



Università
Ca' Foscari
Venezia

DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E NANOSISTEMI

Analisi vibro-rotazionale del
bromofluorometano (CH_2BrF) nella regione
spettrale 7-8 micron

Relatore:
Prof. Paolo Stoppa

Laureanda:
Ornela Karroca

Correlatore:
Dott. Nicola Tasinato

Matricola: 812394

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

A mia madre

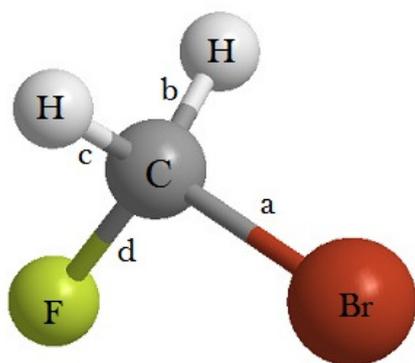
INDICE

	Pag.
1. INTRODUZIONE.....	5
1.1 L'effetto serra e l'ozono.....	6
1.2 Scopo della tesi.....	9
2. NOZIONI DI SIMMETRIA MOLECOLARE.....	10
2.1 Operazioni ed elementi di simmetria.....	10
2.2 Rappresentazione dei gruppi.....	11
2.3 Tavole dei caratteri.....	12
2.4 Determinazione della simmetria dei modi normali vibrazionali del CH ₂ BrF...	13
3. SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE.....	15
3.1 Modi normali vibrazionali.....	15
3.2 Stati energetici vibrazionali.....	17
3.3 Regole di selezione e tipi di transizioni.....	18
4. SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE.....	20
4.1 Modello del rotatore rigido.....	20
4.2 Il rotatore asimmetrico.....	22
5. SPETTROSCOPIA VIBROROTAZIONALE.....	24
6. L'OPERATORE HAMILTONIANO ROTAZIONALE.....	26

7. INTERAZIONI.....	29
7.1 Risonanza di Fermi.....	29
7.2 Interazione di Coriolis.....	31
8. PARTE SPERIMENTALE.....	33
8.1 Sintesi del CH ₂ BrF.....	33
8.2 Registrazione dello spettro del CH ₂ BrF.....	34
8.3 Analisi dello spettro.....	37
8.3.1 Assegnazione delle righe spettrali.....	39
8.3.2 Raffinamento dei parametri.....	42
8.3.3 Simulazione dello spettro.....	44
8.4 Parametri ottenuti.....	45
8.4.1 Banda ν_8	45
8.4.2 Banda ν_3	52
9. CONCLUSIONI.....	61

1. INTRODUZIONE

Il bromofluorometano, CH₂BrF, è una molecola che è stata oggetto a diversi studi spettroscopici in quanto è ritenuta essere uno dei composti responsabili della distruzione dell'ozono stratosferico ed inoltre contribuisce all'aumento dell'effetto serra. Qui di seguito sono riportati i parametri strutturali del bromofluorometano [1]:



Legami <i>c</i> e <i>b</i>	1.0844 Å
Legame <i>d</i>	1.3605 Å
Legame <i>a</i>	1.9587 Å
Angolo $\widehat{c a}$ e $\widehat{b a}$	106.85 °
Angolo $\widehat{c b}$	113.37°
Angolo $\widehat{d a}$	110.47°
Angolo $\widehat{d c}$ e $\widehat{d b}$	109.61°

Figura 1 – Struttura e parametri strutturali del bromofluorometano

La spettroscopia ad alta risoluzione gioca un ruolo importante nel monitoraggio dei composti presenti nell'atmosfera. I primi studi spettroscopici sul composto in esame sono stati svolti da Delwaulle e François [2] i quali utilizzando la tecnica Raman ottennero le prime misurazioni delle vibrazioni fondamentali. Il gruppo di spettroscopia molecolare di questo Ateneo in collaborazione con altri gruppi di ricerca ha effettuato diversi studi spettroscopici sul CH₂BrF impiegando, oltre alla tecnica infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) a media e ad alta risoluzione anche la spettroscopia nelle microonde [3, e riferimenti in esso contenuti]. Questi studi hanno portato alla

determinazione accurata di numerosi parametri come origine di banda, costanti rotazionali e costanti di distorsione centrifuga di diversi stati vibrazionali oltre alla valutazione di termini di interazione di Fermi e di Coriolis. La composizione isotopica del bromofluorometano è del 50.7% in $\text{CH}_2^{79}\text{BrF}$ e del 49.3% in $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$. I primi studi spettroscopici sulla molecola sono stati eseguiti utilizzando il composto in miscela isotopica naturale e successivamente, data la notevole densità delle righe spettrali, sono stati usati i singoli bromo-isotopologi [4-6].

1.1 L'effetto serra e l'ozono

L'effetto serra è un fenomeno causato dalla stratificazione di alcuni gas nelle parti alte dell'atmosfera i quali, assorbendo le radiazioni solari, trattengono e intrappolano il calore [7]. L'effetto serra è indispensabile per mantenere un equilibrio termico nella terra e per evitare elevate variazioni termiche. Negli ultimi 70 anni con l'industrializzazione, ci fu un aumento eccessivo dell'emissione nell'atmosfera dei cosiddetti "gas serra". Questi composti sono quei gas in grado di assorbire la radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre e di emetterla. I principali gas serra sono: l'anidride carbonica, il metano, il vapore acqueo, gli ossidi di azoto e i clorofluorocarburi (CFC). Il 16 febbraio del 2005 entrò in vigore il Protocollo di Kyoto [8], sottoscritto per la prima volta l'11 dicembre 1997, il cui obiettivo fu l'obbligo dei paesi industrializzati di ridurre le emissioni di alcuni gas serra di almeno 5% rispetto l'anno 1990, entro il 2012. Oltre l'effetto serra, il bromofluorometano nell'atmosfera si decompone per via fotochimica originando radicali $\text{Br}\cdot$. Il bromo radicale reagisce con l'ozono che di per sé è una molecola instabile, formando l'ossigeno molecolare e contribuendo, quindi, all'assottigliamento dello strato dell'ozono.

A metà degli anni '70 diversi studiosi individuarono i CFCs (clorofluorocarburi) come principali responsabili della riduzione dello strato dell'ozono stratosferico.

“Le modificazioni dello strato di ozono come conseguenza delle attività umane” fu un rapporto elaborato nel 1975 dal “*World Meteorological Organization*” (W. M. O) [9], dopo uno studio esteso non solo ai CFCs, ma ai composti alogenurici in genere, che identificò scientificamente una serie di composti contenenti alogeni come principali responsabili dell’assottigliamento dello strato dell’ozono, tra cui i bromofluoro-composti. Da qui nacque il Protocollo di Montreal [10], nel 1987 il quale stabilì gli obiettivi per la diminuzione della produzione di sostanze che hanno come proprietà l’assottigliamento dello strato dell’ozono, nonché i termini di scadenza entro cui, i paesi che ne fanno parte, dovettero impegnarsi per ottenere i livelli stabiliti di produzione e consumo delle sostanze in questione.

I paesi firmatari del protocollo di Montreal, tra cui l’Italia, si riuniscono ogni anno per verificare l’efficacia delle misure imposte e per eventuali aggiornamenti delle norme.

Alle sostanze considerate dal protocollo di Montreal (ODS, Ozone Depleting Substances), tra cui anche il bromofluorometano, è stato attribuito un valore di ODP (Ozone Depleting Potential). Questo valore corrisponde alla quantità di ozono distrutto per unità di massa di gas, in rapporto alla quantità di ozono distrutto per unità di massa di CFC-11 (triclorofluorometano, chiamato anche Freon-11). Nella tabella seguente sono elencate alcune sostanze dannose per l’ozono stratosferico con il relativo ODP [11]. I composti sono divisi in sette gruppi, ognuno dei quali relativo ad una classe di composti. Ognuno di questi gruppi gode di un trattamento speciale per la raccolta, riciclo e smaltimento, stabilito dal Protocollo di Montreal.

Tabella 1- Elenco di alcune sostanze dannose per l'ozono stratosferico e i corrispettivi valori di ODP

COMPOSTO	ODP (Protocollo di Montreal)
Gruppo I	
CFC-11 (CCl ₃ F)	1
CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	1
CFC-113 (C ₂ F ₃ Cl ₃)	0,8
CFC-114 (C ₂ F ₄ Cl ₂)	1
CFC-115 (C ₂ F ₅ Cl)	0,6
Gruppo II	
Halon 1211 (CF ₂ ClBr)	3
Halon 1301 (CF ₃ Br)	10
Halon 2402 (C ₂ F ₄ Br ₂)	6
Gruppo III	
CFC-13 (CF ₃ Cl)	1
CFC-111 (C ₂ FCl ₅)	1
CFC-112 (C ₂ F ₂ Cl ₄)	1
CFC-211 (C ₃ FCl ₇)	1
CFC-212 (C ₃ F ₂ Cl ₆)	1
Gruppo IV	
Tetracloruro di carbonio (CCl ₄)	1,1
Gruppo V	
Metil cloroformio (C ₂ H ₃ Cl ₃)	0,1
Gruppo VI	
Bromuro di metile (CH ₃ Br)	0,6
Gruppo VII	
CHBr ₂	1
HBFC-12B1 (CHF ₂ Br)	0,74
CH₂FBr	0,73
C ₂ HFBr ₄	0,3-0,8
C ₂ HF ₂ Br ₃	0,5-1,8
C ₂ HF ₃ Br ₂	0,4-1,6
C ₂ HF ₄ Br	0,7-1,2
C ₂ H ₂ FBr ₃	0,1-1,1
C ₂ H ₂ F ₂ Br ₂	0,2-1,5
C ₂ H ₂ F ₃ Br	0,7-1,6
C ₂ H ₃ FBr ₂	0,1-1,7
C ₂ H ₃ F ₂ Br	0,2-1,1
C ₂ H ₄ FBr	0,07-0,1
C ₃ HFBr ₆	0,3-1,5
C ₃ HF ₂ Br ₅	0,2-1,9

1.2 Scopo della tesi

Lo scopo della tesi è quello di ottenere il maggior numero possibile di parametri spettroscopici dello stato vibrazionale $v_3 = 1$ della molecola $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$. In questo lavoro di tesi è stato anche completato uno studio precedente sulla banda v_8 dello stesso isotopologo. I parametri ottenuti come il centro di banda, costanti rotazionali e di distorsione centrifuga ed eventuali termini perturbativi, potranno essere utilizzati in studi successivi come, ad esempio, il monitoraggio di questo composto nell'atmosfera. L'affidabilità dei parametri ottenuti sarà valutata dall'accordo dello spettro simulato con quello sperimentale.

2. NOZIONI DI SIMMETRIA MOLECOLARE¹

2.1 Operazioni ed elementi di simmetria

Le operazioni di simmetria sono delle trasformazioni che vengono applicate agli oggetti lasciandoli apparentemente immutati nello spazio. A ciascuna operazione di simmetria corrisponde un elemento di simmetria. In chimica vengono considerate cinque operazioni di simmetria qui di seguito elencate:

- *L'identità (E)* che consiste nel “non fare nulla”;
- *Rotazione* attorno ad un'asse (C_n) di $360^\circ/n$;
- *Riflessione (σ)* rispetto ad un piano;
- *Inversione (i)* rispetto ad un punto;
- *Rotoriflessione (S_n)* che consiste in una rotazione $360^\circ/n$ rispetto ad un asse e una successiva riflessione rispetto ad un piano perpendicolare all'asse.

Come ad ogni altro oggetto, anche alle molecole possono essere applicate le operazioni di simmetria. In base agli elementi di simmetria che una molecola possiede, essa viene classificata in un determinato gruppo di simmetria.

Il bromofluorometano possiede come unici elementi di simmetria l'identità (E) e un piano di simmetria (σ); questo piano contiene gli atomi di carbonio, bromo e fluoro e biseca l'angolo H \hat{C} H. Ne deriva che il CH₂BrF appartiene al gruppo di simmetria C_s.

¹ La stesura di questo capitolo è stata svolta consultando i riferimenti [12] e [13]

2.2 Rappresentazione dei gruppi

In generale, un qualsiasi punto di un oggetto identificato con un vettore \mathbf{R}_1 dopo aver applicato un'operazione di simmetria, sarà identificato con un nuovo vettore \mathbf{R}_2 che indica la nuova posizione del punto.

$$\mathbf{R}_1 = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{R}_2 = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

La matrice di trasformazione \mathbf{A} che sposta il punto dalla posizione \mathbf{R}_1 alla posizione \mathbf{R}_2 è data dall'espressione:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_2$$

dove $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$

Tale matrice di trasformazione rappresenta l'operazione di simmetria applicata all'oggetto e il vettore al quale viene applicata la matrice di trasformazione viene chiamato base della rappresentazione. Le operazioni di simmetria che si possono applicare alla molecola di bromofluorometano sono l'identità (E) e la riflessione (σ). Considerando il piano xy come piano di riflessione, alle due operazioni di simmetria applicabili al bromofluorometano corrispondono le seguenti matrici:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

L'insieme di queste matrici costituisce una rappresentazione del gruppo C_s .

2.3 Tavole dei caratteri

Quando una rappresentazione non si può scomporre in più rappresentazioni, essa viene detta *irriducibile*. Le tavole dei caratteri contengono i caratteri delle matrici che costituiscono le rappresentazioni irriducibili di un dato gruppo di simmetria. Sotto è riportata la tavola dei caratteri del gruppo di simmetria C_s , alla quale appartiene il bromofluorometano:

Tabella 2 - Tavola dei caratteri del gruppo C_s

C_s	E	σ		
A'	1	1	x, y	R_z
A''	1	-1	z	R_x, R_y

Nella prima colonna della tavola dei caratteri, sotto il simbolo del gruppo puntuale sono riportate le rappresentazioni irriducibili di questo gruppo secondo la notazione di Mulliken. Nella seconda colonna vengono riportate in corrispondenza delle operazioni E e σ i caratteri delle matrici che costituiscono le rappresentazioni A' ed A'' .

Nella terza colonna, x , y e z indicano traslazioni rispetto a tali assi mentre i termini R_x , R_y e R_z , indicano le rotazioni rispetto agli assi x , y e z . Questa colonna è molto importante per capire se una vibrazione è attiva in infrarosso; infatti, secondo la teoria dei gruppi un modo normale vibrazionale è attivo in IR se la sua simmetria è uguale a quella di una o più coordinate cartesiane.

2.4 Determinazione della simmetria dei modi normali vibrazionali del CH₂BrF

Riferendosi alla molecola del bromofluorometano, ad ogni atomo si può fissare una terna di assi cartesiani tutti orientati nello stesso modo. Si ottengono così 15 vettori i quali costituiscono la base della rappresentazione riducibile Γ_{tot} , i cui caratteri^a sono riportati nella tabella seguente:

Tabella 3 – Caratteri della rappresentazione riducibile Γ_{tot} .

	E	σ
Γ_{tot}	15	3

L'equazione (1) esprime il numero di volte che la rappresentazione irriducibile i-esima è contenuta nella rappresentazione riducibile:

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

dove h è il numero di operazioni del gruppo, k è il numero delle classi del gruppo, g_p è il numero delle operazioni nella classe p -esima, $\chi_i(R_p)$ è il carattere della matrice corrispondente all'operazione R_p nella rappresentazione irriducibile i -esima e $\chi(R_p)$ è il carattere della matrice dell'operazione R_p nella rappresentazione riducibile.

^a Per carattere di una matrice si intende la somma degli elementi diagonali.

Dall'applicazione dell'equazione (1) risulta che:

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

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

Tre di queste rappresentazioni sono relative alle traslazioni, che nella tavola dei caratteri del gruppo puntuale C_s sono annotate con x e y (traslazioni di simmetria A') e z (simmetria A''). Altre tre rappresentazioni riguardano le rotazioni R_z (rotazione di simmetria A'), R_x e R_y (A''):

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

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

Facendo la differenza tra il numero totale delle rappresentazioni (15) e la somma tra le rappresentazioni irriducibili dei modi traslazionali (3) e rotazionali (3), si ottiene che dei nove modi normali di vibrazione del CH_2BrF , sei sono di simmetria A' e tre sono di simmetria A'' ; tutti questi modi vibrazionali sono attivi in infrarosso.

3. SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE²

3.1 Modi normali vibrazionali

Per rappresentare il movimento nello spazio di una molecola costituita da N atomi, occorrono 3N coordinate. Questi 3N gradi di libertà descrivono il movimento traslazionale, rotazionale e vibrazionale della molecola.

- Il *moto di traslazione* riguarda l'intera molecola e si identifica con il movimento del suo baricentro, per descrivere tale moto occorrono tre coordinate.
- Per descrivere l'orientazione sullo spazio di una molecola e quindi il suo moto rotazionale, occorrono due oppure tre coordinate, a seconda che la molecola sia lineare o non lineare.

Il *moto di vibrazione* riguarda lo spostamento reciproco degli atomi nella molecola. I gradi di libertà vibrazionali sono uguali alla differenza tra i gradi di libertà totali e la somma di quelli rotazionali e traslazionali $3N-(3+2)$ o $3N-(3+3)$, a seconda che la molecola sia lineare o no. Questi costituiscono anche i modi normali di vibrazione della molecola.

I moti di vibrazione si suddividono in due categorie principali:

- *vibrazione di stretching* (ν) che modificano la lunghezza dei legami. Vi sono due tipi di stretching: *simmetrico* (i legami si allungano o si accorciano contemporaneamente) e *asimmetrico* (quando un legame si allunga, un altro si accorcia);
- *vibrazione di bending* (δ) che modificano gli angoli dei legami. Si distinguono 4 specie di bending che si distinguono per un diverso movimento degli atomi rispetto al piano che li contiene:

² La stesura di questo capitolo è stata svolta consultando i riferimenti [12], [14] e [15].

1. *Rocking*, deformazione degli angoli asimmetrica interna al piano;
2. *Scissoring*, deformazione degli angoli simmetrica interna al piano;
3. *Twisting*, deformazione degli angoli simmetrica fuori dal piano;
4. *Wagging*, deformazione degli angoli asimmetrica fuori dal piano.

Il bromofluorometano possiede nove modi di vibrazione, riportati nella tabella seguente con le corrispettive descrizioni [1]:

Tabella 4 – Modi normali di vibrazione della molecola $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$

Modo vibrazionale	Simmetria	Descrizione	Frequenza (cm^{-1})
ν_1	A'	Stretching simmetrico CH	2992.6
ν_2	A'	Scissoring CH_2	1465.4
ν_3	A'	Wagging CH_2	1314.1
ν_4	A'	Stretching CF	1068.5
ν_5	A'	Stretching CBr	649.7
ν_6	A'	Bending CBrF	310.4
ν_7	A''	Stretching asimmetrico CH	3047.2
ν_8	A''	Twisting CH_2	1226.7
ν_9	A''	Rocking CH_2	935.2

3.2 Stati energetici vibrazionali

L'equazione sotto riportata esprime l'energia di un modo normale vibrazionale secondo l'approssimazione dell'oscillatore armonico:

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

dove v è il numero quantico vibrazionale, un numero intero che può valere 0, 1, 2, 3..., $\hbar = h/2\pi$ dove h è la costante di Planck, $\omega = \sqrt{k/\mu}$ dove k è la costante di forza del modo vibrazionale e μ è la massa effettiva degli atomi che costituiscono l'oscillatore.

Solitamente nella spettroscopia IR l'energia vibrazionale viene espressa in unità di cm^{-1} e pertanto al posto dell'equazione (2) viene usata la seguente espressione:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_0 \quad (3)$$

dove $G(v) = E_{vib}/hc$, $\tilde{\nu}_0 = \omega/2\pi c$, c è la velocità della luce e $G(v)$ viene chiamato termine vibrazionale.

Per una molecola che possiede $3N-6$ modi normali di vibrazione, il termine vibrazionale è dato dall'espressione:

$$G(v_1, v_2 \dots) = \frac{E_v(v_1, v_2 \dots)}{hc} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_i^0 \quad (4)$$

dove $\tilde{\nu}_i^0$ e v_i si riferiscono al modo normale i -esimo.

Il modello dell'oscillatore armonico è un'approssimazione; nella realtà la forza di richiamo dei nuclei non è proporzionale al loro spostamento, soprattutto nelle vibrazioni di grandi ampiezze ed inoltre tale modello non considera la rottura del legame e la repulsione tra i nuclei. Un modello più appropriato per descrivere le vibrazioni molecolari è quello che considera come energia potenziale del moto vibrazionale l'equazione di Morse; in base a questa il termine vibrazionale assume la seguente forma:

$$G(v_1, v_2 \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} (v_i + \frac{1}{2}) \tilde{\nu}_i^0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j>i} x_{i,j} (v_i + \frac{1}{2})(v_j + \frac{1}{2}) \quad (14)$$

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

3.3 Regole di selezione e tipi di transizioni

La regola di selezione generale afferma che una transizione vibrazionale è attiva nell'IR se esiste una variazione del momento di dipolo elettrico della molecola durante la vibrazione. La regola di selezione specifica invece dice che sono permesse le transizioni vibrazionali tali per cui $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Le **transizioni fondamentali** sono quelle che avvengono tra lo stato vibrazionale fondamentale e il primo livello eccitato ($v_i = 1$). La banda corrispondente si chiama banda fondamentale ed è solitamente intensa.

La transizione dallo stato fondamentale allo stato eccitato $v = 2$ viene chiamata seconda armonica, la transizione tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato $v = 3$ è la terza armonica, e così via; le bande corrispondenti sono chiamate primo sovratono, secondo sovratono, ecc. L'intensità di queste bande è molto più bassa rispetto alla banda fondamentale corrispondente e diventa sempre più debole all'aumentare del numero quantico del livello eccitato di arrivo.

Un altro tipo di transizione è quella che avviene da uno stato vibrazionale eccitato ad un altro stato eccitato ad energia maggiore. Questo tipo di transizione si chiama *transizione calda* e la banda corrispondente viene detta *banda calda*.

Le *bande di combinazione* sono, invece, bande che derivano dalle transizioni tra lo stato fondamentale e uno stato dove più modi normali sono eccitati. Anche in questo caso, le bande sono notevolmente più deboli delle relative bande fondamentali.

4. SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE ³

La spettroscopia rotazionale è una delle tecniche più accurate per la determinazione dei parametri molecolari. Solitamente, le transizioni rotazionali cadono nella regione delle microonde e in parte nella regione del lontano IR dello spettro elettromagnetico.

4.1 Modello del rotatore rigido

Secondo il modello del rotatore rigido le molecole non si distorcono durante la rotazione. Questo significa che presi due punti qualsiasi del rotatore, la distanza tra essi rimane invariata durante la rotazione.

Il momento angolare \mathbf{P} di un rotatore rigido è dato dal prodotto tra il tensore d'inerzia \mathbf{I} e il vettore velocità angolare $\boldsymbol{\omega}$:

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (5)$$

Esplicitando l'equazione si ottiene:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix} \quad (6)$$

Riferendosi al tensore d'inerzia, le componenti I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} sono i momenti d'inerzia rispetto ai tre assi, le altre componenti I_{xy} , I_{yx} , I_{yz} , I_{zy} , I_{xz} e I_{zx} sono anche chiamati prodotti d'inerzia. Le componenti del tensore d'inerzia sono date dalle seguenti espressioni:

³ La stesura di questo capitolo è stata svolta consultando i riferimenti [12], [14], [16] e [17].

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (7)$$

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

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

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

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

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

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

Gli assi principali di inerzia sono molto importanti nella spettroscopia rotazionale e sono definiti come una terna di assi passanti per il baricentro della molecola tale per cui tutti i prodotti d'inerzia sono nulli. Gli assi principali di inerzia sono indicati con a , b e c e pertanto un altro modo per indicare i momenti di inerzia è I_a , I_b e I_c secondo la notazione I^r di King, Heiner e Cross [16]. Per convenzione, si pone:

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

In base ai valori dei momenti principali d'inerzia, le molecole intese come rotatori rigidi, possono essere suddivise in quattro classi:

- *rotatori simmetrici*: due momenti d'inerzia sono uguali tra loro e il terzo è diverso da zero.

In particolare, se $I_c = I_b > I_a$ il rotatore simmetrico è detto *prolato* mentre se $I_c < I_b = I_a$ il rotatore è detto *oblato*;

- *rotatori asimmetrici*: tutti i momenti principali d'inerzia sono differenti, $I_c > I_b > I_a$;
- *rotatori sferici*: tutti i momenti principali d'inerzia sono uguali, $I_c = I_b = I_a$;
- *rotatori lineari*: un momento principale d'inerzia è nullo e gli altri sono uguali tra loro:

$$I_a = 0, I_b = I_c.$$

4.2 Il rotatore asimmetrico

La molecola del bromofluorometano è un rotatore asimmetrico. Il grado di asimmetria di un rotatore asimmetrico viene espresso con un parametro adimensionale κ chiamato *parametro di asimmetria*:

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

dove A, B e C sono costanti rotazionali così definite:

$$\begin{aligned} A &= h/8\pi^2 I_a \\ B &= h/8\pi^2 I_b \\ C &= h/8\pi^2 I_c \end{aligned} \quad (15)$$

Nel caso di un rotatore *oblato*, $A = B$, per cui $\kappa = 1$;

Nel caso di un rotatore *prolato*, $B = C$ e $\kappa = -1$.

Per $\kappa = 0$ si ha il massimo grado di asimmetria delle molecole.

La molecola del bromofluorometano, dove κ è pari a -0.986 [18], è un rotatore quasi-prolato, ossia $I_b \approx I_c > I_a$. Per un rotore asimmetrico non esistono formule esatte che permettono di calcolare i livelli energetici rotazionali. I livelli energetici rotazionali di un rotatore asimmetrico sono caratterizzati da un numero quantico rotazionale J e da due numeri pseudo quantici K_a e K_c ; queste grandezze possono assumere i seguenti valori:

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

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

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

$$K_a + K_c = J \text{ oppure } (J+1).$$

Gli stati con $K_a + K_c = J$ vengono anche chiamati “even” mentre quelli con $K_a + K_c = J + 1$ sono denominati “odd”

5. SPETTROSCOPIA VIBROROTAZIONALE⁴

Lo spettro IR di un gas ad alta risoluzione presenta una struttura molto complessa dovuta alle transizioni tra gli stati rotazionali appartenenti a diversi stati vibrazionali. Il numero d'onda delle transizioni vibro-rotazionali si calcola secondo la formula:

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

Dove $\tilde{\nu}_0$ è l'origine di banda e corrisponde al salto energetico vibrazionale, E_r' ed E_r'' è l'energia rotazionale rispettivamente dello stato vibrazionale di arrivo e di partenza della transizione.

Le regole di selezione delle transizioni vibrorotazionali sono:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots \quad \Delta J = 0, \pm 1, \dots$$

Le transizioni con $\Delta J = 0$ costituiscono il ramo Q della banda mentre quelle con $\Delta J = +1$ e $\Delta J = -1$ costituiscono rispettivamente il ramo R e P. Ci sono inoltre delle restrizioni nelle variazioni di K_a e K_c che dipendono dall'orientazione della variazione del momento di dipolo elettrico della molecola. A seconda di questa orientazione si possono avere tre diversi tipi di bande; più precisamente, se la variazione del momento di dipolo avviene lungo gli assi principali a , b o c si hanno in corrispondenza bande denominate di tipo A, B o C che presentano un diverso profilo:

³ La stesura di questo capitolo è stata svolta consultando i riferimenti [12], [14] e [17].

Tabella 5 – Profili delle bande di tipo A, B e C.

BANDA DI TIPO A

per $K_a = 0$	$\Delta J = \pm 1$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$	$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$
per $K_a \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$	$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$

BANDA DI TIPO B

$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$	$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$
-----------------------	------------------------------------	------------------------------------

BANDA DI TIPO C

per $K_a = 0$	$\Delta J = \pm 1$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$	$\Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$
per $K_a \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$	$\Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$

Solitamente le transizioni con salti quantici diversi da 0 e ± 1 vengono trascurate perché molto deboli.

Una banda di *tipo A* è caratterizzata da rami P, Q ed R ben definiti. In una banda di *tipo B*, il ramo Q non è più distinguibile, bensì viene ‘distribuito’ nei due rami P ed R. Lo spettro di una banda di *tipo C* presenta, invece, un ramo Q molto pronunciato e rami P ed R più deboli. Può succedere, tuttavia, che la variazione del momento di dipolo non avvenga lungo un asse principale, generando, così, bande ibride. Per la molecola del bromofluorometano le vibrazioni di simmetria A' danno luogo a bande ibride di tipo A/B mentre quelle di simmetria A'' originano bande di tipo C.

6. L'OPERATORE HAMILTONIANO ROTAZIONALE ⁵

Per il calcolo dei livelli energetici rotazionali di una molecola, occorre risolvere l'equazione di Schrödinger relativa al moto rotazionale:

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

dove \mathbf{H}_r è l'operatore Hamiltoniano, E_r è l'energia rotazionale del sistema e ψ è la funzione d'onda.

Per un rotatore rigido asimmetrico risulta che:

$$\mathbf{H}_r^\circ = B_x \mathbf{J}_x^2 + B_y \mathbf{J}_y^2 + B_z \mathbf{J}_z^2 \quad (18)$$

dove i tre assi x , y e z possono essere identificati con gli assi di inerzia a , b e c secondo la notazione di King, Heiner e Cross.

La rappresentazione utilizzata in questo lavoro di tesi è quella I^r . Nella I^r , B_x è la costante rotazionale B , B_y è la costante rotazionale C e B_z è la costante rotazionale A , i termini \mathbf{J}_x , \mathbf{J}_y e \mathbf{J}_z corrispondono rispettivamente a P_b , P_c e P_a , i quali sono gli operatori riferiti alle componenti del momento angolare rispetto agli assi a , b e c .

Gli elementi non nulli della matrice tridiagonale che rappresenta \mathbf{H}_r° sono riportati sotto:

⁵ La stesura di questo capitolo è stata svolta consultando i riferimenti [14], [16], [17] e [19].

$$\langle J, k | \mathbf{H}_r^0 | J, k \rangle = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] k^2$$

$$\langle J, k \pm 2 | \mathbf{H}_r^0 | J, k \rangle = \frac{1}{4}(B - C)\{[J(J + 1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J + 1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]\}^{\frac{1}{2}}$$

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

In realtà le molecole non sono dei rotatori rigidi e a causa della forza centrifuga si distorcono. Per tenere conto di questa alterazione, si fa uso dell'operatore Hamiltoniano rotazionale sviluppato da Watson e riportato nell'equazione (19) nella cosiddetta riduzione A:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_r^{(A)} = & B^{(A)}J_x^2 + C^{(A)}J_y^2 + A^{(A)}J_z^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 \\ & - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) - \delta_K [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2)J_z^2] + \Phi_J J^6 \\ & + \Phi_{JK} J^4 J_z^2 + \Phi_{KJ} J^2 J_z^6 + \Phi_K J^6 + 2\Phi_J J^4 (J_x^2 - J_y^2) \\ & + \varphi_{JK} J^2 [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2)J_z^2] + \varphi_K [J_z^4 (J_x^2 - J_y^2) \\ & + (J_x^2 - J_y^2)J_z^4] \end{aligned} \quad (19)$$

dove $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ vengono chiamate *costanti di distorsione centrifuga di quarto ordine*; $\Phi_J,$

$\Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \delta_J, \delta_{JK}, \delta_K$ sono le *costanti di distorsione centrifuga di sesto ordine*.

Gli elementi non nulli della matrice corrispondente al termine $\mathbf{H}_r^{(A)}$ sono riportati nelle espressioni sottostanti:

$$\begin{aligned}
E_{k,k} &= \left\langle J, k, \left| \mathbf{H}_r^{(A)} \right| J, k \right\rangle & (20) \\
&= \frac{1}{2} [B^{(A)} - C^{(A)}] J(J+1) + \left[A^{(A)} - \frac{1}{2} (B^{(A)} - C^{(A)}) \right] k^2 - \Delta_j J^2 (J+1)^2 \\
&\quad - \Delta_{JK} J(J+1) k^2 - \Delta_K k^4 + \Phi_j J^3 (J+1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 k^2 + \Phi_K J(J+1) k^4 \\
&\quad + \Phi_K k^6
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{k\pm 2,k} &= \left\langle J, k \pm 2 \left| \mathbf{H}_r^{(A)} \right| J, k \right\rangle & (21) \\
&= \left\{ \frac{1}{4} (B^{(A)} - C^{(A)}) - \delta_J J(J+1) - \frac{1}{2} \delta_K [(k \pm 2)^2 + k^2] + \varphi_J J^2 (J+1)^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \varphi_{JK} J(J+1) [(k \pm 2)^2 + k^2] + \frac{1}{2} \varphi_K [(k \pm 2)^4 + k^4] \right\} \\
&\quad \times \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

Dalla diagonalizzazione della matrice corrispondente ad $\mathbf{H}_r^{(A)}$ si ottengono i valori dell'energia rotazionale della molecola.

7. INTERAZIONI

Tra gli stati vibrazionali e vibrorotazionali di una molecola sono possibili delle interazioni che portano ad uno spostamento delle righe spettrali e una variazione della loro intensità. L'entità dell'interazione dipende dal parametro di interazione e dalla differenza di energia tra i due livelli interagenti, rendendola più importante quando essa è minima. Per un rotatore asimmetrico sono possibili i seguenti tipi di interazione:

- La risonanza anarmonica di Fermi;
- La risonanza anarmonica di Darling – Dennison;
- L'interazione di Coriolis.

La risonanza anarmonica deriva dal potenziale anarmonico e, come sopra riportato, si distinguono due forme. La differenza tra le due risiede nel tipo di stati vibrazionali coinvolti: la risonanza di Darling – Dennison, infatti, non coinvolge stati vibrazionali fondamentali a differenza della risonanza di Fermi. Un'interazione di tipo Darling – Dennison può aver luogo, ad esempio, tra gli stati eccitati di un sovratono e una banda di combinazione [14].

L'interazione di Coriolis, invece, riguarda l'interazione tra moti vibrazionali e rotazionali.

7.1 Risonanza di Fermi

La risonanza di Fermi prende il suo nome dal lavoro di Enrico Fermi sull'effetto Raman nelle molecole di CO₂ [20]. Quando due stati vibrazionali hanno quasi la stessa energia, può aver luogo la risonanza di Fermi che consiste in uno spostamento di questi due stati e conseguentemente, delle bande corrispondenti. E' un fenomeno che si verifica molto spesso sia in IR che in Raman ed

avviene tra lo stato eccitato di una banda fondamentale e lo stato eccitato di una banda di combinazione o di un sovratono. Inoltre, perché questo fenomeno avvenga, i due interagenti devono avere la stessa simmetria. Le funzioni d'onda dei due stati secondo la teoria delle perturbazioni, vengono mescolate e il risultato è uno spostamento delle bande e un cambiamento delle loro intensità. Così, nel caso in cui queste due bande siano una debole e una forte, risulta che la banda debole aumenta di intensità a scapito di quella forte.

L'entità dello spostamento dipende innanzitutto dalla distanza tra i due livelli e da un parametro così definito:

$$W_{ij} = \int \Psi_i^\circ \hat{W} \Psi_j^\circ d\tau \quad (21)$$

dove Ψ_i° e Ψ_j° sono le funzioni d'onda dei due stati non perturbati, \hat{W} è l'operatore di perturbazione, W_{ij} è il termine di perturbazione.

Risolvendo l'equazione di secondo grado in E che si ottiene dal determinante secolare qui sotto riportato, si ottengono le energie perturbate E_i e E_j :

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

7.2 Interazione di Coriolis ⁶

L'effetto dell'interazione di Coriolis negli spettri vibrorotazionali è stato introdotto da Teller e più tardi anche da Johnston e Dennison [21] e rivisto recentemente da molti altri studiosi. Questo tipo di interazione riguarda i livelli rotazionali di diversi stati vibrazionali. Questo è un effetto riscontrato spesso nelle molecole simmetriche. Certe perturbazioni che rendono il lavoro di uno spettroscopista lungo e laborioso, possono fornire informazioni sia su vibrazioni inattive che su vibrazioni troppo deboli da essere osservate.

L'interazione di Coriolis ha un effetto trascurabile se i livelli interagenti hanno energie molto diverse. In caso contrario, invece, quando i livelli sono molto vicini, l'interazione di Coriolis può causare alterazioni dello spettro.

Secondo la teoria dei gruppi, perché la risonanza di Coriolis avvenga, il prodotto delle simmetrie dei due stati interagenti deve contenere o essere uguale alla simmetria di almeno una rotazione della molecola rispetto agli assi principali:

$$\Gamma(\Psi_i) \otimes \Gamma(\Psi_j) \supseteq \Gamma(R_\alpha) \quad (22)$$

dove α può essere a , b o c e in corrispondenza l'interazione detta Coriolis sia di tipo a , b o c . Le regole di selezione per l'interazione di Coriolis sono:

⁶ La stesura di questo paragrafo è stata svolta consultando i riferimenti [22] e [23].

Tabella 6 – Regole di selezione per l'interazione di Coriolis di tipo *a*, *b* e *c*.

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

dove E ed O stanno ad indicare, rispettivamente, valori di K_a pari o dispari, gli apici (+) e (-) stanno ad indicare la componente *even* ed *odd*, rispettivamente ($K_a + K_c = J$) e ($K_a + K_c = J + 1$).

8. PARTE SPERIMENTALE

8.1 SINTESI DEL CH_2BrF [1]

Il prodotto è stato sintetizzato mettendo a contatto in un rapporto 1:1 del bromo gassoso purificato e anidro e CH_2FCO_2Ag solido in un recipiente collegato ad una linea da vuoto. Una volta che il bromo gassoso, raccolto in un tubo allo stato liquido e poi espanso a temperatura ambiente, entra in contatto con il sale d'argento, ha luogo immediatamente la decarbossilazione di Borodine-Hunsdicker:



La reazione viene completata mantenendola alla temperatura di 80°C per un'ora. Il prodotto formatosi, gassoso, viene raccolto mediante la linea da vuoto e accompagnato in un contenitore raffreddato con azoto liquido nel quale sono stati precedentemente introdotti mercurio, per eliminare il bromo in eccesso, e calce sodata per eliminare le tracce di biossido di carbonio formatosi dalla decarbossilazione. Il prodotto viene distillato sotto vuoto. La sintesi del $CH_2{}^{81}BrF$ avviene come scritto sopra, utilizzando come reagente bromuro d'ammonio che contiene 90% di ${}^{81}Br$. Vengono utilizzati l'ossido di manganese e l'acido solforico per agevolare l'uscita del bromo molecolare:



8.2 Registrazione dello spettro del CH_2BrF [24-26]

Lo spettro infrarosso del bromofluorometano è stato registrato con uno spettrometro a trasformata di Fourier (FTIR). Al giorno d'oggi tutti gli spettrometri di recente costruzione operanti nell'infrarosso utilizzano la tecnica della trasformata di Fourier. Il cuore di questi strumenti è un interferometro simile a quello progettato e costruito da Michelson nel 1892. Lo schema dello spettrometro FTIR inclusivo dell'interferometro di Michelson è riportato qui sotto:

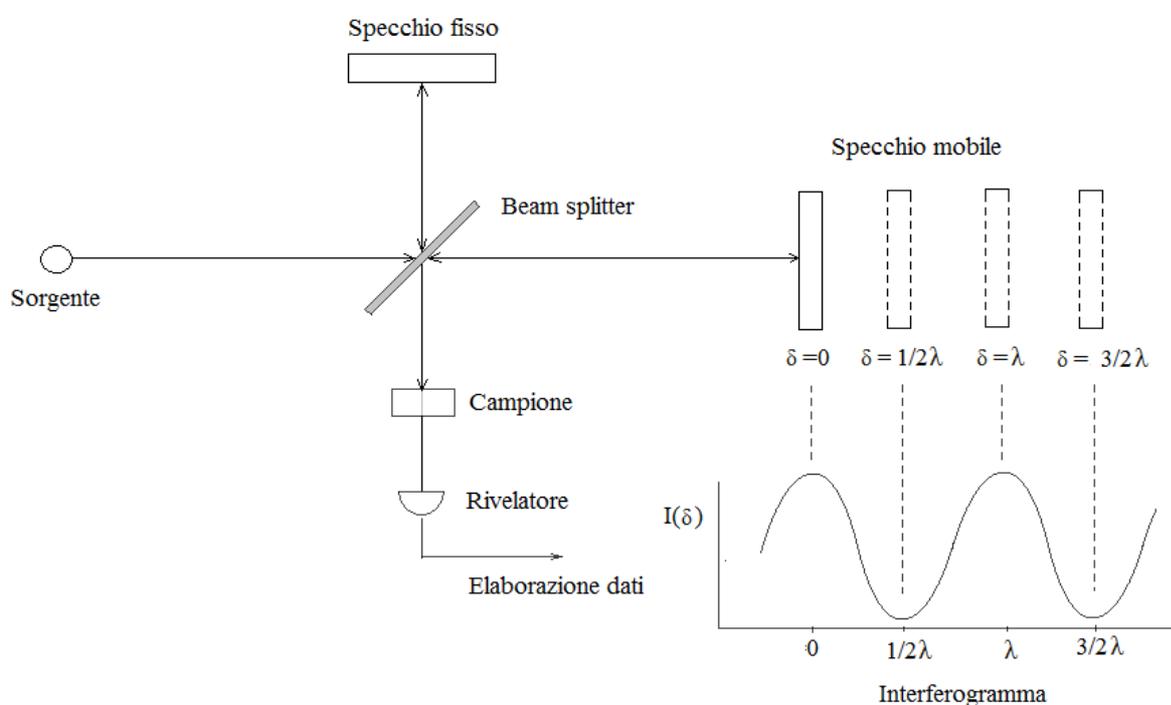


Figura 2 – Schema di uno spettrofotometro FT-IR

Il raggio infrarosso proveniente dalla sorgente colpisce uno specchio semitrasparente (*beam splitter*) il quale fa in modo che circa il 50% della radiazione sia riflessa su uno specchio fisso e l'altro 50% sia trasmessa su uno specchio mobile che scorre avanti e indietro a velocità costante. I due raggi riflessi dai due specchi sono ricongiunti al beam splitter e quindi diretti verso il campione. I due raggi presentano una differenza di fase, dovuta alla differenza di percorso, per cui interferiscono costruttivamente o distruttivamente. Se i raggi percorrono la stessa distanza, la

differenza (δ) tra i loro cammini ottici, detta ritardo (OPD, Optical Path Difference) è uguale a zero. Se invece lo specchio mobile si sposta di una distanza x dalla posizione iniziale, il ritardo è pari al cammino percorso dal raggio in andata e ritorno, ossia $\delta = 2x$. Le condizioni per un'interferenza distruttiva o costruttiva, sono:

- se i percorsi sono uguali o differiscono di una quantità uguale ad un numero intero della lunghezza d'onda λ della radiazione incidente ($\delta = n\lambda$ con $n = 0, 1, 2, \dots$), l'interferenza è costruttiva;
- se invece i due percorsi differiscono di una quantità tale per cui $\delta = (n+1/2)\lambda$, l'interferenza è distruttiva.

Se la radiazione è monocromatica, l'intensità del segnale in arrivo al rivelatore varia in modo sinusoidale, in funzione della differenza di cammino ottico tra i due specchi, e quindi viene indicato con $I(\delta)$. Tale segnale è detto interferogramma. Nei punti di massimo si verifica la condizione $\delta = n\lambda$ mentre i punti di minimo corrispondono alla condizione $\delta = (n+1/2)\lambda$. In termini matematici, l'interferogramma è un'onda coseno, data dall'equazione xx:

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu}_0)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta) \quad (23)$$

dove $I(\delta)$ è l'intensità del segnale che giunge al rivelatore, $\tilde{\nu}_0$ è il numero d'onda della radiazione, $B(\tilde{\nu}_0)$ è l'intensità luminosa della sorgente in funzione del numero d'onda, δ è il ritardo ottico.

In realtà le sorgenti per gli spettrometri IR emettono radiazioni su tutto l'intervallo spettrale, cioè sono di tipo continuo. In tale condizione lo spettro *trasmissione-numero d'onda* è dato dalla trasformata di Fourier del corrispondente interferogramma.

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta \quad (24)$$

L'integrazione viene effettuata da un elaboratore elettronico per poi ottenere uno spettro, appunto, intensità (solitamente in termini di trasmittanza) vs numero d'onda.

In base all'equazione (24) lo specchio mobile si dovrebbe spostare in un intervallo infinito ma in realtà ciò non può avvenire. Il movimento dello specchio avviene in un intervallo finito, il che mette limiti anche alla risoluzione dello strumento.

La risoluzione massima di uno spettrometro FTIR ($\Delta\nu$) è determinata dal massimo ritardo ottenibile Δ , dove $\Delta = S_{\max}$:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\Delta} \text{cm}^{-1}$$

Lo strumento utilizzato per la registrazione dello spettro del bromofluorometano ($\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$) è stato lo spettrometro FT-IR Bruker IFS 120 HR dell'Università di Copenhagen. Le caratteristiche dello strumento e del campione durante la registrazione sono elencate in tabella 7:

Tabella 7 – Condizioni di lavoro nella registrazione dello spettro di $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$

Campione	$\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$
Pressione	73.3 Pa
Temperatura	298 K
Intervallo spettrale	600-1400 cm^{-1}
Risoluzione	0.003 cm^{-1}
Cammino ottico della cella	244 cm
Finestre della cella	KBr
Sorgente	Globar
Beam splitter	Ge : KBr
Rivelatore	HgCdTe raffreddato ad azoto liquido
Accuratezza posizione delle righe	0.0015 cm^{-1}
Composto utilizzato per la calibrazione degli spettri	H_2O

8.3 Analisi dello spettro⁸

Nella figura seguente viene mostrato lo spettro infrarosso a bassa risoluzione del bromofluorometano tra i 200 e 3200 cm^{-1} dove sono assegnate tutte le bande fondamentali e due sovratoni relativamente intensi.

⁸ La stesura di questo paragrafo è stata svolta consultando i riferimenti [27-29].

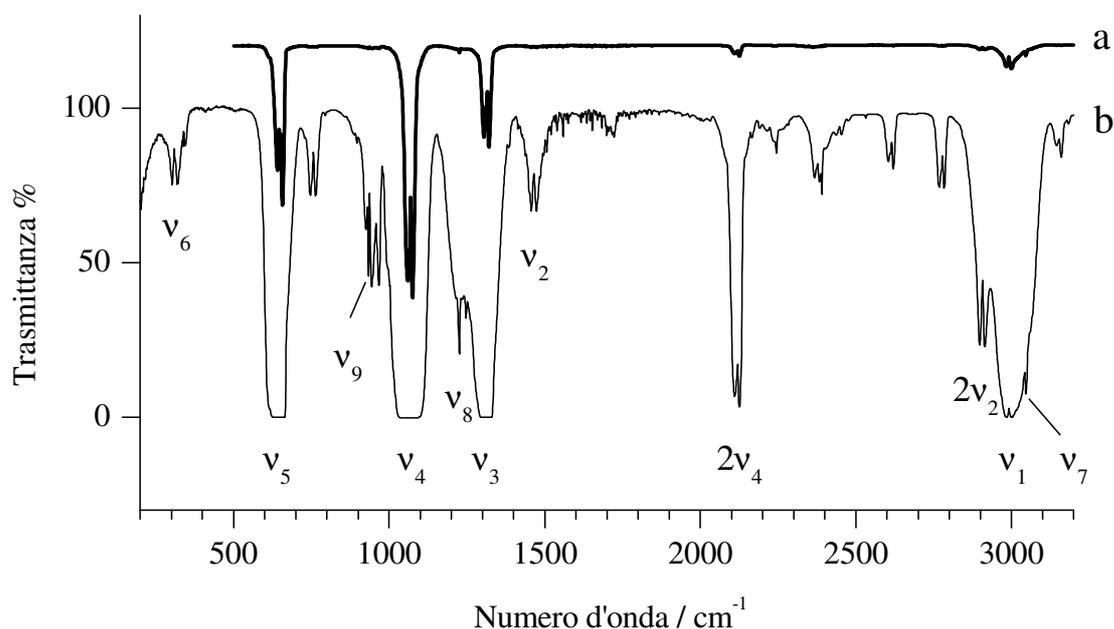


Figura 3 – Spettro del CH_2BrF in miscela isotopica naturale allo stato gassoso alla risoluzione di 2 cm^{-1} e a temperatura ambiente: a) cammino ottico 10 cm , $P = 8\text{ mbar}$; b) cammino ottico 16 cm , $P = 160\text{ mbar}$ [1].

Lo studio dello spettro vibrorotazionale è un procedimento lungo e complicato che richiede l'uso di opportuni programmi di calcolo per semplificare il lavoro ed evitare eventuali errori. Nel lavoro di questa tesi è stato usato il pacchetto ATIRS (*Asymmetric Top Infrared Spectra*), un software sviluppato per lo studio vibrorotazionale di molecole asimmetriche. L'intero pacchetto è composto da tre programmi:

- *Visual Loomis-Wood* che permette l'assegnazione delle linee spettrali;
- *Visual CALPGM* che esegue il fit dei dati sperimentali e il calcolo delle posizioni e intensità delle transizioni.
- *Visual Spectra Simulator* che simula lo spettro utilizzando i parametri calcolati.

Inizialmente è stato eseguito un calcolo della posizione e delle intensità delle righe spettrali utilizzando parametri disponibili in letteratura o determinati in modo approssimato. Utilizzando questo calcolo sono stati costruiti dei diagrammi di correlazione che hanno permesso l'assegnazione di alcune righe spettrali. L'insieme delle transizioni assegnate è stato successivamente utilizzato per raffinare i parametri spettroscopici. Da qui, tramite un processo iterativo, si è estesa l'assegnazione a transizioni con più alti numeri quantici e sono stati migliorati progressivamente i parametri spettroscopici. Quando non è stato più possibile assegnare in modo certo ulteriori righe, utilizzando le ultime costanti ottenute sono state compiute delle simulazioni spettrali per verificare l'affidabilità dei parametri ottenuti. Qui di seguito è riportato lo schema che descrive quanto descritto sopra.

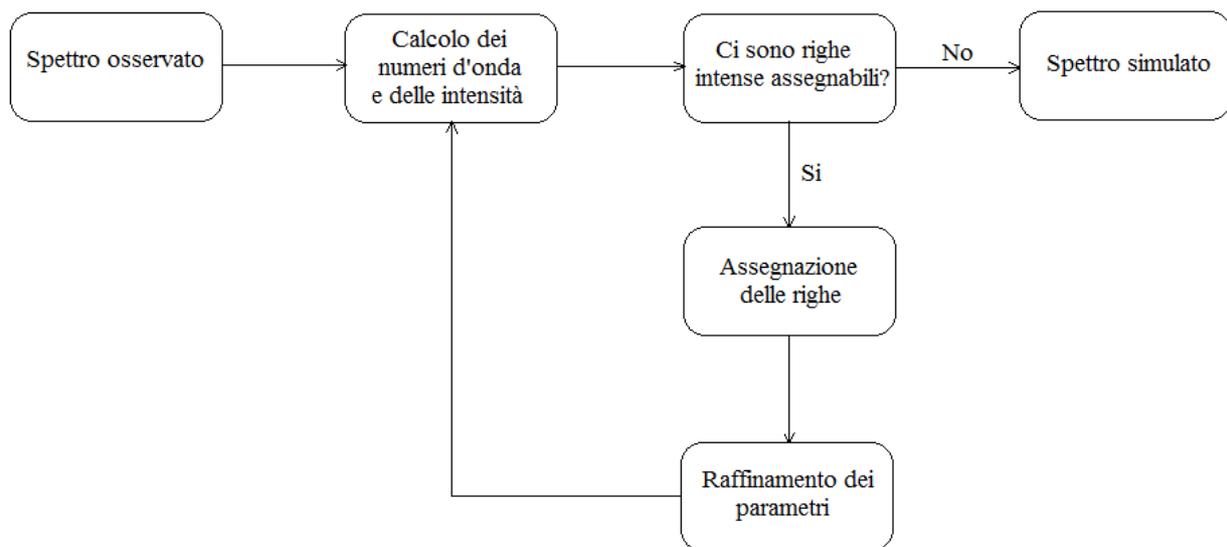


Figura 4 – Schema riassuntivo della procedura di raffinamento dei parametri.

8.3.1 L'assegnazione delle righe spettrali

L'assegnazione è la parte più difficile e delicata dell'intera analisi vibrazionale. Il primo metodo di assegnazione fu introdotto da Loomis-Wood e sostanzialmente consiste in un 'mapping' dei numeri d'onda delle righe dello spettro in un diagramma bidimensionale [27].

La procedura suggerita da Nakagawa e Overend [29] introduce nel diagramma Loomis-Wood il metodo delle *combinazioni per differenza* (**GSCDs**, *Ground State Combination Differencies*) con lo scopo di verificare l'attendibilità delle assegnazioni nei rami P, Q, R. Il metodo **GSCDs** da noi applicato consiste nel considerare due o più transizioni vibrorotazionali aventi un comune livello energetico superiore. La differenza in numero d'onda di queste transizioni dipende unicamente dai parametri dello stato inferiore; dato che questi parametri si conoscono con accuratezza, l'accordo tra il valore calcolato ed osservato di tale differenza è segno di una corretta assegnazione delle righe spettrali. La strategia delle assegnazioni richiede una conoscenza delle costanti spettroscopiche dello stato fondamentale. *Visual Loomis Wood* consiste nel raggruppare le transizioni calcolate con lo stesso valore di K_a' (o K_c') in ordine crescente di J' che hanno in comune lo stesso livello superiore. Nei diagrammi di correlazione viene riportato in ordinata il numero quantico J e in ascissa la differenza tra i numeri d'onda osservati e quelli calcolati. Se i parametri spettroscopici dello stato superiore utilizzati per calcolare le transizioni non sono abbastanza simili ai valori veri, il diagramma mostra una deviazione dei valori osservati dal numero d'onda calcolati. Tuttavia, ci sono dei criteri che consentono di compiere un'assegnazione corretta:

- Le transizioni con un livello superiore in comune, devono avere la stessa deviazione;
- In assenza di interazioni, la deviazione in funzione del numero quantico di rotazione J' dovrebbe seguire un andamento continuo;
- La variazione delle intensità deve avvenire in maniera regolare.

In un diagramma di correlazione, come mostrato nella figura 5, ogni riga spettrale è rappresentata da una casella con un colore che indica la sua intensità relativa, mentre la distanza rispetto alla colonna centrale, indicata con “0”, è data dalla differenza tra il numero d’onda sperimentale e quello calcolato.

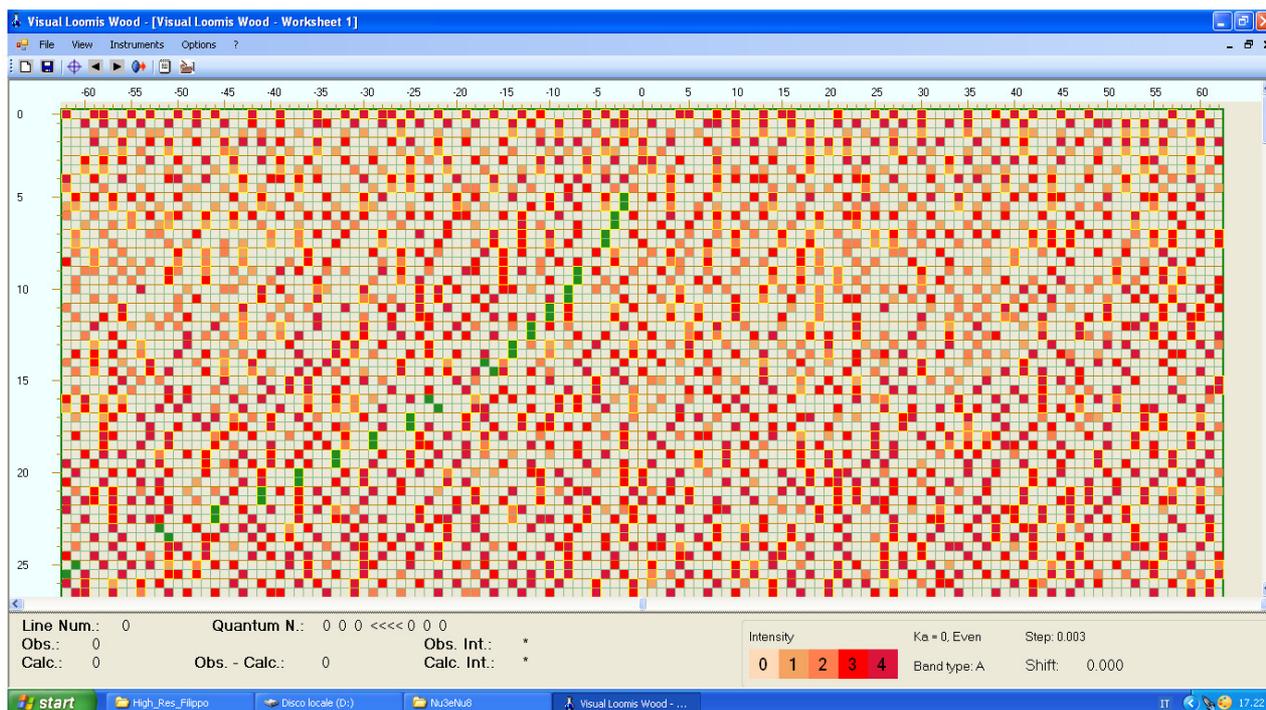


Figura 5 – Diagramma di correlazione relativo a $K_a' = 0$, componente “even” della banda ν_3 prima del raffinamento dei parametri.

In presenza di uno spettro con alta densità di righe, come nel caso di questa tesi, si ha il rischio di compiere un’assegnazione errata. In questi casi si cerca di fare un esame attento delle caratteristiche spettrali esaminando la sequenza, spaziatura e intensità delle singole righe. Con il raffinamento dei parametri spettroscopici diminuisce lo scarto tra la posizione osservata e calcolata delle righe; conseguentemente si ha un graduale allineamento delle transizioni assegnate nella colonna centrale, come mostrato nella figura seguente:

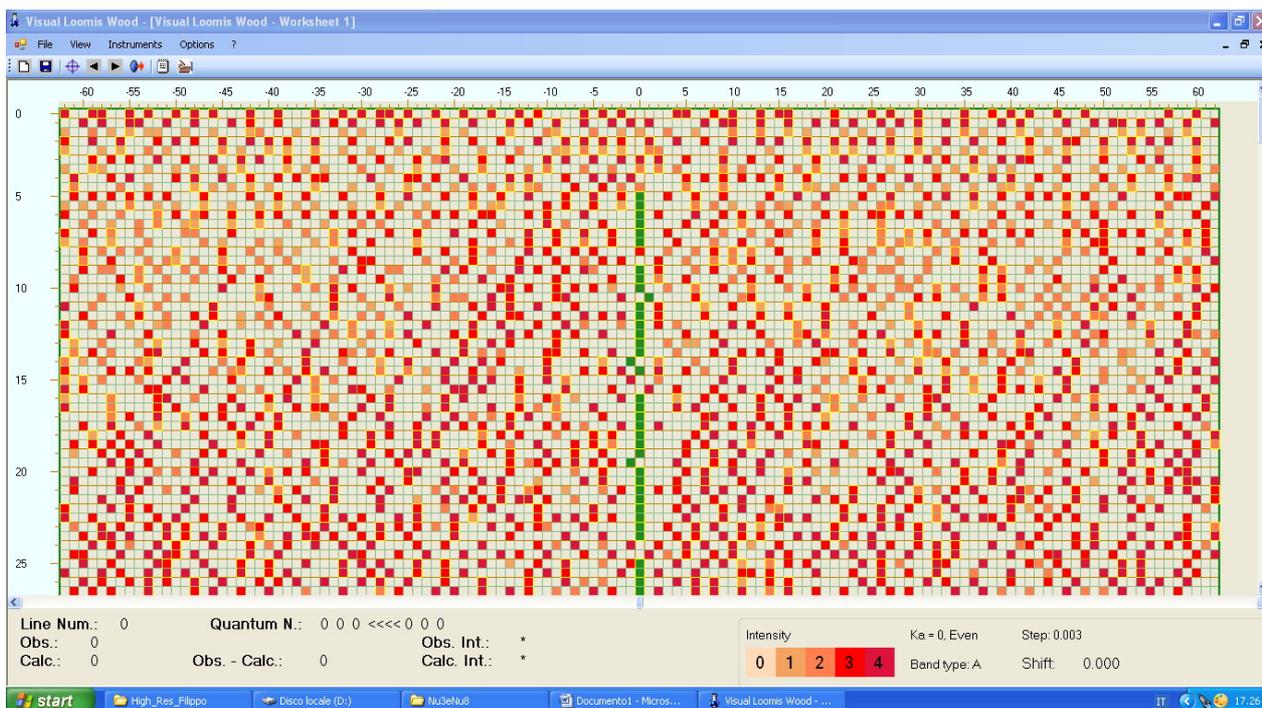


Figura 6 – Diagramma di correlazione relativo a $K_a' = 0$, componente “even” della banda v_3 utilizzando le costanti definitive

8.3.2 Raffinamento dei parametri

Il programma Visual CALPGM consiste in due programmi distinti: Visual SPFIT e Visual SPCAT, che rispettivamente possono essere utilizzati per raffinare i parametri molecolari e calcolare la posizione e l'intensità delle transizioni. Queste due applicazioni sono un'interfaccia grafica dei programmi SPFIT/SPCAT scritti da Pickett [28].

Il programma Visual SPFIT utilizza il metodo dei minimi quadrati per trovare i parametri che meglio descrivono l'insieme dei dati a disposizione.

Considerando due insiemi di dati \mathbf{X} e \mathbf{Y} tra i quali esiste una relazione matematica, si può scrivere $\mathbf{Y}=\mathbf{f}(\mathbf{X})$. Nel caso del raffinamento dei parametri spettroscopici tramite CALPGM, le variabili \mathbf{X} sono le costanti spettroscopiche degli stati coinvolti nelle transizioni vibrorotazionali, le variabili \mathbf{Y} sono tutti i numeri d'onda delle transizioni assegnate. La relazione tra le costanti spettroscopiche e gli osservabili si può esprimere secondo la seguente espressione approssimata:

$$Y = f(X_0) + J(X - X_0) + \dots \quad (25)$$

dove X_0 sono le costanti iniziali o quelle ottenute dall'ultima procedura di fit, J è la matrice Jacobiana che vale:

$$J = \left[\frac{\partial Y}{\partial X} \right]_{x_0} \quad (26)$$

L'equazione 25 può essere così riscritta:

$$\Delta Y = J \Delta X \quad (27)$$

dove:

$$\Delta Y = Y - f(X_0) \quad \Delta X = X - X_0 \quad (28)$$

Dall'applicazione del metodo dei minimi quadrati risulta che:

$$V = (\Delta Y_{ob} - \Delta Y)^t (\Delta Y_{ob} - \Delta Y) \quad (29)$$

dove V è la funzione da minimizzare, ΔY_{ob} è data da $Y_{ob} - f(X_0)$, il pedice *ob* indica i valori osservati sperimentalmente, l'apice *t* indica la matrice trasposta.

Dopo altri successivi arrangiamenti, si ricava un'espressione che porta ad ottenere nuovi valori di x che nel fit successivo vengono utilizzati come x_0 e così via:

$$\Delta X = (X - X_0) = (\tilde{J}J)^{-1}J \Delta Y_{obs} \quad (30)$$

Le intensità delle linee sono state calcolate utilizzando la formula seguente:

$$I_{n',n''} = 8\pi^3 \nu N \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{\sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} g_{n''} e^{-\frac{E_{n''}}{k_B T}} |\langle n' | \mu | n'' \rangle|^2 \quad (31)$$

dove n è il totale dei numeri quantici rotazionali e vibrazionali dello stato inferiore (n'') o superiore (n'), g_n è il peso statistico dello stato n , E_n è l'energia dello stato n , ν è la frequenza della transizione, N è il numero di molecole attive per unità di volume, $\langle n' | \mu | n'' \rangle$ è il momento di transizione tra i due stati.

8.3.3 Simulazione dello spettro

Quando l'assegnazione è terminata, per verificare l'affidabilità dei parametri ottenuti si procede con la simulazione dello spettro con Visual Spectra Simulator. Questo programma richiede come input le transizioni calcolate con i parametri ottenuti e il file dello spettro sperimentale. All'apertura di questo programma viene richiesto, inoltre, di scegliere il tipo di funzione di forma delle righe spettrali tra la Gaussiana, la curva di Lorentz e quella di pseudo-Voigt. La scelta del profilo di riga dipende dalle caratteristiche dello spettro, dalle condizioni sperimentali e dalle cause che portano all'allargamento delle righe spettrali. Quella che è stata utilizzata è la funzione di forma di Lorentz, data dall'equazione:

$$f(\nu - \nu_0) = \frac{b_L/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + b_L^2} \quad (32)$$

dove $f(\nu - \nu_0)$ è la funzione di forma, ν_0 è la frequenza che corrisponde all'assorbimento massimo, b_L è il parametro che corrisponde alla semilarghezza del picco a metà altezza, dato dall'espressione $b_L = 1/(2\pi\tau)$ dove τ è il tempo medio che trascorre tra due collisioni molecolari successive. In questo lavoro il termine b_L misurato sperimentalmente è pari a 0.015 cm^{-1} .

8.4 Parametri ottenuti

8.4.1 Banda ν_8

La banda ν_8 è di tipo C e si estende nell'intervallo $1154\text{-}1283 \text{ cm}^{-1}$ con il centro di banda localizzato a 1226 cm^{-1} . I rami P ed R sono caratterizzati da cluster composti rispettivamente da transizioni ${}^P Q_K$ e ${}^R Q_K$.

La notazione delle transizioni qui riportata ha il seguente significato: $\Delta K_a(\Delta J)_{K_a}$ dove vengono utilizzate le lettere P, Q ed R per indicare rispettivamente ΔK_a o $\Delta J = -1, 0, +1$.

Nella figura sottostante è stato riportato un intervallo dello spettro della banda ν_8 e le assegnazioni delle righe corrispondenti ad alcune transizioni ${}^P Q_1$:

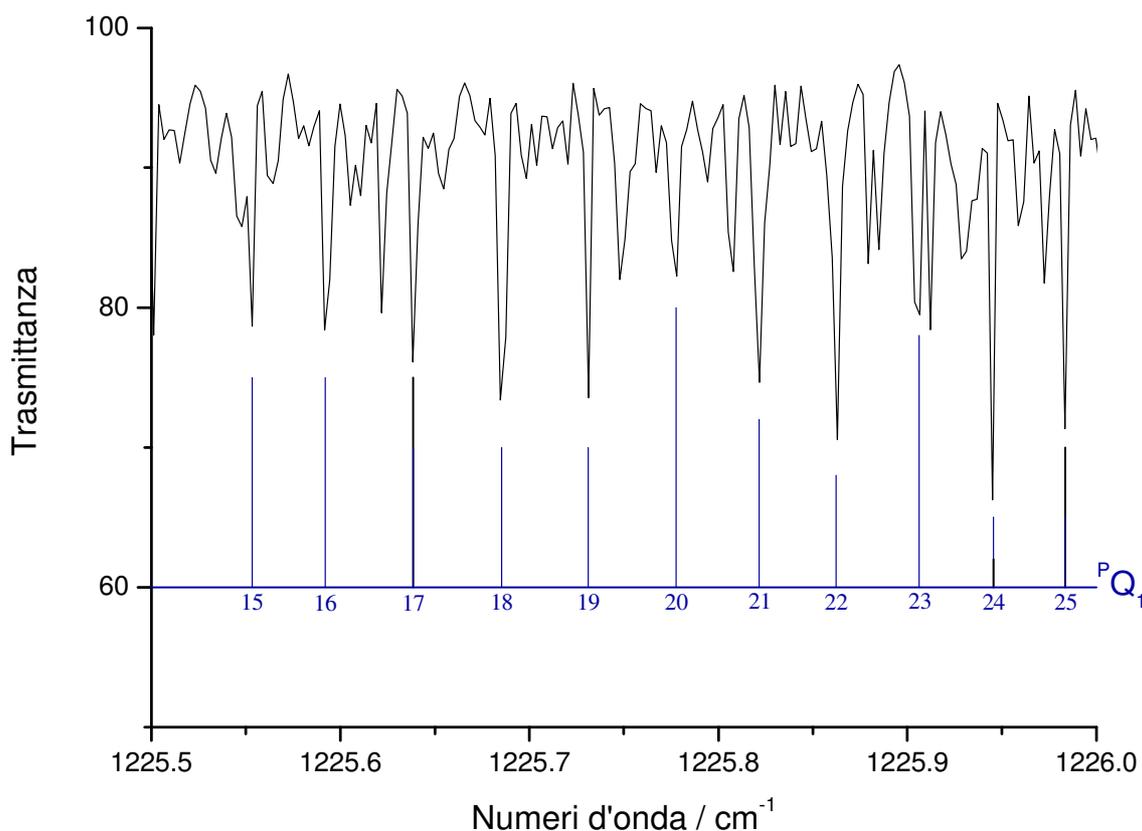


Figura 7 – Spettro della banda ν_8 , intervallo da 1225.5 cm^{-1} a 1226 cm^{-1} . Vengono indicate le transizioni del cluster ${}^P Q_1$ con $J''=15-25$

Nella banda ν_8 la separazione delle righe ${}^P P_K$ è quasi costante e pari a circa 0.24 cm^{-1} . Questa regolarità viene tuttavia a mancare per alcuni valori di J e K_a , il che implica che lo stato $\nu_8 = 1$ è in interazione con altri stati vibrazionali. Lo stato vibrazionale $\nu_8 = 1$ può interagire con livelli vibrazionali che sono simili ad esso in termini di energia. Nella tabella **8** sono stati riportati gli stati vibrazionali che si trovano entro 100 cm^{-1} dallo stato vibrazionale $\nu_8 = 1$ e la specie di simmetria:

Tabella 8 – Riassunto dei livelli vibrazionali che si trovano entro 100 cm^{-1} dallo stato $\nu_8 = 1$.

Livello vibrazionale	Simmetria	Origine di banda (cm^{-1})	Differenza di energia rispetto a $\nu_8=1$ (cm^{-1})
$\nu_6 = 4$	A'	1245,2	+18,5
$\nu_6 = \nu_9 = 1$	A''	1246,7	+20
$\nu_5 = 1, \nu_6=2$	A'	1268,9	+42,2
$\nu_5 = 2$	A'	1293,8	+67,1
$\nu_3 = 1$	A'	1314,1	+87,4

Nella figura seguente sono riportati i possibili tipi di interazione tra lo stato $\nu_8 = 1$ e quelli elencati nella tabella 8:

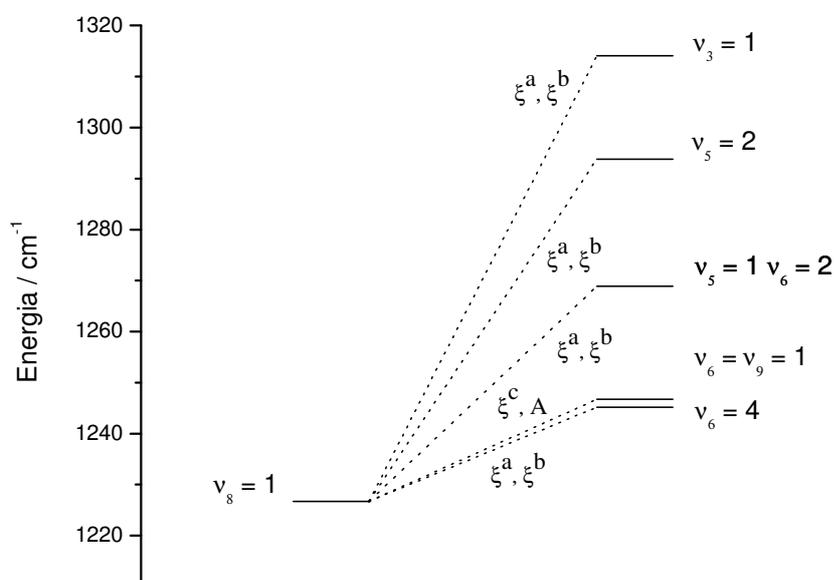


Figura 8 – Schema delle interazioni possibili tra lo stato $\nu_8 = 1$ e i livelli che distano entro 100 cm^{-1} .

ξ^a , ξ^b e ξ^c indicano interazioni di Coriolis rispettivamente di tipo a, b e c; A significa risonanza anarmonica.

Come riportato in tabella **8** e mostrato in figura **8**, gli stati che più probabilmente interagiscono con $v_8 = 1$ sono $v_6=v_9=1$ e $v_6=4$. Allo scopo di semplificare la trattazione delle perturbazioni e sapendo che l'origine della banda $4v_6$ può essere stimata in modo molto approssimato, si è ritenuto di considerare soltanto l'interazione della v_8 con la v_6+v_9 .

Dai grafici dei livelli energetici vibrorotazionali dei due stati [24] si è poi dedotto che l'interazione prevalente è quella di Coriolis di tipo *c*. Per la trattazione degli effetti di questa perturbazione è stato utilizzato il seguente operatore di Coriolis di tipo *c* così espresso:

$$H_c = i\xi_{8,69}^c J_c \quad (33)$$

dove ξ^c è il parametro di Coriolis di tipo *c* del primo ordine, J_c è il momento angolare rispetto all'asse principale *c*.

Per la banda v_8 del $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$ sono state assegnate 3232 righe appartenenti alle transizioni dei sottorami $^P P_K$, $^R R_K$, $^P Q_K$ ed $^R Q_K$. Le righe sono state assegnate per valori di K_a' da 0 a 18 ed è stato raggiunto un valore massimo di J' pari a 69. L'impiego di questi dati nella procedura di raffinamento dei parametri molecolari ha portato ai seguenti risultati:

Tabella 9 – Parametri spettroscopici ottenuti (cm^{-1}) degli stati $\nu_8=1$ e $\nu_6 + \nu_5 = 1$ del $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$.

Parametri spettroscopici	Stato fondamentale ^a	$\nu_8 = 1$	$\nu_6 = \nu_9 = 1$
ν_0		1226.3275(10) ^b	1248.1(10)
A	1.328983550	1.322839(16)	1.331(13)
B	0.1249903425	0.1250050(6)	0.12449(5)
C	0.1167912938	0.1168735(6)	0.11639(6)
$\Delta_J \cdot 10^8$	5.887096	6.106(6)	5.887096 ^c
$\Delta_{JK} \cdot 10^7$	-8.21962	-8.666(9)	-8.21962 ^c
$\Delta_K \cdot 10^5$	1.795179	1.8449(5)	1.795179 ^c
$\delta_J \cdot 10^9$	6.000915	6.4(18)	6.000915 ^c
$\delta_K \cdot 10^7$	2.68659	2.5(3)	2.68659 ^c
$\Phi_J \times 10^{13} = 0.29654^d$	$\Phi_{JK} \times 10^{12} = 0.3399^d$	$\Phi_{KJ} \times 10^{10} = -0.6583^d$	
$\varphi_J \times 10^9 = 0.9140^d$	$\varphi_{JK} \times 10^{14} = 0.8006^d$	$\varphi_k \times 10^{11} = 0.1037^d$	
$\xi_{8,69}^c \cdot 10^2 = 1.893(5)$			
$\sigma \cdot 10^{-3} / \text{cm}^{-1} = 1.074^e$			

^a [3]

^b Il numero tra parentesi indica l'errore relativo alla/e ultima/e cifra/e

^c Il valore di questa costante è stato posto uguale a quello dello stato fondamentale.

^d Le costanti di distorsione centrifuga sestiche degli stati $\nu_8 = 1$ e $\nu_6 + \nu_9$ sono state poste uguali a quelle dello stato fondamentale [3]

^e Deviazione standard

Le costanti rotazionali e di distorsione centrifuga ottenute dello stato vibrazionale $\nu_8 = 1$ risultano simili a quelle dello stato fondamentale e pertanto si può ritenere che l'interazione tra la ν_8 e

$\nu_6 = \nu_9 = I$ sia stata trattata in modo adeguato.

Con il confronto tra gli spettri simulati e quelli sperimentali è possibile verificare l'attendibilità dei parametri ottenuti. Qui di seguito sono riportati gli spettri simulati sovrapposti a quelli sperimentali per il ramo R (figura 9), Q (figura 10) e P (figura 11) della banda ν_8 .

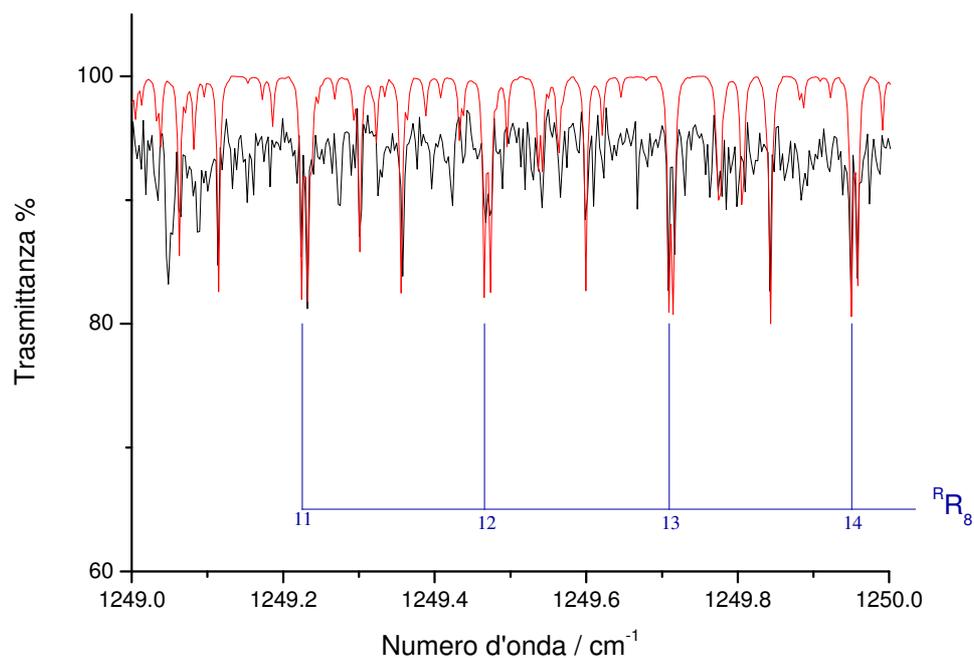


Figura 9 – Spettro IR ad alta risoluzione di $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$: sovrapposizione tra lo spettro sperimentale (—) e lo spettro simulato (—) nella regione tra 1249 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} della banda ν_8 .

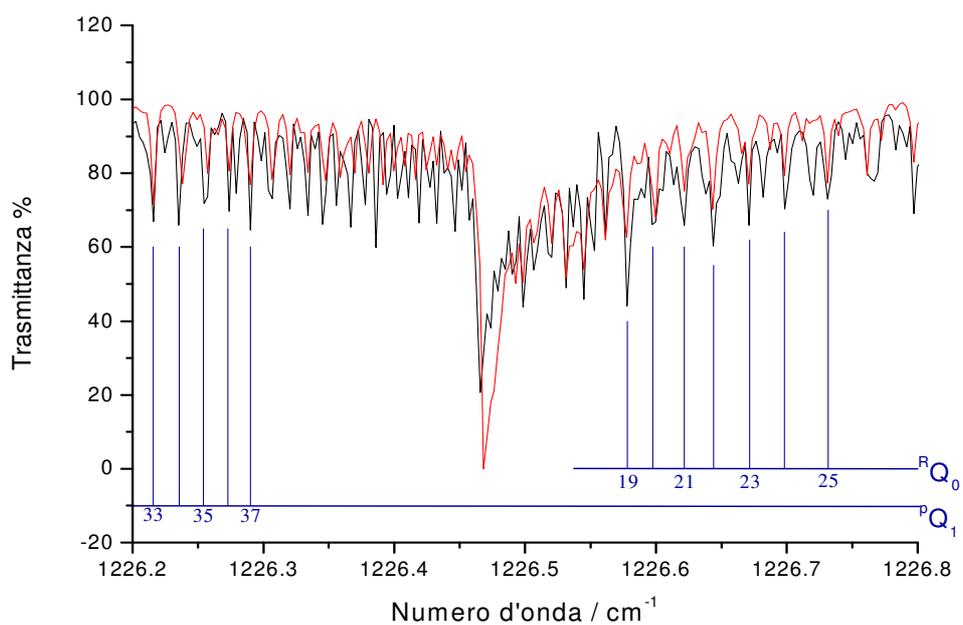


Figura 10 – Spettro IR ad alta risoluzione di CH₂⁸¹BrF: sovrapposizione tra lo spettro sperimentale (—) e lo spettro simulato (—) nella regione tra 1226.2 cm⁻¹ e 1226.8 cm⁻¹ della banda ν₈.

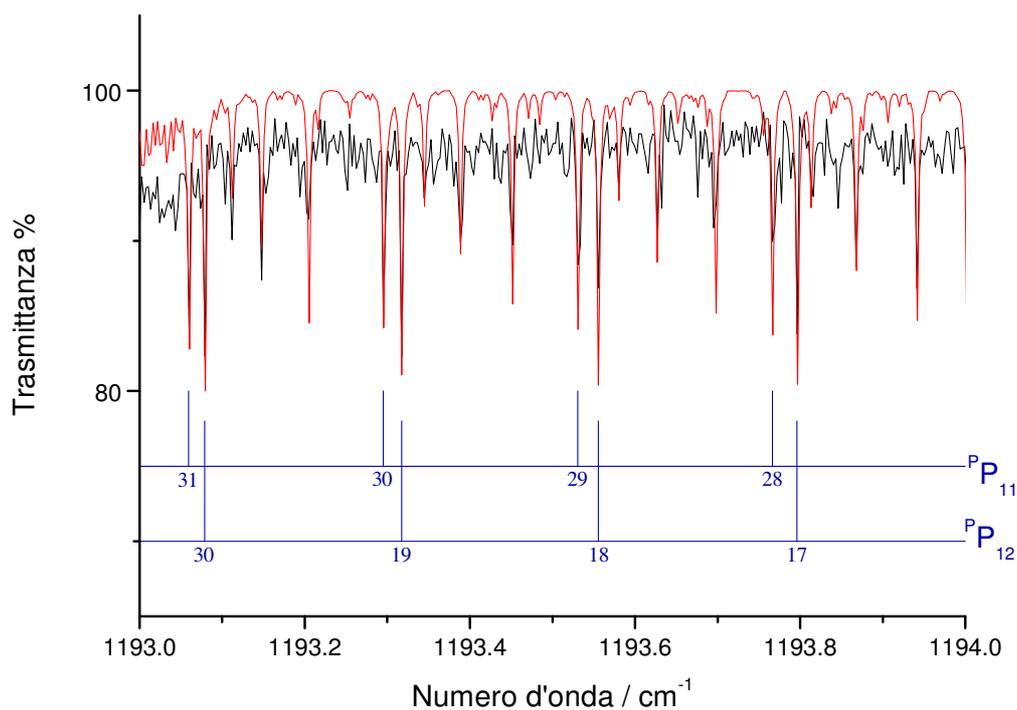


Figura 11 – Spettro IR ad alta risoluzione di CH₂⁸¹BrF: sovrapposizione tra lo spettro sperimentale (—) e lo spettro simulato (—) nella regione tra 1193 cm⁻¹ e 1194 cm⁻¹ della banda ν₈.

8.4.2 Banda ν_3

La banda ν_3 è una banda molto intensa di tipo A/B che si trova tra due bande deboli, la ν_8 e la ν_2 . Questa fondamentale ν_3 si estende nell'intervallo spettrale da 1283 cm^{-1} fino a 1367 cm^{-1} con il centro di banda localizzato a 1314 cm^{-1} . Lo spettro della banda ν_3 è caratterizzato da un'alta densità di righe. Si osservano righe molto intense, in particolar modo nella regione del ramo Q. Esaminando più attentamente la banda, si nota una struttura regolare del ramo R e del ramo P, soprattutto nelle vicinanze del ramo Q, dove si possono individuare clusters di transizioni contraddistinti dallo stesso valore di J dello stato inferiore. Allontanandosi dal centro di banda, si osserva una sovrapposizione dei clusters dovuta ad un incremento delle righe ed un aumento della loro separazione. Nella figura sotto è riportato un intervallo del ramo R dello spettro dove si individuano facilmente i clusters ${}^{\circ}R_K$:

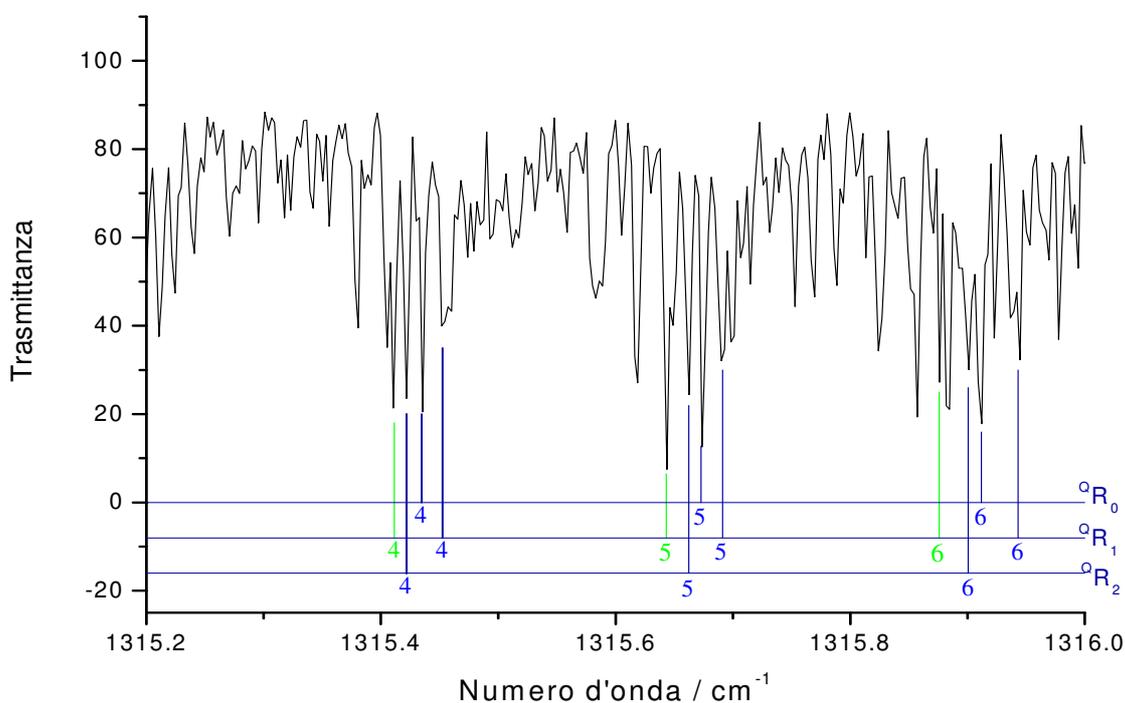


Figura 12 – Spettro del ramo R della banda ν_3 , intervallo da 1315 cm^{-1} a 1316 cm^{-1} . Le assegnazioni in verde corrispondono alle transizioni della componente odd. Nelle altre assegnazioni le due componenti coincidono.

Anche la banda ν_3 come la fondamentale ν_8 risulta essere perturbata: questo è apparso evidente quando si è cercato di assegnare le transizioni con $K_a' = 8$ e 9 . Per tali valori di K_a' la sequenza delle righe Q_{PK} e Q_{RK} non è più regolare e la loro posizione presenta delle deviazioni sistematiche dal valore calcolato. La tabella sottostante mostra un riassunto dei livelli energetici che potrebbero interagire con lo stato vibrazionale $\nu_3 = 1$:

Tabella 10 – Riassunto dei livelli energetici che si trovano entro 100 cm^{-1} dallo stato vibrazionale $\nu_3 = 1$.

Livello vibrazionale	Simmetria	Origine di banda (cm^{-1})	Differenza di energia rispetto a $\nu_3=1$ (cm^{-1})
$\nu_6 = 4$	A'	1245,2	-68,9
$\nu_6 = \nu_9 = 1$	A''	1246,7	-67,4
$\nu_5 = 1, \nu_6 = 2$	A'	1268,9	-45,2
$\nu_5 = 2$	A'	1293,8	-20,3
$\nu_4 + \nu_6$	A'	1379,1	+65,0

La figura sottostante mostra uno schema dei livelli che si trovano entro i 100 cm^{-1} dello stato $\nu_3=1$ basata sui dati della tabella 10 e i possibili tipi di interazione:

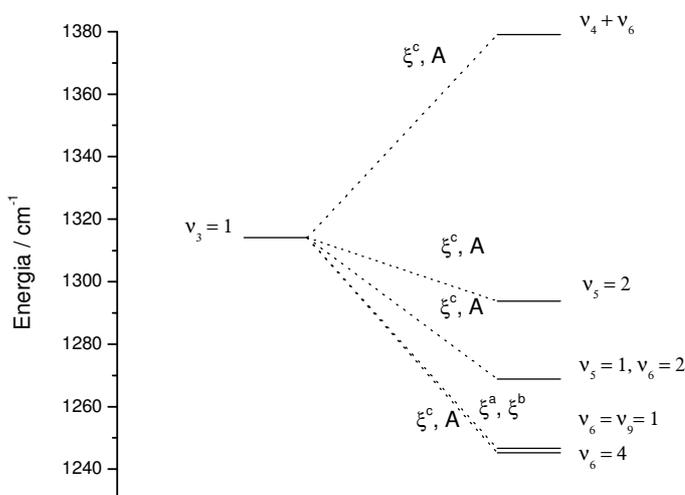


Figura 13 – Schema delle interazioni possibili tra lo stato $\nu_3 = 1$ e i livelli che distano entro 100 cm^{-1} .

Come si può notare nella tabella **10**, l'interazione più probabile è quella tra $v_3 = 1$ e $v_5 = 2$. Lo stato vibrazionale $v_5 = 2$ è considerato un dark state in quanto non sono mai state osservate sperimentalmente transizioni che coinvolgono questo livello.

Nella figura **14** sono riportati alcuni livelli energetici vibrorotazionali degli stati v_3 e $v_5 = 2$ in funzione del numero quantico J' . Questo grafico è stato calcolato in base ai parametri riportati in tabella **11**; allo scopo di attenuare la pendenza delle curve ad ogni valore energetico è stata sottratta la quantità $\frac{(B+C)}{2}J'(J'+1)$ dove B e C sono le costanti rotazionali dello stato fondamentale:

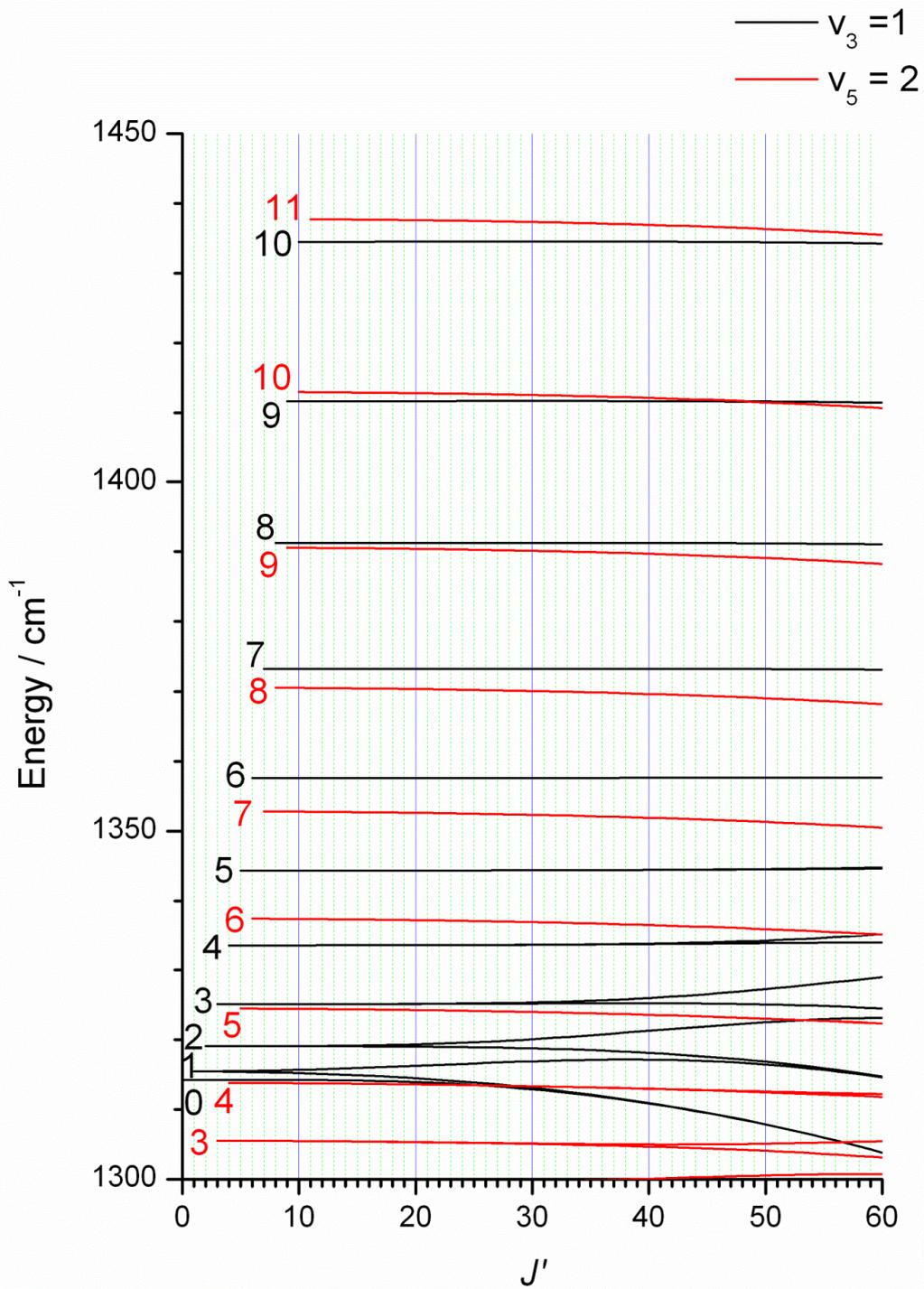


Figura 14 - Diagramma dei livelli rotazionali degli stati $v_3 = 1$ e $v_5 = 2$. I numeri riportati alla sinistra delle curve sono i valori di K_a dei due stati.

Dal diagramma mostrato in figura **14** risulta che i livelli rotazionali con $K_a' = 8$ e 9 della ν_3 vanno a ridosso degli stati rispettivamente con $K_a' = 9$ e 10 della $2\nu_5$; quindi, è da prevedere che le alterazioni osservate nella ν_3 siano dovute ad una interazione di Coriolis di tipo c del primo ordine ($\Delta K_a = \pm 1$). Per la trattazione delle perturbazioni si è quindi proceduto come per la ν_8 solo che in questo caso si è ritenuto più appropriato l'uso del seguente operatore di Coriolis:

$$H_c = i(\xi_{3,55}^c + \xi_{3,55}^{c,k} J_a^2) J_c^2 \quad (34)$$

dove $\xi^{c,k}$ è il parametro di Coriolis di tipo c che influisce sugli stati interagenti in modo crescente con l'aumento del numero quantico K_c e J_a è relativo alla componente del momento angolare rispetto all'asse principale a .

Per la banda ν_3 del $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$ sono state assegnate 2826 righe appartenenti ai sottorami $^{\text{Q}}\text{P}$ e $^{\text{Q}}\text{R}$. Le righe sono state assegnate per valori di K_a' da 0 a 13 ed è stato raggiunto un valore massimo di J' pari a 90. La componente B della ν_3 risulta essere molto debole e non è stato possibile eseguire in modo certo nessuna riga appartenente a tale componente. Il ramo Q della componente A presenta invece una densità di righe così elevata che non è stato possibile anche in questo caso di compiere alcuna assegnazione. Utilizzando l'insieme delle transizioni assegnate sono stati ottenuti i parametri della ν_3 e $2\nu_5$ riportati in tabella **11**.

Nella procedura di raffinamento le costanti dello stato fondamentale sono state mantenute invariate e tutti i parametri di distorsione centrifuga del sesto ordine della ν_3 e $2\nu_5$ sono state poste uguali a quelle dello stato fondamentale. Come valore iniziale dell'origine di banda del sovratono ($2\nu_5$) si è considerata la relazione:

$$2\tilde{\nu}_5 = 2 \cdot \tilde{\nu}_5 + 2x_{55} \quad (35)$$

dove $\tilde{\nu}_5$ è l'origine della banda fondamentale ν_5 (649.7 cm^{-1}) [3] e x_{55} è la costante di anarmonicità il cui valore si è supposto uguale a quello dell'isotopologo $\text{CH}_2^{79}\text{BrF}$ (-2.8 cm^{-1}) [1]. Per quanto riguarda i termini di interazione, come valori di partenza sono stati impiegati i rispettivi valori dell'isotopologo con ^{79}Br ($\xi_{3,55}^c = 0.231 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $\xi_{3,55}^{c,k} = 0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) [4].

Tabella 11– Parametri spettroscopici (cm^{-1}) degli stati $\nu_3=1$, $\nu_5=2$ ottenuti in questo lavoro e dello stato fondamentale del $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$

Parametri spettroscopici	Stato fondamentale ^a	$\nu_3 = 1$	$\nu_5 = 2$
ν_0		1314.2336(10) ^b	1293.8(10)
A	1.328983550	1.325199(3)	1.304(10)
B	0.1249903425	0.1249475(17)	0.12322(4)
C	0.1167912938	0.1164162(13)	0.11706(6)
$\Delta_J \cdot 10^8$	5.887096	5.896(19)	5.887096 ^c
$\Delta_{JK} \cdot 10^7$	-8.21962	-8.200(9)	-8.21962 ^c
$\Delta_K \cdot 10^5$	1.795179	1.783(18)	1.795179 ^c
$\delta_J \cdot 10^9$	6.000915	6.33(13)	6.000915 ^c
$\delta_K \cdot 10^7$	2.68659	2.99(6)	2.68659 ^c
$\Phi_J \times 10^{13} = 0.29654$ ^d	$\Phi_{JK} \times 10^{12} = 0.3399$ ^d	$\Phi_{KJ} \times 10^{10} = -0.6583$ ^d	
$\varphi_J \times 10^9 = 0.9140$ ^d	$\varphi_{JK} \times 10^{14} = 0.8006$ ^d	$\varphi_k \times 10^{11} = 0.1037$ ^d	
$\xi^c \cdot 10^3 = -1.1(2)$			
$\xi^{c,k} \cdot 10^5 = 3.7(2)$			
$\sigma \cdot 10^{-3} / \text{cm}^{-1} = 1.033$ ^e			

^a [3]

^b Errore relativo alla/e ultima/e cifra/e

^c Il valore di questa costante è stato posto uguale a quello dello stato fondamentale.

^d Le costanti di distorsione centrifuga sestiche degli stati $\nu_3 = 1$ e $\nu_5 = 2$ sono state poste uguali a quelle dello stato fondamentale [3]

^e Deviazione standard

I valori dei parametri ottenuti per la ν_3 sono molto vicini a quelli dello stato fondamentale il che ci fa supporre che, come per la ν_8 , l'interazione sia stata trattata in modo corretto. Un altro indice dell'affidabilità dei parametri ottenuti è il valore della deviazione standard che risulta essere inferiore all'errore dei dati sperimentali (0.0015 cm^{-1}).

Qui di seguito sono stati riportati gli spettri calcolati sovrapposti a quelli sperimentali per il ramo P (figura 15) ed R (figura 16) della banda ν_3 . Non è stata simulata la componente B della fondamentale e le bande calde.

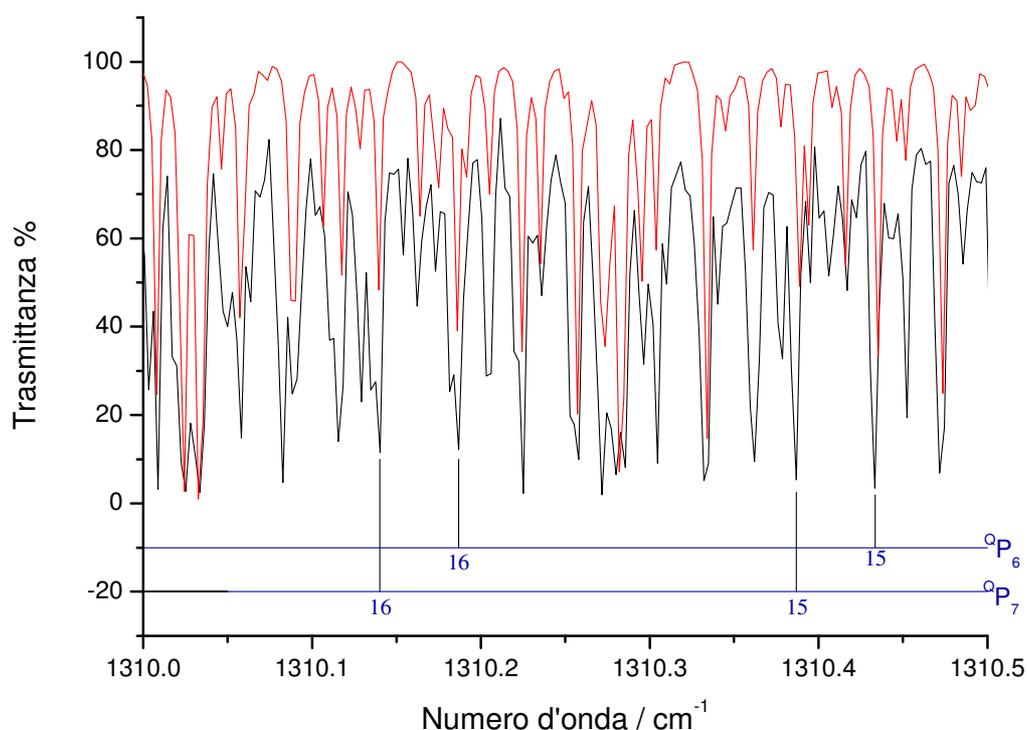


Figura 15 – Spettro IR ad alta risoluzione di $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$: sovrapposizione tra lo spettro sperimentale (—) e lo spettro simulato (—) nella regione tra 1310 cm^{-1} e $1310,5 \text{ cm}^{-1}$ della banda ν_3 ; viene riportata l'assegnazione di alcune transizioni ^oP .

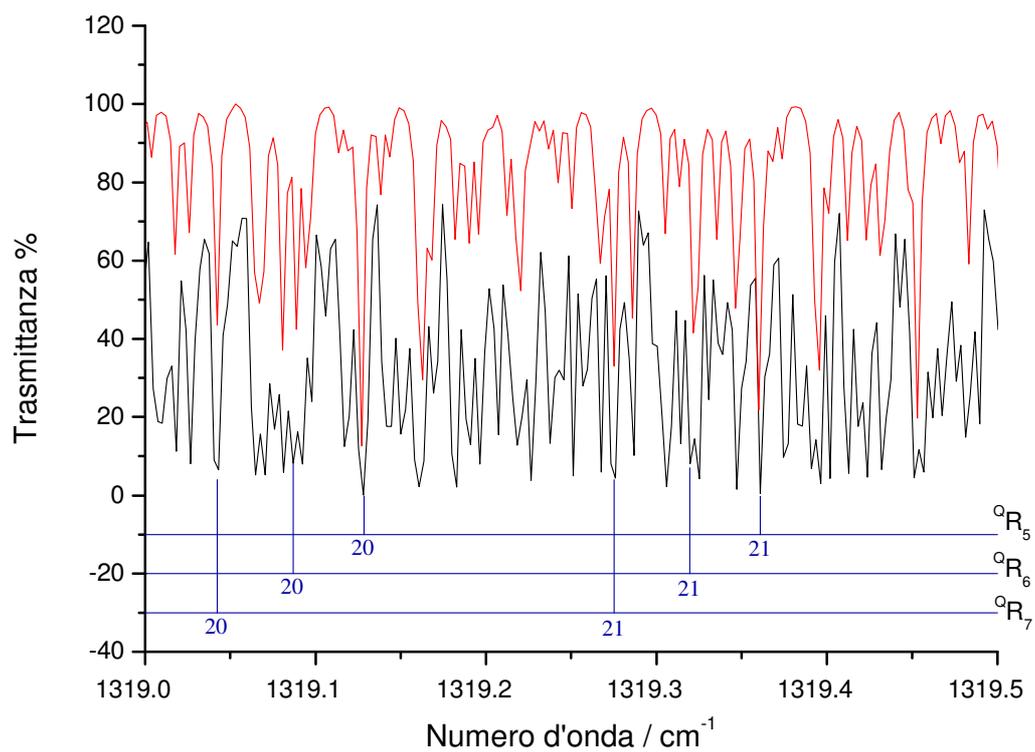


Figura 16 – Spettro IR ad alta risoluzione di $\text{CH}_2^{81}\text{BrF}$: sovrapposizione tra lo spettro sperimentale (—) e lo spettro simulato (—) nella regione tra 1319 cm^{-1} e $1319,5\text{ cm}^{-1}$ della banda ν_3 . Vengono mostrate alcune righe $^{\text{Q}}R$.

9. CONCLUSIONI

Il bromofluorometano è una molecola che è stata oggetto di diversi studi spettroscopici in quanto è una sostanza considerata ozono lesiva con un valore di ODP pari a 0.73. Il CH_2BrF è un rotatore asimmetrico con un parametro di asimmetria κ pari a -0.986, quindi è considerato un rotatore simmetrico quasi-prolato.

La molecola possiede nove modi normali di vibrazione, di cui sei di simmetria A' e tre di simmetria A'' . In questo lavoro di tesi sono state studiate le bande ν_3 e ν_8 utilizzando spettri IR ad alta risoluzione. Lo spettro della banda ν_3 è caratterizzato da un'alta densità di righe molto intense, il che ha reso difficile l'assegnazione. Lo spettro della banda ν_8 presenta invece delle righe meno intense e maggiormente separate.

Dall'analisi degli spettri si è riscontrato che gli stati $\nu_3 = 1$ e $\nu_8 = 1$ sono in interazione di Coriolis di tipo c rispettivamente con i "dark state" $\nu_5 = 2$ e $\nu_6 = \nu_9 = 1$.

Nonostante la complessità della struttura delle bande analizzate, per la ν_8 è stato possibile eseguire 3232 assegnazioni con $J' \leq 69$ e $K_a' \leq 18$ e per la banda ν_3 sono state assegnate 2826 righe con $J' \leq 90$ e $K_a' \leq 13$. Utilizzando gli insiemi delle transizioni assegnate è stato possibile ottenere diversi parametri spettroscopici delle due bande: origini di banda, costanti rotazionali e di distorsione centrifuga. Dalla trattazione delle interazioni sono stati inoltre determinati i termini perturbativi e alcuni parametri della $2\nu_6$ e $\nu_6 + \nu_9$, bande di cui non si hanno dati sperimentali.

Mediante la simulazione di diverse regioni spettrali è stato possibile verificare l'attendibilità dei parametri ottenuti. Tutti i dati ricavati in questa tesi potrebbero contribuire all'arricchimento dei "database" fondamentali per la rivelazione e il monitoraggio degli inquinanti atmosferici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Baldacci, A. Baldan, A. Gambi, P. Stoppa, *The vibrational spectra and normal coordinates analysis of bromofluoromethane, CH₂BrF*, “Journal of molecular structure”, **517-518**, 2000, pp. 197-208
- [2] M. L. Delwaulle and M. F. François , “Journal de Physique Radium”, **7**, 1946, pp. 15-32
- [3] A. Baldacci, P. Stoppa, A. Pietropolli Charmet, S. Giorgianni, G. Cazzoli, L. Cludi, C. Puzzarini, R. Wugt Larsen, *Spectroscopic constants of the ground and lower vibrational states of CH₂⁸¹BrF: A combined high resolution infrared and microwave study*, “Journal of Molecular Spectroscopy”, **246**, 2007, pp. 126–132.
- [4] A. Baldacci, P. Stoppa, A. Pietropolli Charmet, and S. Giorgianni, *Tunable diode laser spectra and analysis of the ν_3 fundamental of CH₂⁷⁹BrF*, “Journal of Molecular Spectroscopy”, **220**, 2003, pp. 7–12.
- [5] R. Visinoni, A. Baldacci, R. Wugt Larsen, *High resolution infrared spectroscopy of the interacting ν_9 , $\nu_9 + \nu_6$ and $3\nu_6$ levels of CH₂⁷⁹BrF*, “Journal of molecular spectroscopy”, **269**, 2011, pp. 226-230.
- [6] A. Baldacci, P. Stoppa, A. Pietropolli Charmet , S. Giorgianni, G. Cazzoli, L. Cludi, C. Puzzarini, R. Wugt Larsen, *Spectroscopic constants of the ground and lower vibrational states of CH₂⁸¹BrF: A combined high resolution infrared and microwave study*, “Journal of Molecular Spectroscopy” , **246** , 2007, pp. 126–132.
- [7] http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_it.pdf

- [8] http://www.minambiente.it/export/sites/default/archivio/allegati/vari/protocollo_kyoto_it.PDF.
- [9] World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002. Global Ozone, research and Monitoring Project Report 47, Geneva, 2003.
- [10] http://www.miniambiente.it/export/sites/default/archivio/allegati/vari/fascia_ozono_stratosferico.pdf
- [11] <http://www.epa.gov/ozone/science/ods/classone.html>
- [12] P. Atkins, J. De Paula, *Chimica Fisica*, 4^a edizione italiana, Zanichelli, Bologna, 2004.
- [13] G. Davidson, *Group Theory for Chemists*, McMillan Physical science series, London, 1991.
- [14] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, vol. II, Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
- [15] J. M. Hollas, *High resolution spectroscopy*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [16] G. W. King, R. M. Heiner, P. C. Cross, *The asymmetric rotor I. Calculation and symmetry classification of energy levels*, "Journal of Chemical Physics", **11**, 1943, pp. 27-42.
- [17] J. K. G. Watson, *Vibrational spectra and structure*, J. R. Daring, Elsevier, Amsterdam, 1997
- [18] A. Baldacci, P. Stoppa, S. Giorgianni, R. Wugt Larsen, *High resolution FTIR spectroscopy of CH₂⁷⁹BrF: Analysis of the ν_8 fundamental band*, "Journal of Molecular Spectroscopy", **251**, 2008, pp. 123–128.

- [19] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra*, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [20] E. Fermi, "Z. Phys". **71**, 1931, 250.
- [21] M. Johnston, D. M. Dennison, "Physical Review", 1935, p. 868.
- [22] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4th edition, Prentice Prentice-Hall International, Inc., Englewood Cliffs, 1991.
- [23] I. M. Mills, *Coriolis interactions, intensity perturbations and potential functions in polyatomic molecules*, "Pure Applied Chemistry", 1965, Vol. 11, No. 3-4, pp. 325-344.
- [24] E. Donazzolo, *Studio dello spettro infrarosso ad alta risoluzione del bromofluorometano*, Tesi di laurea Magistrale, 2009-2010.
- [25] W. D. Perkins, *Topics in Chemical Instrumentation, Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: Part I, Instrumentation*, "Journal of Chemical Education", 1986, pp. A5-A10.
- [26] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, California, 1986.
- [27] N. Tasinato, A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, *ATIRS package: a program suite for the rovibrational analysis of infrared spectra of asymmetric top molecule*, "Journal of Molecular Spectroscopy", 243, 2007, pp.148-154.
- [28] H. M. Pickett, *The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions* "Journal of Molecular spectroscopy", 148, 1991, pp. 371-377.
- [29] T. Nakagawa, J. Overend, *Computer-assisted assignment of vibration-rotation spectra*, "Journal of molecular Spectroscopy", 50, 1974, pp. 333-348.
- [30] F.W. Loomis, R.W. Wood, "Physical Review", **32**, 1928, pp. 223–236.