 0$. Invece L_y e L_x non godono di questa proprietà di commutazione (solo negli atomi tutte e tre le componenti di \vec{L} commutano con l'hamiltoniano elettronico). Si ha anche la seguente commutazione: $[L_z, d_z] = 0$. Infatti per un singolo elettrone risulta subito:

$$[L_z, z] = [xp_y - yp_x, z] = 0$$

in quanto nel secondo commutatore compaiono variabili sempre diverse nei prodotti; la cosa si generalizza facilmente a n elettroni, con $L_z = \sum_i L_{iz}$, $d_z = -e \sum_i z_i$. Ricaviamo allora immediatamente la regola di selezione

$$\langle \psi_{n'\Lambda'} | d_z | \psi_{n\Lambda} \rangle = 0 \quad \text{se} \quad \Delta\Lambda \neq 0$$

Possiamo sfruttare le proprietà di commutazione anche per stabilire regole di selezione implicanti d_x e d_y . Per un singolo elettrone si ha

$$[L_x, y] = i\hbar z$$

come si verifica subito tramite i seguenti passaggi¹:

$$\begin{aligned} [yp_z - zp_y, y] &= \underbrace{[yp_z, y]}_0 - [zp_y, y] \\ &= -z [p_y, y] = i\hbar z \end{aligned}$$

e analogamente $[L_z, x] = i\hbar y$, $[L_z, y] = -i\hbar x$. Il risultato è ancora valido per n elettroni. Pertanto risulta:

$$\langle \psi_{n'\Lambda'} | [L_z, x] | \psi_{n\Lambda} \rangle = i\hbar \langle \psi_{n'\Lambda'} | y | \psi_{n\Lambda} \rangle$$

$$\hbar(\Lambda' - \Lambda) \langle \psi_{n'\Lambda'} | x | \psi_{n\Lambda} \rangle = i\hbar \langle \psi_{n'\Lambda'} | y | \psi_{n\Lambda} \rangle \quad (4.2)$$

$$\hbar(\Lambda' - \Lambda) \langle \psi_{n'\Lambda'} | y | \psi_{n\Lambda} \rangle = -i\hbar \langle \psi_{n'\Lambda'} | x | \psi_{n\Lambda} \rangle \quad (4.3)$$

¹Ricordiamo l'identità operatoriale $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$, di cui viene fatto uso.

Osserviamo che se $\Lambda' - \Lambda = 0$ allora i due integrali $\langle \psi_{\Lambda'} | x | \psi_{\Lambda} \rangle$ e $\langle \psi_{\Lambda'} | y | \psi_{\Lambda} \rangle$ sono entrambi nulli. Se $\Lambda' - \Lambda \neq 0$ possiamo moltiplicare membro a membro le due equazioni 4.2 e 4.3, ottenendo:

$$(\Lambda' - \Lambda)^2 \langle |x| \rangle \langle |y| \rangle = \langle |x| \rangle \langle |y| \rangle$$

da cui si deduce che $\Delta\Lambda = \pm 1$. Quindi per le molecole biatomiche possiamo scrivere le regole di selezione per Λ come $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ ($\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Sigma \rightarrow \Pi$, etc.). Gli stati Σ hanno anche l'ulteriore classificazione $+$ e $-$ rispetto alla riflessione per un arbitrario piano σ che contiene l'asse internucleare. Se prendiamo per σ il piano zx si ha per il momento dipolare d_z (l'unico che potrebbe causare una transizione, essendo $\Delta\Lambda = 0$):

$$\langle \Sigma^+ | z | \Sigma^- \rangle = \langle \sigma \Sigma^+ | \sigma z \Sigma^- \rangle = - \langle \Sigma^+ | z | \Sigma^- \rangle = 0$$

dove abbiamo fatto uso della unitarietà dell'operatore di riflessione.¹ Si ha dunque la regola di selezione per gli stati Σ : $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$

Nelle molecole biatomiche omonucleari si ha pure l'invarianza di H_e rispetto all'inversione delle coordinate elettroniche rispetto al centro della molecola; ciò porta alla nota classificazione degli stati elettronici in stati g (*gerade*, pari) e stati u (*ungerade*, dispari). Poiché l'operatore \vec{d}_e è di tipo u , si ha la regola di selezione: $g \not\leftrightarrow g$, $u \not\leftrightarrow u$.

Esaminiamo ora più in dettaglio il caso di una transizione vibronica implicante $\Sigma \rightarrow \Sigma$. Il momento di transizione è $\langle \psi_{N'} | \vec{\mu}_{if} | \psi_N \rangle$ e sappiamo che, essendo $\Delta\Lambda = 0$, solo la componente lungo l'asse internucleare di $\vec{\mu}_{if}$ può essere diversa da zero: $\vec{\mu}_{if} = \mu_{if}(r)\vec{e}_c$, dove \vec{e}_c , il versore dell'asse internucleare, ha come componenti:

$$\vec{e}_c = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{bmatrix}, \quad \text{e inoltre} \quad \psi_N = \psi_{vib}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Sappiamo già che, in tal caso, $\Delta l = \pm 1$ e pertanto si avrà un branch P e uno R (ma non uno Q). Per transizioni diverse da $\Sigma \rightarrow \Sigma$ si ha, più generalmente, $\Delta l = \pm 1, 0$ (ma $l = 0 \not\leftrightarrow l = 0$). Per quanto riguarda il termine $\langle \psi_{vib'} | \mu_{if}(r) | \psi_{vib} \rangle$, assumendo una debole dipendenza da r e ponendo quindi $\mu_{if}(r) \approx \bar{\mu}_{if}$ (costante) si ha:

$$\langle \psi_{vib'} | \mu_{if}(r) | \psi_{vib} \rangle \approx \bar{\mu}_{if} \langle \psi_{vib'} | \psi_{vib} \rangle \quad (4.4)$$

E' ora importante notare che l'ultimo integrale della formula (4.4) *non* è generalmente nullo poiché le funzioni ψ_{vib} implicate si riferiscono a *diverse* funzioni di energia potenziale. E' di notevole importanza il seguente **principio di Franck-Condor**: durante la transizione elettronica la geometria

¹Ricordiamo che gli operatori unitari lasciano invariato il prodotto scalare: $\langle UA | UB \rangle = \langle A | B \rangle$.

molecolare resta praticamente invariata. Intuitivamente, il principio risulta assai chiaro se si pensa che le masse pesanti dei nuclei non riescono a seguire subito il repentino cambiamento elettronico. Dal punto di vista quantomeccanico, se la funzione iniziale ψ_{vib} è quella dello stato fondamentale, con $v = 0$, e dunque la più probabile distanza internucleare è r_e , si avrà che la transizione avverrà preferenzialmente verso una $\psi_{vib'}$ dello stato elettronico eccitato con un v' tale da assicurare che la massima probabilità per la distanza r sia ancora r_e . Gli integrali $\langle \psi_{vib'} | \psi_{vib} \rangle$ sono detti “fattori di Franck–Condon”.

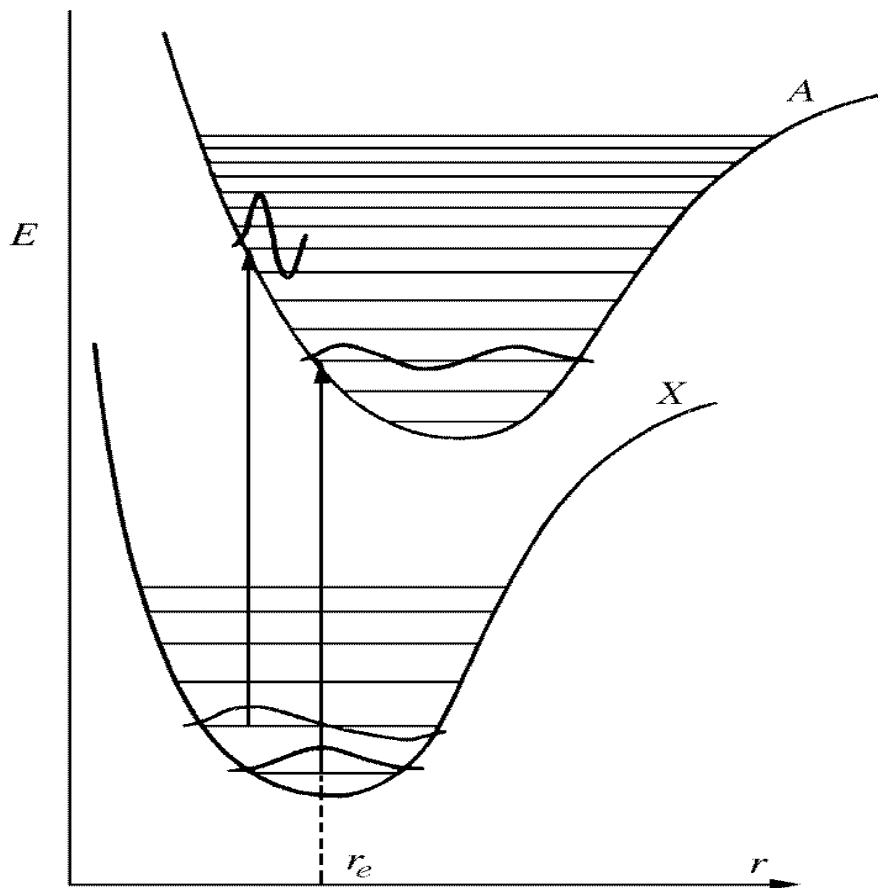


Figura 4.1: Il principio di Franck–Condon.

Vediamo il calcolo del fattore di Franck–Condon per il caso di una transizione $0 - 0$ (ossia con i numeri quantici v e v' entrambi uguali a zero). Per lo stato iniziale si ha: $y = \frac{r-r_e}{a}$ con $a^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega}$ e, analogamente, per lo stato

di arrivo: $y' = \frac{r-r'_e}{a'}$ con $a'^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega'}$. Inoltre:

$$\begin{aligned}\psi_0(y) &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \\ \psi'_0(y') &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}y'^2}\end{aligned}$$

Da $a'y' - ay = r_e - r'_e = \Delta r_e$ si ricava $y' = \frac{a}{a'}y + \frac{\Delta r_e}{a'}$ per cui;

$$S_{00} = \left(\frac{a}{a'}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{a}{a'}y + \frac{\Delta r_e}{a'}\right)^2} dy$$

L'esponenziale diventa $e^{-\frac{1}{2}[(1+\gamma^2)y^2 + 2\gamma\beta y + \beta^2]}$ se si pone $\gamma = \frac{a}{a'}$ e $\beta = \frac{\Delta r_e}{a'}$. Ricordando l'integrale notevole:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2+Bx+C} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{\frac{B^2}{4A}+C}$$

si ottiene il risultato finale:

$$S_{00} = \sqrt{\frac{2\gamma}{1+\gamma^2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{\beta^2}{1+\gamma^2}} = \sqrt{\frac{2aa'}{a^2+a'^2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta r_e^2}{a^2+a'^2}}$$

Notiamo come l'integrale di Franck–Condon S_{00} tenda rapidamente a zero al crescere di Δr_e , lo scostamento tra le distanze di equilibrio nei due stati elettronici.

4.1.1 Determinazione delle energie di dissociazione dagli spettri elettronici

Se si conoscono tutte le transizioni vibroniche da uno stato elettronico iniziale a uno finale, da $v = 0$ a $v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{MAX}$ (con v'_{MAX} che designa l'ultimo stato vibrazionale legato del livello energetico superiore), si può determinare l'energia di dissociazione dello stato iniziale nel modo seguente. Indicheremo con a la differenza tra il livello $v = 0$ e $v' = 0$, con D_0 l'energia di dissociazione dello stato iniziale (misurata dal livello $v = 0$), con b l'analoga energia di dissociazione per il livello superiore e con c la differenza tra i due stati dissociati. c è nota da dati di spettroscopia atomica, in quanto corrisponde all'energia di eccitazione di uno dei due atomi (eventualmente anche di entrambi). Si ha $D_0 = a + b - c$. La differenza tra due picchi di assorbimento successivi dà $\Delta G'(v) = G'(v' + 1) - G'(v')$, dove, come si è già visto $G'(v') = \frac{E_{vib}}{\hbar c}$ e $E_{vib} = h\nu(v + \frac{1}{2}) - h\nu x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots$. Considerando che $\Delta G'(v') \approx h\nu - 2h\nu x_e(v + 1)$ e che

$$\Delta G'(0) + \Delta G'(1) + \dots + \Delta G'(v_{MAX} - 1) = G'(v'_{MAX}) - G'(0)$$

ci accorgiamo che, graficando i $\Delta G'$ contro v' ed estapolando la curva a zero (estrapolazione di Birge-Sponer), l'area sottesa dalla curva è $\approx b$; conoscendo poi la frequenza più bassa nella "progressione" vibrazionale (ν_{00}) si ha $a = h\nu_{00}$ e in definitiva $D_0 = h\nu_{00} + b - c$

4.1.2 Forza dell'oscillatore

Si definisce la "forza dell'oscillatore" come il rapporto tra il coefficiente $B_{n \rightarrow m}$ di Einstein (probabilità di transizione per unità di tempo per unità di densità) e il coefficiente analogo per il caso di un oscillatore armonico isotropo di una particella di massa eguale a quella di un elettrone e con costante di forza k tale che $\nu_{mn} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$, dove la transizione avviene dallo stato fondamentale al primo livello eccitato. Ricordiamo che un oscillatore isotropo ha come energia potenziale $U(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$ e le soluzioni all'eq. di Schrödinger sono date dai prodotti delle soluzioni per gli osc. arm. delle tre dimensioni x, y e z (e con l'energia uguale alla somma relativa alle tre dimensioni):

$$\begin{aligned}\psi_{v_1 v_2 v_3}(x, y, z) &= \psi_{v_1}(x)\psi_{v_2}(y)\psi_{v_3}(z) \\ E_{v_1 v_2 v_3} &= h\nu(v_1 + v_2 + v_3 + \frac{3}{2})\end{aligned}$$

Il primo livello eccitato per l'osc. arm. isotropo è tre volte degenero (uno dei tre numeri quantici v è uguale a 1 e gli altri sono 0). Ricordando le proprietà dell'osc. arm. si ha facilmente:

$$\langle 1 | d_x | 0 \rangle = e \left(\frac{\hbar}{4\pi m \nu_{mn}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

e, di conseguenza, per il coefficiente di Einstein $B'_{n \rightarrow m}$

$$B'_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \left(|\langle 1 | d_x | 0 \rangle|^2 + |\langle 1 | d_y | 0 \rangle|^2 + |\langle 1 | d_z | 0 \rangle|^2 \right) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{e^2 \hbar}{8\pi^2 m \nu_{mn}} \right)$$

Per la molecola $B_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \left| \langle m | \vec{d} | n \rangle \right|^2$ e dunque la forza dell'oscillatore risulta:

$$f = \frac{B_{n \rightarrow m}}{B'_{n \rightarrow m}} = \frac{8\pi^2 m \nu_{nm}}{3e^2 \hbar} \left| \langle m | \vec{d} | n \rangle \right|^2$$

L'importanza della forza dell'oscillatore è dovuta alla sua connessione con grandezze sperimentali. Se abbiamo una cella contenente il nostro campione, di sezione unitaria (1cm^2) e di lunghezza Δx , la variazione di intensità della luce segue la ben nota legge esponenziale (di Lambert e Beer):

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-k_\nu \Delta x}$$

dove k_ν è il coefficiente di assorbimento. L'intensità totale di luce assorbita si otterrà integrando su tutte le frequenze¹

$$I_{abs}^{mn} = \int (I_0(\nu) - I(\nu)) d\nu = \int I_0(\nu)[1 - e^{-k_\nu \Delta x}] d\nu$$

Approssimando l'esponenziale col suo sviluppo in serie al primo ordine si ha, con buona approssimazione:

$$I_{abs}^{mn} = I_0(\nu_{mn})\Delta x \int k_\nu d\nu$$

(l'integrale che compare nella formula precedente si chiama coefficiente di assorbimento integrato). D'altra parte sappiamo che $I_0(\nu_{mn}) = cu(\nu_{mn})$ (flusso di radiazione), per cui:

$$\begin{aligned} I_{abs}^{mn} &= u(\nu_{mn})(N_n \Delta x) B_{n \rightarrow m} h \nu_{mn} \\ &= I_0(\nu_{mn}) \Delta x N_n B_{n \rightarrow m} h \tilde{\nu}_{mn} \end{aligned}$$

(N_n è la number density di molecole nello stato n , $N_n \Delta x$ è il numero di molecole nella cella). Si deduce quindi l'importante formula:

$$\int k_\nu d\nu = N_n B_{n \rightarrow m} h \tilde{\nu}_{mn} \quad (4.5)$$

4.1.3 Energie di ionizzazione da spettri U.V.

Al di là degli orbitali di valenza (leganti, antileganti e non leganti) abbiamo anche gli orbitali "Rydberg", i quali mettono in gioco orbitali atomici con alto numero quantico principale n . Nel caso di molecole con atomi delle prime due righe del sistema periodico, gli orbitali Rydberg si hanno con $n \geq 3$. Ricordiamo che le dimensioni dell'orbitale aumentano circa con n^2 : nel caso di un atomo idrogenoide si ha $\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$. Dunque l'elettrone descritto da un orbitale Rydberg è in media lontano dal resto della molecola e la situazione è comparabile a quella di un elettrone nell'atomo di idrogeno:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} \frac{me^4}{\hbar^2}$$

Dividendo per hc si ha in numeri d'onda:

$$\frac{E_n}{hc} = -\frac{Ry}{n^2} \quad \text{con} \quad Ry = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2 hc} = 109737.32 \text{ cm}^{-1}$$

Per gli stati Rydberg molecolari la formula si corregge con il parametro δ , detto *quantum defect* o *Rydberg defect*

$$\frac{E_n}{hc} \approx -\frac{Ry}{(n - \delta)^2}$$

¹Le $I(\nu)$ della formula precedente sono in realtà delle *densità* di intensità

Tale energia è misurata a partire dallo stato ionizzato

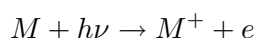
$$U_e^{(n)} - U_e + \frac{Ry}{(n-\delta)^2} = I$$

$$U_e^{(n)} - U_e = I - \frac{Ry}{(n-\delta)^2}$$

Da tale formula è possibile, per estrapolazione, ricavare il valore del potenziale di ionizzazione I .

4.1.4 Spettroscopia fotoelettronica

Nella spettroscopia fotoelettronica (PES: *Photoelectron Spectroscopy*) si studia il processo di estrazione di un elettrone da una molecola tramite una radiazione incidente di frequenza ν :

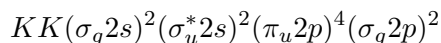


Tenendo conto della conservazione dell'energia si ha:

$$E(M) + h\nu = E(M^+) + T_e$$

dove T_e è l'energia cinetica dell'elettrone uscente. Nella PES facente uso di radiazione ultravioletta (UV-PES o UPS) la radiazione è monocromatica e viene ottenuta per scarica elettrica in un tubo di He per opera dell'emissione dallo stato eccitato $^1P_1 1s2p$ dell'Elio allo stato fondamentale (la luce emessa ha lunghezza d'onda di 584 Å pari a un'energia di 21.22 eV). Lo spettro PES si ottiene misurando il numero relativo di elettroni emessi in funzione di T_e . Lo ione M^+ può essere lo stato fondamentale o uno stato eccitato, a seconda di quale elettrone viene emesso; inoltre M^+ può trovarsi in uno stato vibrazionale eccitato in dipendenza dal fattore di Franck-Condon e ciò causa una risoluzione in bande vibrazionali dello spettro PES. Esaminiamo nella figura seguente il caso dello spettro fotoelettronico per la molecola di N_2 :

Lo stato fondamentale della molecola di N_2 ($^1\Sigma_g^+$) è descritto in termini di orbitali molecolari dalla seguente configurazione



Le tre bande presenti nello spettro indicano la rimozione di un elettrone dagli ultimi tre orbitali occupati; i fotoni incidenti, con energia pari a 21.22 eV, non sono in grado di estrarre elettroni appartenenti a orbitali più interni. La banda a energia più bassa corrisponde alla rimozione di un elettrone dall'orbitale $\sigma_g 2p$; la spaziatura tra i due picchi costituenti la banda vale 2150 cm^{-1} e corrisponde alla frequenza $\tilde{\nu}_0$ dello stato ionizzato ($^2\Sigma_g^+$). Se confrontiamo tale valore con quello della frequenza dello stato fondamentale della molecola neutra (2345 cm^{-1}), notiamo una lieve diminuzione dovuta

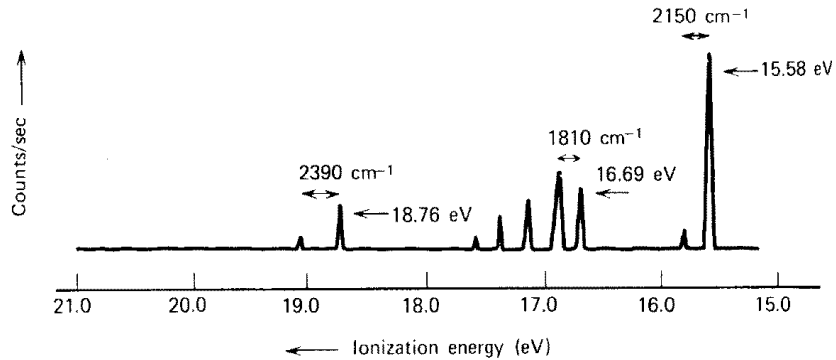


Figura 4.2: Spettro PES per la molecola di N₂

al fatto che è stato rimosso un elettrone da un orbitale debolmente legante; tale carattere debolmente legante dell'orbitale $\sigma_g 2p$ è ulteriormente attestato dalla scarsa struttura vibrazionale della banda (due soli picchi, con il più intenso dovuto alla transizione $0 - 0$). La seconda banda è invece ben strutturata vibrazionalmente e consta di 5 picchi separati da una distanza di 1810 cm^{-1} , in accordo col fatto che è qui stato rimosso un elettrone da un orbitale fortemente legante $\pi_u 2p$. Infine l'ultima banda, con due soli picchi separati da 2390 cm^{-1} , frequenza più elevata di quella dello stato fondamentale, indica che l'orbitale da cui è stato tolto un elettrone ($\sigma_u^* 2s$) ha carattere di antilegame.

Capitolo 5

Risonanza magnetica

5.1 Risonanza magnetica nucleare

Il nucleo atomico è dotato di momento angolare di spin, \vec{I} . Differentemente dall'elettrone, in cui si ha il valore $S = \frac{1}{2}$, per i nuclei possono darsi valori semiinteri (fermioni) o interi (bosoni). Così si ha, ad esempio:

Atomo	spin
H ¹	$\frac{1}{2}$
H ²	1
Li ⁷	$\frac{3}{2}$
C ¹²	0
C ¹³	$\frac{1}{2}$
N ¹⁴	1
N ¹⁵	$\frac{1}{2}$
O ¹⁶	0
O ¹⁷	$\frac{5}{2}$
O ¹⁸	0

Il neutrone ha spin $\frac{1}{2}$. Se il numero di massa (somma dei

protoni e neutroni) è pari si avranno valori interi (bosoni) altrimenti valori semiinteri (fermioni). Si ha poi la regola per cui se il numero di massa è pari e il numero atomico Z è pari, il valore dello spin è nullo. Al momento angolare di spin è associato un momento magnetico $\vec{\mu}_N = g_N \frac{e}{2m_p c} \vec{I}$

Nota: una carica q con massa m e velocità \vec{v} ha $\vec{\mu} = q\vec{r} \wedge \frac{\vec{v}}{2c} = \frac{q\vec{L}}{2mc}$. Per un elettrone con spin \vec{S} si ha $\vec{\mu} = -g_e \frac{e\vec{S}}{2mc}$ con $g_e \approx 2$

La massa del nucleo e la carica Z vengono inglobati in g_N (*nuclear g factor*); g_N è quasi sempre positivo (eccezioni: il neutrone, N¹⁵, O¹⁷).

Indicando con $|I, M\rangle$ le autofunzioni di I^2 e I_z , si ha:

$$\begin{aligned} I^2 |I, M\rangle &= \hbar^2 I(I+1) |I, M\rangle \\ I_z |I, M\rangle &= \hbar M |I, M\rangle \end{aligned}$$

Il modulo di \vec{I} viene definito come $\hbar\sqrt{I(I+1)}$ e quindi

$$|\vec{\mu}_N| = |g_N| \frac{e}{2m_p c} \hbar \sqrt{I(I+1)} = |g_N| \beta_p \sqrt{I(I+1)}$$

β_p è il *magnetone nucleare* ($= \frac{e\hbar}{2m_p c}$) e vale 5.051×10^{-24} erg/gauss. β_p è 1/1836 il magnetone di Bohr $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ e pertanto i momenti magnetici nucleari sono molto più piccoli del momento magnetico elettronico. Si pone anche $\vec{\mu}_N = g_N \frac{\beta_p}{\hbar} \vec{I}$. L'energia di interazione di un momento magnetico immerso in un campo magnetico \vec{B} (\vec{B} è in realtà il vettore di induzione magnetica ma, nel vuoto, in unità gaussiane, tale vettore coincide col campo magnetico) è data dalla formula $E_{int} = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}$ e pertanto:

$$E_{int} = -g_N \beta_p \frac{\vec{I}}{\hbar} \cdot \vec{B} = -g_N \beta_p \frac{B}{\hbar} I_z \quad (5.1)$$

dove abbiamo posto l'asse z coincidente con la direzione di \vec{B} . L'Hamiltoniano corrispondente ha la medesima forma

$$H = -g_N \beta_p \frac{B}{\hbar} I_z = -\gamma_N B I_z \quad (5.2)$$

con $\gamma_N = \frac{g_N \beta_p}{\hbar}$ (*magnetogyric ratio*). Gli autovalori e le autofunzioni di H sono date da:

$$H |I, M_I\rangle = -g_N \beta_p B M_I |I, M_I\rangle \quad (5.3)$$

con $M_I = I, I-1, \dots, -I$. La spaziatura dei livelli è proporzionale al campo B . Se introduco una perturbazione dipendente dal tempo $V(t)$, la probabilità di transizione dallo stato iniziale ψ_n allo stato finale ψ_m è data da

$$\frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{mn}t} \langle \psi_m | V(t) | \psi_n \rangle dt \right|^2$$

con $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$. Se un momento magnetico $\vec{\mu}_N$ immerso in un campo magnetico \vec{B} è esposto a radiazione elettromagnetica di frequenza ν , si avrà che $\vec{\mu}_N$ interagisce col vettore $\vec{B}_1(t)$ della radiazione tramite

$$V(t) = -\vec{B}_1 \cdot \vec{\mu}_N = -\frac{g_N \beta_p}{\hbar} (B_{1x} I_x + B_{1y} I_y + B_{1z} I_z)$$

Ora $B_{1x} = B_{1x}^0 \cos 2\pi(\nu t - \frac{z}{\lambda})$ e similmente per B_{1y} e B_{1z} ; poiché $\frac{z}{\lambda} \ll 1$ si ha che $B_{1x}(t) = B_{1x}^0 \cos(2\pi\nu t)$ e quindi gli integrali coinvolti sono del tipo dipolo magnetico $\langle \psi_m | I_x | \psi_n \rangle$. Supponiamo il campo statico \vec{B} diretto lungo l'asse z e le ψ_m e ψ_n date da $|I, M_I\rangle$ e $|I, M_I'\rangle$; poiché $\langle M_I' | I_z | M_I \rangle = \hbar M_I \delta_{M_I, M_I'}$ si ha subito che la componente z del campo magnetico oscillante non può indurre transizioni NMR. Per quanto riguarda I_x e I_y , conviene usare gli operatori gradino (*ladder*) $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$; si ha:

$$I_+ |I, M_I\rangle = \alpha_{IM_I} |I, M_I + 1\rangle \quad \text{con} \quad \alpha_{IM_I} = \hbar \sqrt{I(I+1) - M_I(M_I + 1)}$$

e

$$I_- |I, M_I\rangle = \beta_{IM_I} |I, M_I - 1\rangle \quad \text{con} \quad \beta_{IM_I} = \hbar \sqrt{I(I+1) - M_I(M_I - 1)}$$

Pertanto

$$2 \langle M'_I | I_x | M_I \rangle = \langle M'_I | I_+ + I_- | M_I \rangle = c \delta_{M'_I, M_I+1} + d \delta_{M'_I, M_I-1}$$

Abbiamo così ottenuto la regola di selezione $\Delta M_I = \pm 1$. Una situazione del tutto simile si incontra per I_y . Se allora i livelli energetici per un nucleo isolato in un campo statico sono $E_{M_I} = -g_N \beta_p B M_I$ ($M_I = I, I-1, \dots -I$), la regola di selezione dà come frequenza di transizione NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*):

$$\nu = \frac{g_N \beta_p B}{h} = \frac{\gamma_N}{2\pi} B$$

(se $g_N < 0$ si userà $-g_N$). Un campo di intensità pari a 10000 gauss (1 tesla in MKSA), facilmente ottenibile, dà per un protone ($g_N = 5.58$) una frequenza $\nu = 42.6$ MHz (Megahertz, 10^6sec^{-1}); siamo dunque nella zona delle radiofrequenze dello spettro elettromagnetico.

5.1.1 Chemical shifts

Per un nucleo non isolato ma posto in un contesto molecolare, il campo magnetico \vec{B} "visto" dal nucleo è modificato dai campi magnetici generati dagli elettroni e dagli altri nuclei. Vediamo per ora l'effetto degli elettroni. Gli elettroni sono dotati di spin e di momento angolare orbitalico (con eccezione degli elettroni descritti da orbitali s) che generano momenti di dipolo magnetico e dunque campi magnetici. In una molecola che si trovi nello stato elettronico fondamentale il momento angolare totale è zero e dunque, in assenza di un campo magnetico \vec{B} esterno, il nucleo non risente quasi nulla di tali momenti elettronici. Ma in presenza di un campo \vec{B} esterno la funzione d'onda elettronica risulta perturbata e ciò causa un contributo elettronico \vec{B}' al campo magnetico sul nucleo e \vec{B}' ha valori differenti sui differenti nuclei. Il campo \vec{B}'_i prodotto sul nucleo i dagli elettroni perturbati risulta proporzionale al campo esterno \vec{B} e si ha

$$\vec{B}'_i = -\sigma_i \vec{B} \quad (5.4)$$

dove σ_i è il *tensor di shielding* (simile, concettualmente, alla polarizzabilità). Come per ogni tensore di secondo rango, esiste una terna di assi rispetto ai quali σ_i è diagonale (con autovalori $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$). In un gas o in un liquido le molecole ruotano rapidamente attorno a \vec{B} e ciò che il nucleo vede è un campo medio

$$\langle \vec{B}'_i \rangle = -\langle \sigma_i \rangle \vec{B}$$

con $\langle \sigma_i \rangle$ uno scalare pari a $\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$, che d'ora in poi designeremo semplicemente col simbolo σ_i (costante di shielding). Quindi il campo totale sul nucleo i è

$$\vec{B}_i = \vec{B} - \sigma_i \vec{B} = (1 - \sigma_i) \vec{B} \quad (5.5)$$

e l'hamiltoniano per l'interazione del nucleo i -esimo con il campo \vec{B} risulta:

$$H_i = -g_i \frac{\beta_p}{\hbar} B (1 - \sigma_i) I_{z,i} \quad (5.6)$$

e globalmente $H = \sum_{i=1}^N H_i$.

Il problema ad autovalori ha come soluzione

$$\psi = \prod_{i=1}^N |I, M_I(i)\rangle \quad \text{e} \quad E = -\beta_p B \sum_{i=1}^N g_i (1 - \sigma_i) M_{I,i} \quad (5.7)$$

L'interazione col campo oscillante è $V(t) = -\vec{B}_1 \cdot \sum_i \vec{\mu}_i$. Per le regole di selezione bisogna considerare $\sum_i \langle \psi' | \vec{\mu}_i | \psi \rangle$; se ψ' differisce da ψ per più di un fattore si ha zero. Occorre che per un dato i si abbia $\Delta M_{I,i} = \pm 1$ e che per tutti gli altri nuclei sia $\Delta M_{I,i} = 0$. Sono dunque permesse transizioni a stati finali che differiscono per lo stato di spin di *un solo* nucleo. Le frequenze delle righe NMR sono dunque

$$\nu_i = \frac{\beta_p}{\hbar} B g_i (1 - \sigma_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.8)$$

Nuclei identici in ambienti chimici equivalenti nella molecola hanno gli stessi valori di g_i e σ_i e dunque uguale frequenza di transizione NMR. Nuclei identici in diversi ambienti hanno uguali g_i ma diverse σ_i ed esibiranno frequenze diverse anche se vicine. Nuclei diversi hanno diversi g_i e risuonano a frequenze lontane tra di loro. La costante di shielding σ_i è piccola rispetto a 1 ($\approx 10^{-5}$ per H, per nuclei più grandi $\approx 10^{-4}$ o anche $\approx 10^{-3}$). Si definisce *chemical shift* la grandezza $\delta_i = (\sigma_{ref} - \sigma_i) \times 10^6$, ossia lo scostamento della costante di shielding rispetto a un ben preciso riferimento. Per il protone tale riferimento è usualmente costituito dal tetrametilsilano (TMS). Se ν_{sp} designa la frequenza dello spettrometro, si ha dalla (5.8)

$$1 - \sigma_i = \frac{h\nu_{sp}}{\beta_p g_i B_{0i}}$$

$$\delta_i = \frac{h\nu_{sp}}{\beta_p g_i} \frac{B_{0,ref} - B_{0,i}}{B_{0,i} B_{0,ref}} \times 10^6 \approx \frac{B_{0,ref} - B_{0,i}}{B_{0,ref}} \times 10^6$$

5.1.2 Spin-spin splittings

Consideriamo una molecola con due nuclei con spin $\frac{1}{2}$ e gli altri nuclei a spin zero. Il nucleo 2 genera col suo momento magnetico un campo \vec{B}_2 che è avvertito dal nucleo 1

$$E_{int} = -\vec{B}_2 \cdot \vec{\mu}_1 = -g_N \frac{\beta_p}{\hbar} \vec{B}_2 \cdot \vec{I}_1$$

Assumeremo in questa trattazione semplificata \vec{B}_2 semplicemente proporzionale a $\vec{\mu}_2$ e scriveremo $E_{int} = A\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$; mettendo A nella forma $A = hJ_{12}/\hbar^2$ si introduce la *costante di accoppiamento spin-spin* J_{12} con le dimensioni di una frequenza. Pertanto l'hamiltoniano per il sistema dato sarà

$$H = -g_N \frac{\beta_p}{\hbar} B(1 - \sigma_1) I_{z1} - g_N \frac{\beta_p}{\hbar} B(1 - \sigma_2) I_{z2} + \frac{hJ_{12}}{\hbar^2} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \quad (5.9)$$

Volendo risolvere il problema ad autovalori per H , occorre considerare le autofunzioni di I_1^2 e I_{z1} , che chiameremo $\alpha(1)$ e $\beta(1)$ e quelle di I_2^2 e I_{z2} , $\alpha(2)$ e $\beta(2)$; la soluzione desiderata è nello spazio dei quattro prodotti

$$\alpha(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2)$$

Conviene considerare la rappresentazione *accoppiata* fornita dalle quattro funzioni

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \varphi_2 &= \frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \\ \varphi_3 &= \beta(1)\beta(2) \\ \varphi_4 &= \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Le funzioni così costruite risultano autofunzioni dell'operatore quadrato del momento totale $\vec{I}_{tot} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$. In effetti, per una qualunque delle prime tre funzioni φ (stato di tripletto) si ha $I_{tot}^2 \varphi = 2\hbar^2 \varphi$ e per l'ultima (stato di singoletto) $I_{tot}^2 \varphi_4 = 0$. Poiché si può scrivere

$$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 = \frac{I_{tot}^2 - I_1^2 - I_2^2}{2}$$

conosciamo immediatamente l'azione di $\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$ sulle quattro funzioni φ e, quindi, anche l'azione di H . Risulta allora che φ_1 e φ_3 sono autofunzioni di H :

$$\begin{aligned} H\varphi_1 &= (-g_N \beta_p B(1 - \sigma_1) \frac{1}{2} - g_N \beta_p B(1 - \sigma_2) \frac{1}{2} + h \frac{1}{4} J_{12}) \varphi_1 \\ H\varphi_3 &= (g_N \beta_p B(1 - \sigma_1) \frac{1}{2} + g_N \beta_p B(1 - \sigma_2) \frac{1}{2} + h \frac{1}{4} J_{12}) \varphi_3 \end{aligned}$$

Per φ_2 e φ_4 risulta invece:

$$\begin{aligned} H\varphi_2 &= (-g_N \beta_p B(1 - \sigma_1) \frac{1}{2} + g_N \beta_p B(1 - \sigma_2) \frac{1}{2}) \varphi_4 + h J_{12} \frac{1}{4} \varphi_2 \\ H\varphi_4 &= (-g_N \beta_p B(1 - \sigma_1) \frac{1}{2} + g_N \beta_p B(1 - \sigma_2) \frac{1}{2}) \varphi_2 - h J_{12} \frac{3}{4} \varphi_4 \end{aligned}$$

Occorre pertanto operare una trasformazione unitaria su φ_2 e φ_4 in maniera da diagonalizzare H . Poniamo

$$\begin{aligned} a &= \langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle = \frac{hJ_{12}}{4} \\ b &= \langle \varphi_4 | H | \varphi_4 \rangle = -hJ_{12} \frac{3}{4} \\ c &= \langle \varphi_2 | H | \varphi_4 \rangle = \langle \varphi_4 | H | \varphi_2 \rangle = -g_N \beta_p \frac{B}{2} (\sigma_2 - \sigma_1) \end{aligned}$$

Basterà dunque diagonalizzare la matrice $\begin{bmatrix} a & c \\ c & b \end{bmatrix}$. I facili calcoli danno per gli autovalori:

$$E = \frac{a+b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a-b}{2}\right)^2 + c^2} = -\frac{hJ_{12}}{4} \pm \sqrt{\frac{h^2 J_{12}^2}{4} + g_N^2 \beta_p^2 \frac{B^2}{4} (\sigma_2 - \sigma_1)^2} \quad (5.10)$$

Gli autovettori saranno della forma $\begin{bmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{bmatrix}$ e $\begin{bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{bmatrix}$, dove si può imporre $0 \leq \theta \leq \pi$,¹ con

$$(a - E) \cos \theta - c \sin \theta = 0; \quad \tan \theta = \frac{a - E}{c}$$

Scegliendo il segno + in (5.10) si ottiene

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{J_{12}^2 + \nu_0^2 \Delta^2} - J_{12}}{\nu_0 \Delta}$$

Poiché $\sqrt{J_{12}^2 + \nu_0^2 \Delta^2} < J_{12} + \nu_0 \Delta$, si ha $\tan \theta < 1$ o $\sin \theta < \cos \theta$.

Ponendo $\nu_0 = g_N \beta_p B / h$ (frequenza di assorbimento per un nucleo isolato, senza shielding) e $\Delta = \sigma_2 - \sigma_1$, possiamo scrivere le 4 autofunzioni e i 4 autovalori come segue:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \varphi_1 \quad (\alpha\alpha) & E_1 &= h\nu_0 \left[-1 + \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)\right] + \frac{1}{4}hJ_{12} \\ \psi_2 &= \cos \theta \varphi_2 - \sin \theta \varphi_4 & E_2 &= \frac{1}{2}h[J_{12}^2 + \nu_0^2 \Delta^2]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{4}hJ_{12} \\ \psi_4 &= \sin \theta \varphi_2 + \cos \theta \varphi_4 & E_4 &= -\frac{1}{2}h[J_{12}^2 + \nu_0^2 \Delta^2]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{4}hJ_{12} \\ \psi_3 &= \varphi_3 \quad (\beta\beta) & E_3 &= h\nu_0 \left[1 - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)\right] + \frac{1}{4}hJ_{12} \end{aligned}$$

Notiamo che per $\theta = 0$, ψ_2 coincide con φ_2 e dunque E_2 deve coincidere con $\langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle = hJ_{12}/4$; ora questo è possibile solo se $\Delta = 0$. Analogamente, se $\theta = \pi$ si ha la coincidenza di ψ_4 con φ_4 e di E_4 con $\langle \varphi_4 | H | \varphi_4 \rangle = -3hJ_{12}/4$ (solo se $\Delta = 0$). Volendo indagare quali transizioni sono possibili tra i 4 stati

¹Infatti, se si cambia θ con $\theta + \pi$, le funzioni sin e cos cambiano entrambe di segno, lasciando l'autostato inalterato

trovati, occorrerà calcolare gli elementi di matrice degli operatori $I_{x1} + I_{x2}$ e $I_{y1} + I_{y2}$. Ricorrendo a I_+ e I_- (operatori gradino per lo spin totale) si ha subito:

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | I_+ + I_- | \psi_1 \rangle &= \sqrt{2} \cos \theta \\ \langle \psi_4 | I_+ + I_- | \psi_1 \rangle &= \sqrt{2} \sin \theta \\ \langle \psi_3 | I_+ + I_- | \psi_1 \rangle &= 0 \\ \langle \psi_4 | I_+ + I_- | \psi_2 \rangle &= 0 \\ \langle \psi_3 | I_+ + I_- | \psi_2 \rangle &= \sqrt{2} \cos \theta \\ \langle \psi_4 | I_+ + I_- | \psi_3 \rangle &= \sqrt{2} \sin \theta \end{aligned}$$

Lo spettro consiste dunque di *quattro* frequenze secondo lo schema seguente:

$$\begin{array}{ll} \psi_1 \leftrightarrow \psi_2 & \nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_2) - \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2} [J_{12}^2 + \nu_0^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Intensità} \propto \cos^2 \theta \\ \psi_1 \leftrightarrow \psi_4 & \nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_2) - \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2} [J_{12}^2 + \nu_0^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Intensità} \propto \sin^2 \theta \\ \psi_2 \leftrightarrow \psi_3 & \nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_2) + \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2} [J_{12}^2 + \nu_0^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Intensità} \propto \cos^2 \theta \\ \psi_4 \leftrightarrow \psi_3 & \nu_0(1 - \frac{1}{2}\sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_2) + \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2} [J_{12}^2 + \nu_0^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Intensità} \propto \sin^2 \theta \end{array}$$

Le due righe più interne sono separate da un valore pari a $[J_{12}^2 + \nu_0^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} - J_{12}$ mentre la differenza tra la quarta riga e la terza (o tra la seconda e la prima) vale J_{12} . Se J_{12} è nullo si hanno solo due frequenze; se Δ è nullo (caso di due nuclei equivalenti) le due righe centrali confluiscono e le due righe esterne scompaiono poiché $\sin \theta = 0$. Quindi per due protoni equivalenti accoppiati ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, $J_{12} \neq 0$) lo spettro NMR consiste di una singola riga alla frequenza $\nu_0(1 - \sigma)$.

Tipicamente J_{12} è nel range $0, \pm 20Hz$ per l'interazione protone-protone; l'interazione protone ^{19}F è invece dell'ordine di $\sim 100Hz$. L'interazione spin-spin risente molto del numero di legami tra i protoni in esame; così in CH_2 (2 legami) si ha $J \sim -10Hz$, in H-C-C-H (3 legami) si ha J nel range $5-8Hz$. Se occorrono doppi o tripli legami C-C si possono avere interazioni più lontane: in $CH_3-C_4-CH_3$, es-2,4,-diino, malgrado i sette legami che separano due idrogeni alle due estremità si ha un valore di J pari a $1.3Hz$. In H-C=C-H *cis* si ha J nel range $5-12Hz$ mentre nel *trans*, sebbene gli idrogeni siano più lontani, si $12-19Hz$ e in -C=CH₂ il valore di J è negativo ($-3.5,-2.5Hz$).

Quando i nuclei sono tali che $J_{12} \ll \nu_0\Delta$, si dice che siamo nel caso AX (si usano due lettere distanti dell'alfabeto) e se $J_{12} \approx \nu_0\Delta$ si usa la terminologia AB (lettere dell'alfabeto vicine); con A₂ si indicano i due nuclei equivalenti, con una sola riga. Spesso nei composti organici lo splitting causato da J è molto minore di quello dovuto al chemical shift (ma il caso di CHR=CHR' è un'eccezione).

Se si passa a esaminare il caso di tre nuclei con spin $\frac{1}{2}$ interagenti, occorre considerare gli otto prodotti $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta$, etc. e diagonalizzare l'hamiltoniano in tale spazio; il caso è trattabile in maniera analitica e conduce alle

seguenti possibilità: A_3 , AB_2 , AX_2 , ABC , ABX e AMX , dove con l'ultima notazione si intendono tre nuclei non equivalenti con tutti gli accoppiamenti spin-spin molto minori delle corrispondenti differenze in chemical shift. Con quattro spin nucleari (spazio di 16 funzioni) l'analisi è assai complicata. Un caso importante è A_2X_2 , due coppie di nuclei chimicamente equivalenti con $J_{AX} \ll \nu_0 \Delta_{AX}$. Si hanno in realtà due casi A_2X_2 a seconda che si abbiano due distinte o una sola costante J_{AX} ; così in $CH_2=C=CF_2$ si ha una sola costante J_{HF} ma in $CH_2=CF_2$ si hanno due distinte costanti. Nel primo esempio i protoni sono *magneticamente equivalenti* e nel secondo *chimicamente equivalenti*. Consideriamo il caso A_n , con n nuclei chimicamente equivalenti. Si può vedere che si ha una sola riga nello spettro, anche se i nuclei *non* sono magneticamente equivalenti; tale è il caso del benzene C_6H_6 con tre distinte costanti di accoppiamento (J_{ortho} , J_{para} e J_{meta}), del tetrametilsilano, dell'etilene, del metano etc. Per un tale sistema l'hamiltoniano ha la seguente forma:

$$H = \underbrace{-h\nu_0(1 - \sigma_A) \sum_{i=1}^n \frac{I_{zA_i}}{\hbar}}_{H_0} + \underbrace{h \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \frac{\vec{I}_{A_i}}{\hbar} \cdot \frac{\vec{I}_{A_j}}{\hbar}}_{H'}$$

Sia $I_z = \sum_i^n I_{zA_i}$ la componente z dell'operatore di spin totale; poiché H_0 è proporzionale a I_z si ha la commutazione di tali operatori. Ma si ha anche $[I_z, H'] = 0$ poiché una rotazione attorno all'asse z lascia invariati tutti i prodotti scalari che compaiono in H' . Pertanto H , H_0 e H' formano una terna di operatori commutanti e le autofunzioni di H possono essere scelte comuni a H_0 e H' : $H_0\psi = E_0\psi$, $H'\psi = E'\psi$, $H\psi = (E_0 + E')\psi$. Se ora il campo magnetico oscillante $\vec{B}_1(t)$ è preso polarizzato lungo l'asse x , si ha che la probabilità di transizione implica integrali del tipo $\langle \psi' | \sum_i I_{xA_i} | \psi \rangle = \langle \psi' | I_x | \psi \rangle$. Ma I_x commuta con H' poiché una rotazione attorno a x (come pure attorno a un asse arbitrario) lascia invariati i prodotti scalari e dunque possiamo invocare il teorema (4.1) di pagina 38: $\langle \psi' | I_x | \psi \rangle = 0$ se gli autovalori E' ed E associati a H' sono diversi. Così la transizione $\psi \rightarrow \psi'$ può implicare solo una variazione in E_0 e non può in alcun modo implicare le costanti J_{ij} che compaiono in H' ! Interviene poi la regola di selezione per cui un solo $M_I(i)$ può variare di una unità e pertanto si ha una sola frequenza $\nu_0(1 - \sigma_A)$.

Vediamo ora uno spettro del tipo A_mX_n , con due gruppi di nuclei chimicamente equivalenti e con una sola distinta costante di accoppiamento spin-spin tra A_i e X_j . Vediamo innanzi tutto che gli accoppiamenti di tipo $J_{A_iA_j}$ e $J_{X_iX_j}$ possono essere ignorati nello spettro poiché non influenzano

le frequenze di transizione. Si avrà per l'hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{-h\nu_0(1 - \sigma_A) \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^m I_{zA_i}}_{H_0(A)} \quad \underbrace{-h\nu_0(1 - \sigma_X) \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^n I_{zX_i}}_{H_0(X)} \quad \underbrace{+h \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{2} \sum_{ij} ' J_{A_i A_j} \vec{I}_{A_i} \cdot \vec{I}_{A_j}}_{H'(A)} \\
 & \underbrace{+h \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{2} \sum_{ij} ' J_{X_i X_j} \vec{I}_{X_i} \cdot \vec{I}_{X_j}}_{H'(X)} \quad \underbrace{+h \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n J_{AX} \vec{I}_{A_i} \cdot \vec{I}_{X_j}}_{H'(AX)}
 \end{aligned}$$

E' facile vedere che il terzo termine ($H'(A)$) commuta con tutte e cinque le componenti di H (e dunque con H stesso); commuta col primo poiché $I_z(A) = \sum_{i=1}^m I_{zA_i}$ è la componente z del momento totale per A ; col secondo e col quarto poiché vengono implicati diversi nuclei e infine col quinto se si riscrive $H'(AX)$ nella forma $J_{AX} \vec{I}(A) \cdot \vec{I}(X)$ e si ricorda che ogni componente di \vec{I}_A (e ovviamente di \vec{I}_X , trattandosi di nuclei diversi) commuta con lo scalare $H'(A)$. Pertanto le autofunzioni ψ di H sono anche autofunzioni di $H'(A)$; se applichiamo un campo oscillante polarizzato lungo x , gli integrali che determinano la probabilità di transizione sono:

$$\left\langle \psi' \left| \sum_{i=1}^m \mu_{xA_i} + \sum_{i=1}^n \mu_{xX_i} \right| \psi \right\rangle = \frac{\beta_p}{\hbar} \langle \psi' | g_A I_x(A) + g_X I_x(X) | \psi \rangle.$$

Ora $H'(A)$ commuta con $I_x(A)$ (rotazione di uno scalare) e ovviamente con $I_x(X)$ (nuclei diversi), quindi l'integrale dipolare è zero se gli autovalori di $H'(A)$ cambiano da destra a sinistra e dato che tali autovalori implicano le $J_{A_i A_j}$ si è dimostrato che lo spettro non può dipendere da tali costanti di accoppiamento. Un identico ragionamento si applica anche alle costanti $J_{X_i X_j}$ ¹ Così, ai fini della determinazione dello spettro possiamo considerare l'Hamiltoniano semplificato

$$H = H_0(A) + H_0(X) + H'(AX)$$

Poiché J_{AX} è piccola rispetto alla differenza in chemical shift (per definizione di caso $A_m X_n$), possiamo considerare $H'(AX)$ come una piccola perturbazione nell'hamiltoniano. Le funzioni imperturbate e le loro energie sono:

$$\psi^{(0)} = |M_{I,A_1}\rangle \cdots |M_{I,A_m}\rangle |M_{I,X_1}\rangle \cdots |M_{I,X_n}\rangle \quad (5.11)$$

$$E^{(0)} = -h\nu_0(1 - \sigma_A) \sum_{i=1}^m M_{I,A_i} - h\nu_0(1 - \sigma_X) \sum_{i=1}^n M_{I,X_i} \quad (5.12)$$

¹La dimostrazione fornita è valida anche per gli spettri $A_m B_n$.

La correzione al I ordine è

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \frac{hJ_{AX}}{\hbar^2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \langle \psi^{(0)} | \vec{I}_{A_i} \cdot \vec{I}_{X_j} | \psi^{(0)} \rangle \\
&= \frac{hJ_{AX}}{\hbar^2} \langle \psi^{(0)} | \vec{I}(A) \cdot \vec{I}(X) | \psi^{(0)} \rangle \\
&= \frac{hJ_{AX}}{\hbar^2} \langle \psi^{(0)} | I_z(A) I_z(X) | \psi^{(0)} \rangle
\end{aligned}$$

(nell'ultimo passaggio i termini $I_x(A)I_x(X)$ e $I_y(A)I_y(X)$ danno zero) In definitiva:

$$E^{(1)} = hJ_{AX} \sum_{i=1}^m M_{I,A_i} \sum_{j=1}^n M_{I,X_j} \quad (5.13)$$

Ora la regola di selezione prescrive che solo un nucleo possa cambiare di una unità il valore M_I ($\Delta M_{I,A_i} = \pm 1$, $\Delta M_{I,A_j} = 0$), quindi nella transizione di un nucleo A si ha la frequenza $\nu_0(1 - \sigma_A) - J_{AX} \sum_{j=1}^n M_{I,X_j}$. La sommatoria $\sum_{j=1}^n M_{I,X_j}$ assume $n + 1$ valori per un nucleo X con spin $\frac{1}{2}$, da $\frac{n}{2}$ fino a $-\frac{n}{2}$, scalando di 1. Così per $n = 3$ si ha:

$$\begin{array}{lll}
\alpha\alpha\alpha & & \frac{3}{2} \\
\beta\alpha\alpha & \alpha\beta\alpha & \alpha\alpha\beta & \frac{1}{2} \\
\beta\beta\alpha & \alpha\beta\beta & \beta\alpha\beta & -\frac{1}{2} \\
\beta\beta\beta & & & -\frac{3}{2}
\end{array}$$

Si hanno dunque, per $n = 3$, quattro righe egualmente spaziate attorno alla frequenza $\nu_0(1 - \sigma_A)$, con la separazione tra righe adiacenti uguale a J_{AX} . Le intensità relative del quartetto stanno nel rapporto $1 : 3 : 3 : 1$ (tante funzioni di spin indipendenti per ciascun valore di $\sum_{j=1}^n M_{I,X_j}$). Nel caso generale con n arbitrario il numero di funzioni è $\binom{n}{k}$, con $k = 0, 1, \dots, n$, ossia il numero di modi di scegliere k oggetti da un insieme di n . Si avrà un $(n+1)$ -pletto con intensità relativa data dai rapporti degli $\binom{n}{k}$, con la differenza tra due righe uguale a J_{AX} . Per le transizioni dei nuclei X si hanno, analogamente, $m + 1$ righe centrate attorno a $\nu_0(1 - \sigma_X)$. E' tale uno spettro *al primo ordine*.

5.1.3 Origine dell'accoppiamento spin-spin

Incominciamo ad esaminare il caso dei solidi. Il campo magnetico generato da un momento magnetico si esprime come:

$$\vec{B}(\vec{r}) = -\frac{\vec{\mu}}{r^3} + 3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \frac{\vec{r}}{r^5} \quad (5.14)$$

Siano A e X due nuclei vicini in un solido immerso in un campo \vec{B} (coincidente con la direzione dell'asse z); dei due momenti $\vec{\mu}_X$ e $\vec{\mu}_A$ solo $\mu_{X,z}$ e

$\mu_{A,z}$ hanno valori medi non nulli. Il campo generato da $\mu_{X,z}\vec{k}$ (\vec{k} è il versore dell'asse z) in A sarà dunque:

$$\vec{B}_X(\vec{r}) = -\frac{\mu_{X,z}\vec{k}}{r^3} + 3\mu_{X,z}\cos\theta\frac{\vec{r}}{r^4}$$

L'interazione con $\mu_{A,z}\vec{k}$ sarà dunque:

$$\begin{aligned} -\vec{B}_X \cdot \mu_{A,z}\vec{k} &= \frac{\mu_{X,z}\mu_{A,z}}{r^3} - 3\mu_{X,z}\mu_{A,z}\frac{\cos^2\theta}{r^3} \\ &= -\frac{\mu_{X,z}\mu_{A,z}}{r^3}(3\cos^2\theta - 1) \end{aligned}$$

Ora $\mu_{X,z}$ può assumere i valori $g_X\beta_p(\pm\frac{1}{2})$ e dunque il campo totale sentito da A è:

$$B(1 - \sigma_A) \pm \frac{g_X\beta_p}{2r^3}(3\cos^2\theta - 1)$$

Se $B = 2 \times 10^4$ gauss e $\sigma_A = 2 \times 10^{-5}$ (per il protone) $B\sigma_A \approx 0.4$ gauss. Se X è ^{19}F , con $r = 1 \text{ \AA}$ si ha $g_F\beta_p/r^3 = 13$ gauss; quindi gli accoppiamenti spin-spin nei solidi sono molto più grandi di quelli causati dai chemical shifts (il contrario accade nei liquidi). Si avranno 4 livelli corrispondenti agli stati:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

(il primo valore per X, il secondo per A); se consideriamo le transizioni per A, si avranno le due possibilità:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Quindi lo spettro NMR per A consiste in un doppietto centrato in $B(1 - \sigma_A)g_A\beta_p/h$ e con separazione pari a $\frac{g_A g_X \beta_p^2 (3\cos^2\theta - 1)}{hr^3}$. Ci sono poi interazioni di A con gli altri nuclei del cristallo che provocano una sovrapposizione di altri doppietti con minore splitting; l'effetto netto è un doppietto con righe molto allargate (*broad line NMR*). Data la dipendenza dello splitting da r e θ è possibile usare gli spettri NMR in fase solida per determinare le distanze internucleari.

Passiamo ora al caso dei liquidi e dei gas. Qui le molecole sono sottoposte a rapida rotazione e il campo magnetico visto da una molecola dovuto al momento magnetico di un altro nucleo deve essere sostituito da una media su tutti i possibili valori di θ :

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{3}$$

per cui $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0$ e dunque l'accoppiamento spin-spin diretto tra due nuclei è *nulla* nei liquidi e nei gas; non si hanno broad lines ma high

resolution NMR. Gli splitting spin-spin tuttavia esistono e sono dovuti a un accoppiamento indiretto che si propaga attraverso i legami. Così in HF lo spin di H si accoppia con quello di un elettrone e l'altro elettrone che è forzato ad avere spin opposto nell'orbitale che descrive il legame, si accoppia a sua volta con lo spin di F.

5.1.4 Rilassamento di spin

In assenza di campo magnetico gli stati con spin α e spin β hanno la stessa energia e il numero di nuclei N_α eguaglia N_β . Applicando un campo uniforme \vec{B} si altera questo equilibrio e i nuclei con spin α hanno normalmente energia minore di quelli β (se $g_N > 0$). Si andrà verso un nuovo equilibrio, determinato dalle probabilità di transizione per unità di tempo dal livello inferiore α a quello β e viceversa; chiameremo $W_{\alpha\beta}$ e $W_{\beta\alpha}$ tali probabilità. L'emissione spontanea, date le piccole frequenze in gioco, può essere trascurata; il meccanismo importante in $W_{\alpha\beta}$ e $W_{\beta\alpha}$ è l'interazione dei momenti magnetici con l'ambiente. Il processo di raggiungimento dell'equilibrio è noto col nome di rilassamento. Saremo qui interessati al cosiddetto rilassamento *spin-lattice* (spin-reticolo), intendendo con ciò in generale l'interazione dei momenti magnetici con l'ambiente (il concetto nacque con lo studio dei solidi dove si ha un vero reticolo cristallino che interagisce con i $\vec{\mu}_i$). Avremo allora:

$$\frac{dN_\beta}{dt} = -N_\beta W_{\beta\alpha} + N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (5.15)$$

e un'altra equazione simile per $\frac{dN_\alpha}{dt}$. Si avrà poi $N_\alpha + N_\beta = N$. Definendo allora la differenza delle popolazioni $n = N_\alpha - N_\beta$ (che ci aspettiamo positiva visto che gli stati con spin α hanno energia inferiore), l'eq. (5.15) diventa:

$$\frac{dn}{dt} = -n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) + N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) \quad (5.16)$$

Quando l'equilibrio è raggiunto si ha $\frac{dn}{dt} = 0$, da cui $n_{eq} = N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}}$ e pertanto:

$$\frac{dn}{dt} = -(n - n_{eq})(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (5.17)$$

che ha come soluzione

$$n(t) - n_{eq} = (n_0 - n_{eq})e^{-(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})t}$$

con n_0 pari alla differenza di popolazione al tempo 0 (si avrà usualmente $n_0 = 0$). Il tempo $T_1 = 1/(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})$ è chiamato tempo di rilassamento spin-lattice e misura la rapidità con cui le popolazioni α e β raggiungono l'equilibrio. Nei liquidi il range di variabilità di T_1 è $10^{-2} - 10^2$ sec. T_1 esprime

il tempo di vita medio degli stati α e β . Ora se uno stato ha una vita media τ , la sua energia è incerta di un ammontare $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$ (indeterminazione tempo-energia); se scrivo $\Delta E = h\Delta\nu$ ho $\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi T_1}$, una relazione che mi dà l'ampiezza di riga NMR. Non è questa però l'unica causa dell'allargamento di riga: anche l'interazione con gli altri momenti magnetici (fluttuanti) sia della medesima molecola che di quelle circostanti, causa un'ulteriore incertezza nei livelli energetici E_α e E_β . Si definisce $T_2 = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$ come tempo di rilassamento spin-spin, dove $\Delta\nu$ è la vera larghezza di riga. In liquidi non viscosi e nei gas, la rapida rotazione delle molecole media i campi magnetici fluttuanti a zero e solo T_1 contribuisce alla larghezza di riga (ossia $T_2 = T_1$). Nei liquidi viscosi, invece, i campi fluttuanti danno un contributo, l'incertezza ΔE risulta maggiore, $T_2 < T_1$ e le righe sono più allargate rispetto ai liquidi non viscosi.

Se è presente un campo oscillante \vec{B}_1 si ha assorbimento ed emissione stimolata e ciò modifica le equazioni precedenti. Se B_1 è piccolo, le probabilità di assorbimento ed emissione sono pure piccole rispetto alle probabilità di transizione spin-lattice e rimangono valide le equazioni precedenti. Ma se B_1 è grande e le probabilità di assorbimento ed emissione sono comparabili alla spin relaxation si verificano nuovi fenomeni: l'assorbimento netto è proporzionale a n (differenza delle popolazioni) e se il rilassamento spin-lattice è lento, B_1 svuota la popolazione del livello inferiore al di sotto del valore di equilibrio, n diminuisce e contemporaneamente diminuisce anche l'intensità della riga di assorbimento; inoltre l'alta velocità di assorbimento-emissione accorcia la vita media degli stati e allarga le righe oltre il valore di $\frac{1}{2\pi T_2}$. Questo fenomeno di indebolimento e allargamento del segnale è detto *saturazione*. Se T_1 è grande (> 10 sec), si può procedere a una serie di rapide scansioni della riga di risonanza e, poiché l'intensità della riga è proporzionale a n , si riesce a seguire l'avvicinamento di n a n_{eq} e a determinare T_1 . Se T_2 è minore di 0.5 sec, esso può essere ottenuto direttamente dalla larghezza di riga.

5.2 Risonanza di spin elettronico (ESR)

Sistemi molecolari con elettroni spaiati sono suscettibili di risonanza magnetica elettronica; esempi sono gli ioni di metalli di transizione con elettroni d spaiati, sia in soluzione che in cristalli, radicali intrappolati in cristalli, molecole organiche in stato di tripletto, radicali organici in soluzione (di questi il trimetilfenile fu già scoperto nel 1900).

Un elettrone in un campo magnetico esterno \vec{B} interagisce tramite

$$H = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}_s = g_e \beta_e \vec{B} \cdot \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

con $g_e = 2.0023$ (fattore g elettronico) e con $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ (magnetone di Bohr).

Se \vec{B} definisce l'asse z

$$H = g_e \beta_e B \frac{S_z}{\hbar}$$

La differenza di energia tra il livello α e β vale $g_e \beta_e B$ e la frequenza di risonanza è $\nu = g_e \beta_e B / h$. Con un campo B di 10000 gauss si ha $\nu = 28000$ MHz e siamo pertanto nella zona di spettro delle microonde (si ricordi che $\beta_e \approx 1800 \beta_p$). Il grande valore di β_e rende l'ESR (*Electron Spin Resonance*) molto più sensibile dell'NMR; si pensi che si ha sensibilità per concentrazioni di radicale piccole sino a 10^{-12} moli/litro. Se è presente un solo elettrone spaiato, saranno i nuclei dotati di momento di spin non nullo a interagire con l'elettrone. Il campo magnetico generato da un nucleo con momento $\vec{\mu}_N$ è dato da

$$\vec{B}_N(\vec{r}) = -\frac{\vec{\mu}_N}{r^3} + 3(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r}) \frac{\vec{r}}{r^5} \quad (5.18)$$

e l'interazione col momento dell'elettrone è

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_N(\vec{r}) = \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_N}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (5.19)$$

L'hamiltoniano H ha la stessa forma, con i $\vec{\mu}$ intesi come operatori. Se si prende la media di H nella funzione d'onda elettronica, si ottiene un hamiltoniano efficace implicante solo gli operatori di spin:

$$H_{eff} = \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_N \int \frac{|\psi|^2}{r^3} dV - 3 \int |\psi|^2 \frac{(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})}{r^5} dV \quad (5.20)$$

In realtà tale formula non è valida quando r è dell'ordine delle dimensioni nucleari (si ha divergenza); ci basterà comunque adottare un semplice modello in cui il nucleo è visto come una sfera di raggio ϱ con la carica distribuita sulla superficie. Al di fuori della sfera, il campo \vec{B} generato dal nucleo è fornito dall'eq. (5.18) ma *dentro* la sfera si ha un campo \vec{B} uniforme (non dipendente cioè dalla posizione) che vale $\vec{B} = \frac{2}{\varrho^3} \vec{\mu}_N$. Quindi dentro la sfera che rappresenta il nucleo l'energia di interazione (l'hamiltoniano) è:

$$H_{eff} = - \int_{sfera} \vec{B} \cdot \vec{\mu}_e |\psi|^2 dV = -\frac{2}{\varrho^3} \vec{\mu}_N \cdot \vec{\mu}_e \int_{sfera} |\psi|^2 dV \quad (5.21)$$

Il raggio ϱ può essere assunto così piccolo in modo che $\psi(x, y, z) \approx \psi(0)$ all'interno della sfera, per cui

$$H_{eff} = -\frac{2}{\varrho^3} \vec{\mu}_N \cdot \vec{\mu}_e |\psi(0)|^2 \int_{sfera} dV = -\frac{2}{\varrho^3} \vec{\mu}_N \cdot \vec{\mu}_e |\psi(0)|^2 \frac{4}{3} \pi \varrho^3 = -\frac{8}{3} \pi |\psi(0)|^2 \vec{\mu}_N \cdot \vec{\mu}_e \quad (5.22)$$

Siamo così pervenuti al *termine di contatto di Fermi*; $\psi(0)$ può avere contributo solo dalle componenti s . Se $\psi = \sum_k c_k \chi_k$, i χ_k essendo gli orbitali atomici, è un orbitale molecolare, saranno solo gli orbitali atomici χ_k di tipo s che daranno un contributo.¹

¹Si può anche dire che H_{eff} deriva dalla media di un termine $H_c = -\frac{8}{3} \pi \vec{\mu}_N \cdot \vec{\mu}_e \delta(\vec{r})$.

Ora in un liquido o in un gas tale termine di contatto è l'unico che sopravvive, poiché la media rotazionale annulla il termine spin nucleare-spin elettronico (esattamente come succede per il caso dell'accoppiamento fra due nuclei). Scrivendo poi $\vec{\mu}_e = -g_e\beta_e\frac{\vec{S}}{\hbar}$ e $\vec{\mu}_N = g_N\beta_p\frac{\vec{I}}{\hbar}$, si ottiene

$$H_{eff} = g_e g_N \beta_e \beta_p \frac{8\pi}{3\hbar^2} |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}$$

o anche

$$H_{eff} = hA \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{\hbar^2} \quad \text{con} \quad hA = g_e g_N \beta_e \beta_p \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \quad (5.23)$$

A è chiamata *costante di accoppiamento iperfino*. Quindi per un singolo nucleo e un singolo elettrone in un campo B lungo l'asse z si ha:

$$H_{eff} = g_e \beta_e B \frac{S_z}{\hbar} - g_N \beta_p B \frac{I_z}{\hbar} + hA \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{\hbar^2} \quad (5.24)$$

Tale hamiltoniano ha la stessa forma incontrata per il caso di due nuclei interagenti (eq. (5.9) a pagina 51) e possiamo rileggere la soluzione di quel caso; tuttavia A è nel range 0 – 500 MHz nei radicali organici e $g_e \beta_e B / h$ vale 14000 MHz per $B=5000$ gauss e quindi il termine di interazione tra i due spin può essere considerato una piccola perturbazione; con la teoria perturbativa al primo ordine si ha immediatamente:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} g_e \beta_e B & -\frac{1}{2} g_N \beta_p B & +\frac{1}{4} hA \\ E_2 &= \frac{1}{2} g_e \beta_e B & +\frac{1}{2} g_N \beta_p B & -\frac{1}{4} hA \\ E_3 &= -\frac{1}{2} g_e \beta_e B & -\frac{1}{2} g_N \beta_p B & -\frac{1}{4} hA \\ E_4 &= -\frac{1}{2} g_e \beta_e B & +\frac{1}{2} g_N \beta_p B & +\frac{1}{4} hA \end{aligned}$$

Le transizioni sono provocate da un campo magnetico oscillante \vec{B}_1 interagente con $\vec{\mu}_s$. Prendendo \vec{B}_1 polarizzato lungo l'asse x , gli integrali del momento di transizione da considerare sono $\langle \psi' | \mu_{s,x} | \psi \rangle$; si hanno transizioni tra $1 \leftrightarrow 3$ e $2 \leftrightarrow 4$ con le frequenze seguenti:

$$\begin{aligned} \nu_{3 \rightarrow 1} &= \frac{g_e \beta_e B}{h} + \frac{1}{2} A \\ \nu_{4 \rightarrow 2} &= \frac{g_e \beta_e B}{h} - \frac{1}{2} A \end{aligned}$$

Si ha quindi un doppietto con separazione A . Per il radicale più semplice, l'atomo di idrogeno, la funzione d'onda è nota esattamente:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{da cui} \quad |\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}$$

e si ottiene

$$A_H = \frac{8\pi}{3h} g_e g_p \beta_e \beta_p \frac{1}{\pi a_0^3} = 1420.5 \text{ MHz}$$

Per un elettrone che interagisce con n nuclei equivalenti si avrà un accoppiamento iperfine $\frac{hA}{\hbar^2} \sum_{i=1}^n \vec{S} \cdot \vec{I}_i$. Si avrà allora un multipletto di $n + 1$ righe centrate in $g_e \beta_e B / \hbar$, con spaziatura pari ad A e con intensità relativa data dal coefficiente binomiale. Così in C_6H_6^- si ha un settupletto. Nel radicale trifenilmetilico si hanno sei idrogeni orto, 6 meta e 3 para, provocando globalmente la comparsa di $7 \times 7 \times 4 = 196$ righe.

Appendice A

L'oscillatore armonico

Un oscillatore armonico è una particella di massa m in moto lungo una linea retta, soggetta a un potenziale $V = \frac{1}{2}kx^2$, per cui la forza sulla particella è $-kx$. Classicamente, l'equazione del moto è

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

con soluzione

$$x = a \cos \omega(t - t_0)$$

dove a e t_0 sono costanti determinate dalle condizioni iniziali e $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ è la frequenza angolare (la frequenza ν è data da $2\pi\nu = \omega$). L'energia totale, somma dell'energia cinetica più l'energia potenziale, è data da $\frac{1}{2}ka^2$ e può assumere tutti i valori positivi. L'Hamiltoniano classico del sistema è dato da

$$H = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

e pertanto l'operatore Hamiltoniano quantistico risulta

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

Procedendo al cambio di variabile $y = \frac{x}{x_0}$, si ha

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}kx_0^2 y^2$$

Scegliendo x_0 in modo tale che risulti $\frac{\hbar^2}{mx_0^2} = kx_0^2$, ossia ponendo $x_0 = (\frac{\hbar^2}{km})^{1/4}$, si può riscrivere l'Hamiltoniano nella forma:

$$H = \hbar\omega \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} y^2 \right)$$

Possiamo pertanto considerare l'Hamiltoniano ridotto $H' = H/(\hbar\omega)$. Definiremo ora il seguente operatore:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{dy} + y\right)$$

il cui aggiunto è

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{d}{dy} + y\right)$$

Risultano le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} a^+a &= \frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 + \left[y, \frac{d}{dy}\right]\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 - 1\right) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$aa^+ = \frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 + 1\right) \quad (\text{A.2})$$

$$[a^+, a] = -1 \quad (\text{A.3})$$

$$a^+a = H' - \frac{1}{2} \quad (\text{A.4})$$

Il problema degli autovalori e delle autofunzioni di H' è pertanto equivalente a quello per l'operatore a^+a . Infatti se $a^+a\psi_v = v\psi_v$ si ha pure $H'\psi_v = (v + \frac{1}{2})\psi_v$. E' immediato verificare che gli autovalori v dell'operatore a^+a sono tutti non negativi; si ha infatti:

$$\langle \psi_v | a^+a | \psi_v \rangle = v \langle \psi_v | \psi_v \rangle = \|a\psi_v\|^2 \geq 0$$

E' importante verificare se esistono soluzioni con autovalore nullo. In tal caso, ricordando che l'eguaglianza a zero della norma di un vettore implica la nullità del vettore stesso, deve valere l'equazione $a\psi_0 = 0$ ovvero $(\frac{d}{dy} + y)\psi_0 = 0$. Si tratta di una semplice equazione differenziale del primo ordine, risolta da $\psi_0(y) = c \exp(-\frac{1}{2}y^2)$. La costante di normalizzazione c si può scrivere come $c = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}$ (ricordando l'integrale notevole gaussiano $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(y^2) dy = \sqrt{\pi}$). Pertanto l'autovalore più basso di H' è $\frac{1}{2}$ e quello di H è $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Per trovare gli altri autovalori e le altre autofunzioni di a^+a opereremo nel modo seguente: supponendo di aver risolto l'equazione $a^+a\psi_v = v\psi_v$, studiamo l'effetto dell'operatore a^+ su ψ_v :

$$a^+a(a^+\psi_v) = a^+(a^+a + 1)\psi_v = (v + 1)(a^+\psi_v)$$

Pertanto la funzione $a^+\psi_v$ è autofunzione di a^+a con autovalore $v + 1$; ciò significa che la funzione $a^+\psi_v$ è un multiplo di ψ_{v+1} (ricordiamo che nei casi monodimensionali, come è appunto l'oscillatore armonico, non si ha degenerazione per gli stati legati). Dovrà pertanto risultare

$$a^+\psi_v = \alpha_v\psi_{v+1} \quad (\text{A.5})$$

La costante α_v viene determinata facilmente prendendo la norma quadrata di entrambi i membri di A.5

$$\begin{aligned} \|a^+\psi_v\|^2 &= |\alpha_v|^2 \\ \langle a^+\psi_v | a^+\psi_v \rangle &= \langle \psi_v | aa^+ | \psi_v \rangle \\ &= \langle \psi_v | a^+a + 1 | \psi_v \rangle = v + 1 \end{aligned}$$

e dunque $\alpha_v = \sqrt{v+1}$ e $\psi_{v+1} = \frac{1}{\sqrt{v+1}}a^+\psi_v$. Possiamo allora ottenere da ψ_0 le funzioni ψ_1, ψ_2 etc. con successive applicazioni di a^+ :

$$\begin{aligned} \psi_1(y) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{d}{dy} + y\right)\frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}e^{-\frac{y^2}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{\frac{1}{4}}}ye^{-\frac{y^2}{2}} \\ \psi_2(y) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{d}{dy} + y\right)\psi_1(y) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{\frac{1}{4}}}\left(-1 + 2y^2\right)e^{-\frac{y^2}{2}} \end{aligned}$$

Si ottiene così un set infinito di soluzioni cui corrispondono gli autovalori $v = 0, 1, 2, \dots$. I corrispondenti autovalori per l'Hamiltoniano H sono dati da

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{A.6})$$

Le autofunzioni possono essere messe nella forma

$$\psi_v(y) = C_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (\text{A.7})$$

dove C_v è una costante di normalizzazione e $H_v(y)$ è un polinomio pari o dispari a seconda della parità di v , noto come *Polinomio di Hermite*. Non esistono altre soluzioni possibili oltre quelle indicate; infatti è facile verificare che la funzione $a\psi_v$ è autofunzione di a^+a con autovalore $v - 1$:

$$\begin{aligned} a^+a(a\psi_v) &= (aa^+ - 1)a\psi_v \\ &= (v - 1)a\psi_v \end{aligned}$$

quindi $a\psi_v = \beta_v\psi_{v-1}$ (con $\beta_v = \sqrt{v}$ come si desume subito dall'eguaglianza delle norme quadrate). Se fosse possibile un autovalore non intero, applicando l'operatore a un numero sufficiente di volte si arriverebbe a un autovalore negativo, il che, come abbiamo visto in precedenza, è impossibile.

Nota: applicando a a una ψ_v con v intero, si giunge, dopo v applicazioni, a ψ_0 , dopodiché $a\psi_0 = 0$ e dunque il processo viene bloccato.

Per tali caratteristiche gli operatori a^+ e a vengono chiamati, rispettivamente, *operatore di creazione* e *operatore di distruzione*; applicando a^+ a ψ_v si crea una *eccitazione* aggiuntiva nel sistema; si dice anche che ψ_v possiede v eccitazioni e, dalla equazione $a^+a\psi_v = v\psi_v$, si può interpretare a^+a come l'operatore che misura il *numero di eccitazioni* nel sistema.

Tutti gli operatori di interesse fisico, funzioni delle coordinate e degli impulsi, possono essere descritti in termini degli operatori di creazione e

distruzione; così gli operatori y e $\frac{d}{dy}$ possono essere scritti invertendo le relazioni che definiscono a e a^+ :

$$y = \frac{\sqrt{2}}{2}(a + a^+)$$

$$\frac{d}{dy} = \frac{\sqrt{2}}{2}(a - a^+)$$

Da questi si desume subito l'espressione per i quadrati:

$$y^2 = \frac{1}{2}(aa + a^+a^+ + aa^+ + a^+a)$$

$$\frac{d^2}{dy^2} = \frac{1}{2}(aa + a^+a^+ - aa^+ - a^+a)$$

Risulta così agevole calcolare sia i valori medi che quelli di transizione per ogni tipo di operatore. Ad esempio, si verifica subito che $\overline{y} = \overline{\frac{d}{dy}} = 0$ e $\overline{y^2} = v + \frac{1}{2}$, $\overline{\frac{d^2}{dy^2}} = -(v + \frac{1}{2})$, da cui possiamo verificare le relazioni di indeterminazione di Heisenberg $\Delta x \Delta p_x = \hbar(v + \frac{1}{2}) \geq \frac{\hbar}{2}$