

Rotazioni e spettri rotazionali delle molecole

1 Rotazioni di un corpo rigido

In questi appunti ci proponiamo di trattare brevemente la meccanica quantistica del corpo rigido rotante, detto comunemente *rotatore* dall'inglese *rotator*, per applicare poi i risultati allo spettro di rotazione delle molecole poliatomiche. Consideriamo un corpo rigido, libero di ruotare attorno al baricentro. Sia S il sistema di riferimento che chiameremo *fisso*, riferito a una terna destrorsa di assi cartesiani ortogonali, e sia \bar{S} un analogo sistema di riferimento solidale col corpo. Adotteremo il punto di vista *attivo*, per cui per *rotazione* si intende una rotazione di \bar{S} rispetto a S .

Una rotazione è caratterizzata da tre parametri reali, che si possono scegliere in diversi modi, fra cui i seguenti:

- 1) *le matrici α dei coseni direttori*, definite dalla relazione $x'_i = \alpha_{ij}x_j$ che lega le coordinate x'_i del punto ruotato a quelle x_i del punto iniziale. Le matrici α sono matrici 3×3 reali, ortogonali e a determinante uguale a 1 e dipendono quindi da tre parametri reali indipendenti;
- 2) *il versore \mathbf{u} dell'asse di rotazione e l'angolo di rotazione ϕ* ;
- 3) *gli angoli di Eulero α, β, γ* , definiti da tre rotazioni successive nel modo seguente:
 - i) una rotazione di un angolo α ($0 \leq \alpha < 2\pi$) attorno all'asse z , che porta il sistema di riferimento S in S' ;
 - ii) una rotazione di un angolo β ($0 \leq \beta < \pi$) attorno all'asse y' di S' , che porta S' in S'' ;
 - iii) una rotazione di un angolo γ ($0 \leq \gamma < 2\pi$) attorno all'asse z'' di S'' , che porta il sistema S'' nel sistema finale \bar{S} .

Nel caso degli angoli di Eulero, è conveniente esprimere tutte e tre le rotazioni rispetto agli assi del sistema fisso S , perché in questo modo gli operatori di rotazione verranno espressi mediante le componenti del momento angolare \mathbf{J} nello stesso sistema di riferimento. Ci si rende conto facilmente che queste rotazioni sono le stesse di quelle definite prima, ma prese nell'ordine inverso. Precisamente si passa da S a \bar{S} facendo nell'ordine:

- i) una rotazione di un angolo γ attorno all'asse z ;
- ii) una rotazione di un angolo β attorno all'asse y ;
- iii) una rotazione di un angolo α attorno all'asse z .

Nel seguito adotteremo quest'ultima definizione.

2 Operatori e matrici di rotazione

L'operatore di rotazione di un angolo ϕ attorno all'asse \mathbf{u} è dato da

$$(2.1) \quad R(\mathbf{u}, \phi) = e^{-i\phi \mathbf{J} \cdot \mathbf{u} / \hbar}.$$

Combinando tre di queste rotazioni secondo la definizione data sopra, l'operatore della rotazione con angoli di Eulero α, β, γ avrà la seguente espressione:

$$(2.2) \quad R(\alpha \beta \gamma) = e^{-i\alpha J_z / \hbar} e^{-i\beta J_y / \hbar} e^{-i\gamma J_z / \hbar}.$$

Per un dato valore del momento angolare j , l'operatore di rotazione (2.2) sarà rappresentato, nella base $|j m\rangle$ del momento angolare, da una matrice di ordine $2j + 1$, detta *matrice di rotazione*, i cui elementi sono dati da

$$(2.3) \quad \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) = \langle j m | R(\alpha \beta \gamma) | j m' \rangle.$$

Dalla forma di $R(\alpha \beta \gamma)$ si vede che la dipendenza da α e da γ si fattorizza e si ha

$$(2.4) \quad \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) = e^{-i\alpha m - i\gamma m'} d_{mm'}^{(j)}(\beta), \quad d_{mm'}^{(j)}(\beta) = \langle j m | e^{-i\beta J_y / \hbar} | j m' \rangle.$$

Poiché l'operatore R è unitario, anche le matrici $\mathcal{D}^{(j)}$ sono unitarie e soddisfano alle seguenti relazioni

$$(2.5) \quad \mathcal{D}_{m'm}^{(j)*}(\alpha \beta \gamma) = \mathcal{D}_{mm'}^{(j)-1}(\alpha \beta \gamma) = \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}(-\gamma - \beta - \alpha);$$

$$(2.6) \quad \mathcal{D}_{mm'}^{(j)*}(\alpha \beta \gamma) = (-1)^{m-m'} \mathcal{D}_{-m-m'}^{(j)}(\alpha \beta \gamma).$$

Le configurazioni di un corpo rigido dipendono da 6 parametri, che possiamo scegliere come le coordinate x_i del baricentro e gli angoli di Eulero α, β e γ . La funzione d'onda quantistica sarà quindi una funzione di queste variabili, del tipo $\psi(\mathbf{x}, \alpha \beta \gamma)$, e le osservabili saranno rappresentate da operatori differenziali in queste stesse variabili. In particolare il momento angolare orbitale \mathbf{L} si può scrivere come la somma di due termini: $\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 + \mathbf{L}_r$, dove $\mathbf{L}_0 = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$ è il momento angolare del baricentro e \mathbf{L}_r è quello relativo al baricentro, che opera sugli angoli di Eulero.

Ci proponiamo adesso di trovare le componenti di \mathbf{L}_r , e più in generale di \mathbf{J}_r . Nel seguito ci metteremo nel sistema del baricentro e l'indice r sarà sottinteso. Per ragioni di chiarezza useremo due simboli distinti per gli operatori del momento angolare e indicheremo con \hat{J}_i gli operatori che agiscono sui vettori *ket* dello spazio di Hilbert e con J_i i corrispondenti operatori differenziali che operano sulle funzioni d'onda. Secondo il formalismo della meccanica quantistica, la corrispondenza fra questi due operatori è data dalla relazione

$$(2.7) \quad J_i \psi(\alpha \beta \gamma) = \langle \alpha \beta \gamma | \hat{J}_i | \psi \rangle,$$

dove $\psi(\alpha \beta \gamma)$ è la funzione d'onda nel sistema del baricentro, che rappresenta un generico *ket* $|\psi\rangle$ nella base delle configurazioni, cioè $\psi(\alpha \beta \gamma) = \langle \alpha \beta \gamma | \psi \rangle$.

Conviene scrivere $\psi(\alpha \beta \gamma)$ nella forma

$$(2.8) \quad \begin{aligned} \psi(\alpha \beta \gamma) &= \langle \alpha \beta \gamma | \psi \rangle = \langle 000 | \hat{R}^{-1}(\alpha \beta \gamma) | \psi \rangle \\ &= \langle 000 | e^{i\gamma \hat{J}_z / \hbar} e^{i\beta \hat{J}_y / \hbar} e^{i\alpha \hat{J}_x / \hbar} | \psi \rangle \end{aligned}$$

dove $|000\rangle$ rappresenta lo stato non ruotato, per il quale cioè il sistema \bar{S} coincide con S . Derivando rispetto ad α , β e γ e facendo opportune manipolazioni si ottiene¹

$$(2.9) \quad \begin{cases} J_x = -i\hbar \left(-\cos \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} - \sin \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\cos \alpha}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ J_y = -i\hbar \left(-\sin \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cos \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ J_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \end{cases}$$

Si verifica facilmente che questi operatori soddisfano le relazioni di commutazione del momento angolare. Dalle (2.9) si ottiene poi per J^2

$$(2.10) \quad J^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} + \cot \beta \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} \right) - 2 \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \gamma} \right].$$

Per il seguito è utile definire anche le componenti di \mathbf{J} nel sistema rotante \bar{S} , che indicheremo con \bar{J}_i . Indichiamo con \bar{e}^i ($i = 1, 2, 3$) i versori degli assi di \bar{S} , per cui si ha

$$(2.11) \quad \bar{J}_i = \mathbf{J} \cdot \bar{e}^i$$

Osserviamo che i versori \bar{e}^i sono solidali col corpo rigido e quindi per rotazioni si trasformano come le coordinate x_i di un punto del corpo, per cui si ha

$$(2.12) \quad [J_i, \bar{e}_j^a] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \bar{e}_k^a$$

Da queste e dalle (2.11) si ottengono per gli operatori \bar{J}_i le seguenti relazioni di commutazione:

$$(2.13) \quad [\bar{J}_i, \bar{J}_j] = -i\hbar \varepsilon_{ijk} \bar{J}_k$$

¹Derivando la (2.8) rispetto ad α si ottiene

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \psi(\alpha \beta \gamma) = \langle 000 | e^{i\gamma \hat{J}_z / \hbar} e^{i\beta \hat{J}_y / \hbar} e^{i\alpha \hat{J}_x / \hbar} \hat{J}_x | \psi \rangle = J_x \psi(\alpha \beta \gamma).$$

Analogamente, derivando rispetto a β e rispetto a γ si ottiene

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta} \psi(\alpha \beta \gamma) &= \langle 000 | e^{i\gamma \hat{J}_z / \hbar} e^{i\beta \hat{J}_y / \hbar} \hat{J}_y e^{i\alpha \hat{J}_x / \hbar} | \psi \rangle = \langle 000 | \hat{R}^{-1}(\alpha \beta \gamma) \left(e^{-i\alpha \hat{J}_z / \hbar} \hat{J}_y e^{i\alpha \hat{J}_z / \hbar} \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \alpha \beta \gamma | \cos \alpha \hat{J}_y - \sin \alpha \hat{J}_x | \psi \rangle = (\cos \alpha J_y - \sin \alpha J_x) \psi(\alpha \beta \gamma) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} \psi(\alpha \beta \gamma) &= \langle 000 | e^{i\gamma \hat{J}_z / \hbar} \hat{J}_z e^{i\beta \hat{J}_y / \hbar} e^{i\alpha \hat{J}_x / \hbar} | \psi \rangle = \langle \alpha \beta \gamma | \hat{R}(\alpha \beta 0) \hat{J}_z \hat{R}^{-1}(\alpha \beta 0) | \psi \rangle \\ &= (\sin \beta \cos \alpha J_x + \sin \beta \sin \alpha J_y) \psi(\alpha \beta \gamma) \end{aligned}$$

Da queste equazioni si ricavano facilmente le (2.9).

Si osserva che le (2.13) differiscono per il segno meno al secondo membro dalle consuete relazioni di commutazione del momento angolare. Si verifica poi che i J_i commutano con tutti i \bar{J}_j :

$$(2.14) \quad [J_i, \bar{J}_j] = 0, \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

Questo risultato, a prima vista sorprendente, si spiega osservando che \mathbf{J} e $\bar{\mathbf{e}}^i$ si trasformano come operatori vettoriali e quindi i \bar{J}_i , secondo la (2.11), sono degli operatori scalari, invarianti per rotazioni. In altri termini possiamo dire che i \bar{J}_j hanno un significato intrinseco al sistema \bar{S} e sono quindi indipendenti dall'orientazione di \bar{S} rispetto a S .

Le espressioni dei \bar{J}_i come operatori differenziali si possono ricavare dalla definizione (2.11), utilizzando gli operatori J_i dati dalle (2.9) e le componenti²dei versori $\bar{\mathbf{e}}^i$. Si ottiene allora:

$$(2.15) \quad \begin{cases} \bar{J}_x = -i\hbar \left(-\frac{\cos \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} + \cot \beta \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ \bar{J}_y = -i\hbar \left(\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} - \cot \beta \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ \bar{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} \end{cases}$$

Una proprietà importante degli elementi della matrice di rotazione $\mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma)$ è quella di essere autofunzioni del momento angolare del rotatore rigido, così come le armoniche sferiche lo sono per il punto materiale. In particolare le funzioni $\mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma)$ sono autofunzioni simultanee dei tre operatori commutanti J^2 , J_z e \bar{J}_z secondo le equazioni

$$(2.16) \quad \begin{cases} J^2 \mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) = \hbar^2 j(j+1) \mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) \\ J_z \mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) = -\hbar m \mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) \\ \bar{J}_z \mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) = -\hbar k \mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) \end{cases}$$

La prima equazione segue immediatamente dalla definizione (2.3), mentre le altre due seguono dalle espressioni di J_z e \bar{J}_z delle (2.9) e (2.15) e dalla relazione di fattorizzazione (2.4).

È importante osservare che queste equazioni differenziali ammettono soluzioni fisiche, cioè autofunzioni non divergenti nel dominio fisico delle variabili, sia per j intero che per j semintero, mentre nella consueta trattazione del momento angolare le soluzioni hanno senso fisico solo nel caso di j intero³. Per $j = l$ intero e $k = 0$ (nel qual caso $\mathcal{D}_{m0}^{(j)}$ non dipende da γ) le prime due delle (2.16) suggeriscono che $\mathcal{D}_{m0}^{(j)}$ sia proporzionale all'armonica sferica Y_l^{-m} . Si ha infatti

$$(2.17) \quad \mathcal{D}_{m0}^{(l)}(\alpha \beta \gamma) = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^{-m}(\beta \alpha).$$

²La matrice α dei coseni direttori della rotazione R che porta S in \bar{S} , e quindi le coordinate di un punto del corpo da \bar{x}_i a x_i , è definita dalla relazione $x_i = \alpha_{ij} \bar{x}_j$, ovvero $\alpha_{ij} = \mathbf{e}^i \cdot \bar{\mathbf{e}}^j$. Dalla definizione della rotazione $R(\alpha \beta \gamma)$ data nel §1 si ottiene per la matrice α la seguente espressione:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix}$$

Le componenti dei versori $\bar{\mathbf{e}}^i$ sono date allora da $\bar{e}_j^i = \alpha_{ji}$, cioè dalle colonne della matrice α .

³Come è noto, le funzioni di Legendre $P_j^\mu(w)$ per j non intero sono divergenti per $w = \cos \theta = \pm 1$. Invece le funzioni $\mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma)$ sono finite e regolari in tutto il range delle variabili. Ad esempio per $j = \frac{1}{2}$ la matrice

Le funzioni $\mathcal{D}_{mk}^{(j)}(\alpha \beta \gamma)$ costituiscono un set di funzioni ortogonali. La misura invariante d'integrazione è data da $d\mu(\alpha \beta \gamma) = d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma$ e la relazione di ortonormalità è la seguente:

$$(2.18) \quad \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin \beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \mathcal{D}_{mk}^{(j)*}(\alpha \beta \gamma) \mathcal{D}_{m'k'}^{(j')}(\alpha \beta \gamma) = \frac{8\pi^2}{2j+1} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}.$$

Come autofunzioni ortonormali del momento angolare prenderemo allora le funzioni

$$(2.19) \quad \mathcal{U}_{jmk}(\alpha \beta \gamma) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} \mathcal{D}_{-m-k}^{(j)}(\alpha \beta \gamma),$$

dove il segno meno negli indici m e k è stato introdotto in modo che le \mathcal{U}_{jmk} siano autofunzioni di J_z e \bar{J}_z con autovalori rispettivamente $+\hbar m$ e $+\hbar k$.

3 Hamiltoniana e spettro dell'energia

Nella meccanica classica l'energia cinetica di un corpo rigido rotante attorno al baricentro è data dall'equazione

$$(3.1) \quad T = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\omega},$$

dove \mathbf{L} è il momento angolare⁴ e $\boldsymbol{\omega}$ è la velocità angolare. \mathbf{L} e $\boldsymbol{\omega}$ sono legati dalla relazione lineare

$$(3.2) \quad \mathbf{L} = \mathfrak{I} \boldsymbol{\omega}, \quad \text{e in componenti:} \quad L_i = I_{ij} \omega_j,$$

dove \mathfrak{I} è il tensore d'inerzia e si è usata la convenzione della somma sugli indici ripetuti.

Come è noto, in un dato sistema di riferimento gli elementi di matrice I_{ij} dipendono solo dalla distribuzione di massa del solido. Escludendo il caso del punto materiale e rinviando a un esame successivo il caso unidimensionale, consideriamo il caso generale di un solido tridimensionale. In questo caso I_{ij} è una matrice reale, simmetrica e definita positiva. Essa ha quindi tre autovalori positivi: I_1, I_2, I_3 , che sono i momenti principali d'inerzia, e tre autovettori reali ortogonali⁵: $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$, che sono i versori degli assi principali d'inerzia.

Utilizzando la (3.2), l'energia cinetica si può esprimere per mezzo di $\boldsymbol{\omega}$ o di \mathbf{L} in uno dei due modi seguenti:

$$(3.3) \quad T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathfrak{I} \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathfrak{I}^{-1} \mathbf{L}.$$

$\mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\alpha \beta \gamma)$ risulta

$$\mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\alpha \beta \gamma) = e^{-i\alpha\sigma_z/2} e^{-i\beta\sigma_y/2} e^{-i\gamma\sigma_z/2} = \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2} \sin \frac{\beta}{2} & e^{i(\alpha+\gamma)/2} \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}.$$

⁴Il momento angolare che ci interessa per le rotazioni molecolari è quello orbitale (totale) e lo indicheremo col consueto simbolo \mathbf{L} .

⁵Gli autovettori sono determinati a meno del verso se gli autovalori sono distinti. Se due autovalori sono uguali, per esempio $I_1 = I_2$, gli autovettori \mathbf{u}_1 e \mathbf{u}_2 si possono scegliere arbitrariamente nel piano ortogonale a \mathbf{u}_3 . Se poi tutti gli autovalori sono uguali, allora l'intera terna degli autovettori è arbitraria.

Se usiamo per la rotazione i parametri (\mathbf{u}, ϕ) e prendiamo $\phi_i = u_i \phi$ come variabili lagrangiane, si ha $\omega_i = \dot{\phi}_i$ e i momenti coniugati rispetto alle ϕ_i sono le componenti L_i del momento angolare. Allora la hamiltoniana canonica risulta

$$(3.4) \quad H = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathcal{I}^{-1} \mathbf{L} = \frac{1}{2} L_i I_{ij}^{-1} L_j.$$

Poiché gli assi principali d'inerzia sono fissi rispetto al corpo, conviene prendere questi come assi coordinati del sistema rotante \bar{S} . In questo sistema di riferimento il tensore d'inerzia è diagonale e l'hamiltoniana (3.4) assume la forma

$$(3.5) \quad H = \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{L}_x^2}{I_1} + \frac{\bar{L}_y^2}{I_2} + \frac{\bar{L}_z^2}{I_3} \right),$$

dove gli operatori \bar{L}_i corrispondono ai \bar{J}_i definiti nel paragrafo precedente, la cui forma differenziale è data dalle (2.15).

Osserviamo che la hamiltoniana (3.5) è invariante per rotazioni, poiché gli operatori \bar{L}_i commutano coi generatori L_j delle rotazioni rispetto al sistema fisso S , come mostra la (2.14). Di conseguenza gli autovalori dell'energia con un dato l saranno degeneri $2l + 1$ volte rispetto a L_z .

Discutiamo ora lo spettro delle soluzioni della (3.5) nei diversi casi.

a) *Rotatore sferico*

Il caso più semplice è quello in cui i tre momenti d'inerzia sono uguali. Questo si verifica quando il solido ha particolari simmetrie di rotazione, come vedremo nel prossimo paragrafo. Chiameremo questo caso quello del *rotatore sferico*, riferendoci non tanto alla forma del solido, quanto al fatto che, secondo la meccanica classica, l'ellissoide d'inerzia si riduce a una sfera. In questo caso, ponendo $I = I_1 = I_2 = I_3$, la hamiltoniana (3.5) diventa

$$(3.6) \quad H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I},$$

dove l'operatore \mathbf{L}^2 è dato dalla (2.10). Gli autovalori dell'energia sono allora

$$(3.7) \quad E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

e le autofunzioni, come si è visto dalle (2.16) e (2.19), sono date dalle funzioni $\mathcal{U}_{lmk}(\alpha \beta \gamma)$. Si ha quindi degenerazione sia rispetto a m che rispetto a k , per un totale di $(2j + 1)^2$ volte.

b) *Rotatore simmetrico*

Un altro caso facilmente trattabile è quello del *rotatore simmetrico*, in cui due momenti d'inerzia sono uguali, e sia per esempio $I_1 = I_2 \neq I_3$. In questo caso la hamiltoniana si può scrivere:

$$(3.8) \quad H = \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{L}_x^2 + \bar{L}_y^2}{I_1} + \frac{\bar{L}_z^2}{I_3} \right) = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathbf{L}^2}{I_1} + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right) \bar{L}_z^2 \right].$$

Indicando con k gli autovalori di \bar{L}_z , gli autovalori dell'energia risultano

$$(3.9) \quad E_{lk} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{l(l+1)}{I_1} + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right) k^2 \right]$$

e dipendono dai due numeri quantici l e k , con $l \geq 0$ e $-l \leq k \leq l$.

Le autofunzioni dell'energia e del momento angolare sono ancora date dagli elementi della matrice di rotazione e precisamente dalle funzioni $\mathcal{U}_{lmk}(\alpha \beta \gamma)$. I livelli E_{lk} della (3.9) sono degeneri $2l+1$ volte rispetto a m e 2 volte rispetto al segno di k per $k \neq 0$, per cui la degenerazione è $2(2l+1)$ per $k \neq 0$ e $(2l+1)$ per $k = 0$.

c) *Rotatore assiale*

Un caso particolare del precedente è quello del *rotatore assiale*, in cui la massa è distribuita lungo un asse. Un esempio importante è quello della molecola biatomica, in cui si trascura il moto vibrazionale degli atomi. In questo caso, prendendo l'asse della molecola lungo l'asse z di \bar{S} si ha $I_3 = 0$ e $I_1 = I_2 = I$.

Come si vede dalla (3.9), occorrerebbe un'energia infinita per eccitare i livelli con $k \neq 0$, per cui si ha necessariamente $k = 0$. I livelli risultano allora

$$(3.10) \quad E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

come nel caso del rotatore sferico. In questo caso però le autofunzioni sono date da $\mathcal{U}_{lm0}(\alpha \beta \gamma)$, ovvero dalle armoniche sferiche $Y_l^m(\beta \alpha)$. Questo risulta naturale nel caso della molecola biatomica, che è un problema di due corpi in cui nel sistema relativo le coordinate angolari sono (β, α) e la coordinata radiale è fissata alla distanza fra gli atomi. In questo caso la degenerazione del livello E_l è uguale a $2l+1$.

d) *Rotatore asimmetrico*

Il caso del rotatore asimmetrico, in cui i momenti d'inerzia sono tutti diversi, è alquanto complicato e non esiste una formula generale per gli autovalori. Discutiamo allora un metodo che si può usare in generale per trovare le soluzioni. Sia

$$(3.11) \quad H \psi_{lmn}(\alpha \beta \gamma) = E_{ln} \psi_{lmn}(\alpha \beta \gamma)$$

l'equazione agli autovalori del rotatore, dove H è data dalla (3.5). Le $\psi_{lmn}(\alpha \beta \gamma)$ sono state scelte come autofunzioni simultanee di H , \mathbf{L}^2 e L_z . Gli indici l e m corrispondono agli autovalori di \mathbf{L}^2 e di L_z , mentre n , per l fissato, corrisponde al livello E_{ln} . Dato che H è invariante per rotazioni nel sistema S , gli autovalori E_{ln} sono degeneri rispetto ad m .

Poiché H è funzione solo degli operatori \bar{L}_i , conviene esprimere lo spazio di Hilbert \mathcal{H} degli stati come somma diretta di sottospazi con l e m fissati, $\mathcal{M}^{(lm)}$, secondo la scrittura

$$(3.12) \quad \mathcal{H} = \bigoplus_{lm} \mathcal{M}^{(lm)}$$

Una base in $\mathcal{M}^{(lm)}$ è data dagli stati $|lmk\rangle$, con l e m fissati e k che prende i valori interi da $-l$ a $+l$. Pertanto la dimensione del sottospazio è $2l+1$. Ciascun sottospazio è invariante rispetto agli \bar{L}_i , per cui gli operatori \bar{L}_i vi sono rappresentati da matrici $\bar{\mathcal{L}}_i^{(l)}$ di ordine $2l+1$. Queste matrici si determinano richiedendo che esse soddisfino l'algebra (2.13), analogamente a quanto si fa per le matrici $\mathcal{L}_i^{(l)}$ nella usuale teoria del momento angolare. Con una opportuna scelta delle fasi si trova, per le rappresentazioni, il seguente risultato:

$$(3.13) \quad \bar{\mathcal{L}}_x^{(l)} = \mathcal{L}_x^{(l)}; \quad \bar{\mathcal{L}}_y^{(l)} = -\mathcal{L}_y^{(l)}; \quad \bar{\mathcal{L}}_z^{(l)} = \mathcal{L}_z^{(l)}.$$

Nel sottospazio $\mathcal{M}^{(lm)}$, H viene rappresentata, per ogni m , da una matrice che indicheremo con $H^{(l)}$ e la relativa equazione agli autovalori si riduce all'equazione algebrica

$$(3.14) \quad H^{(l)} v_{ln} = E_{ln} v_{ln}$$

Gli autovalori E_{ln} sono gli stessi della (3.11) e forniscono quindi gli autovalori dell'energia del rotatore. Per ogni l si ottengono allora $2l + 1$ livelli, tutti degeneri rispetto a m . Le componenti $(v_{ln})_k$ degli autovettori v_{ln} ci forniscono poi i coefficienti dello sviluppo delle autofunzioni del rotatore nella base delle funzioni $\mathcal{U}_{lmk}(\alpha \beta \gamma)$ e si ha quindi

$$(3.15) \quad \psi_{lmn}(\alpha \beta \gamma) = \sum_{k=-l}^l (v_{ln})_k \mathcal{U}_{lmk}(\alpha \beta \gamma)$$

4 Spettri rotazionali delle molecole

4.1 Generalità sugli spettri molecolari

Le molecole sono microsistemi costituiti da aggregati di nuclei atomici ed elettroni, intimamente legati dalle forze elettromagnetiche, ed hanno uno spettro energetico molto complesso. Una descrizione teorica di questi sistemi può esser fatta solo usando opportune approssimazioni. La prima e più importante approssimazione va sotto il nome di Born-Oppenheimer. Essa permette di separare l'energia E della molecola come la somma di tre contributi:

$$(4.1) \quad E = E^{el} + E^{vib} + E^{rot},$$

che si riferiscono rispettivamente all'energia degli elettroni, a quella del moto di vibrazione e a quella di rotazione dei nuclei. Infatti queste energie risultano molto diverse fra loro a causa della piccolezza del rapporto fra la masa m dell'elettrone e la massa dei nuclei, che indicheremo genericamente con M . Una stima dell'ordine di grandezza di queste energie si può ottenere col seguente ragionamento.

L'energia totale di un elettrone è dello stesso ordine, in valore assoluto, dell'energia cinetica media (queste sono uguali per il potenziale coulombiano). Il minimo di quest'energia si ha per gli elettroni di valenza (meno legati) e si può stimare col principio di indeterminazione. Indicando con a la dimensione della molecola, prendiamo per l'incertezza della posizione $\Delta x \simeq a$. Si ha allora $\Delta p \gtrsim \hbar/a$ e quindi $\langle T \rangle = (\Delta p)^2/2m \gtrsim \hbar^2/2ma^2$. Per l'energia minima di un elettrone si ha allora

$$(4.2) \quad E_{min}^{el} \approx \hbar^2/ma^2.$$

Dal punto di vista numerico, se prendiamo a dell'ordine di 10^{-8} cm = 0.1 nm, risulta $E^{el} \approx 0.5 \div 5$ eV, a cui corrisponde una radiazione emessa nella regione del visibile o dell'ultravioletto.

Riguardo all'energia di vibrazione, essa è dell'ordine dell'energia di un oscillatore armonico di massa M e costante elastica K , cioè $E^{vib} \simeq \hbar\sqrt{K/M}$. La costante K si può stimare supponendo che uno spostamento del nucleo dalla sua posizione di equilibrio pari alla dimensione a della molecola, corrisponda a un'energia dello stesso ordine di quella dell'elettrone. Si ha allora $Ka^2 \approx E^{el}$ e dalla (4.2) si ottiene

$$(4.3) \quad E^{vib} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} E_{min}^{el}.$$

Il valore numerico di quest'energia è dell'ordine di 0.1 eV , a cui corrisponde una radiazione nell'infrarosso.

Per l'energia di rotazione, dalla discussione del § 3 risulta che questa è dell'ordine di $E^{rot} \simeq L^2/2I$, dove I è il momento d'inerzia della molecola, che è dell'ordine di Ma^2 . Si ha quindi

$$(4.4) \quad E^{rot} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2}.$$

Numericamente quest'energia risulta dell'ordine di 10^{-3} eV, a cui corrisponde una radiazione nel lontano infrarosso.

Dalle precedenti equazioni si ricava l'importante relazione

$$(4.5) \quad E^{rot} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} E^{vib} \approx \frac{m}{M} E^{el}.$$

Poiché il rapporto m/M è circa 1/1800 per il protone e inferiore per gli altri nuclei, e quindi $\sqrt{m/M} \lesssim 1/40$, si vede che risulta $E^{rot} \ll E^{vib} \ll E^{el}$.

Alla separazione fra le regioni di energia corrisponde la separazione fra le frequenze dei moti molecolari ($\omega \approx E/\hbar$) e questo ci permette di studiare separatamente i diversi moti. Poiché il moto dei nuclei è molto più lento di quello degli elettroni, nello studiare il moto di questi ultimi i nuclei si possono considerare fermi. Per gli elettroni scriveremo allora un'equazione di Schrödinger della forma

$$(4.6) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{x}_i, \mathbf{X}_j) \right] \psi(\mathbf{x}_i) = E^{el} \psi(\mathbf{x}_i),$$

dove \mathbf{x}_i sono le coordinate degli elettroni e \mathbf{X}_j quelle dei nuclei e $V(\mathbf{x}_i, \mathbf{X}_j)$ è il potenziale coulombiano dell'intero sistema. Le coordinate dei nuclei \mathbf{X}_j compaiono nell'equazione come parametri esterni, fissi o lentamente variabili.

Il moto di vibrazione dei nuclei può essere guardato in prima approssimazione come quello di un sistema di oscillatori accoppiati, ma disaccoppiati dal moto degli elettroni, che forniscono solo una distribuzione media di carica elettrica. Occorre tuttavia considerare che i parametri fondamentali del moto dei nuclei, cioè le posizioni di equilibrio e le costanti elastiche, dipendono proprio dall'interazione con gli elettroni.

Infine nello studiare il moto di rotazione, l'intera molecola si può guardare in prima approssimazione come un corpo rigido, con i nuclei che occupano le loro posizioni medie nel sistema rotante, cioè le posizioni di equilibrio, e la massa degli elettroni può essere trascurata rispetto a quella dei nuclei.

Naturalmente i tre tipi di moto non sono del tutto indipendenti e ci sono interazioni fra il moto degli elettroni e quello di vibrazione dei nuclei, come pure fra il moto di vibrazione e quello di rotazione, ma di questi si può tener conto introducendo opportuni parametri da calcolare separatamente oppure considerandoli come piccole correzioni.

4.2 Simmetrie spaziali delle molecole

Per lo studio dei livelli rotazionali delle molecole hanno particolare importanza le simmetrie spaziali. Per *simmetria* si intende l'insieme delle trasformazioni spaziali che lasciano la configurazione della molecola uguale a sé stessa. Queste trasformazioni sono essenzialmente di due

tipi: le *rotazioni* attorno a un asse e le *riflessioni* rispetto a un piano. L'insieme di queste trasformazioni costituisce un gruppo finito, che è il gruppo di simmetria della molecola.

Se la molecola riprende la stessa configurazione dopo una rotazione attorno a un certo asse di un angolo $2\pi/n$, con n intero, quest'asse prende il nome di *asse di simmetria di ordine n* . Indicheremo una tale rotazione con C_n . Se C_n è una simmetria, evidentemente anche C_n^2, C_n^3, \dots lo sono e si ha $C_n^n = \mathbb{1}$. Una molecola può avere più di un asse di simmetria. Ad esempio la molecola di metano CH_4 ha la forma di un tetraedro, in cui l'atomo di carbonio sta al centro e gli atomi d'idrogeno stanno ai quattro vertici. È evidente che questa molecola ha quattro assi di simmetria C_3 , passanti ciascuno per il centro e per uno dei vertici.

Se la configurazione rimane la stessa per riflessione su un certo piano, questo prende il nome di *piano di simmetria*. Indicheremo con σ la riflessione sul piano. Evidentemente si ha $\sigma^2 = \mathbb{1}$.

Una molecola può avere allo stesso tempo simmetrie di rotazione e di riflessione, e allora queste trasformazioni si possono combinare insieme. Se la configurazione rimane invariata per una rotazione C_n e per una riflessione σ sul piano ortogonale all'asse di rotazione diremo che la molecola ha la simmetria S_n di *roto-riflessione di ordine n* . Si ha evidentemente $S_n = C_n\sigma = \sigma C_n$.

Tutte le simmetrie si possono ottenere combinando rotazioni e riflessioni. Un esempio importante è l'inversione rispetto a un punto (parità), che corrisponde alla roto-riflessione S_2 , cioè si può ottenere come prodotto di una rotazione C_2 (ovvero una rotazione di π attorno a un asse) per la riflessione σ rispetto al piano ortogonale all'asse di rotazione e passante per quel punto. Se la molecola è invariante per inversione rispetto a un punto O , si dice che O è un centro di simmetria.

4.3 Esempi di spettri rotazionali

Vediamo ora in modo molto sintetico come la teoria sviluppata prima si applica agli spettri rotazionali di alcune molecole semplici. Cominciamo dal caso del rotatore sferico. Perché una molecola abbia le caratteristiche di un rotatore sferico, cioè abbia i tre momenti principali d'inerzia uguali, deve avere almeno due assi di simmetria e ciascuno almeno di ordine 3.

Il caso più semplice è quello del tetraedro, che ha 4 assi di simmetria di ordine 3. Esempi di queste molecole sono il metano CH_4 , di cui si è già parlato, e il cloruro di carbonio CCl_4 , in cui il carbonio sta al centro e gli atomi di cloro stanno ai 4 vertici del tetraedro.

Un altro caso di rotatore sferico è quello del cubo, che ha tre assi di ordine 4 ed è anche invariante per riflessioni σ . Un esempio è la molecola di fluoruro di zolfo SF_6 , in cui l'atomo di zolfo sta al centro del cubo e gli atomi di fluoro stanno al centro delle facce.

In tutti questi casi, se I è il momento d'inerzia, si è visto nell'equazione (3.7) che i livelli energetici hanno la semplice forma

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

Si è anche visto che i livelli sono degeneri $(2l+1)^2$ volte, rispetto ai numeri quantici m e k .

Il caso del rotatore simmetrico si presenta quando la molecola ha un solo asse di simmetria di ordine maggiore di 2. Indichiamo con I_3 il momento d'inerzia rispetto all'asse di simmetria preso come asse z e con I_1 il momento d'inerzia rispetto a un asse ortogonale. Lo spettro dei

livelli è dato dall'equazione (3.9), che qui riscriviamo per chiarezza:

$$E_{lk} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{l(l+1)}{I_1} + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right) k^2 \right]$$

Si è visto che i livelli dipendono dai due numeri quantici l e k e sono degeneri $2l+1$ volte rispetto a m .

Osservando questa formula, si nota che lo spettro ha una forma diversa a seconda che sia $I_1 > I_3$ oppure $I_1 < I_3$. Infatti nel primo caso il contributo proporzionale a k^2 è positivo, mentre nel secondo caso è negativo. Il primo caso corrisponde a una molecola che ha forma allungata lungo l'asse di simmetria, mentre il secondo corrisponde a una molecola di forma schiacciata. Appartiene al primo tipo la molecola di ammoniaca NH_3 , che ha la forma di una piramide regolare con l'azoto al vertice e gli atomi d'idrogeno alla base. Appartiene invece al secondo tipo la molecola di benzene C_6H_6 , che ha una forma piatta costituita —sempre secondo un modello approssimativo— da un doppio anello esagonale, con i sei atomi di carbonio sull'esagono interno e quelli d'idrogeno sull'esagono esterno.