

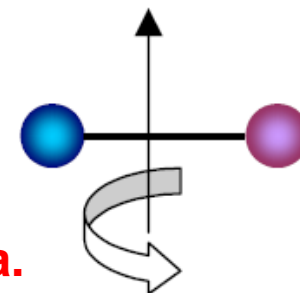
# Spettroscopia rotazionale

In prima approssimazione la descrizione dello **spettro rotazionale di una molecola** fa riferimento alla trattazione QM del moto rotazionale di un **rotatore rigido**.

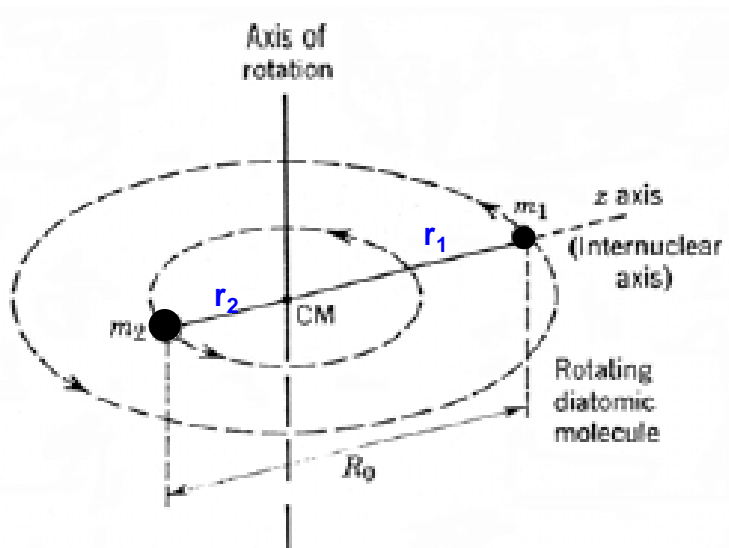
Consideriamo il **moto rotazionale** di una **molecola biatomica**



due masse che ruotano attorno ad un asse perpendicolare al legame e passante per il suo baricentro



**V=0, solo energia cinetica.**



$$R_0 = r_1 + r_2$$

$$r_1 m_1 = r_2 m_2$$



**Classicamente** 
$$E_{ROT} = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

**momento di inerzia**

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

essendo 
$$L = m_1 r_1^2 \omega + m_2 r_2^2 \omega = I \omega$$

$$\Rightarrow E_{ROT} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}$$

$I$  può essere anche espresso in funzione di  $R_0$  e  $\mu$

$$I = R_0^2 \mu \quad \Rightarrow \quad E_{ROT} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{\mu R_0^2}$$

trattazione quantistica  $H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$  ← operatore Laplaciano

Conversione di  $\nabla^2$  da coord. cartesiane a sferiche

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

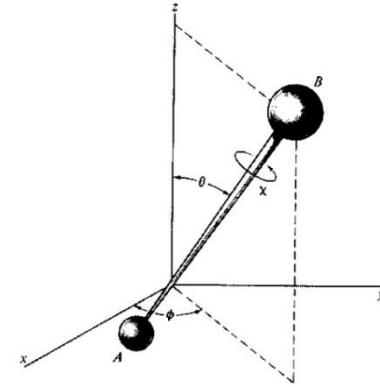


Figure 4.1  
Diatomic molecule  $AB$  rotating in space-fixed axes. The origin of coordinates is at the center of mass of the molecule.

Per il rotatore rigido con  $R=R_0=\text{cost}$

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] = \frac{L^2}{2\mu R_0^2}$$

Ponendo  $I = \mu R_0^2$  si ottiene

$$H_r = \frac{L^2}{2I}$$

Per trovare l'energia dei livelli rotazionali (autovalori) bisogna risolvere l'equazione di Sch. con questo Hamiltoniano

$$H_r \Phi_r(R) = E \Phi_r(R)$$

$$H_r \Phi_r (R) = E \Phi_r (R)$$

Poiché  $H$  commuta con  $L^2$ , le autofunzioni di  $L^2$  (**armoniche sferiche**  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ) sono autofunzioni di  $H_r$  con **autovalori**

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad \mathbf{J, \text{ numero quantico rotazionale}}$$

Si utilizzano i simboli  $\mathbf{J}$  ed  $\mathbf{M}$  per indicare i due numeri quantici da cui dipendono le autofunzioni del rotatore  $Y_{J,M}(\theta, \varphi)$

$$\mathbf{J = 0, 1, 2, \dots}$$

$$\mathbf{M = J, J-1, \dots, -J}$$

$\mathbf{J}$  definisce i valori permessi del momento angolare rotazionale

$\mathbf{M}_J$  definisce le direzioni permesse per ciascun valore del momento angolare rotazionale

poiché l'energia non dipende da  $\mathbf{M}_J$  **ciascun livello rotazionale è  $(2J+1)$  volte degenero**  
(in assenza di campi esterni)

$$H_r Y_{l,m}(\mathcal{G}, \varphi) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) Y_{l,m}(\mathcal{G}, \varphi)$$

Le armoniche sferiche costituiscono gli stati stazionari del moto rotazionale

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = NP_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$



funzioni associate di Legendre

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Table 5.1. Spherical harmonics  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  for  $l = 0, 1, 2, 3$

$Y_{00} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$Y_{30} = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$Y_{3,\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$
$Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	$Y_{3,\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$
$Y_{20} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_{3,\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$
$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$	
$Y_{2,\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$	

## Livelli energetici del rotatore rigido

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

ogni livello rotazionale è  
(2J+1) volte degenere  
(in assenza di campi esterni)

E' conveniente esprimere l'energia in termini di numero d'onda  $\tilde{\nu} (cm^{-1})$ ;

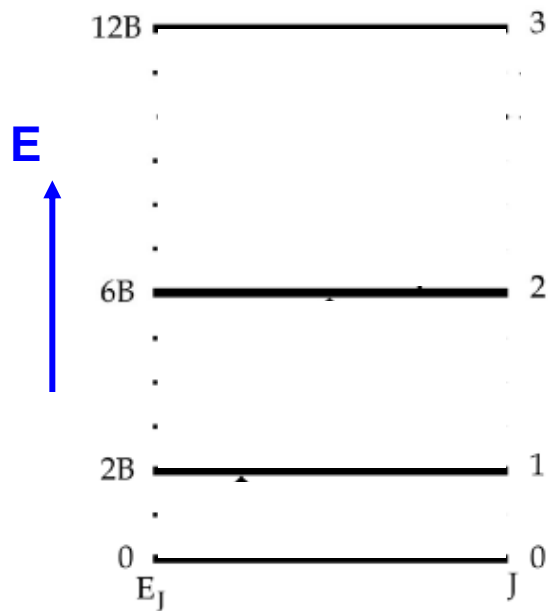
**termine rotazionale**

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} \longrightarrow \underbrace{F_J}_{\text{termine rotazionale}} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) = \underbrace{B}_{\text{costante rotazionale}} J(J+1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

**B è una costante molecolare**

## Diagramma dei livelli rotazionali



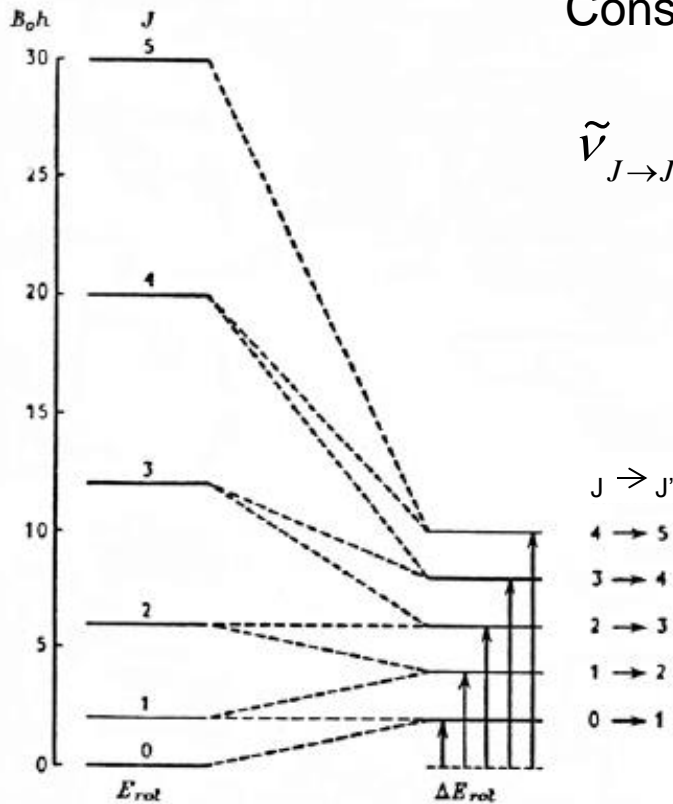
$$F_J = BJ(J + 1)$$

Figura: distribuzione dei livelli rotazionali di un rotatore rigido biatomico

### Notiamo:

- esiste un' energia uguale a zero (  $Y_{00} = \sqrt{1/4\pi}$  )
- l'energia aumenta col quadrato di  $J$ , quindi i livelli divergono al crescere di  $J$
- ogni livello è  $(2J+1)$  volte degenere (possibili orientazioni del momento angolare)

# Posizione delle righe spettrali



Consideriamo la transizione tra due livelli  $J \rightarrow J'$

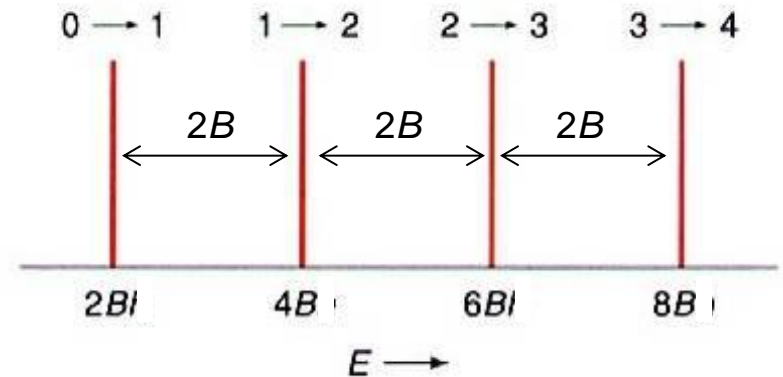
$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J'} \longrightarrow F_{J'} - F_J = BJ'(J'+1) - BJ(J+1)$$

Se  $J'=J+1$  (livelli contigui)

$$\Delta F_{J+1,J} = 2B(J+1)$$

Le righe spettrali quindi appaiono a  $2B$ ,  $4B$ ,  $6B$ ,  $8B$ ....

**RIGHE EQUISPAZiate**



$$\Delta F = 2B(J + 1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

- B diminuisce all'aumentare di  $I$   $\rightarrow$  le molecole più grandi presentano livelli rotazionali molto più vicini

- I valori di B sono nel range di unità-decine di  $\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  transizioni nel campo delle microonde

	B ( $\text{cm}^{-1}$ )
HF	20.56
HCl	10.43
CO	1.92

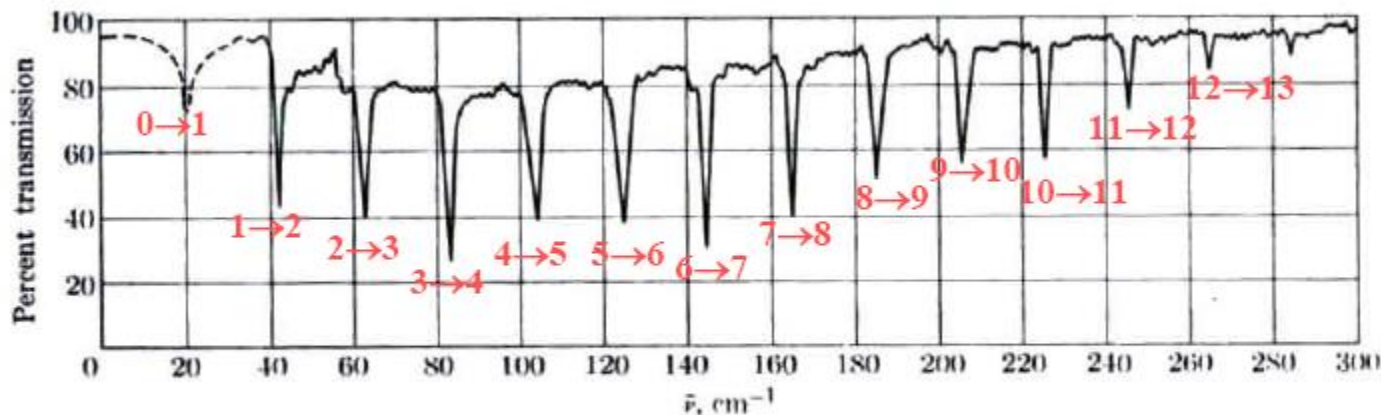


Fig. 5-31. Rotational absorption spectrum of HCl in the gaseous phase.

La misura dell'intervallo di frequenza tra righe successive consente di conoscere B da cui si può ricavare il momento di inerzia  $I$  e la distanza di equilibrio tra i nuclei (essendo note le masse). La precisione è molto alta ( $\approx 10^{-3}$  Å)



## Intensità delle transizioni rotazionali

Le transizioni rotazionali non hanno tutte la stessa intensità. L'intensità delle transizioni dipende :

- dalla probabilità della transizione (regole di selezione rotazionali)
- dalla popolazione degli stati rotazionali

## Regole di selezione per transizioni rotazionali

L'intensità della transizione è proporzionale alla probabilità di transizione  $\left| \overline{M}_{if} \right|^2$

$$\overline{M}_{if} = \langle \psi_f | \overline{\mu} | \psi_i \rangle \neq 0 \quad \psi_i = Y_{J,M}(\theta, \phi), \quad \psi_f = Y_{J',M'}(\theta, \phi)$$



momento della transizione

$$\overline{M}_{if} = \langle Y_{J',M'} | \overline{\mu} | Y_{J,M} \rangle \neq 0$$

## Regola di selezione generale

Caratteristiche generali che la molecola deve possedere perché  $\underline{M}_{if} \neq 0$

$$\overline{M}_{if} = \langle Y_{J',M'} | \overline{\mu} | Y_{J,M} \rangle \neq 0$$

Si considerano le 3 componenti di  $M_{if}$  corrispondenti alle 3 componenti del momento di dipolo che ruota con la molecola. Le componenti del momento di dipolo espresse in coordinate polari sono :

$$\mu_x = \mu_0 \sin \theta \cos \varphi$$

$$\mu_y = \mu_0 \sin \theta \sin \varphi$$

$$\mu_z = \mu_0 \cos \theta$$

si osserva che le componenti del momento della transizione sono diverse da zero solo se

$$\overline{\mu} \neq 0$$



**Regola di selezione generale**

**Per osservare transizioni rotazionali la molecola deve possedere un momento di dipolo permanente.**



molecole biatomiche : solo le molecole biatomiche eteronucleari hanno uno spettro rotazionale di assorbimento. Le molecole omonucleari non danno origine a spettro rotazionale di assorbimento.

La regola di selezione generale mostra che l'intensità dipende dalla grandezza del dipolo permanente della molecola,  $\mu_0$ : molecole fortemente polari danno origine a righe rotazionali più intense di quelle di molecole più debolmente polari

**CO,  $\mu_0 = 0.10$  D.      HCN,  $\mu_0 = 3.00$  D.**

L'intensità nel caso HCN è quindi  $\sim 1000$  volte quella di CO.

## **Regole di selezione specifica**

Esprimono le condizioni per le quali il momento della transizione  $\underline{M}_{if}$  è  $\neq 0$  in funzione della variazione dei numeri quantici J, M

Per una molecola lineare le condizioni che devono essere soddisfatte perché  $\underline{M}_{if} \neq 0$  sono

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \text{ (di interesse solo per molecole in un campo elettrico o magnetico)}$$

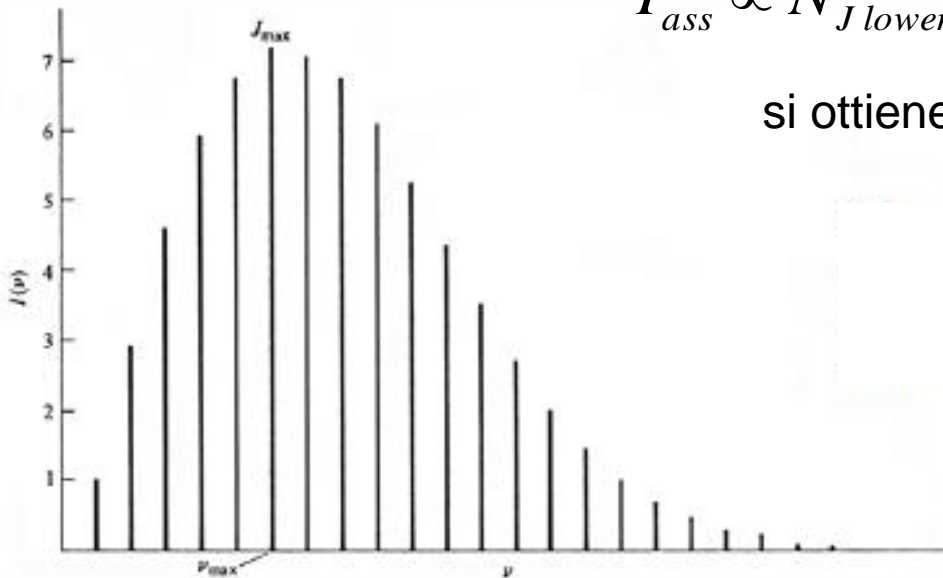
## Dipendenza dell'intensità dalla popolazione dei livelli rotazionali

Oltre che dal valore numerico di  $M_{if}$ , che varia poco con J, l' **intensità** delle righe rotazionali dipende significativamente dalla **popolazione del livello energetico da cui parte la transizione**.

Se si considera che

$$I_{ass} \propto N_{J\ lower} \propto g_J e^{-(E_J/kT)} = (2J + 1) e^{-BJ(J+1)/kT}$$

si ottiene uno spettro del tipo riportato in figura



Ci sono due fattori opposti che influiscono

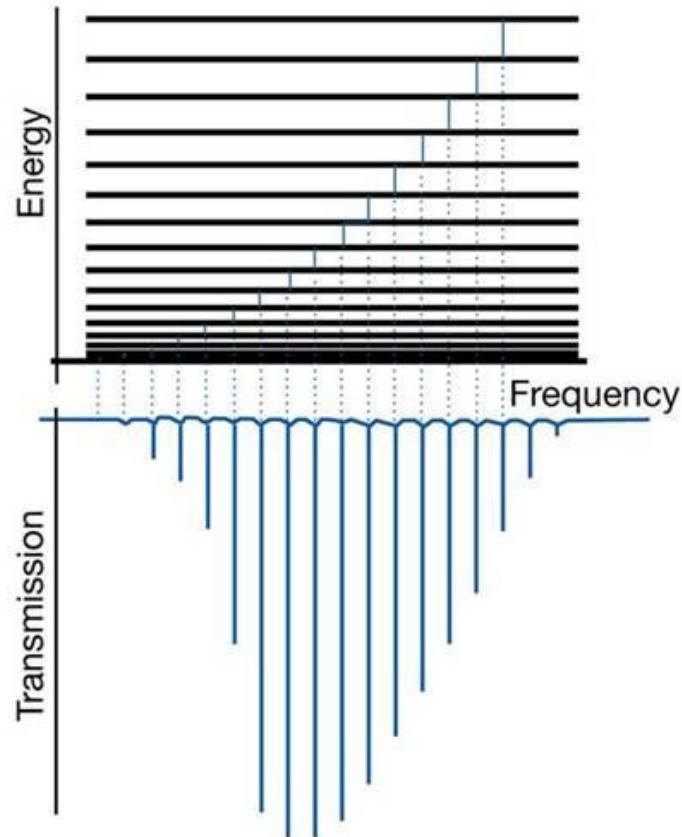
- $(2J + 1)$  aumenta all'aumentare di  $J$
- $\exp(-E_J/kT)$  diminuisce rapidamente all'aumentare di  $J$

L'occupazione (e quindi l'intensità) cresce con  $J$  per valori di  $J$  piccoli; poi il fattore esponenziale interviene abbassando la popolazione dei livelli e per valori di  $J$  alti l'andamento decresce esponenzialmente.

Per HBr a T ambiente il valore  $J_{max}$  (transizione con intensità massima) = 3

➡ I aumenta per valori di J bassi; per valori alti di J il fattore esponenziale ha il sopravvento e  $N_J \rightarrow 0$

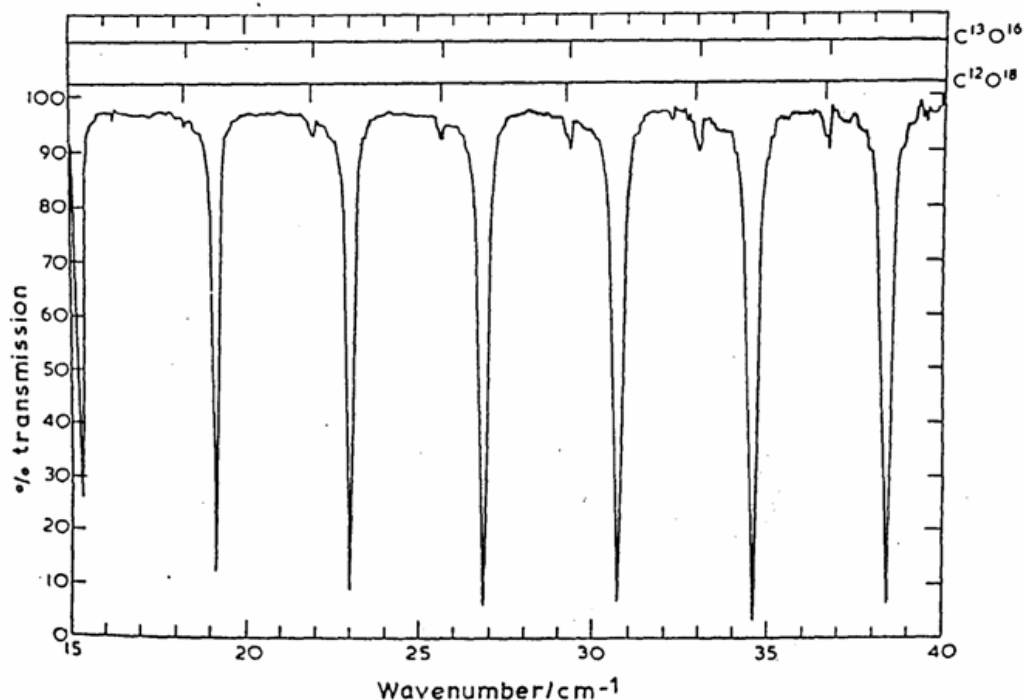
**Livelli energetici**



**Spettro rotazionale**

# Spettro di assorbimento rotazionale puro di CO

La fig. mostra le transizioni da  $J=3$  ( $3 \rightarrow 4$ ) a  $J=9$  ( $9 \rightarrow 10$ )



Dalla separazione tra le righe rotazionali si può ricavare  $B$  :

$B = 1.921 \text{ cm}^{-1}$   
(distanza tra  $J=3$  e  $J=9$  corrispondente a  $12B$ )

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

Calcolando la massa ridotta di  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

$$\mu = 1.139 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

si può ottenere la **distanza interatomica**

$$r = 1.13 \text{ \AA}$$

Effetto isotopico

$$^{12}\text{C}^{16}\text{O} \quad 2\tilde{B} = 3.842 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{13}\text{C}^{16}\text{O} \quad 2\tilde{B} = 3.673 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{12}\text{C}^{18}\text{O} \quad 2\tilde{B} = 3.659 \text{ cm}^{-1}$$

## Distorsione centrifuga

La *spaziatura* tra righe contigue *non* è *rigorosamente costante*



**tendenza a diminuire all'aumentare di J**

Il legame non è perfettamente rigido : quanto piu' elevata è l'energia rotazionale (J) tanto piu' i nuclei tendono ad essere allontanati dalla forza centrifuga



**r aumenta e B diminuisce**



le energie rotazionali risultano modificate da un fattore correttivo per la distorsione centrifuga

Si dimostra che  $F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$

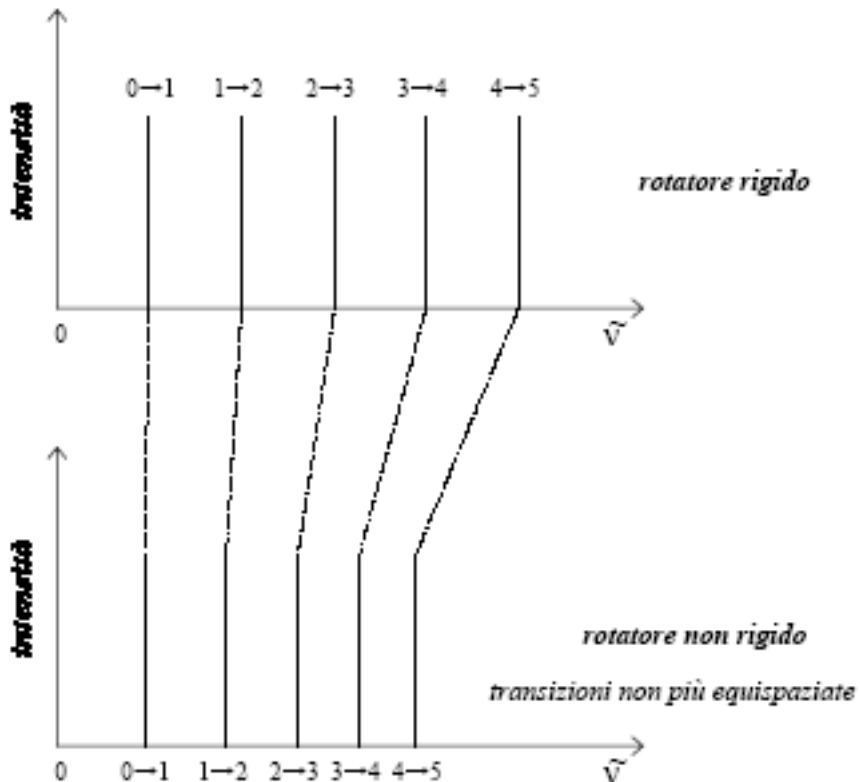
**costante di distorsione centrifuga**

L'effetto della distorsione centrifuga sarà tanto maggiore quanto più piccola è la costante di forza del legame e la frequenza vibrazionale.

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2}$$

La relazione generale per la frequenza di transizione  $J \rightarrow J'$  è:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

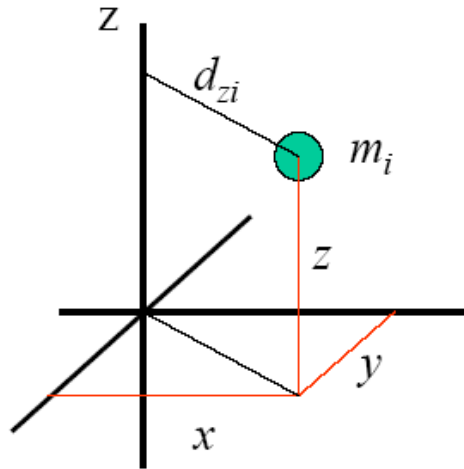


Un diagramma dei valori osservati di  $\tilde{\nu}/(J+1)$  contro  $(J+1)^2$  fornisce una retta di intercetta  $2B$  e pendenza  $-4D$



## Molecole poliatomiche (modello rotatore rigido)

La rotazione di una molecola poliatomica puo' essere descritta in termini di momenti di inerzia rispetto a 3 assi mutuamente perpendicolari



- set di assi cartesiani qualsiasi con **l'origine nel centro di massa**
- i **momenti di inerzia rispetto ai 3 assi** sono:

$$I_{zz} = \sum_i m_i d_{zi}^2 = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad \text{rotazione attorno a z}$$

$$I_{xx} = \sum_i m_i d_{xi}^2 = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad \text{rotazione attorno a x}$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i d_{yi}^2 = \sum_i m_i (z_i^2 + x_i^2) \quad \text{rotazione attorno a y}$$

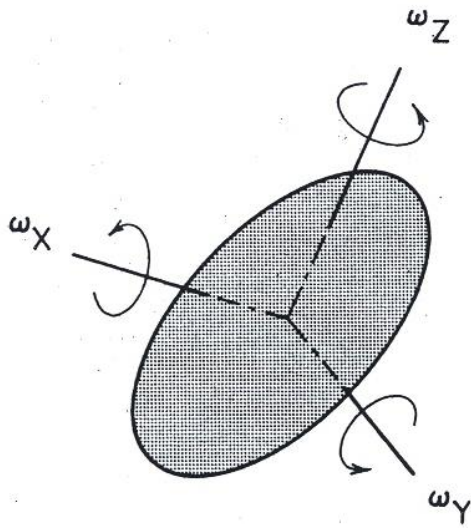
### prodotti di inerzia

$$I_{xy} = I_{yx} - \sum_{i=1}^n m_i x_i y_i$$

$$I_{xz} = I_{zx} - \sum_{i=1}^n m_i x_i z_i$$

$$I_{yz} = I_{zy} - \sum_{i=1}^n m_i y_i z_i$$

**Si dimostra che per ogni corpo rigido esiste una particolare terna di assi mutuamente perpendicolari centrata nel baricentro che rende la matrice di inerzia diagonale**



Il moto di rotazione di un corpo rigido può essere specificato in termini delle velocità angolari attorno ad una terna arbitraria di assi ortogonali con l'origine nel baricentro.

La terna è solidale con il sistema rigido

**Questo sistema di coordinate costituisce un sistema di *assi principali di inerzia* generalmente indicati come *a, b e c*. In questo sistema di coordinate *I* è diagonale**

Rispetto ai 3 assi principali *a, b e c* sono definiti i **momenti principali di inerzia  $I_a, I_b, I_c$**

$$I_a = \sum_i m_i d_{a_i}^2$$

$$I_b = \sum_i m_i d_{b_i}^2$$

$$I_c = \sum_i m_i d_{c_i}^2$$

In questo sistema, se  $\omega_i$  è la velocità angolare attorno a ciascuno di questi 3 assi, l'energia cinetica relativa al moto rotazionale sarà data da

$$E_{rot} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2)$$

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

- per gli assi  $a$ ,  $b$  e  $c$  vale la convenzione

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

- le relazioni tra i momenti principali di inerzia dipendono dalle proprietà di simmetria della molecola e su questa base si possono classificare i vari tipi di rotatori molecolari
- in generale un asse di rotazione  $C_n$  coincide con uno degli assi principali

**Si dimostra che per ogni corpo rigido esiste una particolare terna di assi mutuamente perpendicolari centrata nel baricentro che rende la matrice di inerzia diagonale**

**Un sistema di coordinate nel quale  $I$  è diagonale costituisce un sistema di assi *principali di inerzia* generalmente indicati come  $a$ ,  $b$  e  $c$ .**

Rispetto ai 3 assi principali  $a$ ,  $b$  e  $c$  sono definiti i **momenti principali di inerzia  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$**

$$I_a = \sum_i m_i d_{a_i}^2$$

$$I_b = \sum_i m_i d_{b_i}^2$$

$$I_c = \sum_i m_i d_{c_i}^2$$

**In questo sistema**

- le componenti del momento angolare  $J$  rispetto agli assi principali sono

$$J_a = I_a \omega_a$$

$$J_b = I_b \omega_b$$

$$J_c = I_c \omega_c$$

- l'energia cinetica è

$$E_{rot} = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2)$$

- per gli assi  $a$ ,  $b$  e  $c$  vale la convenzione

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

- le relazioni tra i momenti principali di inerzia dipendono dalle proprietà di simmetria della molecola e su questa base si possono classificare i vari tipi di rotatori molecolari
- in generale un asse di rotazione  $C_n$  coincide con uno degli assi principali

- **Rotatori lineari** :  $I_c = I_b > I_a = 0$

**a** asse internucleare rispetto al quale il momento di inerzia =0 ; **b e c** hanno direzione  $\perp$  ad **a**

$C_{\infty v}$  ;  $D_{\infty h}$   $H_2$  ;  $C_2$  ; CO ; NO ; H-CN ; ...

• **Rotatori simmetrici** : hanno due momenti di inerzia uguali e un unico momento principale di inerzia:

- Prolati :  $I_a < I_b = I_c$
- Oblati :  $I_c > I_a = I_b$

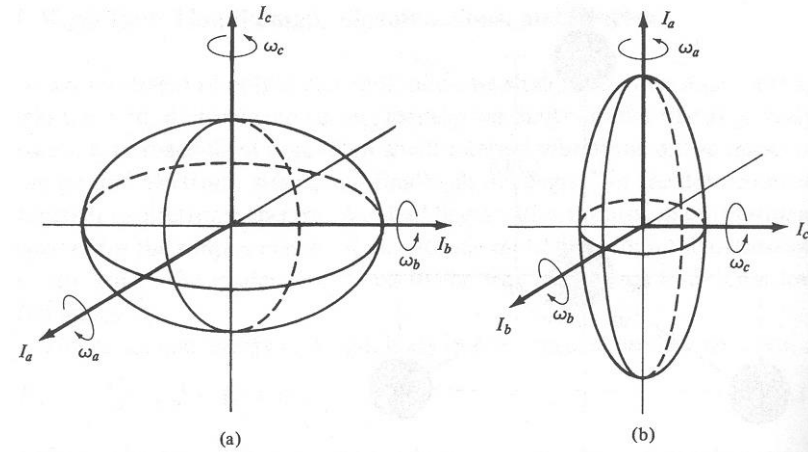


Figure 7.2  
Principal rotation axes for (a) an oblate symmetric top and (b) a prolate symmetric top.

gruppi  $C_{nv}$ ;  $D_{nh}$  ( $n \geq 3$ )      esempio:  $NH_3$ ;  $CHCl_3$ ;  $C_6H_6$ ,  $BF_3$

• **Rotatori sferici** : i 3 momenti di inerzia sono uguali

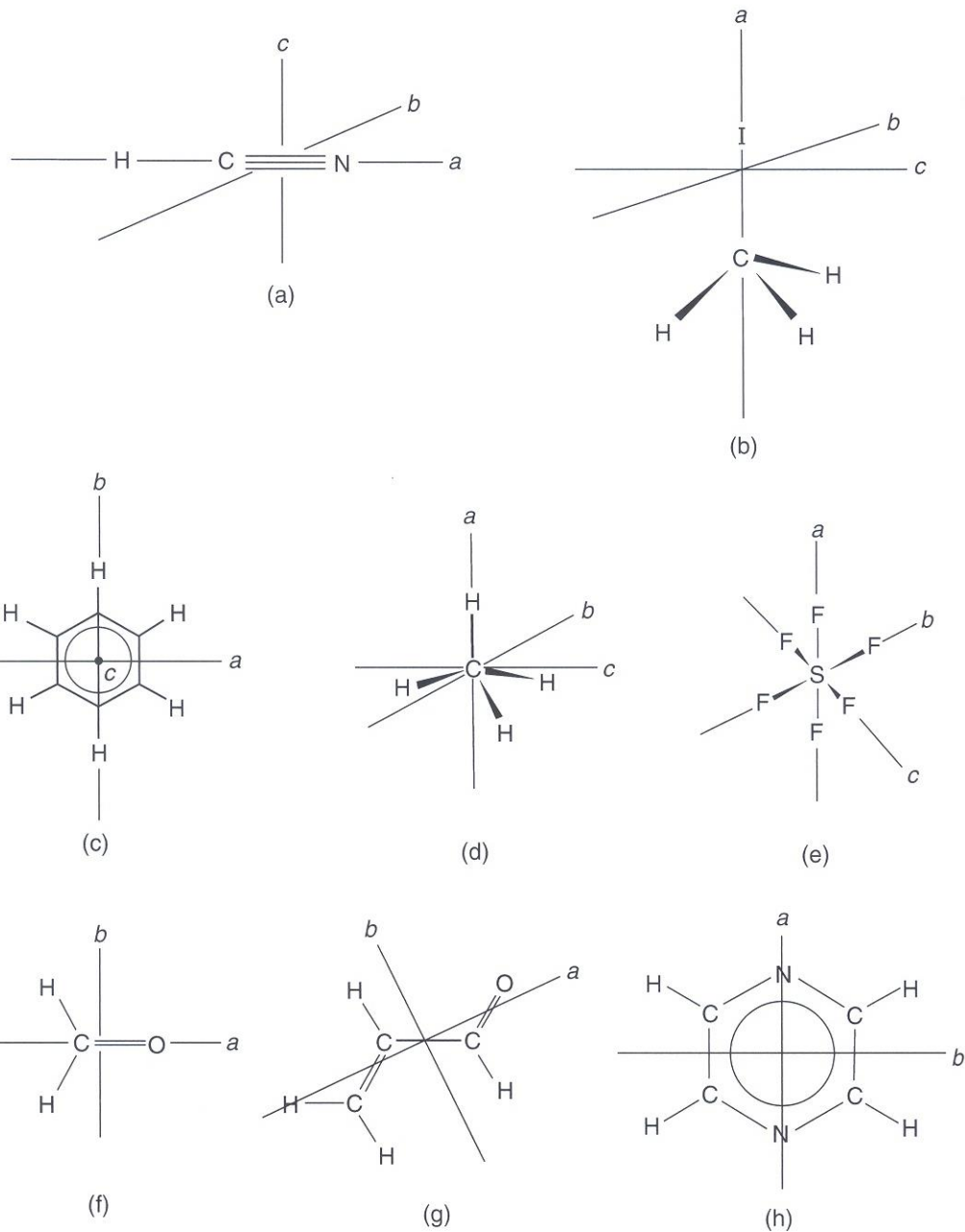
$$I_c = I_b = I_a$$

( $O_h$ ;  $T_d$ )      esempio:  $CH_4$ ;  $CCl_4$ ;  $SF_6$ ...

• **Rotatori asimmetrici** : i 3 momenti di inerzia sono tutti diversi:

$$I_a < I_b < I_c$$

$H_2O$ ;  $CH_2O$ ;  $CH_3OH$



**Figure 5.1** Principal inertial axes of (a) hydrogen cyanide, (b) methyl iodide, (c) benzene, (d) methane, (e) sulphur hexafluoride, (f) formaldehyde, (g) *s-trans*-acrolein and (h) pyrazine

## Spettri rotazionali di molecole poliatomiche

Vogliamo trovare le espressioni per l'energia rotazionale dei rotatori

Espressione classica per l'energia rotazionale di un corpo che puo' ruotare in 3 dimensioni

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

$J_a, J_b, J_c$  componenti del momento angolare  $\underline{J}$   
lungo gli assi principali

Sostituendo in  $E_{rot}$  gli operatori corrispondenti di momento angolare si puo' trovare l'espressione quantistica dell'energia rotazionale



## • Rotatore sferico

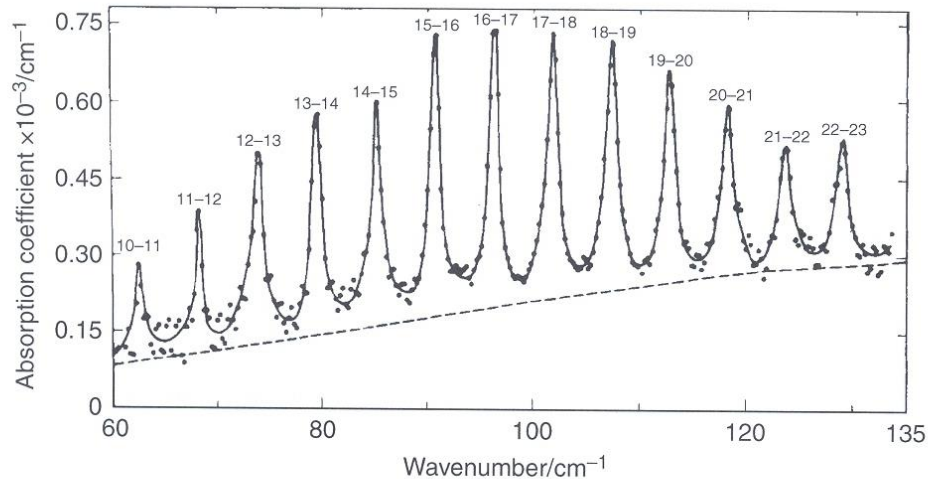
In questi rotatori  $I_a = I_b = I_c = I$

I livelli energetici hanno la seguente espressione (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$$F_J = BJ(J + 1)$$

Molecole altamente simmetriche ( $T_d$ ,  $O_h$ ) hanno momento di dipolo elettrico nullo quindi non hanno spettri rotazionale puri.

Per effetto della distorsione centrifuga alcune molecole possono acquisire momento di dipolo



**Figure 5.10** Part of the far-infrared spectrum of silane. (Reproduced, with permission, from Rosenberg, A. and Ozier, I., *Can. J. Phys.*, **52**, 575, 1974)

## • Rotatori simmetrici

Per queste molecole due momenti di inerzia sono uguali e il terzo è diverso:

- rotatore prolato :  $I_a < I_b = I_c$
- rotatore oblato :  $I_c > I_a = I_b$

### Energia per il rotatore prolato

$$E_r = \frac{1}{2} \left( \frac{J^2}{I_b} - \frac{J_a^2}{I_b} + \frac{J_a^2}{I_a} \right) \longrightarrow E_r = \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left( \frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \quad \begin{array}{l} J=0,1,2,\dots \\ K=0,\pm 1, \pm 2, \dots, \pm J. \end{array}$$

### Energia per il rotatore oblato

$$E_r = \frac{1}{2} \left( \frac{J^2}{I_b} - \frac{J_c^2}{I_b} + \frac{J_c^2}{I_c} \right) \longrightarrow E_r = \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_b} \right)$$

## Termini rotazionali

- rotatore prolato

$$F_J = BJ(J+1) + (A - B)K^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \quad \text{e} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a}$$

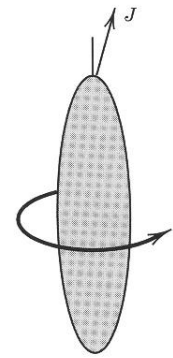
- rotatore oblato

$$F_J = BJ(J+1) + (C - B)K^2$$

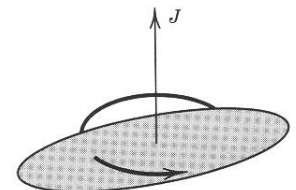
$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c}$$

Il **numero quantico K** esprime la componente del momento angolare di rotazione lungo l'asse principale di inerzia

- $K = 0$  : non c'è rotazione attorno all'asse di simmetria e la rotazione avviene attorno all'asse perpendicolare
- $K$  massimo : la rotazione avviene praticamente sempre attorno all'asse di simmetria



(a)  $K \approx J$



(b)  $K = 0$

**Figure 13.4** Meaning of the quantum number  $K$ .

Sebbene i livelli rotazionali dei rotatori simmetrici abbiano una struttura piu' complessa che nel caso lineare, le regole di selezione sono del tipo

$$\Delta J = \pm 1 ; \Delta K = 0$$

e quindi l'espressione per la frequenza di transizione rotazionale è ancora del tipo

$$\tilde{\nu} = F(J + 1, K) - F(J, K) = 2B(J + 1)$$

—————> le transizioni sono ancora equispaziate di  $2B$

### • Rotatore lineare

Per queste molecole  $I_c = I_b > I_a = 0$

lo spettro ha la stessa forma delle molecole lineari con

$$F_J = BJ(J + 1)$$

## Degenerazione dei livelli

- rispetto al numero quantico  $K$  (proiezione del mom.angolare sull'asse principale fisso nella molecola)

$(2J+1)$  valori possibili

- rispetto al numero quantico  $M$  (proiezione del mom.angolare su un asse fisso nello spazio)

$(2J+1)$  valori possibili



la degenerazione di ogni livello è  $(2J+1)^2$

Rotational constants in  $\text{cm}^{-1}$  for some asymmetric, symmetric, and spherical top molecules

Species	Point group	A	B	C
$\text{H}_2\text{O}$	$C_{2v}$	27.877	14.512	9.285
$\text{H}_2\text{CO}$	$C_{2v}$	9.4053	1.2953	1.1342
$\text{HCO}_2\text{H}$	$C_s$	2.58548	0.402112	0.347447
$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	$C_{3v}$	5.09	0.443401	—
$\text{CH}_3^{127}\text{I}$	$C_{3v}$	5.11	0.250217	—
$\text{C}_2\text{H}_6$	$D_{3d}$	2.681	0.6621	—
$\text{NH}_3$	$C_{3v}$	—	9.4443	6.196
$\text{C}_6\text{H}_6$	$D_{6h}$	—	0.1896	0.0948
$\text{CH}_4$	$T_d$	—	5.2412	—