# ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 5 Περιστροφικοί κανόνες επιλογής

Το σημείο εκκίνησης για τον προσδιορισμό των περιστροφικών κανόνων επιλογής είναι ο γενικός ορισμός της διπολικής ροπής μετάβασης μεταξύ καταστάσεων με κυματοσυναρτήσεις $\psi_i$ και $\psi_f$:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \int \psi_{fi}^{\star} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi \, d\tau$$

όπου $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ είναι ο τελεστής της διπολικής ροπής, $-e\boldsymbol{r}$.

## (α) Αμιγείς περιστροφικοί κανόνες επιλογής

Στη διαδικασία αυτή θα πρέπει αρχικά να εκφράσουμε τριγωνομετρικές συναρτήσεις και τις περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις συναρτήσει των σφαιρικών αρμονικών (Πίνακας 7ΣΤ.1). Έπειτα θα χρησιμοποιήσουμε πρότυπα ολοκληρώματα για να βρούμε τα κριτήρια ώστε τα ολοκληρώματα να είναι μη μηδενικά.

**Βήμα 1** *Αναγνωρίζουμε τις περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις*

Για ένα διατομικό μόριο οι περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις είναι οι σφαιρικές αρμονικές $Y_{J,M_J}(\theta,\phi)$ (Ενότητα 7ΣΤ). Η διπολική ροπή μετάβασης για τη φασματοσκοπική μετάβαση $f \leftarrow i$ είναι επομένως

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \int \psi_{\varepsilon_{fi}}^{\star} \psi_{v}^{\star} Y_{J_f,M_{J,fi}}^{\star} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_{\varepsilon} \psi_{v_i} Y_{J_i,M_{J,i}} \, d\tau$$

Για αμιγώς περιστροφική μετάβαση οι αρχικές και οι τελικές ηλεκτρονιακές και δονητικές καταστάσεις είναι ίδιες, οπότε το $\boldsymbol{\mu}_i = \int \psi_{\varepsilon_i}^{\star} \psi_{v_i}^{\star} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_{\varepsilon_i} \psi_{v_i} \, d\tau_{e,v}$ μπορεί να αναγνωριστεί ως η μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου στην κατάσταση i. Η παραπάνω εξίσωση γίνεται τότε

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \int Y_{J_f,M_{J,f}}^{\star} \boldsymbol{\mu}_i Y_{J_i,M_{J,i}} \, d\tau_r$$

Η εναπομένουσα ολοκλήρωση, με τον συμβολισμό $d\tau_r$, γίνεται πάνω στις περιστροφικές συντεταγμένες του μορίου. Έπεται αμέσως ότι το μόριο πρέπει να διαθέτει μόνιμη διπολική ροπή προκειμένου να εμφανίζει φάσμα μικροκυμάτων: αυτός είναι ο γενικός κανόνας επιλογής για φασματοσκοπία μικροκυμάτων.

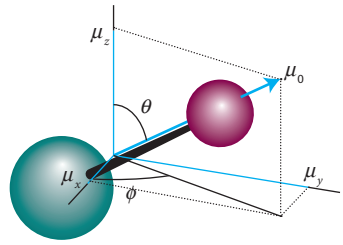
**Βήμα 2** *Γράφουμε τη διπολική ροπή συναρτήσει των σφαιρικών αρμονικών*

Οι τρεις συνιστώσες της διπολικής ροπής μπορούν να γραφτούν συναρτήσει των γωνιών $\theta$ και $\phi$ (Σχ. 1)

$$\mu_{i,x} = \mu_0 \sin\theta\cos\phi$$

$$\mu_{i,y} = \mu_0 \sin\theta\sin\phi$$

$$\mu_{i,z} = \mu_0 \cos\theta$$




**Σχήμα 1** Η σχέση μεταξύ των τριών συνιστωσών της διπολικής ροπής και των γωνιών $\theta$ και $\phi$.

Οι τριγωνομετρικοί αυτοί παράγοντες μπορούν να γραφτούν συναρτήσει των τριών σφαιρικών αρμονικών $Y_{1,0}$, $Y_{1,\pm1}$ που αναφέρονται στον Πίνακα 7ΣΤ.1:

$$\mu_{i,x} \propto \mu_0(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) \qquad \mu_{i,y} \propto \mu_0(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \qquad \mu_{i,z} \propto \mu_0 Y_{1,0}$$

**Βήμα 3** *Υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα με χρήση ενός πρότυπου αποτελέσματος*

Με τις αντικαταστάσεις αυτές, η ροπή μετάβασης γίνεται άθροισμα όρων, καθένας εκ των οποίων είναι ολοκλήρωμα γινομένου τριών σφαιρικών αρμονικών της μορφής

$$\int Y_{J_f,M_{J,fi}}^{\star} Y_{j,m} Y_{J,M_{J,i}} \, d\tau_r$$

με $j = 1$ και $m = 0, \pm1$, ανάλογα με το ποια συνιστώσα εμπλέκεται. Το ολοκλήρωμα αυτό είναι γνωστό από τη θεωρία της στροφορμής και είναι μηδέν εκτός εάν $M_{J,f} = M_{J,i} + m$ και $J_f = J_i \pm j$. Επειδή $m = 0, \pm1$ έπεται ότι $\Delta M = M_{J,f} - M_{J,i} = 0$ ή $\pm1$, και επειδή $j = 1$ έπεται ότι $\Delta J = J_f - J_i = \pm1$.

## (β) Περιστροφικοί κανόνες επιλογής Raman

Θεωρούμε ένα διατομικό μόριο με πολωσιμότητες $\alpha_{\parallel}$ και $\alpha_{\perp}$, και ένα ηλεκτρικό πεδίο $\mathcal{E}$ που εφαρμόζεται στην εργαστηριακή διεύθυνση $Z$. Η επαγόμενη διπολική ροπή είναι παράλληλη στον άξονα Z, οπότε $\mu_Z = \alpha_{ZZ}\mathcal{E}$.

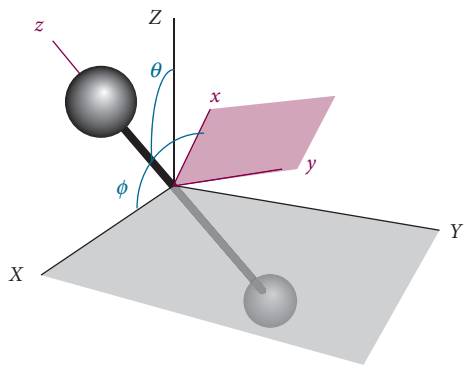
**Βήμα 1** *Εκφράζουμε τη συνιστώσα στο εργαστηριακό σύστημα αναφοράς*

Στο μοριακό σύστημα αναφοράς, οι συνιστώσες της διπολικής ροπής είναι $\mu_x$, $\mu_y$ και $\mu_z$, και από το Σχ. 2 έπεται ότι

$$\mu_Z = \mu_x \sin\theta\cos\phi + \mu_y \sin\theta\sin\phi + \mu_z \cos\theta$$

Παρόμοια, οι συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου είναι

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}\sin\theta\cos\phi \quad \mathcal{E}_y = \mathcal{E}\sin\theta\sin\phi \quad \mathcal{E}_z = \mathcal{E}\cos\theta$$




**Σχήμα 2** Οι συνιστώσες της διπολικής ροπής $\mu_x$, $\mu_y$ και $\mu_z$ σε σχέση με το εργαστηριακό σύστημα αναφοράς.

**Βήμα 2** *Εκφράζουμε τις συνιστώσες της επαγόμενης διπολικής ροπής στο μοριακό σύστημα αναφοράς*

Επειδή η συνιστώσα της επαγόμενης διπολικής ροπής στο μοριακό σύστημα αναφοράς, $q = x, y, z$ συνδέεται με τη συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου σε εκείνο το σύστημα μέσω της σχέσης $\mu_q = \alpha_{qq}\mathcal{E}_q$, έπεται ότι

$$\mu_Z = \overbrace{\alpha_{xx}}^{\alpha_\perp}\mathcal{E}_x \sin\theta\cos\phi + \overbrace{\alpha_{yy}}^{\alpha_\perp}\mathcal{E}_y \sin\theta\sin\phi + \overbrace{\alpha_{zz}}^{\alpha_\parallel}\mathcal{E}_z\cos\theta$$

$$= \alpha_\perp\mathcal{E}\sin^2\theta\cos^2\phi + \alpha_\perp\mathcal{E}\sin^2\theta\sin^2\phi + \alpha_\parallel\mathcal{E}\cos^2\theta$$

$\cos^2 x + \sin^2 x = 1, x = \phi$

$$= \alpha_\perp\mathcal{E}\sin^2\theta + \alpha_\parallel\mathcal{E}\cos^2\theta$$

**Βήμα 3** *Εκφράζουμε τις γωνίες συναρτήσει των σφαιρικών αρμονικών*

Η μέση πολωσιμότητα ορίζεται ως

$$\alpha = \tfrac{1}{3}(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp)$$

Η ανισοτροπία της πολωσιμότητας ορίζεται ως

$$\Delta\alpha = \alpha_\parallel - \alpha_\perp$$

Από τον Πίνακα 7ΣΤ.1 βλέπουμε ότι

$$Y_{2,0}(\theta,\phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$$

οπότε

$$\cos^2\theta = \tfrac{1}{3}\left\{1 + 4\left(\frac{\pi}{5}\right)^{1/2}Y_{2,0}(\theta,\phi)\right\}$$

Έπεται τότε ότι

$$\mu_Z = \left\{\alpha + \tfrac{4}{3}\left(\frac{\pi}{5}\right)^{1/2}\Delta\alpha Y_{2,0}(\theta,\phi)\right\}\mathcal{E}$$

**Βήμα 4** *Υπολογίζουμε τη διπολική ροπή μετάβασης*

Τέλος, θεωρούμε το ολοκλήρωμα που ορίζει τη διπολική ροπή

$$\mu_{\mathrm{fi}} = \int Y^\star_{J_\mathrm{f},M_{J,\mathrm{fi}}}\mu_Z Y_{J,M_{J,\mathrm{i}}}\,\mathrm{d}\tau_\mathrm{r}$$

$$= \alpha\mathcal{E}\int Y^\star_{J_\mathrm{f},M_{J,\mathrm{fi}}}Y_{J,M_{J,\mathrm{i}}}\,\mathrm{d}\tau_\mathrm{r} + \tfrac{4}{3}\left(\frac{\pi}{5}\right)^{1/2}\Delta\alpha\mathcal{E}\int Y^\star_{J_\mathrm{f},M_{J,\mathrm{fi}}}Y_{2,0}Y_{J,M_{J,\mathrm{i}}}\,\mathrm{d}\tau_\mathrm{r}$$

Ο πρώτος όρος είναι μηδέν αν $J_\mathrm{f} \neq J_\mathrm{i}$ και $M_{J,\mathrm{f}} \neq M_{J,\mathrm{i}}$, και έτσι δεν συνεισφέρει μη διαγώνια στοιχεία: είναι υπεύθυνος για τη μη μετατοπισμένη γραμμή Rayleigh. Ο δεύτερος όρος δίνει συνεισφορά μόνο αν το $\Delta\alpha$ και το ολοκλήρωμα είναι και τα δύο μη μηδενικά. Η πρώτη απαίτηση συνεπάγεται ότι η πολωσιμότητα πρέπει να είναι ανισότροπη· η δεύτερη ότι $J_\mathrm{f} = J_\mathrm{i} \pm 2$ και $M_{J,\mathrm{f}} = M_{J,\mathrm{i}}$.