Regles de selecció en rotació de molècules lineals

Josep Planelles

February 27, 2015

1 Moment de transició

Les funcions d'ona de la rotació de molècules lineals són el harmònics esfèrics $Y_{LM}(\theta,\phi)$. Els moments de transició són integrals $\langle Y_{L_1M_1}|\vec{\mu}|Y_{L_2M_2}\rangle$. Podem considerar les tres components cartesianes (μ_x,μ_y,μ_z) o les tres components polars (μ_0,μ_+,μ_-) amb $\mu_0=\mu_z$ i $\mu_\pm=\mu_x\pm i\,\mu_y$:

$$\begin{array}{lcl} \mu_z=\mu\cos\theta & & \mu_0=\mu\cos\theta \\ \mu_x=\mu\sin\theta\cos\phi & \text{per tant} & \mu_+=\mu\sin\theta e^{i\phi} \\ \mu_y=\mu\sin\theta\sin\phi & & \mu_-=\mu\sin\theta e^{-i\phi} \end{array} \tag{1}$$

Si acudim a les taules trobem que $Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$, $Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,e^{\pm i\phi}$. Per tant, excepte factors constants de normalització:

$$\langle Y_{L_1M_1}|\mu_i|Y_{L_2M_2}\rangle \propto \langle Y_{L_1M_1}|Y_{1,i}|Y_{L_2M_2}\rangle;\; i=0,\pm1 \tag{2}$$

2 Productes d'harmònics esfèrics

Les funcions $Y_{LM}(\theta,\phi)=\Theta_{L|M|}(\theta)\,e^{iM\phi}$ venen identificades pels nombres quàntics L,M. El seu comportament sota la inversió el podem representar per $(-1)^L$. És a dir, invariància si L és parell (e.g. els AOs s,d,...) i canvi de signe si és senar (e.g. els AOs, p,f,...).

L'acoblament de moment angular determina que els productes de funcions amb L_1 i L_2 donen lloc a funcions amb un L segons: $L=(L_1+L_2),(L_1+L_2-1),\ldots,|L_1-L_2|$.

Per a saber el comportament respecte de la inversió tenim en compte que $(-1)^{L_1}\,(-1)^{L_2}=(-1)^{L_1+L_2}$. Aleshores, els productes de subespais de funcions corresponents a Ls determinats multipliquen d'acord amb:

$$\{Y_{L_1M_1}\}\otimes\{Y_{L_2M_2}\}=\{Y_{(L_1+L_2)M}\}\oplus\{F_{(L_1+L_2-1)M}\}\oplus\cdots\oplus\{Y_{|L_1-L_2|,M}\} \tag{3}$$

on les claus inclouen des del valor $M_i=-L_i$ fins a $M_i=L_i$ i F representa una funció amb el mateix L que Y però amb simetria d'inversió g/u contrària (per tant, F és ortogonal a Y). Així per exemple,

$$\begin{array}{lcl} \{Y_{1M}\}\otimes\{Y_{LM}\} & = & \{Y_{(L+1)M}\}\oplus\{F_{LM}\}\oplus\{Y_{(L-1)M}\} \\ \{Y_{2M}\}\otimes\{Y_{LM}\} & = & \{Y_{(L+2)M}\}\oplus\{F_{(L+1)M}\}\oplus\{Y_{LM}\}\oplus\{F_{(L-)M}\}\oplus\{Y_{(L-2)M}\} \end{array} \tag{4}$$

Més concretament, les funcions no normalitzades associades amb $L=1$ són $Y_{10}=\cos\theta$, $Y_{1\pm1}=\sin\theta\,e^{\pm i\phi}$, les associades amb $L=2$ són $Y_{20}=3\cos^2\theta-1$, $Y_{2\pm1}=\sin\theta\cos\theta\,e^{\pm i\phi}$, $Y_{2\pm2}=\sin^2\theta\,e^{\pm2i\phi}$ i amb $L=0$ és $Y_{00}=1$. Calculem:

$$\{Y_{1M}\}\otimes\{Y_{1M}\}=\{Y_{2M}\}\oplus\{F_{1M}\}\oplus\{Y_{00}\}$$

En efecte, comprovem que:

$$\begin{array}{ll} Y_{22}=Y_{11}\cdot Y_{11} & Y_{21}=Y_{10}\cdot Y_{11} \\ Y_{2-2}=Y_{1-1}\cdot Y_{1-1} & Y_{2-1}=Y_{10}\cdot Y_{1-1} \end{array} \tag{5}$$

per una altra banda tenim que:

$$\begin{array}{ccc} Y_{11}\cdot Y_{1-1}=\sin^2\theta & & Y_{11}\cdot Y_{1-1}+Y_{10}\cdot Y_{10}=Y_{00} \\ & \rightarrow\rightarrow\rightarrow & \\ Y_{10}\cdot Y_{10}=\cos^2\theta & & 2Y_{10}\cdot Y_{10}-Y_{11}\cdot Y_{1-1}=Y_{20} \end{array} \tag{6}$$

En aquest cas, les funcions F_{1M} són zero. No ho serien si les funcions que es multipliquen tenen coordenades diferents, e.g. $Y_{L_1M_1}(\theta_1,\phi_1)\cdot Y_{L_2M_2}(\theta_2,\phi_2)$. En efecte,

$$F_{11}=Y_{10}Y_{11}-Y_{11}Y_{00}=\cos\theta_1\sin\theta_2 e^{i\phi_2}-\cos\theta_2\sin\theta_1 e^{i\phi_1}$$

i anàlogament, $F_{1-1}=Y_{10}Y_{1-1}-Y_{1-1}Y_{10}$, $F_{10}=Y_{11}Y_{1-1}-Y_{1-1}Y_{11}$. És immediat comprovar que aquestes funcions són invariants sota inversió (la qual converteix θ en $\theta'=\pi-\theta$ i ϕ en $\phi'=\pi+\phi$).

3 Integrals de productes d'harmònics esfèrics

Considerem $\mu_\alpha=\langle Y_{L_1M_1}|Y_{1\alpha}|Y_{L_2M_2}\rangle$ i recordem que $Y_{LM}(\theta,\phi)=\Theta_{L|M|}(\theta)\,e^{iM\phi}$. Per tant, la integral anterior és producte de dues integrals:

$$\mu_\alpha=\int_0^{2\phi}e^{-iM_1\phi}e^{i\alpha}e^{iM_2\phi}d\phi\cdot\langle\Theta_{L_1|M_1|}|\Theta_{1|\alpha|}|\Theta_{L_2|M_2|}\rangle$$

la primera de les integrals és zero excepte si $M_2+\alpha-M_1=0$ amb $\alpha=0\pm1$. Amb la qual cosa tenim que $\Delta M=M_2-M_1=0\pm1$.

En la segon integral trobem el producte $\Theta_{1|\alpha|}\Theta_{L_2|M_2|}$. Aquest pot tenir components amb $L=L_2+1$ i $L=L_2-1$. La possible component de tipus F associada amb $L=L_2$ és, en tot cas, ortogonal a $\Theta_{L|M|}$ i, per tant, no contribueix a la integral. En conseqüència trobem que $\Delta L=L_2-L_1=\pm1$.

4 Polaritzabilitat

Una molècula lineal té diferent polaritzabilitat longitudinal $\alpha_\parallel$ i transversal $\alpha_\perp$. Imaginem que orientem la molècula al llarg dels sues eixos propis. L'aplicació d'un camp elèctric produeix un dipol induït de components $\mu_z=\alpha_\parallel E_z$, $\mu_x=\alpha_\perp E_x$, $\mu_y=\alpha_\perp E_y$. Açò ho podem escriure:

$$\vec{\mu}=\begin{pmatrix}\alpha_\perp & 0 & 0\\ 0 & \alpha_\perp & 0\\ 0 & 0 & \alpha_\parallel\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\ E_y\\ E_z\end{pmatrix} \tag{7}$$

Cal notar que una altra elecció d'eixos suposaria una rotació de la matriu de polaritzabilitat que passaria a tenir valors extradiagonals no nuls.

La interacció d'aquest moment induït amb el propi camp és:

$$\begin{aligned} W=-\vec{\mu}\cdot\vec{E} &= -\vec{E}\cdot\vec{\mu}=\begin{pmatrix}E_x & E_y & E_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha_\perp & 0 & 0\\ 0 & \alpha_\perp & 0\\ 0 & 0 & \alpha_\parallel\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\ E_y\\ E_z\end{pmatrix}\\ &= \alpha_\perp(E_x^2+E_y^2)+\alpha_\parallel E_z^2 \end{aligned} \tag{8}$$

Si fem ús de coordenades esfèriques, $E_z=E\cos\theta$, $E_x=E\sin\theta\cos\phi$, $E_y=E\sin\theta\sin\phi$, trobem que:

$$W=\alpha_\perp E^2\sin^2\theta(\cos^2\phi+\sin^2\phi)+\alpha_\parallel E^2\cos^2\theta=\alpha_\perp E^2\sin^2\theta+\alpha_\parallel E^2\cos^2\theta \tag{9}$$

Per tant, en les integrals de transició associades amb la polaritzabilitat tenim

$$\langle\Theta_{L_2|M_2|}|\{\begin{array}{c}\sin^2\theta\\ \cos^2\theta\end{array}\}|\Theta_{L_1|M_1|}\rangle \tag{10}$$

on $\sin^2\theta=\Theta_{2|2|}$ i $\cos^2\theta=\Theta_{20}+cte$, cosa que fa que la intergral siga zero excepte si $\Delta L=0\pm2$.