



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Studio dello spettro infrarosso ad alta risoluzione del bromometano dideuterato (CHD_2Br)

Relatore

Prof. Paolo Stoppa

Correlatore

Prof. Agostino Baldacci

Laureando

Alessandro Zampatto

Matricola 812886

Anno Accademico

2014 / 2015

INDICE

	Pag.
1. INTRODUZIONE	
1.1 Bromometano e bromocarburanti	5
1.2 Bromometano dideuterato	7
1.3 Scopo della tesi	8
2. SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE	
2.1 I modi normali di vibrazione di una molecola	9
2.2 Modello approssimato dell'oscillatore armonico	10
2.3 Regole di selezione	12
2.4 Tipi di transizioni	13
3. TEORIA DEI GRUPPI DI SIMMETRIA	14
3.1 Operazioni ed elementi di simmetria	14
3.2 Rappresentazione dei gruppi puntuali	15
3.3 Tavole dei caratteri	16
3.4 Simmetria dei modi normali di vibrazione della molecola CHD ₂ Br	17
4. SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE	
4.1 Classificazione con il modello del rotatore rigido	20
4.2 Le varie tipologie di rotatori	21
4.3 Espressione dei livelli energetici rotazionali di un rotatore asimmetrico	22
5. SPETTROSCOPIA VIBROROTAZIONALE	23
5.1 Regole di selezione vibrorotazionali e tipi di bande	23
6. DETERMINAZIONE DEGLI AUTOVALORI ENERGETICI PER L'OPERATORE HAMILTONIANO ROTAZIONALE	25
7. INTERAZIONI TRA LIVELLI ENERGETICI	27

Ai miei genitori

1. INTRODUZIONE

1.1 Bromometano e bromocarburi [1-8]

La molecola del bromometano (CH_3Br) o bromuro di metile secondo la nomenclatura IUPAC, rappresenta il capostipite della famiglia di composti deuterati tra i quali figura quello di interesse per questo studio, nonché uno degli esponenti più importante della classe degli idrocarburi gassosi bromurati e degli alogenuri alchilici, di grande importanza sia da un punto di vista umano, viste le loro numerose applicazioni in diversi ambiti (industriali e domestici), sia da un punto di vista di impatto ambientale date le loro notevoli caratteristiche come gas-serra.

I bromocarburi assieme ai derivati sostituiti con cloro e iodio, tutti prodotti in ambito industriale e di solito noti con nomi commerciali, assumono particolare importanza per le loro numerose applicazioni: come ritardanti di fiamma, come solventi, come propellenti, come carica di impianti antincendio fissi e negli estintori carrellati e portatili, come refrigeranti, nell'industria farmaceutica ecc.

Tuttavia, la loro versatilità d'uso ha portato, favorita dalla loro notevole volatilità, alla loro rapida diffusione nell'ambiente e soprattutto nell'atmosfera, dove le loro proprietà inquinanti nel corso degli anni hanno giocato un ruolo fondamentale sull'aumento dell'effetto serra e nelle reazioni catalitiche di distruzione dello strato protettivo dell'ozono.

In quest'ottica, i bromoalchili, si rivelano particolarmente pericolosi poiché il bromo risulta essere 50 volte più attivo nell'atmosfera rispetto ad es. al cloro nelle reazioni di distruzione dell'ozono.

Il bromometano è un gas incolore, inodore e poco infiammabile, crea miscele esplosive al contatto con l'aria, con metalli alcalini e alcalino-terrosi, alluminio e DMSO con sviluppo di calore, inoltre può reagire pericolosamente anche con sodio, trialchil complessi di alluminio, magnesio, zinco e altri metalli finemente suddivisi. Non è tendente all'ignizione se non in presenza di sorgenti ad elevata energia o in atmosfera particolarmente ricca in ossigeno.

Questa specie costituisce una delle principali sorgenti di bromo chimicamente attivo presente nella stratosfera (circa il 50% del bromo totale di cui 5-20% di origine antropogenica e 27-42% di origine naturale [rif. 5]), fino a concentrazioni di 10 ppt, soprattutto grazie al suo lungo periodo di vita che mediamente varia da 1.2 fino a 2 anni [rif. 5] e che gli consente di stazionare per molto tempo nell'atmosfera, prima di essere degradato fotochimicamente per reazioni con radicali ossidrilici, OH, e reazioni di fotolisi ad altitudini elevate.

Con una emissione di circa 100-150 tons/anno [rif. 5], la sua sintesi può essere sia di origine naturale, prodotto spontaneamente negli oceani ad opera della alghe e sulla terraferma da parte di

alcune classi di piante come le Crucifere, da terreni paludosi, boscaglie, risaie, torbierie ecc., sia di origine antropogenica che trova largo impiego nel settore agro-alimentare dove viene principalmente utilizzato come fumigante per la sterilizzazione dei terreni, delle strutture come ad es. i vivai, delle derrate alimentari, oppure in altri ambiti ad es. per le derattizzazioni, come disinfestante per le partite di legname, dalla combustione della biomassa ecc.

La molecola è a tutti gli effetti una specie inquinante, praticamente ormai ubiquitaria, la cui concentrazione nell'emisfero nord varia tra 12-15 pptv e in quello sud tra 1-11 pptv [rif. 5], e risulta particolarmente importante sia nell'inquinamento degli ambienti acquatici, sia soprattutto nel ciclo catalitico di distruzione dell'ozono atmosferico, infatti, è caratterizzato da un ODP (ozone depletion potential) che si aggira intorno a 0.61-0.65 [rif. 3], rispetto al CFC-11 (1-clorofluorometano).

Durante la sua permanenza nell'atmosfera subisce reazioni di degradazione che comportano il rilascio di bromo chimicamente attivo, in particolare sotto forma di ossidi di formula BrO_x , di importanza primaria nella catalisi di distruzione dell'ozono.

Sebbene la quantità diffusa nell'ambiente di bromometano sia stata drasticamente ridotta nel corso degli ultimi decenni [del 14% solo tra il 1997 e il 2004 [rif. 6] in seguito all'imposizione di accordi restrittivi dal protocollo di Montreal (1987), esso è ancora a tutt'oggi uno dei principali inquinanti atmosferici.

Il CH_3Br ha effetti tossici sull'uomo assunto prevalentemente per inalazione e manifesta delle soglie di tossicità diverse che causano diversi sintomi sull'uomo dipendentemente dal tempo di esposizione e dalla sua concentrazione; ad alte concentrazioni seppur per tempi brevi può provocare cefalee, vertigini, nausea, vomito e debolezza.

Una assunzione prolungata nel tempo, sebbene a concentrazioni basse, causa danni sia ai polmoni che ai bronchi (edemi nei casi più gravi) e allo stato liquido può portare ad irritazione e arrossamento della pelle ed azione caustica per esposizione diretta. Sintomi di una intossicazione acuta sono: crampi, febbre, respirazione accelerata, fino ad arrivare a convulsioni, danni neurologici e infine morte. Una dose letale per l'uomo può variare tra 1600 e 60000 ppm [rif. 7], in funzione dei tempi di esposizione, mentre per alcune specie animali come ad esempio nei ratti per via orale la LD_{50} è di 214 mg/kg [rif. 8] e la LC_{50} dopo 96 ore per i pesci è in media di 5.85 mg/L [rif. 8].

Ulteriori informazioni sul bromometano vengono riportate nella scheda qui di seguito.

Nome	Bromometano, metil bromuro, Monobromometano; freon R40 B1; halocarbon R40 B1; fluorocarbon R40 B1;
Formula bruta	CH ₃ Br
Peso molecolare	94.94 g/mol
Stato fisico	Gassoso (a 298 K e 1 atm)
CAS	74-83-9
Punto di ebollizione	3.6 °C
Punto di fusione	-93.66 °C
Densità allo stato vapore	3.9739 kg/m ³
Pressione di vapore	1.89 bar a 20°C
Temperatura di autoignizione	535 °C
Solubilità in acqua	Modesta 17.5 g/L (0°C e 1.013 bar)

Tabella 1: Parametri strutturali e molecolari della molecola del bromometano [rif. 3].

1.2 Bromometano dideuterato [3, 9, 10]

Il bromometano dideuterato, di formula bruta CHD₂Br, è stato studiato in ambito spettroscopico nel corso degli ultimi decenni e così come la sua molecola progenitrice, risulta avere un attivo potenziale, nelle reazioni catalitiche di distruzione della fascia di ozono e nell'effetto serra.

Le prime caratterizzazioni della molecola di CHD₂Br, riscontrabili in letteratura, risalgono agli anni sessanta del secolo scorso, con il lavoro svolto da Riter ed Eggers, i quali, con spettroscopia infrarossa a media risoluzione, ricavarono per molti alogenuri metilici parzialmente deuterati, ottenuti ad alta purezza isotopica, le frequenze delle vibrazioni fondamentali, di alcuni sovratoni e bande di combinazione oltre alle costanti di forza e di anarmonicità e le prime evidenze di interazioni di Coriolis e di risonanza di Fermi per alcuni di essi.

Il gruppo di spettroscopia molecolare del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi di quest'Ateneo, ha analizzato approfonditamente, con la collaborazione di altri gruppi di ricerca, gli spettri ottenuti da tecnica infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) a media ed alta risoluzione di molti derivati idrocarburici alogenati leggeri, potenziali inquinanti atmosferici, tra cui figura proprio il bromometano dideuterato, di cui sono stati ricavati molti parametri fondamentali, come origine di banda, costanti rotazionali e di distorsione centrifuga.

Nella tabella seguente vengono riportate alcune informazioni di carattere generale e strutturale della molecola CHD₂Br:

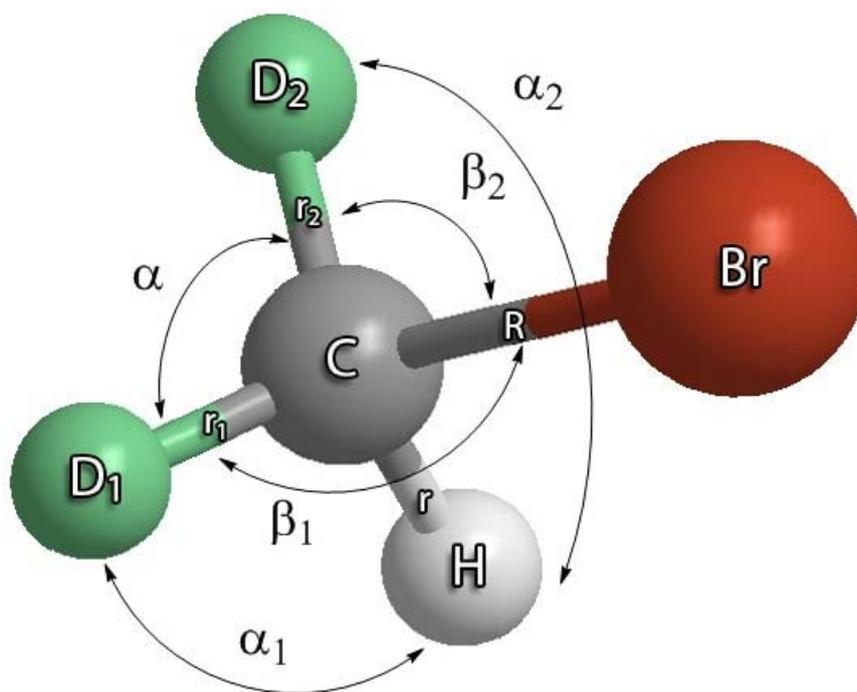


Figura 1: Struttura molecolare del bromometano dideuterato. Legenda: $r_i = \text{C-D}_i$ $i = 1, 2$; $R = \text{C-Br}$; $r = \text{C-H}$; $\alpha = \text{D-C-D}$; $\alpha_i = \text{D}_i\text{-C-H}$ $i = 1, 2$; $\beta_i = \text{D}_i\text{-C-Br}$ $i = 1, 2$.

Nome	Bromometano dideuterato, bromometano d2
Formula bruta	CHD ₂ Br
Peso molecolare	96.94 g/mol
Stato fisico	Gassoso (a 298 K e 1 atm)
CAS	4960-89-8
Lunghezza di legame C-H	1.0851 Å
Lunghezza di legame C-Br	1.9474 Å
Angolo di legame D-C-H	110.96°
Angolo di legame H-C-Br	107.94°

Tabella 2: Parametri strutturali e molecolari della molecola del bromometano dideuterato [rif. 3 e 10].

1.3 Scopo della tesi

L'utilizzo delle tecniche spettroscopiche per il monitoraggio e la quantificazione degli agenti inquinanti, anche a livello di tracce, è ampiamente diffuso e di grande interesse, perché permette di poterne ricavare i profili di concentrazione nei diversi strati dell'atmosfera e quindi elaborarne dei modelli diffusivi. Fra tutte le spettroscopie usufruibili a tale scopo, senza dubbio alcuno quella infrarossa riveste un ruolo principale, perché la maggior parte di queste sostanze allo stato gassoso

presentano delle bande particolarmente intense nelle cosiddette finestre atmosferiche e cioè nelle regioni spettrali dove non sono presenti assorbimenti dell'acqua e dell'anidride carbonica.

Per poter creare dei modelli di concentrazione e diffusione per queste molecole è necessario però eseguire degli studi approfonditi e ricavarne il maggior numero possibile di parametri spettroscopici, che andranno poi a comporre dei database per la rilevazione, e tutto ciò può essere ottenuto combinando misurazioni effettuate in laboratorio con modelli teorici e calcoli eseguiti *ab initio*.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di riuscire ad ottenere, attraverso lo studio di spettri infrarossi dell'isotopologo con ^{79}Br del bromometano dideuterato ($\text{CHD}_2^{79}\text{Br}$) in fase gassosa, registrati ad alta risoluzione, nella regione che va da 950 a 1100 cm^{-1} , il maggior numero possibile di parametri spettroscopici relativi allo stato vibrazionale $v_4 = 1$, vale a dire in particolare le costanti rotazionali, di distorsione centrifuga "quartiche" e il centro di banda.

L'affidabilità e l'accuratezza delle costanti spettroscopiche ottenute sarà verificata confrontando lo spettro sperimentale con quello calcolato mediante i parametri ricavati nel presente lavoro.

Tutto ciò assume ancora più rilievo se si pensa che in letteratura non è presente per questa molecola alcun dato ottenuto da spettri ad alta risoluzione.

Inoltre la regione spettrale considerata è particolarmente interessante poiché rientra nella principale finestra atmosferica (750-1250 cm^{-1}).

2. SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE [11-13]

2.1 I modi normali di vibrazione di una molecola

Il movimento di una molecola costituita da N atomi viene rappresentato da un numero 3N di coordinate spaziali, coincidente con il numero di gradi di libertà del sistema e necessario per specificare la posizione di tutti gli N atomi.

Questi 3N gradi totali sono comprensivi di tutti i contributi di movimento: traslazionale, relativo allo spostamento del baricentro del sistema e che richiede 3 coordinate, rotazionale, rappresentante l'orientazione spaziale e che può richiedere due oppure tre coordinate, a seconda se la molecola sia lineare o no e infine vibrazionale.

I gradi di libertà di quest'ultimo contributo si ottengono dalla differenza tra i gradi di libertà totali e la somma di quelli rotazionali e traslazionali, e sono quindi pari a 3N-5 per una molecola lineare o 3N-6 per una non lineare.

Il movimento vibratorio di una molecola, può essere scomposto in una serie di modi vibrazionali indipendenti, chiamati modi normali.

Come modo normale, si intende generalmente, un movimento sincrono degli atomi o di gruppi di atomi di una molecola che avviene alla stessa frequenza.

I modi normali vibrazionali si distinguono in due diverse tipologie:

- Le vibrazioni di *stretching* che coinvolgono variazioni nelle lunghezze dei legami e possono essere *simmetrici*, qualora i legami si allunghino o accorcino contemporaneamente oppure *asimmetrici* nel caso in cui le variazioni dei legami avvengano con modalità diverse (per es. uno si allunga e uno si accorcia).
- Le vibrazioni di *bending* che comportano variazioni nelle ampiezze degli angoli di legame e si distinguono in 4 sottocategorie:
 1. *Rocking*, deformazione degli angoli asimmetrica interna al piano;
 2. *Scissoring*, deformazione degli angoli simmetrica interna al piano;
 3. *Twisting*, deformazione degli angoli simmetrica fuori dal piano;
 4. *Wagging*, deformazione degli angoli asimmetrica fuori dal piano.

2.2 Modello approssimato dell'oscillatore armonico

Il modello più semplice per descrivere lo spostamento reciproco degli atomi nelle molecole è il modello dell'oscillatore armonico.

La risoluzione dell'equazione di Schrödinger relativa al moto vibrazionale armonico di una molecola biatomica fornisce l'espressione dell'energia vibrazionale:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (1)$$

$$\text{con } \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{e} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

dove

- \hbar è la costante di Planck
- ν = numero quantico vibrazionale che può assumere valori interi positivi, compreso lo zero quindi 0, 1, 2....
- $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ è la massa ridotta della molecola;
- k = costante di forza del legame.

Dall'espressione dell'energia ricavata si nota innanzitutto che le energie permesse sono ristrette a valori determinati dal numero quantico ν e che la separazione di due livelli energetici consecutivi è costante e pari a $\hbar\omega$.

E' possibile esprimere l'energia dei livelli vibrazionali in termini di numero d'onda, dividendo ambo i membri dell'equazione (1), per hc (dove c è la velocità della luce nel vuoto) ottenendo quello che è noto come termine vibrazionale $G(\nu)$ dipendente dal numero quantico vibrazionale ν :

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_0 \quad (2)$$

$$\text{Con } \tilde{\nu}_0 = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Per una molecola poliatomiche non lineare dotata di $3N-6$ modi normali vibrazionali, si estende l'espressione (2), ricavando quanto segue:

$$G(\nu_1, \nu_2, \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_{0i} \quad (3)$$

$$\text{dove } \tilde{\nu}_{0i} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$$

$\tilde{\nu}_{0i}$, k_i , μ_i e ν_i rappresentano rispettivamente il numero d'onda, la costante di forza, la massa effettiva e il numero quantico vibrazionale dell'i-esimo modo normale.

L'approssimazione dell'oscillatore armonico può risultare però alquanto carente, infatti nella realtà sperimentale, la forza di richiamo dei nuclei non è proporzionale al loro spostamento e ciò è soprattutto evidente per vibrazioni ad alta energia. In aggiunta, tale modello non ammette la dissociazione dei legami e la repulsione tra i nuclei.

La descrizione delle vibrazioni è stata notevolmente migliorata con l'adozione del modello dell'oscillatore anarmonico.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger, considerando l'equazione di Morse come funzione rappresentante l'energia potenziale del moto vibrazionale di sistema, si ottiene il seguente termine vibrazionale [rif. 12]:

$$G(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i^0 \nu_i + \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j \geq i}^{3N-6} x_{i,j} \nu_i \nu_j$$

$$\omega_i^0 = \omega_i + x_{i,i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{3N-6} x_{i,j}$$
(4)

con $x_{i,j} = x_{j,i}$

Il termine $x_{i,j}$ è la costante di anarmonicità.

2.3 Regole di selezione

Affinché possa essere attiva nella regione dell'infrarosso, la regola di selezione generale afferma che una vibrazione di una molecola deve comportare una variazione del momento di dipolo elettrico.

La regola di selezione specifica invece stabilisce che sono permesse, quelle transizioni che comportano una variazione del numero quantico vibrazionale ν pari a $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

2.4 Tipi di transizioni

Si distinguono quattro classi di transizioni principali:

- 1. Transizioni e bande fondamentali:** si definisce come transizione vibrazionale fondamentale, quella vibrazione che parte dal livello vibrazionale $\nu = 0$ ed arriva al primo livello vibrazionale eccitato, ovvero quello contraddistinto dal numero quantico $\nu = 1$. Per una molecola qualsiasi, il numero di transizioni vibrazionali fondamentali corrisponde al numero di modi normali di vibrazione attivi. La banda corrispondente a questo tipo di transizione si chiama banda fondamentale.
- 2. Transizioni armoniche e sovratoni:** si definisce come transizione vibrazionale armonica, una transizione che avviene tra lo stato vibrazionale fondamentale ($\nu = 0$) ed un livello vibrazionale eccitato, con $\nu > 1$ e la banda corrispondente è detta sovratono. Le varie armoniche vengono distinte sulla base del livello vibrazionale eccitato d'arrivo e pertanto, per esempio, si definisce come seconda armonica e la relativa banda, primo sovratono, la transizione tra il livello fondamentale $\nu = 0$ e il livello $\nu = 2$, mentre, la terza armonica descrive la transizione tra il livello $\nu = 0$ e il livello eccitato $\nu = 3$ e così via.
- 3. Transizioni e bande di combinazione:** le transizioni in cui si ha il passaggio dallo stato fondamentale ad uno stato, nel quale più modi normali sono eccitati, sono chiamate transizioni di combinazione e le relative bande sono chiamate bande di combinazione.
- 4. Transizioni e bande calde:** le transizioni coinvolgono solo ed esclusivamente livelli vibrazionali eccitati, ovvero con $\nu \neq 0$, ad esempio una transizione calda può essere quella che va dal livello vibrazionale $\nu = 1$ al livello vibrazionale $\nu = 2$. Le bande relative a queste transizioni si chiamano per appunto bande calde: la denominazione è dovuta al fatto che la loro intensità aumenta all'aumentare della temperatura, in quanto aumenta la popolazione del livello eccitato da cui ha origine la transizione.

I sovratoni e le bande di combinazione e calde sono generalmente molto meno intense delle bande fondamentali.

3. TEORIA DEI GRUPPI DI SIMMETRIA [11, 14, 15]

La teoria dei gruppi di simmetria, è una branca della matematica e dell'algebra moderna che studia le strutture algebriche note come gruppi. Questa teoria trova molteplici applicazioni nelle varie discipline scientifiche. Basti pensare infatti che in chimica e nelle scienze dei materiali, in particolare, è di grande importanza perché permette di classificare molti sistemi fisici in gruppi, come ad esempio le strutture cristalline e le molecole in base alle loro proprietà di simmetria. Queste proprietà, giocano un ruolo fondamentale nei legami delle molecole, permettendo perciò utilizzando la teoria dei gruppi di poter determinare anche le loro proprietà fisiche, come ad esempio la polarità o la chiralità e proprietà spettroscopiche, ad esempio la determinazione delle regole di selezione che governano i moti vibrazionali, soprattutto nel Raman e nell'infrarosso, oppure permettendo la costruzione degli orbitali molecolari.

3.1 Operazioni ed elementi di simmetria

Un elemento di simmetria è un'entità geometrica che può essere di diversa natura (un punto, una retta o un piano) e rispetto alla quale possono essere eseguite una o più operazioni di simmetria, ovvero trasformazioni che lasciano apparentemente immutato nello spazio un oggetto, tra cui le stesse molecole.

In chimica vengono generalmente considerati cinque tipi di elementi di simmetria a cui fanno riferimento dunque cinque diversi tipi di operazioni:

Elementi di simmetria	Simbolo	Operazione di simmetria
Identità	E	Non fare nulla
Asse di simmetria	C_n	Rotazione di $2\pi/n$ ($n \geq 1$)
Piano di simmetria	σ	Riflessione rispetto al piano
Centro di simmetria	i	Riflessione rispetto al centro
Asse di rotazione impropria	S_n	Rotazione di $2\pi/n$ attorno all'asse seguita da una riflessione rispetto ad un piano perpendicolare all'asse

Tabella 3: operazioni ed elementi di simmetria.

Dipendentemente dagli elementi di simmetria posseduti da una determinata molecola, essa viene classificata in un preciso gruppo di simmetria chiamato gruppo puntuale.

La molecola del bromometano dideuterato appartiene al gruppo puntuale C_s , pertanto come elementi di simmetria possiede l'identità (E) e un piano di riflessione σ , con gli assi di riferimento inerziali della molecola a e c giacenti su di esso e l'asse b perpendicolare.

3.2 Rappresentazione dei gruppi puntuali

Le varie operazioni di simmetria di un gruppo puntuale possono essere associate a delle matrici. Ad esempio l'applicazione delle operazioni ad un generico punto dell'oggetto, modifica la sua posizione nello spazio tridimensionale, trasformando le coordinate iniziali, individuate dal vettore colonna R_1 , in un nuovo set di coordinate, descritte dal vettore R_2 .

$$R_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \qquad R_2 = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$$

La trasformazione di R_1 in R_2 , può essere espressa tramite un sistema di tre equazioni come segue:

$$\begin{cases} x_2 = a_{1,1}x_1 + a_{1,2}y_1 + a_{1,3}z_1 \\ y_2 = a_{2,1}x_1 + a_{2,2}y_1 + a_{2,3}z_1 \\ z_2 = a_{3,1}x_1 + a_{3,2}y_1 + a_{3,3}z_1 \end{cases}$$

dove a_{ij} sono dei coefficienti numerici.

Il sistema di equazioni precedente può anche essere espresso in forma matriciale come segue:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} \\ a_{3,1} & a_{3,2} & a_{3,3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

che è equivalente, in forma più compatta a:

$$R_2 = A \cdot R_1$$

La matrice A è chiamata matrice di trasformazione e rappresenta l'operazione di simmetria che è stata applicata al punto stesso, mentre il vettore R_1 , sottoposto alla trasformazione da parte della matrice A , si chiama base della rappresentazione.

Nel caso specifico in esame, per la molecola del bromometano dideuterato, le matrici associate alle operazioni di identità e alla riflessione rispetto al piano xz applicate alle coordinate cartesiane di un definito punto della molecola stessa, sono le seguenti:

$$\text{Identità, } E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{Riflessione } \sigma_v(xz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Queste due matrici inserite nell'esempio, costituiscono come insieme, una rappresentazione riducibile del gruppo puntuale C_s .

Tra tutte le rappresentazioni di un gruppo ve ne sono alcune di importanza fondamentale per la teoria dei gruppi che si chiamano rappresentazioni irriducibili.

Una rappresentazione di un gruppo si definisce irriducibile se tutte le matrici che la costituiscono non sono matrici a blocchi diagonali, cioè matrici quadrate in cui tutti gli elementi non nulli sono disposti a blocchi quadrati lungo la diagonale principale.

3.3 Tavole dei caratteri

Le tavole dei caratteri sono delle tabelle che rivestono una particolare importanza nella teoria dei gruppi e che contengono tutti i caratteri delle matrici che costituiscono le rappresentazioni irriducibili di un dato gruppo puntuale.

Con la parola carattere, in particolare, ci si riferisce alla somma degli elementi della diagonale principale della matrice.

Qui di seguito viene riportata la tavola dei caratteri del gruppo puntuale C_s , a cui appartiene il bromometano dideuterato:

C_s	E	σ	
A'	1	1	T_x, T_y, R_z
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y

Tabella 4: tavola dei caratteri del gruppo C_s .

La prima colonna, sotto la notazione di Schoenflies del gruppo, riporta il simbolo di tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppo, la seconda colonna i rispettivi caratteri delle matrici corrispondenti alle operazioni di simmetria, divise per classi, mentre la terza riporta le traslazioni e le rotazioni rispetto all'asse riportato a pedice e che costituiscono le basi delle rappresentazioni irriducibili riportate nella prima colonna.

3.4 Simmetria dei modi normali di vibrazione della molecola CHD_2Br

Se ad ogni atomo della molecola di CHD_2Br , si assegna una terna di assi cartesiani aventi la medesima orientazione spaziale, si ottiene un insieme di 15 vettori che formano la base di una rappresentazione riducibile del gruppo puntuale C_s , i cui caratteri sono riportati nella seguente tabella:

	E	σ
Γ_{tot}	15	3

Tabella 5: caratteri della rappresentazione riducibile Γ_{tot} del CHD_2Br .

Il numero di volte che una rappresentazione irriducibile è contenuta in una riducibile è fornito dalla seguente equazione:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{p=1}^k g_p \cdot \chi(R_p) \cdot \chi_i(R_p) \quad (5)$$

dove:

- a_i è il numero di volte che la i -esima rappresentazione irriducibile è contenuta in quella riducibile;
- h è il numero delle operazioni di simmetria del gruppo puntuale a cui appartiene la molecola e in questo caso $h=2$;
- k è il numero delle classi del gruppo e per il gruppo C_s , $k = 2$;
- g_p è il numero di operazioni contenute nella classe p , per tutte le classi del gruppo C_s $g_1 = g_2 = 1$;
- $\chi(R_p)$ è il carattere della matrice corrispondente ad un'operazione della classe p nella rappresentazione riducibile;
- $\chi_i(R_p)$ è il carattere della matrice corrispondente ad un'operazione della classe p nella i -esima rappresentazione irriducibile.

Applicando l'equazione (5) alla molecola del bromometano dideuterato si ottiene il seguente risultato:

$$\Gamma_{\text{tot}} = 9A' \oplus 6A''$$

dove il simbolo \oplus indica la somma diretta tra matrici.

Il numero di rappresentazioni irriducibili contenute nella rappresentazione riducibile (Γ_{tot}) è pari al numero di gradi di libertà totali della molecola ($3N=15$). Di queste 15 rappresentazioni, così come riportato nella tavola dei caratteri, tre sono relative ai movimenti traslazionali, di cui due rispetto agli assi x e y (T_x, T_y) di simmetria A' e uno rispetto a z , di simmetria A'' , mentre altre tre rappresentazioni irriducibili sono relative ai movimenti rotazionali, una di esse rispetto all'asse z (R_z), di simmetria A' e due rispetto a x e y (R_x, R_y) di simmetria A'' .

Le rappresentazioni irriducibili dei movimenti traslazionali e rotazionali possono considerarsi contenute in due rispettive rappresentazioni riducibili vibrazionale e rotazionale Γ_{trasl} e Γ_{rot} ,

$$\Gamma_{\text{trasl}} = 2A' \oplus A'$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A' \oplus 2A''$$

Facendo la differenza tra Γ_{tot} e le rappresentazioni Γ_{trasl} e Γ_{rot} , si ottengono le specie di simmetria dei nove modi normali di vibrazione della molecola CHD_2Br .

$$\Gamma_{\text{vib}} = 6A' \oplus 3A''$$

Se ne deduce che dei nove modi normali vibrazionali, sei hanno simmetria A' e tre simmetria A'' .

Dalla tavola dei caratteri, secondo la teoria dei gruppi, è possibile stabilire se un modo normale vibrazionale, corrispondente ad una determinata vibrazione, sia attivo nell'infrarosso, qualora risulti avere la stessa simmetria di una o più traslazioni.

Si denota in particolare, dalla tavola dei caratteri del gruppo C_s , che tutte le vibrazioni fondamentali della molecola CHD_2Br sono attive nell'infrarosso.

La simmetria di una vibrazione armonica che coinvolge uno stato eccitato, $v = n$, si determina calcolando il prodotto diretto per n volte della rappresentazione irriducibile del modo normale coinvolto.

La specie di simmetria a cui appartiene una transizione di combinazione si ottiene dal prodotto diretto delle rappresentazioni irriducibili a cui appartengono le vibrazioni coinvolte nella combinazione.

La specie di simmetria delle bande calde si determinano in modo analogo a quanto visto per le bande di combinazione.

4. SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE [11, 12]

4.1 Classificazione delle molecole con il modello del rotatore rigido

Un modo per descrivere formalmente, seppur in modo approssimato, il moto rotazionale di un sistema, consiste nel ricorrere al modello del rotatore rigido.

Secondo tale modello, il sistema o la molecola rotante, nel caso d'interesse, viene approssimata ad un corpo che non è soggetto a distorsione, sotto la sollecitazione del movimento rotatorio, imponendo al tempo stesso che parametri strutturali come lunghezze e angoli di legame, non varino. Come risultato dell'applicazione di questo modello, si dimostra che se si prendono due qualsivoglia punti del rotatore, rappresentante la molecola, la distanza tra di essi rimane immutata durante il moto rotazionale.

Secondo la fisica classica, il momento angolare \mathbf{P} di un rotatore rigido è relazionato al tensore d'inerzia \mathbf{I} e alla velocità angolare $\boldsymbol{\omega}$, dalla seguente equazione:

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (6)$$

In riferimento ad una qualsiasi terna di assi cartesiani passanti per il baricentro del rotatore, l'equazione (6) può essere così esplicitata:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix} \quad (7)$$

Nella matrice descrivente il tensore d'inerzia, i termini I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} sono i momenti d'inerzia rispetto ai tre assi di riferimento, mentre gli altri termini misti sono chiamati prodotti d'inerzia. In particolare, i vari termini della matrice sono così definiti:

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (8)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \quad (9)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (10)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_i m_i x_i y_i \quad (11)$$

$$I_{xz} = I_{zx} = - \sum_i m_i x_i z_i \quad (12)$$

$$I_{zy} = I_{yz} = - \sum_i m_i z_i y_i \quad (13)$$

dove m_i è la massa dell'atomo i -esimo e x_i , y_i e z_i le sue coordinate.

Gli assi principali d'inerzia, scelti opportunamente e passanti per il baricentro della molecola, rendono di fatto nulli tutti i prodotti d'inerzia. In alternativa alla notazione sopra utilizzata, è possibile rappresentare i momenti principali d'inerzia come I_a , I_b e I_c riferiti ai tre assi principali d'inerzia a , b e c . Per convenzione si stabilisce che:

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

4.2 Le varie tipologie di rotatori

Sulla base dei valori assunti dai tre momenti principali d'inerzia, le molecole possono essere classificate in quattro diverse categorie di rotatori:

Rotatori <u>lineari</u> :	$I_a = 0, I_b = I_c$
Rotatori <u>simmetrici</u> :	→ <u>Prolati</u> : $I_a < I_b = I_c$
	→ <u>Oblati</u> : $I_a = I_b < I_c$
Rotatori <u>sferici</u> :	$I_a = I_b = I_c$
Rotatori <u>asimmetrici</u> :	$I_a < I_b < I_c$

La molecola di bromometano dideuterato è un rotatore asimmetrico e come tale, è caratterizzata da un valore particolare di grado di asimmetria κ che può essere definito con questa relazione:

$$\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C} \quad (14)$$

dove con A, B, C si esprimono le costanti rotazionali della molecola e possono essere così definite:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a c}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b c}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c c}; \quad (15)$$

Il parametro κ secondo l'equazione (14), può assumere valori compresi tra -1 e +1.

Se per una data molecola, $\kappa \cong -1$, allora essa è classificabile come un rotatore asimmetrico tendente ad un rotatore simmetrico prolato, mentre se $\kappa \cong +1$, allora è classificabile come un rotatore asimmetrico tendente ad un rotatore simmetrico oblato. Nel caso in cui il valore di $\kappa \cong 0$, si ha il massimo grado di asimmetria. Il CHD₂Br è una molecola classificabile come rotatore asimmetrico con un valore del parametro di asimmetria κ che si aggira intorno a -0.998 [rif. 3], rendendolo perciò quasi approssimabile ad un rotatore simmetrico prolato ($I_b \approx I_c > I_a$).

4.3 Espressione dei livelli energetici rotazionali di un rotatore asimmetrico

I livelli energetici di un rotatore asimmetrico possono essere descritti da tre numeri quantici J, K_a e K_c, i quali possono assumere i seguenti valori:

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K_a = 0, 1, 2, \dots, J$$

$$K_c = 0, 1, 2, \dots, J$$

$$\text{dove } K_a + K_c = J, \text{ o } J + 1.$$

K_a e K_c sono in realtà due numeri pseudoquantici, poiché non sono associati ad un operatore specifico. L'espressione dei livelli energetici per un rotatore asimmetrico in realtà è molto complessa e non vi è una formula esatta che li descriva analiticamente ed è necessario risolvere l'equazione di Schrödinger vibrorotazionale. Gli stati con K_a + K_c = J vengono definiti *even*, mentre quelli con K_a + K_c = J+1 sono indicati come *odd*.

5. SPETTROSCOPIA VIBROROTAZIONALE [11, 12]

Qualora si registrino degli spettri IR in fase gassosa di un campione con uno strumento in grado di fornire un potere risolutivo sufficientemente alto, ci si può render conto che ciascuna banda dello spettro è costituita da un numero elevato di righe molto ravvicinate tra loro. Questo tipo di struttura, evidenzia come ciascuna transizione vibrazionale è accompagnata da una serie di transizioni rotazionali.

In generale il numero d'onda di una transizione vibrorotazionale è fornito dalla seguente espressione:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + [F' - F''] \quad (16)$$

dove:

- $\tilde{\nu}_0$ è il numero d'onda dell'origine di banda, ovvero della transizione vibrazionale pura;
- $[F' - F'']$ è la differenza di energia, espressa in cm^{-1} , tra il livello rotazionale dello stato vibrazionale finale F' e iniziale F'' .

5.1 Regole di selezione vibrorotazionali e tipi di bande

Le regole di selezione vibrorotazionali sono per così dire la somma delle regole di selezione vibrazionali e rotazionali.

Come già citato precedentemente, affinché una transizione sia attiva nell'IR, questa deve comportare una variazione del momento di dipolo elettrico della molecola ed inoltre si deve avere $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$

Per quanto concerne le regole di selezione rotazionali specifiche, queste dipendono dalla direzione, indicata dall'asse di riferimento a, b o c , rispetto al quale varia il momento di dipolo, e sulla base di questo si avranno bande rispettivamente di tipo A, B, C o bande con caratteristiche ibride.

Le regole di selezione specifiche per i vari tipi di bande sono riassunte nella seguente tabella:

Tipo di banda	Parallelismo ad asse d'inerzia ^a	Regole di selezione specifiche		
		ΔJ	ΔK_a	ΔK_c
A	a	0, ± 1	0, $\pm 2, \pm 4, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
B	b	0, ± 1	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
C	c	0, ± 1	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$	0, $\pm 2, \pm 4, \dots$

Tabella 6: regole di selezione specifiche con le rispettive bande di riferimento.

^aAsse d'inerzia principale rispetto al quale è diretta la variazione del momento di dipolo.

Le transizioni con $\Delta J = -1, 0, +1$ formano rispettivamente i rami P, Q, R delle bande.

I tre tipi di bande, citati sopra, si differenziano tra loro per il diverso involuppo vibrorotazionale:

- La banda di tipo A è contraddistinta da un ramo centrale Q, ben distinto dai due rami adiacenti, P ed R anch'essi ben definiti.
- La banda di tipo B è caratterizzata da un ramo Q centrale assente e da due rami P ed R adiacenti molto intensi.
- La banda di tipo C è contraddistinta da un ramo Q centrale molto più intenso e stretto rispetto a quello della banda di tipo A e da due rami P ed R ai lati molto meno intensi ed evidenti rispetto ai due tipi precedenti di banda.
- Le bande ibride sono presenti qualora la variazione del momento di dipolo elettrico della molecola non avvenga lungo un solo asse e sono caratterizzate da un involuppo vibrorotazionale dato dalla sovrapposizione di più tipi di bande.

Generalmente transizioni che coinvolgano salti quantici diversi da 0 o ± 1 sono deboli e difficilmente apprezzabili.

Il bromometano dideuterato, essendo una molecola pentatomica non lineare, nella regione dell'infrarosso esibisce nove bande fondamentali, associate ai corrispettivi modi normali vibrazionali di cui 6 di simmetria A', che originano bande ibride di tipologia A/B e i restanti 3 modi di simmetria A'' che danno luogo a bande di tipo C.

6. DETERMINAZIONE DEGLI AUTOVALORI DELL'OPERATORE HAMILTONIANO ROTAZIONALE [12, 16-19]

Il calcolo delle energie rotazionali, nel caso di un rotatore rigido, in quantomeccanica implica la risoluzione dell'equazione di Schrödinger rotazionale, ottenuta dallo sdoppiamento dell'equazione nella sua forma vibrorotazionale, una volta stabilite trascurabili le interazioni intercorrenti tra i due tipi di moto. I livelli energetici di un rotatore asimmetrico, non possono essere descritti da una espressione compatta, analoga a quelle delle altre classi di rotatori (come ad es. i simmetrici, sferici ecc.). L'equazione da risolvere, nella sua forma compatta, è la seguente:

$$\mathbf{H}_r \psi_r = E_r \psi_r \quad (17)$$

dove \mathbf{H}_r è l'operatore Hamiltoniano, E_r è l'energia rotazionale del sistema e ψ_r è la funzione d'onda. Nell'approssimazione del rotatore rigido, l'Hamiltoniano dell'equazione (17) è essenzialmente l'energia cinetica rotazionale e può essere così espresso:

$$\mathbf{H}_r = A \mathbf{P}_a^2 + B \mathbf{P}_b^2 + C \mathbf{P}_c^2 \quad (18)$$

dove \mathbf{P}_a , \mathbf{P}_b e \mathbf{P}_c , sono gli operatori corrispondenti alle componenti del momento angolare totale rispetto agli assi principali d'inerzia a , b e c , riportati a pedice. L'equazione di Schrödinger (17), però, non può essere risolta in modo esatto e per questo motivo si utilizza una procedura di calcolo per la quale, una volta ottenuta la matrice corrispondente all'operatore Hamiltoniano nella base $|J, K_a, K_c\rangle$, la si diagonalizza ricavando le espressioni delle energie rotazionali al variare dei tre numeri quantici J , K_a e K_c . Gli elementi non nulli della matrice sono qui di seguito riportati:

$$\begin{aligned} \langle J, k | \mathbf{H}_r^0 | J, k \rangle &= \frac{1}{2} (B + C) J (J + 1) + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] k^2 \\ \langle J, k \pm 2 | \mathbf{H}_r^0 | J, k \rangle &= \frac{1}{4} (B - C) \{ [J(J + 1) - k(k \pm 1)] [J(J + 1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (19)$$

dove: $J = 0, 1, 2, \dots$; $k = -J, -J+1, -J+2, \dots, +J$;

La molecola, tuttavia, non si comporta come un rotatore rigido, pertanto per essere più fedeli al modello reale, è necessario valutare anche il contributo dato dalla distorsione centrifuga. L'operatore Hamiltoniano ridotto, sviluppato da Watson, nella così designata asymmetric top reduction, oppure riduzione A, è dato dalla seguente espressione:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_r^{(A)} = & B^{(A)}J_x^2 + C^{(A)}J_y^2 + A^{(A)}J_z^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) \\
& - \delta_K [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] + \Phi_J J^6 + \Phi_{JK} J^4 J_z^2 + \Phi_{KJ} J^2 J_z^6 + \Phi_K J^6 \\
& + 2\Phi_J J^4 (J_x^2 - J_y^2) + \varphi_{JK} J^2 [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] \\
& + \varphi_K [J_z^4 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^4]
\end{aligned} \tag{20}$$

dove J , è l'operatore corrispondente al momento angolare totale e J_α con $(\alpha = x, y, z)$ sono gli operatori associati alle componenti del momento angolare rispetto l'asse α .

Gli assi x, y e z rappresentano ancora gli assi principali d'inerzia. Secondo la notazione di King, Hainer e Cross vi sono sei diversi modi per identificare tali assi con a, b e c .

	I^r	I^l	II^r	II^l	III^r	III^l
x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c

Tabella 7: Notazioni di King, Hainer e Cross per la terna degli assi cartesiani a, b e c .

I termini $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J$ e δ_K rappresentano le costanti di distorsione centrifuga quartiche, mentre $\Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \varphi_J, \varphi_{JK}$ e φ_K sono costanti di distorsione centrifuga sestiche. Qui di seguito vengono riportati gli elementi non nulli della matrice corrispondente all'operatore Hamiltoniano ridotto, nella rappresentazione I^r:

$$\begin{aligned}
E_{k,k} &= \langle J, k | \mathbf{H}_r^{(A)} | J, k \rangle \\
&= \frac{1}{2} [B^{(A)} + C^{(A)}] J(J+1) + \left[A^{(A)} - \frac{1}{2} (B^{(A)} + C^{(A)}) \right] k^2 - \Delta_J J^2 (J+1)^2 - \Delta_{JK} J(J+1) k^2 \\
&\quad - \Delta_k k^4 + \Phi_J J^3 (J+1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 k^2 + \Phi_{KJ} J(J+1) k^4 + \Phi_K k^6
\end{aligned} \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
E_{k\pm 2,k} &= \langle J, k \pm 2 | \mathbf{H}_r^{(A)} | J, k \rangle \\
&= \left\{ \frac{1}{4} [B^{(A)} - C^{(A)}] - \delta_J J(J+1) - \frac{1}{2} \delta_K [(k \pm 2)^2 + k^2] + \varphi_J J^2 (J+1)^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \varphi_{JK} J(J+1) [(k \pm 2)^2 + k^2] \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \varphi_K [(k \pm 2)^2 + k^4] \right\} \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)] [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{22}$$

Dalla diagonalizzazione della matrice corrispondente all'Hamiltoniano ridotto, si otterranno infine i valori delle energie rotazionali della molecola.

7. INTERAZIONI TRA LIVELLI ENERGETICI [20-22]

Una relativa vicinanza tra diversi stati energetici vibrorotazionali può portare a fenomeni di interazione, che come conseguenza diretta producono una variazione alquanto importante nella posizione e nell'intensità delle righe spettrali. Tali fenomeni risultano essere tanto più rilevanti quanto maggiore è l'entità del parametro di interazione che coinvolge i livelli energetici in gioco e quanto minore risulti essere la differenza d'energia tra di essi. Esistono principalmente due tipologie di interazione per i rotatori asimmetrici: la risonanza anarmonica e l'interazione di Coriolis.

1) Risonanza anarmonica di Fermi

La risonanza anarmonica di Fermi, prende il nome dallo scienziato Enrico Fermi, il quale sperimentò e concepì tale fenomeno di interazione da ciò che osservò in alcuni spettri Raman registrati per l'anidride carbonica. Questo tipo di risonanza, molto diffuso sia nella spettroscopia Raman sia in quella infrarossa, comporta una variazione nella frequenza e nelle intensità di bande vibrazionali.

Gli stati energetici coinvolti sono gli stati eccitati di bande vibrazionali fondamentali e quelli di bande di sovratono o di bande di combinazione. Questo tipo di risonanza si verifica se gli stati eccitati hanno la stessa simmetria ed energia simile. L'interazione che si genera, in accordo alla teoria delle perturbazioni, provoca un mescolamento delle funzioni d'onda dei due stati e ne provoca un livellamento delle intensità tale per cui la banda meno forte ne risulterà intensificata e quella più intensa verrà attenuata.

Formalmente, l'entità dell'interazione dipende dalla differenza energetica tra gli stati e dal parametro di perturbazione W_{ij} :

$$W_{ij} = \int \psi_i^\circ \mathbf{W} \psi_j^\circ d\tau \quad (23)$$

dove i termini ψ_i° e ψ_j° sono le funzioni d'onda dei due stati energetici non perturbati, \mathbf{W} è l'operatore di perturbazione e W_{ij} è il termine di perturbazione.

Le energie dei due stati perturbati E_i e E_j sono ricavabili dal seguente determinante:

$$\begin{vmatrix} E_i^\circ - E & W_{ij} \\ W_{ij} & E_j^\circ - E \end{vmatrix} = 0$$

dove E_i° e E_j° sono le energie degli stati non perturbati.

Esiste una variante di questo tipo di interazione, che prende il nome di interazione di risonanza anarmonica di Darling-Dennison, la quale, a differenza della precedente, non coinvolge vibrazioni fondamentali ma sovratoni e bande di combinazione.

2) Interazione di Coriolis

Questo tipo di interazione coinvolge tra loro i livelli rotazionali di diversi stati vibrazionali ed è spesso riscontrato nelle molecole ad alto grado di simmetria. Risulta di particolare importanza questo tipo di interazione poiché permette di ottenere indirettamente informazioni su vibrazioni inattive o di scarsa intensità e che perciò non sono osservabili negli spettri.

Qualora i livelli interagenti abbiano energie molto simili l'interazione di Coriolis provoca alterazioni nello spettro, mentre in caso contrario l'effetto globale è decisamente trascurabile.

In accordo alla teoria dei gruppi, affinché l'interazione di Coriolis avvenga, dev'essere soddisfatta la regola di Jahn-Teller, per la quale, il prodotto delle simmetrie dei due stati coinvolti deve contenere o essere uguale alla simmetria di almeno una rotazione della molecola rispetto agli assi principali:

$$\Gamma(\psi_i) \otimes \Gamma(\psi_j) \supseteq \Gamma(R_\alpha) \quad (24)$$

dove α può essere uno degli assi a , b o c e pertanto in base al differente caso, l'interazione di Coriolis sarà rispettivamente di tipo a , b o c .

Le regole di selezione per l'interazione di Coriolis sono:

Interazione di Coriolis di tipo a	$E^+ \leftrightarrow E^-$	$O^+ \leftrightarrow O^-$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$
Interazione di Coriolis di tipo b	$E^+ \leftrightarrow O^+$	$E^- \leftrightarrow O^-$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$
Interazione di Coriolis di tipo c	$E^+ \leftrightarrow O^-$	$E^- \leftrightarrow O^+$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$

Tabella 8: Regole di selezione per l'interazione di Coriolis di tipo a , b e c .

dove con E ed O si indicano i valori rispettivamente pari o dispari del numero quantico K_a , mentre con gli apici $+$ o $-$ si indicano le componenti even ($K_a + K_c = J$) ed odd ($K_a + K_c = J+1$) rispettivamente.

8. PARTE SPERIMENTALE [3, 23]

Il $\text{CHD}_2^{79}\text{Br}$ studiato, ottenuto ad elevata purezza ($\approx 90\%$), è stato sintetizzato dopo aver bromurato metanolo dideuterato CHD_2OH (prodotto dalla Sigma Aldrich, 98% D atoms) con HBr , reagente ottenuto in precedenza dalla reazione tra KBr e H_2SO_4 diluito.

La reazione è stata condotta in ambiente disareato in un tubo Pyrex, posto all'interno di un forno termostato a $250\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore. Il prodotto finale della reazione, ottenuto allo stato grezzo, è stato successivamente purificato per condensazione trap-to-trap.

Una alternativa via di sintesi è stata riportata, in tempi meno recenti, in un lavoro datato 1993 ad opera di Gruppig, McKean e Van Der Veken, in cui il CHD_2Br è stato ottenuto per reazione tra il CHD_2OH e PBr_3 , purificando successivamente il prodotto finale in una colonna di frazionamento a pressione ridotta e in condizioni di bassa temperatura.

8.1 Strumentazione per la registrazione dello spettro [3, 11, 24, 25]

Lo spettro ad alta risoluzione del bromometano dideuterato ($\text{CHD}_2^{79}\text{Br}$), è stato registrato con uno spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR) Bruker IFS 120 HR, presso il MAX-LAB alla Lund University in Svezia. Questa tipologia di spettrofotometri, oggi largamente diffusa ed utilizzata, vede il proprio funzionamento ruotare attorno ad un componente fondamentale, ovvero un interferometro molto simile al prototipo progettato e costruito da Michelson nel 1892.

Lo schema riassuntivo delle componenti principali di uno spettrofotometro FTIR operante con interferometro di Michelson è riportato qui di seguito:

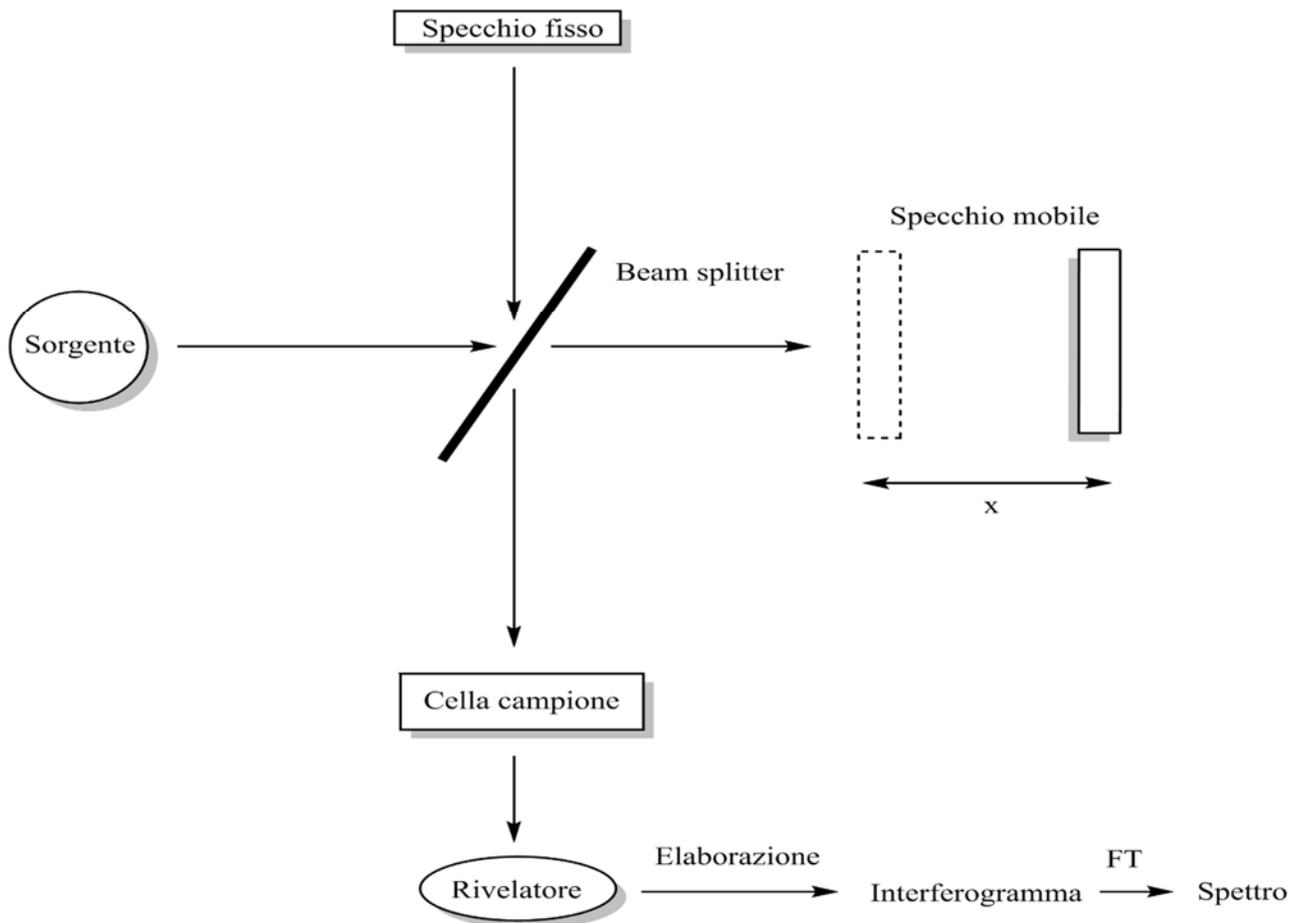


Figura 2: Schema generale di funzionamento di uno spettrofotometro FTIR.

La radiazione infrarossa, in uscita dalla sorgente, incontra un beamsplitter, ovvero uno specchio semiriflettente, che la suddivide in due raggi. Le due componenti seguono un diverso cammino: uno dei due raggi viene riflesso verso l'alto dal beamsplitter dove incontra uno specchio fisso che lo riflette nuovamente verso il suddivisore, mentre l'altro viene trasmesso dal beamsplitter verso uno specchio mobile che lo riflette in direzione contraria.

Lo specchio mobile deve il suo nome al movimento periodico che conduce, a velocità costante, in avanti e indietro di una quantità fissa x rispetto al beamsplitter, lungo la direzione di diffusione del raggio. Questo movimento dello specchio mobile, fa sì che i due raggi, nel momento in cui si ricongiungono al beamsplitter, sperimentino un ritardo di cammino ottico $\delta = 2x$, che oscilla da $-\delta$ a $+\delta$ e portandoli ad interferire costruttivamente o distruttivamente tra loro.

In particolare si avrà che i due raggi interferiranno in modo costruttivo, originando un forte segnale in uscita dal beamsplitter, qualora la differenza di cammino ottico, riportata anche con l'acronimo OPD (Optical Path Difference), fosse o uguale a zero, condizione che si rivelerebbe nel caso in cui i percorsi dei due raggi fossero uguali, oppure qualora differissero di un numero intero di lunghezze

d'onda λ . La relazione che dunque consente di avere interferenza costruttiva è $\delta = n\lambda$ (con $n = 0,1,2,\dots$).

I due raggi, invece, interferiranno distruttivamente allorché la differenza di cammino tra i due raggi, fosse uguale ad un numero dispari di mezze lunghezze d'onda, generando un segnale in uscita di intensità prossima allo zero. La condizione che permette di avere interferenza distruttiva è riassumibile in questa relazione $\delta = [(n+1)/2]\lambda$.

Nel caso in cui la radiazione sia monocromatica, il profilo dell'intensità del segnale ottenuto, giunto al rivelatore, è funzione della differenza di cammino ottico tra i due raggi e prende il nome di interferogramma, indicato con $I(\delta)$. Il diverso tipo di interferenza che coinvolge i due raggi fa variare proporzionalmente l'intensità del segnale, tra un valore massimo nella condizione $\delta = n\lambda$ e uno minimo qualora $\delta = [(n+1)/2]\lambda$.

La funzione matematica dell'interferogramma in funzione dello spostamento dello specchio è la seguente:

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)] \quad (25)$$

dove con $I(\delta)$ si riporta l'intensità della radiazione in arrivo al rivelatore, $\tilde{\nu}$ è il numero d'onda della radiazione monocromatica e δ è il ritardo di cammino ottico.

Ai fini pratici, però, l'operatore necessita di uno spettro che riporti le frequenze degli assorbimenti, pertanto viene cambiato il dominio di dipendenza della funzione di intensità (di solito riportata in termini di trasmittanza), passando dunque dalla relazione di tipo trasmittanza-ritardo di cammino ottico dell'equazione (25) ad un profilo trasmittanza-numero d'onda rappresentato nell'equazione (26).

Questo tipo di operazione viene effettuata da un computer interfacciato con lo strumento, che con software appositi, in automatico, applica la trasformata di Fourier (FT) a ciascun punto dell'interferogramma originario. La funzione matematica dell'interferogramma in funzione del numero d'onda e che costituisce lo spettro finale è la seguente:

$$I(\tilde{\nu}) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(\delta) - \frac{1}{2}I(0) \right] \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (26)$$

In accordo a quest'ultima equazione lo specchio mobile dovrebbe spostarsi in un intervallo spaziale infinito, cosa che nella realtà dei fatti non avviene, infatti il confine finito in cui lo specchio può muoversi è responsabile della limitata risoluzione strumentale.

La risoluzione degli spettri ottenuti con gli spettrofotometri FTIR può assumere un valore limite dato dal massimo ritardo ottico ottenibile dato da δ_{\max} e in generale la relazione è la seguente:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{\max}}$$

Le condizioni sperimentali del campione e dello strumento nelle quali è stato registrato lo spettro, sono qui di seguito riportate:

Campione	CHD ₂ ⁷⁹ Br
Pressione	1.41 Torr
Intervallo spettrale	940 – 1100 cm ⁻¹
Risoluzione	0.0025 cm ⁻¹
Cammino ottico della cella	192 cm
Sorgente	Globar
Beam splitter	KBr
Rivelatore	HgCdTe
Frequenza di scansione	80 KHz
Apertura della fenditura	1.7 mm
Numero di scansioni	380

Tabella 9: Condizioni sperimentali della registrazione degli spettri della molecola CHD₂⁷⁹Br.

La molecola del bromometano dideuterato possiede nove modi normali di vibrazione, riportate qui di seguito con le relative descrizioni dei movimenti associati a ciascun modo:

Modo normale vibrazionale	Simmetria	Tipo di banda osservata	Descrizione del modo normale vibrazionale	Intensità osservata ^a	Numero d'onda riportato dalla letteratura ^b (cm ⁻¹)
v ₁	A'	A/C	C-H stretching	s	3027.41(4)
v ₂	A'	A	D-C-D stretching simmetrico	m	2198.8(3)
v ₃	A'	A	D-C-D deformazione	s	1211.4(3)
v₄	A'	A/C	D-C-D wagging	s	1036.97(1)
v ₅	A'	A	H-C-Br deformazione	m	814.40(3)
v ₆	A'	A	C-Br stretching	s	584.9(2)/583.7(2) ^c
v ₇	A''	B	D-C-D stretching asimmetrico	w	2289.16(4)
v ₈	A''	B	D-C-D twisting	s	1289.44(3)/1288.89(3) ^c
v ₉	A''	B	D-C-D rocking	w	716.88(4)

Tabella 10: Tabella dei modi normali vibrazionali fondamentali della molecola CHD₂Br.

^a La simbologia dell'intensità ha il seguente significato: s = strong, m = medium, w = weak.

^b L'errore sperimentale in parentesi si riferisce all'ultima cifra significativa.

^c Valori dei due diversi isotopologi CHD₂⁷⁹Br / CHD₂⁸¹Br.

Nella seguente figura [rif. 3] viene riportato lo spettro infrarosso a media risoluzione del bromometano dideuterato nella regione tra 500 e 5000 cm⁻¹ dove compaiono tutte le bande fondamentali, il sovratono della fondamentale v₇ e tre bande di combinazione.

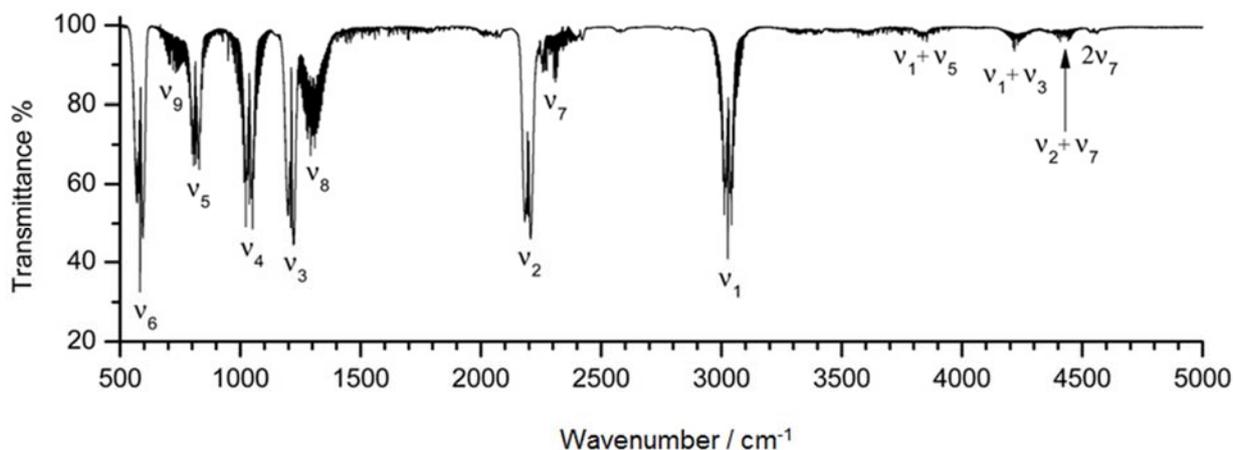


Figura 3: Spettro infrarosso in fase gassosa di $\text{CHD}_2^{79}\text{Br}$: risoluzione 0.5 cm^{-1} , cammino ottico 16 cm, pressione 6 kPa, temperatura 298 K.

8.2 Analisi computazionale [26, 27]

Lo studio degli spettri vibrorotazionali ad alta risoluzione richiede l'utilizzo di software di calcolo. Gli spettri del bromometano dideuterato sono stati indagati con l'ausilio del pacchetto di software ATIRS (Asymmetric Top InfraRed Spectra), comprendente tre programmi:

- Visual Loomis Wood, che permette l'assegnazione delle transizioni vibrorotazionali in corrispondenza ai vari picchi dello spettro sperimentale;
- Visual CALPGM, è a sua volta costituito da due programmi: Visual SPFIT e Visual SPCAT. Il primo sulla base delle assegnazioni fatte, esegue il raffinamento dei parametri spettroscopici e il secondo il calcolo delle posizioni delle transizioni e delle relative intensità;
- Visual Spectra Simulator, un programma che permette di ricostruire virtualmente lo spettro sulla base dei parametri ottenuti dalle assegnazioni fatte, con lo scopo finale di aiutare a verificare l'attendibilità del lavoro svolto.

I programmi sono versioni con interfaccia grafica per sistemi operativi Windows, creata dal dottor Nicola Tasinato, sulla base degli originali software scritti da Pickett in sistema DOS.

La procedura utilizzata prevede inizialmente l'utilizzo di un set di costanti calcolate *ab initio* [rif. 28] per lo stato fondamentale, dalle quali si ottiene con Visual SPCAT un primo file calcolato con le posizioni e le intensità delle righe assegnabili. I dati che si ottengono in questa prima operazione sono ovviamente grezzi, ma indispensabili per iniziare il lavoro di analisi.

In un primo momento viene assegnato un numero limitato di transizioni vibrorotazionali con Visual Loomis Wood, si esegue dunque il raffinamento dei parametri dello stato fondamentale con il metodo dei minimi quadrati con il programma Visual SPFIT e successivamente si ricalcola il file delle posizioni e delle intensità delle transizioni con Visual SPCAT.

Il medesimo processo ripetuto progressivamente, porta, tramite le operazioni di raffinamento condotte sulla lista delle transizioni assegnate di volta in volta, al perfezionamento dei parametri spettroscopici dello stato fondamentale e in seguito alla determinazione di quelli dello stato eccitato. Nel dettaglio, per transizioni a valori più bassi dei numeri quantici J e K_a , si raffinano prevalentemente le costanti rotazionali A , B e C , mentre le transizioni a valori più alti dei numeri quantici, permettono di calcolare anche le costanti di distorsione centrifuga. Al termine della fase di assegnazione, le costanti definitive ottenute, vengono utilizzate per simulare lo spettro con Visual Spectra Simulator e verificare l'attendibilità del lavoro eseguito. Schematicamente il processo di lavoro è riassumibile come segue:

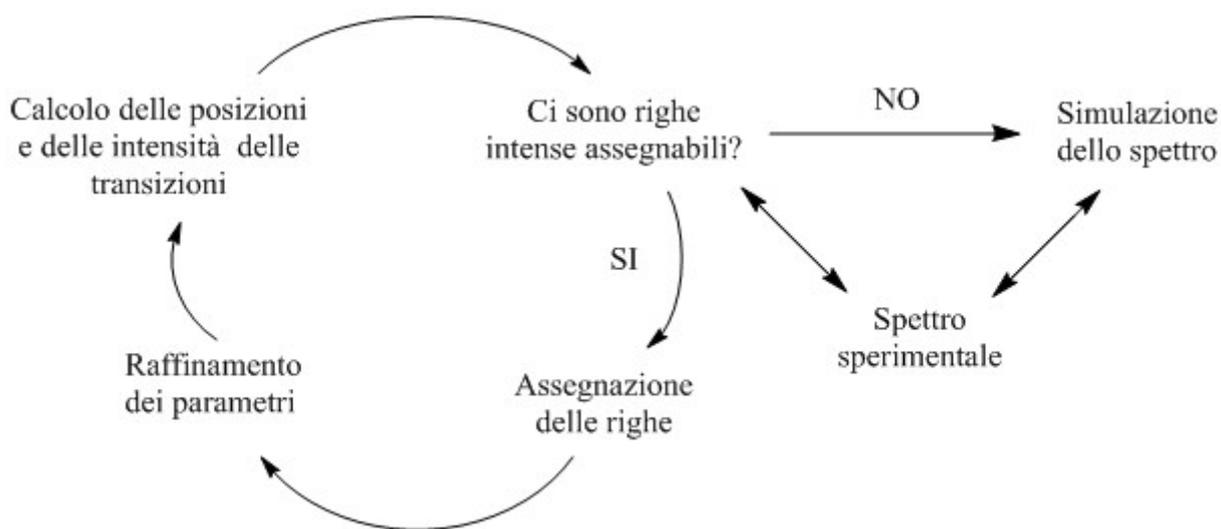


Figura 4: Schema riassuntivo della procedura di assegnazione e raffinamento dei parametri.

8.3 La fase dell'assegnazione delle transizioni [26, 29, 30]

La fase dell'assegnazione costituisce il punto più delicato e cruciale dell'intera procedura di analisi, poiché da essa dipende l'esito delle fasi successive e in generale dell'intero lavoro.

Storicamente, furono per primi Loomis e Wood ad introdurre una procedura per l'assegnazione, ponendo in relazione le posizioni delle righe sperimentali nello spettro, in funzione del loro numero d'onda o della frequenza, in un diagramma bidimensionale.

Furono successivamente Nakagawa ed Overend ad introdurre nel metodo le combinazioni di differenza (GSCDs Ground State Combination Differences), con il fine ultimo di aiutare la fase di assegnazione delle righe nei vari rami della banda, permettendo di verificare l'attendibilità e riducendo notevolmente il margine d'errore.

Le combinazioni di differenza considerate, hanno coinvolto tutte quelle coppie di transizioni vibrorotazionali che avessero in comune il livello energetico superiore, una appartenente a ciascuno dei due rami; nello specifico, dato un valore di J iniziale, la differenza coinvolge la riga P ($J+1$) e la riga R ($J-1$) aventi in comune il valore di K_a' , cioè del numero pseudo-quantico K_a relativo al livello energetico superiore. Non essendo state assegnate transizioni vibrorotazionali appartenenti al ramo Q della banda ν_4 , non sono state usate per il calcolo delle GSCDs.

Si può dimostrare che la differenza di numero d'onda tra le due transizioni dipende unicamente dai parametri spettroscopici del livello energetico di partenza e in questo caso del livello vibrazionale fondamentale ($v = 0$).

Nel programma Visual Loomis Wood vengono visualizzati i diagrammi di correlazione per le varie coppie GSCDs in base ai diversi valori di K_a' o K_c' coinvolgenti le transizioni; in ordinata sono riportati in ordine crescente dall'alto verso il basso i valori di J' , mentre in ascissa la differenza di numero d'onda (shift) tra la riga calcolata e quella sperimentale. Una volta determinati in modo accettabile i parametri spettroscopici dello stato fondamentale, un accordo nella differenza dei numeri d'onda delle transizioni vibrorotazionali calcolate e sperimentali è perciò indice di una corretta assegnazione; tutto ciò lascia intendere, pertanto, che il metodo non può prescindere dalla conoscenza di tali costanti.

All'inizio della procedura, quando i parametri del livello energetico superiore sono ancora grezzi e pertanto lontani dai valori reali, i diagrammi di correlazione mostrano una deviazione notevole delle varie GSCDs rispetto allo zero al centro, che indica il massimo grado di accordo tra i numeri d'onda calcolati e sperimentali.

Tra le linee guida che vengono di solito usate per condurre più correttamente e facilitare la fase di assegnazione vi sono queste: nel diagramma di correlazione, le diverse GSCDs al variare di J dovrebbero mostrare deviazioni simili.

Un altro consiglio vuole che in assenza di interazioni, ad esempio, la deviazione rispetto al numero quantico J dovrebbe seguire un andamento abbastanza uniforme, fenomeno che è possibile distinguere nel diagramma osservando una sorta di allineamento delle varie coppie di transizioni e spesso questo, si accompagna anche di solito una distribuzione uniforme delle intensità delle transizioni. In linea di principio perciò, verificando progressivamente la spaziatura, l'intensità e la posizione delle varie coppie di righe è possibile compiere delle assegnazioni tutto sommato corrette. Man mano che il processo iterativo di assegnazione e raffinamento dei parametri spettroscopici procede, i vari diagrammi di correlazione mostrano un progressivo allineamento delle transizioni assegnate rispetto al centro, sintomo di una graduale diminuzione dello scarto tra osservato e calcolato.

Nella figura seguente viene riportato un diagramma di correlazione nella prima fase della procedura dove è stato utilizzato un calcolato ottenuto dalle costanti non ancora raffinate.

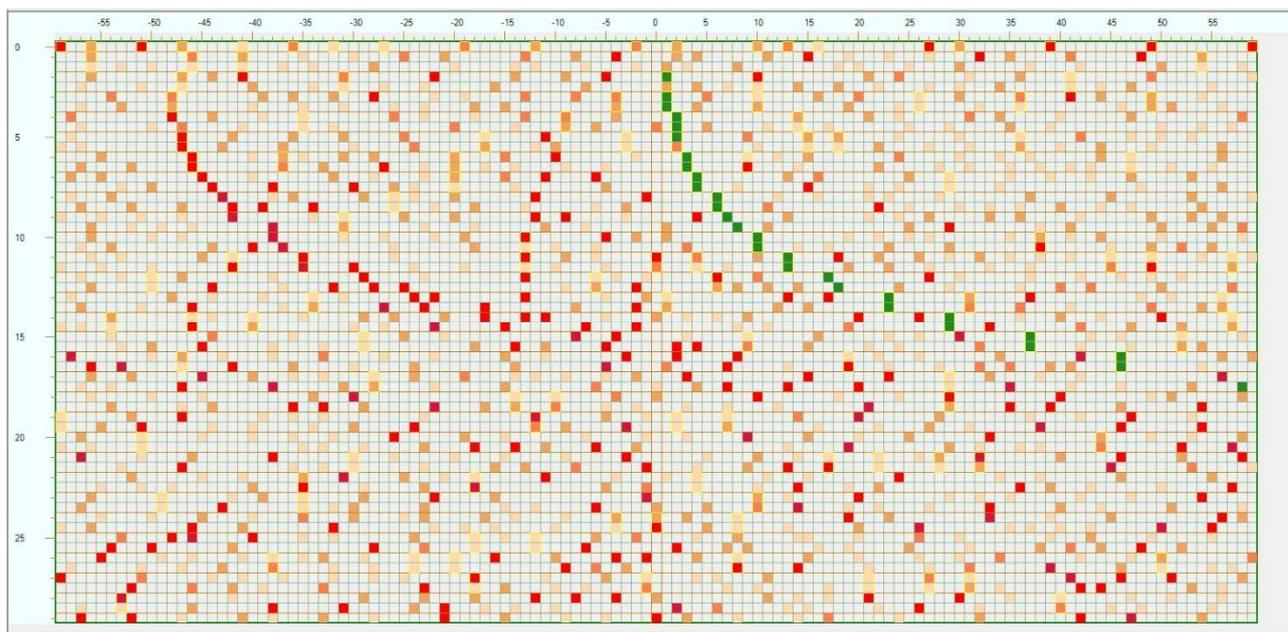


Figura 5: Diagramma di correlazione relativo a $K_a' = 0$, componente A della banda ν_3 , prima del raffinamento dei parametri spettroscopici.

I quadratini presenti nei diagrammi rappresentano ciascuno una transizione vibrorotazionale, mentre il relativo colore rappresenta la relativa intensità.

La particolare posizione rispetto al centro è correlata al diverso scarto tra il numero d'onda calcolato e osservato della transizione.

Risulta evidente, nella figura 5 qui sopra riportata, che le righe assegnate, rappresentate dai quadratini di color verde, non sono allineate rispetto al centro del diagramma, sintomatico, anche dal punto di vista visivo, della notevole entità di questo discostamento nelle prime fasi dell'analisi.

Nella figura seguente viene proposto il medesimo diagramma di correlazione ottenuto in una fase successiva alla precedente, da un calcolo con l'ausilio di un set di costanti più consistente.

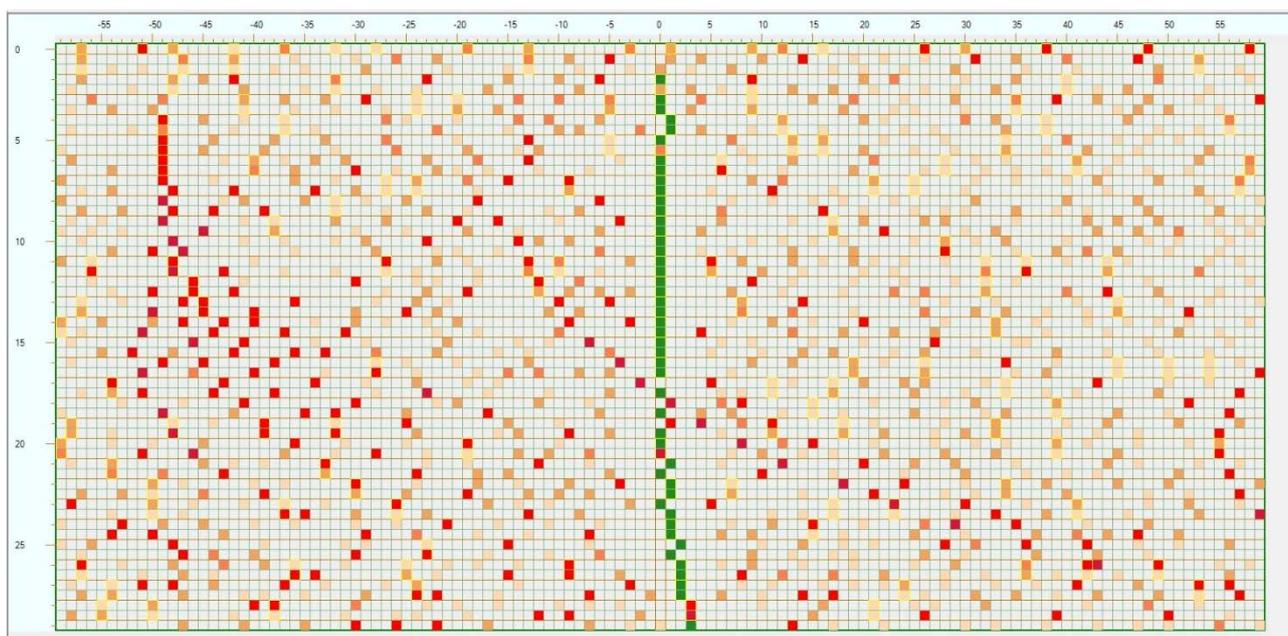


Figura 6: Diagramma di correlazione relativo a $K_a' = 0$, componente A della banda ν_3 , dopo il raffinamento dei parametri spettroscopici.

8.4 La fase del perfezionamento dei parametri spettroscopici [26]

I due programmi Visual SPFIT e Visual SPCAT, sono essenziali nella fase di raffinamento dei parametri molecolari e nel calcolo della posizione e dell'intensità delle transizioni vibrorotazionali.

Il programma Visual SPFIT effettua cicli di calcolo iterativo, sulla base del metodo dei minimi quadrati, per trovare i valori dei parametri spettroscopici che meglio si adattano all'insieme dei dati che si ha a disposizione.

In via generale, se esiste una relazione di tipo matematico tra due insiemi di dati \mathbf{X} e \mathbf{Y} , è possibile rappresentarla in forma rigorosa come $\mathbf{Y}=\mathbf{f}(\mathbf{X})$.

Nel caso specifico di questo lavoro di tesi, un insieme di dati è composto dalle costanti spettroscopiche degli stati coinvolti nelle transizioni vibrorotazionali (\mathbf{X}), mentre l'altro insieme

contiene tutti i numeri d'onda delle transizioni assegnate (\mathbf{Y}). La relazione che intercorre tra le costanti spettroscopiche e gli osservabili è esprimibile secondo la seguente espressione approssimata:

$$\mathbf{Y} = f(\mathbf{X}_0) + \mathbf{J}(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) + \dots \quad (27)$$

dove con \mathbf{X}_0 si identificano le costanti iniziali oppure quelle ottenute dall'ultimo raffinamento, \mathbf{J} è la matrice Jacobiana che vale:

$$\mathbf{J} = \left[\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{X}} \right]_{\mathbf{X}_0} \quad (28)$$

Pertanto, è possibile riscrivere l'equazione (27) come segue:

$$\Delta \mathbf{Y} = \mathbf{J} \Delta \mathbf{X} \quad (29)$$

dove con i termini $\Delta \mathbf{X}$ e $\Delta \mathbf{Y}$ si intendono:

$$\Delta \mathbf{Y} = \mathbf{Y} - f(\mathbf{X}_0) \quad \Delta \mathbf{X} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_0 \quad (30)$$

Da questa relazione, applicando il metodo dei minimi quadrati risulta:

$$\mathbf{V} = (\Delta \mathbf{Y}_{ob} - \Delta \mathbf{Y})^t (\Delta \mathbf{Y}_{ob} - \Delta \mathbf{Y}) \quad (31)$$

dove con \mathbf{V} ci si riferisce alla funzione da minimizzare, $\Delta \mathbf{Y}_{ob}$ è dato da $\mathbf{Y}_{ob} - f(\mathbf{X}_0)$, dove il pedice ob è attribuito ai valori osservati sperimentalmente e infine con t si indica la matrice trasposta.

Altri successivi arrangiamenti portano ad ottenere una espressione dalla quale è possibile ricavare i nuovi valori di \mathbf{x} che nei cicli di raffinamento successivi, costituiranno l'insieme base corrispondente di \mathbf{x}_0 per il calcolo di nuove costanti e questo identico processo viene poi reiterato.

$$\Delta \mathbf{X} = (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) = (\tilde{\mathbf{J}}\mathbf{J})^{-1} \mathbf{J} \Delta \mathbf{Y}_{obs} \quad (32)$$

8.5 Simulazione finale dello spettro [26]

Al termine delle fasi di assegnazione e di raffinamento, per verificare l'affidabilità della procedura di calcolo delle costanti ottenute dallo stato vibrazionale eccitato, si procede alla simulazione dello spettro con il programma Visual Spectra Simulator.

Il software per poter svolgere il compito richiede come file di input, lo spettro sperimentale e la lista delle transizioni calcolate con le costanti definitive.

E' possibile, inoltre, scegliere il tipo di funzione che meglio rappresenti la forma dei picchi, sulla base delle caratteristiche spettrali, delle condizioni sperimentali e di tutte quelle cause che concorrono all'allargamento delle righe. Le tre funzioni disponibili tra cui scegliere sono la curva Gaussiana, la funzione di Lorentz e quella pseudo-Voigt.

La funzione che è stata utilizzata in questo lavoro è quella di Lorentz, la cui equazione è qui di seguito riportata:

$$f(\nu - \nu_0) = \frac{\frac{b_L}{\pi}}{(\nu - \nu_0)^2 + b_L^2} \quad (33)$$

dove $f(\nu - \nu_0)$ è la funzione di forma, ν_0 è la frequenza corrispondente al massimo assorbimento, b_L è il parametro relativo alla semilarghezza del picco a metà altezza, dato dall'espressione $b_L = 1/(2\pi\tau)$ dove con τ ci si riferisce al tempo medio che trascorre tra due collisioni molecolari successive. In questo caso il valore di b_L è stato posto uguale a quello misurato sperimentalmente e cioè $b_L = 0.002 \text{ cm}^{-1}$.

8.6 Parametri ottenuti

8.6.1 Banda ν_4

La banda ν_4 è di simmetria A' e tipologia ibrida A/C con il centro di banda posizionato a 1036.97 cm^{-1} in accordo al [rif. 3]. La notazione usata per contraddistinguere le transizioni è $^{\Delta K_a}(\Delta J)_{K_a}$, dove con le lettere P, Q ed R si indicano ΔK_a o ΔJ rispettivamente pari a -1, 0 o +1.

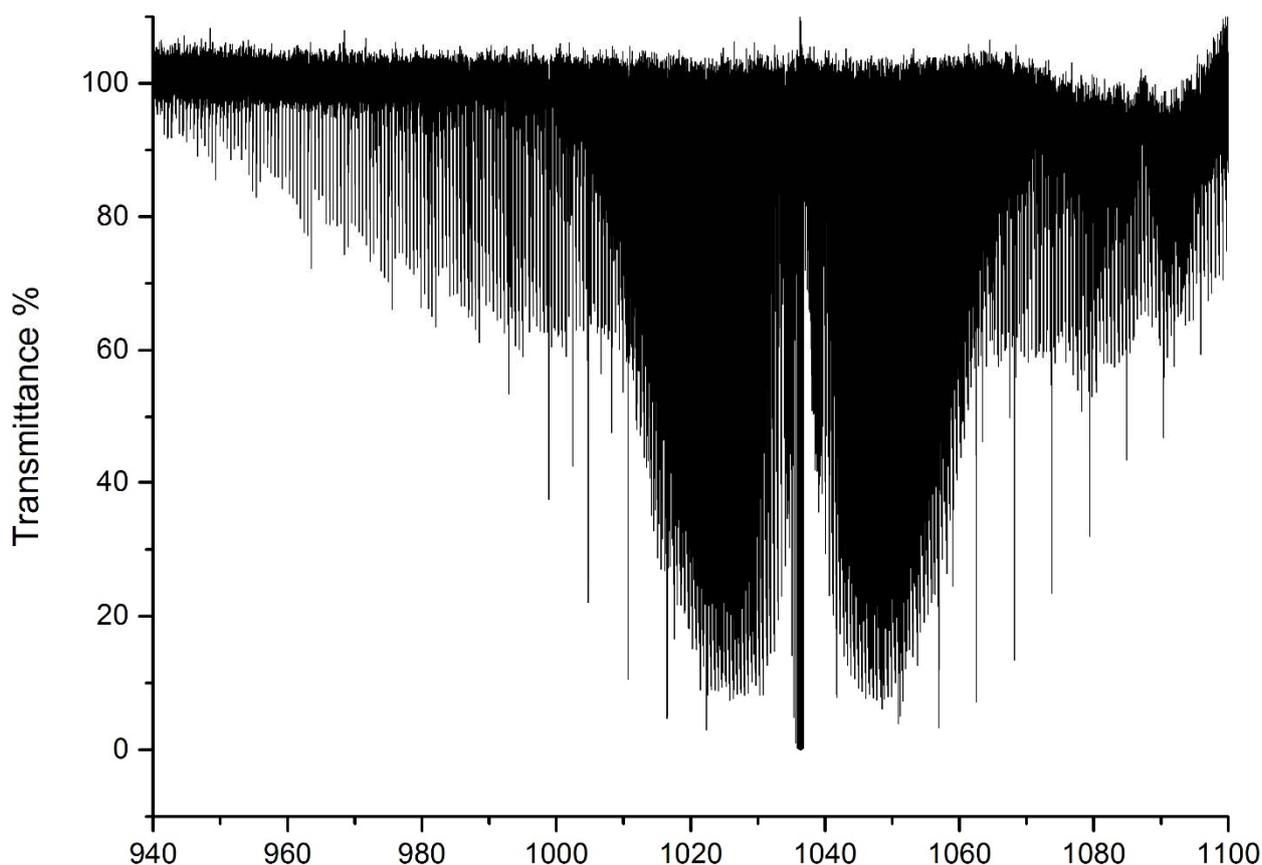


Figura 7: Spettro FTIR della banda fondamentale ν_4 .

Nei rami P e R della banda figurano cluster, comprendenti transizioni di tipo ${}^P Q_K$ e ${}^R Q_K$, tra i quali figura una separazione, nei rispettivi rami, che varia leggermente all'aumentare di K_a .

Per i multipletti ${}^P Q_K$ riportati in figura 8 la separazione varia da 5.84 cm^{-1} tra ${}^P Q_3$ e ${}^P Q_4$ a 5.95 cm^{-1} tra ${}^P Q_8$ e ${}^P Q_9$.

Per i multipletti ${}^R Q_K$ riportati in figura 9, la separazione varia da 5.69 cm^{-1} tra ${}^R Q_2$ e ${}^R Q_3$ a 5.48 cm^{-1} tra ${}^R Q_9$ e ${}^R Q_{10}$.

In figura 10 sono messe in risalto le strutture purtroppo non risolte dei multipletti ${}^Q Q_K$, dei quali, per questa ragione non è stato possibile effettuare delle assegnazioni. La spaziatura tra essi è molto più marcata al variare di K_a , tant'è che quintuplica passando da 0.06 cm^{-1} tra ${}^Q Q_2$ e ${}^Q Q_3$ a 0.3 cm^{-1} tra ${}^Q Q_{11}$ e ${}^Q Q_{12}$.

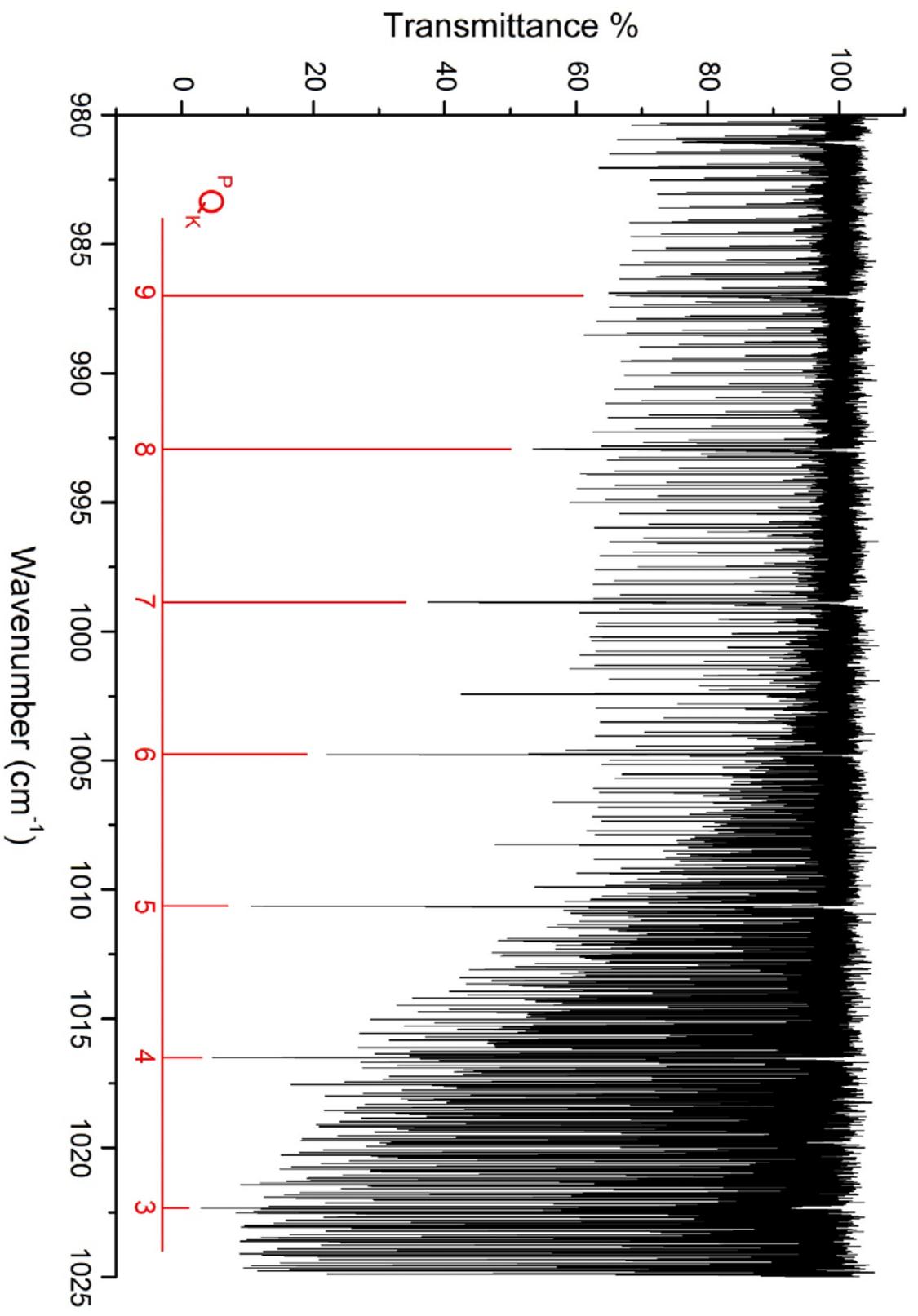


Figura 8. Banda fondamentale V_4 , regione spettrale 980.0 – 1025.0 cm^{-1} . Separazione dei multipletti P_{Q_k} . Non essendo sviluppate le strutture dei multipletti per bassi valori di J , per ciascuno di essi è stato preso come riferimento non la prima riga ma il numero d'onda campionato in corrispondenza del centro fisico del picco.

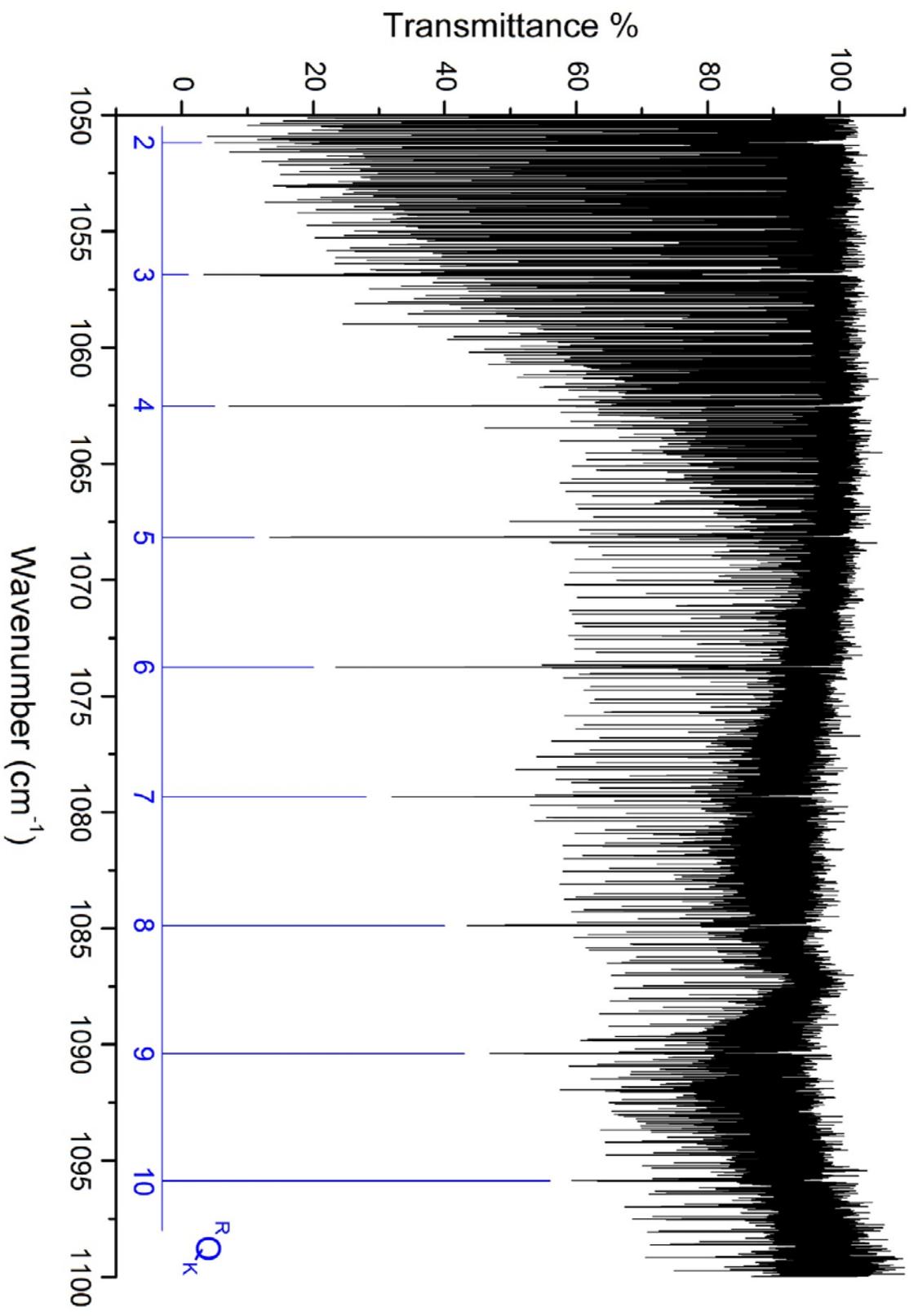


Figura 9. Banda fondamentale ν_4 , regione spettrale 1050 – 1100 cm^{-1} . Separazione dei multipletti R_{Q_k} . Non essendo sviluppate le strutture dei multipletti per bassi valori di J , per ciascuno di essi è stato preso come riferimento non la prima riga ma il numero d'onda campionato in corrispondenza del centro fisico del picco.

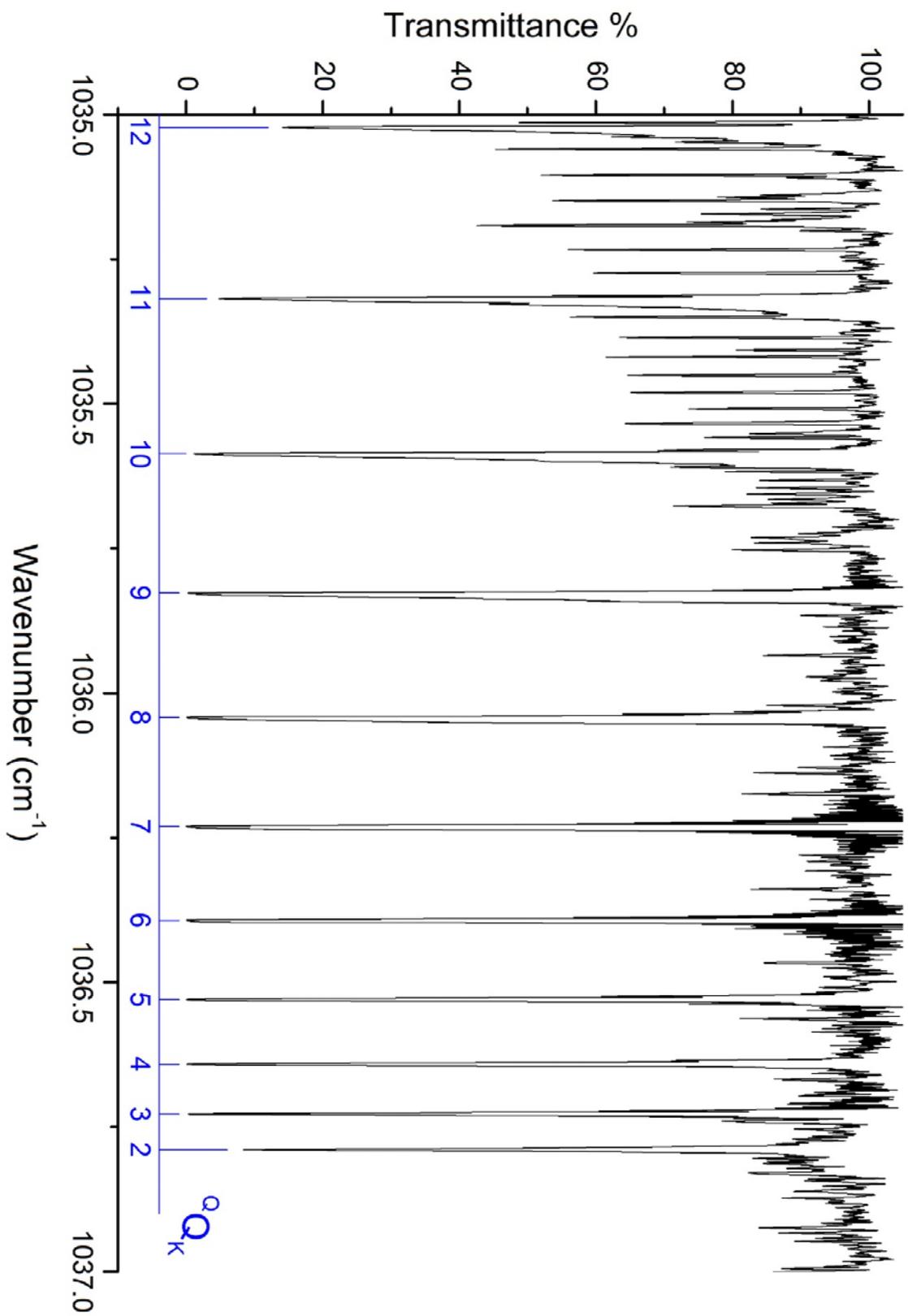


Figura 10: Banda fondamentale ν_4 , regione spettrale 1035 - 1037 cm^{-1} . Separazione dei multipletti Q_k . Non essendo sviluppate le strutture dei multipletti, per ciascuno di essi è stato preso come riferimento non la prima riga ma il numero d'onda campionato in corrispondenza del centro fisico del picco.

8.6.1.1 Calcolo dei parametri dello stato vibrazionale fondamentale

Inizialmente, è stato utilizzato un set calcolato di costanti *ab initio* [rif. 28] con livello di teoria CCSD(T)/cc-pVTZ per lo stato fondamentale, riproposto nella tabella 11.

Parametro spettroscopico	Valore ^a
A	3.1581374
B	0.2735204
C	0.2683587
$\Delta_J \cdot 10^7$	2.176
$\Delta_{JK} \cdot 10^6$	2.5634
$\Delta_K \cdot 10^5$	3.22351
$\delta_J \cdot 10^9$	3.7
$\delta_K \cdot 10^6$	1.0605

Tabella 11: Parametri spettroscopici calcolati (cm^{-1}) dello stato fondamentale.

^a [rif. 28].

Sono state eseguite le prime assegnazioni nella componente A, soprattutto per valori di $K_a' \geq 2$ e per bassi valori di J (fino a 10 circa) per evitare lo splitting di asimmetria, assegnato in un secondo momento. Sono state quindi individuate le coppie di transizioni assegnate con uguale livello vibrazionale superiore e determinata la differenza dei rispettivi numeri d'onda. L'insieme di queste differenze è stato poi utilizzato per raffinare con il metodo dei minimi quadrati le costanti dello stato fondamentale. Nell'operazione di raffinamento i dati sono stati pesati secondo la procedura descritta nel paragrafo 8.6.1.1.1. Grazie alla guida esperta del prof. Baldacci, confrontando le assegnazioni sul Visual Loomis Wood e lo spettro sperimentale e verificando in queste prime fasi la coerenza della spaziatura delle righe nei vari cluster e la sistematicità delle deviazioni delle righe rispetto al centro nei diagrammi di correlazione, è stato possibile eseguire i primi raffinamenti delle costanti dello stato fondamentale, in particolare delle costanti rotazionali B e C e correggere il riferimento dell'origine della banda, da 1036.97 cm^{-1} [rif. 3] fino ad un valore provvisorio più attendibile di 1036.85 cm^{-1} .

In una fase successiva, sono state assegnate le prime transizioni per la componente C a partire da $K_a' = 1$ di tipologia even, al fine di ottenere per raffinamento un valore consistente anche della

costante rotazionale A. Con un set più valido delle costanti rotazionali dello stato fondamentale, l'analisi è proseguita fino a determinare dei valori accettabili anche delle costanti di distorsione centrifuga quartiche. I parametri definitivi ottenuti per lo stato fondamentale sono riportati nella tabella 12.

Parametro spettroscopico	Valore
A	3.1656370(17) ^a
B	0.2772943(2)
C	0.2720004(2)
$\Delta_J \cdot 10^7$	2.2886(5)
$\Delta_{JK} \cdot 10^6$	2.6431(12)
$\Delta_K \cdot 10^5$	3.2977(12)
$\delta_J \cdot 10^9$	4.13(4)
$\delta_K \cdot 10^6$	1.06(5)
Numero dati (GSCDs)	3421
J max	65
K _a max	13
$\sigma \cdot 10^3$	0.443 ^b

Tabella 12: Parametri spettroscopici definitivi (cm⁻¹) dello stato fondamentale.

^a L'errore sperimentale riportato in parentesi è riferito all'ultima/e cifra/e significativa/e.

^b Deviazione standard.

A sostegno della validità dei dati, basti constatare che soltanto 10 fra tutte le combinazioni usate risultano deviare dal valore calcolato ($|\text{Obs}-\text{Calc}|$) più di 0.002 cm⁻¹ e tutte comunque risultano deviare meno di 0.003 cm⁻¹. La deviazione standard è stata calcolata con la seguente formula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (O - C)_i^2 \cdot W_i}{N - M} \cdot \frac{N}{\sum_i W_i}} \quad (34)$$

dove:

N rappresenta il numero di dati usati nel calcolo; in questo caso 3421 GSCDs.

M è il numero di parametri variabili; in questo caso le 8 costanti dello stato fondamentale.

W_i rappresenta il peso del dato i -esimo che è pari a: $W_i = \frac{1}{\delta_i^2}$ dove δ_i è l'errore sperimentale del dato i -esimo.

$(O - C)_i$ è la differenza in termini di numero d'onda tra la i -esima riga osservata e calcolata.

	A	B	C	Δ_J	Δ_{JK}	Δ_K	δ_J	δ_K
A	100	14.4	12.2	18.8	48.0	74.7	0.2	1.7
B		100	48.3	74.4	13.7	12.8	20.3	29.0
C			100	57.8	20.2	11.0	25.0	24.9
Δ_J				100	17.2	6.1	27.7	42.2
Δ_{JK}					100	0.8	16.2	20.5
Δ_K						100	5.5	3.1
δ_J							100	47.5
δ_K								100

Tabella 13: Matrice di correlazione dei parametri dello stato fondamentale ottenuta nella prima fase del calcolo. Le correlazioni sono riportate in termini percentuali.

La matrice di correlazione, mostrata in tabella 13, è stata ottenuta al termine della fase di raffinazione dei parametri dello stato fondamentale con il metodo dei minimi quadrati, ed offre un'ulteriore prova del fatto che l'operazione di calcolo è andata a buon fine e le costanti ottenute, riportate nella tabella 12, sono state determinate in modo soddisfacente.

A supporto di tale affermazione basti pensare che i termini di correlazione che coinvolgono le varie coppie di parametri nell'ambito del loro calcolo, riportati in tabella in termini percentuali, sono da considerarsi affidabili qualora non superino una soglia indicativa del 90-95%.

Una volta determinate in modo accettabile tutte le costanti dello stato fondamentale, queste sono state fissate nel processo di calcolo ed utilizzate nella seconda parte del lavoro per ricavare i corrispondenti parametri dello stato superiore.

8.6.1.1.1 Procedura per la normalizzazione dell'incertezza sperimentale delle combinazioni di differenza dello stato fondamentale (GSCDs) [31]

In accordo con il lavoro di Hegelund et al., il peso relativo alle GSCDs è stabilito in accordo al numero di transizioni che condividono tra loro lo stesso livello superiore e che sono, perciò, riunite in gruppi. Per ciascun gruppo di GSCDs che coinvolgono lo stesso livello superiore è stato dato un peso pari al reciproco del numero di GSCDs del gruppo stesso, questo per non sovrastimare la posizione di certi livelli superiori rispetto ad altri. La relazione che intercorre tra il peso (W) di un dato e la sua incertezza sperimentale (δ) è la seguente:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{W}} \quad (34)$$

Sono state considerate tutte le transizioni assegnate e in corrispondenza della posizione di ciascuna di esse è stato attribuito un errore sperimentale $\delta = 0.0003 \text{ cm}^{-1}$, che corrisponde a circa $\frac{1}{10}$ della larghezza delle righe spettrali ben definite a metà altezza. Avendo tutte le transizioni la stessa incertezza, è stato dato perciò peso 1 ($W = 1$) ad ogni dato. A questo punto sono state calcolate le combinazioni di differenza (GSCDs) e a ciascuna di esse è stato attribuito un peso pari a $\frac{1}{n}$, dove n è il numero di combinazioni con lo stesso livello superiore. Ne risulta pertanto che $W \leq 1$. Infine sono stati convertiti i pesi in incertezze sperimentali in base all'equazione (35) qui di seguito riportata:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{W \cdot FAT}} \quad (35)$$

Il termine contrassegnato come FAT è un fattore tale da normalizzare l'incertezza a 0.0003 cm^{-1} quando $W = 1$.

$$FAT = \frac{1}{(0.0003)^2} \quad (36)$$

8.6.1.2 Calcolo dei parametri dello stato vibrazionale superiore

Inizialmente, come per lo stato fondamentale, il lavoro è partito utilizzando un set calcolato di costanti *ab initio* [rif. 28] con livello di teoria CCSD(T)/cc-pVTZ. I valori dei parametri è riportato nella tabella 14.

Parametro spettroscopico	Valore
ν_0	1036.97 ^a
A	3.1475849 ^b
B	0.273779 ^b
C	0.2680679 ^b
$\Delta_J \cdot 10^7$	2.176 ^c
$\Delta_{JK} \cdot 10^6$	2.5634 ^c
$\Delta_K \cdot 10^5$	3.22351 ^c
$\delta_J \cdot 10^9$	3.7 ^c
$\delta_K \cdot 10^6$	1.0605 ^c

Tabella 14: Parametri spettroscopici calcolati (cm^{-1}) dello stato energetico $\nu_4 = 1$.

^a [rif. 3].

^b [rif. 28].

^c Valori dei parametri posti uguali ai corrispondenti calcolati dello stato fondamentale.

Durante l'iniziale fase di raffinamento dei parametri dello stato energetico fondamentale, sono state effettuate le prime assegnazioni ($K_a' = 0$ e superiori con valori di $J' > 10$) per determinare i primi valori approssimati delle costanti dello stato superiore e lo splitting di asimmetria even/odd.

Da quel momento in poi tutte le successive assegnazioni sono servite per un breve tempo, per consolidare le costanti dello stato fondamentale e per raffinare quelli dello stato superiore e successivamente, soltanto per quest'ultimo scopo. I parametri dello stato fondamentale, una volta ottenuti definitivamente, sono stati fissati, cioè è stata data loro variabilità nulla, nella seguente fase di calcolo delle costanti dello stato eccitato $\nu_4 = 1$.

Al termine di quest'ultima fase di lavoro, i parametri sono stati ottenuti quasi tutti in modo accettabile. Nella successiva tabella 15 vengono riportati i valori definitivi ottenuti delle costanti dalla procedura di raffinamento dello stato energetico $\nu_4 = 1$.

Per la costante δ_K non è stato ottenuto un valore accettabile, poiché si scostava notevolmente dal corrispondente valore dello stato fondamentale. Solitamente, il valore delle costanti di distorsione centrifuga quartiche di uno stato eccitato non differisce più del 30% rispetto a quello delle correlative costanti dello stato fondamentale. Per questo motivo è stato fissato e posto uguale al valore corrispondente dello stato fondamentale. Per la costante δ_J , il valore ottenuto è stato ritenuto attendibile nonostante differisca più del consentito, rispetto al corrispettivo dello stato fondamentale ($\approx 34\%$).

La bontà dei parametri determinati è stata inoltre verificata analizzando le matrici di correlazione ottenute nel processo di raffinamento.

Parametro spettroscopico	Valore
ν_0	1036.83895(15) ^a
A	3.153293(5)
B	0.2775839(6)
C	0.2717096(6)
$\Delta_J \cdot 10^7$	2.3377(6)
$\Delta_{JK} \cdot 10^6$	2.424(2)
$\Delta_K \cdot 10^5$	3.510(3)
$\delta_J \cdot 10^9$	5.54(10)
$\delta_K \cdot 10^6$	1.06 ^b

Tabella 15: Parametri spettroscopici definitivi (cm^{-1}) dello stato energetico $\nu_4 = 1$.

^a L'errore sperimentale riportato in parentesi è riferito all'ultima/e cifra/e significativa/e.

^b Valore posto uguale a quello dello stato fondamentale.

Il discostamento delle costanti δ_K e δ_J rispetto alla soglia di accettabilità è stato considerato un sintomo di possibili interazioni dello stato $\nu_4 = 1$ con altri stati vibrazionali. Il tutto è descritto in modo più esauriente nel paragrafo 8.6.1.4.

A supporto della veridicità dei dati ottenuti, esattamente come per lo stato fondamentale, nella tabella 16 è presentata la relativa matrice di correlazione.

Nella matrice di correlazione non appare il termine δ_K in quanto il suo valore è stato mantenuto costante durante la procedura di raffinamento dei parametri spettroscopici.

Si riscontrano nella matrice dei valori mediamente più alti rispetto ai corrispettivi individuati nella matrice per lo stato fondamentale, ma comunque sia accettabili.

	v_0	A	B	C	Δ_J	Δ_{JK}	Δ_K	δ_J
v_0	100	53.6	10.9	19.6	48.2	33.6	29.7	3.5
A		100	1.7	3.5	5.8	31.6	83.0	2.1
B			100	90.9	13.2	16.4	4.8	88.4
C				100	47.5	4.9	4.2	87.7
Δ_J					100	14.2	10.5	35.9
Δ_{JK}						100	15.4	17.9
Δ_K							100	7.9
δ_J								100

Tabella 16: Matrice di correlazione dei parametri dello stato superiore $v_4 = 1$ ottenuta nell'ultima fase del calcolo. Le correlazioni sono riportate in termini percentuali.

8.6.1.3 Transizioni assegnate e parametri determinati

Per la banda v_4 del $\text{CHD}_2^{79}\text{Br}$ sono state assegnate in tutto 2744 righe, di cui 1473 della componente A, sia even che odd, appartenenti ai sottorami ^QP e ^QR per valori di K_a' che vanno da 0 a 13, e 1271 di componente C, sia even che odd, appartenenti ai sottorami ^PP e ^RR , per valori di K_a' che vanno da 0 a 10 e dai cluster ^PQ e ^RQ per valori di K_a' che vanno da 0 a 4. Le transizioni sono state assegnate fino ad un valore massimo di J pari a 68. Una sintesi statistica delle righe assegnate è riportata nella tabella 17 qui di seguito.

K_a'	Componente	Tipo transizione	Numero righe	Notazione	J'
0	A	even	112	${}^Q P_0 - {}^Q R_0$	1-61
1	A	even	72	${}^Q P_1 - {}^Q R_1$	4-58
2	A	even	83	${}^Q P_2 - {}^Q R_2$	3-46
3	A	even	103	${}^Q P_3 - {}^Q R_3$	4-59
4	A	even	101	${}^Q P_4 - {}^Q R_4$	6-60
5	A	even	107	${}^Q P_5 - {}^Q R_5$	7-64
6	A	even	103	${}^Q P_6 - {}^Q R_6$	6-68
7	A	even	91	${}^Q P_7 - {}^Q R_7$	8-61
8	A	even	90	${}^Q P_8 - {}^Q R_8$	11-61
9	A	even	70	${}^Q P_9 - {}^Q R_9$	10-56
10	A	even	69	${}^Q P_{10} - {}^Q R_{10}$	11-52
11	A	even	54	${}^Q P_{11} - {}^Q R_{11}$	13-47
12	A	even	52	${}^Q P_{12} - {}^Q R_{12}$	13-52
13	A	even	47	${}^Q P_{13} - {}^Q R_{13}$	14-48
2	A	even (P,Q,R)	5	${}^Q Q_2$	4-8
1	A	odd	115	${}^Q P_1 - {}^Q R_1$	14-35
2	A	odd	99	${}^Q P_2 - {}^Q R_2$	3-56
3	A	odd	100	${}^Q P_3 - {}^Q R_3$	4-58
0	C	even	23	${}^P P_1$	1-41
1	C	even	101	${}^P P_2 - {}^R R_0$	4-41
2	C	even	60	${}^P P_3 - {}^R R_1$	4-43
3	C	even	63	${}^P P_4 - {}^R R_2$	4-43
4	C	even	68	${}^P P_5 - {}^R R_3$	4-43
5	C	even	83	${}^P P_6 - {}^R R_4$	5-47
6	C	even	76	${}^P P_7 - {}^R R_5$	6-45
7	C	even	74	${}^P P_8 - {}^R R_6$	7-48
8	C	even	64	${}^P P_9 - {}^R R_7$	8-41
9	C	even	48	${}^P P_{10} - {}^R R_8$	9-38
10	C	even	29	${}^P P_{11} - {}^R R_9$	10-31
0	C	even (P,Q,R)	28	${}^P Q_1$	4-37
1	C	even (P,Q,R)	30	${}^P Q_2$	5-43
1	C	odd (P,Q,R ± 2)	24	${}^P Q_2$	5-36

2	C	even (P,Q,R)	28	${}^P Q_3$	14-47
2	C	odd (P,Q,R ± 2)	24	${}^P Q_3$	21-48
3	C	even (P,Q,R)	15	${}^P Q_4$	27-45
1	C	odd (P,Q,R)	26	${}^R Q_0$	4-35
2	C	even (P,Q,R ± 2)	23	${}^R Q_1$	7-40
2	C	odd (P,Q,R)	32	${}^R Q_1$	4-45
3	C	even (P,Q,R ± 2)	18	${}^R Q_2$	21-47
3	C	odd (P,Q,R)	30	${}^R Q_2$	14-47
4	C	odd (P,Q,R)	16	${}^R Q_3$	27-46
1	C	odd	21	${}^P P_2 - {}^R R_0$	5-38
2	C	odd	58	${}^P P_3 - {}^R R_1$	2-43
3	C	odd	60	${}^P P_4 - {}^R R_2$	4-40
4	C	odd	69	${}^P P_5 - {}^R R_3$	4-43
5	C	odd	80	${}^P P_6 - {}^R R_4$	5-47

Tabella 17: Lista schematica di tutte le transizioni assegnate per la banda ν_4 riportate in base al valore K_a del livello rotazionale di arrivo nella prima colonna, alla diversa componente nella seconda, in base al tipo di transizione nella terza, in base al numero di righe assegnate nella quarta e nella quinta del range del numero quantico rotazionale principale J' relativo al livello rotazionale di arrivo.

8.6.1.4 Determinazione delle interazioni

Gli stati vibrazionali energeticamente più vicini al livello $\nu_4 = 1$, sono $\nu_6 = 2$ e $\nu_3 = 1$.

Il divario energetico tra questi possibili stati interagenti è riportato nel seguente grafico:

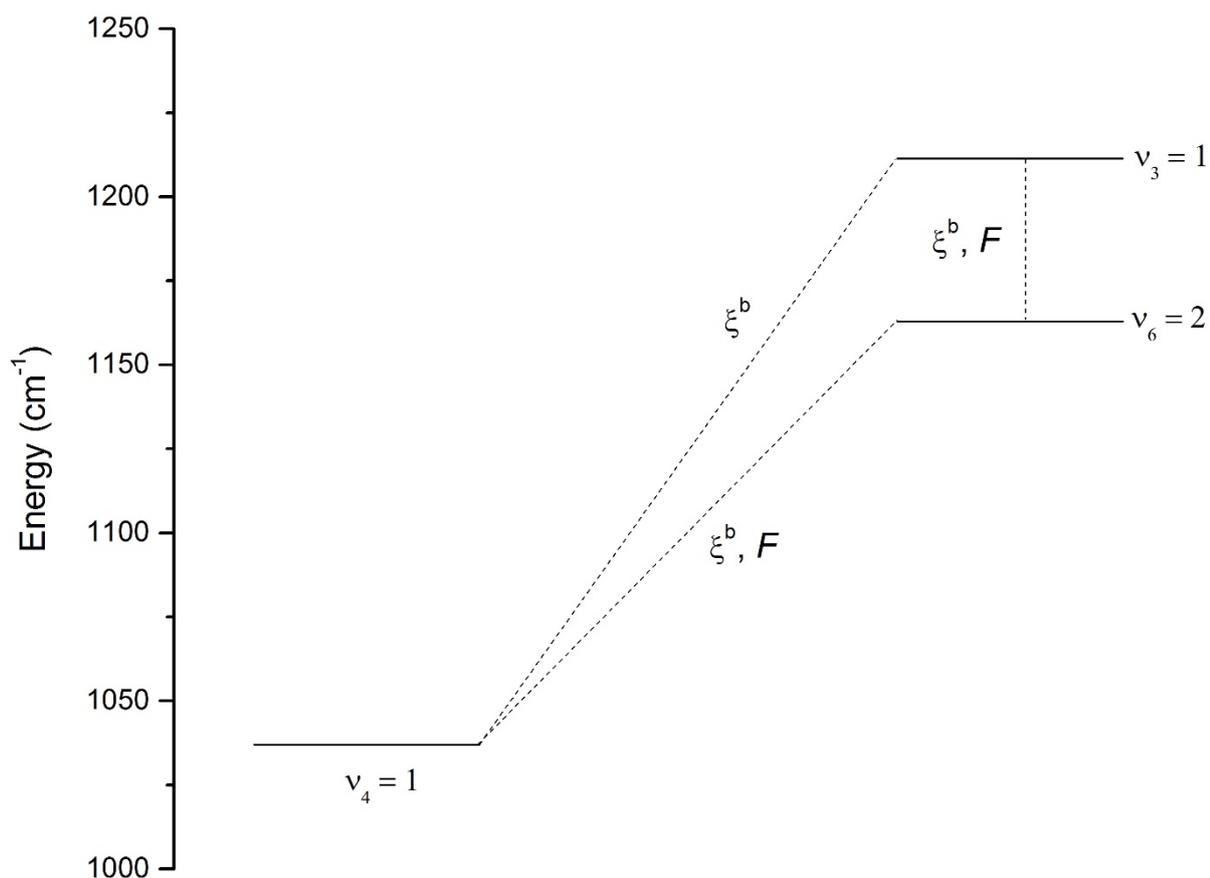


Figura 11: Livelli energetici vibrazionali di CHD₂Br nella regione 1000-1250 cm⁻¹. Sono riportate le possibili interazioni con lo stato $\nu_4 = 1$ con la seguente simbologia: F evidenzia risonanza anarmonica di Fermi e ξ^b indica risonanza di Coriolis di tipo b.

Stato energetico	Simmetria	Origine della banda ^a (cm ⁻¹)	Differenza energetica rispetto a $\nu_4 = 1$ (cm ⁻¹)
$\nu_6 = 2$	A'	1162.9(3)	126.1
$\nu_3 = 1$	A'	1211.4(3)	174.6

Tabella 18: Schema riassuntivo degli stati energetici interagenti con $\nu_4 = 1$.

^a Valori presi dal [rif. 3]

La tipologia di interazione di Coriolis è stata individuata verificando la regola di Jahn-Teller; dal momento che il prodotto delle simmetrie dei due stati energetici coinvolti è di simmetria A' , è stato verificato dalla tavola dei caratteri del gruppo puntuale della molecola, che l'unico modo rotazionale di stessa simmetria è R_z . Tale asse inerziale, cui è riferita la rotazione e l'interazione, coincide con l'asse b , nel sistema di riferimento considerato in questo lavoro e pertanto l'interazione di Coriolis presente è a sua volta da considerarsi di tipo b .

Per trattare l'interazione tra due o più stati vibrazionali in modo appropriato bisognerebbe eseguire un raffinamento dei parametri molecolari utilizzando le transizioni assegnate di tutti gli stati coinvolti. Purtroppo per la banda $2\nu_6$ non è stato possibile individuare in modo affidabile alcuna transizione vibrorotazionale e pertanto lo stato $\nu_6 = 2$ può essere definito come un "dark state".

Tuttavia è sempre possibile trattare l'interazione, purché si abbiano dei parametri spettroscopici (origine di banda e costanti rotazionali) del dark state abbastanza vicini ai valori reali.

Si è deciso, inoltre, di considerare anche la banda ν_3 , relativa alla vibrazione fondamentale di deformazione dell'angolo di legame D-C-D, poiché anch'essa, a sua volta, risulta essere coinvolta in fenomeni di interazione con il sovratono $2\nu_6$.

Nelle successive figure 11, 12 e 13, è riportato per diverse regioni spettrali, il diagramma energetico di alcuni livelli vibrorotazionali (contraddistinti dai valori del numero pseudo-quantico K_a') dei tre stati interagenti ($\nu_4 = 1$, $\nu_6 = 2$ e $\nu_3 = 1$).

Il diagramma è stato ottenuto considerando, per $\nu_3 = 1$, le costanti rotazionali dalla tabella 24 e il centro di banda dalla tabella 18, per lo stato $\nu_6 = 2$ le costanti rotazionali dalla tabella 25 e il centro di banda dalla tabella 18 e infine per $\nu_4 = 1$ i parametri finali dalla tabella 15.

Le costanti rotazionali per $\nu_3 = 1$ e $\nu_6 = 2$ sono state calcolate con la procedura descritta nel paragrafo 8.7.2.1 a partire dai valori delle α (costanti vibrorotazionali da rif. 28).

I profili energetici sono funzioni che tendono a valori molto alti e perciò per renderli più facilmente apprezzabili sono stati ridotti. In pratica per ogni stato e per ogni valore di J , all'energia, espressa in cm^{-1} , è stato sottratto il termine $\bar{B}J(J+1)$, dove $\bar{B} = \frac{B+C}{2}$ e B e C si riferiscono allo stato fondamentale.

Fra tutte le interazioni riscontrate e i fenomeni di crossing evidenziati nelle figure, sono state sottolineate quelle di maggior interesse e rilievo ai fini del calcolo.

Con la lettera \mathbf{B}_1 è stata indicata una interazione di Coriolis di tipo b di primo ordine ($\Delta K_a = \pm 1$), con \mathbf{B}_2 una interazione di Coriolis di tipo b di secondo ordine ($\Delta K_a = \pm 3$) e infine con \mathbf{W} una risonanza anarmonica del secondo ordine ($\Delta K_a = \pm 2$).

Nella figura 12 si evidenzia un crossing tra il livello $K_a' = 4$ dello stato $v_6 = 2$ e il livello $K_a' = 1$ odd dello stato $v_3 = 1$, nella regione intorno a $J = 38-40$ e un crossing a $J = 38$, tra il livello $K_a' = 5$ dello stato $v_6 = 2$ e il livello $K_a' = 3$ dello stato $v_3 = 1$.

Nella figura 13 si evidenzia un crossing tra il livello $K_a' = 8$ dello stato $v_6 = 2$ e il livello $K_a' = 7$ dello stato $v_3 = 1$, nella regione intorno a $J = 50-52$.

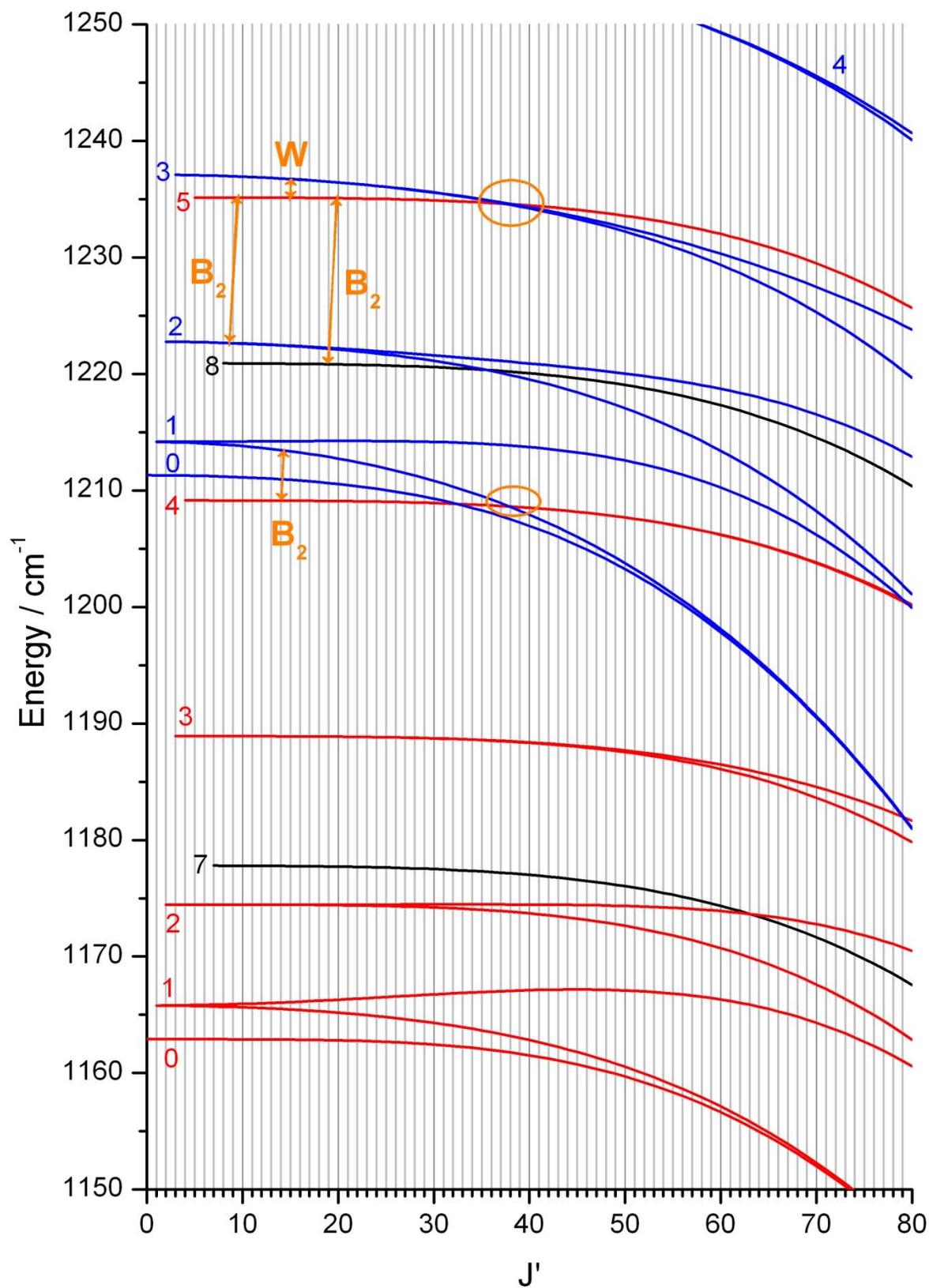


Figura 12: Diagramma dei livelli rotazionali degli stati energetici $v_4 = 1$ (—), $v_6 = 2$ (—) e $v_3 = 1$ (—), nella regione tra 1150 e 1250 cm⁻¹, l'energia è stata ridotta dal termine $\bar{B}J(J+1)$. I numeri riportati ai lati delle curve rappresentano i valori di K_a' dei diversi stati. Riportati in color arancio ci sono le interazioni e i crossing di maggiore rilevanza.

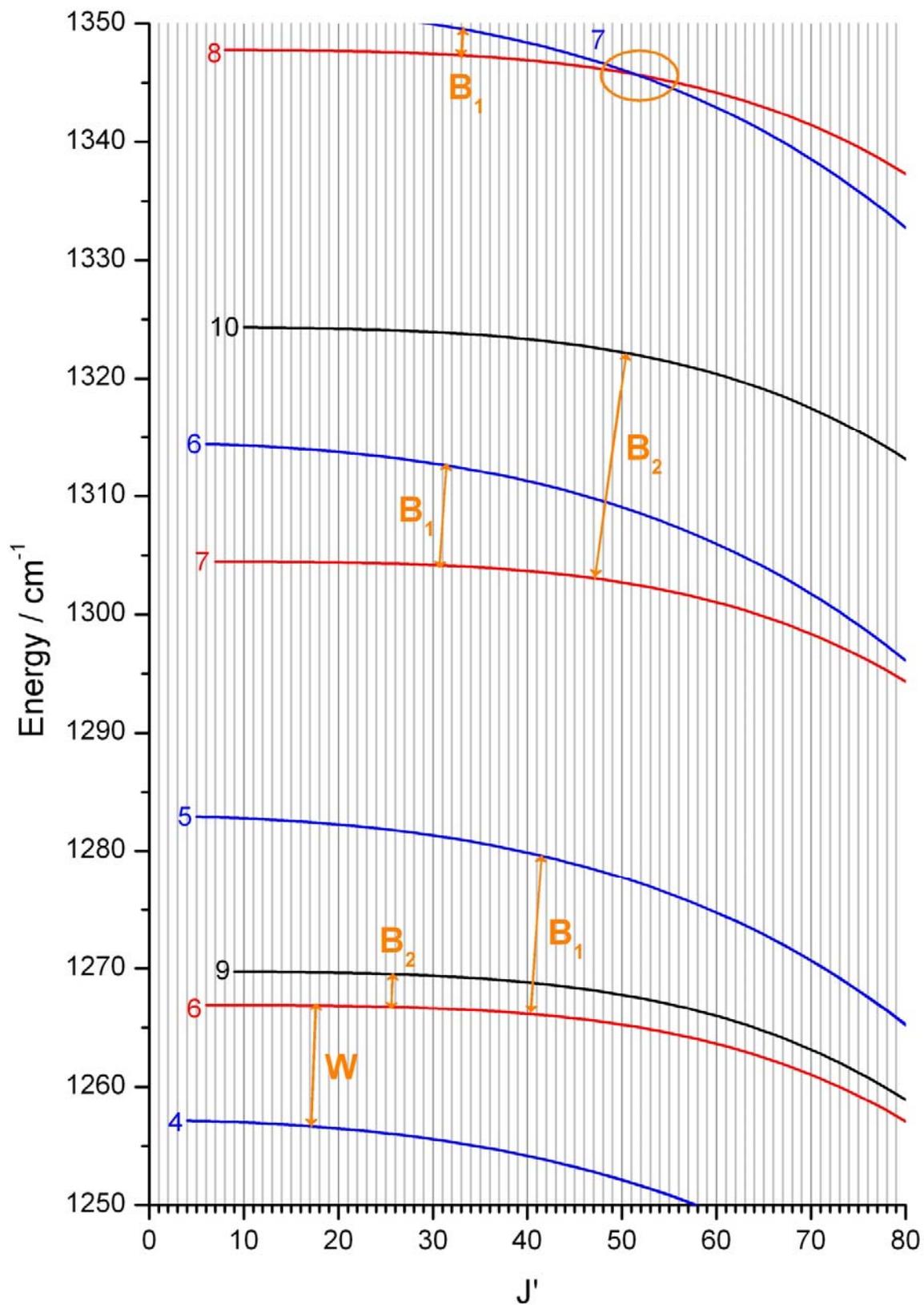


Figura 13: Diagramma dei livelli rotazionali degli stati energetici $v_4 = 1$ (—), $v_6 = 2$ (—) e $v_3 = 1$ (—), nella regione tra 1250 e 1350 cm^{-1} , l'energia è stata ridotta dal termine $\bar{B}J(J+1)$. I numeri riportati ai lati delle curve rappresentano i valori di K_a' dei diversi stati. Riportati in color arancio ci sono le interazioni e i crossing di maggiore rilevanza.

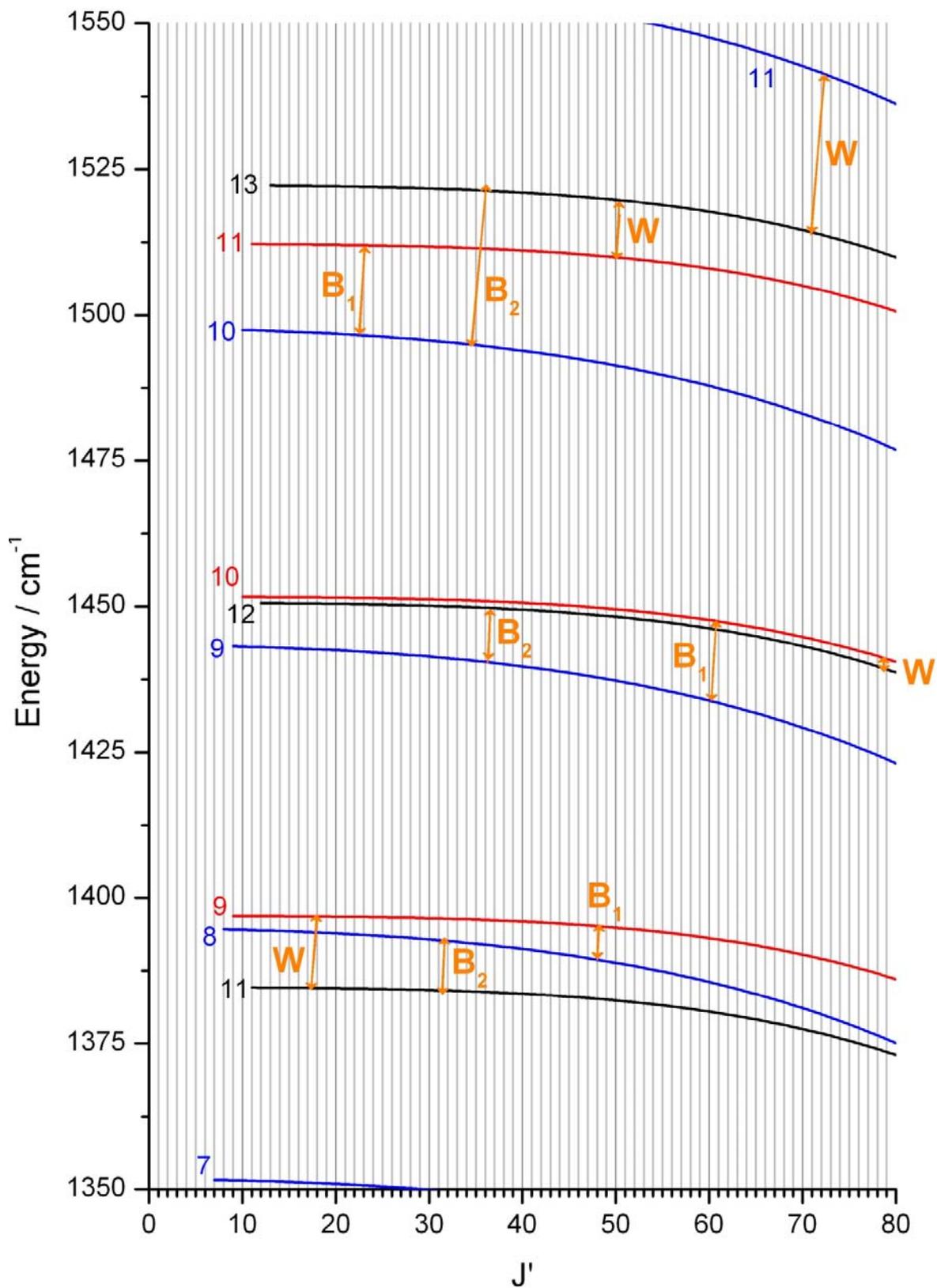


Figura 14: Diagramma dei livelli rotazionali degli stati energetici $v_4 = 1$ (—), $v_6 = 2$ (—) e $v_3 = 1$ (—), nella regione tra 1350 e 1550 cm⁻¹, l'energia è stata ridotta dal termine $\bar{B}J(J+1)$. I numeri riportati ai lati delle curve rappresentano i valori di K_a' dei diversi stati. Riportati in color arancio ci sono le interazioni e i crossing di maggiore rilevanza.

8.6.1.5 Assegnazioni effettuate

Nelle figure seguenti vengono riportate alcune zone spettrali di particolare interesse della banda ν_4 con evidenziate le assegnazioni di entrambe le componenti.

In tutte le immagini è riportato il confronto per sovrapposizione tra lo spettro sperimentale, di colore nero e lo spettro simulato, di colore rosso. Le eventuali mancate corrispondenze tra gli spettri sono da imputarsi alla non perfetta purezza del campione, il quale contiene una presenza dell'isotopologo $\text{CHD}_2^{81}\text{Br}$ nella misura stimata del 10%.

Tale presenza è riconducibile ai diversi picchi satellite riscontrati accanto alle righe principali assegnate.

Nella figura 15 a pagina 62, è rappresentata una regione del ramo P della banda da $1015.0 - 1015.5 \text{ cm}^{-1}$, dove sono indicate alcune transizioni della componente A, corrispondenti ai picchi evidenziati di colore verde arancio e blu e accomunate dallo stesso valore del numero quantico J nel livello di partenza pari rispettivamente a 37, 38 e 39.

Per ciascuna serie, ciò che contraddistingue le diverse righe, sempre nel livello iniziale, è il diverso valore del numero pseudo-quantico K_a , riportato sotto ciascun picco, assieme all'indicazione della tipologia di transizione riportata ad apice di K_a : *o* per classificare le transizioni odd, ed *e* per le even.

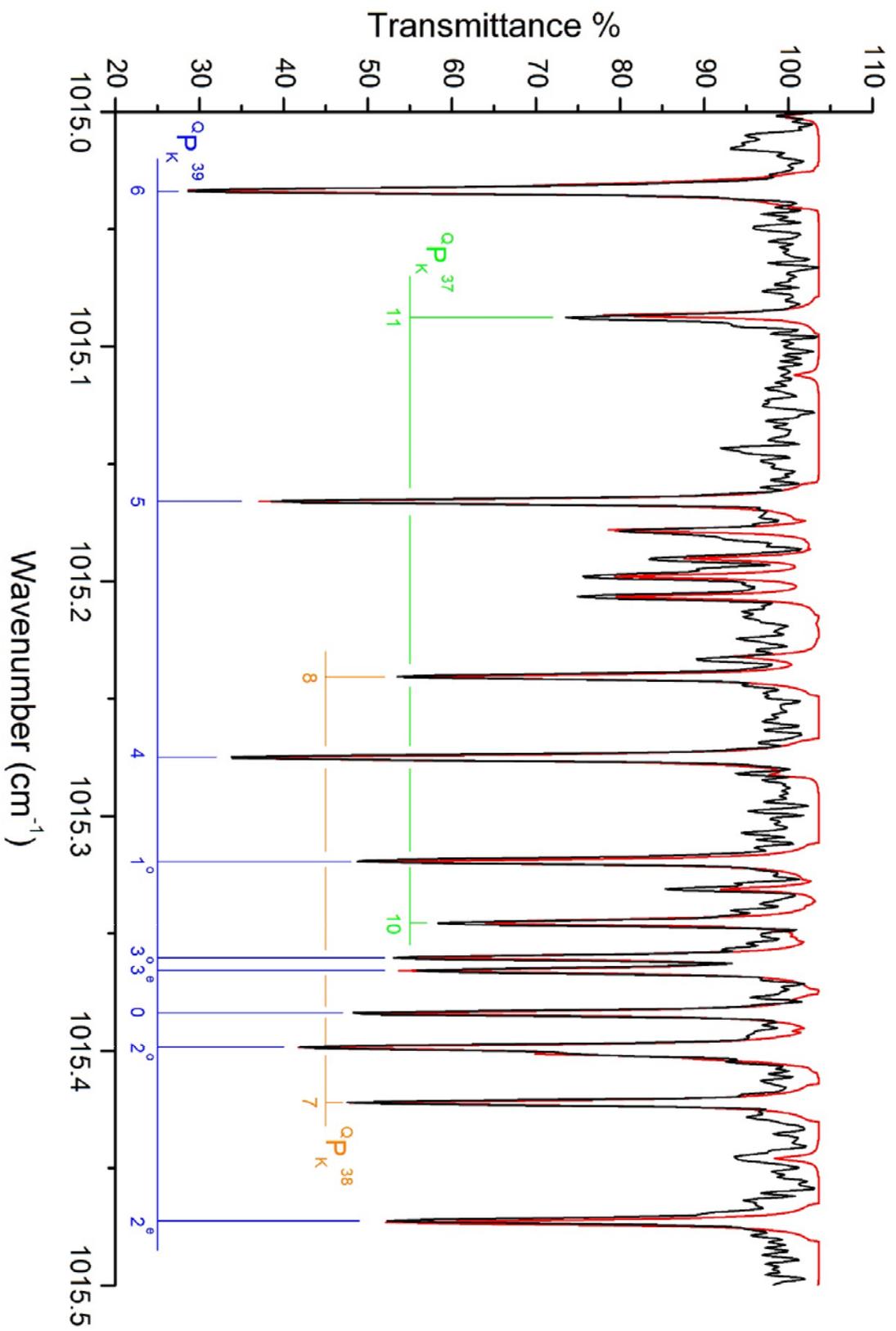


Figura 15: Banda fondamentale V_4 , regione spettrale $1015.0 - 1015.5 \text{ cm}^{-1}$. Confronto tra spettro simulato (—) e osservato (—).

Nella regione del ramo P della banda, tra $1022.0 - 1022.5 \text{ cm}^{-1}$, riportata nella figura 16 a pagina 66, sono evidenziate con diverso colore le transizioni assegnate: quelle della componente A di colore verde, mentre quelle di componente C di colore blu e arancio.

In via preliminare è possibile denotare, da un punto di vista puramente visivo, un aumento progressivo della spaziatura delle righe della componente A all'aumentare del valore di K_a e di quelle di componente C all'aumentare del valore di J , confermato anche dai valori sperimentali.

Le assegnazioni di componente C in figura, appartengono al multipletto PQ_3 , la cui struttura si sviluppa a partire da un involuppo centrale di righe, non assegnabili.

Di colore blu sono evidenziate le transizioni di tipologia odd, che si delineano a partire dal centro del multipletto verso numeri d'onda via via inferiori e che sono caratterizzate da variazioni del numero pseudo-quantico K_c pari a ± 2 .

La spaziatura delle diverse righe aumenta all'aumentare di J , passando da 0.0040 a 0.03 cm^{-1} ($J' = 21-41$).

Di colore arancio sono indicate le transizioni di tipologia even che si delineano sempre a partire dal centro verso numeri d'onda più alti; a differenza delle precedenti, queste transizioni non sono caratterizzate da variazioni di K_c e presentano una spaziatura all'aumentare di J che passa da circa 0.0041 a 0.021 cm^{-1} ($J' = 14-27$).

Le transizioni di componente A, sono contraddistinte dallo stesso valore di J iniziale, pari in questo caso a 26 e dal diverso valore di K_a , in questo caso da 3 fino a 6, riportato sotto ciascun picco. La struttura evidenzia, come accennato precedentemente, un aumento della spaziatura, all'aumentare di K_a , passando da 0.085 a 0.13 cm^{-1} .

Nelle due tabelle 19 e 20 a pagina 64 e 65, vengono riportate le transizioni vibrorotazionali del multipletto PQ_3 contrassegnate nella figura 16.

PQ_3 $K_a' = 2$ comp. C odd $\Delta K_c = \pm 2$				
J', K_a', K_c'	J'', K_a'', K_c''	Osservato (cm^{-1})	Calcolato (cm^{-1})	Obs-Calc (cm^{-1})
21, 2, 20	21, 3, 18	1022.32054	1022.32049	0.00005
22, 2, 21	22, 3, 19	1022.31654	1022.31653	0.00001
23, 2, 22	23, 3, 20	1022.31184	1022.31194	-0.00010
24, 2, 23	24, 3, 21	1022.30664	1022.30664	0.00000
25, 2, 24	25, 3, 22	1022.30024	1022.30058	-0.00034
26, 2, 25	26, 3, 23	1022.29394	1022.29368	0.00026
27, 2, 26	27, 3, 24	1022.28574	1022.28588	-0.00014
28, 2, 27	28, 3, 25	1022.27704	1022.27709	-0.00005
30, 2, 29	30, 3, 27	1022.25624	1022.25623	0.00001
31, 2, 30	31, 3, 28	1022.24404	1022.24400	0.00004
32, 2, 31	32, 3, 29	1022.23074	1022.23044	0.00030
33, 2, 32	33, 3, 30	1022.21564	1022.21546	0.00018
34, 2, 33	34, 3, 31	1022.19884	1022.19897	-0.00013
35, 2, 34	35, 3, 32	1022.18034	1022.18085	-0.00051
36, 2, 35	36, 3, 33	1022.16124	1022.16101	0.00023
37, 2, 36	37, 3, 34	1022.13914	1022.13934	-0.00020
38, 2, 37	38, 3, 35	1022.11604	1022.11573	0.00031
39, 2, 38	39, 3, 36	1022.09054	1022.09004	0.00050
40, 2, 39	40, 3, 37	1022.06214	1022.06218	-0.00004
41, 2, 40	41, 3, 38	1022.03194	1022.03200	-0.00006

Tabella 19: Transizioni odd del multipletto PQ_3 comp. C, $K_a' = 2$ e $\Delta K_c = \pm 2$, nella finestra del numero quantico J' da 21 a 41 rappresentata nella figura 16. Partendo da sinistra, nella prima e nella seconda colonna vengono riportati i valori dei numeri quantici J , K_a e K_c dello stato rotazionale appartenente rispettivamente al livello vibrazionale superiore e inferiore, nella terza colonna i numeri d'onda osservati, nella quarta quelli calcolati e infine nella quinta la relativa differenza.

PQ_3 $K_a' = 2$ comp. C even $\Delta K_c = 0$				
J', K_a', K_c'	J'', K_a'', K_c''	Osservato (cm ⁻¹)	Calcolato (cm ⁻¹)	Obs-Calc (cm ⁻¹)
14, 2, 12	14, 3, 12	1022.35124	1022.35139	-0.00015
15, 2, 13	15, 3, 13	1022.35534	1022.35541	-0.00007
16, 2, 14	16, 3, 14	1022.35994	1022.36022	-0.00028
17, 2, 15	17, 3, 15	1022.36574	1022.36594	-0.00020
20, 2, 18	20, 3, 18	1022.38954	1022.38956	-0.00002
21, 2, 19	21, 3, 19	1022.39994	1022.39998	-0.00004
22, 2, 20	22, 3, 20	1022.41154	1022.41187	-0.00033
23, 2, 21	23, 3, 21	1022.42544	1022.42536	0.00008
24, 2, 22	24, 3, 22	1022.44054	1022.44059	-0.00005
25, 2, 23	25, 3, 23	1022.45734	1022.45768	-0.00034
26, 2, 24	26, 3, 24	1022.47644	1022.47677	-0.00033
27, 2, 25	27, 3, 25	1022.49784	1022.49799	-0.00015

Tabella 20: Transizioni even del multipletto PQ_3 comp. C, $K_a' = 2$ e $\Delta K_c = 0$, nella finestra del numero quantico J' da 14 a 27 rappresentata nella figura 16. Partendo da sinistra, nella prima e nella seconda colonna vengono riportati i valori dei numeri quantici J , K_a e K_c dello stato rotazionale appartenente rispettivamente al livello vibrazionale superiore e inferiore, nella terza colonna i numeri d'onda osservati, nella quarta quelli calcolati e infine nella quinta la relativa differenza.

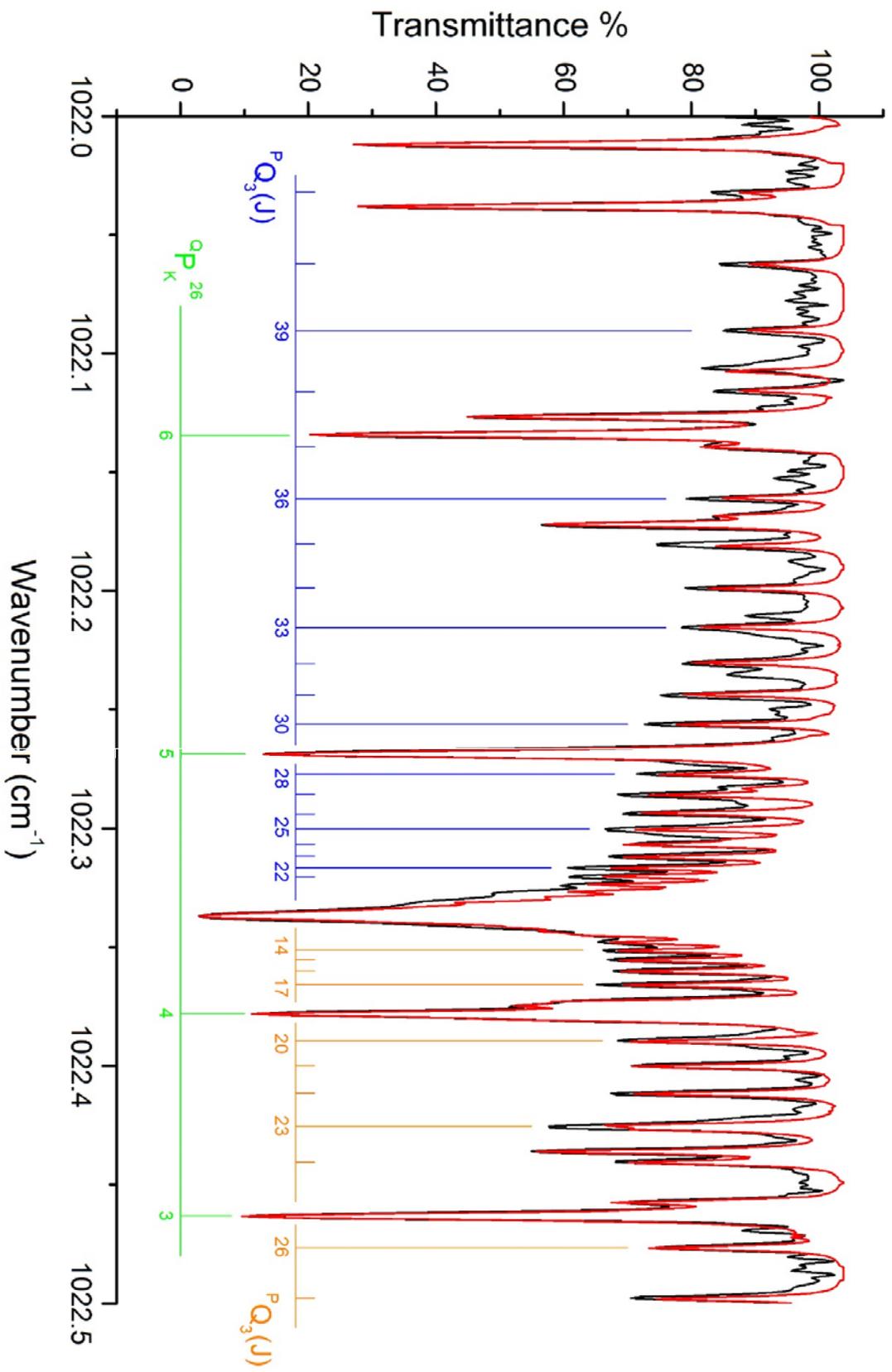


Figura 16: Banda fondamentale V₄, regione spettrale 1022.0 – 1022.5 cm⁻¹. Confronto tra spettro simulato (—) e osservato (—).

La regione del ramo R della banda che si estende da 1045.0 a 1045.5 cm^{-1} rappresentata nella figura 17 a pagina 68, riporta la struttura evidente del multipletto RQ_1 , assieme a picchi di intensità maggiore di componente A.

Le transizioni associate ai picchi del multipletto, riportati di color verde, sono di tipologia odd e non comportano una variazione del numero pseudo-quantico K_c .

Le righe della struttura, che si espandono verso numeri d'onda via via inferiori, variano leggermente la propria spaziatura, all'aumentare del numero quantico J, passando da 0.028 a 0.045 cm^{-1} ($J' = 4-17$).

Le transizioni di componente A, differenziate cromaticamente per distinguere il diverso valore di J pari in questo caso rispettivamente a 14 (colore arancio) e 15 (colore blu), sono distinte per il diverso valore di K_a iniziale, in questo caso da 3 fino a 6, riportato sotto ciascun picco.

Qui di seguito nella tabella 21 vengono riportate le transizioni vibrorotazionali del multipletto RQ_1 contrassegnate nella figura 17.

RQ_1 $K_a' = 2$ comp. C odd $\Delta K_c = 0$				
J', K_a', K_c'	J'', K_a'', K_c''	Osservato (cm^{-1})	Calcolato (cm^{-1})	Obs-Calc (cm^{-1})
4, 2, 3	4, 1, 3	1045.43498	1045.43544	-0.00046
6, 2, 5	6, 1, 5	1045.40658	1045.40621	0.00037
7, 2, 6	7, 1, 6	1045.38748	1045.38761	-0.00013
8, 2, 7	8, 1, 7	1045.36598	1045.36636	-0.00038
9, 2, 8	9, 1, 8	1045.34228	1045.34247	-0.00019
11, 2, 10	11, 1, 10	1045.28658	1045.28675	-0.00017
12, 2, 11	12, 1, 11	1045.25478	1045.25493	-0.00015
13, 2, 12	13, 1, 12	1045.22058	1045.22049	0.00009
14, 2, 13	14, 1, 13	1045.18348	1045.18341	0.00007
15, 2, 14	15, 1, 14	1045.14348	1045.14371	-0.00023
16, 2, 15	16, 1, 15	1045.10118	1045.10140	-0.00022
17, 2, 16	17, 1, 16	1045.05658	1045.05648	0.00010

Tabella 21: Transizioni odd del multipletto RQ_1 comp. C, $K_a' = 2$ e $\Delta K_c = 0$, nella finestra del numero quantico J' da 4 a 17 rappresentata nella figura 17. Partendo da sinistra, nella prima e nella seconda colonna vengono riportati i valori dei numeri quantici J, K_a e K_c dello stato rotazionale appartenente rispettivamente al livello vibrazionale superiore e inferiore, nella terza colonna i numeri d'onda osservati, nella quarta quelli calcolati e infine nella quinta la relativa differenza.

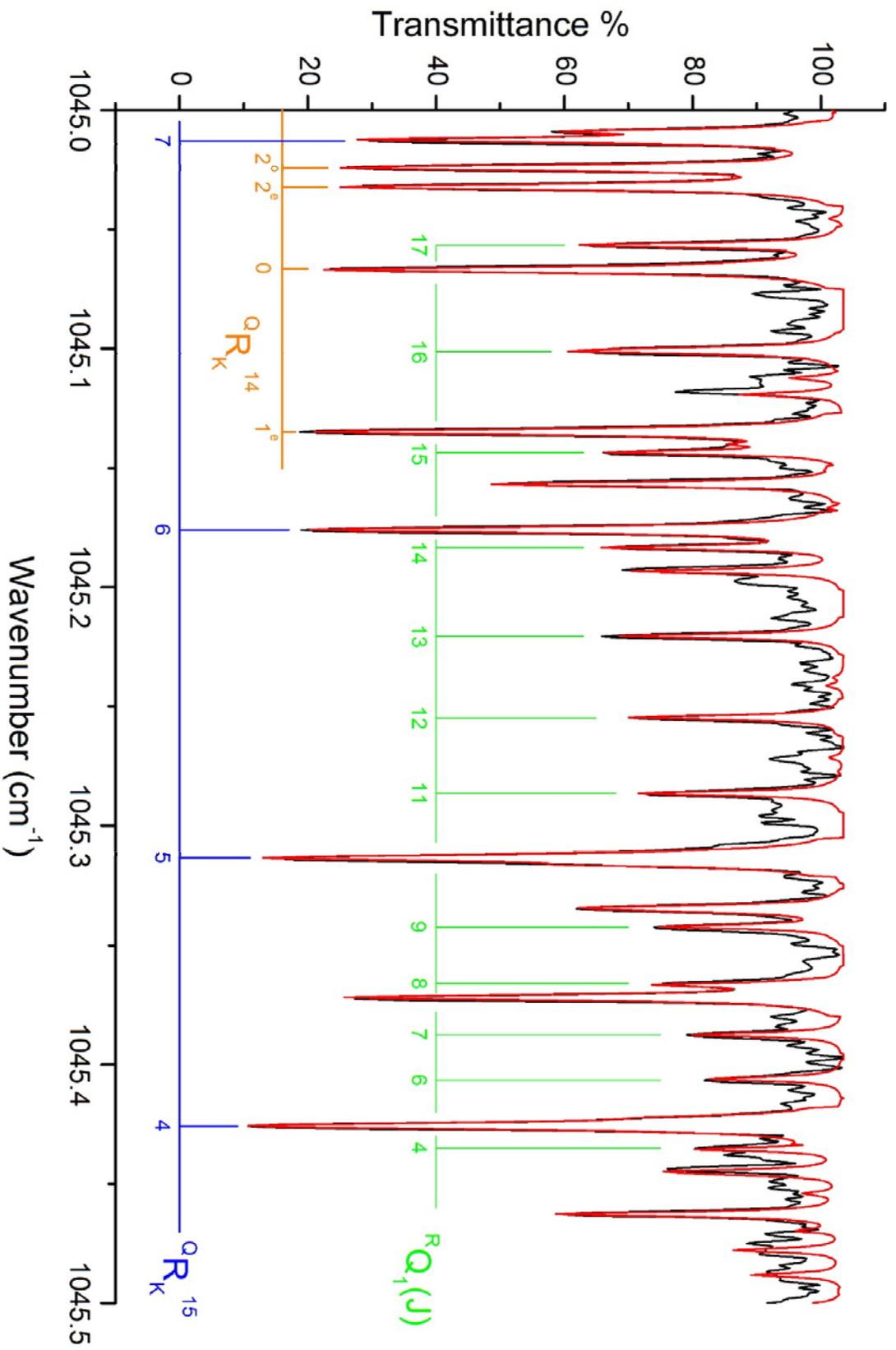


Figura 17: Banda fondamentale V_4 , regione spettrale $1045.0 - 1045.5 \text{ cm}^{-1}$. Confronto tra spettro simulato (—) e osservato (—).

La regione del ramo R della banda rappresentata nella figura 18 a pagina 71, riporta la struttura evidente del multipletto RQ_2 , le cui righe assegnate di componente C, sono colorate di blu e arancio, mentre in verde sono contrassegnate quelle di componente A.

Le righe di colore blu, corrispondenti alle transizioni di tipologia odd, si estendono dall'involuppo centrale del multipletto verso numeri d'onda inferiori, variando la propria spaziatura all'aumentare del numero quantico J, da 0.004 a 0.02 cm^{-1} (J 15-29) e non comportano variazioni del numero pseudo-quantico K_c . Diametralmente opposte vi sono le righe, di colore arancio, corrispondenti alle transizioni di componente even, che si diramano a partire dal centro verso numeri d'onda superiori, caratterizzate da variazioni di K_c pari a 2 e che variano la propria spaziatura all'aumentare di J, passando da 0.004 a 0.026 cm^{-1} (J 21-40).

Le righe del multipletto sono intervallate da picchi di intensità maggiore, corrispondenti alle transizioni della componente A. Queste sono contraddistinte dallo stesso valore di J iniziale pari a 25 e dal diverso valore del numero pseudo-quantico K_a iniziale, riportato sotto ciascun picco assieme all'indicazione della tipologia di transizione. Qui di seguito nelle due tabelle 22 e 23 vengono riportate le transizioni vibrorotazionali del multipletto RQ_2 contrassegnate nella figura 18.

RQ_2 $K_a' = 3$ comp. C odd $\Delta K_c = 0$				
J', K_a', K_c'	J'', K_a'', K_c''	Osservato (cm^{-1})	Calcolato (cm^{-1})	Obs-Calc (cm^{-1})
15, 3, 13	15, 2, 13	1051.16589	1051.16562	0.00027
16, 3, 14	16, 2, 14	1051.16189	1051.16180	0.00009
17, 3, 15	17, 2, 15	1051.15719	1051.15726	-0.00007
18, 3, 16	18, 2, 16	1051.15139	1051.15193	-0.00054
19, 3, 17	19, 2, 17	1051.14559	1051.14572	-0.00013
20, 3, 18	20, 2, 18	1051.13869	1051.13852	0.00017
21, 3, 19	21, 2, 19	1051.13059	1051.13024	0.00035
22, 3, 20	22, 2, 20	1051.12069	1051.12079	-0.00010
23, 3, 21	23, 2, 21	1051.10969	1051.11004	-0.00035
25, 3, 23	25, 2, 23	1051.08419	1051.08427	-0.00008
26, 3, 24	26, 2, 24	1051.06909	1051.06901	0.00008
27, 3, 25	27, 2, 25	1051.05179	1051.05202	-0.00023
28, 3, 26	28, 2, 26	1051.03259	1051.03317	-0.00058
29, 3, 27	29, 2, 27	1051.01229	1051.01236	-0.00007

Tabella 22: Transizioni odd del multipletto RQ_2 comp. C, $K_a' = 3$ e $\Delta K_c = 0$, nella finestra del numero quantico J' da 15 a 29 rappresentata nella figura 18. Partendo da sinistra, nella prima e nella seconda colonna vengono riportati i valori dei numeri quantici J , K_a e K_c dello stato rotazionale appartenente rispettivamente al livello vibrazionale superiore e inferiore, nella terza colonna i numeri d'onda osservati, nella quarta quelli calcolati e infine nella quinta la relativa differenza.

RQ_2 $K_a' = 3$ comp. C even $\Delta K_c = \pm 2$				
J', K_a', K_c'	J'', K_a'', K_c''	Osservato (cm^{-1})	Calcolato (cm^{-1})	Obs-Calc (cm^{-1})
21, 3, 18	21, 2, 20	1051.19489	1051.19509	-0.00020
22, 3, 19	22, 2, 21	1051.19889	1051.19864	0.00025
25, 3, 22	25, 2, 24	1051.21339	1051.21299	0.00040
26, 3, 23	26, 2, 25	1051.21919	1051.21921	-0.00002
27, 3, 24	27, 2, 26	1051.22619	1051.22626	-0.00007
28, 3, 25	28, 2, 27	1051.23429	1051.23422	0.00007
30, 3, 27	30, 2, 29	1051.25279	1051.25313	-0.00034
31, 3, 28	31, 2, 30	1051.26439	1051.26426	0.00013
32, 3, 29	32, 2, 31	1051.27659	1051.27662	-0.00003
33, 3, 30	33, 2, 32	1051.29049	1051.29029	0.00020
34, 3, 31	34, 2, 33	1051.30499	1051.30538	-0.00039
35, 3, 32	35, 2, 34	1051.32179	1051.32197	-0.00018
37, 3, 34	37, 2, 36	1051.35999	1051.36013	-0.00014
38, 3, 35	38, 2, 37	1051.38149	1051.38190	-0.00041
39, 3, 36	39, 2, 38	1051.40519	1051.40562	-0.00043
40, 3, 37	40, 2, 39	1051.43129	1051.43142	-0.00013

Tabella 23: Transizioni even del multipletto RQ_2 comp. C, $K_a' = 3$ e $\Delta K_c = \pm 2$, nella finestra del numero quantico J' da 21 a 40 rappresentata nella figura 18. Partendo da sinistra, nella prima e nella seconda colonna vengono riportati i valori dei numeri quantici J , K_a e K_c dello stato rotazionale appartenente rispettivamente al livello vibrazionale superiore e inferiore, nella terza colonna i numeri d'onda osservati, nella quarta quelli calcolati e infine nella quinta la relativa differenza.

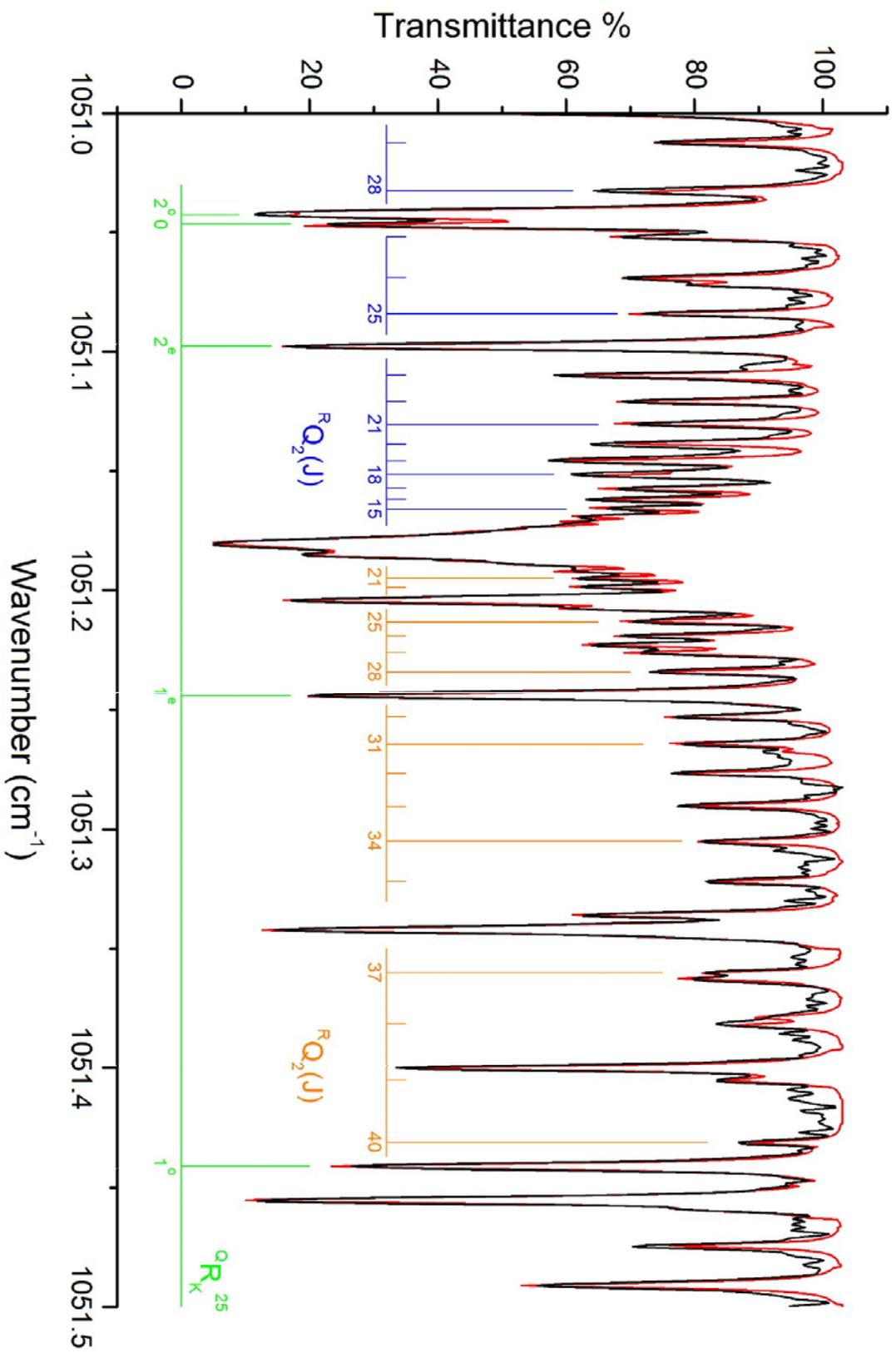


Figura 18: Banda fondamentale ν_4 , regione spettrale 1051.0 – 1051.5 cm⁻¹. Confronto tra spettro simulato (—) e osservato (—).

8.6.2 Banda ν_3

La banda ν_3 è di simmetria A' e tipologia A, copre l'intervallo spettrale che va da 1160 a 1250 cm^{-1} e risulta separata dalla precedente banda ν_4 dal sovratono $2\nu_6$, il quale, avendo il centro posizionato a 1162.9 cm^{-1} [rif. 3] risulta del tutto coperto dal ramo P della banda ν_3 . Figura inoltre nel ramo R, una parziale sovrapposizione con il ramo P della banda fondamentale ν_8 di simmetria A'' e di tipologia B. A partire dal centro della banda, posizionato a 1211.4 cm^{-1} [rif. 3], figurano dei cluster comprendenti transizioni di tipo ${}^{\text{Q}}\text{Q}_K$ che si sviluppano verso numeri d'onda via via inferiori all'aumentare del numero pseudo-quantico K_a e la spaziatura tra essi tende progressivamente ad aumentare, passando ad esempio da circa 0.13 cm^{-1} tra ${}^{\text{Q}}\text{Q}_2$ e ${}^{\text{Q}}\text{Q}_3$ a 0.47 cm^{-1} tra ${}^{\text{Q}}\text{Q}_9$ e ${}^{\text{Q}}\text{Q}_{10}$.

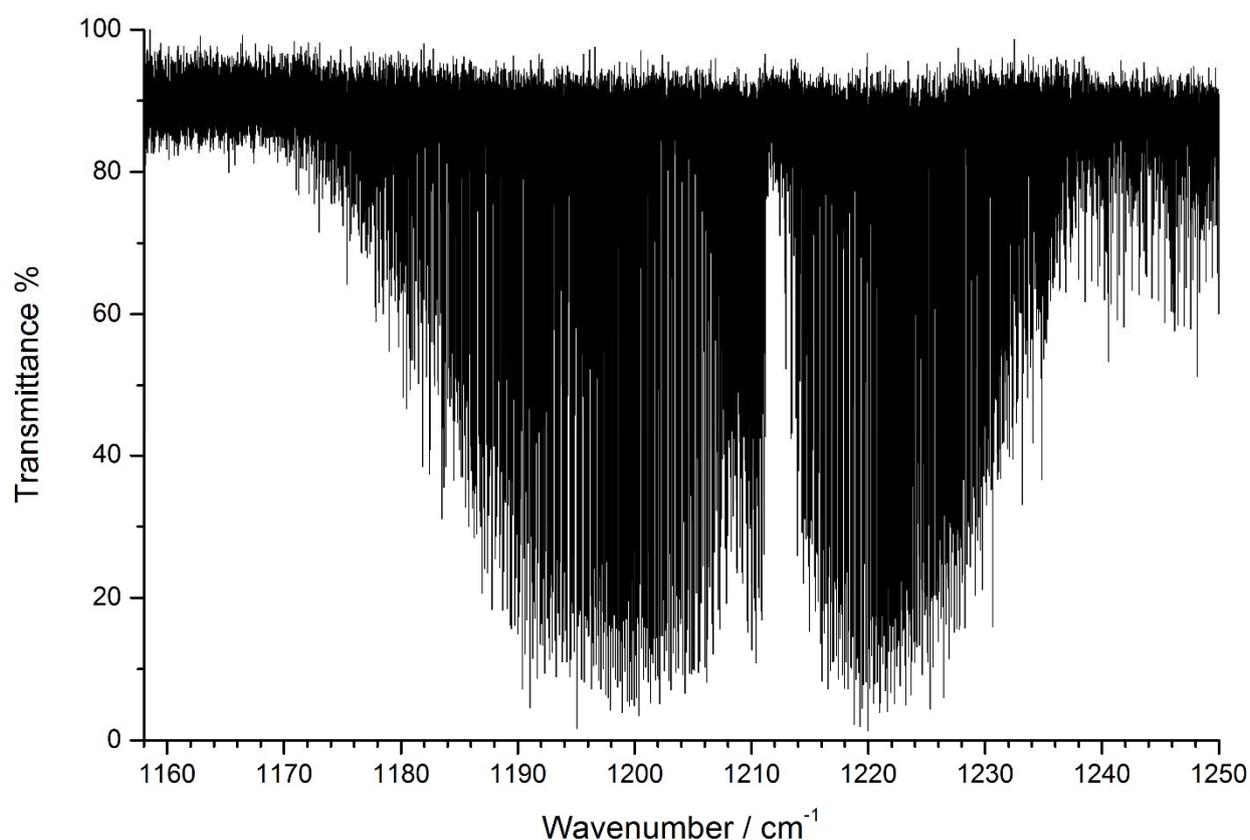


Figura 19: Spettro FTIR della banda fondamentale ν_3 .

Nella figura 20 vengono evidenziati i vari cluster ${}^{\text{Q}}\text{Q}_K$ della banda in prossimità del centro e la relativa separazione.

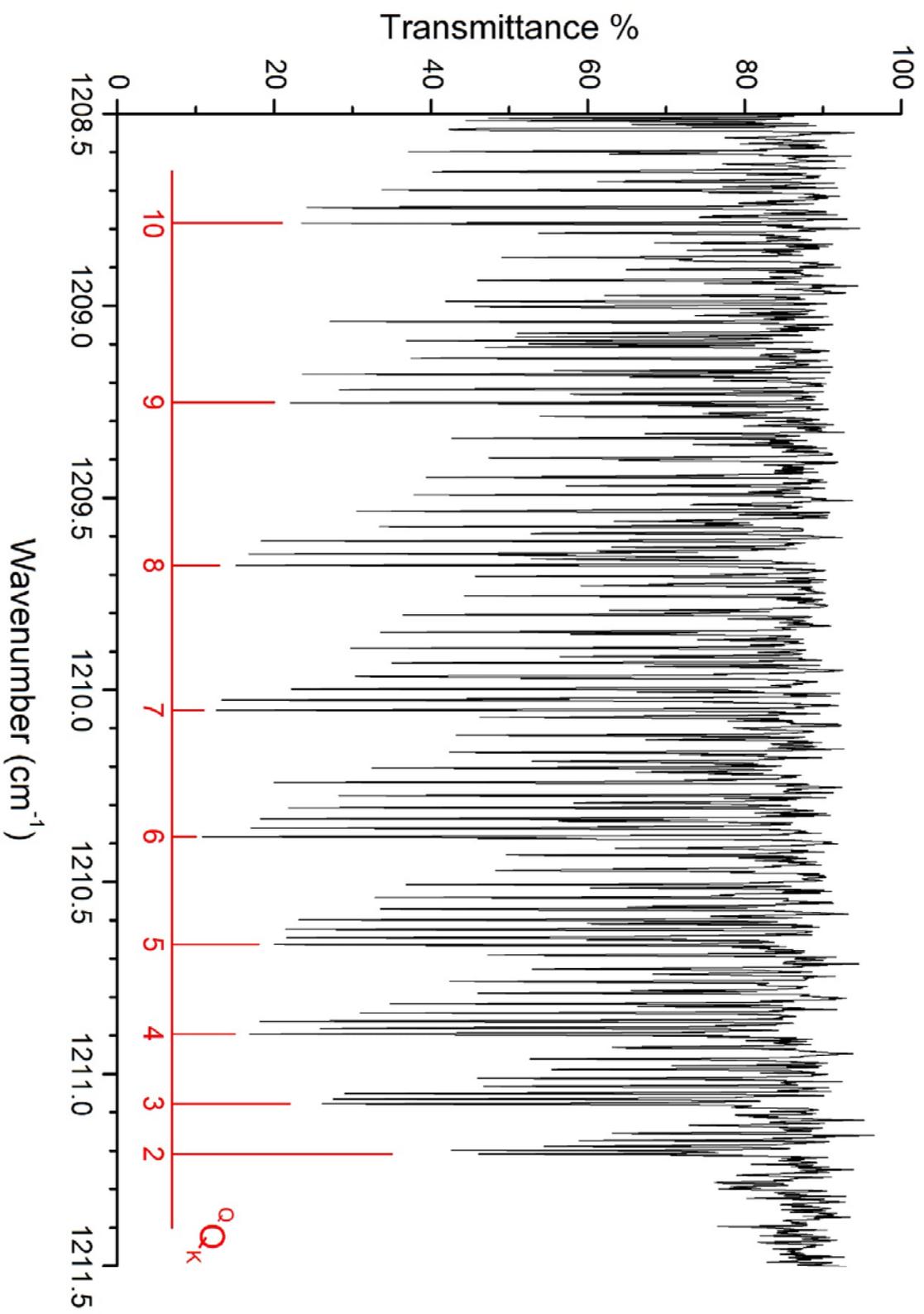


Figura 20: Banda fondamentale V_3 , regione spettrale 1208.5 – 1211.5 cm^{-1} . Vengono evidenziati i cluster 9Q_k e la relativa separazione. E' stato preso come riferimento per ciascun multipletto la prima riga per la quale $J = K_a$.

8.6.2.1 Calcolo delle costanti rotazionali iniziali per le bande ν_3 e $2\nu_6$ [19]

Il valore delle costanti spettroscopiche dei diversi stati vibrazionali differiscono dal corrispondente valore all'equilibrio in base alla seguente equazione:

$$X_v = X_e - \sum_i \alpha_i^X \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (37)$$

dove:

X_v : parametro spettroscopico che può essere una costante rotazionale oppure una costante di distorsione centrifuga, relativa all' v -esimo stato vibrazionale, contraddistinto dal numero quantico v_i , che può assumere valori interi positivi, compreso lo zero.

X_e : parametro spettroscopico di equilibrio.

La sommatoria è estesa su tutti i modi vibrazionali della molecola.

α_i^X : costante vibrorotazionale dell' i -esimo modo vibrazionale e riferita al parametro spettroscopico X .

E' importante sottolineare il fatto che la relazione (37) non risulta essere valida qualora lo stato vibrazionale v -esimo risultasse coinvolto in interazioni con altri stati vibrazionali.

Ne risulta pertanto che per lo stato vibrazionale fondamentale ($v = 0$) si avrà:

$$X_0 = X_e - \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i^X \quad (38)$$

Per il primo livello eccitato del modo vibrazionale k ($v = k, v_k = 1$) dall'equazione (37) risulta:

$$X_k = X_e - \frac{3}{2} \alpha_k^X - \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \alpha_i^X \quad (39)$$

Effettuando la sottrazione dell'espressione (39) dalla (38) si ottiene dunque la relazione tra la costante vibrorotazionale del k-esimo modo vibrazionale riferita al parametro X e i parametri dello stato fondamentale e del primo stato eccitato:

$$X_0 - X_k = \alpha_k^X \quad (40)$$

Sulla base di questa relazione finale, sono state calcolate le costanti rotazionali dello stato k-esimo, con in questo caso $k = 3$:

$$X_k = X_0 - \alpha_k^X \quad (41)$$

X_0	\mathbf{A}_0 (cm ⁻¹)	\mathbf{B}_0 (cm ⁻¹)	\mathbf{C}_0 (cm ⁻¹)
	3.1581374 ^a	0.2735204 ^a	0.2683587 ^a
α_k^X	$\alpha_{A,3}$	$\alpha_{B,3}$	$\alpha_{C,3}$
	0.02577707 ^a	0.000465335 ^a	0.002121231 ^a
X_k	\mathbf{A}_3 (cm ⁻¹)	\mathbf{B}_3 (cm ⁻¹)	\mathbf{C}_3 (cm ⁻¹)
	3.13236033	0.273055065	0.266237469

Tabella 24: Parametri spettroscopici calcolati (cm⁻¹) dello stato energetico $v_3 = 1$.

^a Valori presi dal [rif. 28].

dove \mathbf{A}_0 , \mathbf{B}_0 e \mathbf{C}_0 sono le costanti rotazionali dello stato fondamentale, $\alpha_{A,3}$, $\alpha_{B,3}$ e $\alpha_{C,3}$ sono le costanti vibrorotazionali dello stato $v_3 = 1$ e \mathbf{A}_3 , \mathbf{B}_3 e \mathbf{C}_3 sono le costanti rotazionali del medesimo stato, usate come set di partenza per il processo di fit.

Considerando il secondo livello eccitato di un modo vibrazionale k ($v = k$, $v_k = 2$), dall'equazione (37) risulta:

$$X_{2k} = X_e - \frac{5}{2}\alpha_k^X - \frac{1}{2}\sum_{i \neq k} \alpha_i^X \quad (42)$$

Pertanto sottraendo la (42) alla (38) si ottiene la seguente relazione tra la costante vibrorotazionale del k-esimo modo vibrazionale riferita al parametro X e i parametri dello stato fondamentale e del secondo stato eccitato:

$$X_0 - X_{2k} = 2\alpha_k^X \quad (43)$$

A questo punto per esplicitazione dall'espressione (43), si ottiene infine la relazione finale per il calcolo delle costanti del sovratono:

$$X_{2k} = X_0 - 2\alpha_k^X \quad (44)$$

Nella seconda fase, analogamente al caso precedente, sono state perciò calcolate in un primo momento le costanti rotazionali relative alla corrispondente banda fondamentale ν_6 dall'espressione (41) e una volta determinate quest'ultime, sono state usate nella relazione (44), per calcolare le costanti del primo sovratono $2\nu_6$:

X_0	\mathbf{A}_0 (cm ⁻¹)	\mathbf{B}_0 (cm ⁻¹)	\mathbf{C}_0 (cm ⁻¹)
	3.1581374 ^a	0.2735204 ^a	0.2683587 ^a
α_k^X	$\alpha_{A,6}$	$\alpha_{B,6}$	$\alpha_{C,6}$
	0.00351075 ^a	0.001698662 ^a	0.001715285 ^a
X_{2k}	\mathbf{A}_6 (cm ⁻¹)	\mathbf{B}_6 (cm ⁻¹)	\mathbf{C}_6 (cm ⁻¹)
	3.1511159	0.270123077	0.26492813

Tabella 25: Parametri spettroscopici calcolati (cm⁻¹) dello stato energetico $\nu_6 = 2$.

^a Valori presi dal [rif. 28].

8.6.2.2 Calcolo dell'origine della banda ν_3

A differenza della banda ν_4 i multipletti ${}^Q Q_K$ sono ben risolti e pertanto sono state fatte delle assegnazioni precise, utili per identificare il centro della banda.

La procedura utilizzata in questo lavoro ha sfruttato per la banda ν_3 le costanti calcolate nel precedente paragrafo, riportate nella tabella 24 e la spaziatura tra i multipletti ${}^Q Q_K$ per risalire indirettamente all'origine della struttura.

La molecola è stata approssimata ad un rotatore simmetrico prolato, in virtù del valore del parametro di asimmetria molto prossimo a -1 e pertanto l'espressione energetica rotazionale è la seguente:

$$F(J, K) = \bar{B}J(J + 1) + (A - \bar{B})K^2 \quad (45)$$

dove $\bar{B} = \frac{B+C}{2}$.

Passando alla relazione vibrorotazionale e prendendo in considerazione i multipletti ${}^Q Q_K$, ponendo perciò $\Delta J = \Delta K = 0$, si ottiene ciò che segue:

$$\tilde{\nu} = (\bar{B}' - \bar{B}_0)J(J + 1) + [(A' - A_0) - (\bar{B}' - \bar{B}_0)]K^2 \quad (46)$$

dove il termine $\bar{B}' = \frac{B'+C'}{2}$ è ottenuto dalla semisomma delle costanti rotazionali B e C del

livello eccitato, mentre il termine $\bar{B}_0 = \frac{B_0+C_0}{2}$ è ottenuto dalla semisomma delle costanti rotazionali B e C del livello fondamentale.

Il numero d'onda che identifica il centro per ciascun multipletto, è stato ottenuto dall'espressione (46), sostituendo di volta in volta il diverso valore di K, mentre il valore di J è stato posto uguale a K stesso.

I risultati ottenuti sono stati verificati confrontandoli con i valori osservati nello spettro dei centri dei multipletti e tutto ciò viene illustrato nella seguente tabella 26.

Multipletto	Osservato (cm ⁻¹)	Calcolato (cm ⁻¹)	Differenza (cm ⁻¹)
^o Q ₂	1211.209(3)	1211.209(3)	0.000
^o Q ₃	1211.077(3)	1211.079(3)	-0.002
^o Q ₄	1210.896(3)	1210.897(3)	-0.001
^o Q ₅	1210.663(3)	1210.664(3)	-0.001
^o Q ₆	1210.382(3)	1210.379(3)	0.003
^o Q ₇	1210.053(3)	1210.043(3)	0.010
^o Q ₈	1209.676(3)	1209.655(3)	0.021

Tabella 26: Multipletti ^oQ_K per la banda ν₃: per ognuno è riportato il confronto tra il valore osservato del centro e quello calcolato dall'espressione (46).

La differenza tra osservato e calcolato è tutto sommato accettabile anche per i multipletti ad alti valori di K_a dal momento che il modello utilizzato è approssimato. Per due di essi, però, ^oQ₁ e ^oQ₀ (quest'ultimo in realtà non presente nello spettro), i centri non sono osservabili sperimentalmente e perciò si determinano indirettamente; a questo scopo si usa la seguente espressione, ottenuta dalla differenza della (46) per K e K+1, che fornisce la distanza tra due multipletti consecutivi:

$$\tilde{\nu}(K + 1) - \tilde{\nu}(K) = (\overline{B'} - \overline{B}_0) (2J + 2) + [(A' - A_0) - (\overline{B'} - \overline{B}_0)](2K + 1) \quad (47)$$

L'equazione (47) permette di risalire, a partire dal centro dell'ultimo multipletto visibile, ovvero il ^oQ₂, ai centri dei due precedenti in ordine decrescente di K. Nell'ultima fase di questa procedura si arriva a determinare il centro dell'ipotetico multipletto ^oQ₀, coincidente con l'origine di banda.

Multipletto	Calcolato (cm ⁻¹)
^o Q ₁	1211.288(3)
^o Q ₀	1211.315(3)

Tabella 27: Numeri d'onda dei multipletti ^oQ₁ e ^oQ₀ per la banda ν₃ calcolati utilizzando l'equazione (47).

La stessa procedura, prima di essere usata per la banda ν_3 , è stata verificata sulla banda ν_4 . Utilizzando la procedura appena descritta, il centro di banda della ν_4 è stato previsto a $1036.839(3)$ cm^{-1} : un valore molto vicino a quello determinato dal raffinamento finale dei parametri di questa banda (tabella 15).

8.7 Analisi del sistema $\nu_3 / \nu_4 / 2\nu_6$

Analogamente a quanto effettuato per la banda ν_4 , sono state assegnate alcune transizioni per la banda ν_3 . In base a queste, si è provato a raffinare i parametri spettroscopici dello stato $\nu_3 = 1$ tenendo conto anche delle possibili interazioni tra le bande ν_3 , ν_4 e $2\nu_6$. Sono state eseguite numerose prove di raffinamento dove venivano prese in considerazione diversi insiemi di transizioni assegnate o costanti da raffinare, tutti questi tentativi però hanno portato a deviazioni standard molto elevate e all'ottenimento di parametri poco affidabili. Questo problema si può spiegare nel fatto che lo stato $\nu_3 = 1$ può a sua volta interagire con gli stati $\nu_8 = 1$ ($1289.44(3)$ cm^{-1} dal rif. 3) e $\nu_6 = \nu_9 = 1$ ($1303.60(3)$ cm^{-1} dal rif. 3) mediante interazioni di Coriolis di tipo a e di tipo c. Quindi per una appropriata trattazione del sistema $\nu_3 / \nu_4 / 2\nu_6$ risulta necessario considerare anche le bande ν_8 e $\nu_6 + \nu_9$ e le interazioni tra i vari stati.

9. CONCLUSIONI

La molecola del bromometano dideuterato, che fa parte della famiglia dei composti lesivi per lo strato dell'ozono atmosferico, è classificabile come un rotatore asimmetrico con un parametro di asimmetria κ pari a -0.998 ed essendo perciò ragionevolmente approssimabile ad un rotatore simmetrico quasi-prolato.

La molecola possiede nove modi normali vibrazionali fondamentali, di cui sei di simmetria A' e tre di simmetria A'' .

Nel lavoro di tesi è stata analizzata la struttura vibrorotazionale della banda ν_4 , dagli spettri della molecola registrati ad alta risoluzione.

Dall'analisi è stato ottenuto un set valido di parametri spettroscopici sia per lo stato fondamentale sia per lo stato superiore $\nu_4 = 1$, per il quale, tuttavia, non è stato possibile determinare un valore accettabile per la costante di distorsione centrifuga $\delta\kappa$.

Per giustificare inequivocabilmente la bontà del lavoro eseguito, sono stati confrontati gli spettri sperimentali con quelli ottenuti per simulazione computazionale dai parametri finali.

Nel corso dell'elaborazione dei dati ci si è accorti, inoltre, che soprattutto ad alti valori di K_a si riscontravano delle anomalie, imputabili a delle interazioni del livello $v_4 = 1$ con altri stati vibrazionali vicini.

Nella medesima regione spettrale infatti sono presenti i livelli $v_3 = 1$ e $v_6 = 2$, con i quali possono sussistere rispettivamente interazioni di Coriolis di tipo b e risonanza di Fermi.

Lo stato più vicino alla banda analizzata è il sovratono $2v_6$, di fatto definibile come un dark state, poiché le righe sono molto poco intense e di fatto non individuabili perché coperte dalle transizioni del ramo P della più intensa banda fondamentale v_3 . Considerando che anche la v_3 con molta probabilità poteva interagire con la $2v_6$ si è deciso di analizzarle entrambe.

Nel corso della fase di assegnazione delle righe spettrali della banda v_3 , ci si è immediatamente resi conto che i fenomeni di interazione non coinvolgevano solo questi tre livelli vibrazionali, ma anche altre due stati presenti nella stessa regione e cioè $v_8 = 1$ e $v_6 = v_9 = 1$, con i quali risultano possibili interazioni di Coriolis di tipo a e c.

Queste ultime due bande, in aggiunta, sono risultate essere a loro volta legate reciprocamente da forti interazioni. Tutto ciò ha reso praticamente impossibile l'operazione di raffinamento dei parametri, con le sole righe assegnate per v_4 e v_3 , poiché le mutue influenze richiederebbero un lavoro molto più esteso, che necessiterebbe inevitabilmente di analizzare anche le strutture delle bande v_8 e $v_6 + v_9$.

Tutto ciò consente di concepire uno sviluppo futuro del seguente lavoro di tesi per fornire una panoramica più ampia e dettagliata del sistema: utilizzando i dati ricavati in questo lavoro e analizzando congiuntamente alle righe della banda v_4 , tutte le transizioni assegnabili possibili per le tre bande rimanenti v_3 , v_8 e $v_6 + v_9$ (per la $2v_6$ non risulta possibile alcuna assegnazione), si potrebbero ricavare tutti i parametri spettroscopici raffinati e i diversi parametri di interazione.

10. RINGRAZIAMENTI

Desidero porgere i miei più sentiti ringraziamenti a tutti coloro che mi hanno offerto supporto indispensabile, aiutandomi nel completamento di questo lavoro.

Ringrazio innanzitutto i miei genitori, per tutto il loro immancabile sostegno, soprattutto nei momenti più difficili sono sempre stati presenti e mi hanno sempre incoraggiato.

Un altro doveroso ringraziamento lo voglio porgere al professor Paolo Stoppa, per l'infinita pazienza che ha avuto con il sottoscritto, per la cortesia e la cordialità che mi ha sempre dimostrato e le iniezioni di fiducia.

Ringrazio il professor Baldacci per tutte le delucidazioni che mi ha fornito e per aver condiviso la sua esperienza, aiutandomi nel difficile compito.

Desidero ringraziare particolarmente anche il dott. Nicola Tasinato, per tutto il supporto sia materiale che psicologico e per il tempo che gli ho rubato in questi mesi per tutte le domande che gli ho rivolto, alle quali non mi ha mai fatto mancare una risposta.

11. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Prather M.J., *Timescales in atmospheric chemistry: CH₃Br, the ocean, and ozone depletion potentials*, "Global Biogeochemical Cycles", Vol. 11, Issue 3, 1997, pp. 393-400.
2. Ramos M., Drouin B.J., *Submillimeter spectrum of methyl bromide (CH₃Br)* "Journal of Molecular Spectroscopy", Vol. 269, Issue 2, 2011, pp. 187-192.
3. Baldacci A., Stoppa P., Baldan A., Visinoni R., Gambi A., *Experimental and theoretical studies of the vibrational spectra of CHD₂Br*, "Molecular Physics", Vol. 110, Issue 17, 2012, pp. 2091-2102.
4. Paoloni L., *Meriti e responsabilità della chimica per i cambiamenti intervenuti nella società e nell'ambiente durante il XX secolo* "Giornale di Didattica della Società Chimica Italiana", ISSN 0392-5912, Anno XXI, n. 5, 1999, pp. 141-147.
5. Grossman A. S. , Blass W. E. , Wuebbles D. J. , *Radiative Forcing Calculations for CH₃Br*, consultato all'indirizzo della IAEA (International Atomic Energy Agency) http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/019/27019053.pdf nel mese di ottobre 2014.
6. Scientific assessment of ozone depletion 2006, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 50.
7. Muir, G.D , *Hazards in the Chemical Laboratory*, The Royal Institute of Chemistry, London, 1971.
8. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) <http://www.dguv.de/ifa/index-2.jsp> sotto la sezione "Databases hazardous substances" <http://gestis-en.itrust.de/> GESTIS Substance Database. Consultato nel mese di ottobre 2014.
9. Riter Jr. J. R., Eggers Jr. D. F., *Fundamental Vibrations and Force Constants in the Partially Deuterated Methyl Halides*, "The Journal of Chemical Physics", Vol. 44, 1966, pp. 745-758.
10. Scheda di caratterizzazione della molecola CHD₂Br sul sito della Sigma-Aldrich all'indirizzo: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/588350>. Consultato nel mese di ottobre 2014.
11. Atkins P. , De Paula J., *Chimica Fisica*, 4°ed., Bologna, Zanichelli, 2004.
12. G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, vol. II, Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
13. J. M. Hollas, *High resolution spectroscopy*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1998.
14. Atkins, P.W., Overton T.L., Rourke J.P., Weller M.T., Armstrong F.A., *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 2010.

15. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, New York, John Wiley & Sons, 1990.
16. King G. W. ; Hainer R. M.; Cross P. C., *The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels*, "The Journal of Chemical Physics" Vol. 11, Issue 1, 1943, pp. 27-42.
17. Energy Calculation for Rigid Rotor Molecules, consultato dal sito: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotqm.html>, Department of Physics and Astronomy of Georgia State University. Consultato nel mese di ottobre 2014.
18. Herman M., Lievin J., Auwera J. V., Campargue A., *Global and Accurate Vibration Hamiltonians from High-Resolution Molecular Spectroscopy*, Advances in Chemical Physics, Vol. 108, John Wiley and Sons Inc., 1999.
19. Gordy W., Cook, R. L., *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed. New York: Wiley, 1984.
20. Fermi E., *Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds*, "Zeitschrift für Physik", Vol. 71, Issue 3-4, 1931, pp 250-259.
21. Johnston M., Dennison D. M., *The Interaction Between Vibration and Rotation for Symmetrical Molecules*, "Physical Review" Vol. 48, Issue 11, pp. 868-882.
22. Mills M., *Coriolis interactions, intensity perturbations and potential functions in polyatomic molecules*, "Pure and Applied Chemistry", Vol. 11, Issue 3-4, 1965, pp. 325-344.
23. A.Y. Gruppung A.Y., McKean D.C., Van der Veken B.J., *The dipole change vector for isolated C-H stretches I. Partially deuterated methyl bromide* "Journal of Molecular Structure", Vol. 295, 1993, pp. 273-287.
24. Skoog D. A. , Holler J. F. , Crouch S. R. , *Chimica Analitica Strumentale*, 2°ed. Edises, 2009.
25. Silverstein M. R. , Webster X.F. , Kiemle D. , *Spectrometric Identification of Organic Compounds* , 7th ed, John Wiley & Sons, 2005.
26. Tasinato N., Pietropolli Charmet A., Stoppa P., *ATIRS package: a program suite for the rovibrational analysis of infrared spectra of asymmetric top molecules*, "Journal of Molecular Spectroscopy", Vol. 243, 2007, pp. 148-154.
27. Pickett H., M., *The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions*, "Journal of Molecular Spectroscopy", Vol. 148, Issue 2, 1991, pp. 371–377.
28. Gambi A. Comunicazione Privata.
29. Nakagawa T., Overend J., *Computer-assisted assignment of vibration-rotation spectra*, "Journal of Molecular Spectroscopy", Vol. 50, 1974, pp. 333-348.
30. Loomis F.W., Wood R.W., *The Rotational Structure of the Blue-Green Bands of Na₂*, "Physical Review", Vol. 32, 1928, pp. 223-236.

31. Hegelund, F. ; Burger, H. ; Polanz, O. , *High-Resolution Infrared Study of trans -Monodeuterodiimide, HNND*, “Journal of Molecular Spectroscopy”, Vol. 181, Issue 1, 1997, pp. 151-159.