
Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Dipartimento di Chimica "G.Ciamician"

DOTTORATO DI RICERCA in SCIENZE CHIMICHE

Ciclo XX

Settore scientifico di appartenenza: Chimica Fisica CHIM/02

SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE DI SPECIE DI INTERESSE ASTROFISICO

Presentata da: *Francesca Tinti*

Coordinatore Dottorato

Relatore

Prof. Vincenzo Balzani

Prof. Luca Dore

Esame finale anno 2008

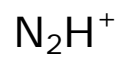
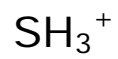
Parole chiave

Spettroscopia rotazionale

Astrochimica

Struttura molecolare

Fasci supersonici



INDICE

MOTIVAZIONI E RISULTATI DELLA RICERCA	I
CAPITOLO 1	
1.1 INTRODUZIONE	1
1.2 SPETTRO ROTAZIONALE	2
1.2.1 Molecole lineari	5
1.2.2 Molecole lineari in stati vibrazionalmente eccitati	6
1.2.3 Molecole top-simmetriche	8
1.2.4 Molecole top-asimmetriche	9
1.3 DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA MOLECOLARE	13
1.3.1 Relazione tra i momenti d'inerzia e le dimensioni molecolari	14
1.3.2 Struttura effettiva (r_0)	16
1.3.3 Metodo di sostituzione: struttura r_s	17
1.3.4 Struttura media (r_z)	18
1.3.5 Struttura „least-square mass dependent“ (r_m)	19
1.4 INTENSITÀ DELLE RIGHE SPETTRALI	20
1.5 LARGHEZZA DELLE RIGHE SPETTRALI	23
1.5.1 Allargamento naturale	23
1.5.2 Allargamento per effetto Doppler	23
1.5.3 Allargamento per pressione	24
1.6 MODELLI DI PROFILO DI RIGA	27
1.6.1 Profilo di Voigt	27
1.6.2 Effetto Dicke	27
1.6.3 Profilo Speed-Dependent Voigt	29

CAPITOLO 2	31
2.1 DESCRIZIONE DELLO SPETTROMETRO MILLIMETRICO	31
2.1.1 Configurazione della cella a doppio passo	33
2.2 PROFILO MODULATO	34
CAPITOLO 3	37
3.1 IMPORTANZA ASTROFISICA DELLO IONE MOLECOLARE HCO⁺	37
3.2 DETERMINAZIONE ACCURATA DI FREQUENZE DI TRANSIZIONI E COSTANTI DELLO IONE MOLECOLARE HCO⁺	39
3.2.1 Lavori precedenti	39
3.2.2 Misure effettuate	40
3.2.3 Conclusioni	43
3.3 ALLARGAMENTO E SHIFT DI FREQUENZA PER PRESSIONE DI RIGHE ROTAZIONALI DI HCO⁺ PER COLLISIONE CON ARGON ED ELIO	46
3.3.1 Introduzione	46
3.3.2 Misure sperimentali	47
3.3.2.1 Gas perturbante: Argon	47
3.3.2.2 Gas perturbante: Elio	51
3.3.3 Risultati ottenuti	54
CAPITOLO 4	57
4.1 IONE SHD₂⁺ ED ISOTOPOMERI DELLO IONE SOLFONIO	57
4.1.1 Importanza astrofisica	57
4.1.2 Lavori precedenti	58
4.1.3 Misure effettuate	59

4.2 STRUTTURA MOLECOLARE DELLO IONESOLFONIO	66
4.2.1 Lavori precedenti	66
4.2.2 Misure effettuate	66
4.2.2.1 <i>Struttura effettiva (r_0)</i>	67
4.2.2.2 <i>Struttura di sostituzione (r_s)</i>	67
4.2.2.3 <i>Struttura media (r_z)</i>	68
4.2.2.4 <i>Struttura „least-square mass dependent“ (r_m)</i>	69
CAPITOLO 5	73
5.1 IONE DIAZENILIO ED ISOTOPOMERI: IMPORTANZA ASTROFISICA	73
5.2 RISULTATI SPERIMENTALI	74
5.2.1 Misure effettuate	74
5.2.2 Conclusioni	76
CAPITOLO 6	77
6.1 IL NUOVO STRUMENTO: PRINCIPI TEORICI	77
6.1.1 Scopo del nuovo spettrometro	77
6.2 INTERFEROMETRI FABRY-PÉROT	79
6.2.1 Mesh metallici elettroformati	83
6.3 FASCI SUPERSONICI	87
6.3.1 Progettazione di un sistema a fasci supersonici	91
CAPITOLO 7	93
7.1 IL NUOVO SPETTROMETRO	93
7.1.1 Descrizione del nuovo spettrometro	93
7.1.1.1 <i>Descrizione della guida della valvola a solenoide</i>	96
7.1.2 Programma di governo dello strumento	97

7.2 PRIMI RISULTATI OTTENUTI	99
7.2.1 Misura del fattore di qualità Q della cavità e della sua larghezza	99
7.2.2 Misura di assorbimento della riga $J=8\leftarrow 7$ della specie OCS	102
7.2.3 Prime prove con il jet supersonico	103

INDICE

PUBBLICAZIONI

CAPITOLO 1

1.1 INTRODUZIONE

La spettroscopia rotazionale è uno strumento molto utile per studiare la struttura di molecole, specie instabili e complessi molecolari in fase gassosa.

Le transizioni tra stati rotazionali di uno stesso stato elettronico e vibrazionale cadono tipicamente in un intervallo di frequenza compreso tra i 3 GHz ed i 3 THz. Questo intervallo viene convenzionalmente suddiviso in tre sottogruppi: la regione centimetrica (3-40 GHz), la regione millimetrica (40-300 GHz) e la regione sub-millimetrica o del lontano infrarosso (300 GHz-3 THz).

Le prime misure di spettroscopia a microonde furono fatte nella regione centimetrica dello spettro elettromagnetico, con sorgenti e rivelatori dei radar a microonde utilizzati durante la seconda guerra mondiale [1]. Nel corso degli ultimi 60 anni sono stati sviluppati sorgenti e rivelatori sempre più sensibili ed è stato esteso l'intervallo di frequenza per le misure alle regioni sub-millimetrica e del lontano infrarosso (300 GHz – 2 THz).

Una caratteristica importante della spettroscopia rotazionale è la sua forte selettività:

- Difficilmente esistono sovrapposizioni spettrali tra differenti specie per cui si può effettuare la misura direttamente nella regione dove trovare le transizioni della specie che si sta osservando;
- Non è richiesta la separazione della miscela gassosa. Questo aspetto è particolarmente importante per lo studio delle specie instabili (ioni, radicali, complessi).

Questo capitolo contiene una breve descrizione dei fondamenti della spettroscopia rotazionale [1, 2], a partire dallo studio spettro rotazionale di alcune classi di molecole, per poi passare ai differenti metodi per la

determinazione della struttura molecolare ed allo studio del profilo di riga di assorbimento.

1.2 SPETTRO ROTAZIONALE

La derivazione delle proprietà quanto-meccaniche dei rotatori molecolari, incluso i loro spettri rotazionali, comincia dall'espressione della meccanica classica per i momenti angolari e l'energia rotazionale.

Il momento angolare classico per un sistema rigido di particelle è dato da:

$$P = \mathbf{I}\omega \quad (1.1)$$

ω è la velocità angolare ed \mathbf{I} è il tensore d'inerzia. \mathbf{I} è esprimibile in forma matriciale, considerando m la massa di una particolare particella e x, y, z le sue coordinate di posizione relative ad un sistema fisso nel corpo e con origine nel centro di massa:

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} \sum m(y^2 + z^2) & -\sum mxy & -\sum mxz \\ -\sum mxy & \sum m(x^2 + z^2) & -\sum myz \\ -\sum mxz & -\sum myz & \sum m(x^2 + y^2) \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

L'origine del sistema di coordinate è scelta in modo da poter trattare separatamente i moti traslazionale e rotazionale. Gli elementi lungo la diagonale della matrice sono i momenti d'inerzia, mentre gli elementi fuori dalla diagonale sono detti prodotti d'inerzia.

\mathbf{I} è una matrice reale e simmetrica e dunque è possibile trovare una matrice di trasformazione \mathbf{X} che la trasformi in forma diagonale \mathbf{I}' :

$$\mathbf{I}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{I}\mathbf{X} \quad (1.3)$$

Questa trasformazione corrisponde ad una rotazione del sistema di coordinate: il sistema così ruotato è chiamato sistema principale d'inerzia ed i tre elementi diagonali sono detti momenti principali d'inerzia.

$$\mathbf{I}' = \begin{bmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Solitamente al posto di x, y e z si utilizza la notazione a, b e c per indicare gli assi, con $I_a \leq I_b \leq I_c$

Le molecole vengono classificate a seconda dei valori relativi dei tre momenti principali d'inerzia:

1. per le molecole lineari: $I_b = I_c, I_a = 0$;
2. per le molecole top-sferiche: $I_a = I_b = I_c$;
3. per le molecole top-simmetriche, uno degli assi principali d'inerzia deve essere sull'asse di simmetria della molecola, per cui i momenti principali d'inerzia relativi agli assi perpendicolari a questo sono uguali. Se è l'asse a , avente il momento d'inerzia più piccolo, a trovarsi sull'asse di simmetria della molecola sarà: $I_a < I_c = I_b$ (es: CH_3CCH) e la molecola è detta prolata;

4. per le molecole top-simmetriche oblate, è l'asse c , avente il momento d'inerzia più grande, a trovarsi sull'asse di simmetria della molecola: $I_a = I_b < I_c$ (es: BCl_3);
5. per le molecole asimmetriche: $I_a < I_b < I_c$.

A quest'ultimo gruppo appartiene la maggior parte delle molecole.

Nel sistema di coordinate principale, le componenti del momento angolare \mathbf{P} sono:

$$P_x = I_x \omega_x ; P_y = I_y \omega_y ; P_z = I_z \omega_z ; \quad (1.5)$$

L'energia cinetica rotazionale sarà:

$$\begin{aligned} E_r &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \mathbf{I}' \boldsymbol{\omega} = (\omega_x \quad \omega_y \quad \omega_z) \begin{pmatrix} I_x \omega_x \\ I_y \omega_y \\ I_z \omega_z \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{P_x^2}{I_x} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{P_y^2}{I_y} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{P_z^2}{I_z} \right) \end{aligned} \quad (1.6)$$

L'operatore Hamiltoniano rotazionale si ottiene dall'Hamiltoniano classico per sostituzione dei momenti angolari con gli operatori associati. Quando non è applicata nessuna coppia di forza, l'Hamiltoniano classico del rotatore rigido è costituito solo dall'energia cinetica che può essere espressa in termini di componenti del momento angolare, come dall'equazione 1.6.

Quindi sarà:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{P}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{P}_z^2}{2I_z} \quad (1.7)$$

dove:

$$P_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad P_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad P_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1.8)$$

Le energie quantizzate da cui si determinano le frequenze dello spettro rotazionale sono gli autovalori dell'operatore Hamiltoniano.

Dalla teoria del momento angolare si ha che l'operatore associato al quadrato del momento angolare \hat{P}^2 e l'operatore associato alla componente lungo l'asse Z fisso nello spazio, commutano e quindi hanno un insieme comune di autofunzioni, $\psi_{J,M} \equiv |J, M\rangle$ nella notazione bra-cket, per cui le equazioni agli autovalori si scrivono:

$$\langle J, M | \hat{P}^2 | J, M \rangle = \hbar^2 J(J+1) \quad (1.9)$$

$$\langle J, M | \hat{P}_z | J, M \rangle = \hbar M$$

con $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ e $M = J, J-1, \dots, -J$ e $\hbar = h/2\pi$, con h costante di Planck.

Se l'operatore hamiltoniano può commutare con gli operatori del momento angolare, allora è possibile ricavarne gli elementi di matrice dagli elementi conosciuti della matrice diagonale degli operatori del momento angolare.

Per le varie classi di molecole descritte prima si otterranno diverse espressioni delle energie rotazionali:

- per le molecole top-sferiche che, come indicato nel punto 2 dell'elenco precedente, hanno i tre momenti principali d'inerzia uguali, e per le molecole lineari, che hanno due momenti d'inerzia uguali ed il terzo nullo, l'operatore hamiltoniano diventa:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2I} \quad (1.10)$$

Le energie quantizzate saranno date da:

$$E_J = \langle J, M | \hat{H} | J, M \rangle = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = BJ(J+1) \quad (1.11)$$

dove B è la costante rotazionale, data da:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ (in MHz)} \quad (1.12)$$

- un rotatore top-simmetrico ha la componente del momento angolare lungo z, asse di simmetria della molecola, che è una costante del moto. Gli operatori \hat{P}_z e \hat{P}_z commuteranno con \hat{P}^2 dato che sono tre costanti del moto ed avranno quindi un insieme comune di autofunzioni, $\psi_{J,K,M} \equiv |J, K, M\rangle$ nella notazione di bra-cket:

$$\langle J, K, M | \hat{P}^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J+1) \quad (1.13)$$

$$\langle J, K, M | \hat{P}_z | J, K, M \rangle = K\hbar$$

$$\langle J, K, M | \hat{P}_z | J, K, M \rangle = M\hbar$$

con $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, $K = J, J-1, \dots, -J$ e $M = J, J-1, \dots, -J$.

Nel caso di una molecola top-simmetrica prolata, l'asse z si trova sull'asse di simmetria della molecola e diventa l'asse a. L'hamiltoniano ha la forma:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2I_b} + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \hat{P}_a^2 \quad (1.14)$$

e siccome commuta con \hat{P}^2 , \hat{P}_z e \hat{P}_z che sono diagonali nella base $|J, K, M\rangle$, sarà anch'esso diagonale nella stessa rappresentazione, con gli elementi della matrice dati da:

$$\begin{aligned} E_{J,K} &= \langle J, K | \hat{H} | J, K \rangle = \\ &= \frac{1}{2I_b} \langle J, K | \hat{P}^2 | J, K \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \langle J, K | \hat{P}_a^2 | J, K \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_b} [J(J+1)] + \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) K^2 = \\ &= h[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \end{aligned} \quad (1.15)$$

con le costanti rotazionali:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad (1.16)$$

mentre nel caso oblatto sarà:

$$E_{J,K} = h[BJ(J+1) + (C-B)K^2] \quad (1.17)$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (1.18)$$

Si può notare che le energie rotazionali non dipendono da M in accordo con il principio classico per cui l'energia, in assenza di una coppia di forza, è indipendente dalla direzione nella quale punta nello spazio il vettore del momento angolare.

Siccome \hat{P}_a è una componente di \hat{P} , il valore di K non può essere superiore a quello di J : K può assumere valori positivi e negativi, che non danno origine a gruppi separati di livelli energetici, dato che nell'espressione dell'energia K è al quadrato. Inoltre tutti i livelli K , eccetto quelli con $K=0$ sono doppiamente degeneri.

- L'operatore hamiltoniano per un rotatore asimmetrico non è diagonale nella base top-simmetrica $|J, K, M\rangle$, ma lo è solo in J e M . La descrizione dei suoi livelli energetici sarà sviluppata in un paragrafo successivo.

1.2.1 Molecole lineari

Lo spettro rotazionale di assorbimento per una molecola lineare poliatomico, considerata come un rotatore rigido e nello stato vibrazionale fondamentale, è costituito da transizioni tra livelli energetici che verificano la regola di selezione $\Delta J = +1$ e le cui frequenze sono date da:

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = 2B(J+1) \quad (1.19)$$

ricavata dall'espressione 1.11.

Le righe spettrali saranno quindi separate da un intervallo di frequenza pari a $2B$.

Non si può però trascurare il fatto che la rotazione della molecola esercita una forza centrifuga che origina una distorsione delle distanze e degli angoli di legame. L'operatore hamiltoniano per un rotatore non rigido può essere scritto come la somma di due termini indipendenti:

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_D \quad (1.20)$$

dove \hat{H}_R è l'hamiltoniano del rotatore rigido, mentre \hat{H}_D rappresenta l'energia di distorsione centrifuga.

Per una molecola lineare non rigida nello stato vibrazionale fondamentale (indicato con 0 al pedice delle costanti) si aggiungono termini

del momento angolare per la descrizione della distorsione centrifuga \hat{P}^{2k} ($k > 1$):

$$\hat{H} = B_0 \hat{P}^2 - D_0 \hat{P}^4 + H_0 \hat{P}^6 \quad (1.21)$$

B è la costante rotazionale, mentre D e H sono le costanti di distorsione centrifuga rispettivamente quartica e sestica. L'energia rotazionale sarà data dall'espressione:

$$\frac{E_J}{h} = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2 + H_0 J^3(J+1)^3 \quad (1.22)$$

mentre le frequenze delle transizioni saranno:

$$\nu = 2B_0(J+1) - 4D_0(J+1)^3 + H_0(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] \quad (1.23)$$

1.2.2 Molecole lineari in stati vibrazionalmente eccitati

Una molecola lineare con n atomi avrà $(3n-5)$ modi normali di vibrazione. Una molecola lineare triatomica ha quindi, come si vede dalla figura 1.1, quattro modi vibrazionali: uno di stretching asimmetrico (ν_1), uno di stretching simmetrico (ν_3) e due modi di bending degeneri (ν_2). La degenerazione è dovuta al fatto che il bending può avvenire su due piani ortogonali tra loro e quindi equivalenti in energia.

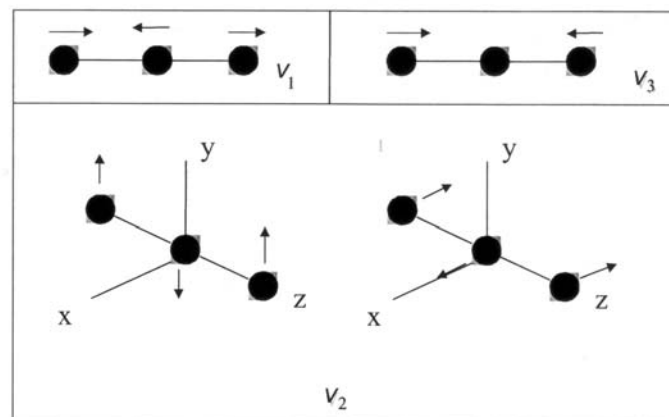


Fig. 1.1: Modi vibrazionali normali di una molecola lineare.

I termini vibrorotazionali vengono trattati considerando le costanti rotazionale effettiva B_v e di distorsione centrifuga effettiva D_v , specifiche per ogni stato vibrazionale ν_i per l' i -esimo modo eccitato, nelle quali sono inseriti i contributi di interazione vibrorotazionale di primo ordine α_i e β_i :

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (1.24)$$

$$D_v = D_e + \sum_i \beta_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (1.25)$$

d_i è la degenerazione dell' i -esimo modo, mentre B_e e D_e sono le costanti rotazionali e di distorsione centrifuga di equilibrio e la somma corre su tutti i modi

Se si sceglie l'asse z coincidente con l'asse della molecola, le vibrazioni degeneri di una molecola sono i moti di bending, rappresentati in figura 1.1, sviluppati sui due piani perpendicolari xz e yz . Lo stato vibrazionale può essere rappresentato da due combinazioni degli stati di bending sfasati di 90° che risultano equivalenti a rotazioni in senso orario e antiorario attorno all'asse z . Nel caso di una molecola rotante la degenerazione viene rimossa dall'interazione tra rotazione e vibrazione. Si genera quindi un momento angolare, detto vibrazionale con componente $p_z = l\hbar$, con l numero quantico vibrazionale ($l_i = v_i, v_i-2, v_i-4, \dots -v_i$).

L'espressione dell'hamiltoniano vista fino ad adesso comprende solo i termini puramente rotazionali e quelli di distorsione centrifuga. I termini vibrazionali sono dati da:

$$G_{v,l} = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{st} \chi_{st} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_t + 1 \right) + \sum_{s \geq s'} \chi_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) + \chi_{ll} l^2 \quad (1.26)$$

Questa espressione contiene contributi diversi, armonici, anarmonici cubici ed anarmonici quartici [3]: il pedice s si riferisce ai due modi normali di stretching v_1 e v_3 , il pedice t è relativo al modo di bending v_2 , d_i è la degenerazione dell' i -esimo modo normale, ω_i è la frequenza di vibrazione armonica e i coefficienti χ sono costanti di anarmonicità. Il numero quantico del momento angolare vibrazionale totale è $l = \sum_i l_i$, nel caso in cui più di uno stato di bending sia eccitato.

L'espressione totale dell'energia vibrorotazionale per un rotatore non rigido, comprensivo del termine dipendente da l dell'energia puramente vibrazionale (χ_{ll}), diventa:

$$E_{vr} = G_v + \chi_{ll} l^2 + B_v [J(J+1) - l^2] - D_v [J(J+1) - l^2]^2 \quad (1.27)$$

Il termine G_v è uguale a $G_{v,l} - \chi_{ll} l^2$, con il parametro χ_{ll} che contiene il termine in energia riferito allo shift tra gli stati energetici a $|l|$ diverso

1.2.3 Molecole top-simmetriche

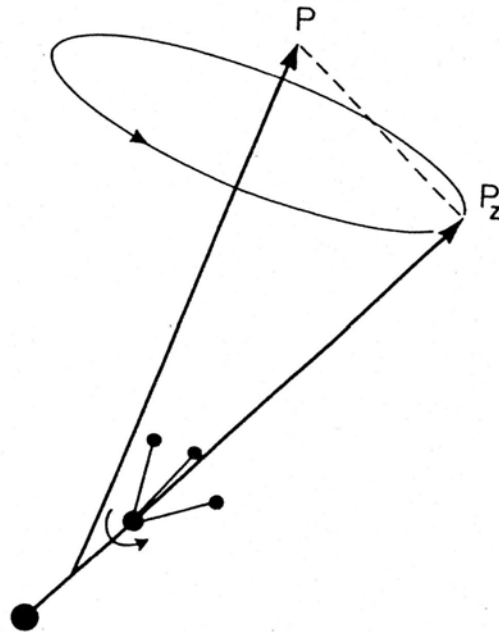


Fig. 1.2: Grafico dei vettori per la rotazione di un rotatore top-simmetrico

Una molecola che abbia due momenti principali d'inerzia uguali è un rotatore top-simmetrico. Questa condizione viene soddisfatta quando una molecola presenta un asse di simmetria di ordine 3 o superiore.

In un rotatore top-simmetrico ogni momento di dipolo permanente deve necessariamente essere lungo l'asse di simmetria, per cui le transizioni tra livelli energetici devono verificare le regola di selezione:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K = 0 \quad (1.28)$$

Applicando questa regola alla equazione 1.15 si ha che le frequenze di assorbimento per un rotatore rigido top-simmetrico nello stato vibrazionale fondamentale sono:

$$\nu = 2B(J+1) \quad (1.29)$$

espressione che corrisponde a quella per i rotatori lineari.

Però la distorsione centrifuga separerà le righe che hanno differenti $|K|$ di piccoli intervalli di frequenza che sono risolvibili nella regione delle microonde.

Come detto nel paragrafo 1.2.1, l'hamiltoniano rotazionale contenente il termine che rappresenta l'energia di distorsione centrifuga è dato dall'espressione 1.20.

L'espressione generale che rappresenta l'hamiltoniano di distorsione centrifuga quartico è:

$$\hat{H}_D = \frac{\hbar^4}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \quad (1.30)$$

dove α , β , γ e δ rappresentano le coordinate degli assi principali dei momenti d'inerzia (a , b , c) e $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sono le costanti quantiche di distorsione centrifuga, che dipendono dalla parte quadratica del potenziale intramolecolare.

L'hamiltoniano può essere semplificato, dato che nel caso di una molecola a simmetria C_{3v} , alcune costanti di distorsione centrifuga sono uguali o nulle [1]. I termini non nulli possono essere combinati in una espressione:

$$E_D = -h[D_J J^2(J+1)^2 + D_{JK} J(J+1)K^2 + D_K K^4] \quad (1.31)$$

nella quale D_J , D_{JK} e D_K sono le costanti di distorsione centrifuga del primo ordine per una molecola top-simmetrica espresse in unità di frequenza: esse rappresentano una combinazione delle costanti τ .

Sommando questa espressione a quella dell'energia rotazionale per un rotatore rigido top-simmetrico oblato 1.17, si ricava:

$$E_{J,K} = h[BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 + D_{JK} J(J+1)K^2 + D_K K^4] \quad (1.32)$$

mentre le frequenze delle transizioni saranno:

$$\nu = 2B_0(J+1) - 4D_J(J+1)^3 + 2D_{JK}(J+1)K^2 \quad (1.33)$$

Lo spettro di un rotatore top-simmetrico non rigido sarà composto, per ogni transizione $J \rightarrow J+1$, da $J+1$ righe ognuna delle quali corrispondente a un valore di $|K|$. Si perde quindi, almeno parzialmente, la degenerazione in K tipica del rotatore rigido a causa del termine misto in J e K relativo alla costante D_{JK} ; rimane invece la degenerazione in $\pm K$, visto che nell'espressione dell'energia K compare sempre con esponente pari.

Estendendo la correzione per la distorsione centrifuga fino ai termini sestici si ricava un'espressione per le frequenze:

$$\nu = h\{2B_0(J+1) - 4D_J(J+1)^3 + 2D_{JK}(J+1)K^2 + H_J(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4\} \quad (1.34)$$

1.2.4 Molecole top-asimmetriche

In una molecola top-asimmetrica i tre momenti principali d'inerzia sono tutti diversi da zero e sono diversi tra loro: questo tipo di molecola può essere vista come un intermedio tra un rotatore top-simmetrico oblato e uno prolato. Viene definito un parametro di asimmetria κ , per definire il comportamento rispetto alle due situazioni limite:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.35)$$

A , B , C sono le costanti rotazionali definite nelle espressioni 1.16 e 1.18.

Se $\kappa \rightarrow 1$, il rotatore si avvicina al caso top-simmetrico oblato.

Se $\kappa \rightarrow -1$, il rotatore tende al caso simmetrico prolato.

Se $\kappa = 0$ il rotatore è totalmente asimmetrico, come si può vedere dalla figura 1.3.

In un rotatore asimmetrico i sottolivelli $-K$ e $+K$ non sono più degeneri e quindi ci saranno $2J + 1$ distinti sottolivelli rotazionali per ogni valore del numero quantico del momento angolare totale J .

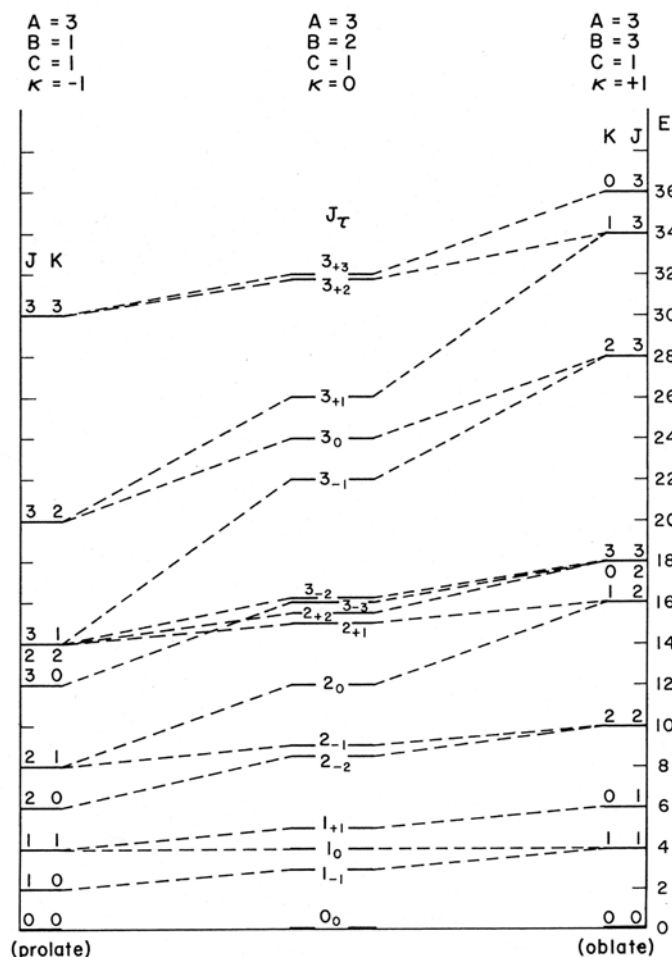


Fig. 1.3: Diagramma di relazione dei livelli energetici del rotatore asimmetrico con i livelli energetici dei casi limite top-simmetrico oblato e simmetrico prolato. L'indice τ equivale alla differenza tra K_{+1} e K_{-1} .

I due pseudo numeri quantici K_{-1} e K_{+1} definiscono il valore della proiezione del momento angolare P_z se il rotatore fosse rispettivamente simmetrico prolato e oblato: questi valori limite sono connessi con un dato livello top-simmetrico come il valore del parametro κ definito nella 1.35 tende rispettivamente a -1 e $+1$.

L'hamiltoniano che descrive la rotazione di un rotatore asimmetrico rigido può essere scritto come:

$$\hat{H}_R = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2 \quad (1.36)$$

Per questo tipo di molecole, a differenza di quello che avviene per le molecole lineari e top-simmetriche, non è possibile derivare l'energia dei livelli in forma chiusa, in quanto non si può risolvere direttamente l'equazione di Schrödinger.

Gli autovalori vengono quindi convenientemente determinati per via numerica con il metodo variazionale: la matrice hamiltoniana viene rappresentata nella base delle autofunzioni del rotatore simmetrico e successivamente diagonalizzata, generando gli autovalori delle energie rotazionali.

Le regole di selezione in un rotatore asimmetrico in J sono: $\Delta J = -1, +1, 0$ che danno origine alle transizioni denominate rispettivamente di tipo P, R e Q .

Oltre a queste regole che riguardano il numero quantico rotazionale J , ci sono quelle che riguardano K_{-1} e K_1 , che derivano dalle proprietà di simmetria dell'ellissoide d'inerzia e sono riportate in tabella 1.1.

<i>Transizione</i>	<i>Componente del momento di dipolo</i>	<i>Tipo di transizione</i>	
		ΔK_{-1}	ΔK_1
Tipo a	$\mu_a \neq 0$	0, $\pm 2 \dots$	$\pm 1, \pm 3 \dots$
Tipo b	$\mu_b \neq 0$	$\pm 1, \pm 3 \dots$	$\pm 1, \pm 3 \dots$
Tipo c	$\mu_c \neq 0$	$\pm 1, \pm 3 \dots$	0, $\pm 2 \dots$

Tab.1.1: Regole di selezione in K_{-1} e K_{+1} per molecole top-simmetriche.

Se il momento di dipolo ha componenti non nulle rispetto a tutti e tre gli assi d'inerzia tutte le variazioni di numero quantico riportate in tabella sono permesse ed ogni transizione sarà dovuta ad una sola componente del momento di dipolo. Le transizioni dovute a μ_a sono definite transizioni di *tipo a*, quelle dovute a μ_b transizioni di *tipo b* e quelle dovute a μ_c transizioni di *tipo c*.

Le transizioni più intense sono quelle relative alle componenti del momento di dipolo maggiori, inoltre sono in generale più intense quelle transizioni corrispondenti a ΔK piccoli.

Per una interpretazione dettagliata e quantitativa di uno spettro rotazionale di una molecola top-asimmetrica occorre tenere conto degli effetti della distorsione centrifuga sulle energie rotazionali.

L'espressione generale che rappresenta l'hamiltoniano di distorsione centrifuga quartico è data dalla 1.30. Le costanti di distorsione centrifuga $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sono inizialmente 81 e possono essere ridotte a 5 linearmente indipendenti.

La riduzione del numero di costanti passa attraverso una trasformazione di contatto, che può essere fatta in molti modi diversi: Watson [4] ne ha sviluppate di due tipi chiamate riduzione A e riduzione S , che portano ad altrettanti hamiltoniani ridotti.

La riduzione di tipo A porta a definire un hamiltoniano centrifugo avente la stessa simmetria di quello rigido e che quindi, rappresentato in forma matriciale ed usando come base un set di autofunzioni del rotatore simmetrico, origina elementi di matrice fuori diagonale diversi da zero solo per $\Delta K = \pm 2$.

L'hamiltoniano ridotto di tipo A ha la forma:

$$H_A = H_R + H_D^{(4)} \quad (1.37)$$

con:

$$H_D^{(4)} = -\Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 - 2\delta_J (P_x^2 - P_y^2) + \\ - \delta_K [P_z^2 (P_x^2 + P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2] \quad (1.38)$$

Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J e δ_K sono le costanti di distorsione centrifuga quantiche.

La riduzione di tipo *S* porta ad un hamiltoniano ridotto nella forma:

$$H_S = H_R + H_D^{(4)} \quad (1.39)$$

con:

$$H_D^{(4)} = -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_z^2 - D_K P_z^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4) \quad (1.40)$$

D_J , D_{JK} , D_K , d_1 e d_2 sono le costanti di distorsione centrifuga quantiche, mentre P_+ e P_- sono gli operatori di salita e di discesa, cioè $P_{\pm} = P_x \pm P_y$.

Le costanti rotazionali e di distorsione centrifuga nelle due riduzioni sono costituite da termini diversi.

1.3 DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA MOLECOLARE

La spettroscopia rotazionale è uno dei mezzi più importanti ed accurati per determinare la struttura molecolare.

Le informazioni strutturali, quali le distanze e gli angoli di legame, sono contenuti nei momenti principali d'inerzia I_a , I_b e I_c che possono essere derivati dalle costanti spettroscopiche A, B e C:

$$\begin{aligned} I_a &= \frac{h}{8\pi^2 A} \\ I_b &= \frac{h}{8\pi^2 B} \\ I_c &= \frac{h}{8\pi^2 C} \end{aligned} \quad (1.41)$$

La struttura di una molecola non è rigida, ma gli atomi subiscono moti vibrazionali attorno alle loro posizioni di equilibrio che avvengono simultaneamente alla rotazione. Le distanze internucleari possono cambiare a causa di queste vibrazioni e di conseguenza i momenti d'inerzia dipenderanno dallo stato vibrazionale. Come detto nel paragrafo 1.2.2, occorre considerare che le costanti rotazionali comprendono i contenuti vibro-rotazionali dovuti ai moti vibrazionali molecolari.

La misura della distanza tra due nuclei che si preferisce avere è la distanza di legame di equilibrio (r_e), che non include i contributi vibrazionali di "punto zero": la struttura di equilibrio corrisponde al minimo di energia potenziale ed è isotopicamente invariante.

Dall'equazione 1.24 si può vedere che quando si pongono uguali a zero tutti i numeri quantici vibrazionali, la costante rotazionale diventa:

$$B_0 = B_e - \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i d_i = B_e - \Delta B_0 \quad (1.42)$$

La quantità ΔB_0 indica i contributi vibrazionali di "punto zero".

Per una molecola poliatomiche le costanti rotazionali effettive saranno:

$$\begin{aligned} A_v &= A_e - \sum_i \alpha_i^a \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \\ B_v &= B_e - \sum_i \alpha_i^b \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \\ C_v &= C_e - \sum_i \alpha_i^c \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.43)$$

mentre i momenti d'inerzia effettivi saranno dati da:

$$I_\alpha^v = I_\alpha^e - \sum_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \mathcal{E}_i^\alpha \quad (1.44)$$

con $\alpha = a, b, c$ e nella quale la sommatoria è estesa a tutte le vibrazioni della molecola contando quelle degeneri solo una volta.

I parametri vibrorotazionali hanno la forma:

$$\varepsilon_i^\alpha = \left(\frac{8\pi^2}{h} \right) (I_\alpha^e)^2 \alpha_i^\alpha \quad (1.45)$$

Le correzioni esatte dei momenti d'inerzia d'equilibrio per il contributo vibrazionale sono difficoltose, vista la necessità di avere a disposizione i dati rotazionali relativi a stati vibrazionali eccitati. Sono stati sviluppati diversi metodi di correzione che conducono a differenti concezioni di distanza interatomica:

1. $r_0 \Rightarrow$ lunghezza di legame effettiva mediata sullo stato vibrazionale fondamentale;
2. $r_s \Rightarrow$ lunghezza di legame di sostituzione, derivata dal metodo di sostituzione isotopica;
3. $r_z \Rightarrow$ lunghezza di legame media, valutata considerando una parziale correzione degli effetti di vibrazione;
4. $r_m \Rightarrow$ lunghezza di legame determinata con la struttura "least-square mass dependance";

I paragrafi seguenti riportano una descrizione di queste differenti strutture.

1.3.1 Relazione tra i momenti d'inerzia e le dimensioni molecolari

Le componenti del tensore d'inerzia \mathbf{I} in forma matriciale sono riportate nell'espressione 1.2.

È conveniente esprimere i momenti e i prodotti d'inerzia riferiti rispetto al centro di massa, anche quando le coordinate sono riferite ad un'origine arbitraria.

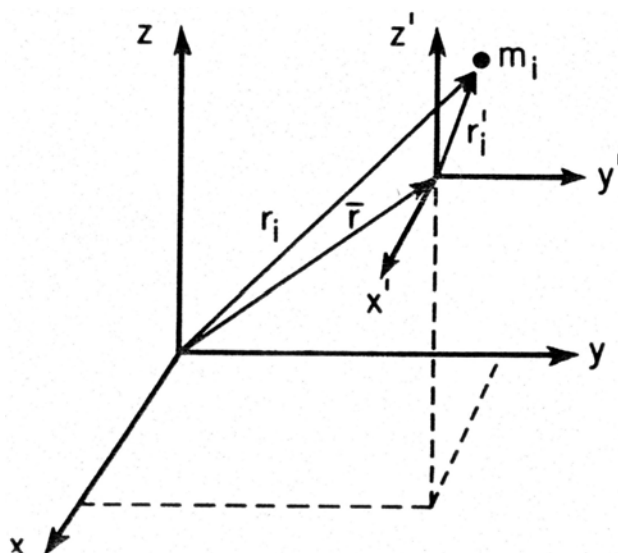


Fig. 1.4: Posizione di un *i*-esimo atomo rispetto ad un'origine arbitraria.

Dalla figura 1.4 si può vedere che il vettore posizione dell'*i*-esimo atomo misurato da un'origine arbitraria sarà \mathbf{r}_i , il vettore distanza del centro

di massa da un'origine arbitraria sarà \bar{r} , mentre \mathbf{r}'_i rappresenta la distanza dell' i -esimo atomo dal centro di massa.

I tre vettori sono legati dalla relazione:

$$\mathbf{r}_i = \bar{\mathbf{r}} + \mathbf{r}'_i \quad (1.46)$$

Moltiplicando per la massa dell' i -esimo atomo m_i ed estendendo la sommatoria a tutti gli atomi della molecola, avremo che il vettore posizione del centro di massa misurato da un'origine arbitraria sarà:

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i} \quad (1.47)$$

considerando la "condizione di baricentro":

$$\sum_i m_i \mathbf{r}'_i = 0 \quad (1.48)$$

Quindi le coordinate dell' i -esimo atomo misurate dal centro di massa (x'_i, y'_i, z'_i) espresse nei termini delle coordinate misurate da un'origine arbitraria saranno nella forma:

$$x'_i = x_i - \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i} \quad (1.49)$$

analoga per le coordinate y_i e z_i .

Sostituendo queste espressioni nelle definizioni generali dei prodotti e dei momenti d'inerzia si otterrà:

$$I_{xx}(cm) = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{\left(\sum_i m_i y_i\right)^2}{\sum_i m_i} - \frac{\left(\sum_i m_i z_i\right)^2}{\sum_i m_i} \quad (1.50)$$

per i momenti d'inerzia, mentre per i prodotti d'inerzia:

$$I_{xy}(cm) = -\sum_i m_i x_i y_i + \frac{\left(\sum_i m_i x_i\right)\left(\sum_i m_i y_i\right)}{\sum_i m_i} \quad (1.51)$$

e così via sostituendo tutte le espressioni nelle altre coordinate.

Usando queste equazioni e diagonalizzando la matrice d'inerzia si otterranno i momenti principali d'inerzia rispetto al centro di massa.

Consideriamo una molecola a geometria piramidale XY_3 , nella quale sia d_{XY} la distanza di legame e β l'angolo acuto tra l'asse di simmetria C_{3v} della molecola (coincidente con l'asse z) e il legame $X-Y$, allora le espressioni che legano i momenti d'inerzia ai parametri strutturali sono:

$$I_x = I_y = 2m_Y d_{XY}^2 \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} + \frac{m_X m_Y}{M} d_{XY}^2 \left(3 - 4 \text{sen}^2 \frac{\theta}{2}\right)$$

$$I_z = 4m_Y d_{XY}^2 \text{sen}^2 \frac{\theta}{2}$$

$$\operatorname{sen} \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \operatorname{sen} \beta \quad (1.52)$$

con θ l'angolo formato da due legami $X\hat{Y}X$.

Per quanto riguarda un generico rotatore asimmetrico, è conveniente utilizzare un'altro tensore simmetrico \mathbf{P} , i cui elementi sono definiti dalle espressioni:

$$\begin{aligned} P_{xx} &= \sum m_i x_i^2 \\ P_{xy} &= \sum m_i x_i y_i \end{aligned} \quad (1.53)$$

e simili per le altre coordinate y_i e z_i . Gli elementi diagonali di questa matrice sono chiamati momenti planari d'inerzia, mentre gli elementi fuori diagonale sono equivalenti ai prodotti d'inerzia eccetto che per il segno.

Le due matrici sono correlate dall'equazione:

$$\mathbf{I} = d\mathbf{E} - \mathbf{P} \quad (1.54)$$

dove $d = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$ e \mathbf{E} è la matrice unità 3x3.

1.3.2 Struttura effettiva (r_0)

Per una molecola biatomica nello stato vibrazionale fondamentale, la distanza di legame effettiva r_0 come detto differisce dalla distanza di equilibrio r_e per il contributo vibrazionale di "punto zero" ed è data dall'espressione:

$$r_0 = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B_0}} = \sqrt{\frac{I_b^0}{\mu}} \quad (1.55)$$

dove μ è la massa ridotta. Inoltre r_0 non rappresenta una semplice media della distanza di legame, ma viene piuttosto definita in termini del reciproco della radice quadrata della media dell'inverso della distanza di legame al quadrato:

$$r_0 = \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle^{-\frac{1}{2}} \neq r_e \quad (1.56)$$

Per una molecola poliatomiche, r_0 non è semplicemente ricavato in questo modo: per la valutazione della struttura occorre avere a disposizione costanti spettroscopiche di più specie isotopiche ed assumere che i parametri strutturali effettivi non siano influenzati dai cambiamenti di massa, cioè che il contributo vibrazionale di "punto zero" sia identico per tutte le specie. Questa assunzione è grossolana e fallisce, quindi i parametri strutturali che si ricavano da questo tipo di struttura hanno un'accuratezza limitata.

Per le molecole poliatomiche si esegue un'analisi ai minimi quadrati dei momenti d'inerzia determinati per le varie specie isotopiche in funzione dei parametri strutturali.

1.3.3 Metodo di sostituzione: struttura r_s

Il metodo di sostituzione (r_s) si basa sulle formule di Kraitchmann [1], che permettono di determinare la posizione di un atomo in una molecola utilizzando il cambiamento del momento d'inerzia che risulta da una singola sostituzione isotopica dell'atomo stesso, considerando che le distanze e gli angoli di legame rimangano invariati nella sostituzione.

Viene definita una molecola "parente" per la quale siano noti i momenti d'inerzia I_x, I_y, I_z , mentre i momenti d'inerzia per la molecola sostituita saranno I'_x, I'_y, I'_z .

La massa ridotta per la sostituzione isotopica è:

$$\mu = \frac{M\Delta m}{M + \Delta m} \quad (1.57)$$

dove M è la massa totale della molecola parente e Δm è la variazione di massa apportata dalla sostituzione isotopica.

A seconda del tipo di molecola e del particolare atomo che viene sostituito, la singola sostituzione può portare sia ad una traslazione sia ad una rotazione dell'asse principale della molecola parente. In molti casi alla fine almeno uno degli assi principali della molecola sostituita può rimanere parallelo a uno degli assi principali della molecola parente.

Utilizzando il sistema di assi principale del centro di massa della molecola parente e indicando le coordinate dell'atomo sostituito x, y, z , dalle espressioni 1.50 e 1.51 si ricava:

$$\begin{aligned} I'_{xx} &= I_x + \Delta m(y^2 + z^2) - \frac{(\Delta m y)^2}{M + \Delta m} - \frac{(\Delta m z)^2}{M + \Delta m} = \\ &= I_x + \mu(y^2 + z^2) \end{aligned} \quad (1.58)$$

e in modo simile:

$$\begin{aligned} I'_{yy} &= I_y + \mu(x^2 + z^2) \\ I'_{zz} &= I_z + \mu(x^2 + y^2) \\ I'_{xy} &= -\mu xy \\ I'_{xz} &= -\mu xz \\ I'_{yz} &= -\mu yz \end{aligned} \quad (1.59)$$

Queste espressioni danno gli elementi del tensore d'inerzia rispetto al centro di massa della molecola isotopicamente sostituita in termini delle coordinate misurate nel sistema di assi principali del centro di massa della molecola parente. A seconda della geometria molecolare si determinano le espressioni dei momenti d'inerzia per la specie monosostituita [1].

Le strutture che derivano dall'utilizzo dei momenti d'inerzia effettivi ricavati dalle equazioni di Kraitchmann sono chiamate strutture di sostituzione e corrispondono a distanze interatomiche indicate con r_s .

L'utilizzo di questo metodo permette di ricavare parametri strutturali consistenti tra loro, derivati da varie combinazioni di dati ottenuti da diverse specie isotopiche e gli effetti delle vibrazioni di "punto zero" tendono a cancellarsi [5], perché si utilizzano le differenze nei momenti d'inerzia tra la molecola parente e quelle isotopicamente sostituite. La struttura di

sostituzione è più vicina a quella di equilibrio rispetto a quella effettiva ottenuta per soluzione simultanea delle equazioni dei momenti d'inerzia. Questo è particolarmente importante per le lunghezze di legame che interessano atomi leggeri come l'idrogeno, per i quali le vibrazioni di "punto zero" sono molto grandi.

La procedura di Kraitichmann può essere estesa alla sostituzione isotopica multipla. Chutjian ha ricavato espressioni esplicite per molecole nelle quali viene sostituito un gruppo di atomi equivalenti [6].

1.3.4 Struttura media (r_z)

La struttura media r_z è la struttura della configurazione molecolare media per uno specifico stato vibrazionale: essa differisce dalla struttura di equilibrio solo a causa dell'anarmonicità delle vibrazioni molecolari.

Essendo difficile determinare sperimentalmente i contributi anarmonici per le molecole poliatomiche, gli effetti delle vibrazioni di punto zero sui momenti d'inerzia dello stato fondamentale vengono presi in considerazione solo per la parte armonica del potenziale vibrazionale.

I momenti d'inerzia effettivi per lo stato vibrazionale fondamentale derivano dalla 1.44:

$$I_\alpha^0 = I_\alpha^e - \frac{1}{2} \sum_i d_i \varepsilon_i^\alpha \quad (1.60)$$

con $\alpha = a, b, c$. I parametri d'interazione vibrorotazionale ε_i^α [7] possono essere separati in due contributi, uno armonico ed uno anarmonico:

$$\varepsilon_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha(\text{armonico}) + \varepsilon_i^\alpha(\text{anarmonico}) \quad (1.61)$$

I momenti d'inerzia della configurazione media I_α^z si possono esprimere come:

$$I_\alpha^z = I_\alpha^e + \frac{1}{2} \sum_i d_i \varepsilon_i^\alpha(\text{anarmonico}) \quad (1.62)$$

oppure da:

$$I_\alpha^z = I_\alpha^0 - \frac{1}{2} \sum_i d_i \varepsilon_i^\alpha(\text{armonico}) \quad (1.63)$$

Da quest'ultima espressione si ha che i momenti d'inerzia possono essere corretti con parametri vibrorotazionali, che sono dipendenti solo dalla parte armonica della funzione del potenziale e quindi dalle costanti di forza armonica, dalla geometria molecolare e dalle masse atomiche.

I parametri $\varepsilon_i^\alpha(\text{armonico})$ sono dati dalla generica espressione di Laurie – Herschbach [8]:

$$d_i \varepsilon_i^\alpha(\text{armonico}) = - \left(\frac{2K}{\omega_i} \right) \left[\frac{3}{4} \sum_\gamma \frac{a_i^{\alpha\gamma} a_i^{\alpha\gamma}}{I_\gamma} + \sum_\gamma \zeta_{it}^\alpha \zeta_{it}^\alpha \left(\frac{3\lambda_i + \lambda_t}{\lambda_i - \lambda_t} \right) \right] \quad (1.64)$$

nella quale:

$$K = 16,863 \text{ amu } \text{Å}^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$a_i^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_i} \right)_* \\ A_{ii}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 I_{\alpha\beta}}{\partial Q_i^2} \right)_* \quad (1.65)$$

In queste espressioni Q_i indica le coordinate normali, $a_i^{\alpha\beta}$ e $A_{ii}^{\alpha\beta}$ sono le derivate inerziali, ζ_i le costanti di accoppiamento di Coriolis, ω_i le frequenze vibrazionali armoniche e $\lambda_i = 5,8893 \times 10^{-2} \omega_i^2$. Questi parametri sono direttamente derivabili dal campo di forza armonico.

La struttura di equilibrio r_e può essere stimata dalla struttura media r_z , assumendo "l'approssimazione biatomica" descritta da Oka e Morino [9]:

$$r_z - r_e \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (1.66)$$

nella quale μ è la massa ridotta degli atomi del legame.

1.3.5 Struttura "least-square mass dependent" (r_m)

Watson [10, 11] ha introdotto un metodo per il calcolo della struttura che utilizza i momenti d'inerzia effettivi I_0 di diverse specie isotopiche per determinare la dipendenza dalla massa dei contributi vibrazionali e quindi stimare la struttura di equilibrio.

I vari parametri molecolari possono essere espressi come funzioni omogenee delle masse atomiche di grado n :

$$F(\rho m_1, \rho m_2, \dots, \rho m_i, \dots) = \rho^n F(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots) \quad (1.67)$$

per ogni valore di ρ . La sostituzione isotopica simultanea di tutti gli atomi di una molecola $m_i \rightarrow \rho m_i$, per esempio, mostra che I_α^e , α_i^α e ε_i^α sono funzioni di grado 1, $-\frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$.

Questo dato applicato all'espressione 1.60 permette di separare i due contributi I_α^e e ε_0^α per applicazione del teorema di Eulero sulle funzioni omogenee ai quadrati delle coordinate di sostituzione, che sono approssimativamente le derivate dei momenti planari d'inerzia rispetto alle masse atomiche.

In questo modo si ottengono i momenti d'inerzia I_m , che sono un'approssimazione dei momenti d'inerzia di equilibrio e sono dati dall'espressione:

$$I_0^\alpha = I_m^\alpha + c_m (I_m^\alpha)^{\frac{1}{2}} \\ c_m \approx \frac{1}{2} \varepsilon_0^\alpha \quad (1.68)$$

Dal fit ai minimi quadrati di questa espressione per i momenti d'inerzia effettivi delle varie specie isotopicamente sostituite, si ottiene la distanza di legame r_m .

1.4 INTENSITÀ DELLE RIGHE SPETTRALI

Le righe spettrali derivano da transizioni tra due livelli energetici quantizzati, separati di ΔE , indotte dall'interazione con una radiazione elettromagnetica. Se la molecola o il sistema di particelle possiede un momento dipolare, elettrico o magnetico, il campo della radiazione si accoppia con questo ed induce una transizione, quando la frequenza della radiazione soddisfa la condizione di Bohr:

$$h\nu = \Delta E. \quad (1.69)$$

Un dipolo elettrico si accoppierà col campo elettrico della radiazione, il meccanismo più importante per indurre transizioni rotazionali molecolari; un dipolo magnetico si accoppierà con la componente magnetica della radiazione, meccanismo in azione nelle spettroscopie di risonanza magnetiche (NMR, ESR).

Consideriamo due livelli energetici non degeneri di una molecola tra i quali avviene una transizione: per semplicità indichiamo con una sola lettera l'insieme dei numeri quantici che li caratterizzano, m per il livello ad energia minore e n quello ad energia maggiore.

Supponiamo che il sistema sia esposto ad una radiazione alla frequenza risonante di:

$$\nu_{mn} = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (1.70)$$

Una molecola nello stato m avrà una probabilità $p_{m \rightarrow n}$ di assorbire un quanto di energia $h\nu_{mn}$ e subire la transizione $m \rightarrow n$ nell'unità di tempo:

$$p_{m \rightarrow n} = \rho(\nu_{mn}) B_{m \rightarrow n} \quad (1.71)$$

dove $\rho(\nu_{mn})$ è la densità della radiazione incidente e $B_{m \rightarrow n}$ è il coefficiente di Einstein di assorbimento.

Una molecola nello stato n avrà una probabilità $p_{m \leftarrow n}$ di emettere un quanto di uguale energia e subire la transizione $m \leftarrow n$ nell'unità di tempo:

$$p_{m \leftarrow n} = \rho(\nu_{mn}) B_{m \leftarrow n} + A_{m \leftarrow n} \quad (1.72)$$

dove $B_{m \leftarrow n}$ e $A_{m \leftarrow n}$ sono i coefficienti di Einstein di emissione indotta e di emissione spontanea.

Questi coefficienti possono essere calcolati attraverso un trattamento quanto-meccanico utilizzando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo applicata all'interazione radiazione-materia[1]:

$$B_{mm} = B_{m \rightarrow n} = B_{m \leftarrow n} = \left(\frac{8\pi^3}{3h^2} \right) \left[\left| \langle m | \mu_x | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | \mu_y | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | \mu_z | n \rangle \right|^2 \right] \quad (1.73)$$

$$\text{con } \langle m | \mu_F | n \rangle = \int \psi_m^* \mu_F \psi_n d\tau \quad F=X, Y, Z, \quad (1.74)$$

che sono gli elementi di matrice delle componenti del momento di dipolo nel sistema di assi fisso nello spazio (la matrice è hermitiana $\langle m | \mu_F | n \rangle = \langle n | \mu_F | m \rangle^*$).

Lo studio del termine $\langle m | \mu_F | n \rangle$ porta alle regole di selezione che permettono di individuare quali siano le transizioni permesse e quindi osservabili.

Per quanto riguarda il coefficiente A di emissione spontanea, può essere ricavato dal coefficiente B tramite la legge di radiazione di Planck e assumendo idealmente che il solo meccanismo per lo scambio di energia tra i livelli sia indotto dall'interazione con la radiazione o per emissione spontanea:

$$A_{m \leftarrow n} = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) B_{mn} \quad (1.75)$$

La dipendenza del coefficiente A dal cubo della frequenza di radiazione rende il processo di emissione spontanea poco significativo nel campo delle microonde e delle onde radio, rispetto ad altri processi di rilassamento quali quello per collisione.

Consideriamo ora una sorgente di radiazione di densità $\rho(\nu_{mn})$. Se V è il volume della cella, il numero di particelle che subiscono la transizione $m \rightarrow n$ nell'unità di tempo sarà $V N_m \rho(\nu_{mn})$, con N_m numero di particelle per unità di volume. Siccome ogni molecola assorbe un quanto di energia $h\nu_{mn}$, la potenza richiesta per la transizione sarà:

$$P_{m \rightarrow n} = V N_m B_{mn} \rho(\nu_{mn}) h \nu_{mn} \quad (1.76)$$

Tralasciando l'emissione spontanea, la potenza che torna al campo della radiazione per emissione stimolata sarà:

$$P_{m \leftarrow n} = V N_n B_{nm} \rho(\nu_{mn}) h \nu_{mn} \quad (1.77)$$

La variazione di potenza netta sarà:

$$\Delta P = P_{m \leftarrow n} - P_{m \rightarrow n} = V (N_n - N_m) B_{mn} \rho(\nu_{mn}) h \nu_{mn} \quad (1.78)$$

In condizioni di equilibrio termico la popolazione del livello a minore energia sarà maggiore di quella del livello a maggiore energia ($N_m > N_n$) per cui la variazione di potenza sarà negativa, cioè si avrà un assorbimento netto di potenza. È evidente che continuando ad irradiare il campione senza che avvengano processi di rilassamento, la popolazione dei due stati tenderà ad uguagliarsi e la risultante potenza assorbita sarà nulla.

I processi di rilassamento termico comunque sono sempre presenti. In condizioni di equilibrio termico gli stati hanno una differenza di popolazione espressa dalla legge di Boltzmann:

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}} \quad (1.79)$$

La potenza della radiazione tende a perturbare le condizioni di equilibrio, ma se il rilassamento termico è più rapido della velocità di scambio dell'energia delle molecole con il campo della radiazione, il sistema si troverà sempre in condizioni di equilibrio e le popolazioni potranno sempre essere ricavate dalla legge di Boltzmann.

La potenza assorbita sarà:

$$P_{ass} = -\Delta P = VN_m (1 - e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}) B_{mn} \rho(\nu_{mn}) h\nu_{mn} \quad (1.80)$$

La grandezza comunemente usata per caratterizzare l'intensità della transizione è il coefficiente di assorbimento α , definito come la variazione relativa di potenza (ΔP) per unità di lunghezza della cella (Δx):

$$\alpha = -\left(\frac{1}{P}\right)\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right) \quad (1.81)$$

Sostituendo nella 1.80 le seguenti espressioni:

$\Delta V = S\Delta x \Rightarrow$ elemento di volume della cella di assorbimento, dove S è la sezione;

$\rho(\nu_{mn}) = P/cS \Rightarrow$ densità di radiazione per unità di lunghezza, dove P è la potenza entrante e c la velocità di propagazione;

$N_m = NF_m \Rightarrow$ dove N è il numero di molecole per unità di volume e F_m è la frazione di queste che si trovano nel livello m ;

Si ottiene:

$$\alpha_{mn} = \frac{NF_m}{c} (1 - e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}) B_{mn} h\nu_{mn} \quad (1.82)$$

Nel caso della spettroscopia a microonde si ha $h\nu < kT$ per cui si può sostituire l'esponenziale con la sua espansione in serie troncata al secondo termine:

$$\alpha_{mn} = \frac{NF_m h^2 \nu_{mn}^2}{ckT} \left(1 - \frac{h\nu_{mn}}{2kT}\right) B_{mn} \quad (1.83)$$

Fino a questo punto si è assunto che la frequenza ν_{mn} per la transizione tra gli stati m e n fosse la stessa per tutte le molecole, ma non è così: a causa dell'interazione tra molecole, dovuta a vari fattori che verranno descritti nel paragrafo successivo, le transizioni avvengono in un intervallo di frequenze e il coefficiente di assorbimento è una funzione della frequenza. Questa funzione è il profilo di riga $S(\nu, \nu_0)$:

$$\alpha_\nu = \frac{NF_m 8\pi^3 \nu^2}{3ckT} \left(1 - \frac{h\nu}{2kT}\right) \left|\langle m|\mu|n\rangle\right|^2 S(\nu, \nu_0) \quad (1.84)$$

dove ν_0 è la frequenza del picco di assorbimento e ν una frequenza nell'intervallo di assorbimento.

L'intensità integrata del picco è definita da:

$$I = \int_0^\infty \alpha_\nu d\nu \quad (1.85)$$

1.5 LARGHEZZA DELLE RIGHE SPETTRALI

Generalmente la larghezza della riga viene definita tramite la sua semilarghezza a metà altezza $\Delta\nu$ [1].

L'allargamento di una riga spettrale è dovuto a diversi fattori fisici, quali la pressione dell'ambiente di osservazione e la natura delle collisioni tra le specie: riportiamo nei paragrafi successivi una breve trattazione dei più importanti. Per quanto riguarda l'allargamento dovuto a fattori sperimentali, nel nostro caso dovuto al sistema di rivelazione, verrà discusso nel paragrafo 2.2.

1.5.1 Allargamento naturale

L'allargamento naturale è legato alla probabilità di emissione spontanea che limita il tempo di vita di uno stato eccitato.

Il principio di indeterminazione lega il tempo di vita e l'energia dello stato ad energia maggiore:

$$\Delta t \Delta E \approx \hbar \quad (1.86)$$

l'energia è legata alla frequenza, che avrà una indeterminazione data da:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \approx \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (1.87)$$

Per una molecola in uno stato eccitato n il cui unico tipo di rilassamento possibile consiste nella transizione ad uno stato ad energia inferiore m , allora il tempo di vita "naturale" sarà legato al coefficiente di Einstein per l'emissione spontanea A_{mn} e l'allargamento sarà:

$$\Delta t = \frac{1}{A_{mn}} = \frac{3hc^3}{64\pi^4\nu_{mn}^3 |\langle m|\mu|n\rangle|^2} \quad (1.88)$$

$$\Delta\nu \approx \frac{32\pi^3\nu_{mn}^3}{3hc^3} |\langle m|\mu|n\rangle|^2 \quad (1.89)$$

In genere le transizioni rotazionali mostrano allargamento naturali dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-8}$ Hz, trascurabili rispetto ad allargamenti dovuti ad altri fenomeni. Questo allargamento viene definito omogeneo in quanto è uguale per ogni molecola ed ha il caratteristico profilo lorentziano.

1.5.2 Allargamento per effetto Doppler

La frequenza di una radiazione assorbita da un atomo o da una molecola dipende dalla sua velocità relativa rispetto alla radiazione.

Se ν_0 rappresenta la frequenza di assorbimento della molecola a riposo, v è la velocità con cui si muove la molecola lungo la direzione di propagazione della radiazione e c la velocità della radiazione, allora la frequenza della transizione sarà:

$$\nu = \nu_0(1 \pm v/c)^{-1} \quad (1.90)$$

il segno + indica che la molecola si muove nella stessa direzione della radiazione e la frequenza osservata sarà maggiore di ν_0 , mentre il segno – indica direzione opposta a quella della radiazione ed in questo caso la frequenza sarà minore di ν_0 .

Le molecole di un gas all'equilibrio termico seguono la distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann e gli shift Doppler di frequenza di tutte le molecole originano la seguente espressione per il profilo di riga:

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (1.91)$$

con k costante di Boltzmann, mentre T è la temperatura assoluta.

Il profilo che si ottiene è di tipo Gaussiano (forma e^{-x^2}) con frequenza centrale ν_0 .

La semilarghezza Doppler $\Delta\nu_d$ è data da:

$$\Delta\nu_d = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2N_A kT \ln 2}{M}} \quad (1.92)$$

dove M rappresenta la massa molecolare espressa in unità di massa atomica ed N_A è il numero di Avogadro.

L'allargamento dovuto ad effetto Doppler per le righe di specie gassose è solitamente inferiore all'allargamento per pressione nella regione centimetrica, mentre può diventare a volte un fattore dominante, a causa della sua dipendenza lineare dalla frequenza, nelle righe spettrali che cadono nella regione sub-millimetrica dello spettro.

Questo tipo di allargamento inoltre è non omogeneo in quanto campioni di particelle a velocità differenti danno un diverso contributo alla forma di riga.

1.5.3 Allargamento per pressione

L'allargamento per pressione è la principale fonte di allargamento di righe spettrali per molte misure nel campo delle microonde: è dovuto alle collisioni molecolari. È particolarmente importante in quanto permette di avere informazioni sulle interazioni inter-molecolari.

È un fenomeno di tipo omogeneo, perché le molecole del gas si comportano tutte allo stesso modo.

La prima derivazione di un profilo di riga allargato per pressione, basato sulla teoria collisionale, è di Lorentz [1, 12].

Se si considera che il tempo di vita di uno stato rotazionale coinvolto in una transizione termini istantaneamente per collisione con un'altra molecola che perturba la rotazione (collisioni forti) e dopo la collisione l'orientamento della molecola è casuale, allora la larghezza di riga sarà data da un'espressione analoga alla 1.87, nella quale τ indica il tempo medio tra due collisioni successive.

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (1.93)$$

Alle basse pressioni ($1 \cdot 10^{-3}$ mTorr) e per $\Delta\nu \ll \nu_0$, cioè considerando la semilarghezza della riga molto più piccola della frequenza del picco, le righe avranno la forma della funzione Lorentziana:

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2} \right] \quad (1.94)$$

In questo regime di pressione così bassa, Δt varia inversamente con la pressione e quindi la semilarghezza aumenterà linearmente con la pressione. La semilarghezza è proporzionale alla pressione secondo la relazione:

$$\Delta\nu = \Gamma P \quad (1.95)$$

nella quale Γ è il coefficiente di proporzionalità detto coefficiente di *pressure broadening* o di allargamento per pressione, espresso in MHz/Torr.

Quando nella cella di assorbimento è presente una miscela di gas, ognuno di essi contribuirà in maniera diversa all'allargamento del profilo della transizione e quindi la 1.95 diventa:

$$\Delta\nu = \sum_i \Gamma_i P_i \quad (1.96)$$

La sommatoria è estesa a tutti i gas presenti nella cella, ad ognuno dei quali sarà associato un coefficiente di allargamento Γ_i ed una pressione parziale.

Un trattamento più rigoroso della dipendenza dalla pressione della forma di riga, utile anche a pressione più elevate, si ha considerando che dopo una collisione l'orientamento di una molecola non sia casuale: esso dipende dalla direzione del campo elettrico della radiazione in accordo con la distribuzione di Boltzmann $\exp(-\mathbf{E} \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}}/kT)$, nella quale \mathbf{E} e $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ sono due grandezze vettoriali che rappresentano rispettivamente l'intensità del campo elettrico ed il momento di dipolo della molecola, mentre k è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta.

Da questa considerazione si ricava la funzione per il profilo di riga di van Vleck-Weisskopf [12]:

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{\nu}{\pi\nu_0} \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu_0 + \nu)^2 + (\Delta\nu)^2} \right] \quad (1.97)$$

Il coefficiente di assorbimento sarà dato da, considerando la 1.84:

$$\alpha(\nu) = \frac{8\pi^2 NF}{3ckT} |\mu_{mn}| \nu^2 \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu_0 + \nu)^2 + (\Delta\nu)^2} \right] \quad (1.98)$$

A basse pressioni (1 - 500 mTorr) il primo termine dell'equazione è predominante sul secondo e quindi il profilo ha un'espressione del tutto analoga a quello lorentziano 1.94:

$$\alpha(\nu) = \frac{8\pi^2 NF}{3ckT} |\mu_{mn}| \nu^2 \left[\frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2} \right] \quad (1.99)$$

Essendo $\Delta\nu$ inversamente proporzionale al tempo tra le collisioni (1.93) sarà direttamente proporzionale alla pressione. L'intensità dell'assorbimento al centro della riga ($\nu = \nu_0$) sarà direttamente proporzionale al prodotto $N\nu$:

essendo però N direttamente proporzionale alla pressione, l'intensità a ν_0 risulta in definitiva indipendente dalla pressione.

Se si integra la 1.99, si ottiene l'espressione:

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \frac{8\pi^3 NF}{3ckT} |\mu|^2 \nu_0^2 \quad (1.100)$$

che viene definita come intensità assoluta o integrata di riga, valida solo se $\Delta\nu \ll \nu_0$.

Esistono molti modelli teorici per il calcolo dell'allargamento per pressione.

Il primo trattamento quantomeccanico per descrivere gli effetti delle collisioni sui profili di riga spettrali in campioni gassosi fu proposto da Anderson [13]. Molti altri modelli sono poi stati proposti, applicabili in diverse regioni dello spettro elettromagnetico, basati su due tipi di approcci: l'approccio statistico e quello collisionale.

La maggior parte dei modelli collisionali si basa su una descrizione della dinamica delle collisioni secondo "teorie ad impatto", nelle quali si assume che le collisioni siano solo binarie, cioè l'allargamento collisionale sarà proporzionale alla densità del gas perturbante, e che la durata di una collisione sia molto più breve rispetto al tempo tra due collisioni successive, tanto da non interagire con la radiazione elettromagnetica in questo intervallo di tempo.

I profili di riga ottenuti dai modelli collisionali danno buoni risultati a basse pressioni, come quelle tipicamente utilizzate nelle celle di assorbimento per spettroscopia rotazionale.

Le "teorie ad impatto" sono dette semiclassiche: un esempio è la teoria di Anderson-Tsao-Cornutte [14], che tratta classicamente il moto relativo delle specie collidenti e quantisticamente l'effetto della collisione sui loro stati interni.

1.6 MODELLI DI PROFILO DI RIGA

Per una corretta analisi del profilo di una riga rotazionale, occorre tenere conto di tutti gli effetti visti nei paragrafi precedenti: le velocità molecolari (effetto Doppler) e il rilassamento collisionale.

1.6.1 Profilo di Voigt

La forma delle righe rotazionali viene solitamente riprodotta tramite il profilo di Voigt, ricavato dall'integrale di convoluzione di una funzione Gaussiana $G(t - \nu_0)$ e di una funzione Lorentziana $L(\nu - t)$:

$$V\left(\nu - \nu_0, \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\nu - t)G(t - \nu_0)dt \quad (1.101)$$

dove $\Delta\nu_L$ e $\Delta\nu_G$ sono rispettivamente la semilarghezza lorentziana e gaussiana.

Questo tipo di profilo viene usato quando uno dei due allargamenti, per pressione o per effetto Doppler, non è trascurabile rispetto all'altro: esso tratta in maniera indipendente l'effetto delle collisioni molecolari sui gradi di libertà interni ed il moto molecolare, considerando quindi che ogni collisione non sia in grado di disturbare la distribuzione di Maxwell.

La sempre maggiore precisione delle misure ottenute con le moderne tecniche spettroscopiche ha rivelato però alcuni limiti di questo modello, che hanno portato all'elaborazione di nuovi modelli di profilo.

A basse pressioni (regime Doppler), il cammino libero medio delle molecole è maggiore o comparabile alla lunghezza d'onda della radiazione, così il confinamento molecolare (effetto Dicke) viene considerato come causa delle deviazioni del profilo di Voigt, che viene sostituito dai profili di Galatry [15] e Rautian-Sobel'man [16].

A pressioni più alte (regime collisionale), le deviazioni del profilo di Voigt sono attribuite alla dipendenza dalla velocità dal rilassamento molecolare e si utilizza il profilo Speed-Dependent Voigt [17, 18].

Entrambi questi effetti portano a profili di assorbimento più stretti rispetto a quelli ottenuti con il profilo di Voigt.

1.6.2 Effetto Dicke

L'effetto di Dicke è il restringimento del profilo Doppler dovuto alle variazioni delle velocità molecolari causate dalle collisioni e ai limiti imposti sulla determinazione delle velocità stesse dal principio di indeterminazione di Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.102)$$

dove Δx e Δp sono rispettivamente le incertezze sulla determinazione della posizione e del momento lineare di una particella.

Non è quindi possibile conoscere esattamente e contemporaneamente posizione e momento lineare di una molecola: hanno significato fisico solo i valori medi delle velocità calcolati su intervalli Δx , che soddisfino la condizione del principio di Heisenberg. Si può assumere che un fotone di momento lineare $p = h/\lambda$ generi un'incertezza dello stesso ordine di grandezza sul momento lineare della molecola che lo assorbe: questo comporta che la velocità sia mediata su intervalli di percorso pari a $\Delta x \geq \lambda/2\pi$. Così la componente della velocità della molecola nella direzione di osservazione è la velocità media su incrementi di percorso di $\sim \lambda/2\pi$.

Quando le collisioni sono rare (pressione tendente a zero), la velocità è costante nel tempo che la molecola impiega a percorrere la distanza Δx : gli shift Doppler osservati rifletteranno la distribuzione delle velocità maxwelliana e si otterrà un profilo Gaussiano.

A pressioni alte invece, le collisioni su Δx saranno numerose e quindi la velocità media tenderà a zero: in questo caso non si osservano shift Doppler e la forma di riga dipende solo dagli effetti delle collisioni sui gradi di libertà. Nelle condizioni di pressione intermedie si osserva una diminuzione media delle velocità molecolari, alla quale corrisponde una diminuzione dell'allargamento Doppler e quindi il profilo di riga avrà una larghezza inferiore rispetto a quella di un profilo nel quale non si è stato considerato l'effetto della variazione delle velocità molecolari dovuta alle collisioni.

I modelli di profilo di riga di Galatry [15] e Rautian-Sobel'man [16] includono questo effetto e si basano su due diversi modelli della teoria collisionale: il modello di Galatry si basa sul modello *soft*, mentre quello di Rautian sul modello *hard*.

Nel modello *soft* vengono fatte le assunzioni:

- il cambiamento delle velocità dopo una singola collisione è molto minore della velocità posseduta dalla molecola al momento della collisione;
- variazioni significative del modulo e/o della direzione della velocità della molecola adsorber, richiedono più di una collisione;
- esiste una forte correlazione delle velocità prima e dopo l'urto.

Questo modello descrive meglio collisioni tra molecole per le quali la molecola collidente (*perturber*) ha una massa minore della molecola *adsorber*.

Nel modello *hard* invece si assume che:

- il cambiamento di velocità dopo una singola collisione sia dell'ordine della velocità al momento della collisione;
- ogni collisione porta ad una variazione completa della velocità iniziale;
- non esiste correlazione nelle velocità dopo ogni urto.

Il modello *hard* descrive invece meglio le collisioni tra molecole per le quali la molecola collidente (*perturber*) ha una massa maggiore della molecola *adsorber*.

1.6.3 Profilo Speed-Dependent Voigt

Il profilo Speed-Dependent Voigt (SDVP) è un'estensione del profilo di Voigt che considera la dipendenza delle velocità di rilassamento sulle velocità delle molecole.

Nel profilo di Voigt viene utilizzata l'approssimazione di Anderson [13], secondo la quale le molecole hanno la stessa velocità media, considerando quindi trascurabile la dipendenza dalla velocità nei calcoli di allargamento collisionale. Nel caso del profilo SDVP si assume che la dipendenza delle velocità di rilassamento sulla velocità della molecola *adsorber* sia il risultato di una media statistica condizionata della dipendenza delle velocità di rilassamento sulle velocità relative, senza riferimenti alla pressione del gas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [2] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, IV ed., Oxford University Press Inc., New York (2005).
- [3] D. Papoušek, M. P. Aliev, *Molecular Vibration-Rotation Spectra*, Elsevier Scientific Publishing Company (1982).
- [4] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1360 (1966); **48**, 181 (1968); *J. Mol. Spectr.*, **65**, 123 (1977).
- [5] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **29**, 864 (1958).
- [6] A. Chutjian, *J. Mol. Spectr.*, **14**, 361 (1964).
- [7] V. W. Laurie, D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1687-1693 (1962).
- [8] D. R. Herschbach, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1668-1686 (1962).
- [9] T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectr.*, **8**, 300-314 (1962).
- [10] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectr.*, **48**, 479 (1973).
- [11] J. K. G. Watson, A. Roytburg, W. Ulrich, *J. Mol. Spectr.*, **196**, 102-119 (1999).
- [12] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Ed. Dover Publications (1975).
- [13] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **76**, 647 (1949).
- [14] C. T. Tsao, I. Cornutte, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.*, **2**, 41 (1962).
- [15] L. Galatry, *Phys. Rev.*, **122**, 1218 (1961).
- [16] S. G. Rautian, I. I. Sobelman, *Sov. Phys. Usp.*, **9**, 701 (1967).
- [17] P. R. Berman, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **12**, 1331-1342 (1972).
- [18] J. -F. D'Eu, B. Lemoine, F. Rohart, *J. Mol. Spectr.*, **212**, 96-110 (2002).

CAPITOLO 2

2.1 DESCRIZIONE DELLO SPETTROMETRO MILLIMETRICO

Lo schema dello spettrometro utilizzato nel nostro laboratorio [1] viene riportato in figura 2.1.

Si tratta di uno spettrometro millimetrico a modulazione di frequenza (FM) la cui sorgente è costituita da diodi Gunn, che lavorano nella regione 60-115 GHz (RPG, J. E. Carlstrom Co, Farran Technology Limited), fornendo una radiazione monocromatica polarizzata, stabilizzata in frequenza da una doppia sincronizzazione.

Si parte da uno standard di frequenza al Rubidio (5 MHz con stabilità $3 \cdot 10^{-12}$ Hz/s) che funge da riferimento per un sintetizzatore Schomandl, operante nell'intervallo 10 MHz-1 GHz: un'opportuna armonica di questo sintetizzatore viene fatta battere con un oscillatore a radiofrequenza, che lavora da 2,7 a 7,6 GHz. Il segnale di mescolamento che si ottiene entra in un sintetizzatore che, grazie ad un riferimento interno al quarzo, mantiene il battimento sincronizzato a 20 MHz: in questo modo l'oscillatore a radiofrequenza possiede la stessa stabilità del riferimento al Rubidio.

Il secondo ciclo di sincronizzazione è tra la sorgente millimetrica e l'oscillatore a radiofrequenza: il battimento viene sincronizzato a 90 MHz tramite un sincronizzatore, avente come riferimento esterno una frequenza modulata, fornita da un sintetizzatore HP8642A.

L'ampiezza della sinusoide utilizzata per la modulazione FM, solitamente alla frequenza di 16,66 kHz o 1,666 kHz, viene generalmente scelta non utilizzando ampiezze di ordine superiore alla semilarghezza della riga che si vuole osservare, in modo da evitare un eccessivo allargamento della riga.

La modulazione di frequenza viene utilizzata per migliorare il rapporto segnale/rumore.

La radiazione così sincronizzata viene inviata alla cella, che contiene il gas da studiare, eventualmente facendola passare per un moltiplicatore (nel presente studio di è trattato di un quadriplicatore oppure un sestuplicatore), a seconda della regione di frequenza da indagare.

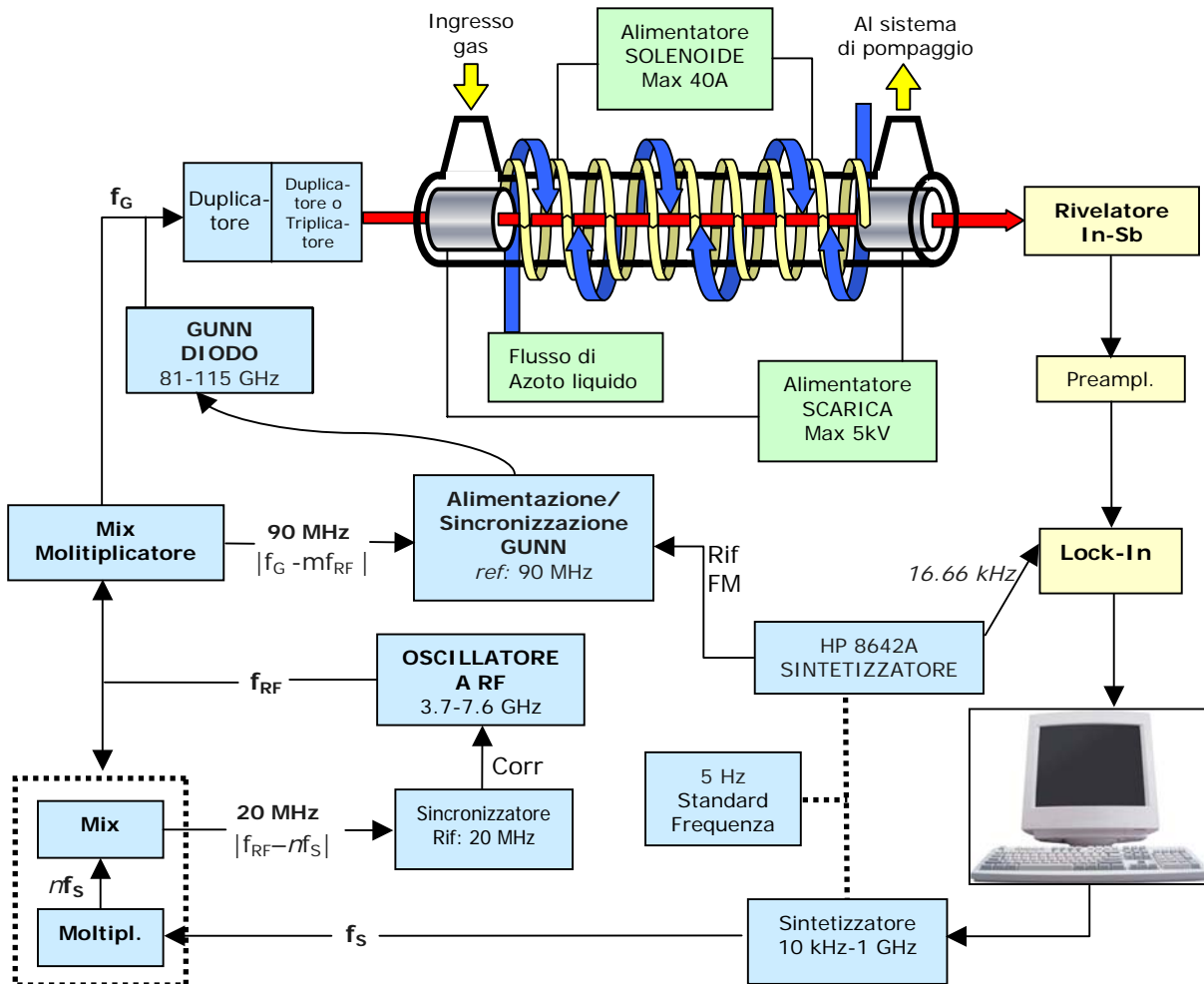


Fig. 2.1.: Schema dello spettrometro.

Il segnale in uscita raggiunge il rivelatore, un bolometro In-Sb raffreddato ad elio liquido (QMC Instr. Ltd. type QF1/2), ed arriva ad un amplificatore Lock-in, sintonizzato ad una frequenza doppia di quella di modulazione, che demodula il segnale e filtra il rumore non modulato.

La scansione per acquisire lo spettro viene eseguita utilizzando un programma software, realizzato nel laboratorio, che gestisce sia l'interfaccia con la strumentazione, sia l'accumulo ed il successivo trattamento dei dati.

La cella è costituita da un tubo di pirex di 3,25m e diametro 5 cm, chiusa alle estremità da due finestre di polietilene ad alta densità, materiale trasparente alle microonde. In essa sono collocati due elettrodi cilindrici in acciaio inox, collegati ad un generatore a corrente continua ad alta tensione: questi servono a generare la scarica a bagliore per la produzione della specie che si intende osservare.

Alle estremità della cella (vedi figura) si trovano i collegamenti al sistema di pompaggio da una parte, costituito da una pompa a diffusione con annessa retropompa rotativa, e dall'altra con il sistema di ingresso dei gas. La pressione viene misurata da uno o due misuratori baratron (MKS Baratron, range di pressione 10^{-4} - 1 Torr, risoluzione 0,1 mTorr), situati anch'essi alle estremità.

La cella è inoltre avvolta da:

- da un tubo a spirale in plastica nel quale può essere fatto scorrere azoto liquido per raffreddare le pareti della cella. La temperatura della cella viene controllata tramite tre termocoppie di tipo T, poste ai suoi estremi ed al centro
- un solenoide che serve a generare un campo magnetico longitudinale lungo l'asse della cella.

Quasi tutto il lavoro portato avanti durante questi anni ha riguardato lo studio di ioni molecolari positivi.

Applicando un campo magnetico, gli ioni positivi vengono prodotti ed osservati nella parte negativa della scarica a bagliore[2], che è una regione a campo elettrico pressoché nullo e dove ci si aspetta non mostrino shift Doppler dovuto alla velocità di deriva, che invece si ha nella colonna positiva, dove è presente un basso campo elettrico assiale[3].

Un altro vantaggio è una maggiore densità di ioni prodotti, che è di circa due ordini di grandezza a 200 G. Questo si verifica perché il campo magnetico imprime agli elettroni un moto a spirale lungo l'asse longitudinale ed evita che l'energia degli elettroni, necessaria per la formazione degli ioni, si disperda con l'urto contro le pareti.

2.1.1 Configurazione della cella a doppio passo

Per alcune misure dello ione molecolare HCO^+ è stata utilizzata una configurazione a doppio passo, che consente il doppio attraversamento della radiazione lungo la cella, in direzioni opposte, come schematizzato in figura 2.2.

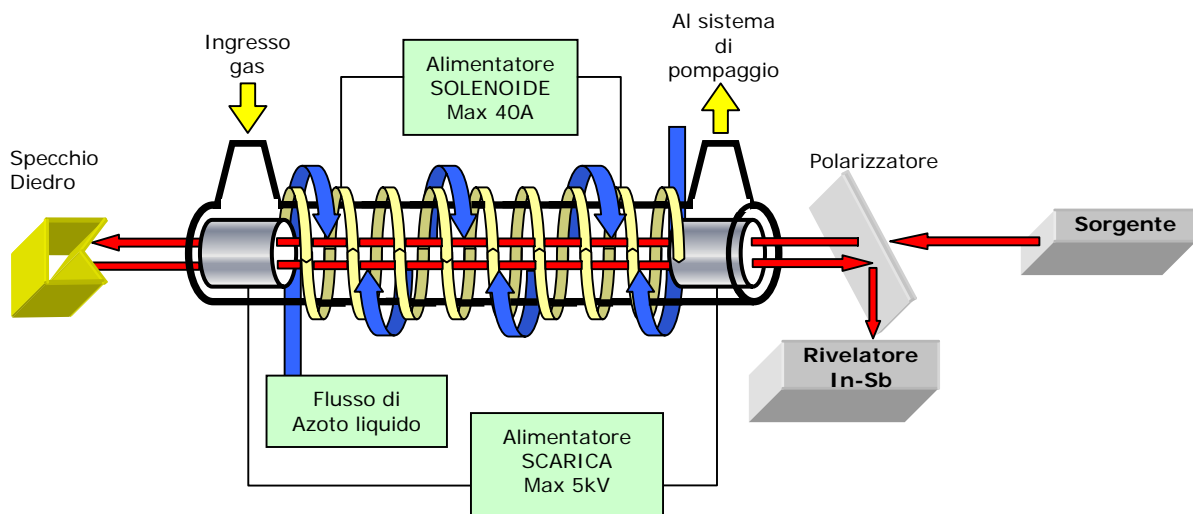


Fig. 2.2: Schema della configurazione a doppio passo.

Davanti alla sorgente viene posizionato un polarizzatore ruotato di 45° rispetto al cammino ottico, costituito da sottilissimi fili di tungsteno paralleli tra loro, che ha la proprietà di riflettere la radiazione polarizzata nella direzione parallela a quella dei fili, mentre è trasparente alla radiazione polarizzata nella direzione perpendicolare ai fili [4].

La radiazione monocromatica della sorgente, passando attraverso il polarizzatore, colpisce lo specchio diedro posto all'estremità opposta della cella: questo specchio è costruito in maniera tale da riflettere e ruotare di 90° il piano di polarizzazione della radiazione.

In questo modo essa attraversa una seconda volta la cella, ma viene questa volta riflessa dal polarizzatore giungendo al rivelatore.

2.2 PROFILO MODULATO

Prendiamo in esame il sistema di rivelazione del segnale.

Come detto nel paragrafo precedente, la radiazione viene modulata in frequenza e l'amplificatore Lock-In, collegato al rivelatore, è sintonizzato ad una frequenza doppia di quella di modulazione. In base a questo schema il segnale rivelato è la derivata seconda del profilo naturale della riga che è la forma più conveniente per avere un'accurata misura delle frequenza centrale e della semi-larghezza [5]. L'ampiezza di modulazione deve essere bassa per evitare effetti di allargamento della riga, il picco di segnale è comunque massimo per un'ampiezza di modulazione pari a 2,2 volte la sua larghezza.

Per fare una corretta analisi del profilo di riga occorre tenere conto del processo di modulazione [1].

Consideriamo una radiazione elettromagnetica, avente direzione di propagazione parallela all'asse z , che attraversa un campione gassoso. L'assorbimento della radiazione da parte delle molecole del gas sarà proporzionale all'intensità della radiazione:

$$-\frac{dI}{dz} = \alpha(\nu - \nu_0)I \quad (2.1)$$

dove $\alpha(\nu - \nu_0)$ è il coefficiente di assorbimento del gas alla frequenza di *detuning* $\nu - \nu_0$.

Questa equazione può essere integrata se il coefficiente α di assorbimento non dipende dall'intensità della radiazione incidente, cioè non c'è saturazione. In questo caso, considerando una cella di lunghezza L , si ottiene la legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\nu - \nu_0)L} \quad (2.2)$$

con I_0 corrispondente all'intensità di radiazione senza assorbimento.

Se la percentuale di radiazione assorbita non supera il 6%, si può sostituire all'esponenziale la sua espansione in serie, troncata al secondo termine:

$$I = I_0 [1 - \alpha(\nu - \nu_0)L] \quad (2.3)$$

Poiché la sorgente è modulata in frequenza con un'onda sinusoidale, vediamo come cambia il segnale: la descrizione che segue è valida solo nel limite di basse frequenze di modulazione, cioè se questa frequenza è molto più piccola della semilarghezza di riga.

La frequenza risultante della sorgente sarà dipendente dal tempo:

$$v(t) = v + v_m \cos(\omega_m t) \quad (2.4)$$

dove v_m e ω_m sono rispettivamente l'ampiezza e la frequenza di modulazione. La frequenza di detuning viene sostituita da $\bar{v}(t)$, espressa in funzione del tempo:

$$\bar{v}(t) = v(t) - v_0 = \Delta v + v_m \cos(\omega_m t) \quad (2.5)$$

Anche l'assorbimento della radiazione I dovrà essere espresso in funzione del tempo. Considerando I_0 idealmente indipendente dalla frequenza, il profilo di riga può essere espanso nella serie di Fourier:

$$\alpha(\bar{v}(t)) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(n\omega_m t) \quad (2.6)$$

I coefficienti a_n sono le componenti di Fourier del profilo di riga:

$$a_n(\Delta v) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \alpha(\bar{v}(\omega_m t)) \cos(n\omega_m t) d(\omega_m t) \quad (2.7)$$

La propagazione delle onde in una cella d'assorbimento dà luogo a riflessioni, che obbligano a considerare la dipendenza di I_0 dalla frequenza e quindi la 2.3 si può riscrivere:

$$I(\bar{v}(t)) = I_0(\bar{v}(t)) - I_0'(\bar{v}(t))\alpha(\bar{v}(t)) \quad (2.8)$$

nella quale I_0' include la lunghezza della cella. Esprimendo I_0 e I_0' in forma di polinomi in $\bar{v}(t)$, possiamo scrivere:

$$I(\bar{v}(t)) = \sum_l b_l (\bar{v}(t))^l - \sum_j c_j (\bar{v}(t))^j \alpha(\bar{v}(t)) \quad (2.9)$$

troncando il secondo polinomio al termine di primo grado si ottiene questa espressione per il termine di seconda armonica del segnale trasmesso I_2 :

$$I_2(\Delta v) = \sum_l b_l (\Delta v)^l - \left\{ c_0 a_2 + c_1 \left[a_2 \Delta v + v_\omega \left(\frac{a_1 + a_3}{2} \right) \right] \right\} \quad (2.10)$$

Il segnale di assorbimento in seconda armonica contiene non solo il secondo coefficiente a_2 della serie di Fourier, ma anche un termine di distorsione dato dalla somma di $a_2 \Delta v$ e del primo coefficiente a_1 della serie di Fourier (il terzo a_3 è trascurabile): questo termine rende il profilo di riga asimmetrico, con un apparente shift in frequenza del massimo del profilo.

La figura 2.3 mostra i tre profili ottenuti considerando a_0 (*profilo naturale*), a_1 (*derivata prima del profilo naturale*) e a_2 (*derivata seconda del profilo naturale*)

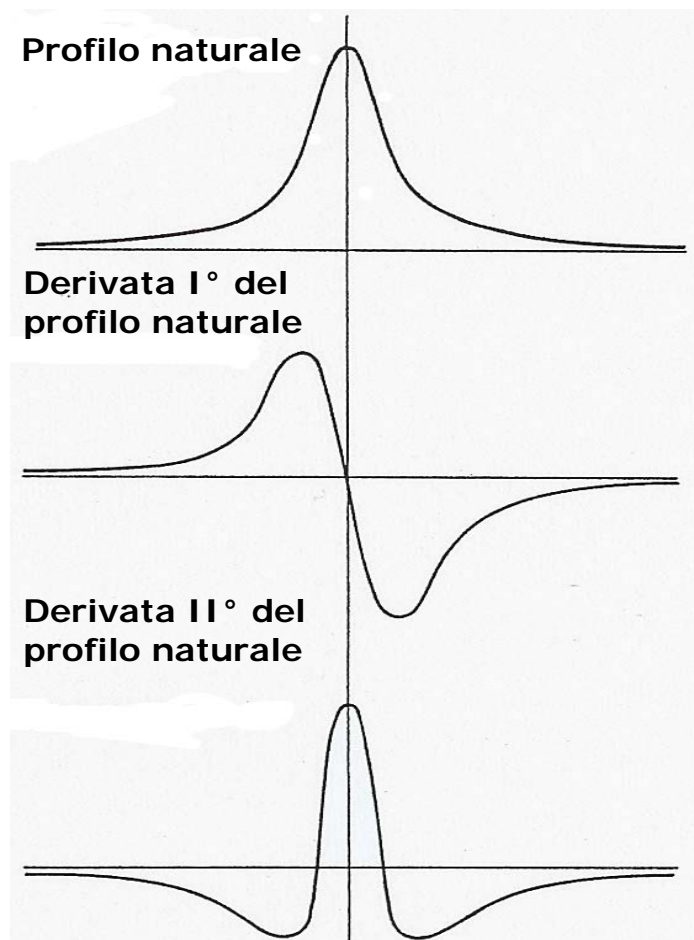


Fig. 2.3: Profili di riga [5]

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Cazzoli, L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **141**, 49-58 (1990).
- [2] F. C. De Lucia, E. Herbst, G. M. Plummer, G. A. Blake, *J. Chem. Phys.*, **78**, 2312 –2316.(1982).
- [3] K. V. L. N. Sastry, E. Herbst, F. C. De Lucia, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4169 – 4170 (1981).
- [4] J. Lesuf, *Millimetre-wave Optics, Devices & Systems*, Ed. Adam Hilger (1990).
- [5] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra*, John Wiley & Sons, New York (1984).

CAPITOLO 3

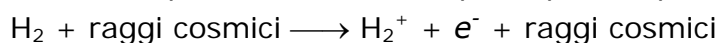
3.1 IMPORTANZA ASTROFISICA DELLO IONE MOLECOLARE HCO^+

La storia della spettroscopia rotazionale ad alta risoluzione di ioni molecolari inizia proprio dalla scoperta nel 1970 di una riga spettrale dello spazio interstellare [1] a 89,190 GHz di una specie ignota, chiamata inizialmente "X-ogeno", corrispondente invece allo ione molecolare HCO^+ , come dimostrato da Klemperer [2] e confermato da successive misure in laboratorio tramite spettroscopia a microonde [3] della transizione $J = 0 \rightarrow 1$.

HCO^+ è probabilmente lo ione molecolare più abbondante nelle nubi interstellari dense: queste nubi sono costituite da agglomerati eterogenei di gas e particelle di polvere o grani molto estesi (massa $\cong 10^5$ masse solari). I loro nuclei "densi" hanno tipicamente densità di 10^4 cm^{-3} e temperatura di 10 K e possono essere quiescenti oppure collassare originando le stelle [4].

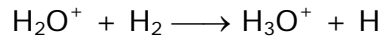
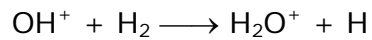
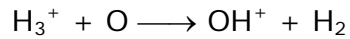
Gli ioni molecolari hanno un ruolo molto importante nella chimica della fase gassosa di queste fredde regioni, dove dominano reazioni esotermiche senza energia di attivazione, quali le reazioni ioni-molecola, che hanno un ruolo cruciale nonostante il grado di ionizzazione sia bassa: in particolare lo ione HCO^+ è coinvolto nelle reazioni che portano alla formazione delle molecole organiche.

Lo ione molecolare primario nelle nubi dense è H_3^+ che funge da precursore per le specie più complesse: si forma a seguito della ionizzazione con raggi cosmici di idrogeno molecolare, che a sua volta si forma sulla superficie dei grani e viene poi rilasciato nello spazio per evaporazione.



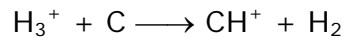
Allo stesso modo si formerà anche lo ione He^+ , dato che l'elio è la seconda specie più abbondante nello spazio interstellare.

H₃⁺ reagirà con le altre specie più pesanti presenti nella fase gassosa, quali l'ossigeno, trasferendo un protone:

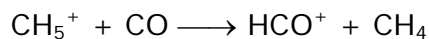


L'acqua protonata viene principalmente distrutta da una reazione di ricombinazione dissociativa con un elettrone.

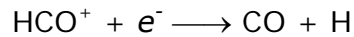
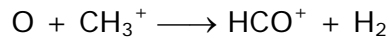
Un'altra importante sequenza di reazioni porta alla formazione di molecole organiche complesse: in questo caso il prodotto della reazione fra lo ione H₃⁺ ed un atomo di carbonio neutro origina lo ione CH⁺, che a sua volta reagisce con l'idrogeno molecolare tramite reazioni di trasferimento di un atomo d'idrogeno.



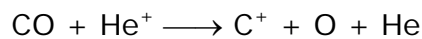
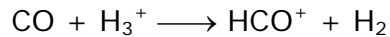
Lo ione molecolare CH₃⁺ non reagisce ulteriormente con idrogeno seguendo questo meccanismo, perché il processo sarebbe endotermico, ma bensì segue una reazione competitiva di associazione radiativa che porta allo ione CH₅⁺, metano protonato, il quale a sua volta subisce una reazione di trasferimento protonico con la molecola di CO.



Il monossido di carbonio si può formare e distruggere seguendo percorsi reattivi differenti tra i quali ad esempio:



oppure:



Lo ione molecolare HCO⁺ è stato osservato in molti oggetti nello spazio quali ad esempio nebulose proto-planetary, grandi nubi diffuse, regioni di formazione stellare e comete.

3.2 DETERMINAZIONE ACCURATA DI FREQUENZE DI TRANSIZIONI E COSTANTI DELLO IONE MOLECOLARE HCO^+

3.2.1 Lavori precedenti

In letteratura esistono molti lavori sullo spettro rotazionale dello ione molecolare HCO^+ .

Il primo studio sulle transizioni rotazionali dello stato fondamentale nel campo delle microonde è del 1975 [3] con la misura della riga $J = 1 \leftarrow 0$, seguito da altri studi di vari laboratori nel 1981 [5, 6, 7] estesi alla regione millimetrica e sub-millimetrica. Esistono inoltre osservazioni di spettroscopia laser nell'infrarosso del 1983 [8] e nel lontano infrarosso effettuate con uno spettrometro laser accordabile a bande laterali [9, 10] fino a 1070 GHz, ma che hanno bassa accuratezza sperimentale stimata attorno a 1 MHz.

Nel 2005 [11] sono state misurate nuovamente con una maggiore precisione le transizioni fino a 624 GHz: in questo caso per la produzione dello ione è stata utilizzata una scarica a corrente alternata per eliminare shift Doppler dovuti alla scarica.

Recentemente Lattanzi ed altri [12] hanno misurato nuovamente alcune transizioni dello ione HCO^+ e di alcuni sui isotopologi fino a frequenze di circa 1,2 THz, confrontando i risultati ottenuti con le misure precedenti di altri laboratori. Per studi astrofici è infatti necessario avere a disposizione frequenze e costanti rotazionali molto precise, che permettano di:

1. identificare con certezza le specie presenti nello spazio per confronto delle frequenze delle transizioni delle varie molecole, ottenute in laboratorio, con gli spettri registrati dai radiotelescopi e dai satelliti.
2. prevedere gli spettri a frequenze più alte, cioè nella regione delle onde sub-millimetriche e del lontano infrarosso, per poter estendere il campo di osservazione nello spazio come prevedono i nuovi programmi delle varie agenzie spaziali. L'agenzia spaziale europea ad esempio ha in previsione per giugno 2008 il lancio di una stazione di osservazione orbitante HERSCHEL [13] che avrà a bordo anche uno strumento a eterodina ad alta risoluzione per il lontano infrarosso (HIFI-Heterodine Instrument for the Far Infrared).

La precisione richiesta per la determinazione delle frequenze delle righe spettrali in laboratorio può essere di poche parti su 10^8 [14]: tale accuratezza è fondamentale ad esempio nello studio del moto interno del materiale delle dense nubi interstellari, che porta al collasso gravitazionale e alla formazione di stelle [15].

Se si osservano righe otticamente spesse come traccianti del moto interno, queste possono apparire più larghe ed asimmetriche. Per poter quantificare la velocità del moto occorre osservare un tracciante con righe otticamente sottili e comparare i due profili.

A questo scopo si utilizza un parametro adimensionale dato dalla differenza di velocità normalizzata tra una riga otticamente spessa (V_{spessa}) ed una otticamente sottile ($V_{sottile}$), data dall'espressione:

$$\delta V = \frac{V_{spessa} - V_{sottile}}{\Delta V_{sottile}} \quad (3.1)$$

Considerando la condizione $\delta V / \sigma_{\delta V} > 3$, l'errore su V non può essere più grande di $\sigma_V = 0,01 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, che implica una precisione della frequenza tale per cui $\sigma_V(\text{kHz}) \leq 0.03 \times \nu_0(\text{GHz})$, cioè circa 3 kHz a ~100 GHz.

3.2.2 Misure effettuate

Sono state registrate le transizioni dello ione HCO⁺ da $J = 6$ a $J = 9$ (tab 3.1), utilizzando lo spettrometro millimetrico modulato in frequenza descritto nel capitolo 2 [16].

Lo ione è stato prodotto facendo fluire una miscela gassosa 1:1 di CO ed H₂ (1 mTorr) e argon come gas di trasporto, fino ad arrivare ad una pressione totale in cella di circa 7 mTorr e sottoponendola ad una scarica DC (in corrente continua) con una corrente di pochi mA. La cella è stata raffreddata facendo circolare azoto liquido nella tubatura in plastica che la avvolge ed è inoltre stato applicato un campo magnetico di circa 165 G.

Un tipico spettro è stato registrato facendo variare avanti e indietro la frequenza nell'intervallo di scansione scelto, a step di 10 kHz e con una velocità di circa $2 \text{ MHz}\cdot\text{s}^{-1}$, utilizzando una costante di tempo dell'amplificatore Lock-In di 10 ms ed un'ampiezza di modulazione 3-4 volte più bassa della larghezza di riga.

Le condizioni di scansione sono state aggiustate per ogni registrazione in modo da minimizzare gli errori sistematici sulla misura della frequenza di transizione misurata, che è stata ricavata dall'analisi del profilo spettrale utilizzando un modello speed-dependent Voigt che include un termine di dispersione [17, 18, 19].

Tutte le transizioni sono state registrate nella configurazione dello spettrometro a singolo passo, come quella della figura 2.1. Per verificare l'assenza di Doppler shift la transizione $J= 8 \rightarrow 7$ è stata registrata anche nella configurazione a doppio passo, schematizzata nella figura 2.2, che consente il doppio attraversamento della radiazione lungo la cella, in direzioni opposte.

La figura 3.1 mostra gli spettri di questa transizione registrati nelle due diverse configurazioni sperimentali: si è potuto constatare che le due frequenze sono uguali entro l'incertezza della misura. Ogni grafico riporta anche, sotto lo spettro, i residui del fit che sono molto buoni.

La tabella 3.1 riporta anche le frequenze di transizioni che derivano da lavori precedenti di questo laboratorio [20, 21] che nel paragrafo successivo verranno descritti dettagliatamente: in questo caso è stato anche considerato lo shift di frequenza per pressione causato dalle collisioni con il gas di trasporto (Ar). Gli spettri delle transizioni riportati in questi studi sono stati registrati a pressioni crescenti di argon, analizzati con il programma proFFiT [18] per l'analisi del profilo di riga, ed in tabella è riportato il valore delle frequenza estrapolato a pressione di argon pari a

zero. Anche la riga della transizione $J = 7 \leftarrow 6$ è stata ricavata nello stesso modo determinando un parametro di shift pari a $-0,33 \text{ kHz}\cdot\text{mTorr}^{-1}$, che implica uno shift di -2kHz rispetto alla frequenza determinata per una pressione di argon di circa 6mTorr , il che è entro l'errore sperimentale.

Per ogni transizione sono state fatte 3-4 registrazioni: le incertezze riportate nell'ultima colonna della tabella 3.1 sono state ricavate come errore quadratico medio della distribuzione delle frequenze delle varie misure. Nel caso in cui questo errore statistico risultava minore di $1,5 \text{ kHz}$, per le misure in cui è stato considerato lo shift di frequenza, o di 2 kHz , negli altri casi, è stato posto uguale rispettivamente a $1,5$ e 2 kHz .

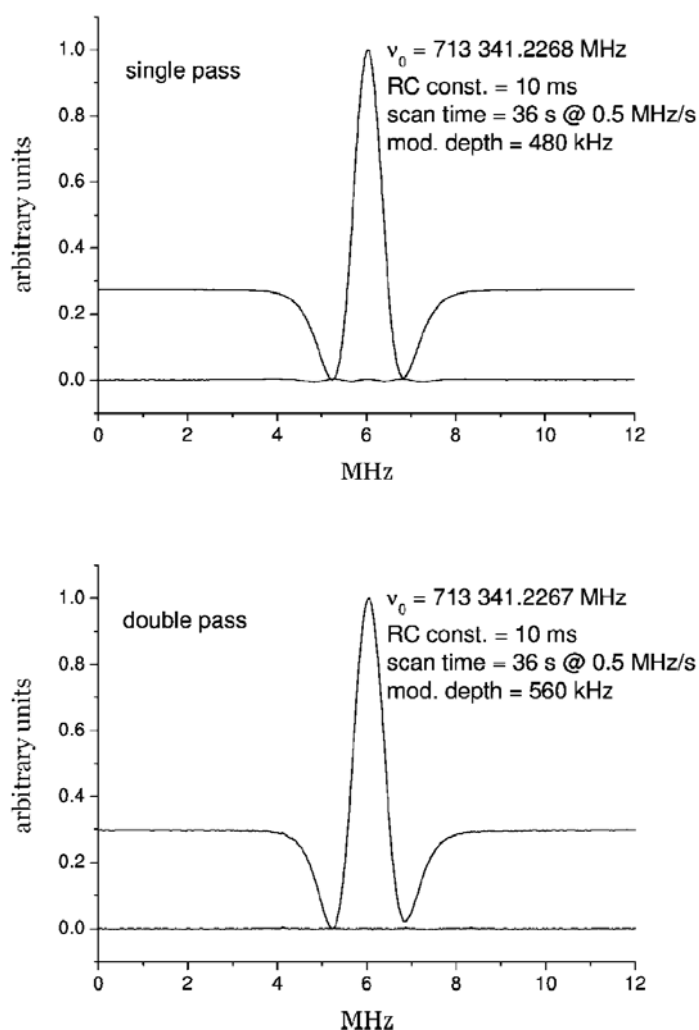


Fig. 3.1: Spettri della transizione $J=8 \rightarrow 7$ di HCO^+ , registrati nella configurazione a singolo e doppio passo. I parametri di scansione sono riportati nella legenda

J'	J	Frequenza (MHz)	Residuo (MHz)	Incertezza (MHz)
1	0	89188,5247 ^a	-0,0014	0,0041
2	1	178375,0563 ^a	-0,0079	0,0081
4	3	356734,2230 ^b	-0,0016	0,0015
5	4	445902,8721 ^b	0,0008	0,0015
6	5	535061,5810 ^b	0,0019	0,0015
7	6	624208,3606 ^c	-0,0003	0,0015
8	7	713341,2278 ^c	-0,0019	0,0020
9	8	802458,1995 ^c	0,0001	0,0020
10	9	891557,2903 ^c	0,0063	0,0079

Tab. 3.1: Frequenze delle transizioni rotazionali dello ione HCO⁺ misurate nel nostro laboratorio, con le relative incertezze. ^a[20]; ^b[21]; ^cnuove misure.

I dati sperimentali sono stati analizzati in una procedura ai minimi quadrati secondo l'espressione standard della frequenza per una transizione rotazionale $J + 1 \leftarrow J$ per una molecola lineare (cap. 1):

$$\nu_0 = 2B_0(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 + H_J(J + 1)^3[(J + 2)^3 - J^3] \quad (3.2)$$

dove B_0 è la costante rotazionale e D_J e H_J sono rispettivamente le costanti di distorsione centrifuga quartica e sestica: i pesi erano il reciproco del quadrato delle incertezze sperimentali.

I valori delle costanti spettroscopiche derivate dal fit sono riportate nella tabella 3.2, confrontati con i valori riportati nel lavoro di Lattanzi [12].

Costanti spettroscopiche		[12]
B_0 (MHz)	44594,42873(28)	44594,4230(44)
D_J (kHz)	82,8351(59)	82,724(49)
H_J (Hz)	0,083(36)	-0,341(156)
rms_{res} (kHz) ^d		3,6
σ^e		0,967

Tab. 3.2: Costanti spettroscopiche di HCO⁺.

$$^d \text{errore quadratico medio dei residui: } \sqrt{\frac{\sum \text{residui}^2}{N \text{ osservazioni}}}$$

$$^e \text{deviazione standard del fit: } \sqrt{\frac{\sum (\text{residuo} / \text{incertezza})^2}{\text{gradi di libertà}}}$$

3.2.3 Conclusioni

Sono stati ottenuti valori molto precisi delle frequenze e quindi delle costanti rotazionali e di distorsione centrifuga per lo ione molecolare HCO⁺, i quali possono essere inserite nei databases che raccolgono gli spettri registrati e le previsioni per le specie di interesse astrofisico, quali quelli del CDMS di Colonia [23] e del JPL della NASA [24].

La figura 3.2 mostra un paragone tra le frequenze misurate in questo laboratorio (➡) e quelle di altri laboratori (i riferimenti sono indicati sulla figura): sono stati riportati i residui rispetto alle previsioni dello spettro ottenute utilizzando le nuove costanti da noi calcolate (tabella 3.3).

Come si può vedere le misure effettuate hanno scarti di pochi kHz rispetto al valore previsto, mentre quelle più recenti di Lattanzi [12] si discostano anche di 150 kHz dalla previsione soprattutto per i valori di J più alti. Si è così ottenuta la maggiore precisione richiesta per scopi astrofisici.

Consideriamo ad esempio la transizione $J = 13 \leftarrow 12$ a 1,159 THz: il valore trovato ha una precisione in frequenza di 3 parti in 10^8 , che corrisponde a $0,01 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ in velocità radiale, data dall'espressione:

$$\Delta v = \frac{\Delta \nu}{\nu} c \quad (3.3)$$

L'elevata incertezza delle misure di Lattanzi et al. [12] ha sicuramente influito sulla determinazione delle costanti spettroscopiche. Essi hanno infatti ottenuto un valore anomalo della costante di distorsione centrifuga sestica H_J ($-0,341 \text{ Hz}$) che è in disaccordo, sia per segno sia per ordine di grandezza, con il valore determinato per la specie isoelettronica HCN ($0,0891 \text{ Hz}$) [25].

Le costanti sestiche dei corrispondenti isotopologi deuterati sono invece in buon accordo tra loro, essendo $0,0522 \text{ Hz}$ lo ione DCO⁺ e $0,07326 \text{ Hz}$ [26] per DCN: questo conferma l'anomalia riscontrata per HCO⁺.

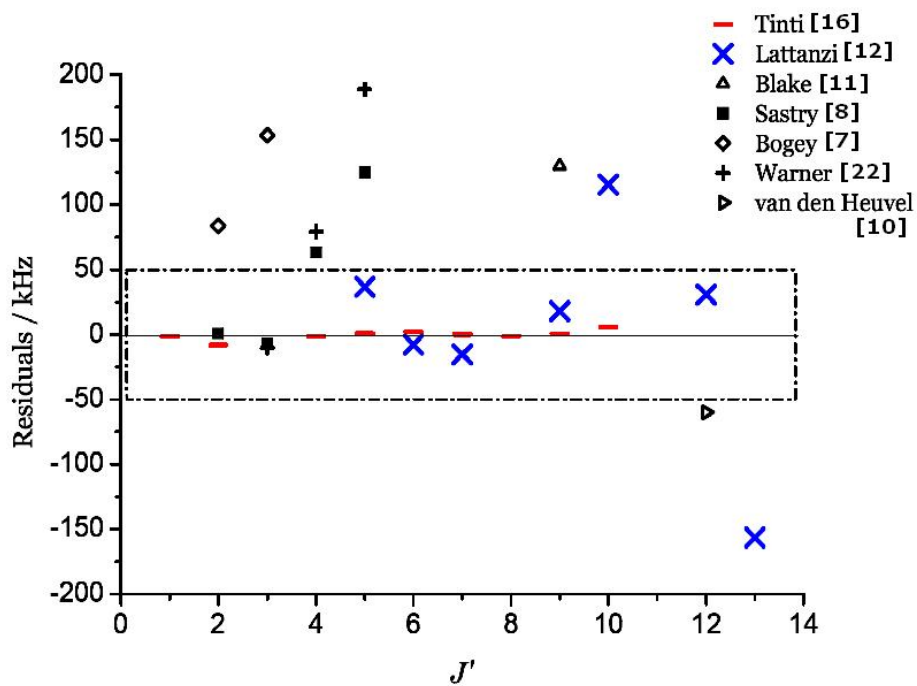


Fig. 3.2: Residui delle frequenze delle transizioni rispetto alle previsioni riportate in tab. 3.3, effettuate con le costanti rotazionali ricavate dalle misure del nostro laboratorio (—). Qui sono a confronto le varie misure effettuate da vari laboratori.

Tab. 3.3: Frequenze delle transizioni rotazionali di HCO⁺ previste con le costanti determinate dalle misure fatte.

<i>J</i>	<i>J</i>	<i>Frequenza</i> (MHz)	<i>Incertezza</i> (MHz)
1	0	89188,5261	0,0005
2	1	178375,0642	0,0010
3	2	267557,6263	0,0012
4	3	356734,2246	0,0011
5	4	445902,8713	0,0009
6	5	535061,5791	0,0008
7	6	624208,3609	0,0010
8	7	713341,2297	0,0011
9	8	802458,1994	0,0017
10	9	891557,2840	0,0045
11	10	980636,4982	0,0106
12	11	1069693,8571	0,0211
13	12	1158727,3769	0,0375
14	13	1247735,0739	0,0616
15	14	1336714,9657	0,0958
16	15	1425665,0705	0,1427
17	16	1514583,4074	0,2051
18	17	1603467,9965	0,2867
19	18	1692316,8589	0,3911
20	19	1781128,0167	0,5228
21	20	1869899,4933	0,6865
22	21	1958629,3132	0,8877

3.3 ALLARGAMENTO E SHIFT DI FREQUENZA PER PRESSIONE DI RIGHE ROTAZIONALI DI HCO^+ PER COLLISIONE CON ARGON ED ELIO

3.3.1 Introduzione

Per poter interpretare correttamente gli spettri ottenuti dalle osservazioni dei radiotelescopi e dei satelliti tenendo conto delle condizioni fisiche dell'intorno, quali la densità e la temperatura cinetica, occorre considerare il processo di formazione delle righe spettrali [27, 28].

Questo processo richiede la conoscenza delle costanti di velocità di eccitazione radiativa e collisionale da stato a stato.

Le velocità radiative sono legate al momento di dipolo elettrico molecolare e possono essere misurate, mentre le velocità di eccitazione collisionale possono essere determinate teoricamente, ma non sperimentalmente.

Un modo per studiare sperimentalmente gli effetti collisionali consiste nella misura dei parametri di allargamento e shift per pressione delle righe spettrali indotto per collisione.

Come già descritto nel capitolo 1, il profilo che generalmente descrive la forma di riga rotazionale è quello di Voigt, ottenuto dalla convoluzione di una Gaussiana con una Lorenziana, dove quest'ultima descrive il contributo delle collisioni molecolari al rilassamento della riga.

Tali misure di allargamento per pressione delle righe spettrali sono anche utili per sondare l'entità delle forze intermolecolari tra le specie collidenti.

Il tipo e la forza delle interazioni intermolecolari determinano l'efficacia della collisione e dunque il suo effetto sul contributo lorenziano alla larghezza della riga (ed eventualmente anche sullo shift della frequenza di assorbimento). La Lorenziana si allarga linearmente con l'aumento della pressione del gas che perturba la specie che assorbe: il parametro di allargamento (Γ) è il coefficiente angolare di questa dipendenza lineare.

Abbiamo studiato l'allargamento e lo shift collisionale di tre righe rotazionali dello ione molecolare HCO^+ , scelto per la sua importanza astrofisica: i gas perturbanti sono argon ed elio, che è la seconda specie più abbondante nelle nubi interstellari. Queste misure sono servite a verificare calcoli teorici condotti da altri gruppi di ricerca a Pisa e Basilea.

I calcoli teorici della sezione d'urto collisionale richiedono:

- determinazione del potenziale intermolecolare tra la molecola target e quella proiettile;
- determinazione della dinamica collisionale su questo potenziale.

In passato il nostro laboratorio aveva già collaborato a studi di questo tipo condotti a Pisa basati sulla teoria semiclassica di Anderson-Tsao-Curnutte che tratta classicamente la traslazione relativa delle specie collidenti considerando collisioni a traiettoria lineare in un primo lavoro [20] e curvilinea in uno successivo [29] e quantisticamente i moti interni.

risultati mostravano un buon accordo esperimento-teoria per le misure di allargamento delle transizioni a più basso J , mentre per le misure di shift di frequenza si era potuto dire poco a causa dell'eseguità dell'effetto e della bassa sensibilità sperimentale alle frequenze più alte.

I nuovi calcoli teorici [21] combinano il metodo close-coupling totalmente quantistico (calcoli condotti a Pisa) con un'accurata superficie di energia potenziale Ar-HCO^+ o He-HCO^+ (calcolata a Basilea).

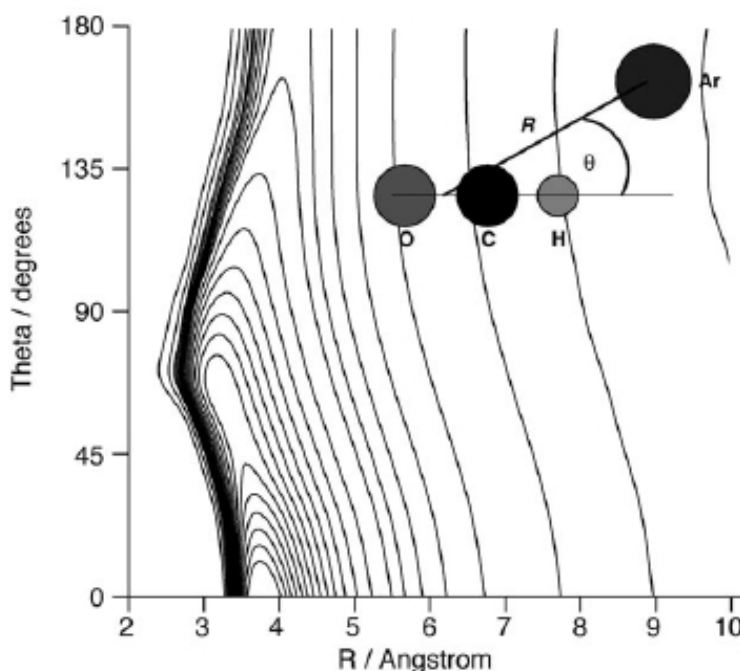


Fig. 3.3: Superficie di energia potenziale (PES) per l'interazione fra Ar e HCO^+ a livello di teoria CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. R è la distanza fra il baricentro di HCO^+ e Ar e θ è l'angolo fra il vettore CH e la direzione di R . Le linee di livello sono state tracciate ogni 100 cm^{-1} fra 1600 cm^{-1} e 300 cm^{-1} nella regione degli stati legati, più radi nella regione repulsiva.

3.3.2 Misure sperimentali

3.3.2.1 Gas perturbante: Argon

Sono state registrate tre transizioni dello ione HCO^+ $J = 4 \leftarrow 3$, $J = 5 \leftarrow 4$ e $J = 6 \leftarrow 5$ utilizzando lo spettrometro millimetrico modulato in frequenza descritto nel capitolo 2 [21], determinando i parametri di allargamento e shift collisionali.

HCO^+ è stato prodotto tramite scarica DC (a corrente continua) con una corrente di pochi mA ($0,5 \div 15 \text{ mA}$) in una miscela 1:1 di CO e H_2 a pressione costante di 1 mTorr e utilizzando Ar come gas di trasporto per una pressione totale in cella che variava da 5 a 35 mTorr. Non è stato

possibile andare a pressioni più elevate dato che la pompa a diffusione non era in grado di garantire un flusso di gas costante in cella.

La cella è stata raffreddata a 77 K attraverso un flusso di azoto liquido ed è inoltre stato applicato un campo magnetico assiale di circa 165 G lungo tutta la lunghezza della cella.

Un tipico spettro è stato registrato facendo variare avanti e indietro la frequenza nell'intervallo di scansione scelto, a step di 10 kHz e con una velocità di circa $2 \text{ MHz}\cdot\text{s}^{-1}$, utilizzando una costante di tempo dell'amplificatore Lock-In di 10 ms ed un'ampiezza di modulazione 3-4 volte più bassa della larghezza di riga.

Per ogni transizione sono state fatte 6-8 serie di misure ognuna delle quali prevedeva 6-7 incrementi di pressione di argon.

Le larghezze e gli shifts collisionali delle righe sono stati ricavati dall'analisi di forma di riga del profilo spettrale, procedura che tiene conto della modulazione di frequenza e dell'asimmetria della riga dovuta all'effetto etalon nella cella [17, 18]. Nei lavori precedenti [20] si è visto che il profilo Voigt non era adeguato a descrivere il profilo di riga, per cui si è utilizzato il profilo Speed-Dependent Voigt [19] e si è assunto per la larghezza Doppler il valore a 77 K. Durante le misure però non c'è stato un perfetto controllo della temperatura: per verificare l'influenza di questo parametro sull'analisi dei dati, si è considerata anche una temperatura di 90 K. Fissando la larghezza Doppler al valore conseguente, i parametri collisionali così ottenuti differiscono da quelli ottenuti assumendo $T = 77 \text{ K}$ di non più del 2%.

I parametri di shift e broadening delle righe analizzate corrispondono alla pendenza della retta che descrive l'andamento dell'allargamento o dello shift in funzione della pressione di Ar, determinata mediante un fit ai minimi quadrati. Nella figura 3.4 sono riportati i grafici che descrivono l'andamento dello shift di frequenza per le tre transizioni in funzione della pressione di argon per tutti i punti ricavati sperimentalmente.

In figura 3.5 invece sono riportati i profili della riga $J = 4 \leftarrow 3$ per sei diverse pressioni di argon.

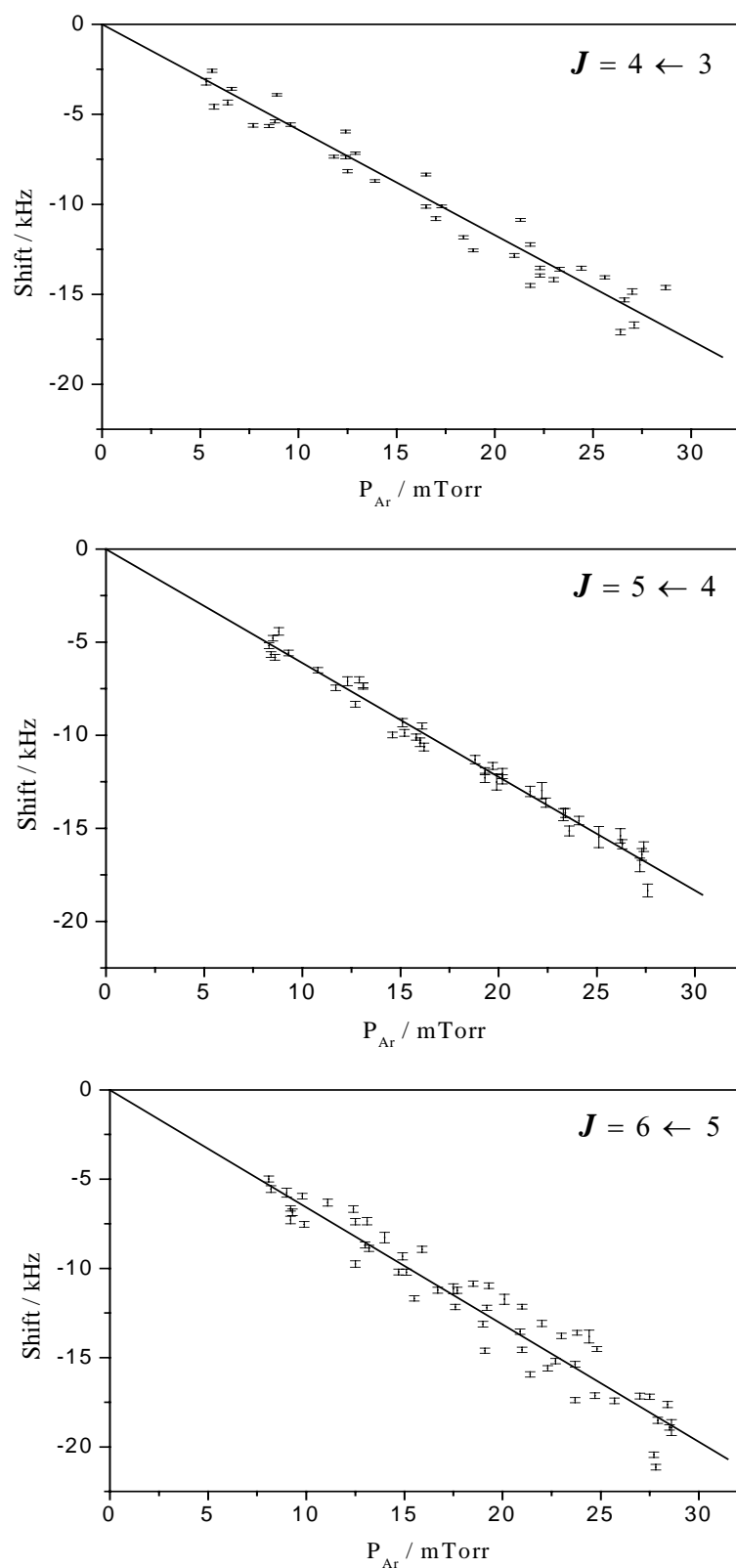


Fig. 3.4: Andamento dello shift di frequenza per le transizioni di HCO^+ in funzione della pressione di argon di tutte le misure effettuate. La retta è ricavata da un fit ai minimi quadrati.

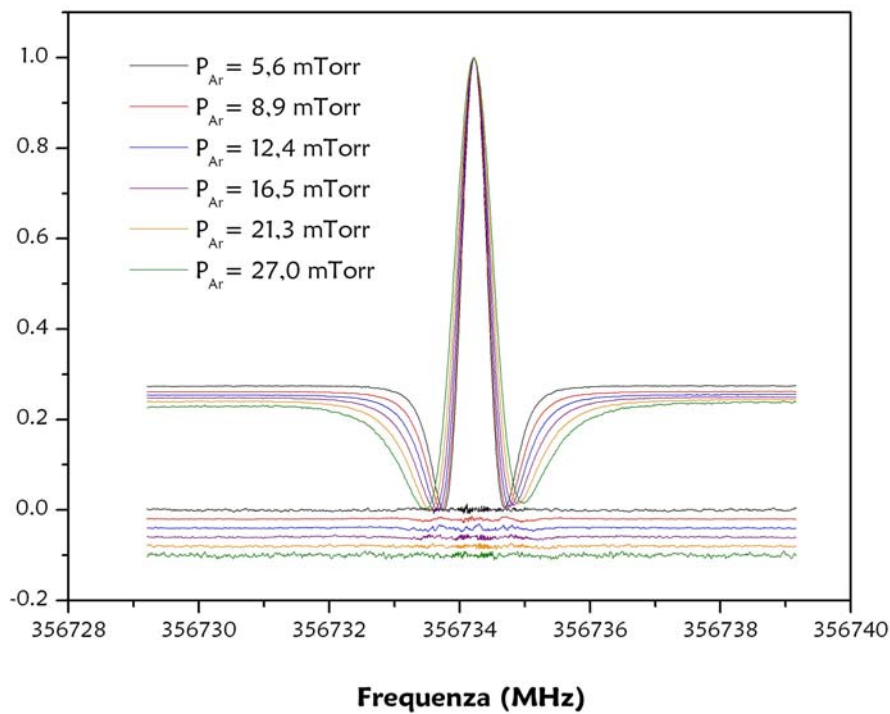


Fig. 3.5: Profilo della riga $J = 4 \rightarrow 3$ riprodotta usando il modello Speed Dependent Voigt a sei diverse pressioni di argon, indicate in figura.

Nella tabella 3.4 sono riportati i valori dei parametri di allargamento e shift anche per alcune transizioni determinati in uno studio precedente realizzato in questo laboratorio [20]. Lo spettrometro utilizzato nel 1994 ha subito alcune modifiche: si è cambiata la configurazione della cella ed è stato esteso il campo delle frequenze di lavoro. Tali modifiche hanno consentito di misurare i parametri di shift, precedentemente osservati solo per la riga $J = 1 \leftarrow 0$.

$J \leftarrow J$	Frequenza (MHz)	Allargamento (MHz/Torr)		Shift (MHz/Torr)
		[21]	[20]	
1 \leftarrow 0	89188,53		21,5(6)	+2,27(16) ^a
2 \leftarrow 1	178375,06		17,5(5)	
4 \leftarrow 3	356734,223	17,2(5)	14,6(2)	-0,59(7)
5 \leftarrow 4	445902,872	15,3(3)		-0,61(4)
6 \leftarrow 5	535061,581	16,3(5)		-0,66(7)

Tab. 3.4: Parametri di allargamento e shift per pressione per alcune transizioni dello ione HCO^+ , perturbate da argon a 77 K. Tra parentesi è riportato l'intervallo di confidenza al 99%.^a[20].

Si può notare una discrepanza tra i valori del parametro di allargamento per la riga $J = 4 \leftarrow 3$ rispetto ai risultati precedenti, la quale non può essere attribuita al differente profilo usato per l'analisi della forma di riga, ma a due fattori sperimentali:

1. non perfetto controllo della temperatura su tutta la lunghezza della cella, che può portare ad un aumento di temperatura sulle pareti con conseguente aumento della larghezza di riga. Come si è detto precedentemente questo aumento può comportare un errore del 2%.
2. la posizione del misuratore di pressione (MKS Baratron con risoluzione di 0,1 mTorr), situato vicino al collegamento della cella con il sistema di pompaggio: questo potrebbe aver portato a valori di pressione letti inferiori a quelli effettivamente esistenti in cella. L'effetto si è rivelato maggiore all'aumentare della pressione.

È stata eseguita una calibrazione del sistema, per ottenere una correzione dei valori sperimentali, misurando in flusso la transizione del monossido di carbonio $J = 3 \leftarrow 2$ perturbato da azoto a 298 K e confrontando il valore del parametro di allargamento con quello ricavato in questo laboratorio in condizioni statiche [30].

Visto che il valore determinato in flusso è risultato maggiore di quello precedente, si è stato stimato che i parametri di allargamento e shift misurati fossero maggiori di circa il 15% rispetto al valore reale.

3.3.2.2 Gas perturbante: Elio

Le stesse tre transizioni dello ione HCO^+ sono state studiate usando elio come gas perturbante.

In questo caso non si è utilizzato la pompa a diffusione per avere un flusso di gas rapido in cella, come nel caso precedente con argon, dato che la scarica per la produzione dello ione aveva difficoltà ad innescarsi. Abbiamo preferito lavorare in un regime di flusso più "lento", utilizzando la sola pompa meccanica: in questo modo si formava una scarica stabile a corrente costante (3-9 mA) per ogni aumento di pressione di elio.

Per ogni transizione sono state fatte 7-10 serie di misure, ognuna delle quali prevedeva 6-9 incrementi della pressione di elio, mentre rimaneva costante a 10-15 mTorr la pressione della miscela CO/H_2 .

L'utilizzo del flusso più lento ha permesso di avere due vantaggi:

1. abbiamo raggiunto un valore massimo di pressione di elio di circa 80 mTorr, superiore a quello delle misure con argon, estendendo così l'intervallo di pressione per l'analisi: il limite è stato deciso in base al peggioramento del rapporto segnale/rumore.
2. il gradiente di pressione lungo la cella è risultato inferiore a quello osservato nel caso precedente. Abbiamo confrontato le letture di pressione di due misuratori uguali (MKS Baratron) posti alle estremità della cella, uno dove è situato l'ingresso gas (P_{testa}) e l'altro vicino al collegamento con il sistema di pompaggio (P_{coda}), ed è risultato:

$$P_{\text{testa}} - P_{\text{coda}} \approx 0,2 - 0,8 \text{ mTorr}$$

La differenza non subiva variazioni all'aumentare della pressione di elio al contrario di quello che si è osservato con argon.

Nell'analisi dei dati sperimentali abbiamo assunto il valore della pressione di elio pari a:

$$P = (P_{\text{testa}} - P_{\text{coda}})/2$$

La temperatura della cella è stata raffreddata a 88 K con un flusso esterno di azoto liquido ed è stato applicato un campo magnetico di circa 110 G per tutta la lunghezza della cella.

Un tipico spettro è stato registrato facendo variare avanti e indietro la frequenza nell'intervallo di scansione scelto, a step di 10 o 15 kHz con un tempo di acquisizione di 3 ms per step: la costante di tempo dell'amplificatore Lock-In era di 3 ms.

Le larghezze e gli shifts collisionali delle righe sono stati ricavati come descritto per le misure eseguite con argon, considerando la larghezza Doppler a 88 K.

Per questo misure non è stato necessario fare correzioni.

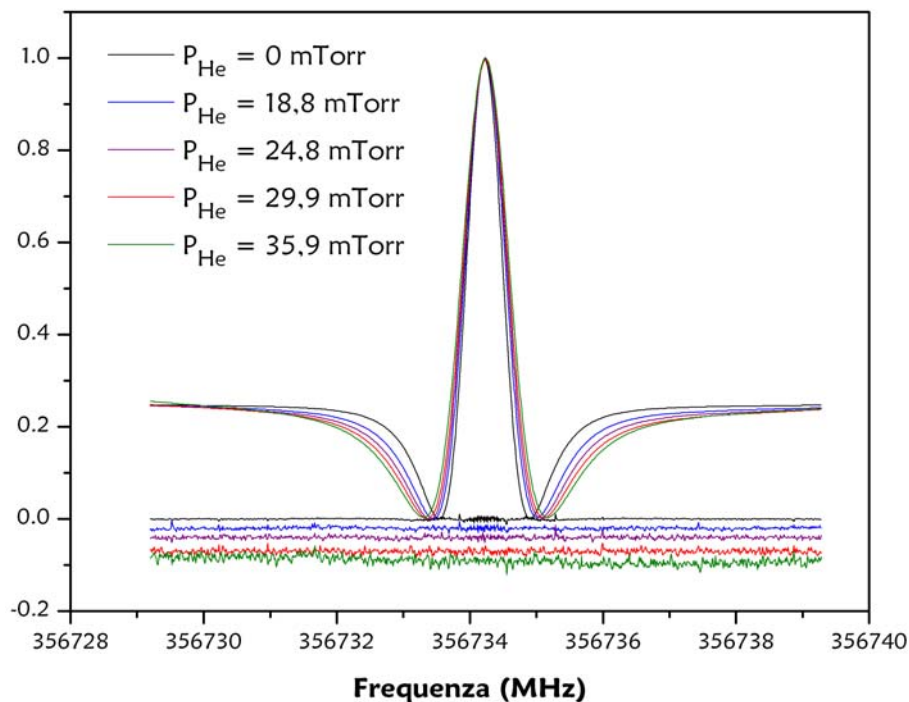


Fig. 3.6: Profilo della riga $J = 4 \rightarrow 3$ riprodotta usando il modello Speed Dependent Voigt a quattro diverse pressioni di elio, indicate in figura.

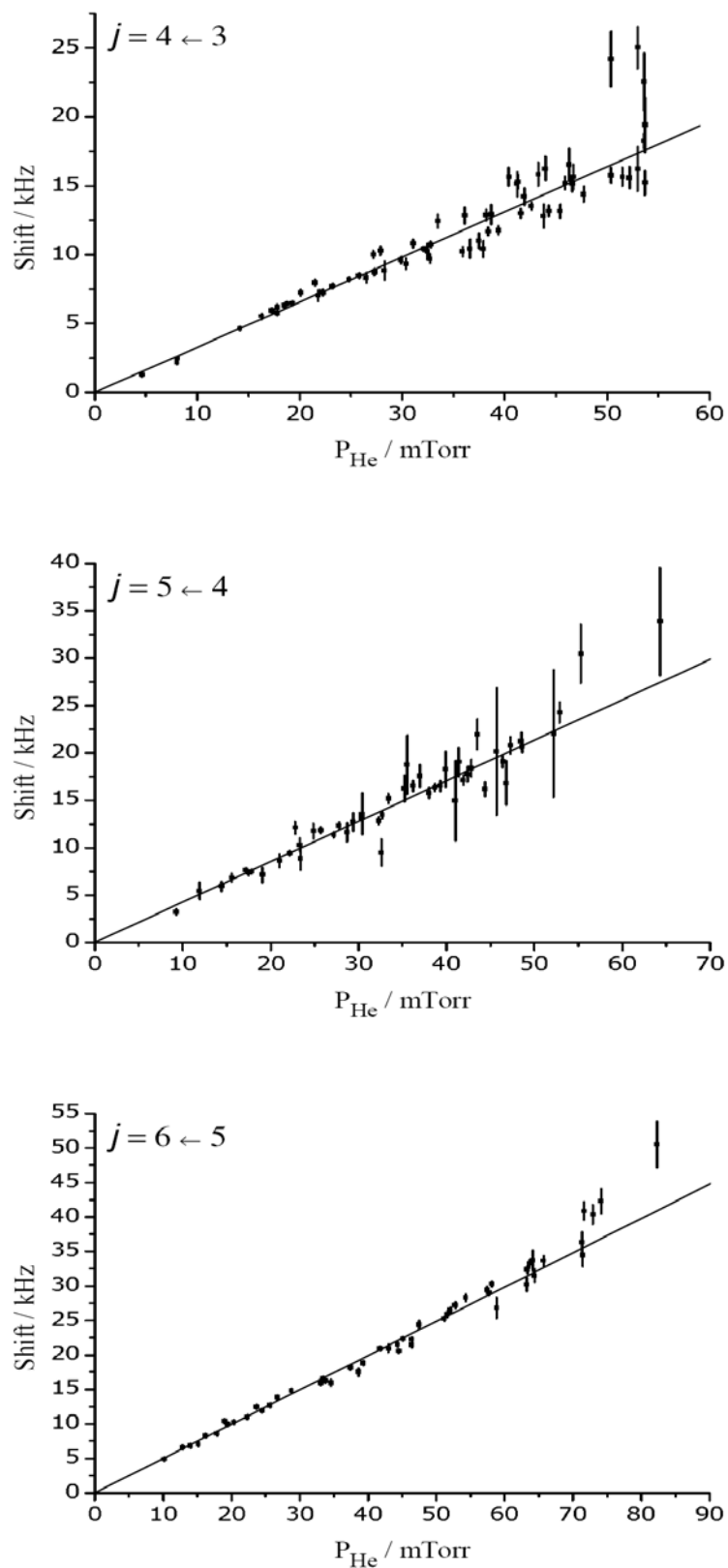


Fig. 3.7: Andamento dello shift di frequenza per le transizioni di HCO^+ in funzione della pressione di elio di tutte le misure effettuate. La retta è ricavata da un fit ai minimi quadrati.

$J' \leftarrow J$	Frequenza (MHz)	Allargamento (MHz/Torr)	Shift (MHz/Torr)
4 \leftarrow 3	356734,223	12,39(29)	0,328(19)
5 \leftarrow 4	445902,872	12,42(22)	0,427(29)
6 \leftarrow 5	535061,581	12,13(29)	0,497(17)

Tab. 3.5: Parametri di allargamento e shift per pressione per alcune transizioni dello ione HCO^+ , perturbate da elio a 88 K. Tra parentesi è riportato l'intervallo di confidenza al 99%.

3.3.3 Risultati ottenuti

Nelle tabelle 3.6 e 3.7 sono riportati i confronti tra i valori sperimentali e quelli teorici ottenuti con i calcoli eseguiti con il metodo semiclassico (SC) e con i nuovi calcoli quantistici close-coupling (CC), sia per le misure eseguite con argon sia con elio.

Consideriamo prima il caso dell'argon (tab. 3.6).

Per quanto riguarda il parametro di allargamento, la differenza tra i valori ottenuti dal calcolo semiclassico e quelli con il calcolo totalmente quantistico è minore del 5% che è inferiore all'accuratezza del dato sperimentale. Questo parametro non sembra quindi essere significativo per discriminare i due metodi di calcolo.

I dati dello shift di frequenza sono invece molto più importanti: in questo caso infatti i valori trovati con il calcolo totalmente quantistico riproducono bene sia per segno che per ordine di grandezza i dati sperimentali, mentre quelli ottenuti con il calcolo semiclassico sono ben inferiori. Dunque i risultati confermano la superiorità del calcolo completamente quantistico rispetto a quello semiclassico.

$J \leftarrow J$	Allargamento (MHz/Torr)		
	Valore sperimentale	CC	SC
4 \leftarrow 3	14,6	15,94	16,75
5 \leftarrow 4	13,0	15,51	15,86
6 \leftarrow 5	13,9	15,42	15,36
	Shift (MHz/Torr)		
4 \leftarrow 3	-0,50	-0,60	-0,06
5 \leftarrow 4	-0,52	-0,41	-0,09
6 \leftarrow 5	-0,56	-0,18	-0,08

Tab. 3.6: Confronto tra i risultati sperimentali, corretti del 15% rispetto ai valori riportati nella tabella 3.4 per gli errori nella lettura della pressione, ed i risultati dei calcoli teorici. SC indica i risultati ottenuti con il calcolo semiclassico, mentre CC indica quelli ottenuti dai nuovi calcoli quantistici close coupling.

Un discorso analogo può essere fatto per i valori sperimentali ottenuti usando elio come gas perturbante (tab. 3.7).

Anche in questo caso infatti il calcolo totalmente quantistico riproduce bene i dati sperimentali.

$J \leftarrow J$	Allargamento (MHz/Torr)		
	Valore sperimentale	CC	SC
4 \leftarrow 3	12,39	12,45	14,48
5 \leftarrow 4	12,42	11,82	13,94
6 \leftarrow 5	12,13	11,45	13,41
	Shift (MHz/Torr)		
4 \leftarrow 3	0,328	0,185	0,08
5 \leftarrow 4	0,427	0,245	0,07
6 \leftarrow 5	0,479	0,316	0,05

Tab. 3.7: Confronto tra i risultati sperimentali, usando elio come gas perturbante, ed i risultati dei calcoli teorici. SC indica i risultati ottenuti con il calcolo semiclassico, mentre CC indica quelli ottenuti dai nuovi calcoli quantistici close coupling.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Buhl, L. E. Snyder, *Nature*, **227**, 862 (1970).
- [2] W. Klemperer, *Nature*, **227**, 1230 (1970).
- [3] R. C. Woods, T. A. Dixon, R. J. Saykally, P. G. Szanto, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1269-1272 (1975).
- [4] E. Herbst, *J Phys.: Conf. Series* **4**, 17-25 (2005).
- [5] R. C. Woods, R. J. Saykally, T. G. Anderson, T. A. Dixon, P. G. Szanto, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4256 (1981).
- [6] M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Mol. Phys.*, **43**, 1043 (1981).

- [7] K. V. L. N. Sastry, E. Herbst, F. C. De Lucia, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4169 (1981).
- [8] C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff, R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 727 (1983).
- [9] F. C. van den Heuvel, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 219 (1982).
- [10] G. A. Blake, K. B. Laughlin, R. C. Cohen, K. L. Busarow, R. J. Saykally, *ApJ*, **316**, L45 (1987).
- [11] C. Savage, L. M. Ziurys, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 043106 (2005).
- [12] V. Lattanzi, A. Walters, B. J. Drouin, J. C. Pearson, *ApJ*, **662**, 771-778 (2007).
- [13] Th. de Graauw, F. P. Helmich, The Promise of the *Herschel Space Observatory*, ed. G. L. Pilbratt et al. (ESA SP-460 ; Noordwijk: ESA), **45** (2001).
- [14] C. A. Gottlieb, P. C. Myers, P. Thaddeus, *ApJ*, **588**, 655-661 (2003).
- [15] P. Caselli, L. Dore, *A&A*, **433**, 1145 (2005).
- [16] F. Tinti, L. Bizzochi, C. Degli Esposti, L. Dore, *ApJ*, **669**, L113-L116 (2007).
- [17] G. Cazzoli e L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **141**, 49-58 (1990).
- [18] L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **221**, 93 (2003).
- [19] J.-F. D'Eu, B. Lemoine, F. Rohart, *J. Mol. Spectr.*, **212**, 96-110 (2002).
- [20] G. Buffa, O. Tarrini, G. Cazzoli, L. Dore, *Phys. Rev.*, **A 49**, 3557-3565 (1994).
- [21] G. Buffa, L. Dore, F. Tinti, M. Meuwly, *ChemPhysChem*, **7**, 1764-1769 (2006).
- [22] H. W. Warner, *PhD Thesis*, Univ. Wisconsin, Madison (1988).
- [23] H. S. P. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki, G. Winnewisser, *J. Mol. Struct.*, **742**, 215 (2005).
- [24] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, H. S. P. Müller, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **60**, 883 (1998).
- [25] F. Maiwald et al., *J. Mol. Spectr.*, **202**, 166 (2000).
- [26] S. Brünker, U. Fuchs, F. Lewen, Š. Urban, T. Giesen, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectr.*, **225**, 152 (2004).
- [27] S. Green, *Astrophys. J.*, **201**, 366-372 (1975).
- [28] T. G. Anderson, C. S. Gudeman, T. A. Dixon, R. C. Woods, *J. Chem Phys.*, **72**, 1332-1336 (1980).
- [29] G. Buffa, O. Tarrini, G. Cazzoli, L. Dore, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1870-1874 (1999).
- [30] C. Puzzarini, L. Dore, G. Cazzoli, *J. Mol. Spectr.*, **216**, 428-436 (2002).

CAPITOLO 4

4.1 IONE SHD_2^+ ED ISOTOPOMERI DELLO IONE SOLFONIO

4.1.1 Importanza Astrofisica

Molte specie organiche ed inorganiche contenenti zolfo sono state identificate nello spazio [1] nel corso degli ultimi venti anni e si pensa che abbiano un ruolo importante nei processi che avvengono nelle nubi interstellari [2-4].

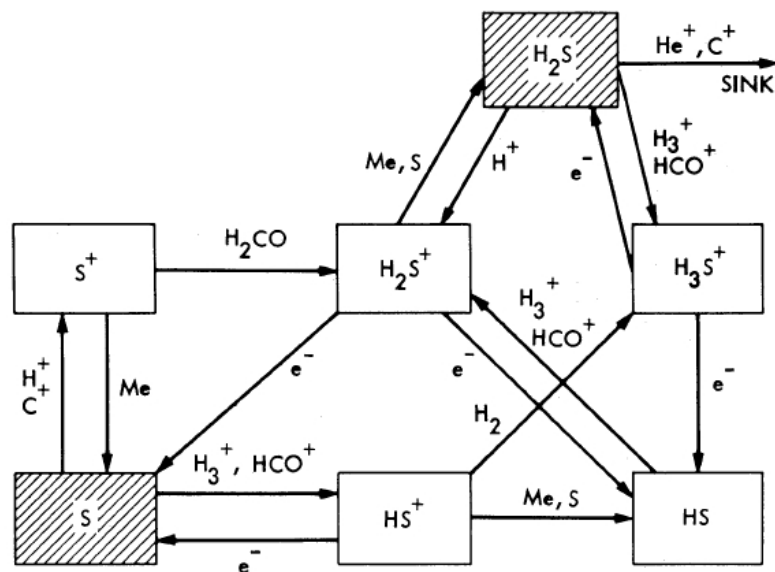


Fig. 4.1: Schema delle principali reazioni che coinvolgono la chimica delle specie H_2S nelle nubi molecolari dense, utilizzate nei modelli che descrivono la chimica dello zolfo [5].

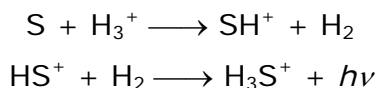
Si pensa che le molecole contenenti zolfo possano formarsi nei nuclei molecolari caldi, regioni che si trovano nelle vicinanze delle stelle di nuova formazione, costituiti da gas e polveri caldi (100-300 K) e densi ($\approx 10^7$ nuclei d'idrogeno per cm^3): in queste condizioni il mantello ghiacciato che ricopre i grani evapora, rilasciando nella fase gassosa calda molecole responsabili di una ricca chimica, caratterizzata da reazioni ione-molecola e neutro-neutro.

Non si conosce però ancora in quale forma lo zolfo si trovi sui grani.

Le specie contenenti zolfo possono essere utilizzate come "orologi chimici" per stimare l'età dei nuclei densi di proto-stelle massicce [6] e delle onde di shock [7], che si formano per la violenta espulsione di materiale durante alcune fasi del processo di formazione stellare.

Gli "orologi chimici" sono specie abbondanti nelle nubi interstellari, la cui abbondanza dipende maggiormente del tempo comparata con l'evoluzione dinamica della sorgente: si può quindi risalire all'età dell'oggetto osservato per confronto tra le abbondanze osservate di queste specie con quelle previste dall'evoluzione teorica.

Nelle nubi dense lo zolfo dovrebbe essere presente principalmente in forma neutra. Per reazione con H_3^+ si forma la specie SH^+ e quindi avviene la reazione di associazione radiativa che porta alla formazione dello ione solfonio:



Lo ione SH_3^+ potrebbe essere il precursore della specie SH_2 che si formerebbe tramite una reazione di ricombinazione dissociativa: tuttavia dato che il coefficiente di velocità per la formazione di SH_3^+ è molto basso ($3,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 10K [8]), la formazione delle molecole di SH_2 nelle nubi fredde sarebbe limitata.

Alternativamente l'acido solfidrico può formarsi sulla superficie dei grani, dove lo zolfo reagisce facilmente con H [9].

Un altro esempio di reazione che porta alla formazione di molecole reattive può essere:



seguita da una reazione di ricombinazione dissociativa che porta a SH ed acido solfidrico [10].

Lo ione solfonio è quindi una specie reattiva nella chimica dello zolfo del mezzo interstellare.

Anche gli isotopologi D-sostituiti sono potenzialmente osservabili nello spazio, come suggerisce una recente osservazione de D_2S in nuclei densi [11].

4.1.2 Lavori precedenti

Lo ione solfonio SH_3^+ è stato osservato in laboratorio nella regione IR a partire dal 1987 [12], seguito dall'osservazione delle transizioni rotazionali più basse [13]. Esistono ulteriori studi delle bande IR fondamentali [14, 15] e dello spettro nella regione delle onde sub-millimetriche [16].

Studi sullo ione SD_3^+ sono stati condotti nel 1998 nell'IR [17] e nel campo delle microonde [18], seguiti da un lavoro eseguito dal nostro

laboratorio [19] che includeva l'osservazione della transizione $J=1 \rightarrow 0$, $K=0$ dello ione $^{34}\text{SD}_3^+$.

4.1.3 Misure effettuate

Nell'intervallo di frequenza compreso tra 290-654 GHz abbiamo misurato alcune righe rotazionali di quattro differenti isotopologi dello ione solfonio [20].

Sono stati osservati per la prima volta gli ioni SHD_2^+ e $^{34}\text{SH}_3^+$. Sono state misurate nuovamente alcune transizioni degli ioni SH_3^+ e SD_3^+ , con una precisione maggiore rispetto alle misure esistenti. Per quanto riguarda la specie $^{34}\text{SD}_3^+$, sono state osservate alcune transizioni a frequenze più alte di quelle esistenti in letteratura.

Da queste misure è stato possibile ricavare le costanti rotazionali per i vari isotopologi che hanno permesso di determinare differenti strutture per lo ione solfonio.

Gli spettri sono stati registrati utilizzando lo spettrometro millimetrico modulato in frequenza descritto nel capitolo 2.

Gli ioni molecolari sono stati prodotti con una scarica a corrente alternate DC di circa 10 mA utilizzando una miscela gassosa composta da H_2 (ioni SH_3^+ e $^{34}\text{SH}_3^+$) o D_2 (SD_3^+ e $^{34}\text{SD}_3^+$) o una miscela 1:2 di idrogeno e deuterio (ione SHD_2^+), per una pressione di pochi mTorr, e argon come gas di trasporto per una pressione totale in cella di circa 15 mTorr. Non sono state introdotte specie gassose contenenti zolfo, che invece era presente in cella sotto forma di deposito sugli elettrodi, formatosi con una precedente scarica di solo acido solfidrico ed argon.

Gli ioni molecolari contenenti ^{34}S sono stati osservati nelle loro abbondanze naturali.

La cella è stata raffreddata a 130-180 K con un flusso di azoto liquido all'esterno della cella ed è stato applicato un campo magnetico di circa 165 G lungo tutta la sua lunghezza.

Un tipico spettro è stato registrato facendo variare avanti e indietro la frequenza nell'intervallo di scansione scelto, a step di 10 o 20 kHz, utilizzando una costante di tempo dell'amplificatore Lock-In di 3 o 10 ms ed un'ampiezza di modulazione 3-4 volte più bassa della larghezza di riga.

Le condizioni di scansione sono state aggiustate per ogni registrazione in modo da minimizzare gli errori sistematici sulla misura della frequenza di transizione misurata, che è stata ricavata dall'analisi del profilo spettrale utilizzando un modello speed-dependent Voigt [21, 22].

Consideriamo prima i risultati ottenuti per gli isotopologi simmetrici: SD_3^+ , $^{34}\text{SD}_3^+$, SH_3^+ e $^{34}\text{SH}_3^+$.

Le tabelle 4.1 e 4.2 riportano le frequenze delle componenti K delle righe da $J = 2 \leftarrow 1$ a $J = 4 \leftarrow 3$ di SD_3^+ e $^{34}\text{SD}_3^+$, mentre le tabelle 4.3 e 4.4 riportano le frequenze delle componenti K delle due transizioni a J più basso degli ioni SH_3^+ e $^{34}\text{SH}_3^+$.

Visto i miglioramenti apportati allo spettrometro rispetto a quello utilizzato per le precedenti misure sulla specie $^{34}\text{SD}_3^+$ e la verificata assenza di Doppler shift nella scarica rispetto ai lavori precedenti [16, 18], le nuove misure di queste righe rotazionali sono molto accurate.

J'	J	K	Frequenza (MHz)	Oss. – calc. (kHz)
2	1	0	304834,341	8
2	1	1	304840,600	20
3	2	0	457181,206	-23
3	2	1	457190,577	-23
3	2	2	457218,726	15
4	3	0	609443,824	23
4	3	1	609456,298	3
4	3	2	609493,755	-22
4	3	3	609556,252	5
Costanti spettroscopiche				
		Precedenti*	Nuove	
B_0 (MHz)		76217,9633(190)	76217,9527(37)	
D_J (MHz)		1,17135(73)	1,17117(14)	
D_{JK} (MHz)		-1,5618(20)	-1,56175(37)	

Tab. 4.1: Frequenze delle transizioni e delle costanti rotazionali dello ione SD_3^+ .

$$\sigma_{fit} \text{ (kHz)} = 21 \sqrt{\frac{\Sigma(\text{oss.} - \text{calc.})^2}{\text{gradi di libert\`a}}}$$

* [18]

J'	J	K	Frequenza (MHz)	Oss. – calc. (kHz)
2	1	0	303688,968	3
3	2	0	455463,551	-8
3	2	1	455472,887	-16
3	2	2	455500,954	20
4	3	0	607154,309	20
4	3	1	607166,751	4
4	3	2	607204,092	-30
4	3	3	607266,421	8
Costanti spettroscopiche				
		Precedenti*	Nuove	
B_0 (MHz)		75931,598(25)	75931,5594(40)	
D_J (MHz)			1,16479(15)	
D_{JK} (MHz)			-1,55728(35)	

Tab. 4.2: Frequenze delle transizioni e delle costanti rotazionali dello ione $^{34}SD_3^+$.

$$\sigma_{fit} \text{ (kHz)} = 20 \sqrt{\frac{\Sigma(\text{oss.} - \text{calc.})^2}{\text{gradidilibert\`a}}}$$

* [19]

La specie $^{34}\text{SH}_3^+$ è stata osservata per la prima volta, prevedendo le frequenze delle transizioni dopo avere ricavato la costante rotazionale dello stato fondamentale, B_0 , tramite una scalatura (B_0/B_e) impiegando calcoli teorici strutturali riportati in letteratura [23].

I dati sperimentali per gli isotopologhi simmetrici sono stati analizzati secondo l'espressione standard della frequenza per una transizione rotazionale $J + 1 \leftarrow J$:

$$\nu_0 = 2B_0(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \quad (4.1)$$

dove B_0 è la costante rotazionale e D_J e D_{JK} le costanti di distorsione centrifuga.

I valori delle costanti spettroscopiche derivate dal fit sono riportate nella tabelle relative ad ogni ione molecolare: per le specie deuterate sono state ricavate in una procedura ai minimi quadrati, mentre per le specie SH_3^+ e $^{34}\text{SH}_3^+$, risolvendo tre equazioni accoppiate.

J'	J	K	Frequenza (MHz)
1	0	0	293457,171
2	1	0	586805,372
2	1	1	586830,303
Costanti spettroscopiche			
	Precedenti*		Nuove
B_0 (MHz)	146737,6735(124)		146737,6663(13)
D_J (MHz)	4,53575(20)		4,54042(19)
D_{JK} (MHz)	-6,2180(11)		-6,2328(7)

Tab. 4.3: Frequenze delle transizioni e delle costanti rotazionali dello ione SH_3^+ . L'incertezza sulle frequenze per la propagazione degli errori è stata considerata 20 kHz.

* [16]

J'	J	K	Frequenza (MHz)
1	0	0	292831,140
2	1	0	585553,640
2	1	1	585578,557
Costanti spettroscopiche			
B_0 (MHz)	146424,6233(13)		
D_J (MHz)	4,52667(19)		
D_{JK} (MHz)	-6,2292(7)		

Tab. 4.4: Frequenze delle transizioni e delle costanti rotazionali dello ione $^{34}\text{SH}_3^+$. L'incertezza sulle frequenze per la propagazione degli errori è stata considerata 20 kHz.

Consideriamo ora la specie asimmetrica SHD_2^+ .

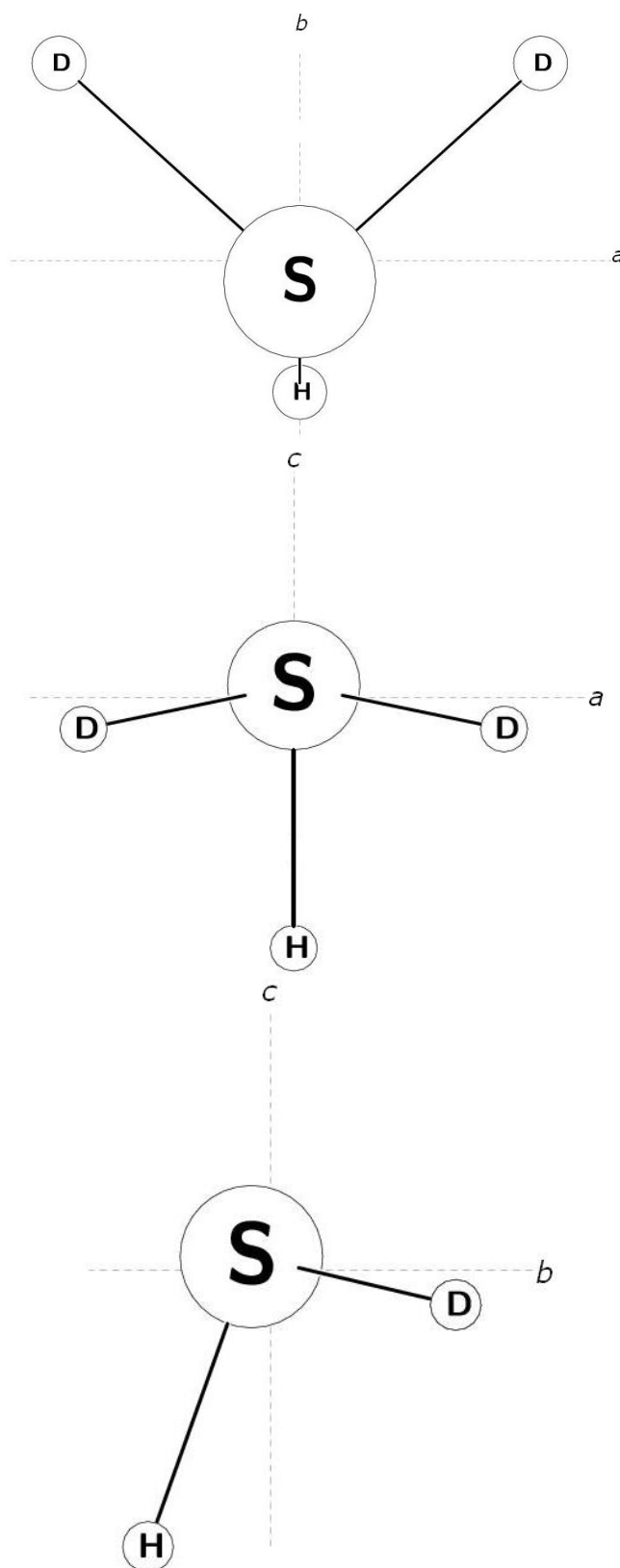


Fig. 4.2: Illustrazione della disposizione degli assi principali a , b , c per lo ione SHD_2^+ .

Le specie SH_3^+ e SD_3^+ sono molecole top-simmetriche oblate a simmetria C_{3v} . Queste molecole avranno uno degli assi principali d'inerzia, l'asse c quello avente il momento d'inerzia maggiore, coincidente con l'asse di simmetria della molecola e quindi sarà: $I_a = I_b < I_c$.

Per verificare se la molecola ha uno spettro rotazionale osservabile occorre calcolarne il momento di dipolo. La struttura dello ione SHD_2^+ si può ricavare per singola sostituzione con un atomo d'idrogeno sulla molecola di SD_3^+ , oppure per doppia sostituzione di deuterio sulla molecola di SH_3^+ . La molecola avrà una componente del momento di dipolo $\bar{\mu}$ lungo l'asse b ed una componente sull'asse c .

Assumendo $\mu = 1,474$ D per SD_3^+ [23] e trasformando $\bar{\mu}$ nel sistema principale di coordinate di SHD_2^+ , si trova che $\mu_c = 1,15$ D e $\mu_b = 0,92$ D: possono quindi essere osservati gli spettri sia di tipo c che di tipo b .

Le costanti rotazionali sono state stimate dalla struttura di equilibrio *ab-initio* e quindi scalate allo stesso modo delle costanti stimate per lo ione SD_3^+ , con un'ulteriore correzione derivata dal rapporto tra le costanti rotazionali della fosfina PH_3 e quelle di PHD_2 [24]. Un'operazione simile è stata fatta anche per ottenere le costanti di distorsione centrifuga.

Transizione	Frequenza (MHz)	Oss. – calc.^a (kHz)*
2 _{2,0} ← 1 _{1,0}	390367,463	2
2 _{1,1} ← 1 _{0,1}	370519,259	8
2 _{2,1} ← 1 _{1,1}	399004,583	4
3 _{3,0} ← 2 _{2,0}	595383,092	6
3 _{2,1} ← 2 _{1,1}	560235,664	3
3 _{3,1} ← 2 _{2,1}	601396,179	-4
3 _{1,2} ← 2 _{0,2}	558660,698 [♦]	-5
3 _{2,2} ← 2 _{1,2}	577088,640 [♦]	-5
2 _{1,2} ← 1 _{0,1}	314718,594	29
2 _{2,1} ← 1 _{1,0}	380398,483	1
2 _{2,0} ← 1 _{1,1}	408973,555	-4
3 _{0,3} ← 2 _{1,2}	443907,207 [♦]	-17
3 _{1,3} ← 2 _{0,2}	451068,029 [♦]	-17
3 _{2,2} ← 2 _{1,1}	521287,982	-31
3 _{3,1} ← 2 _{2,0}	591427,204	0
4 _{0,4} ← 3 _{1,3}	587440,846 [♦]	1
4 _{1,4} ← 3 _{0,3}	589319,454 [♦]	1
4 _{2,3} ← 3 _{1,2}	653632,054	13
σ_{fit}^b /kHz	19	

Tab. 4.5: Frequenze delle transizioni dello ione SHD_2^+ .

^a Confronto con i valori calcolati utilizzando la rappresentazione di Watson riduzione A' .

^b $\left[\sqrt{\frac{\sum(\text{oss.} - \text{calc.})^2}{\text{gradidilibertà}}} \right]$; [♦] Componenti K analizzate a parte.

Sono state osservate 18 righe del ramo R , con J da 1 a 3, riportate nella tabella 4.5: otto di tipo c con $K_c = 0, 1, 2$ e dieci di tipo b con $K_c = 1 \leftarrow 0, 0 \leftarrow 1, 2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2, 4 \leftarrow 3$. Questi dati hanno permesso di ottenere tutte e cinque le costanti quantiche di distorsione centrifuga.

Le frequenze trovate sono state fittate attraverso un hamiltoniano per un rotatore asimmetrico utilizzando sia la rappresentazione I' della riduzione A di Watson sia la rappresentazione III' della riduzione S di Watson [25]

Sono però sorti problemi nel fit con le righe di alcuni doppietti K contrassegnate dal simbolo (\star) nella tabella 4.6: $J = 4_{0/1,4} \leftarrow 3_{1/0,3}$, $J = 3_{1/2,2} \leftarrow 2_{0/1,2}$ e $J = 3_{0/1,3} \leftarrow 2_{1/0,2}$.

Queste componenti infatti mostravano residui maggiori di 150 kHz, con segno opposto; questa anomalia non scompare includendo nell'analisi centrifuga le costanti sestiche, inoltre essa non è presente nello spettro rotazionale della specie PHD_2 , la cui previsione deriva da un set di parametri di distorsione centrifuga fino all'ottavo ordine [26].

Una possibile spiegazione poteva essere la presenza di uno spostamento per effetto Stark causato dal campo elettrico della scarica in cui sono prodotti gli ioni; un effetto simile era stato osservato nell'analisi dei doppietti / negli stati eccitati di bending di alcune transizioni dello ione DCO^+ [27]. Questa ipotesi avrebbe però implicato l'osservazione di un ampio allargamento delle transizioni con $K \neq 0$ della specie simmetrica a causa della comparsa della struttura M , prodotta dall'effetto Stark del primo ordine. Poiché non è stato osservato quest'ultimo effetto, l'ipotesi è stata scartata e l'effetto è tuttora in attesa di spiegazione.

La media delle frequenze osservate delle componenti di questi doppietti K , non è affetta da alcuno spostamento e può essere utilizzata nell'analisi eseguita con il programma di fit (SPFIT di Pickett [28]), assumendo che le due componenti del doppietto appaiano non risolte.

Le costanti spettroscopiche che si sono ricavate dal fit con questa procedura non differivano da quelle calcolate inserendo le frequenze realmente osservate, ma il valore delle deviazioni standard σ_{fit} è diminuito a 19 kHz e 21 kHz, nel caso rispettivamente della riduzione A ed S .

Le costanti spettroscopiche di SHD_2^+ sono riportate nella tabella 4.6 per entrambe le riduzioni A e S .

Costanti spettroscopiche SHD₂⁺	
<i>Rappresentazione I' di Watson riduzione A</i>	
A₀ (MHz)	103327,92014(847)
B₀ (MHz)	89077,3239(106)
C₀ (MHz)	70472,74887(659)
Δ_J (kHz)	1263,280(533)
Δ_{JK} (kHz)	-1638,10(205)
Δ_K (kHz)	3525,31(160)
δ_J (kHz)	366,815(321)
δ_K (kHz)	-1114,30(164)
<i>Costanti rotazionali determinabili di Watson^a</i>	
A₀ (MHz)	103330,4467(91)
B₀ (MHz)	89079,707(11)
C₀ (MHz)	70472,1424(69)
<i>Rappresentazione III' di Watson riduzione S</i>	
A₀ (MHz)	103329,91703(915)
B₀ (MHz)	89078,0237(123)
C₀ (MHz)	70470,81449(686)
D_J (kHz)	1809,575(343)
D_{JK} (kHz)	-984,86(139)
D_K (kHz)	-295,07(144)
d₁ (kHz)	-288,414(369)
d₂ (kHz)	-382,100(283)

Tab. 4.6: Costanti spettroscopiche dello ione SHD₂⁺.
^aWatson [25]

Visti i buoni risultati ottenuti con la specie SHD₂⁺, sono state fatte le previsioni per lo spettro dell'altro isotopologo asimmetrico dello ione solfonio, SH₂D⁺: poche transizioni però cadevano in questa regione dello spettro e non si è riusciti ad arrivare ad un'assegnazione certa di alcune transizioni osservate.

4.2 STRUTTURA MOLECOLARE DELLO IONE SOLFONIO

4.2.1 Lavori precedenti

La struttura di equilibrio dello ione solfonio è stata calcolata tramite diversi calcoli *ab initio* [23 e riferimenti in esso riportati].

La struttura è stata ricavata invece da costanti rotazionali dello stato fondamentale determinate sperimentalmente da Araki ed altri [18] che hanno determinato la struttura media r_z delle specie SH_3^+ e SD_3^+ , dalla quale hanno poi stimato la struttura di equilibrio r_e . Hanno utilizzato le costanti B_0 per SH_3^+ [16] e per SD_3^+ [18], ottenute da misure nella regione sub-millimetrica, e la costante C_0 per SH_3^+ da misure nell'infrarosso [15].

Nel nostro laboratorio [19] è stata determinata la struttura di sostituzione r_s , utilizzando oltre alle costanti elencate prima, anche la costante B_0 della specie $^{34}\text{SD}_3^+$ e la costante C_0 per lo ione SD_3^+ [17] derivata da misure nell'infrarosso, che però ha una bassa precisione.

4.2.2 Misure effettuate

La struttura molecolare degli ioni molecolari top-simmetrici SH_3^+ e SD_3^+ è stata derivata dalle costanti dei cinque isotopologhi osservati: le costanti B_0 delle quattro specie simmetriche (SD_3^+ , $^{34}\text{SD}_3^+$, SH_3^+ e $^{34}\text{SH}_3^+$) e le costanti A_0 , B_0 e C_0 della specie asimmetrica SHD_2^+ .

I parametri che definiscono la struttura sono:

1. la distanza di legame S—H (S—D), r_{SH} (r_{SD});
2. l'angolo tra il legame S—H (S—D) e l'asse di simmetria ternario della molecola, β_{SH} ($< 90^\circ$).

Sono stati determinati differenti tipi di struttura, basati su diversi livelli di descrizione del contributo delle vibrazioni di punto zero (ϵ_0^α) descritti nel capitolo 1, ed i cui risultati sono riportati nella tabella 4.7.

Il confronto tra i vari tipi di struttura è stato fatto utilizzando i valori della distanza di legame r_{SH} . Per quanto riguarda invece l'angolo β_{SH} , non si possono apprezzare variazioni significative utilizzando i differenti tipi di struttura, dato che l'incertezza statistica è maggiore rispetto al caso della distanza di legame.

Struttura/metodo	SH₃⁺		SD₃⁺	
	r_{SH}^a	β^b	r_{SD}^a	β^b
r₀	1,35878	57,871	1,35598	57,803
r_s^c /Chutjian	1,35366(31)	57,812(51)	1,35371(35)	57,808(49)
r_s^c /Chutjian mod.	1,35204(85)	57,768(65)	1,35208(88)	57,765(63)
r_s^c /di- o monosostit.	1,353413(3)	57,885(2)	1,3539(21)	57,31(13)
r_z	1,364873(7)	57,6899(7)	1,360855(8)	57,7268(7)
r_e /da r_z	1,350620(34)	57,8209(23)		
r_m / r_m^(1r)	1,350557(54)	57,9435(56)		
r_e / teoria [23]	1,34974	57,79		

Tab. 4.7: Strutture determinate per lo ione solfonio.

^a Distanza di legame in Å;

^b Angolo tra il legame S—H o S—D e l'asse di simmetria della molecola C_{3v}, espresso in gradi;

^c Propagazione degli errori dalle incertezze sulle costanti rotazionali e sulla costante $h/8\pi^2 = 505379,0094(34)$ MHz amu Å²;

4.2.2.1 Struttura effettiva (r₀)

Questo tipo di struttura, determinata dai momenti d'inerzia dello stato fondamentale, non tiene conto delle vibrazioni di punto zero, che cambiano considerevolmente quando un atomo di idrogeno viene sostituito da uno di deuterio. La variazione è meno evidente se la sostituzione coinvolge atomi dalla massa simile, come i due isotopi dello zolfo ³²S e ³⁴S.

Quindi la struttura r₀ è stata derivata dalle costanti rotazionali B₀ delle specie ³⁴SD₃⁺ e ³⁴SH₃⁺: i valori delle distanze di legame per i due isotopi, r_{SH}⁰ e r_{SD}⁰, differiscono di 0,003 Å.

4.2.2.2 Struttura di sostituzione (r_s)

Il metodo di sostituzione è un metodo standard per eliminare il contributo ε₀^α, pur usando le costanti rotazionali dello stato fondamentale: i contributi vibrorotazionali vengono considerati costanti nella sostituzione isotopica.

Utilizzando SH₃⁺ e SD₃⁺ come specie parente, sono state utilizzate tre differenti procedure per determinare la posizione degli atomi d'idrogeno e di deuterio:

1. tripla sostituzione degli atomi di idrogeno, per determinare la struttura di SD₃⁺, o di deuterio, per determinare la struttura di SH₃⁺, utilizzando le equazioni di Chutjian [29];
2. il metodo di Chutjian modificato [30];
3. singola sostituzione in SD₃⁺, utilizzando le equazioni di Kraitchmann [31] oppure per doppia sostituzione in SH₃⁺ usando

le formule di Li [32], utilizzando le costanti rotazionali della specie asimmetrica.

La coordinata dell'atomo di zolfo sull'asse z (z_s) è stata determinata, in entrambe le specie parenti, per sostituzione con l'isotopo ^{34}S . Dato che il valore ottenuto era molto piccolo (0,0624 Å in SH_3^+ e 0,1148 Å in SD_3^+), poteva essere poco accurato [33], ma visto che le distanze di legame ottenute con lo stesso metodo di sostituzione per le due specie parenti erano in accordo tra loro, il valore di z_s è stato considerato attendibile.

I metodi utilizzati richiedevano anche la conoscenza della costante rotazionale C_0 per entrambe le specie parenti: siccome la costante C_0 della specie SD_3^+ era stata determinata da misure nell'infrarosso con una bassa precisione [17], il suo valore è stato stimato dalla costante rotazionale della specie asimmetrica, utilizzando il sistema descritto da Halonen e Mills [34].

I momenti d'inerzia della specie SHD_2^+ sono stati corretti per la parte armonica del contributo delle vibrazioni di "punto zero" $\varepsilon_{0(\text{arm.})}^\alpha$, come descritto nel paragrafo 1.3.4, ottenendo I_z^a , I_z^b e I_z^c . Si è poi utilizzata la relazione:

$$I_z^c(\text{SD}_3^+) = (I_z^c + I_z^b - I_z^a)(\text{SHD}_2^+) \quad (4.2)$$

per ricavare infine il valore del momento d'inerzia dello stato fondamentale relativo all'asse c (I_0^c) per SD_3^+ .

Il valore così stimato per la costante C_0 era pari a 63579, (50) MHz.

Dalla tabella 4.7 si può vedere che i valori delle distanze di legame ricavate con i metodi di tripla sostituzione e doppia sostituzione sono in accordo per le due specie. Sono minori del valore r_0 della lunghezza di legame effettiva, ma ancora maggiori della distanza di equilibrio sia teorica sia stimata con i metodi descritti nei successivi paragrafi.

Questa differenza si ha perché il contributo ε_0^α è stato considerato invariante per sostituzione isotopica, ma questa assunzione non è corretta in particolare per la tripla sostituzione $\text{SH}_3^+ \rightarrow \text{SD}_3^+$ a causa della variazione di massa tra idrogeno e deuterio.

Il metodo di Chutjian modificato, che considera differenti contributi ε_0^c per il momento d'inerzia dello stato fondamentale I_0^c di SH_3^+ e SD_3^+ , porta ad un valore di r_{SH} inferiore di 0,0015 Å rispetto a quello degli altri metodi di sostituzione, ma comunque ancora maggiore della distanza di equilibrio.

4.2.2.3 Struttura media (r_z)

In questo tipo di struttura gli effetti delle vibrazioni di punto zero sui momenti d'inerzia dello stato fondamentale vengono presi in considerazione solo per la parte armonica, come descritto nel paragrafo 1.3.4.

$$\varepsilon_0^\alpha = \varepsilon_{0(\text{arm.})}^\alpha + \varepsilon_{0(\text{anarm.})}^\alpha \quad (4.3)$$

Utilizzando un campo di forza armonico *ab initio* [23] è stato derivato il momento d'inerzia medio di punto zero, definito come:

$$I_z^\alpha = I_0^\alpha - \varepsilon_{0(\text{arm.})}^\alpha \quad (4.4)$$

La struttura media è stata calcolata per SH_3^+ e SD_3^+ , dato che i contributi ε_0^α sono diversi per le due specie isotopiche, mentre sono stati considerati uguali per gli isotopologi contenenti ^{34}S .

I valori r_{SH}^z e r_{SD}^z sono stati ricavati da un fit ai minimi quadrati dei momenti d'inerzia mediati al "punto zero" I_z^b e I_z^c per SH_3^+ e SD_3^+ , considerando I_z^c per quest'ultima specie ricavato dell'espressione 4.2, e I_z^b per $^{34}\text{SH}_3^+$ o $^{34}\text{SD}_3^+$.

La struttura di equilibrio (r_e) può essere stimata da r_z assumendo "l'approssimazione biatomica" descritta da Oka e Morino [35], secondo la quale la differenza tra le due distanze di legame è:

$$r_{SH/D}^z - r_e \propto \frac{1}{\sqrt{\mu_{H/D}}} \quad (4.5)$$

dove $\mu_{H/D}$ è la massa ridotta di SH o SD.

Da questa espressione risulta [24]:

$$r_e = \frac{r_{SH}^z \sqrt{\mu_H} - r_{SD}^z \sqrt{\mu_D}}{\sqrt{\mu_H} - \sqrt{\mu_D}} \quad (4.6)$$

Il valore r_e che si ottiene è circa 0,003 Å più piccolo di r_s e si discosta dal valore teorico di 0,0009 Å.

4.2.2.4 Struttura "least-squares mass dependence" (r_m)

Watson e collaboratori [36], mostrando come il contributo ε_0^α sia principalmente una funzione omogenea di grado $\frac{1}{2}$ delle masse atomiche, ne hanno proposto un modello esplicito in termini di diversi parametri aggiustabili pesati per la massa.

Questi parametri, assieme ai parametri strutturali, vengono determinati tramite un *fit* ai minimi quadrati dell'espressione:

$$I_0^\alpha = I_m^\alpha + c_m (I_m^\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Siccome si sono utilizzate anche le costanti rotazionali della specie asimmetrica, per poter tenere conto delle possibili traslazioni e rotazioni del sistema di assi principale dovute alle sostituzioni dei vari atomi, si è utilizzato il modello $r_m^{(1r)}$:

$$I_0^{\xi\eta} = I_m^{\xi\eta} + c_{\xi\eta} (I_m^{1/2})^{\xi\eta} \quad (4.8)$$

nella quale $c_{\xi\eta}$ è una matrice simmetrica 3x3, i cui elementi diversi da zero sono c_a , c_b , c_c e c_{bc} .

I coefficienti c_i , la distanza di legame r_{SH} e l'angolo β_{SH} sono stati ottenuti da un fit ai minimi quadrati delle costanti rotazionali B_0 delle specie SH_3^+ , $^{34}\text{SH}_3^+$, SD_3^+ , $^{34}\text{SD}_3^+$ e SHD_2^+ , delle costanti C_0 delle specie SH_3^+ e

SHD₂⁺ e della costante A_0 di SHD₂⁺, utilizzando il programma STRFIT di Kisiel [37, 38].

Il valore trovato in questo modo per la distanza di legame SH differisce di 0,00006 Å dal valore di r_{e1} , calcolato tramite r_z , e di 0,0008 Å dal valore teorico di r_e : questi risultati confermano che questo tipo di metodo permette di calcolare distanze di legame molto vicine al loro valore all'equilibrio ricorrendo alle sole costanti dello stato fondamentale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, <<http://www.ph1.uni-koeln.de/vorhersagen/>>.
- [2] T.J. Millar, E. Herbst, *Astron. Astrophys.*, **231** 466–472 (1990).
- [3] B.E. Turner, *Astrophys. J.*, **455**, 556–573 (1995); **461** 246–264 (1996); **468** 694–721 (1996).
- [4] M. Yamada, Y. Osamura, R.I. Kaiser, *Astron. Astrophys.* 395 (2002) 1031–1044.
- [5] S. S. Prasad, W. T. Huntress Jr., *Astrophys. J.*, **260**, 590–598 (1982).
- [6] V. Wakelam, P. Caselli, C. Ceccarelli, E. Herbst, A. Castets, *Astron. Astrophys.*, **422**, 159–169 (2004).
- [7] V. Wakelam, C. Ceccarelli, A. Castets, B. Lefloch, L. Loinard, A. Faure, N. Schneider, J.-J. Benayoun, *Astron. Astrophys.*, **437**, 149–158 (2005).
- [8] E. Herbst, D.J. Defrees, W. Koch, *Month. Not. Royal Astron. Soc.*, **237**, 1057–1065 (1989).
- [9] A.G.G.M. Tielens, L.J. Allamandola, in: D.J. Hollenbach, H.A. Thronson Jr. (Eds.), *Interstellar Processes*, Reidel, Dordrecht, pp. 397–469 (1987).
- [10] S.B. Charnley, *Astrophys. J.*, **481**, 396–405 (1997).
- [11] C. Vastel, T.G. Phillips, C. Ceccarelli, J. Pearson, *Astrophys. J.*, **593**, L97–L100 (2003).
- [12] T. Nakanaga, T. Amano, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 195–199 (1987).
- [13] S. Saito, S. Yamamoto, T. Amano, *Astrophys. J.*, **314**, L27–L28 (1987).
- [14] T. Amano, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **126**, 177–182 (1987).
- [15] T. Nakanaga, T. Amano, *J. Mol. Spectr.*, **133**, 201–216 (1989).
- [16] S.K. Lee, H. Ozeki, S. Saito, S. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 21–23 (1994).
- [17] C. Xia, M.M. Sanz, S.C. Foster, *J. Mol. Spectr.*, **188**, 175–181 (1998).
- [18] M. Araki, H. Ozeki, S. Saito, *J. Mol. Spectr.*, **192**, 228–230 (1998).
- [19] L. Dore, C. Degli Esposti, A. Mazzavillani, G. Cazzoli, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 489–492 (1999).
- [20] F. Tinti, L. Bizzochi, C. Degli Esposti, L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **240**, 202–209 (2006)
- [21] L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **221**, 93 (2003).
- [22] J.-F. D'Eu, B. Lemoine, F. Rohart, *J. Mol. Spectr.*, **212**, 96–110 (2002).
- [23] P. Botschwina, A. Zilch, H.-J. Werner, P. Rosmus, E.-A. Reinsch, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5107–5116 (1986).
- [24] G. A. McRae, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectr.*, **116**, 58–70 (1986).

- [25] J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, J. R. Durig Ed., Elsevier, Amsterdam, vol. **6**, ch. 1, pp 1-89 (1977).
- [26] O. N. Ulenikov, H. Bürger, W. Jerzembeck, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, O. L. Petrunina, *J. Mol. Spectr.*, **599**, 225-237 (2001).
- [27] L. Dore, S. Beninati, C. Puzzarini, G. Cazzoli, *J. Chem. Phys.*, **118**, 7857-7862 (2003).
- [28] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectr.*, **148**, 371-377 (1991).
- [29] A. Chutjian, *J. Mol. Spectrosc.*, **14**, 361-370 (1964).
- [30] L. Dore, C. Degli Esposti, A. Mazzavillani, G. Cazzoli, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 489-492 (1999).
- [31] W. Gordy, R.L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed., Wiley, New York, 1984, p. 660.
- [32] Y.S. Li, K.L. Kizer, J.R. Durig, *J. Mol. Spectrosc.*, **24**, 430-440 (1972).
- [33] J. Demaison, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.*, **215**, 78-84 (2002), e articoli in esso citati.
- [34] L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectr.*, **73**, 494-502 (1978).
- [35] T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 300-314 (1962).
- [36] J.K. Watson, A. Roytburg, W. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.*, **196**, 102-119 (1999).
- [37] Z. Kisiel, *J. Mol. Spectr.*, **218**, 58-67 (2003).
- [38] Z. Kisiel, PROSPE-Programs for Rotational SPECTroscopy, <<http://info.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe.htm/>>.

CAPITOLO 5

5.1 LO IONE DIAZENILIO ED ISOTOPOMERI: IMPORTANZA ASTROFISICA

Lo ione diazenilio N_2H^+ è stato uno dei primi ioni molecolari osservati nello spazio [1] ed è una specie molto importante in campo astrochimico: viene utilizzato per testare i modelli di chimica interstellare che stimano l'abbondanza di N_2 , fondamentale per comprendere tutta la chimica dell'azoto nelle remote regioni dello spazio.

Sfortunatamente N_2H^+ è una specie solitamente otticamente spessa e facilmente auto-assorbente: una via più semplice per derivare l'abbondanza di questa specie è utilizzare le righe otticamente sottili delle rare specie isotopiche, assumendo che il rapporto tra queste specie e quella con abbondanza isotopica maggiore sia noto[2].

Nell'atmosfera terrestre il rapporto isotopico $N/^{15}N$ è 272: questo valore può variare notevolmente nei vari oggetti del sistema solare e nelle differenti regioni dello spazio in un intervallo che va da <200 a 600.

Il frazionamento isotopico dell'azoto nelle nubi interstellari non è solo dato dal semplice rapporto tra le specie isotopiche, ma dipende da molti fattori [3, 4] e sembra influenzato dalle reazioni di scambio ione-molecola che coinvolgono i differenti isotopomeri. È dipendente dalla temperatura ed è in generale più evidente alle basse temperature: per questa ragione le giovani e fredde nubi interstellari sono potenzialmente il luogo migliore per osservare le specie isotopiche.

La prima ed unica osservazione di specie isotopiche dello ione diazenilio in una nube interstellare ha riguardato la transizione $J = 1 \leftarrow 0$ a circa 90 GHz dei due ioni $H^{15}NN^+$ e $HN^{15}N^+$ [2].

5.2 RISULTATI SPERIMENTALI

5.2.1 Misure effettuate

Nel nostro laboratorio sono stati studiati per la prima volta quattro isotopologi contenenti ^{15}N dello ione molecolare diazenilio, nelle loro abbondanze naturali.

Gli ioni sono stati osservati nella regione di frequenza 270-760 GHz e sono: N^{15}NH^+ e $^{15}\text{NNH}^+$ (transizioni da $J = 3 \leftarrow 2$ a $J = 8 \leftarrow 7$) e N^{15}ND^+ e $^{15}\text{NND}^+$ (transizioni da $J = 4 \leftarrow 3$ a $J = 10 \leftarrow 9$).

Gli spettri sono stati ottenuti utilizzando lo spettrometro millimetrico descritto in dettaglio nel capitolo 2. Le specie sono state osservate nella colonna negativa di una scarica a bagliore, utilizzando una miscela gassosa costituita da N_2 e H_2 o D_2 , per le specie deuterate, in rapporto 1:1 (~ 3 mTorr) con argon come gas di trasporto, ottenendo una pressione totale in cella di circa 10 mTorr.

La scarica a corrente alternata utilizzata aveva una corrente di 4 o 8 mA, a seconda della specie osservata: la cella è stata raffreddata tramite circolazione esterna di azoto liquido ad una temperatura di circa 85 K ed è stato inoltre applicato un campo magnetico per tutta la lunghezza della cella di circa 165 G.

Un tipico spettro è stato registrato facendo variare avanti e indietro la frequenza nell'intervallo di scansione scelto, a step di 10 kHz e con una velocità di circa $2 \text{ MHz}\cdot\text{s}^{-1}$, utilizzando una costante di tempo dell'amplificatore Lock-In di 10 o 30 ms ed un'ampiezza di modulazione 3-4 volte più bassa della larghezza di riga. Le condizioni sperimentali sono state ottimizzate per migliorare il rapporto segnale/rumore delle righe delle specie osservate, dato che alcune transizioni erano deboli.

Per ogni specie isotopica sono state registrate 6/8 transizioni (tab. 5.1-5.2), che hanno consentito di ottenere parametri rotazionali molto precisi.

L'analisi del profilo di riga è stata ricavata utilizzando il modello Speed Dependent Voigt [5-7].

La figura 5.1 riporta la transizione $J = 10 \leftarrow 9$ della specie N^{15}ND^+ , la più alta in frequenza di questa serie di misure.

I dati sperimentali sono stati analizzati in una procedura ai minimi quadrati, secondo l'espressione standard della frequenza per una transizione rotazionale $J + 1 \leftarrow J$ di una molecola lineare:

$$\nu_0 = 2B_0(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 \quad (5.1)$$

dove B_0 è la costante rotazionale e D_J è la costante di distorsione centrifuga quartica.

Le tabelle 5.1 - 5.4 riportano i valori delle frequenze osservate e le costanti ricavate dal fit per tutte e quattro le specie isotopiche.

Per lo ione $^{15}\text{NNH}^+$, nel fit è stata inclusa la riga $J = 1 \leftarrow 0$ alla frequenza di 90263,8330(10) GHz [8], che però è splittata in tre componenti, $\Delta F = 0, \pm 1$, a causa dall'accoppiamento elettrico di quadrupolo dovuto al nucleo ^{14}N .

La frequenza di ogni componente viene espressa tramite la costante di accoppiamento quadrupolare, eQq , secondo l'espressione [9]:

$$\nu = \nu_0 - eQq[Y(J+1, I, F') - Y(J, I, F)] \quad (5.2)$$

dove $Y(J, I, F)$ è la funzione di Casimir e ν_0 è la frequenza centrale della riga idealmente priva di struttura iperfine. Utilizzando la 5.2, per ogni componente, si ricava una frequenza centrale ν_0 : la media dei tra valori è stata assunta come frequenza della transizione rotazionale $J = 1 \leftarrow 0$, utilizzata nell'analisi.

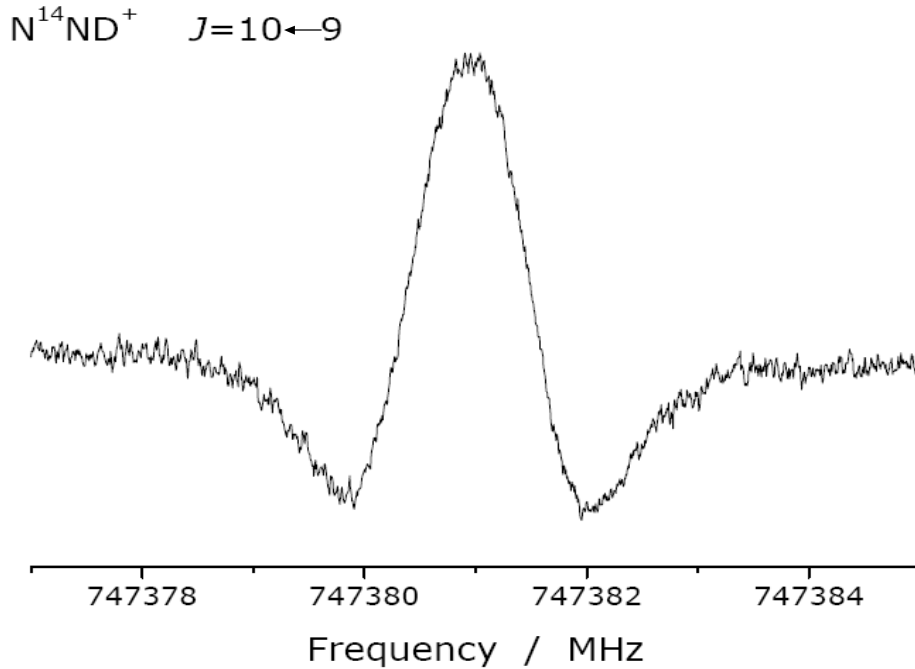


Fig. 5.1: Transizione $J=10 \leftarrow 9$ dello ione molecolare $N^{15}ND^+$.

$^{15}NNH^+$				$N^{15}NH^+$	
J'	J	Frequenza (MHz)	Residuo (kHz)	Frequenza (MHz)	Residuo (kHz)
3	2	270783,5718	-3,6	273608,9847	0,4
4	3	361035,5207	1,4	364802,5359	1,7
5	4	451279,5383	2,1	455987,9887	0,1
6	5	541513,6453	0,7	547163,3235	-0,1
7	6	631735,8607	-1,9	638326,5115	-3,7
8	7	721944,2092	0,4	729475,5419	2,3
Costanti rotazionali					
B_0 (MHz)		45132,08219(21)		45603,01530(22)	
D_J (kHz)		82,5713(22)		84,3287(23)	
σ^a		2,3		4,5	

Tab. 5.1.: Frequenza delle transizioni osservate e costanti rotazionali calcolate per la specie $^{15}NNH^+$ e $N^{15}NH^+$.

$$^a \text{deviazione standard del fit: } \sqrt{\frac{\sum (\text{residuo} / \text{incertezza})^2}{\text{gradi di libertà}}}$$

		$^{15}\text{NND}^+$		N^{15}ND^+	
J'	J	Frequenza (MHz)	Residuo (kHz)	Frequenza (MHz)	Residuo (kHz)
4	3	299029,8032	7,6	304058,9390	-2,9
5	4	373776,8764	0,8	380062,9784	0,4
6	5	448517,0469	3,8	456059,8835	2,4
7	6	523248,9092	-6,2	532048,2242	-0,4
8	7	597971,1060	-4,2	608026,5838	1,8
9	8	672682,2395	-5,4	683993,5238	-2,8
10	9	747380,9438	6,8	759947,6328	0,8
Costanti rotazionali					
B_0 (MHz)		37380,56779(45)		38009,26986(16)	
D_J (kHz)		57,6047(31)		59,4413(11)	
σ^a		6,4		2,3	

Tab. 5.2.: Frequenza delle transizioni osservate e costanti rotazionali calcolate per la specie $^{15}\text{NND}^+$ e N^{15}ND^+ .

5.2.2 Conclusioni

È stata inoltrata, al radiotelescopio IRAM 30 m (Sierra Nevada, Spagna) una proposta di osservazione di $^{15}\text{NNH}^+$ e N^{15}NH^+ nella nube quiescente L1544. La temperatura di questa nube pre stellare è solo circa 6 K [10], è quindi atteso un consistente frazionamento isotopico, con conseguente arricchimento di molecole contenenti ^{15}N nella fase gassosa. Le osservazioni radio-astronomiche si propongono di verificare queste previsioni che, qualora confermate, potrebbero svelare l'origine del materiale ricco in ^{15}N rinvenuto nelle particelle di polvere interplanetarie raccolte dalla missione spaziale *STARDUST* [11, 12].

Bibliografia

- [1] P. Thaddeus, B. E. Turner, *ApJ.*, **201**, L25-L26 (1975).
- [2] R. A. Linke, M. Guélin, W. D. Langer, *ApJ.*, **271**, L85-L88 (1983).
- [3] R. Terzieva, E. Herbst, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **317**, 563-568, (2000).
- [4] S. D. Rodgers, S. B. Charnley, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **352**, 600-604, (2004).
- [5] G. Cazzoli e L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **141**, 49-58 (1990).
- [6] L. Dore, *J. Mol. Spectr.*, **221**, 93 (2003).
- [7] J.-F. D'Eu, B. Lemoine, F. Rohart, *J. Mol. Spectr.*, **212**, 96-110 (2002).
- [8] C. S. Gudeman, PhD Thesis, University of Wisconsin-Madison (1982).
- [9] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra*, John Wiley & Sons, New York (1984) pag. 408.
- [10] A. Crapsi, P. Caselli, M. C. Walmsley, M. Tafalla, *A&A*, **470**, 221 (2007).
- [11] S. Maret, E. A. Bergin, C. J. Lada, *Nature*, **442**, 425 (2006).
- [12] S. Messenger, *Nature*, **404**, 968 (2000).

CAPITOLO 6

6.1 IL NUOVO STRUMENTO: PRINCIPI TEORICI

6.1.1 Scopo del nuovo spettrometro

La maggior parte delle reazioni chimiche procede attraverso reazioni elementari che coinvolgono specie transienti altamente instabili, quali ioni molecolari e radicali. La spettroscopia ad alta risoluzione in fase gassosa permette di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura di queste specie, ma la loro intrinseca instabilità rende necessario l'utilizzo di tecniche molto sensibili per poterne registrare gli spettri.

Esistono due ostacoli sperimentali fondamentali da superare:

1. generare la specie con densità sufficiente da poterla rivelare;
2. ottenere spettri ad alta risoluzione analizzabili in presenza di concentrazioni molto elevate di molecole dei precursori.

Gli strumenti più comuni per generare ioni molecolari o specie radicaliche utilizzano scariche elettriche in lunghe celle raffreddate criogenicamente. Plasmi uniformi con densità molecolari elevate si ottengono con catodi a geometria cava e scariche a bagliore negative, supportate da un campo magnetico, come ad esempio lo spettrometro presente nel nostro laboratorio e descritto nel capitolo 2.

Molti gruppi di ricerca utilizzano queste celle accoppiate con sorgenti che lavorano nelle diverse regioni dello spettro elettromagnetico dalle microonde all'ultravioletto, a seconda delle righe spettrali che si intendono osservare.

L'ambiente che si crea nella scarica presenta però due svantaggi che danneggiano la rilevazione spettroscopica: le elevate temperature rotazionali, vibrazionali e traslazionali che si hanno in queste condizioni determinano una congestione spettrale (dovuta a bande vibrazionali calde

ed all'eccitazione termica degli stati rotazionali più alti), e inoltre la risoluzione spettrale è limitata dall'allargamento Doppler.

Per ovviare a questi problemi nei decenni passati molti sforzi sono stati fatti per cercare di combinare le densità elevate che si ottengono nelle sorgenti a scarica elettrica con le efficienti proprietà di raffreddamento dell'espansione supersonica in fascio (jet).

I fasci molecolari supersonici vengono prodotti facendo passare un gas ad alta pressione, attraverso un effusore (nozzle) di piccole dimensioni, in una camera sottovuoto: il gas si espande adiabaticamente, creando un jet a temperature (4-30 K) e densità bassissime.

L'utilizzo dei fasci supersonici per ottenere fasci molecolari ad alta intensità è stato suggerito da Kantrowitz e Grey nel 1951 [1]. Da allora hanno avuto moltissime applicazioni in esperimenti chimici e fisici: per quanto riguarda l'applicazione alla spettroscopia rotazionale, gli spettri a microonde di specie "raffreddate" in jet sono ottenuti utilizzando prevalentemente due tecniche, risonanza elettronica a fasci molecolari (MBER) e la spettroscopia microonde a trasformata di Fourier (FTMW).

Per transizioni nella regione millimetrica e sub-millimetrica dello spettro si utilizzano metodi di assorbimento diretto.

Sono utilizzati da tempo in vari gruppi di ricerca per lo studio sia di ioni molecolari e radicali [2, 3, 4], sia di complessi molecolari a legami deboli (van der Waals, legami ad idrogeno) neutri o ionici [5, 6, 7].

In questi tre anni di ricerca si è portata avanti la costruzione presso il nostro laboratorio di un nuovo spettrometro per esperimenti di fasci supersonici all'interno di una cavità Fabry-Pérot a specchi piani paralleli: la combinazione di questi due sistemi permette di aumentare la sensibilità rispetto a spettrometri simili esistenti [2, 5].

Una cavità ottica o risonatore ottico è costituita da una disposizione di specchi che forma una cavità risonante di un'onda stazionaria. Confinata in un risonatore la radiazione può essere riflessa molte volte dagli specchi e, a causa dell'effetto dell'interferenza, solo certe frequenze della radiazione vengono "sostenute", mentre le altre vengono soppresse a causa dell'interferenza distruttiva.

Il fattore di qualità di una cavità si può considerare proporzionale al cammino effettivo della radiazione all'interno di essa.

Il coefficiente di estinzione per le righe rotazionali comunemente osservate varia da 1 a 10^{-8} m^{-1} [8]. Quindi per ottenere un buon segnale di assorbimento il cammino della radiazione attraverso il campione deve essere molto lungo, dell'ordine di metri. Negli strumenti compatti una tale lunghezza viene normalmente raggiunta grazie a passaggi multipli della radiazione attraverso una cavità risonante internamente riflettente.

La configurazione preferita è una struttura aperta che permetta un facile accesso del campione gassoso.

Gli interferometri Fabry-Pérot costituiscono un tipo molto comune di cavità ottica.

Due sono i fattori importanti in una cavità risonante:

1. la forma degli specchi riflettenti che la costituiscono che possono essere piani, sferici cofocali oppure esistono anche cavità costituite da uno specchio sferico ed uno piano, dette semi-cofocali. La forma e la struttura della cavità è governata dalla

necessità di minimizzare le perdite per diffrazione della radiazione millimetrica.

2. Il fattore di riflessione o riflettività degli specchi utilizzati, che dovrà essere elevato, dato che la radiazione cala naturalmente in intensità ad ogni riflessione.

Il fattore di qualità della cavità risonante Q è legato alle caratteristiche della cavità stessa. Durante il periodo nel quale la radiazione rimane all'interno della cavità, essa fungerà da accumulatore di energia. Il tempo di permanenza è associato ad un largo numero di riflessioni su ogni specchio, ma a causa delle imperfezioni che questi possono avere, ci saranno perdite di energia dovute principalmente a:

1. riscaldamento per resistenza della superficie degli specchi;
2. altri meccanismi tra cui l'assorbimento di energia da parte della fase gassosa.

Il fattore Q è dato da:

$$Q = \omega (\text{energia accumulata} / \text{perdita di potenza della cavità})$$

dove ω (rad s^{-1}) è la frequenza angolare della radiazione millimetrica.

6.2 INTERFEROMETRI FABRY-PÉROT

L'interferometro Fabry-Pérot è uno strumento molto importante per l'ottica moderna, utilizzato in molti campi di ricerca quali ad esempio l'astrofisica e le telecomunicazioni (fibre ottiche). Fu sviluppato da Charles Fabry e Alfred Pérot nel lontano 1899 e si basa sull'interferenza multi raggio.

Gli interferometri Fabry-Pérot sono stati utilizzati in basso-ordine n d'interferenza come spettrometri e filtri d'interferenza, generalmente come filtri a banda passante stretta o larga e come filtri cut-off o cut-on nelle regioni dell'ultravioletto, del visibile e del vicino IR [9]. Trovano applicazione anche come interferometri multi raggio in alto-ordine ad alta risoluzione nella costruzione dei laser.

Gli interferometri Fabry Pérot sono essenzialmente costituiti da due riflettori o specchi paralleli riflettenti, che possono essere piani oppure sferici (Fig. 6.1), posti a una distanza d : essi inducono riflessioni multiple della radiazione incidente, responsabili della creazione di una figura d'interferenza (Fig 6.2) [10]. I picchi di alta trasmissione corrispondono alle interferenze costruttive (raggi trasmessi in fase), mentre i minimi di trasmissione corrispondono invece ad interferenze distruttive.

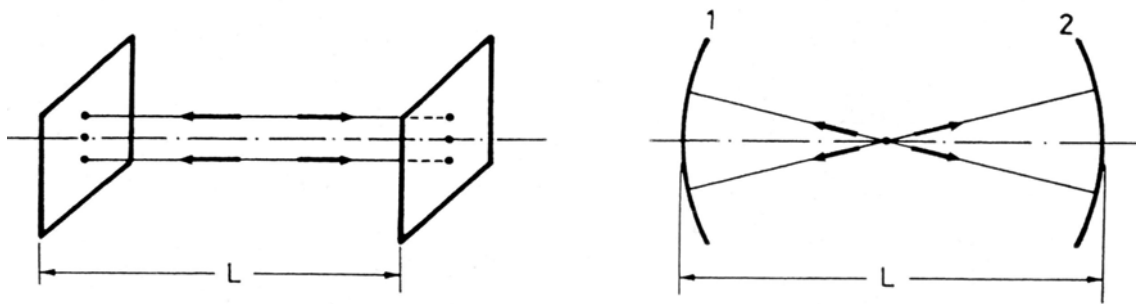


Fig. 6.1: Interferometro a specchi paralleli e sferici.

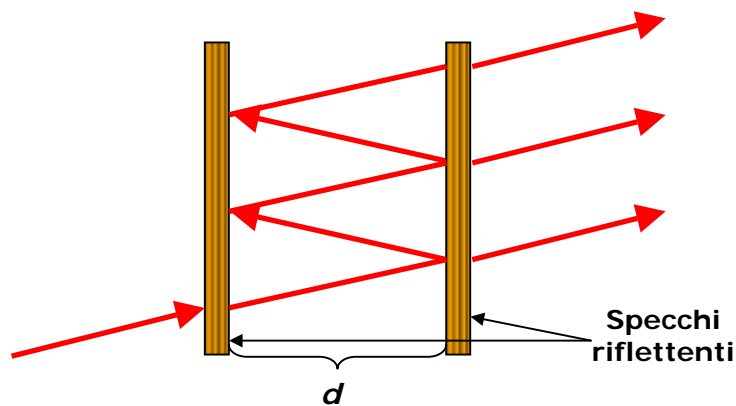


Fig. 6.2: Interferenza multi raggio in un interferometro Fabry-Pérot.

La trasmissione e la riflettività di un interferometro dipendono dalle proprietà ottiche degli specchi e sono fortemente dipendenti dalla frequenza della radiazione incidente.

Gli specchi sono caratterizzati da tre parametri: la riflettività R , un coefficiente di trasmissione T e da un parametro A che definisce l'assorbanza dello specchio, cioè la frazione di potenza incidente assorbita dallo specchio, legati tra loro dalla relazione [9-11]:

$$1 = A + T + R. \quad (6.1)$$

La trasmissione di un Fabry-Pérot con specchi uguali, in funzione della frequenza ν di una radiazione incidente avente direzione perpendicolare agli specchi, è data dal profilo di Airy (Fabry-Pérot ideale):

$$T(\nu) = \frac{\left(1 - \frac{A}{1-R}\right)^2}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \text{sen}^2 \delta} \quad (6.2)$$

con δ dato da:

$$\delta = \frac{2\pi d n_r \nu}{c} + \varphi \quad (6.3)$$

dove n_r è l'indice di rifrazione del mezzo, c la velocità della luce e φ è la differenza di fase tra due riflessioni successive.

La curva dell'intensità di trasmissione in funzione della frequenza della radiazione che si ottiene consiste in una serie di massimi (Fig. 6.3) che ricorrono quando $\text{sen}^2 \delta = 0$, cioè $\delta = m\pi$ con m intero positivo, che corrisponde ad un frequenza di:

$$\nu_{\max} = \frac{mc}{2d} \quad (6.4)$$

$$T(\nu_{\max}) = \left(1 - \frac{A}{1-R}\right)^2 \quad (6.5)$$

La distanza tra due massimi successivi viene definita *free spectral range* $\Delta\nu_{fsr}$:

$$\Delta\nu_{fsr} = \frac{c}{2d} \quad (6.6)$$

I minimi di trasmissione ricorreranno invece per $\text{sen}^2 \delta = 1$:

$$T(\nu_{\min}) = \frac{T(\nu_{\max})}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}} \quad (6.7)$$

Modificando la distanza d cambia la frequenza alla quale la cavità è risonante.

Definiamo ora la finezza o selettività del filtro ottico F , che è una misura della risoluzione spettrale dell'interferometro:

$$F = \frac{\Delta\nu_{fsr}}{\Delta\nu_c} \cong \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (\text{per } R > 0,6) \quad (6.8)$$

essa indica quanto stretto è il picco di trasmissione paragonato al free spectral range e solitamente assume valori molto maggiori di 1. $\Delta\nu_c$ indica la larghezza di picco a metà altezza.

Il potere risolvete dell'interferometro Q o fattore di qualità della cavità, che dipende quindi dalla riflettività degli specchi è dato da:

$$Q = \frac{\lambda n}{\Delta\lambda} = nF \quad (6.9)$$

dove n indica l'ordine di interferenza, mentre λ è la lunghezza d'onda del massimo di trasmissione e $\Delta\lambda$ la larghezza in lunghezza d'onda del picco a metà altezza.

Dal fattore Q è possibile ricavare la lunghezza equivalente del cammino della radiazione all'interno della cavità:

$$L_{equiv.} = \frac{Q\lambda}{2\pi} \quad (6.10)$$

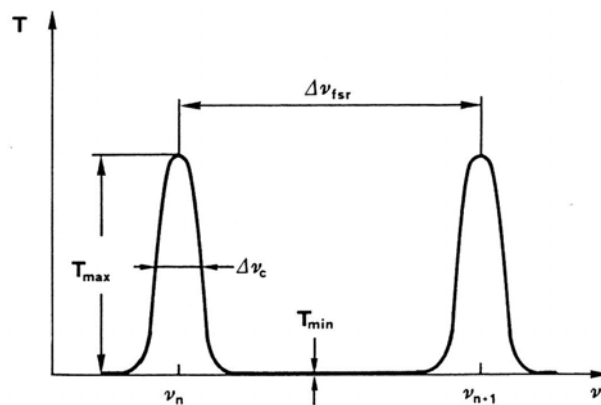


Fig. 6.3: Intensità di trasmissione di un interferometro Fabry-Pérot in funzione della frequenza della radiazione incidente.

Ci sono due necessità fondamentali da considerare nella progettazione di un interferometro: la trasmissione deve essere la più alta possibile e la larghezza di banda deve essere più piccola possibile (un alto valore di F e Q).

Considerando le equazioni (6.2) per la trasmissione e (6.8) per la finezza, si può vedere come queste due condizioni siano in contrasto: per avere infatti un'elevata finezza, la riflettività degli specchi R dovrà essere alta, mentre un'elevata trasmissione prevede che i valori di R ed A siano bassi.

Una soluzione è scegliere un materiale per gli specchi che abbia basse perdite per assorbimento: in questo caso infatti la trasmissione dell'interferometro sarà relativamente elevata, nonostante l'alta riflettività.

Gli specchi dei filtri ad interferenza sono di solito costituiti da diversi strati di materiale dielettrico a differenti indici di rifrazione per avere le caratteristiche ottiche richieste. Nella regione sub-millimetrica si utilizzano invece griglie, reticoli e meshes metallici.

I reticoli sono costituiti da fili metallici paralleli estremamente sottili tra loro separati da spazi vuoti o da un dielettrico, sensibili alla polarizzazione della radiazione incidente.

I mesh metallici sono sottili fogli metallici perforati generati tramite un processo di elettroformazione, idealmente costituiti da due reticoli messi a croce che formano un disegno ripetitivo di forme geometriche.

Ne esistono di molti tipi, diversi sia per struttura (fig. 6.4) sia per metodo di fabbricazione e possono essere fatti di rame, nickel, argento oppure oro. In alcuni casi le forme possono essere ricavate tagliate o incidendo un sottile foglio metallico, oppure sono separate tra loro e supportate da un substrato dielettrico.

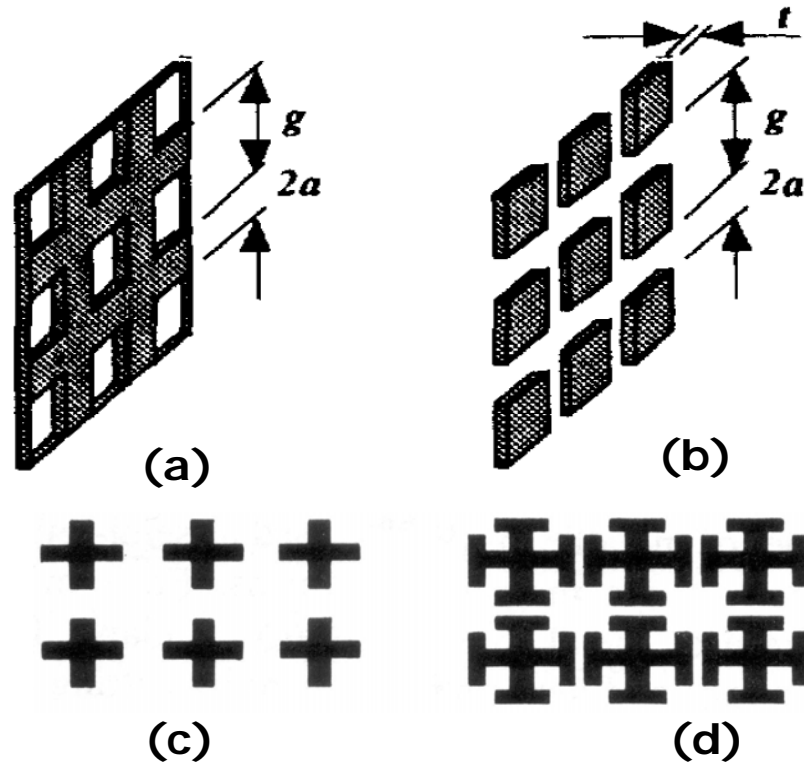


Fig. 6.4: Tipi di mesh metallici: (a) Mesh di tipo induttivo, (b) Mesh di tipo capacitivo, (c) Croci risonanti e (d) Croci di Gerusalemme.

6.2.1 Mesh metallici elettroformati

Gli specchi che formano la cavità Fabry-Pérot del nuovo spettrometro sono mesh metallici elettroformati con fori quadrati regolarmente distanziati (fig. 6.4 a) di tipo induttivo "free-standing": mesh di questo tipo vengono utilizzati da molti anni in astronomia nel campo dell'infrarosso come specchi riflettenti a perdite molto basse ed elevato fattore di riflessione per gli interferometri Fabry-Pérot e filtri a banda passante.

I mesh elettroformati sono insensibili alla polarizzazione della radiazione incidente, a causa della loro struttura simmetrica [12]. Le proprietà ottiche sono principalmente determinate dalle costanti del mesh, che ne determinano la struttura: il periodo g , la larghezza del filo $2a$ e lo spessore del filo t [11]. I mesh vengono classificati in lpi (lines per inch), cioè il numero di fili metallici per pollice.

La differenza tra meshes di tipo induttivo e capacitivo (fig. 6.4 b) dipende dal fatto che i primi sono "auto-supportati", mentre gli altri hanno un sottile strato di materiale dielettrico. Il nome dipende dall'elemento elettrico a cui corrisponde il mesh in un circuito elettrico equivalente che descrivere le proprietà ottiche della cavità [13-14].

La radiazione incidente origina una corrente oscillante nel metallo, uniforme sulla maggior parte della superficie metallica. Questo flusso di corrente uniforme produce un'onda riflessa, simile a quella di un comune

specchio, a seconda della relazione tra la lunghezza d'onda della radiazione incidente e le costanti di struttura del mesh.

Per quanto riguarda i mesh induttivi la condizione è:

$$\lambda \gg g - 2a$$

Quando invece $\lambda \ll g$ e $2a \ll g$, la radiazione passa attraverso il mesh.

Dalle costanti del mesh e dalla frequenza della radiazione incidente (con $\lambda \geq 5g$) è possibile ricavare la riflettività R del mesh ed il cambiamento di fase φ in funzione della frequenza:

$$R = \frac{1}{1 + k^2 \nu^2} \quad (6.11)$$

$$\varphi = -\pi + \frac{1}{\tan(k\nu)} \approx -\pi + k\nu \quad (\text{per } k\nu < 0,4) \quad (6.12)$$

Il parametro k contiene le costanti del mesh:

$$k = \left(\frac{2g}{c} \right) \ln \left(\frac{g}{2\pi r_0} \right) \quad (6.13)$$

$$2r_0 = a + \frac{t}{2\pi} \left[\ln \left(\frac{8\pi a}{t} \right) + 1 \right] \quad (6.14)$$

Dalla riflettività del mesh, come si è visto nel paragrafo precedente, dipendono la trasmissione e la finezza dell'interferometro. Questi calcoli permettono di trovare il tipo di mesh più adatto all'intervallo di frequenze nel quale si intende lavorare, che nel nostro caso dovrebbe variare dagli 80 ai 700 GHz: il periodo deve essere compreso tra i 300 ed i 100 μm , mentre la larghezza di filo tra i 24 ed i 14 μm .

La cavità Fabry-Pérot del nuovo spettrometro ha una lunghezza variabile da 17 a circa 20 cm: per poter scegliere il tipo di mesh adatto ad un particolare intervallo di frequenze abbiamo calcolato la trasmissione, utilizzando la formula di Airy applicata a alcuni tipi di mesh disponibili sul mercato.

Le figure 6.5-6.9 che seguono mostrano l'andamento della trasmissione ad una frequenza fissa in funzione della distanza tra gli specchi della cavità.

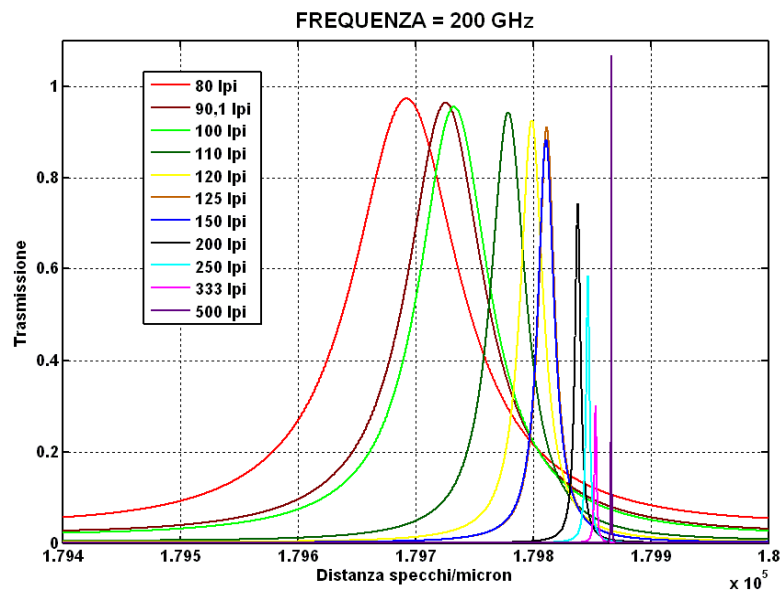


Fig. 6.5: Andamento della trasmissione di un Fabry-Pérot ideale, avente vari tipi di mesh induttivi elettroformati come riflettori, a 200 GHz al variare della distanza tra gli specchi.

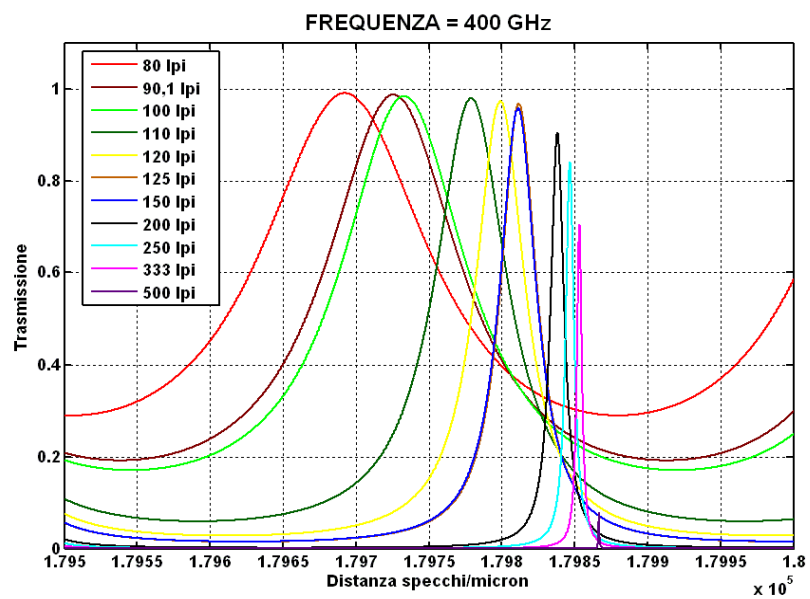


Fig. 6.6: Andamento della trasmissione di un Fabry-Pérot ideale, avente vari tipi di mesh induttivi elettroformati come riflettori, a 400 GHz al variare della distanza tra gli specchi.

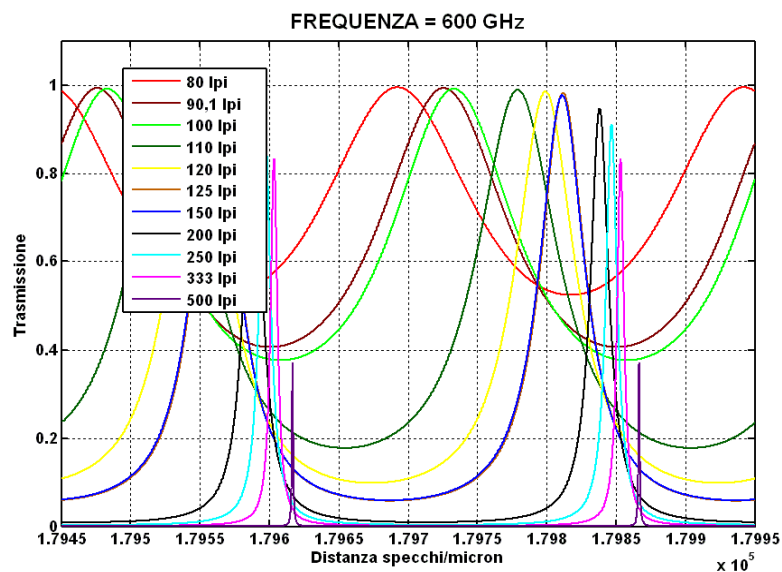


Fig. 6.7: Andamento della trasmissione di un Fabry-Pérot ideale, avente vari tipi di mesh induttivi elettroformati come riflettori, a 600 GHz al variare della distanza tra gli specchi.

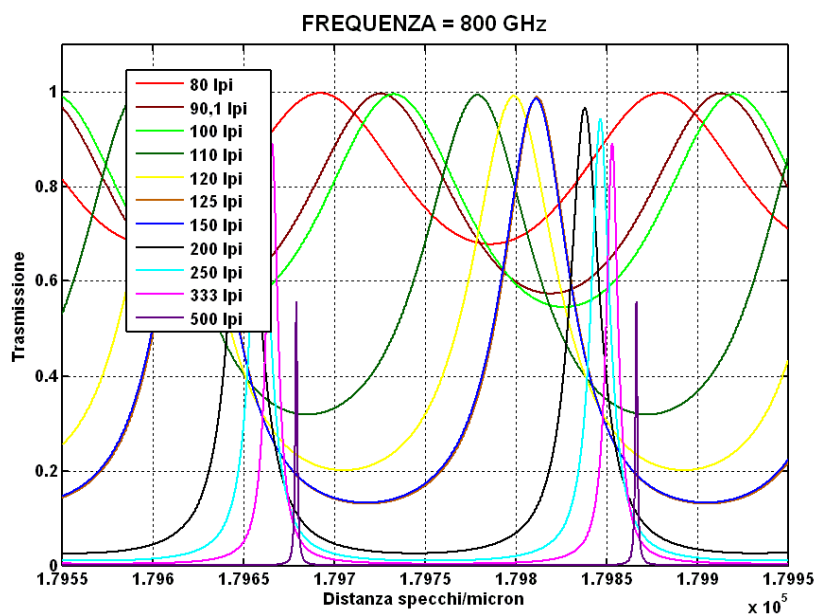


Fig. 6.8: Andamento della trasmissione di un Fabry-Pérot ideale, avente vari tipi di mesh induttivi elettroformati come riflettori, a 800 GHz al variare della distanza tra gli specchi.

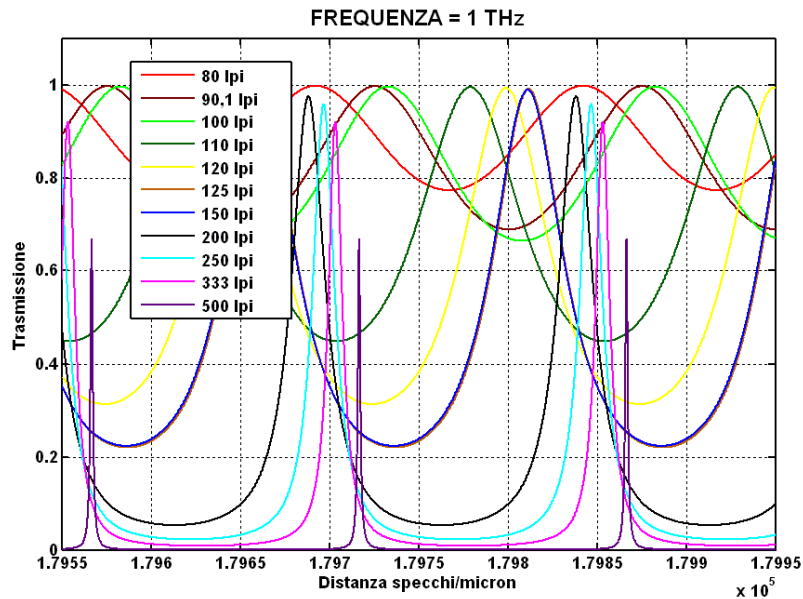


Fig. 6.9: Andamento della trasmissione di un Fabry-Pérot ideale, avente vari tipi di mesh induttivi elettroformati come riflettori, a 1 THz al variare della distanza tra gli specchi.

Come si può vedere da queste figure i mesh aventi un periodo minore, cioè maggiore numero di fili per pollice (lpi), hanno trasmissione maggiore ad alte frequenze vicino al terahertz, mentre quelli con periodo maggiore, danno un'elevata trasmissione a frequenze minori vicine a 100 GHz.

La trasmissione è legata al valore di R , che dipende sia dalle caratteristiche del mesh sia dalla frequenza della radiazione incidente, come si può vedere dall'equazione 6.11. Per avere un'elevata finezza della cavità (6.8), occorrerà avere elevati valori di R , che corrispondono ad un'alta trasmissione.

Al diminuire del valore di R invece, la curva della trasmissione tende ad appiattirsi.

6.3 FASCI SUPERSONICI

I fasci supersonici che si utilizzano in spettroscopia utilizzano lo stesso tipo di espansione che avviene nei nozzle supersonici a razzo che divergono e convergono, ad esempio i nozzle Laval, che sono incorporati nelle gallerie del vento ed in altri sistemi aerodinamici. In questo caso l'espansione è costante, non c'è un gradiente di densità o temperatura nel flusso dopo l'uscita dall'effusore (nozzle).

I ricercatori nella maggior parte dei casi utilizzano fasci originati da nozzle convergenti, eliminando la porzione supersonica divergente, da qui il termine "free-jet": in questo caso la velocità, la temperatura e la densità del flusso di gas variano tipicamente lungo l'asse dell'espansione.

La figura 6.10 mostra la struttura del fascio supersonico [15]: il gas parte da una condizione caratterizzata da P_0 e T_0 (stato di stagnazione), mentre a valle del nozzle invece la pressione della camera è P_b .

La sorgente è un nozzle convergente: il gas accelera a causa della differenza di pressione imposta $P_0 - P_b$, dato che la sezione del canale diminuisce in direzione dell'uscita della sorgente. Il flusso può raggiungere numero di Mach (M) uguale a 1 in prossimità del nozzle, a patto che il rapporto tra le due pressioni superi un determinato valore critico G è minore di 2,1 per tutti i gas:

$$\frac{P_0}{P_b} > G \equiv \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (6.15)$$

Se non viene soddisfatta questa condizione il flusso può uscire supersonico, con una pressione di uscita vicina a P_b senza subire alcuna ulteriore espansione.

Il numero di Mach è definito come [16]:

$$M = \frac{u}{a} \quad (6.16)$$

dove u è la velocità del flusso di massa ed a è la velocità locale del suono data da:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T_{tr}}{m}} \quad (6.17)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (6.18)$$

γ è 5/3 per gas monoatomici, come argon ed elio che vengono comunemente utilizzati nei jets; m è la massa delle particelle di gas, T_{tr} è la temperatura traslazionale e k è la costante di Boltzmann.

All'aumentare del rapporto tra P_0 e P_b , la pressione del gas in uscita dal nozzle diventa indipendente da P_b . Il flusso viene detto "sottoespanso": avviene un'espansione isoentropica per tentare di raggiungere le condizioni della camera e la velocità del gas può superare la locale velocità del suono ($M > 1$), con conseguente diminuzione della pressione rispetto a P_b .

Il cuore dell'espansione è isoentropico, si possono quindi trascurare gli effetti viscosi e di conduzione del calore, ed inoltre è indipendente dalle condizioni al contorno, in un certo senso "non le conosce" da qui il nome di "zona di silenzio".

Le collisioni tra le molecole di gas avvengono nel nozzle e nella zona subito antecedente: in questo modo il moto casuale delle particelle gassose viene convertito in un moto altamente direzionale e l'intervallo delle velocità del flusso è molto ridotto (fig. 6.11).

La temperatura traslazionale associata al gas è determinata dalla larghezza della distribuzione di velocità: in questo caso avrà un valore tendente a zero dato che le molecole si muovono tutte approssimativamente nella medesima direzione.

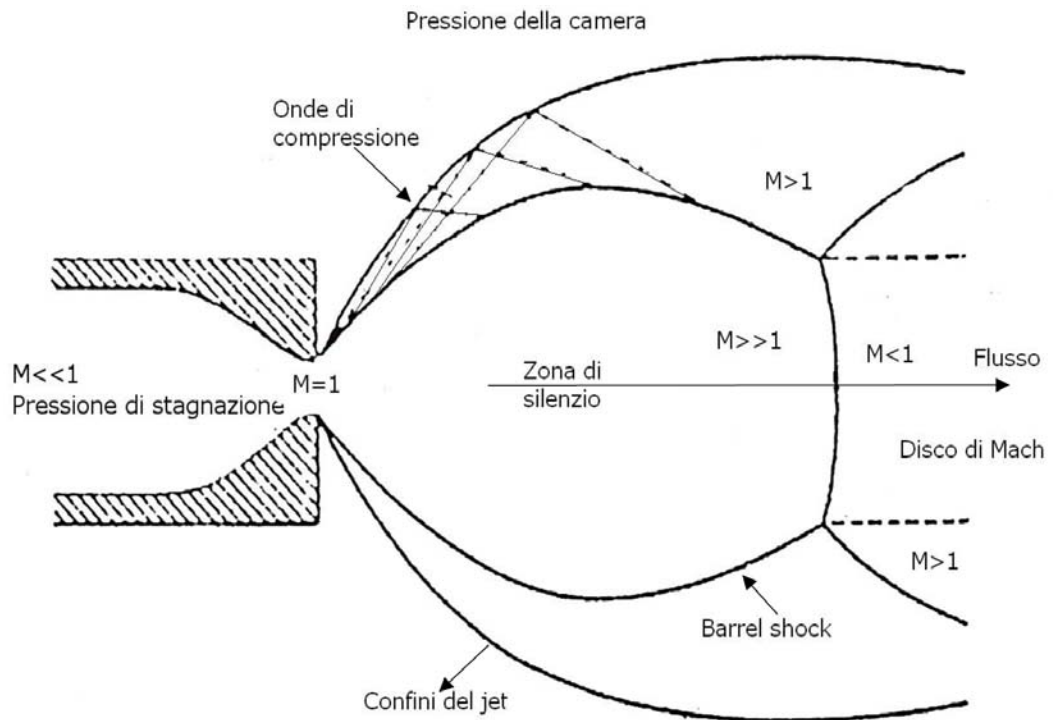


Fig. 6.10: Un'espansione supersonica attraverso un nozzle circolare [15].

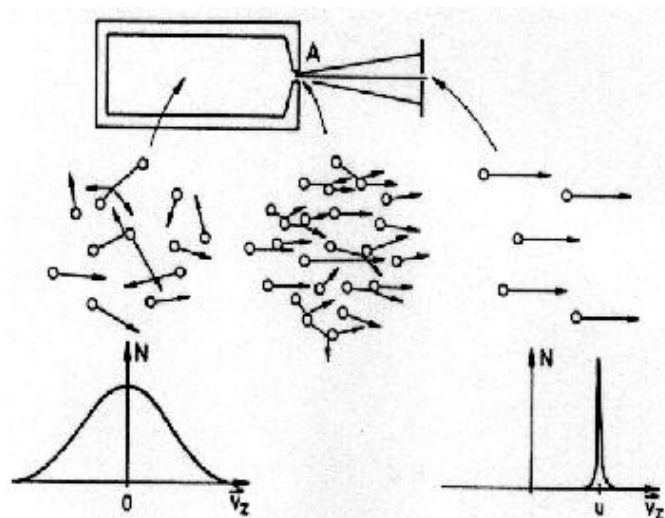


Fig. 6.11: Modello molecolare del raffreddamento adiabatico per collisione che avviene durante l'espansione di un gas che parte da un flusso con una distribuzione maxwelliana delle velocità per arrivare ad flusso altamente direzionale con una distribuzione di velocità molto stretta attorno ad un valore u [17].

Il tipo di flusso nel passaggio dal nozzle viene detto idrodinamico, mentre in uscita dal nozzle, dove non avvengono più collisioni, il flusso viene detto molecolare: la temperatura traslazionale non diminuisce

ulteriormente e raggiunge un valore finale che dipende dal rapporto tra le pressioni, il diametro del nozzle e dal tipo di gas che si sta espandendo.

Quando però si considera la temperatura delle molecole bisogna distinguere tra le temperature traslazionale, rotazionale e vibrazionale. La temperatura traslazionale è la stessa del gas di trasporto che è elio o argon e di solito inferiore ad 1 K: questo è evidente anche dall'equazione 6.16, dato che un alto numero di Mach M implica un basso valore di a e quindi anche della temperatura traslazionale.

Questo iniziale raffreddamento traslazionale viene quindi trasferito ai gradi di libertà vibrazionali e rotazionali: ovviamente questi valori sono legati al sistema studiato.

La temperatura rotazionale è definita come la temperatura che descrive la popolazione tra i livelli rotazionali secondo la distribuzione di Boltzmann che per esempio, per una molecola biatomica, è data dall'equazione:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{\left(\frac{-E_J}{kT}\right)} \quad (6.19)$$

N_J è la popolazione del j -esimo livello e $2J+1$ è la sua degenerazione.

I valori sono tipicamente tra 5 e 10 K, dato che le collisioni sono più efficienti nel produrre un raffreddamento traslazionale anzichè rotazionale.

La temperatura vibrazionale, definita per un'oscillatore armonico diatomico dall'equazione (N_v è la popolazione del v -esimo livello vibrazionale, ω è il numero d'onda della vibrazione e v il numero quantico vibrazionale):

$$\frac{N_v}{N_0} = e^{\left(\frac{-hcv\omega}{kT}\right)} \quad (6.20)$$

è generalmente più alta ancora, data la poca efficienza del raffreddamento vibrazionale che dipende molto dalla natura della vibrazione. In una molecola poliatomico è tipicamente di circa 100 K.

Questo raffreddamento è sufficiente a stabilizzare complessi debolmente legati da interazioni tipo van der Waals o legami ad idrogeno, quali ad esempio $\text{Ar} \cdots \text{H}-\text{Cl}$.

Il raffreddamento rotazionale e vibrazionale rende i jet molto interessanti dal punto di vista spettroscopico in quanto permette una notevole semplificazione degli spettri.

Il confine dell'espansione è costituito da onde di compressione (shock waves) e dal disco di Mach: queste sono regioni non isoentropiche molto sottili nelle quali vi sono forti gradienti di densità, pressione, temperatura e velocità. Esse forniscono un meccanismo per cambiare la direzione del flusso supersonico e per ridurre il numero di Mach a valori subsonici.

Il disco di Mach è un punto lungo l'espansione dove la pressione diventa troppo bassa per evitare che il gas di fondo più caldo si mescoli con il jet. La sua posizione, insensibile a γ , è data da:

$$x_m = 0,67d \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (6.21)$$

dove d è il diametro del nozzle.

I diametri del barrel shock e del disco di Mach sono molto più difficilmente misurabili ed il loro valore corretto dipende da γ , ma i loro valori possono essere approssimati dalle espressioni:

$$\varnothing_{\text{barrel shock}} = 0,75x_m$$

$$\varnothing_{\text{disco di Mach}} = 0,5x_m$$

6.3.1 Progettazione di un sistema a fasci supersonici

Le due parti più importanti nella progettazione di un sistema a fasci supersonici sono: il tipo di nozzle ed il sistema di pompaggio.

Gli effusori più utilizzati in spettroscopia possono essere semplici piccoli (0,5 –1 mm) fori circolari o fenditure in una piastra fissata ad una valvola a solenoide, che può funzionare sia in regime impulsato sia continuo.

Le sorgenti più piccole ($d < 100\mu\text{m}$) possono invece essere diaframmi per microscopia elettronica, aperture ottenute forando una piastrina con un laser oppure capillari di vetro.

La scelta del diametro della sorgente dipende anche dalla capacità del sistema di pompaggio: i sistemi che utilizzano jet continui con nozzle circolari oppure a fenditura necessitano di un sistema di pompaggio molto grande per poter mantenere la bassa pressione in camera necessaria alla formazione del fascio. L'utilizzo in regime impulsato permette di diminuire la portata del sistema di pompaggio.

Ciò che caratterizza il sistema di pompaggio è la portata ponderale che è legata alle condizioni del gas alla sorgente dalla relazione:

$$\hat{T}(\text{torr} * l / s) = \hat{S}(l / s) P_B = C \left(\frac{T_B}{T_0} \right) \sqrt{\frac{300}{T_0}} (P_0 d) d \quad (6.22)$$

dove T è la portata ponderale, S la portata volumetrica, T_B è la temperatura della camera da vuoto. Esprimendo T_B e T_0 in gradi Kelvin, $P_0 d$ in Torr*cm, si possono utilizzare i valori di C in $l/\text{cm}^2 * s$ riportati nella tabella 6.1 per alcuni gas.

Tipo di Gas	C(l/cm ² *s)
He	45
Ne	20
Ar	14
Kr	9.8
Xe	7.9
H ₂	60-63
D ₂	42
N ₂	16
CO	16
CO ₂	12-13
CH ₄	21
O ₂	15
F ₂	14
I ₂	5.2

Tab. 6.1: Valori della conduttanza del nozzle per alcuni tipi di gas [15]

I vari gruppi di ricerca che utilizzano i fasci supersonici si avvalgono di molte differenti soluzioni per il sistema di pompaggio: la scelta si basa sul dimensionamento della sorgente, sulla scelta tra regime impulsato o continuo ed anche sul costo del sistema.

Solitamente si utilizzano pompe a diffusione che permettono di raggiungere basse pressioni nella camera in cui avviene l'espansione, tipicamente tra 10^{-4} e 10^{-6} Torr, a seconda della grandezza della pompa, e di avere un minore costo di utilizzo della pompa. Le pompe a diffusione sono abbinata a pompe meccaniche, per poter avere le condizioni di vuoto iniziale necessarie all'utilizzo della diffusione: le sole pompe meccaniche non consentono di raggiungere pressioni così basse.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kantrowitz, J. Grey, *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 328, (1951).
- [2] H. Linnartz, T. Motylewski, F. Maiwald, D. A. Roth, F. Lewen, I. Pak, G. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 188-192 (1998).
- [3] C. A. Gottlieb, A. J. Apponi, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.*, vol **113** n 5, 1910 (2000).
- [4] Y. Kasai, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, K. Kawaguchi, *ApJ*, **477**, L65-L67 (1997).
- [5] K. Tanaka, S. Bailleux, A. Mizoguchi, K. Harada, T. Baba, I. Ogawa, M. Shirasaka, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1524-1534 (2000).
- [6] K. A. Walzer, A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectr.*, **205**, 331-337 (2001).
- [7] B. A. McElmurry, R. R. Lucchese, J. W. Bevan, I. I. Leonov, S. P. Belov, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.*, **119** n 20, 10687-10695 (2003).
- [8] J. F. Alder, J. G. Baker, *Quantitative Millimetre Wavelength Spectrometry*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Neil W. Barnett (2000).
- [9] K. D. Möller, W. G. Rothschild, *Far-Infrared Spectroscopy*.
- [10] O. Svelto, *Principles of Lasers* (Plenum Publishing Corporation, New York, 1998).
- [11] E. A. M. Baker, B. Walker, *J. Phys. E: Sci. Instr.*, **15**, 25-32 (1982).
- [12] R. Ulrich, K. F. Renk, L. Genzel, *IEEE Transaction on microwave theory and techniques*, 363-371, September 1963.
- [13] J. Lesuf, *Millimetre-wave Optics, Devices & Systems*, Ed. Adam Hilger (1990).
- [14] R. Ulrich, *Infrared Physics*, **7**, 37-55 (1967).
- [15] *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. I-II, G. Scoles ed., Oxford University Press. (1988).
- [16] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ed. New York (1996).
- [17] K. L. Busarow, Ph. D. Thesis, (1990).

CAPITOLO 7

7.1 IL NUOVO STRUMENTO

7.1.1 Descrizione del nuovo spettrometro

La figura 7.1 mostra uno schema del nuovo spettrometro.

La parte centrale dello strumento è costituita da una camera da vuoto in acciaio a forma cilindrica avente quattro bracci laterali, perpendicolari tra loro e sui quali sono montati finestre uguali a due a due: due bracci hanno finestre chiuse da semplice plexiglas trasparente. All'interno degli altri due sono montati i due specchi costituenti la cavità Fabry-Pérot e sono chiusi da due finestre in polietilene ad alta densità, materiale trasparente alla microonde, attraverso le quali viene fatta passare la radiazione. La struttura della camera è schematizzata in figura 7.2.

I due specchi sono costituiti da due fogli di mesh metallici elettroformati, descritti nel capitolo precedente, tenuti in tensione da due telai in ottone. Uno di essi è vincolato ad una slitta micrometrica e ad un traslatore lineare subnanometrico (PI E-501.00), sistemi che permettono di variare la distanza tra gli specchi in modo da ottimizzare la cavità alla frequenza desiderata: gli spostamenti sono così piccoli perché devono essere dello stesso ordine di grandezza della frequenza di risonanza della cavità. L'altro specchio è invece montato su tre viti che permettono di aggiustare il parallelismo tra i due riflettori.

Il fascio molecolare viene generato perpendicolarmente all'asse degli specchi ed alla radiazione per immissione nella camera della miscela gassosa attraverso un nozzle circolare di diametro 0.8 mm, che lavora in regime pulsato e la cui apertura è governata da una valvola a solenoide (General Valve Series 9): ad esso sono collegati due elettrodi che servono a generare una scarica elettrica per la produzione di radicali e ioni molecolari.

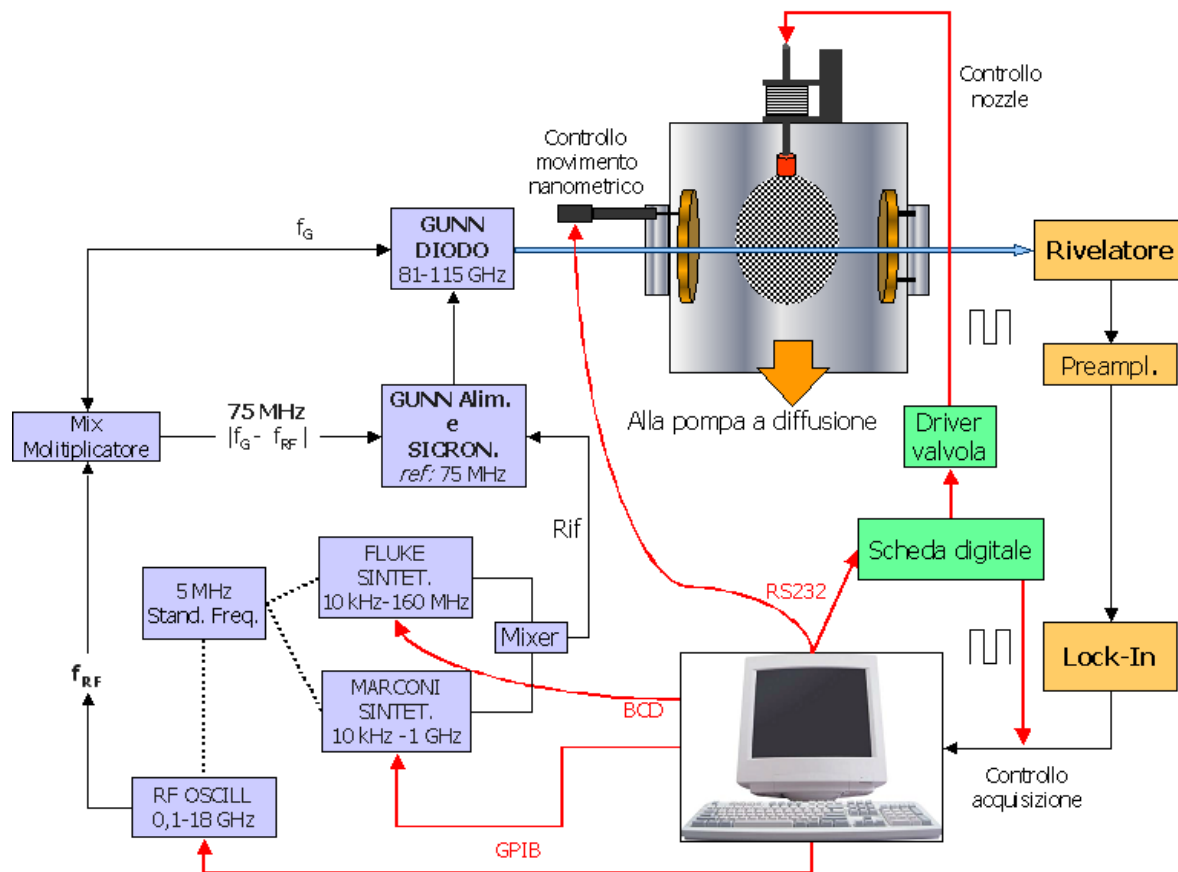


Fig. 7.1: Schema del nuovo spettrometro

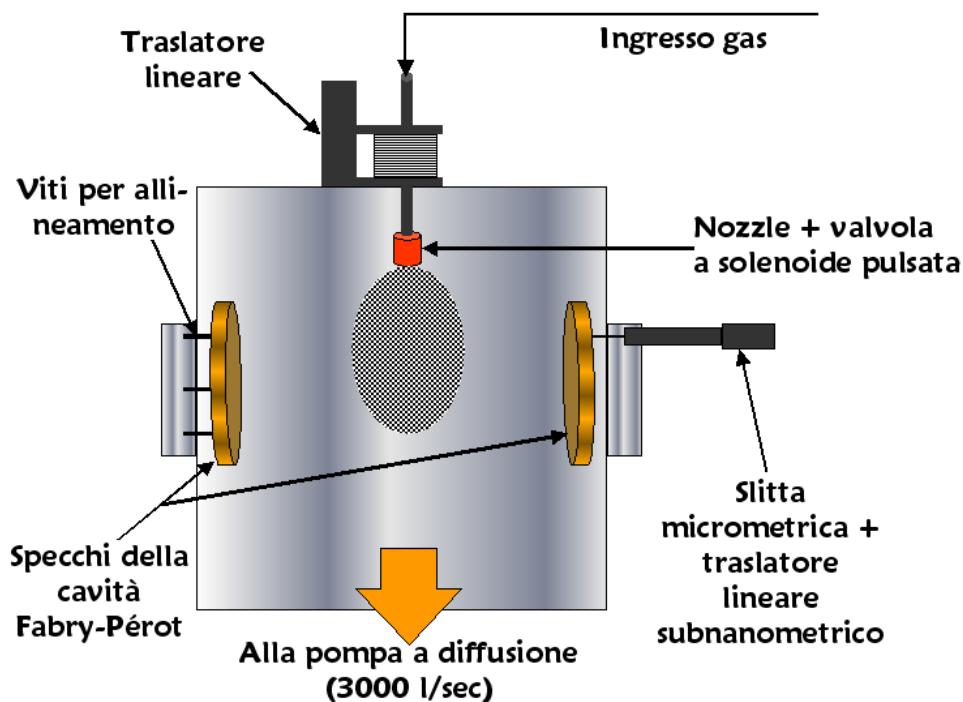


Fig. 7.2: Schema della camera dello spettrometro.

La valvola è saldata ad un traslatore lineare a soffiutto, montato sulla flangia posta sulla sommità della camera, che permette di regolare l'altezza del fascio rispetto all'asse degli specchi ed è governata da un dispositivo (driver) costruito grazie alla gentilissima collaborazione del Professor Gandolfi ed il Dott. Antinori dell'INFN di Bologna.

Il gas entra nella valvola attraverso un tubo in acciaio, saldato anch'esso al soffiutto, collegato ad una bombola riempita con una miscela gassosa contenente la specie che si intende osservare (miscela 1-10% in Argon) che è ad una pressione di 2-3 atm.

La camera appoggia direttamente su una pompa a diffusione da 3000 litri/sec (Leybold DIP3000). Il sistema di pompaggio anche da una retro-pompa rotativa da 75 m³/ora (Leybold TRIVAC D65B) ed è stato opportunamente dimensionato per poter avere la differenza di pressione necessaria alla formazione del fascio supersonico.

La pressione nella camera di espansione influenza la posizione del disco di Mach, come si può vedere dalla 6.21: più è "alta" (10-100 mTorr), più ridotta sarà la distanza tra il disco ed il nozzle e quindi anche il volume dell'espansione supersonica sarà inferiore. Con il nostro sistema è possibile raggiungere una pressione in camera, durante il funzionamento della valvola, di circa $2 \cdot 10^{-4}$ mTorr che corrisponde ad una distanza del disco di Mach dal nozzle di 93 cm.

Un altro fattore da considerare è il tempo di apertura della valvola che determina la quantità di gas introdotta in camera: il sistema deve essere in grado di mantenere una velocità di pompaggio sufficiente a fare funzionare correttamente la pompa a diffusione ($P < 10^{-2}$ mTorr). Nel caso di regime impulsato come il nostro, questo problema può essere risolto diminuendo la frequenza degli impulsi, in modo da dare alla pompa il tempo di evacuare il gas.

La radiazione è generata da un diodo Gunn che fornisce una radiazione monocromatica polarizzata, stabilizzata in frequenza con sincronizzazione di fase: il sistema è simile a quello che si utilizza nello spettrometro descritto nel capitolo 2, ma cambiano le sorgenti.

Il riferimento è dato da uno standard al Rubidio (5 MHz con stabilità $3 \cdot 10^{-12}$ Hz/s). La media frequenza è generata dal battimento di un'opportuna armonica di un sintetizzatore HP8670A (2-18 GHz) con il diodo Gunn e ha come riferimento il mescolamento del segnale di due sintetizzatori (Fluke 6061A e Marconi 2019A), modulata con un'onda sinusoidale di ampiezza opportuna, solitamente 2 kHz.

La frequenza fondamentale sincronizzata che si ottiene passa attraverso la camera ed il fascio supersonico e raggiunge il rivelatore (Millitech): il segnale in uscita arriva ad un amplificatore Lock-in che demodula il segnale e filtra il rumore non modulato e viene quindi acquisito da una scheda analogico-digitale del computer collegato allo strumento.

Gli spettri vengono registrati facendo una scansione in frequenza avanti ed indietro nell'intervallo di lavoro, a step solitamente di 10 kHz.

7.1.1.1 Descrizione della guida della valvola a solenoide

L'apertura e chiusura della valvola a solenoide che genera il fascio supersonico è governata da un treno di impulsi digitali ad onda quadra TTL (transistor-to-transistor logic). Un impulso digitale assume un valore 0 V (basso) o 5 V (alto) ed è caratterizzato essenzialmente da due parametri: la frequenza ed il duty cycle, che rappresenta la durata della fase alta in tutto il periodo dell'impulso.

Alla valvola viene inviato, tramite il driver, un impulso che in realtà è la combinazione di due impulsi digitali aventi medesima frequenza, ma differente duty cycle. Questi due segnali governano due alimentazioni a voltaggi differenti della valvola.

Affinché il fascio supersonico si formi correttamente è infatti necessario che la valvola a solenoide si apra il più rapidamente possibile, cosa che non avviene alimentandola alla normale tensione di funzionamento. All'inizio dell'impulso occorre alimentare a 300 V per 180 μ s e mantenere la valvola aperta alimentando a 24 V per il restante tempo di durata dell'impulso.

Il driver riceve i due impulsi separati da una scheda digitale, realizzata anch'essa dal Dott. Antinori dell'INFN di Bologna, la cui durata e frequenza vengono scelte in base alle esigenze di misura.

Ecco uno schema del sistema di governo della valvola.

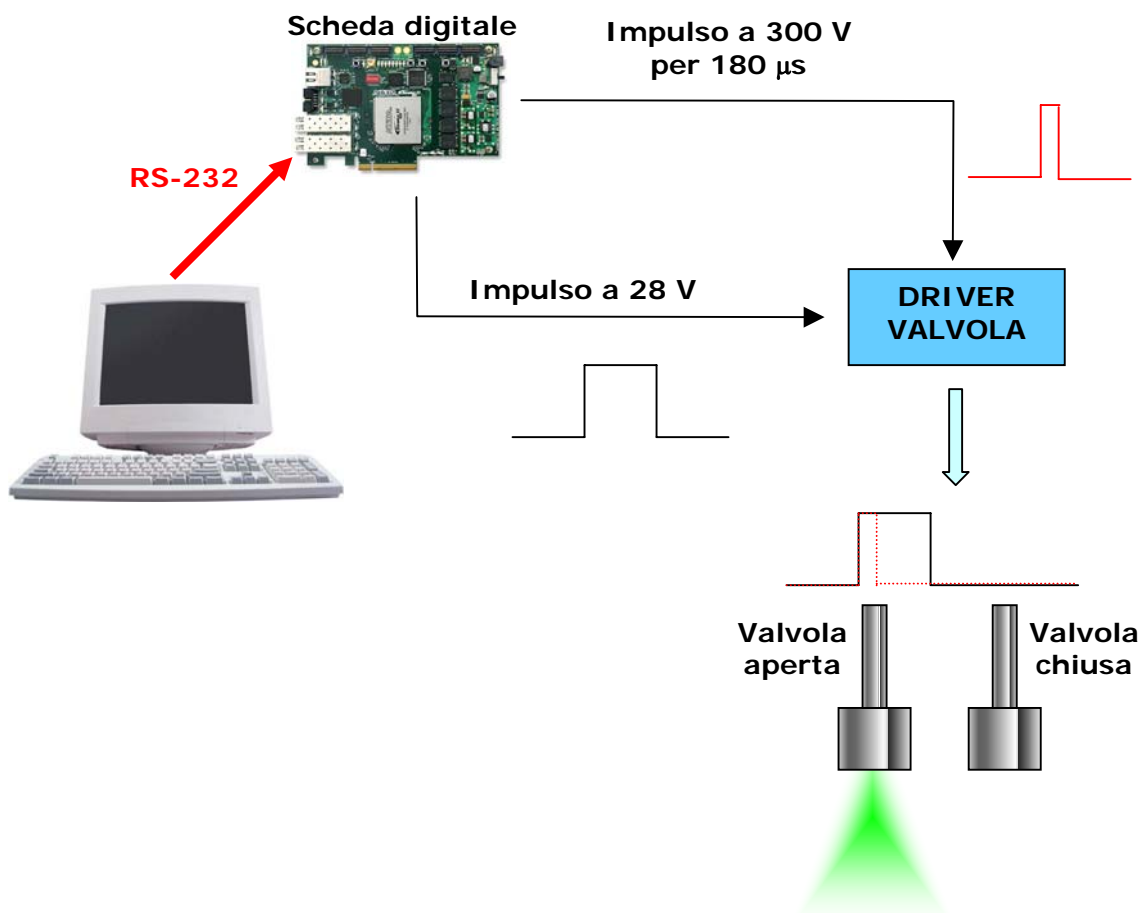


Fig. 7.3: Schema del sistema di guida della valvola a solenoide per la formazione del fascio supersonico.

7.1.2 Programma di governo dello strumento

È stato creato un software ad hoc, sviluppato in ambiente Visual Basic, che guida la strumentazione e l'acquisizione degli spettri, il cui diagramma a blocchi è riportato in figura 7.4.

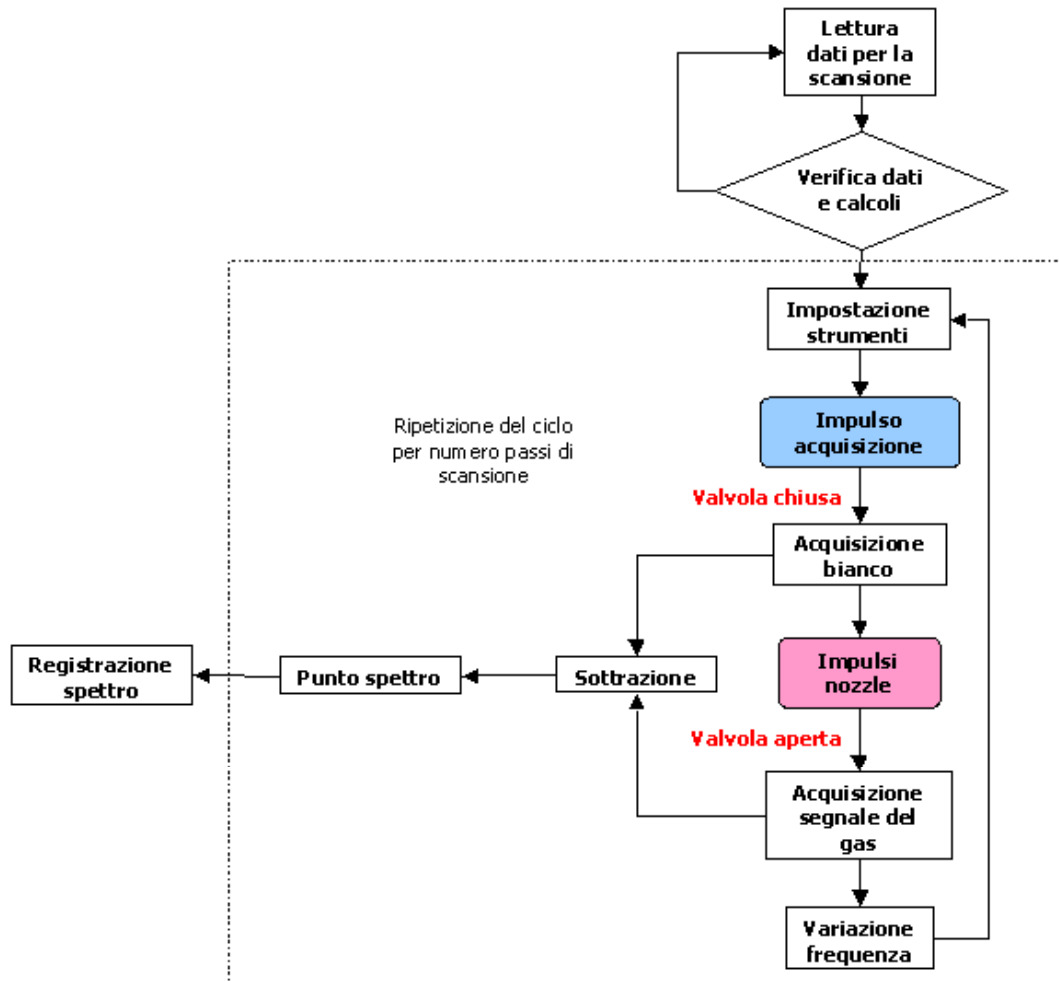


Fig. 7.4.: Schema a blocchi della logica del programma di governo del nuovo spettrometro.

Il computer che interagisce con lo spettrometro è dotato di una scheda di output digitale, di una scheda di acquisizione analogico-digitale, di una scheda IEEE-488 e di una connessione RS-232.

Il programma legge le impostazioni per la scansione che vengono inseriti (frequenze di inizio e fine della scansione, step, durata e frequenza dell'impulso, armonica del Gunn, ecc...), esegue gli eventuali calcoli previsti e comunica con le varie schede.

La gestione della strumentazione viene fatta nel seguente modo:

1. Scheda di output digitale (Advantech PCI-1751): governa la frequenza del sintetizzatore Fluke (programmato in BCD);
2. Interfaccia IEEE-488 (Advantech PCI-1670): governa i sintetizzatori HP8670A e Marconi 2019A;

3. Connessione RS232: viene utilizzata per governare il traslatore subnanometrico, legato ad uno degli specchi, e comunicare la scheda digitale, sviluppata dal Dott. Antinori, che governa il driver della valvola.

Una volta impostati i sintetizzatori parte anche l'acquisizione guidata dalla scheda analogico/digitale (NI-DAQ Card 6024) che elabora il segnale che le arriva dall'amplificatore Lock-In.

La scheda digitale che guida la valvola genera tre treni d'impulsi, secondo lo schema riportato in figura 7.5: due (A e B) guidano l'apertura e chiusura della valvola, mentre il terzo (C), che è funzione degli altri due, guida l'acquisizione, governandone tutta la tempistica.

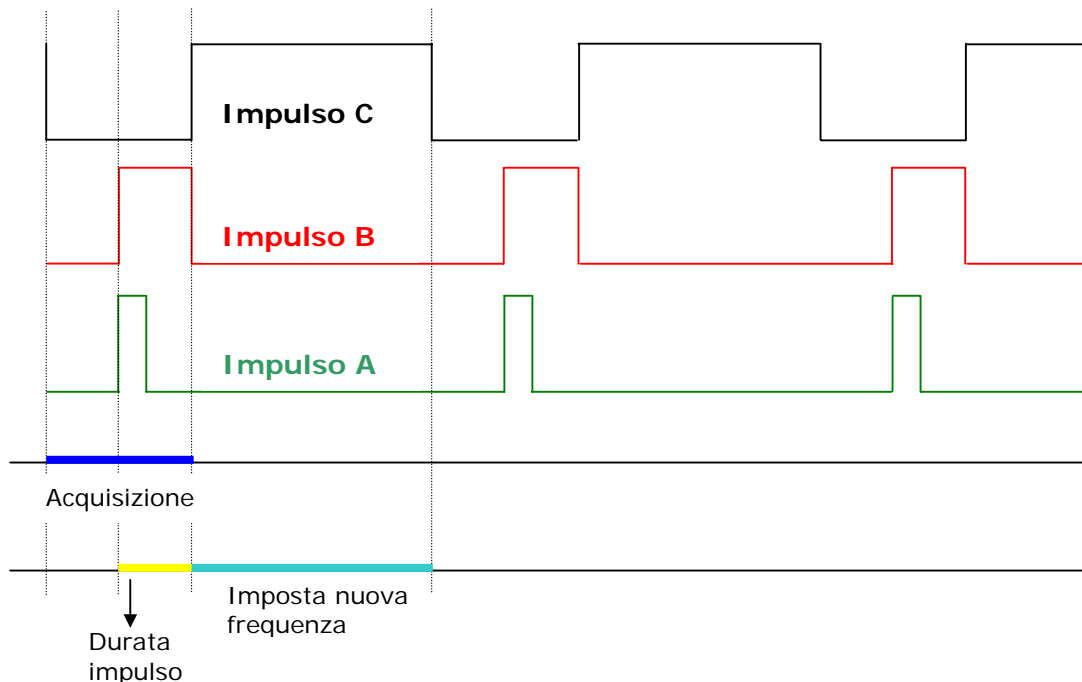


Fig. 7.5: Schema degli impulsi che governano l'apertura della valvola e l'acquisizione del segnale.

Gli impulsi A e B guidano i due interruttori di alimentazione della valvola, come descritto precedentemente: l'impulso A è per i 300 V mentre l'impulso B è per i 24 V. La durata di quest'ultimo è variabile a seconda delle esigenze sperimentali da 500 μ s a circa 2 ms. I due impulsi partono simultaneamente.

L'impulso C ha durata doppia rispetto a quella dell'impulso B. L'acquisizione parte sul fronte di discesa dell'impulso C ed è programmata per durare fino al fronte di salita successivo: in questo modo vengono registrati prima il segnale del fondo in assenza di gas, affetto dalle variazioni di potenza del segnale in cavità, e poi la radiazione passa attraverso il fascio supersonico e si registra il segnale del gas.

I punti dei due segnali acquisiti vengono poi sottratti e la media che si ricava costituisce il punto dello spettro finale che viene registrato.

Appena terminato l'impulso B, il programma calcola la frequenza successiva alla quale spostare la sorgente ed anche l'eventuale spostamento

degli specchi, posizionando il sistema per l'acquisizione del punto successivo.

7.2 PRIMI RISULTATI OTTENUTI

7.2.1. Misura del fattore di qualità Q della cavità e della sua larghezza

I primi esperimenti eseguiti con il nuovo spettrometro hanno riguardato la verifica delle sue potenzialità e la ricerca delle migliori condizioni sperimentali per arrivare alla registrazione dello spettro di una riga rotazionale.

Come descritto nel capitolo precedente, i due specchi uguali che costituiscono la cavità Fabry-Pérot sono due mesh metallici elettroformati di tipo induttivo, posti ad una distanza d . Modificando questa distanza cambia la frequenza alla quale la cavità è risonante.

Dalle costanti strutturali del mesh si ricava la riflettività R , dalla quale è possibile determinare la trasmissione T , la finezza F ed anche il potere risolvete della cavità Q .

Nello spettrometro sono stati montati due tipi di mesh a 80 lpi ed a 150 lpi: abbiamo registrato le curve di trasmissione nell'intorno della frequenza di 97301,214 MHz, alla quale cade la riga $J = 8 \leftarrow 7$ dell'OCS.

Per ogni tipo di mesh è stata aggiustata la distanza ed il parallelismo degli specchi in maniera tale da avere un massimo di trasmissione alla frequenza scelta. La figura 7.6 riporta il calcolo della curva di trasmissione ideale della cavità a questa frequenza in funzione della distanza tra gli specchi, eseguito utilizzando la formula di Airy, riportata nel capitolo 6 (6.2). Si può notare come la trasmissione della cavità con i mesh a 150 lpi risulti inferiore a quella del mesh a 80 lpi: questa discrepanza è dovuta al valore più basso della riflettività, che dipende dalle costanti strutturali del mesh e dalla frequenza della radiazione incidente.

Le figure 7.7 e 7.8 riportano invece le curve di trasmissione registrate con il nuovo spettrometro con una scansione di 200 MHz attorno alla frequenza centrale: da queste curve si è ricavato il parametro Q che corrisponde al rapporto tra la frequenza del massimo e la larghezza a metà altezza del picco di trasmissione.

In questo caso non si è utilizzato il fascio supersonico, si è fatta semplicemente passare la radiazione attraverso la cella sottovuoto.

Abbiamo ricavato $Q=2200$ per la cavità con i mesh a 80 lpi e $Q=3600$ per quella con i mesh a 150 lpi: a differenza di quello che avveniva per la trasmissione, la cavità a 150 lpi ha un migliore potere risolvete.

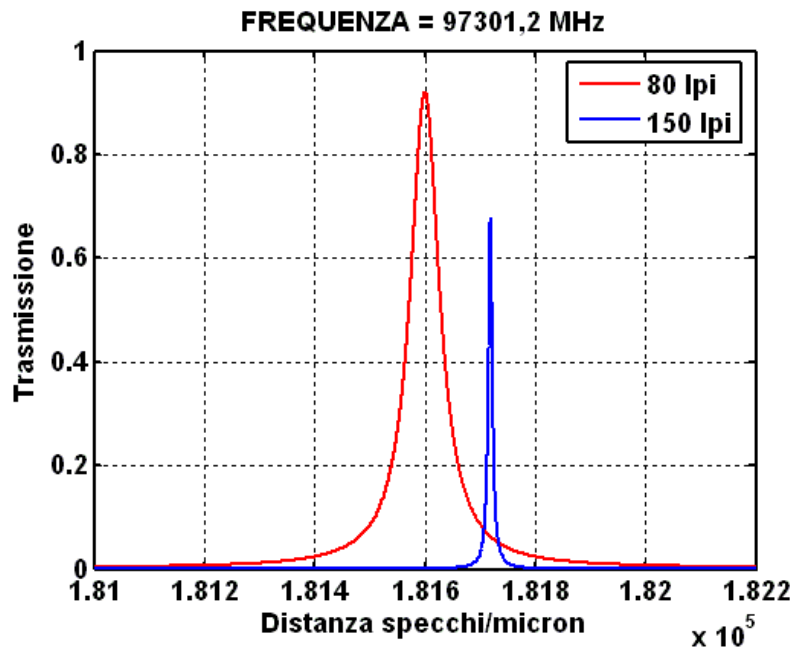


Fig 7.6: Andamento della trasmissione di un Fabry-Pérot ideale, avente due tipi di mesh induttivi elettroformati come riflettori, a 97301,214 MHz al variare della distanza tra gli specchi.

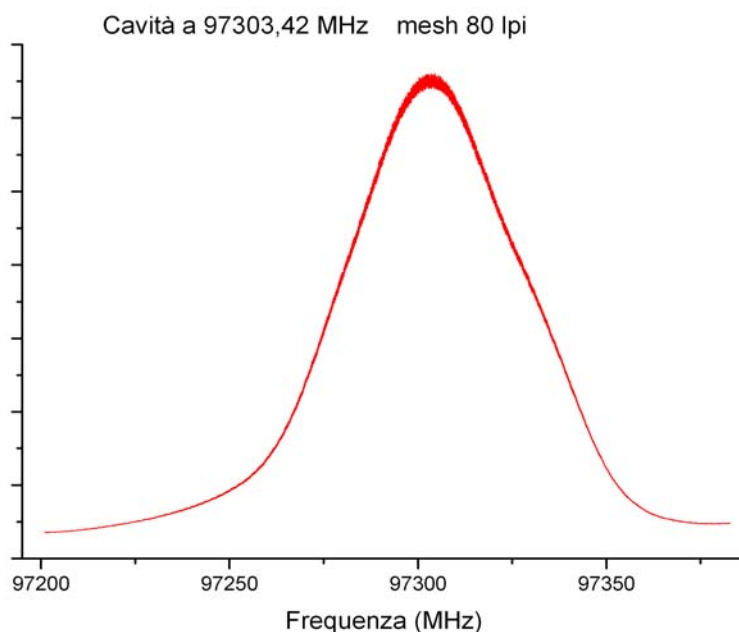


Fig 7.7: Curva di trasmissione della cavità con montati gli specchi costituiti da mesh a 80 lpi.

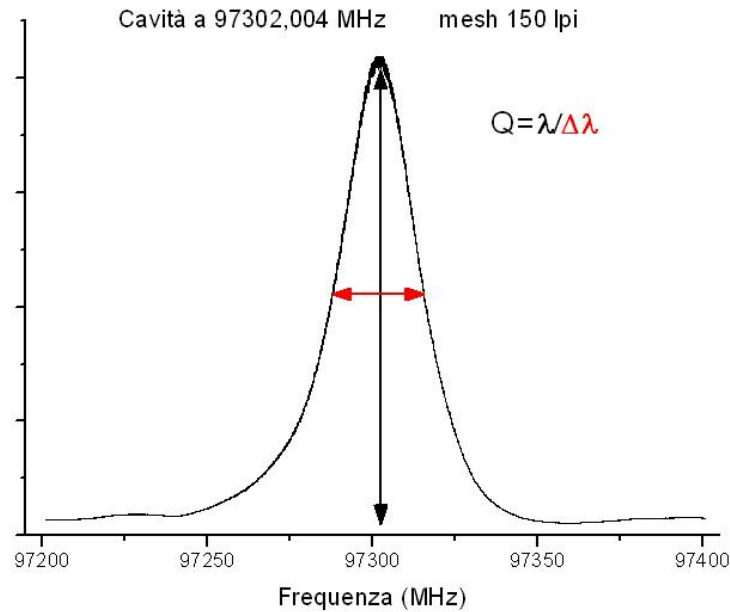


Fig 7.8: Curva di trasmissione della cavità con montati gli specchi costituiti da mesh a 150 lpi.

Il segnale registrato della cavità a 150 lpi aveva però intensità minore di quello della cavità a 80 lpi. Questa differenza può essere attribuita a:

1. una minore trasmissione a questa frequenza, come già evidenziata dal calcolo teorico, anche se non così marcata.
2. una maggiore difficoltà ad allineare gli specchi a causa della maglia più fine del foglio metallico, molto più sensibile alle vibrazioni ed agli spostamenti che subisce lo specchio;
3. possibili difetti sulla superficie del mesh dovuti alla messa in sede del foglio metallico sul supporto in ottone;

L'allineamento tra gli specchi è molto delicato e risente della differenza di pressione tra cella evacuata e cella non evacuata.

A causa di questa delicatezza dell'allineamento, per poter conoscere la reale distanza d tra gli specchi una volta ottimizzato il segnale in cavità ad una frequenza, non si richiede l'apertura della camera. Lasciando inalterate le condizioni ci si sposta a frequenze più alte fino a trovare il massimo di trasmissione successivo, che si deve trovare spostato di $c/2d$ rispetto alla frequenza scelta. La figura 7.9 mostra i due massimi di trasmissione per la cavità con mesh a 80 lpi.

La frequenza a cui cade un massimo di trasmissione è data da:

$$\nu_{\max} = \frac{mc}{2d} \quad (7.1)$$

con m ordine d'interferenza.

Il massimo successivo cadrà a:

$$\nu_{\max+1} = \frac{(m+1)c}{2d} \quad (7.2)$$

$$m = \frac{v_{\max}}{v_{\max+1} - v_{\max}} \quad (7.3)$$

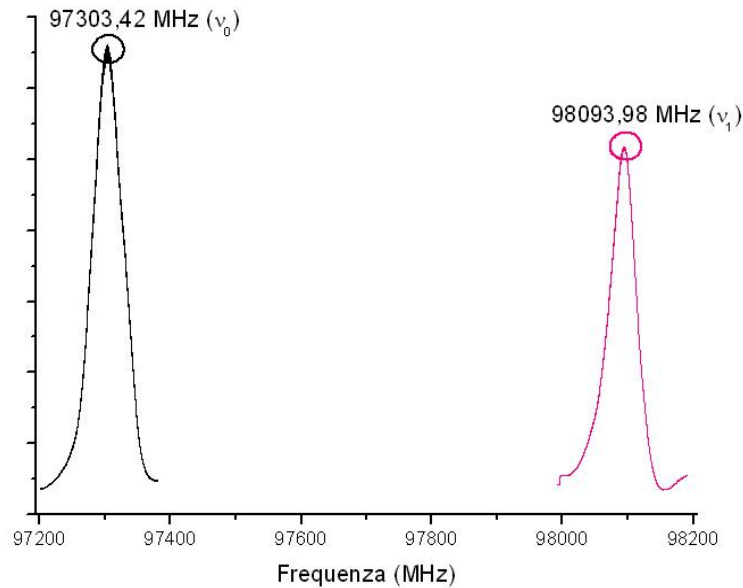


Fig 7.9: Misura di due massimi di trasmissione successivi utilizzando mesh a 80 lpi.

Da cui si ricava:

$$d = \frac{mc}{2v_{\max}} \quad (7.4)$$

Sono state fatte varie misure dalla distanza d per entrambi i tipi di mesh: per l'esempio riportato nella figura si è ottenuto un valore di 19 cm, compatibile con la distanza tra gli specchi che può variare dai 17,5 ai 21 cm circa.

Dal fattore Q si può ricavare anche la lunghezza equivalente del cammino della radiazione all'interno della cavità:

$$L_{equiv.} = \frac{Q\lambda}{2\pi} \quad (7.5)$$

Per la cavità con mesh a 150 lpi, avente un Q maggiore, essa è pari a 1,73 m, corrispondente a circa nove volte la distanza reale tra gli specchi: si è quindi riscontrato un effettivo allungamento del cammino ottico.

7.2.2. Misura di assorbimento della riga $J=8\leftarrow 7$ della specie OCS

Una volta trovate le condizioni ottimali, utilizzando i mesh a 150 lpi, si è misurato l'assorbimento di una riga della specie OCS che cade alla frequenza di 97301,214 MHz.

Nella camera sono stati introdotti pochi mTorr di OCS ed abbiamo confrontato l'assorbimento ottenuto in queste condizioni statiche (fig. 7.10) con i valori di assorbimento calcolati dalla legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (7.6)$$

dove α , il coefficiente di assorbimento per una riga in regime di allargamento per pressione, è pari a $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ed L sarà la lunghezza equivalente calcolata precedentemente e quindi pari a circa 1,73 m.

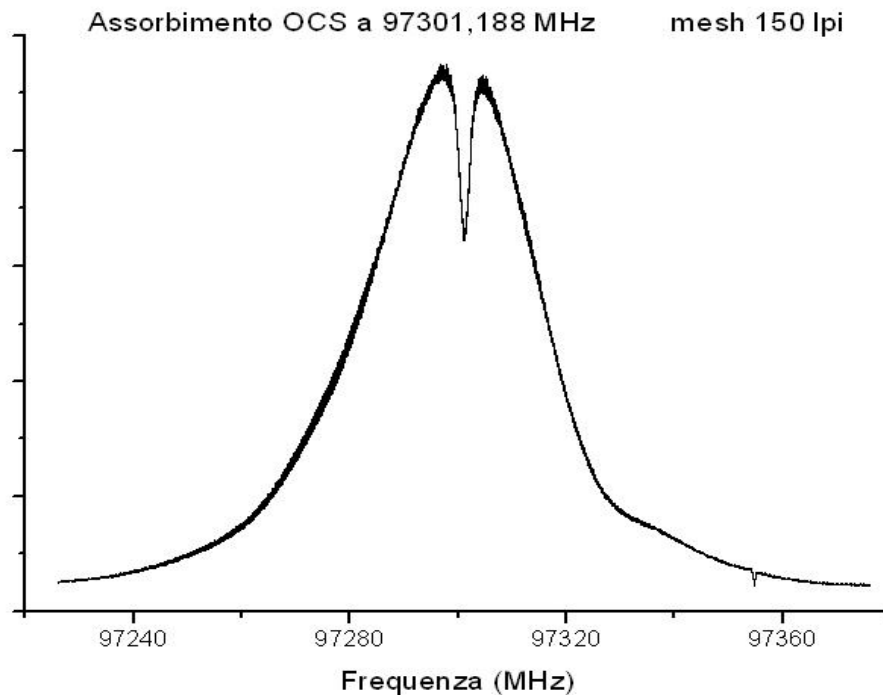


Fig 7.10: Assorbimento a 97301,188 MHz della riga $J=8 \rightarrow 7$ della specie OCS.

Il valore teorico è pari al 46,7%, mentre abbiamo ottenuto un valore sperimentale pari al 33,6%. Questa discrepanza può essere attribuita alla bassa pressione di OCS presente nella camera.

In questo caso gli effetti di allargamento Doppler e collisionale sono paragonabili, pertanto il coefficiente di assorbimento α mostra una dipendenza dalla pressione del campione.

7.2.3. Primi prove con il jet supersonico

Le prime prove sul jet supersonico sono state condotte espandendo OCS in argon, in concentrazione pari all'1%, senza montare gli specchi della cavità Fabry-Pérot per semplificare il sistema.

La sorgente è stata sintonizzata attorno alla frequenza di 97301,2 MHz per poter osservare la stessa riga del solfuro di carbonile su cui sono state

fatte le prove di assorbimento. Questa transizione ha un'alta intensità a 5 K ($\alpha_{max} \approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$) che però decade di un fattore 10^5 a 1 K.

Considerando l'alto rapporto tra pressione di stagnazione e pressione della camera (P_0/P_b è dell'ordine di 10^6), la temperatura del jet, a cui tende la temperatura rotazionale per il veloce rilassamento traslazionale-rotazionale, può essere anche dell'ordine di 1 K e questo può rendere critica l'osservazione della riga; inoltre può diventare importante la formazione di cluster [1], che "recludono" le molecole libere di OCS.

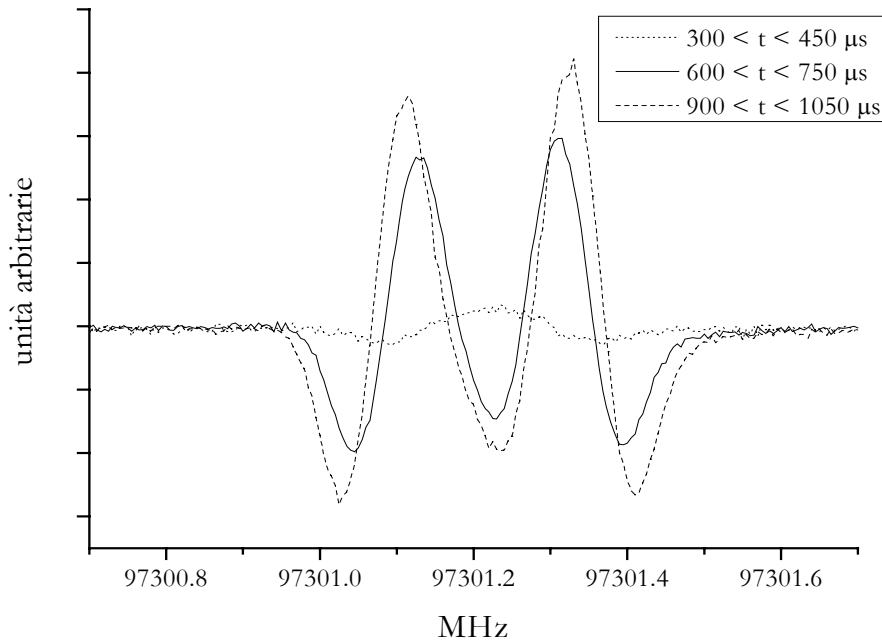


Fig. 7.11: Primi spettri della riga $J = 8 \leftarrow 7$ di OCS osservati con il fascio supersonico, registrati per vari tempi di durata dell'impulso di apertura della valvola.

I primi spettri registrati sembrano confermare l'ipotesi di un fascio, ancora in espansione dopo 1 ms dall'inizio dell'impulso del gas (di durata 600 o 500 μs), costituito da una parte interna più fredda ed un cono esterno di gas più caldo. La figura 7.11 mostra il segnale a tempi sempre maggiori di durata dell'impulso di apertura della valvola: si può vedere chiaramente che il segnale si sdoppia sempre di più all'aumentare del tempo di apertura, così come anche l'intensità della riga aumenta.

Questo indicherebbe che nel centro del jet la riga è debole a causa della bassa temperatura, mentre ai suoi confini, attraversati due volte dalla radiazione, la più alta temperatura consente di rivelare due componenti Doppler che sono dovute alla componente del moto della molecole perpendicolare al fascio, ma parallela alla radiazione.

La figura 7.12 mostra invece la variazione segnale, entro la durata dell'impulso, all'aumentare della pressione di stagnazione P_0 : anche in questo caso si osserva uno sdoppiamento che sembra indicare una maggiore velocità di espansione all'aumentare del rapporto P_0/P_b , per cui le

due componenti sono più separate, nello stesso tempo, quando il rapporto aumenta.

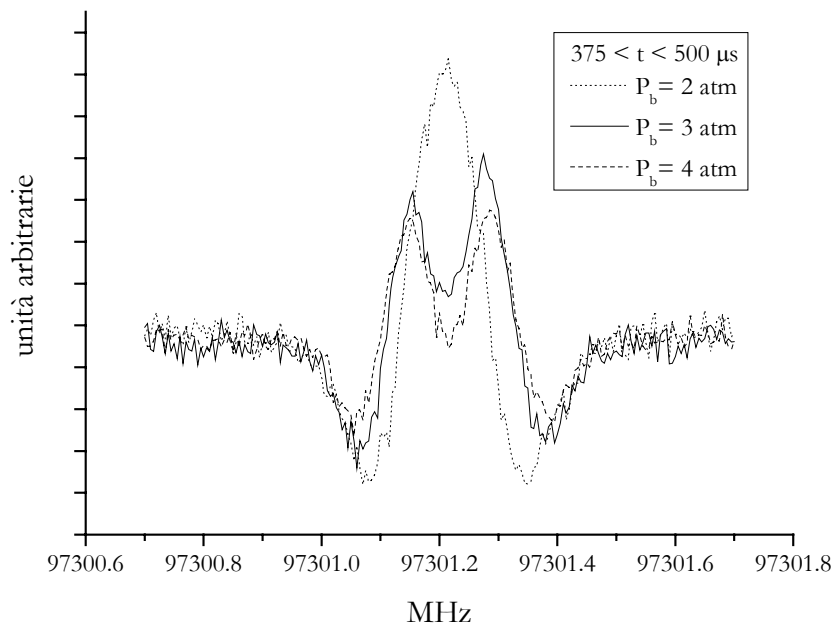


Fig. 7.12: *Sdoppiamento della riga $J = 8 \leftarrow 7$ di OCS, osservata mantenendo fissa la durata dell'impulso e variando il rapporto tra la pressione di stagnazione e quella in camera.*

Future prove sulla transizione $J = 1 \leftarrow 0$ del monossido di carbonio, la cui intensità aumenta comunque all'abbassarsi della temperatura, consentiranno di valutare meglio questi effetti osservando la riga nella zona più fredda, a meno di pesante clustering.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. J. Lovas, R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2010-2020 (1987).

Ringraziamenti

Innanzitutto devo ringraziare la pazienza del professor Luca Dore, che mi ha seguito in questi tre anni, dato che è una bravissima e disponibilissima persona e mi ha permesso di imparare moltissimo e di crescere la mia piccola peste. Mi dispiace solo che lo strumento nuovo non abbia iniziato a funzionare come doveva, ma spero di essere stata una buona collaboratrice.

Ringrazio molto anche gli altri componenti dei "due" gruppi di spettroscopia molecolare: Luca (per la sua infinita disponibilità e gentilezza), Michela (per avere condiviso con me la mia grande passione e per le piacevoli chiacchiere), il professor Claudio Degli Esposti, Cristina, il professor Gabriele Cazzoli, la professoressa Sonia Meandri, ecc....

Ringrazio moltissimo anche il personale tecnico del Dipartimento, senza i quali in alcuni momenti non avrei saputo come fare: Mirco, Giuliano, Savino e Lino.

Un ringraziamento particolare al mio papà, che come sempre è anche troppo disponibile e che spero un giorno di ricompensare adeguatamente.

Ovviamente non posso dimenticare le mie baby-sitter, altrimenti non avrei avuto la libertà di gestire il mio tempo: mia madre, mia suocera, mia nonna, la mia sorellina e mia cognata.

Un grazie specialissimo alla mia piccola famiglia, che mi sopporta sempre.

È stato un bel viaggio!