



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Fisica

Dissertazione di Laurea Triennale

Spettroscopia Raman e simmetrie: il caso del benzene

Studente

Francesco Peronaci

Relatore

Dr. Tullio Scopigno

Anno accademico 2008/2009

Sommario

Questa dissertazione è uno studio dell'applicazione in spettroscopia dell'effetto Raman e della teoria delle simmetrie. In particolare si tratta l'applicazione all'analisi dei modi e delle frequenze di vibrazione normali delle molecole.

A partire da semplici modelli di molecola, si introduce il fenomeno della diffusione di radiazione elettromagnetica. Si parla di effetto Raman quando, a causa dell'interazione con i moti rotazionali e vibrazionali della molecola, la diffusione è anelastica.

Si tratta, quindi, il concetto di simmetrie molecolari. Da un'analisi di tali simmetrie, con l'ausilio di risultati della teoria dei gruppi, è possibile ricavare le caratteristiche dello spettro della molecola.

Infine vengono applicati questi concetti all'analisi dello spettro della molecola del benzene C_6H_6 .

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Teoria classica della diffusione	1
2	Effetto Raman	5
2.1	Derivazione classica	5
2.2	Derivazione quantistica	7
2.3	Applicazione allo studio dei moti vibrazionali molecolari . . .	13
3	Simmetrie	16
3.1	Gruppi di simmetria puntuali	16
3.2	Simmetria delle coordinate normali	18
3.3	Regole di selezione	21
4	Il caso del benzene	24
A	Passaggi matematici	28
B	Tavole dei caratteri	30
	Bibliografia	32

Capitolo 1

Introduzione

La spettroscopia ottica è lo studio dell'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia. In un classico esperimento, si fa incidere un fascio di radiazione su un campione di materia e si rileva la radiazione trasmessa dal campione, o quella diffusa ad un certo angolo. Dall'analisi della radiazione rilevata si deducono informazioni sul campione di materia.

In particolare nella spettroscopia di emissione o di assorbimento si osserva la presenza, o la mancanza rispetto alla radiazione incidente, di radiazione a una certa frequenza ν . Da questo si deduce che il campione ha emesso (o assorbito) radiazione di quella frequenza e quindi che la differenza in energia tra due dei suoi stati stazionari è $\Delta E = h\nu$.

La spettroscopia Raman sfrutta invece la diffusione anelastica della radiazione. In questo processo, il campione diffonde radiazione a frequenza ν' diversa dalla frequenza della radiazione incidente ν . La differenza $\Delta E = h(\nu' - \nu)$ è interpretata come scambio energetico tra campo elettromagnetico e campione.

In seguito ci limitiamo allo studio dell'interazione tra radiazione e singola molecola. Trascureremo quindi l'interazione tra molecole del campione. Sperimentalmente siamo in questa condizione quando il campione da analizzare è in uno stato gassoso e abbastanza rarefatto.

1.1 Teoria classica della diffusione

Un'onda elettromagnetica è costituita da un campo elettrico e uno magnetico oscillanti. Nel vuoto le direzioni di oscillazione dei campi e di propagazione dell'onda formano una terna di assi mutuamente ortogonali (onda trasversa).

In presenza di materia, questa viene polarizzata, ovvero vengono indotti dei momenti di multipolo elettrici e magnetici. La diffusione della radiazione è dovuta a questi momenti indotti.

Prendiamo un modello di molecola costituito da una sfera dielettrica rigida di raggio a . Consideriamo inoltre la condizione di grandi lunghezze d'onda: $\lambda \gg a$. In questo caso la radiazione diffusa è dovuta unicamente al dipolo elettrico indotto. Le dimensioni caratteristiche molecolari sono $a \sim nm$ quindi per radiazione, ad esempio, nello spettro del visibile ($\lambda \sim 400 \div 700 nm$) tale condizione è soddisfatta.

Se il campo elettrico incidente sulla molecola è $\mathbf{E}_0 = \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 e^{-i\omega t}$, questa assumerà un momento di dipolo elettrico:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0 = \alpha \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 e^{-i\omega t} = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.1)$$

dove il tensore di polarizzabilità α dipende dalle caratteristiche della molecola e descrive la sua tendenza a essere polarizzata da un campo elettrico esterno. Nel caso del nostro semplice modello α è uno scalare.

Dalla teoria classica dell'elettromagnetismo, nella gauge di Lorentz:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \quad (1.2)$$

e lavorando in unità Gaussiane, abbiamo [1]:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ &\simeq \frac{1}{cr} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}', t - \frac{r}{c}) d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{cr} \dot{\mathbf{p}}(t - \frac{r}{c}) \\ &= -ik \frac{e^{ikr}}{r} \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (1.3)$$

dove ci siamo posti nell'approssimazione di campo lontano:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq |\mathbf{r}| = r.$$

e abbiamo sfruttato, tramite un'integrazione per parti:

$$\begin{aligned} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= - \int \mathbf{r} \nabla \cdot (\mathbf{J}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int \mathbf{r} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\mathbf{r} = \dot{\mathbf{p}} \\ \frac{\omega}{c} &= k \end{aligned}$$

Dal potenziale vettore \mathbf{A} è quindi possibile ricavare i campi. Trascurando i termini di ordine superiore a $\frac{1}{r}$:

$$\mathbf{E} = k^2 \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\omega t} (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{p}_0) \times \hat{\mathbf{n}} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{B} = \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{E} \quad (1.5)$$

dove $\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{r}}{r}$. Quindi l'intensità della radiazione diffusa nella direzione $\hat{\mathbf{n}}$ è:

$$I = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{E} \times \mathbf{B}|^2 = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{E}|^2 = \frac{c}{8\pi} \frac{k^4}{r^2} |(\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{p}_0) \times \hat{\mathbf{n}}|^2 = \frac{c}{8\pi} \frac{k^4}{r^2} p_0^2 \sin^2 \gamma \quad (1.6)$$

dove $\gamma = \langle \mathbf{p}_0, \hat{\mathbf{n}} \rangle$. Essendo $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}$, l'intensità della radiazione diffusa è proporzionale alla quarta potenza della frequenza. Questa dipendenza è caratteristica della diffusione a grandi lunghezze d'onda.

Nel trattare fenomeni di diffusione, si definisce la sezione d'urto differenziale come la potenza irradiata in direzione $\hat{\mathbf{n}}$ con polarizzazione $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ per unità di angolo solido e per unità di flusso incidente in direzione $\hat{\mathbf{n}}_0$ con polarizzazione $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_0$. Questa ha quindi le dimensioni di una superficie ed è data da¹:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\boldsymbol{\epsilon}}; \hat{\mathbf{n}}_0, \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_0) &= r^2 \frac{\frac{c}{8\pi} \frac{k^4}{r^2} |\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^* \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{p}_0) \times \hat{\mathbf{n}}|^2}{\frac{c}{8\pi} E_0^2} \\ &= k^4 \alpha^2 |\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_0|^2. \end{aligned} \quad (1.7)$$

dove abbiamo usato la (1.1) e l'ortogonalità tra $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ e $\hat{\mathbf{n}}$

In particolare, definendo il piano di incidenza come il piano contenente i vettori $\hat{\mathbf{n}}_0$ e $\hat{\mathbf{n}}$, possiamo essere interessati alla sezione d'urto per radiazione emessa con polarizzazione $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\perp}$ perpendicolare a tal piano o $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\parallel}$ parallela:

$$\frac{d\sigma_{\parallel}}{d\Omega} = k^4 \alpha^2 |\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\parallel}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_0|^2 = k^4 \alpha^2 \cos^2 \theta \cos^2 \phi \quad (1.8)$$

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = k^4 \alpha^2 |\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\perp}^* \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_0|^2 = k^4 \alpha^2 \sin^2 \phi \quad (1.9)$$

dove, con riferimento alla figura 1.1, abbiamo scomposto $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_0 = \cos \phi \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{0\parallel} + \sin \phi \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{0\perp}$.

¹Per polarizzazioni circolari $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ è complesso, dunque nel prodotto scalare bisogna usare il coniugato $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^*$.

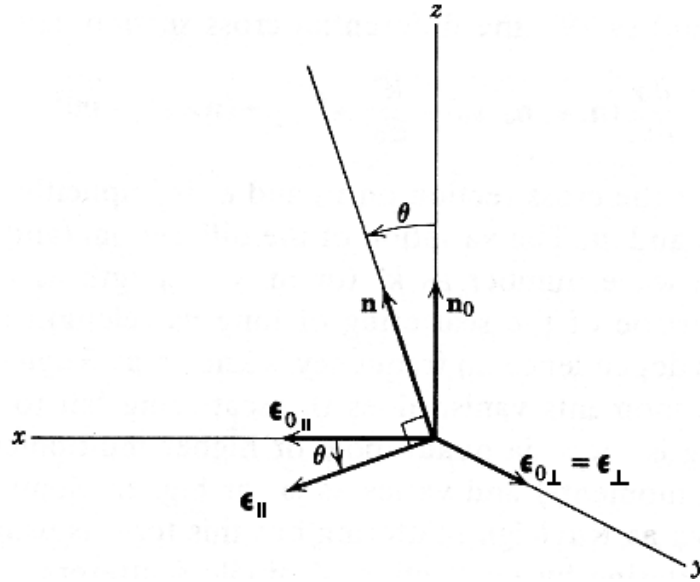


Figura 1.1: Schema di diffusione.

Infine, se la radiazione incidente non è polarizzata, possiamo mediare su tutte le direzioni di $\hat{\epsilon}_0$ ottenendo

$$\frac{d\sigma_{\parallel}}{d\Omega} = \frac{k^4 \alpha^2}{2} \cos^2 \theta \quad (1.10)$$

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = \frac{k^4 \alpha^2}{2} \quad (1.11)$$

dalle quali possiamo definire il grado di polarizzazione della radiazione diffusa:

$$\Pi(\theta) = \frac{\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} - \frac{d\sigma_{\parallel}}{d\Omega}}{\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\parallel}}{d\Omega}} = \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}. \quad (1.12)$$

Sommando le (1.10) e (1.11) otteniamo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k^4 \alpha^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.13)$$

mentre per l'intensità:

$$I = \frac{c}{8\pi} \frac{k^4}{r^2} \alpha^2 E_0^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.14)$$

Avremo quindi luce completamente polarizzata e minima intensità per $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$, luce non polarizzata e massima intensità per $\theta = \pm \pi$.

Capitolo 2

Effetto Raman

L'effetto Raman è il fenomeno di diffusione anelastica della radiazione elettromagnetica dovuto all'interazione con i moti rotazionali e vibrazionali della molecola. In un esperimento di spettroscopia Raman si fa incidere sul campione della radiazione monocromatica e si rileva la radiazione diffusa. Nello spettro così ottenuto, si osserva una linea intensa alla stessa frequenza della radiazione incidente (diffusione Rayleigh) e delle linee meno intense a frequenze maggiori e minori (diffusione Raman). L'effetto Raman si può derivare in fisica classica, tuttavia per una completa comprensione del fenomeno è necessaria la teoria quantistica.

2.1 Derivazione classica

Nel capitolo precedente abbiamo visto che, inducendo nella molecola un dipolo elettrico oscillante con legge armonica, questo emette radiazione con la stessa frequenza delle sue oscillazioni. Vediamo ora che, se nel sistema di riferimento del campo elettrico incidente (sistema del laboratorio) la polarizzabilità α dipende dal tempo, la legge di oscillazione del dipolo indotto è data dalla sovrapposizione di più termini armonici e quindi la molecola irraggia a diverse frequenze.

La polarizzabilità può dipendere dal tempo se:

- la molecola sta ruotando.
- la molecola sta cambiando configurazione interna (lunghezza dei legami e angoli fra questi).

Consideriamo, ad esempio, un modello di molecola biatomica costituito da due masse puntiformi ai capi di una molla che ne schematizza il legame. Nel

primo caso α è costante nel sistema di riferimento solidale alla molecola ma, poichè questa sta ruotando, nel sistema del laboratorio avremo:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\omega_V t)$$

dove il fattore 2 è dovuto al fatto che l'ellissoide si presenta uguale dopo una rotazione di π .

Nel secondo caso α dipende dal tempo in quanto la 'forma' della molecola cambia nel tempo. Con riferimento al nostro modello di molecola biatomica, chiamiamo R la distanza tra i due atomi. Questo è evidentemente l'unico grado di libertà interno della molecola e sarà $\alpha = \alpha(R)$. Per effetto dell'agitazione termica e della loro interazione, gli atomi oscillano attorno a una configurazione di equilibrio:

$$R = R_0 + \delta \cos(\omega_V t)$$

Se supponiamo piccole queste oscillazioni, $\delta \ll R_0$, possiamo sviluppare α in serie di Taylor attorno R_0 :

$$\begin{aligned} \alpha(R) &= \alpha(R_0) + \alpha'(R_0)(R - R_0) \\ &= \alpha(R_0) + \alpha'(R_0)\delta \cos(\omega_V t) \\ &= \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_V t) \end{aligned}$$

Calcoliamo quindi il dipolo indotto quando un campo $\mathbf{E}_0 = \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 \cos(\omega t)$ incide su una molecola in vibrazione:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \alpha \mathbf{E}_0 \\ &= (\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_V t)) \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 \cos(\omega t) \\ &= \alpha_0 \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 \cos(\omega t) + \alpha_1 \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 \cos(\omega_V t) \cos(\omega t) \\ &= \alpha_0 \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \hat{\mathbf{e}}_0 E_0 (\cos((\omega + \omega_V)t) + \cos((\omega - \omega_V)t)) \\ &= \mathbf{p}_0 \cos(\omega t) + \mathbf{p}_1 \cos((\omega + \omega_V)t) + \mathbf{p}_1 \cos((\omega - \omega_V)t). \end{aligned} \tag{2.1}$$

Il momento indotto è quindi la somma di tre termini oscillanti con frequenze diverse. Il campo elettrico \mathbf{E} è lineare nel dipolo \mathbf{p} e sarà dato quindi dalla somma dei campi elettrici prodotti dai tre termini del dipolo:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{e^{ikr}}{r} k^2 ((\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{p}_0) \times \hat{\mathbf{n}}) e^{-i\omega t} \\ &+ \frac{e^{ik'r}}{r} k'^2 ((\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{p}_1) \times \hat{\mathbf{n}}) e^{-i(\omega - \omega_V)t} \\ &+ \frac{e^{ik''r}}{r} k''^2 ((\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{p}_1) \times \hat{\mathbf{n}}) e^{-i(\omega + \omega_V)t} \end{aligned} \tag{2.2}$$

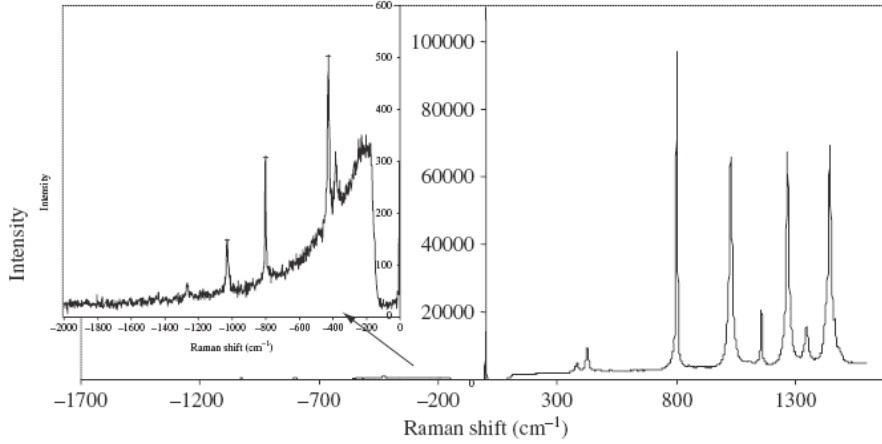


Figura 2.1: Spettro Raman. La componente anti-Stokes (a sinistra) è molto meno intensa della Stokes (a destra). Entrambe sono molto meno intense del picco di diffusione Rayleigh (al centro, fuori scala).

dove:

$$k = \frac{\omega}{c} \quad k' = \frac{\omega - \omega_V}{c} \quad k'' = \frac{\omega + \omega_V}{c}.$$

Per ottenere l'intensità dobbiamo prendere il modulo quadro del campo. Avremo i quadrati delle tre componenti del campo elettrico e i doppi prodotti tra queste, che però hanno media sul periodo nulla. Mediando nel tempo quindi:

$$I = \frac{c}{8\pi} \left(\frac{k^4}{r^2} p_0^2 + \frac{k'^4}{r^2} p_1^2 + \frac{k''^4}{r^2} p_1^2 \right) \sin^2 \phi \quad (2.3)$$

L'intensità diffusa, che è la quantità fisica osservabile, è data dunque da tre componenti. La prima è dovuta alla diffusione Rayleigh, a frequenza ν . Le altre due sono dovute alla diffusione Raman a frequenza $\nu - \nu'$ (Stokes) e $\nu + \nu'$ (anti-Stokes). La componente Rayleigh è molto più intensa di quelle Raman poichè $p_1^2 \ll p_0^2$, essendo $\alpha_1 \ll \alpha_0$.

La trattazione classica non spiega perchè sperimentalmente si trova che $I_{anti-Stokes} < I_{Stokes}$. Per una derivazione più completa bisogna ricorrere alla teoria quantistica.

2.2 Derivazione quantistica

In meccanica quantistica possiamo interpretare l'interazione tra campo e molecola come una perturbazione del sistema composto dal campo e dalla

molecola non interagenti.

Nella cosiddetta approssimazione adiabatica, consideriamo il sistema imperturbato per $t \rightarrow \pm\infty$. Per questi tempi possiamo scrivere

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{rad} \quad (2.4)$$

dove \hat{H}_{mol} è l'Hamiltoniana della molecola:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \Phi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.5)$$

e \hat{H}_{rad} è l'Hamiltoniana del campo elettromagnetico quantizzato:

$$\hat{H}_{rad} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}, \lambda} (n_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2}). \quad (2.6)$$

Nella quantizzazione del campo, decompongo il potenziale vettore \mathbf{A} (e quindi i campi \mathbf{E} e \mathbf{B} che ne dipendono linearmente) in una combinazione lineare di onde piane con vettore d'onda \mathbf{k} e polarizzazione $\hat{\epsilon}$. In opportune coordinate canoniche, l'Hamiltoniana del campo è data dalla somma delle Hamiltoniane di ogni modo di oscillazione, ciascuna isomorfa a quella di un oscillatore armonico di pulsazione $\omega = kc$. Il quanto di eccitazione del modo $(\mathbf{k}, \hat{\epsilon})$ è detto fotone.

Il processo di diffusione consiste quindi nell'assorbimento di un fotone incidente con vettore d'onda \mathbf{k} , polarizzazione $\hat{\epsilon}$ e energia $\hbar\omega$ e nell'emissione del fotone diffuso con vettore d'onda \mathbf{k}' , polarizzazione $\hat{\epsilon}'$ e energia $\hbar\omega'$.

L'Hamiltoniana dell'interazione campo-molecola è:

$$\hat{V}_{int} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2 \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_1 = \sum_i \frac{q_i}{m_i c} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_2 = \sum_i \frac{q_i^2}{2m_i c^2} A_i^2 \quad (2.9)$$

dove \mathbf{A}_i è l'operatore potenziale vettore:

$$\mathbf{A}_i = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} (a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}) \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (2.10)$$

Gli operatori $a_{\mathbf{k}\lambda}$ e $a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ sono gli operatori di distruzione e creazione di un fotone con vettore d'onda \mathbf{k} e polarizzazione λ , dove λ può assumere due valori corrispondenti alle due polarizzazioni indipendenti. La loro azione su uno stato stazionario del campo è:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger |\cdots n_{\mathbf{k}\lambda} \cdots\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda} + 1} |\cdots n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 \cdots\rangle \\ a_{\mathbf{k}\lambda} |\cdots n_{\mathbf{k}\lambda} \cdots\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}} |\cdots n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 \cdots\rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Per $t \rightarrow \pm\infty$ il sistema si trova in stati stazionari:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 |i\rangle &= E_i |i\rangle \\ \widehat{H}_0 |f\rangle &= E_f |f\rangle \end{aligned}$$

Poichè per questi tempi molecola e campo non interagiscono, $|i\rangle$ e $|f\rangle$ sono dati dal prodotto diretto di stati stazionari della molecola e del campo:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle |A\rangle \\ |f\rangle &= |0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle |B\rangle \end{aligned}$$

dove:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{mol} |A\rangle &= E_A |A\rangle & \widehat{H}_{mol} |B\rangle &= E_B |B\rangle \\ \widehat{H}_{rad} |1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle &= \hbar\omega |1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle & \widehat{H}_{rad} |0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle &= \hbar\omega' |0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned} E_i &= E_A + \hbar\omega \\ E_f &= E_B + \hbar\omega'. \end{aligned}$$

La probabilità di transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$, per unità di tempo, è data dalla regola d'oro di Fermi:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\widehat{T}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2.12)$$

dove $\langle f|\widehat{T}|i\rangle$ è la matrice di transizione:

$$\langle f|\widehat{T}|i\rangle = \delta_{if} + \langle f|\widehat{V}_{int}|i\rangle + \sum_{l \neq i} \frac{\langle f|\widehat{V}_{int}|l\rangle \langle l|\widehat{V}_{int}|i\rangle}{E_i - E_l} + \dots \quad (2.13)$$

sviluppata ai vari ordini nella perturbazione.

Il potenziale vettore \mathbf{A} è lineare negli operatori di creazione e distruzione quindi, applicato ad uno stato stazionario del campo, esso dà una combinazione lineare di stati ciascuno differenti da quello iniziale per una sola unità di un solo numero occupazionale $n_{\mathbf{k},\lambda}$. L'elemento di matrice di \mathbf{A} per la diffusione è quindi nullo, in quanto in questo caso lo stato finale differisce da quello iniziale per il valore di due numeri occupazionali ($n_{\mathbf{k}\lambda}$ e $n_{\mathbf{k}'\lambda'}$).

Calcoliamo invece A_i^2 :

$$A_i^2 = \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \sum_{\mathbf{k},\lambda;\mathbf{k}',\lambda'} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}} (a_{\mathbf{k}'\lambda'} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i} + a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i} + a_{\mathbf{k}'\lambda'} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i} + a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i}) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \quad (2.14)$$

che quindi ha elementi di matrice per la diffusione diversi da zero.

La matrice di transizione per processi di diffusione è data quindi dai termini al secondo ordine:

$$\langle f|\hat{T}|i\rangle = K_2^{(1)} + K_1^{(2)} \quad (2.15)$$

dove:

$$K_2^{(1)} = \langle f|\sum_i \frac{q_i^2}{2m_i c^2} A_i^2|i\rangle \quad (2.16)$$

$$K_1^{(2)} = \sum_{l \neq i} \frac{\langle f|\sum_i \frac{q_i}{m_i c} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i|l\rangle \langle l|\sum_i \frac{q_i}{m_i c} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i|i\rangle}{E_i - E_l} \quad (2.17)$$

e quindi $K_2^{(1)}$ è al secondo ordine nell'interazione, $K_1^{(2)}$ è al secondo ordine nella teoria delle perturbazioni.

In approssimazione di dipolo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \simeq 1$, tenendo presenti le (2.11):

$$\begin{aligned} K_2^{(1)} &= \frac{\pi\hbar}{V} \sqrt{\frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \times \\ &\times \sum_i \frac{q_i^2}{m_i} \langle B|\langle 0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'}|(a_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger + a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i} |1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle |A\rangle = \\ &= \frac{\pi\hbar}{V} \sqrt{\frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'}^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \delta_{BA} \sum_i \frac{q_i^2}{m_i}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

$K_2^{(1)}$ è quindi nullo per transizioni in cui $|A\rangle \neq |B\rangle$ come nel caso di diffusione Raman.

Nel calcolare $K_1^{(2)}$ teniamo presente che, per ottenere termini non nulli, lo stato intermedio $|l\rangle$ può essere di due tipi:

$$\begin{aligned} |l\rangle &= |0_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle |I\rangle \\ |l\rangle &= |1_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'}\rangle |I\rangle \end{aligned}$$

dove $|I\rangle$ è lo stato intermedio per la molecola. Avremo quindi:

$$\begin{aligned} K_1^{(2)} &= \sum_I \frac{\langle B | \langle 0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'} | \widehat{V}_1 | 0_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle | I \rangle \langle I | \langle 0_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} | \widehat{V}_1 | 1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle | A \rangle}{E_A + \hbar\omega - E_I} + \\ &+ \frac{\langle B | \langle 0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'} | \widehat{V}_1 | 1_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle | I \rangle \langle I | \langle 1_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'} | \widehat{V}_1 | 1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle | A \rangle}{E_A - E_I - \hbar\omega'} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Sviluppiamo il primo addendo:

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi\hbar}{V\sqrt{\omega_k\omega_{k'}}} \sum_I \frac{1}{E_A + \hbar\omega - E_I} \times \\ & \times \langle B | \langle 0_{\mathbf{k}\lambda}, 1_{\mathbf{k}'\lambda'} | \sum_i \frac{q_i}{m_i} \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} a_{\mathbf{k}'\lambda'}^\dagger e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i} | 0_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle | I \rangle \times \\ & \times \langle I | \langle 0_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} | \sum_j \frac{q_j}{m_j} \mathbf{p}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} | 1_{\mathbf{k}\lambda}, 0_{\mathbf{k}'\lambda'} \rangle | A \rangle = \\ & = \frac{2\pi\hbar e^2}{m^2 V \sqrt{\omega_k\omega_{k'}}} \sum_I \frac{1}{E_A + \hbar\omega - E_I} \sum_i \frac{q_i}{m_i} \langle B | \mathbf{p}_i | I \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} \sum_j \frac{q_j}{m_j} \langle I | \mathbf{p}_j | A \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} = \\ & = \frac{2\pi}{\hbar V \sqrt{\omega_k\omega_{k'}}} \sum_I \frac{(E_I - E_B)(E_I - E_A)}{E_A + \hbar\omega - E_I} (\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

dove abbiamo introdotto l'operatore momento di dipolo elettrico:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (2.21)$$

e abbiamo sfruttato:

$$\langle B | \mathbf{p} | I \rangle = m \langle B | \dot{\mathbf{r}} | I \rangle = -i \frac{m}{\hbar} \langle B | [\mathbf{r}, \widehat{H}] | I \rangle = i \frac{m}{\hbar} (E_B - E_I) \langle B | \mathbf{r} | I \rangle. \quad (2.22)$$

Sviluppando il secondo addendo della (2.19) in modo analogo, abbiamo infine:

$$\begin{aligned}
K_1^{(2)} &= \frac{2\pi}{\hbar V \sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \sum_I (E_I - E_B)(E_I - E_A) \times \\
&\times \left(\frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_A + \hbar\omega - E_I} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'})}{E_A - E_I - \hbar\omega'} \right) \\
&= \frac{2\pi\hbar\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}}{V} \sum_I \left(\frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_A + \hbar\omega - E_I} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'})}{E_A - E_I - \hbar\omega'} \right)
\end{aligned} \tag{2.23}$$

dove l'uguaglianza è giustificata in appendice A.

Introduciamo il tensore di polarizzabilità:

$$\mathbf{P}_{BA} = \sum_I \frac{\boldsymbol{\mu}_{BI} \boldsymbol{\mu}_{IA}}{E_A + \hbar\omega - E_I} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{IA} \boldsymbol{\mu}_{BI}}{E_A - E_I - \hbar\omega'} \tag{2.24}$$

tale notazione è giustificata dal fatto che questa somma può effettivamente essere rappresentata come elemento di matrice di un tensore [3].

Possiamo quindi scrivere la (2.23):

$$K_1^{(2)} = \frac{2\pi\hbar\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}}{V} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{BA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}. \tag{2.25}$$

Dalla (2.12) abbiamo quindi la probabilità di transizione per unità di tempo:

$$W_{fi} = \frac{(2\pi)^3 \hbar}{V^2} \omega_k \omega_{k'} |\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{BA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 \delta(E_f - E_i). \tag{2.26}$$

Introducendo la densità degli stati finali del fotone:

$$\rho(\mathbf{k}') d\mathbf{k}' = \frac{V}{(2\pi)^3} k'^2 dk' d\Omega. \tag{2.27}$$

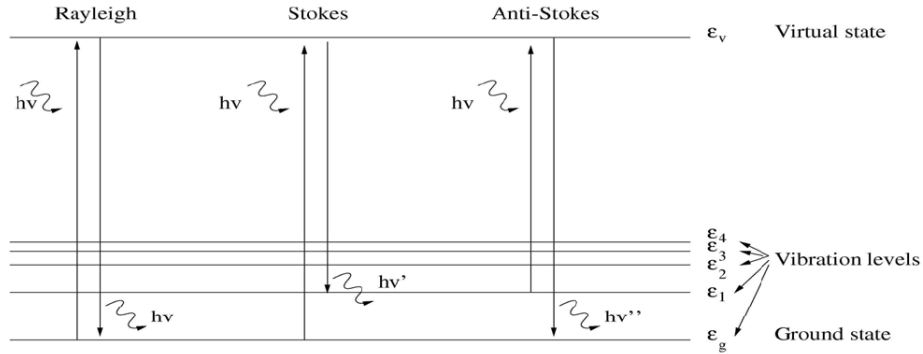
e il flusso per fotone incidente $\Phi_{inc} = \frac{c}{V}$, possiamo scrivere la sezione d'urto per diffusione di un fotone con vettore d'onda tra \mathbf{k}' e $\mathbf{k}' + \Delta\mathbf{k}'$:

$$d\sigma = \frac{W_{fi} \rho(\mathbf{k}') d\mathbf{k}'}{\Phi_{inc}} = \hbar c k'^3 |\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{BA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 \delta(E_f - E_i) dk' d\Omega \tag{2.28}$$

e la sezione d'urto differenziale:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} = k k'^3 |\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{BA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 \delta(E_f - E_i). \tag{2.29}$$

Figura 2.2: Schema quantistico per effetto Raman



Infine, se sommiamo su tutti gli stati $|A\rangle$ e $|B\rangle$ che rispettano la conservazione dell'energia $E_B - E_A = \hbar(\omega - \omega')$, pesando gli stati iniziali con una probabilità data dalla distribuzione di Boltzmann $P(A) = \frac{e^{-\frac{E_A}{k_B T}}}{\sum_A e^{-\frac{E_A}{k_B T}}}$, otteniamo la sezione d'urto indipendentemente dagli stati molecolari coinvolti:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} = k k'^3 \sum_A P(A) \sum_B |\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}'\lambda'} \cdot \mathbf{P}_{BA} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}|^2 \delta(E_A - E_B - \hbar \Delta \omega). \quad (2.30)$$

Le regole di selezione Raman sono quindi le regole di selezione del tensore polarizzabilità. La trattazione quantistica giustifica la maggiore intensità delle linee *Stokes* rispetto a quelle *anti-Stokes*. Infatti nel primo caso $E_A - E_B = \hbar(\omega' - \omega) < 0$ e dunque la molecola passa da uno stato meno energetico a uno più energetico. Nel secondo caso avviene il contrario. Poichè gli stati a bassa energia sono più popolati di quelli ad alta energia, è più probabile una diffusione di tipo *Stokes* e quindi la corrispondente linea è più intensa.

2.3 Applicazione allo studio dei moti vibrazionali molecolari

Abbiamo visto che, se i moti vibrazionali e rotazionali della molecola ne modulano il tensore di polarizzabilità α , le loro frequenze compaiono nello spettro della radiazione diffusa. In particolare queste corrispondono al Raman-shift, ovvero la differenza $\Delta \nu = \nu - \nu'$, e sono dell'ordine $1 \div 10 \text{ cm}^{-1}$ per le rotazioni e $100 \div 10000 \text{ cm}^{-1}$ per le vibrazioni. L'unità cm^{-1} è molto usata in spettroscopia e corrisponde a $\simeq 3 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$.

Le informazioni che possiamo trarre da uno spettro Raman sono dello stesso tipo di quelle ottenibili da uno spettro di assorbimento. La differenza è che in questo caso sono osservabili (IR-attive¹) solo le frequenze dei moti che modulano il vettore momento di dipolo elettrico della molecola μ .

In generale quindi una frequenza Raman-attiva può non essere IR-attiva e viceversa. In questo senso i due metodi spettroscopici sono complementari.

Trattiamo più da vicino il problema delle frequenze vibrazionali. Prendiamo un modello di molecola costituito da N masse puntiformi interagenti, quindi con $6N$ gradi di libertà di cui 3 traslazionali e 3 rotazionali (2 per le molecole lineari). I rimanenti $6N - 6$ ($6N - 5$) sono gradi di libertà vibrazionali.

Per ricavare le frequenze di vibrazione, si cercano delle coordinate che, in approssimazione di piccole oscillazioni, soddisfino una legge oraria di tipo armonico l'una indipendentemente dalle altre. Tali coordinate sono dette normali e il moto della molecola associato è detto modo normale di vibrazione. In coordinate normali l'energia cinetica e potenziale della molecola sono:

$$T = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad (2.31)$$

e quindi l'equazione del moto e la soluzione:

$$\ddot{Q}_k = -\lambda_k Q_k \quad (2.32)$$

$$Q_k = A_k \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \phi_k) \quad (2.33)$$

con $\nu_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi}$ detta frequenza normale di vibrazione. Di queste $6N$ frequenze, 6 (5 per le molecole lineari) sono nulle poichè corrispondono ai gradi di libertà traslazionali e rotazionali. Le rimanenti $6N - 6$ ($6N - 5$) sono le frequenze che, se corrispondono a modi di vibrazione che modulano α e/o μ , compaiono nello spettro Raman e/o di assorbimento.

Il problema che si pone è quindi quello di calcolare modi e frequenze normali e capire se esse sono attive Raman/IR. Si può quindi fare un confronto con lo spettro ottenuto sperimentalmente in modo da poter verificare la bontà del nostro modello di molecola.

In un generico sistema di $6N$ coordinate $\{\eta\}$ l'energia cinetica e potenziale sono funzioni $T(\{\dot{\eta}\})$ e $V(\{\eta\})$. Assumendo la configurazione di equilibrio $\{\eta^0\}$, possiamo prendere le coordinate $q_k = \eta_k - \eta_k^0$ e sviluppare $T(\{\dot{q}\})$ e

¹IR sta per 'infrarosso', ad indicare la zona dello spettro elettromagnetico in cui sono le frequenze roto-vibrazionali.

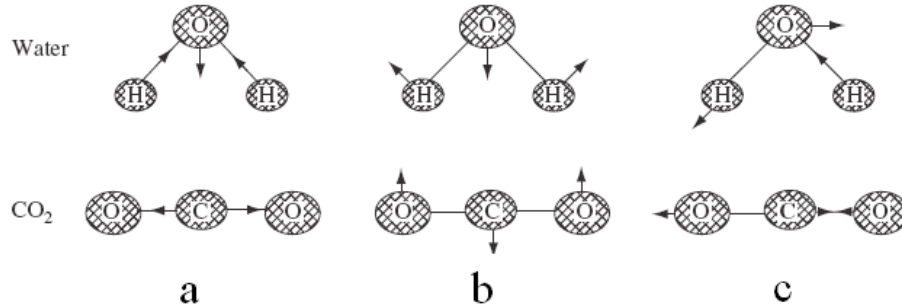


Figura 2.3: Modi normali delle molecole di acqua (H_2O) e anidride carbonica (CO_2): (a) stretching simmetrico; (b) bending; (c) stretching asimmetrico.

$V(\{q\})$ attorno $\{\eta^0\}$ ottenendo:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad V = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} q_i q_j \quad (2.34)$$

e per l'equazione del moto:

$$\sum_j T_{ij} \ddot{q}_j = \sum_j V_{ij} q_j. \quad (2.35)$$

Per trovare le coordinate normali occorre quindi risolvere il complicato problema della diagonalizzazione simultanea delle due matrici (T_{ij}) e (V_{ij}). Nel capitolo seguente vedremo come si possano ottenere il numero di frequenze normali di vibrazione, la loro degenerazione e la loro presenza (o assenza) negli spettri Raman e infrarosso senza affrontare tale calcolo.

Capitolo 3

Simmetrie

Si dice che una molecola possiede delle simmetrie se esistono degli operatori che, agendo sulla configurazione della molecola all'equilibrio, ne danno una configurazione equivalente. Per equivalente, si intende una configurazione la cui unica differenza è che sono state permutate le posizioni di atomi indistinguibili tra loro (vedi figura 3.1). E' importante notare che le simmetrie molecolari non sono determinate solo dalla disposizione geometrica degli atomi ma anche dal tipo di legami tra questi.

3.1 Gruppi di simmetria puntuali

L'insieme degli operatori di simmetria di una molecola è un gruppo, ovvero un insieme \mathcal{G} in cui è definita un'operazione tali che:

- $\exists E \in \mathcal{G} : EA = AE = A \quad \forall A \in \mathcal{G};$
- $AB \in \mathcal{G} \quad \forall A, B \in \mathcal{G};$

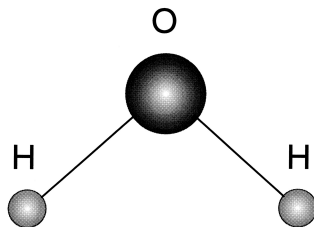


Figura 3.1: Nella molecola di acqua non è possibile distinguere i due atomi di idrogeno.

- $A(BC) = (AB)C \quad \forall A, B, C \in \mathcal{G}$;
- $\forall A \in \mathcal{G} \quad \exists A^{-1} \in \mathcal{G} : AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

L'elemento geometrico rispetto al quale agisce l'operatore di simmetria è detto elemento di simmetria. In particolare si parla di gruppi puntuali in quanto gli operatori di simmetria di una molecola lasciano invariato almeno un punto. Questi possono essere:

- E operatore identità;
- C_n rotazione secondo un asse di un angolo $\frac{2\pi}{n}$;
- σ riflessione secondo un piano;
- S_n rotazione secondo un asse di un angolo $\frac{2\pi}{n}$ seguita da una riflessione secondo un piano perpendicolare a tale asse;
- i inversione di coordinate rispetto un punto.

Quindi C_n lascia invariato un asse, σ un piano, S_n e i un punto. Notiamo che $\sigma = S_1$, $i = S_2$ e $E = C_1$ quindi in definitiva abbiamo solo due operatori di simmetria: le rotazioni proprie C_n e le rotazioni improprie S_n .

La nozione di gruppo di simmetria ci permette di classificare le molecole secondo il loro gruppo di appartenenza¹:

- C_n : molecole che hanno un asse C_n .
- C_{nh} : molecole che hanno un asse C_n e un piano σ_h ². Questi implicano un asse S_n e, per n pari, un asse $S_{\frac{n}{2}}$.
- C_{nv} : molecole che hanno un asse C_n e n piani σ_v .
- D_n : come C_n con altri n assi C_2 perpendicolari all'asse C_n .
- D_{nh} : come D_n con un piano σ_h . Questi implicano un asse S_n e, per n pari, un asse $S_{\frac{n}{2}}$.
- D_{nd} : come D_n con altri n piani σ_d .

¹Nel seguito, con abuso di linguaggio, useremo lo stesso simbolo per l'operatore di simmetria e l'elemento di simmetria corrispondente.

²Un pedice h indica che il piano è perpendicolare all'asse C_n . Un pedice v indica che il piano contiene l'asse C_n e l'eventuale asse C_2 perpendicolare a esso. Un pedice d indica che il piano contiene l'asse C_n e biseziona l'angolo tra due assi C_2 .

A questi si aggiungono i gruppi \mathcal{I} , \mathcal{I}_d , \mathcal{I}_h , \mathcal{O} , \mathcal{O}_h , \mathcal{J} e \mathcal{J}_h .

Prendiamo ora un insieme di coordinate $\{q\}$ che descrivano la configurazione della molecola. Possiamo esprimere analiticamente l'azione di un operatore $R \in \mathcal{G}$ tramite la trasformazione:

$$q'_i = \sum_j R_{ij} q_j \quad (3.1)$$

che lega le coordinate delle due configurazioni prima e dopo l'applicazione di R .

In generale, possiamo prendere un insieme di funzioni ad un valore $\{\psi(q)\}$ tali che quando agisce R :

$$\psi'_i = \sum_j R_{ij} \psi_j \quad (3.2)$$

L'insieme delle matrici (R_{ij}) di tutti gli elementi del gruppo \mathcal{G} è un gruppo isomorfo a \mathcal{G} detto rappresentazione del gruppo \mathcal{G} . L'insieme di funzioni $\{\psi(q)\}$ è detto base del gruppo.

3.2 Simmetria delle coordinate normali

Durante le vibrazioni la molecola assume configurazioni distorte, ovvero diverse da quella di equilibrio. In generale, se un operatore di simmetria agisce su una configurazione distorta $\{q\}$, si ottiene una configurazione $\{q'\}$ non equivalente. Il valore dell'energia potenziale è comunque uguale nelle due configurazioni poichè le distanze interatomiche, dalle quali dipende, sono invarianti per rotazioni e riflessioni.

Analogamente, poichè anche i moduli delle velocità sono invarianti, il valore dell'energia cinetica è lo stesso per uno stato di moto $\{\dot{q}\}$ e uno $\{\dot{q}'\}$ ottenuto applicando un operatore di simmetria. D'altra parte questo equivale all'invarianza dell'Hamiltoniana $\forall R \in \mathcal{G}$:

$$[V, R] = [T, R] = 0 \longrightarrow [H, R] = 0. \quad (3.3)$$

Prendiamo ora due coordinate normali Q_m e Q_l che vengono trasformate da un operatore $R \in \mathcal{G}$ secondo:

$$Q'_m = aQ_m + bQ_l \quad Q'_l = cQ_m + dQ_l.$$

Se il sistema è in una configurazione e uno stato di moto $Q_k = \dot{Q}_k = \delta_{km}$ abbiamo (2.31):

$$T = \frac{1}{2} \quad V = \frac{1}{2} \lambda_m.$$

Calcolando T e V dopo aver applicato R abbiamo invece:

$$T = \frac{1}{2}(a^2 + c^2) \quad V = \frac{1}{2}(a^2 \lambda_m + c^2 \lambda_l)$$

Uguagliando i valori, otteniamo un sistema in a e c la cui unica soluzione, per $\lambda_l \neq \lambda_m$, è $a^2 = 1$ e $c^2 = 0$. Procedendo analogamente troviamo anche $d^2 = 1$ e $b^2 = 0$ quindi le due coordinate non vengono ‘mischiate’ da R .

Generalizzando, abbiamo il seguente importante risultato: una coordinata normale viene trasformata in combinazioni lineari delle sole coordinate normali di stessa frequenza (degeneri). Possiamo quindi dividere $\{Q\}$ in sottoinsiemi tali che, quando agisce R , le coordinate di un sottoinsieme vengono trasformate in combinazioni lineari di se stesse. Questo equivale a dire che la base delle coordinate normali $\{Q\}$ fornisce una rappresentazione data da matrici diagonali a blocchi.

Prendendo per ogni matrice il blocco corrispondente ad uno stesso insieme di coordinate degeneri, otteniamo un’altra rappresentazione. Si dimostra che le matrici così ottenute non sono ulteriormente trasformabili in matrici diagonali a blocchi e per questo tali rappresentazioni sono dette *irriducibili* (IRR) e la rappresentazione data dalle $\{Q\}$ si dice *ridotta*. La IRR descrive quindi la simmetria di un insieme di coordinate normali degeneri, ovvero di un insieme di modi normali di stessa frequenza. Un teorema della teoria dei gruppi dimostra che per ogni gruppo \mathcal{G} esiste solo un numero limitato di IRR.

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, il calcolo esplicito di frequenze e coordinate normali è piuttosto laborioso. Al contrario, è semplice calcolare il numero e il tipo di IRR contenute nella rappresentazione ridotta, quindi il numero e la simmetria dei modi normali di vibrazione per una data molecola.

Definiamo la caratteristica di un operatore, in una determinata rappresentazione, come la traccia della matrice che lo rappresenta:

$$\chi_R = \sum_i R_{ii} \quad (3.4)$$

Prendendo la rappresentazione data dalle coordinate normali, poichè la traccia di una matrice diagonale a blocchi è la somma delle tracce dei blocchi, possiamo scrivere:

$$\chi_R = \sum_{\gamma} n^{(\gamma)} \chi_R^{(\gamma)} \quad (3.5)$$

dove $n^{(\gamma)}$ è il numero di volte che la IRR $\Gamma^{(\gamma)}$ compare nella rappresentazione e $\chi_R^{(\gamma)}$ è il carattere dell’operatore R nella IRR $\Gamma^{(\gamma)}$. Invertendo la (3.5)

otteniamo l'espressione:

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_R^{(\gamma)*} \chi_R \quad (3.6)$$

dove g è l'ordine del gruppo \mathcal{G} , ovvero il numero dei suoi elementi.

Notiamo che, poichè $\chi(AB) = \chi(BA)$, la traccia di una matrice è invariante per cambiamento di coordinate. Questo ci permette di calcolare χ_R nel sistema di coordinate più comodo. Prendiamo un sistema di $3N$ terne con origine nella posizione di equilibrio di ciascun atomo. Lo spostamento rispetto all'equilibrio di ogni atomo n è descritto dal vettore applicato (u_{nx}, u_{ny}, u_{nz}) . Se un'operatore R porta l'atomo n al posto dell'atomo m , le nuove $(u'_{nx}, u'_{ny}, u'_{nz})$ sono funzioni delle sole (u_{mx}, u_{my}, u_{mz}) e quindi $R_{nx,nx} = R_{ny,ny} = R_{nz,nz} = 0$ danno contributo nullo alla traccia. Dobbiamo quindi considerare i soli atomi che non vengono spostati da R : tutti per l'identità, quelli sull'asse per le rotazioni, quelli sul piano per le riflessioni e quello all'intersezione tra asse e piano per le rotazioni improprie.

Per le rotazioni di angolo ϕ abbiamo, per ogni atomo giacente sull'asse:

$$\begin{pmatrix} u'_x \\ u'_y \\ u'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$$

quindi $\chi_R = (1 + 2 \cos \phi)$. Analogamente, per le rotazioni improprie:

$$\begin{pmatrix} u'_x \\ u'_y \\ u'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$$

e $\chi_R = (-1 + 2 \cos \phi)$. E' comodo escludere fin da adesso le traslazioni e rotazioni della molecola che, come abbiamo visto, sono modi a frequenza nulla. Per rotazione di angolo ϕ esse hanno entrambe carattere $(1 + 2 \cos \phi)$ mentre per rotazioni improprie le traslazioni hanno carattere $(-1 + 2 \cos \phi)$ e le rotazioni $(1 - 2 \cos \phi)$. Quindi, detto N il numero degli atomi che non vengono spostati da R :

- $\chi_R = (N - 2)(1 + 2 \cos \phi)$ se R è una rotazione;
- $\chi_R = N(-1 + 2 \cos \phi)$ se R è una rotazione impropria.

Notiamo, infine, che se due operatori $R, S \in \mathcal{G}$ sono coniugati, ovvero se esiste $C \in \mathcal{G}$ tale che $CRC^{-1} = S$, essi hanno la stessa caratteristica.

Se quindi raggruppiamo gli operatori di \mathcal{G} in classi di operatori coniugati possiamo riscrivere la(3.6):

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^{(\gamma)*} \chi_j \quad (3.7)$$

dove g_j è il numero di operatori della classe j , $\chi_j^{(\gamma)}$ e χ_j sono il carattere degli operatori della classe j rispettivamente nella IRR $\Gamma^{(\gamma)}$ e nella rappresentazione delle coordinate $\{q\}$. I valori $\chi_j^{(\gamma)}$ sono tabulati per ogni gruppo di simmetria. E' quindi facile risolvere la (3.7) e trovare quanti modi normali si trasformano secondo quale IRR.

3.3 Regole di selezione

Nel paragrafo 2.2 abbiamo visto che la sezione d'urto (2.29) per diffusione Raman con transizione da $|A\rangle$ a $|B\rangle$ è proporzionale al quadrato del termine:

$$\hat{\epsilon}'^* \cdot \mathbf{P}_{BA} \cdot \hat{\epsilon} = \sum_{\alpha, \beta} (P_{BA})_{\alpha\beta} \epsilon_\alpha'^* \epsilon_\beta \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

dove $(P_{BA})_{\alpha\beta}$ è l'elemento di matrice:

$$(P_{BA})_{\alpha\beta} = \int \psi_B^* P_{\alpha\beta} \psi_A d\tau. \quad (3.8)$$

Se questi integrali sono tutti nulli la sezione d'urto è uguale a zero e la transizione è proibita. Vediamo come, senza ricorrere al calcolo esplicito, è possibile capire quando questo succede.

Notiamo inanzitutto che, prendendo la base delle funzioni d'onda stazionarie della molecola, si ottiene una rappresentazione ridotta. Infatti se:

$$H\psi_k = E_k\psi_k$$

possiamo scrivere:

$$R(H\psi_k) = R(E_k\psi_k)$$

e quindi:

$$H(R\psi_k) = E_k(R\psi_k)$$

dove abbiamo sfruttato $[H, R] = 0 \forall R \in \mathcal{G}$. Quindi le ψ di uno stesso livello energetico vengono trasformate in combinazioni lineari di se stesse e sono la base di una IRR [5].

Nell'approssimazione di Born-Hoppenheimer, possiamo fattorizzare la funzione d'onda molecolare nelle componenti elettronica, rotazionale e vibrazionale. In coordinate normali e in approssimazione di piccole oscillazioni, la funzione d'onda vibrazionale è quella di $3N - 6$ oscillatori armonici indipendenti:

$$\psi = \mathcal{M}_{\{n\}} \prod_{k=1}^{3N-6} e^{(-\frac{\pi\nu_k}{\hbar} Q_k^2)} \mathcal{H}_{n_k} \left(\sqrt{\frac{2\pi\nu_k}{\hbar}} Q_k \right) \quad (3.9)$$

dove n_k è il numero quantico di eccitazione del k -esimo oscillatore, \mathcal{H}_{n_k} è il polinomio di Hermite di n_k -esimo grado e $\mathcal{M}_{\{n\}}$ è una costante di normalizzazione.

Consideriamo le sole transizioni vibrazionali fondamentali, ovvero quelle in cui, partendo dallo stato in cui $n_k = 0 \forall k$, un solo modo normale viene eccitato di un quanto. Queste sono transizioni più intense di altre, come le combination bands (eccitazione di più modi) o le overtones (eccitazione di due o più quanti). Abbiamo quindi lo stato iniziale:

$$\psi_A = \mathcal{M}_{\{n=0\}} \prod_{k=1}^{3N-6} e^{(-\frac{\pi\nu_k}{\hbar} Q_k^2)} \quad (3.10)$$

questa funzione d'onda ha le stesse simmetrie della molecola (è totalsimmetrica), uno dei modi di vederlo è notare che la sua dipendenza dalle $\{Q\}$ è la stessa del potenziale V (2.31), che è invariante $\forall R \in \mathcal{G}$.

Lo stato in cui un solo modo normale è eccitato è invece:

$$\psi_B = \mathcal{M}_{\{n_k=\delta_{km}\}} \sqrt{\frac{2\pi\nu_m}{\hbar}} Q_m \prod_{k=1}^{3N-6} e^{(-\frac{\pi\nu_k}{\hbar} Q_k^2)} \quad (3.11)$$

ed ha la stessa simmetrie della coordinata normale Q_m , ovvero del modo normale eccitato.

Applicando un operatore $R \in \mathcal{G}$ avremo dunque:

$$\begin{aligned} \psi_A &\xrightarrow{R} \psi_A \\ \psi_{Bk} &\xrightarrow{R} \sum_j R_{kj}^{(B)} \psi_{Bj} \end{aligned} \quad (3.12)$$

dove $(R_{kj}^{(B)})$ è la matrice che rappresenta l'operatore R nella IRR $\Gamma^{(B)}$ del modo normale di vibrazione (eventualmente degenera).

Per quanto riguarda le $P_{\alpha\beta}$, in generale bisogna costruirne combinazioni lineari per avere una base di una rappresentazione ridotta. Tali combinazioni lineari P_i $i = 1 \dots 6$ dipendono dal gruppo di simmetria della molecola e sono tabulate insieme alle corrispondenti IRR (vedi B.1 e B.2). Avremo:

$$P_i \xrightarrow{R} \sum_j R_{ij}^{(P)} P_j. \quad (3.13)$$

Prendiamo ora le combinazioni lineari degli integrali (3.8):

$$\int \psi_B^* P_i \psi_A d\tau \quad i = 1 \dots 6. \quad (3.14)$$

Ovviamente, se questi integrali sono tutti nulli lo saranno anche gli (3.8) e la transizione sarà proibita.

Essendo l'integrale (3.14) esteso a tutto lo spazio delle configurazioni, esso deve essere invariante per tutte le operazioni di simmetria $R \in \mathcal{G}$. Dalle (3.12) e (3.13) abbiamo:

$$\begin{aligned} \int \psi_{Bk}^* P_i \psi_A d\tau &\xrightarrow{R} \int \left(\sum_j R_{kj}^{B*} \psi_{Bj}^* \right) \left(\sum_l R_l^P P_l \right) \psi_A d\tau \\ &= \int \psi_{Bk}^* P_i \psi_A d\tau \end{aligned} \quad (3.15)$$

e sommando su tutti gli g operatori di \mathcal{G} :

$$\int \psi_{Bk} P_i \psi_A d\tau = \frac{1}{g} \sum_R \sum_{jl} R_{kj}^{(B)} R_l^{(P)} \int \psi_{Bj} P_l \psi_A d\tau. \quad (3.16)$$

Un teorema della teoria dei gruppi afferma che la somma:

$$\sum_R \sum_{jl} R_{kj}^{(B)} \sum_l R_l^{(P)} \quad (3.17)$$

è nulla a meno che le due rappresentazioni $\Gamma^{(P)}$ e $\Gamma^{(B)}$ non siano identiche. Avremo quindi che gli integrali (3.14) non sono tutti nulli se e solo se il modo normale eccitato ha la stessa simmetria di una delle combinazioni lineari P_i .

Analogamente, nel caso della spettroscopia di assorbimento, avremo transizioni fondamentali per modi normali che hanno la stessa simmetria di opportune combinazioni lineari μ_i del momento di dipolo elettrico.

Capitolo 4

Il caso del benzene

In questo capitolo applichiamo i concetti esposti precedentemente allo studio della struttura della molecola del benzene (C_6H_6). Per struttura della molecola si intende la disposizione geometrica dei nuclei e il tipo di legami tra questi. E' importante notare che la simmetria della molecola dipende da entrambi.

In particolare si discutono due modelli, entrambi basati su una molecola planare con i carboni e gli idrogeni disposti ai vertici di due esagoni regolari concentrici. Il primo di questi è il modello di Kekulé, in cui ogni atomo di carbonio forma due legami (uno singolo e uno doppio) con altri due atomi di carbonio e un legame singolo con un atomo di idrogeno. In questo modo viene saturata la tetravalenza del carbonio ($[He]2s^22p^2$) come previsto dalla teoria della valenza.

Il secondo modello assume invece che i 6 legami tra carboni siano identici. In questo caso ogni carbonio si lega a due carboni e un idrogeno con orbitali ibridizzati sp_2 mentre un quarto legame è delocalizzato tra tutti i 6 carboni.

I due modelli hanno simmetria diversa e prevedono quindi diversi spettri vibrazionali Raman/IR. Attraverso il confronto con lo spettro sperimentale si può dedurre quali dei due sia più attendibile. Lo spettro che teniamo in considerazione (tabella 4.1) è quello delle sole frequenze di transizioni fondamentali.

Il modello di Kekulé (figura 4.1) appartiene al gruppo \mathcal{D}_{3h} , ammettendo i seguenti operatori di simmetria (raggruppati per classi di equivalenza):

- identità E ;
- 2 rotazioni C_3 e C_3^2 con asse perpendicolare al piano della molecola;

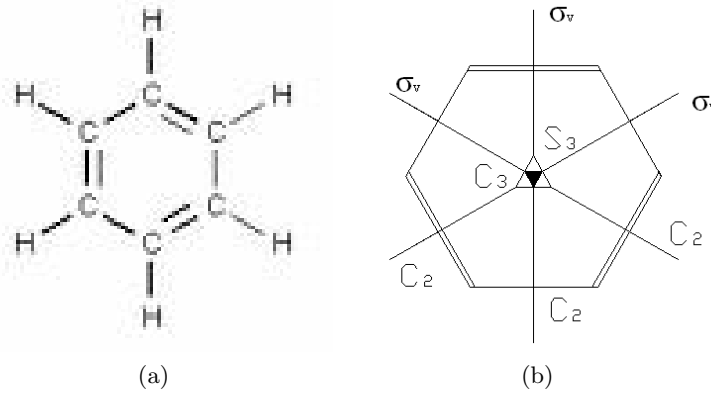


Figura 4.1: (a) Modello proposto da Kekulé. E' prevista una risonanza con la configurazione ottenuta per rotazione di 60° . (b) Operatori di simmetria.

- 3 rotazioni C_2 con assi sul piano della molecola e disposti a 60° l'uno dall'altro;
- riflessione σ_h rispetto al piano della molecola;
- 3 riflessioni σ_v rispetto a piani perpendicolari al piano della molecola e contenenti ciascuno un asse C_2 ;
- 2 rotazioni improprie S_3 e S_3^5 con asse perpendicolare al piano della molecola.

Calcoliamo le caratteristiche di queste classi di operatori con il metodo illustrato nel paragrafo 3.2:

j	E	C_3	C_2	S_3	σ_h	σ_v
χ_j	30	0	2	0	12	4

Prendendo le $\chi_j^{(\gamma)}$ nella tabella B.2, risolviamo la (3.7):

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^{(\gamma)*} \chi_j$$

trovando le seguenti IRR dei modi normali di vibrazione:

$$5A'_1 + 2A'_2 + 7E' + A''_1 + 2A''_2 + 3E''$$

Confrontando con le IRR del tensore di polarizzazione e del momento di dipolo abbiamo:

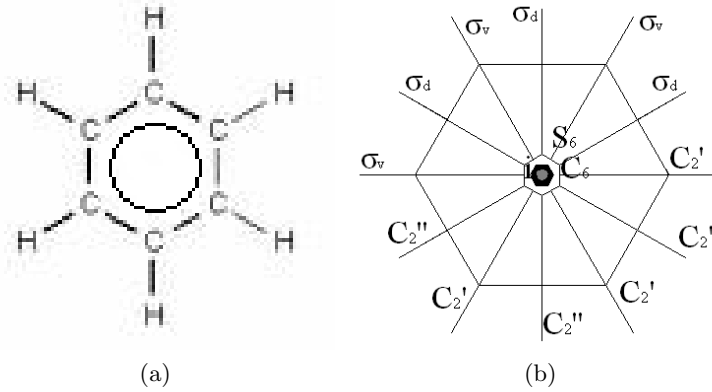


Figura 4.2: Modello del benzene con legame delocalizzato (a) e operatori di simmetria (b).

$$\begin{array}{ll}
 15 \text{ frequenze Raman-attive} & 5A'_1 + 7E' + 3E'' \\
 9 \text{ frequenze IR-attive} & 7E' + 2A''_2
 \end{array}$$

Il secondo modello (figura 4.2) è più simmetrico del precedente e appartiene al gruppo \mathcal{D}_{6h} :

- identità E ;
- 2 rotazioni C_6 e C_6^5 con asse perpendicolare al piano della molecola;
- 2 rotazioni C_3 e C_3^2 con asse perpendicolare al piano della molecola;
- 1 rotazione C_2 con asse perpendicolare al piano della molecola;
- 3 rotazioni C'_2 con assi sul piano della molecola, disposti a 60° l'uno dall'altro e passanti per i nuclei;
- 3 rotazioni C''_2 con assi sul piano della molecola, disposti a 60° l'uno dall'altro e non passanti per i nuclei;
- riflessione σ_h rispetto al piano della molecola;
- 3 riflessioni σ_v rispetto a piani perpendicolari al piano della molecola e contenenti gli assi C'_2 ;
- 3 riflessioni σ_d rispetto a piani perpendicolari al piano della molecola e contenenti gli assi C''_2 ;

frequenze Raman [cm^{-1}]	frequenze infrarosso [cm^{-1}]
606	671
849	1037
992	1485
1178	3099
1595	
3047	
3062	

Tabella 4.1: Linee più intense degli spettri Raman e infrarosso del benzene [6].

- 2 rotazioni improprie S_3 e S_3^5 ;
- 2 rotazioni improprie S_6 e S_6^5 ;
- inversione i .

Con procedimento analogo troviamo le χ_j :

j	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
χ_j	30	-4	0	2	-2	2	0	0	0	12	0	4

e quindi le IRR dei modi normali di vibrazione:

$$2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{2g} + E_{1g} + 4E_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u} + 2E_{2u}$$

. Quindi abbiamo le frequenze per transizioni fondamentali:

$$\begin{array}{ll} 7 \text{ frequenze Raman-attivi} & 2A_{1g} + E_{1g} + 4E_{2g} \\ 4 \text{ frequenze IR-attive} & A_{2u} + 3E_{1u} \end{array}$$

Confrontando con lo spettro 4.1 notiamo come il modello di Kekulé predica un numero di frequenze attive più elevato rispetto a quelle effettivamente osservate. Il modello a legami delocalizzati, al contrario, predice lo stesso numero di frequenze osservate. Siamo quindi portati ad assumere questo secondo modello per la molecola del benzene.

Va notato, infine, che nell'analisi svolta si sono trascurate le eventuali righe spettrali dovute ad altri tipi di transizioni.

Appendice A

Passaggi matematici

Prendiamo il commutatore:

$$\begin{aligned} [\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\epsilon}, \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \boldsymbol{\epsilon}'] &= \sum_{i,j} \sum_{m,n} [r_{im} \epsilon_m, p_{jn} \epsilon'_n] = \sum_{i,j} \sum_{m,n} \epsilon_m \epsilon'_n [r_{im}, p_{jn}] = \\ &= i\hbar \sum_{i,j} \sum_{m,n} \epsilon_m \epsilon'_n \delta_{ij} \delta_{mn} = i\hbar \sum_i \sum_m \epsilon_m \epsilon'_m = i\hbar Z \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon}' \end{aligned} \tag{A.1}$$

e troviamo quindi:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle B | i\hbar Z \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon}' | A \rangle = \langle B | [\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\epsilon}, \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \boldsymbol{\epsilon}'] | A \rangle = \\ &= \sum_I \sum_{ij} (\langle B | \mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\epsilon} | I \rangle \langle I | \mathbf{p}_j \cdot \boldsymbol{\epsilon}' | A \rangle - \langle B | \mathbf{p}_j \cdot \boldsymbol{\epsilon}' | I \rangle \langle I | \mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\epsilon} | A \rangle) \end{aligned} \tag{A.2}$$

dove abbiamo sfruttato la relazione di completezza:

$$\sum_I |I\rangle \langle I| = 1$$

Sfruttando $\langle A | \mathbf{p} | B \rangle = i \frac{m}{\hbar} (E_A - E_B) \langle A | \mathbf{r} | B \rangle$, la (A.2) dà:

$$\sum_I ((E_I - E_A) (\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}') + (E_I - E_B) (\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}') (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon})) = 0.$$

Aggiungiamo quindi quest'ultima espressione alla sommatoria della (2.23) (ponendo $\epsilon = \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ e $\epsilon' = \epsilon_{\mathbf{k}'\lambda'}$):

$$\begin{aligned} & \sum_{I \neq A} \left[(E_I - E_B)(E_I - E_A) \left(\frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_A + \hbar\omega - E_I} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'})}{E_A - E_I - \hbar\omega'} \right) + \right. \\ & \left. + (E_I - E_B)(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) + (E_I - E_A)(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) \right] = \\ & = \sum_{I \neq A} \left(\frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_A + \hbar\omega - E_I} (E_I - E_B) - \frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'})}{E_A - E_I - \hbar\omega'} (E_I - E_A) \right) \hbar\omega \end{aligned}$$

dove abbiamo utilizzato la conservazione dell'energia $E_A + \hbar\omega = E_B + \hbar\omega'$. Infine aggiungiamo ancora il termine:

$$\begin{aligned} 0 &= \hbar\omega \langle B | [(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) - (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'})] | A \rangle = \\ &= \hbar\omega \sum_I [(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) - (\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'})] \end{aligned}$$

e otteniamo, sfruttando ancora la conservazione dell'energia, che la sommatoria della (2.23) è ridotta a:

$$\sum_{I \neq A} \hbar\omega\omega' \left(\frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda})}{E_A + \hbar\omega - E_I} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{BI} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) (\boldsymbol{\mu}_{IA} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'\lambda'})}{E_A - E_I - \hbar\omega'} \right) \quad (\text{A.3})$$

da cui segue l'equazione (2.23).

Appendice B

Tavole dei caratteri

Tabella B.1: Tavola dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{6h} e IRR di rotazioni, traslazioni e componenti del tensore polarizzazione.

\mathcal{D}_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$P_{xx} + P_{yy}, P_{zz}$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	R_x, R_y	P_{yz}, P_{xz} $P_{xx} - P_{yy}, P_{xy}$
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0		
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	T_z	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x, T_y	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0		
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Tabella B.2: Tavola dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{3h} e IRR di rotazioni, traslazioni e componenti del tensore polarizzazione.

\mathcal{D}_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		$P_{xx} + P_{yy}, P_{zz}$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	T_x, T_y	$P_{xx} - P_{yy}, P_{xy}$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	T_z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	R_x, R_y	P_{yz}, P_{xz}

Bibliografia

- [1] Jackson, *'Classical electrodynamics'*
- [2] Chen, Kotlarchyk, *'Interaction of photons and neutrons with matter'*
- [3] Landau, Lifshits, *'Teoria quantistica relativistica'*
- [4] Goldstein, *'Classical mechanics'*
- [5] Landau, Lifshits, *'Meccanica quantistica, teoria non relativistica'*
- [6] Wilson, Decius, Cross, *'Molecular vibrations'*