

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ANTONIO GUARNIERI, ANNA MARIA MIRRI

## Effetto Stark e momento di dipolo elettrico del fluoruro di cloro-carbonile

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 837–842.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_40\\_5\\_837\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_837_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

*SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Spettroscopia molecolare.** — *Effetto Stark e momento di dipolo elettrico del fluoruro di cloro-carbonile* (\*). Nota di ANTONIO GUARNIERI e ANNA MARIA MIRRI, presentata (\*\*) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — The Stark spectrum of the rotational transitions  $0_0 \rightarrow 1_0$ ,  $0 \rightarrow 1_{-1}$  and  $1_{-1} \rightarrow 1_1$  of chloro-carbonylfluoride has been studied. This spectrum is complicated by the hyperfine quadrupole structure due to the chlorine atom. The value obtained for the electric dipole moment is  $\mu = \pm 1,233 \pm 0,01$  D.

In due precedenti ricerche è stata studiata la struttura del fluoruro di cloro-carbonile COClF [1, 2] senza però fare alcuna misura del momento di dipolo elettrico molecolare. L'effetto Stark è infatti complicato dall'interazione di quadrupolo dell'atomo di cloro ed è possibile analizzare abbastanza facilmente la struttura dello spettro solo studiando transizioni a basso numero quantico  $J$  poiché in tal caso i calcoli relativi risultano semplificati. Le misure delle righe Stark sono state fatte a campi elevati e quindi sono stati effettuati i calcoli per risolvere la struttura dello spettro fino a campo d'intensità zero.

Il fluoruro di cloro-carbonile è stato ottenuto nel modo descritto nel nostro precedente lavoro [1]. Lo spettro è stato osservato con uno spettrografo a microonde a modulazione Stark impiegante una modulazione ad onda quadra di 6 KHz e campo variabile da 0 a 2700 Volt/cm. Le sorgenti usate sono i klystron X-12 e X-13 della Varian che coprono senza discontinuità l'intervallo 8-18 KMHz, la cella Stark è una guida d'onda della banda X lunga quattro metri. Le misure sono state effettuate tutte alla temperatura del ghiaccio secco e la cella è stata tarata con la transizione  $J = 0 \rightarrow J' = 1$  del solfuro di carbonile usando il valore  $\mu = 0,7124 \pm 0,0002$  D [3] per il momento dipolare.

L'accuratezza limite del voltmetro usato per la misura del campo Stark è dell'1%. Le frequenze sono state misurate con un errore massimo di  $\pm 0,04$  MHz mediante uno standard di frequenza secondario continuamente controllato su un contatore digitale Hewlett-Packard 524 C. I calcoli sono stati effettuati sul calcolatore elettronico Elea Olivetti 6002 del Centro di Calcolo dell'Università di Padova.

La teoria dell'effetto Stark di un rotatore asimmetrico con struttura iperfine di quadrupolo è stata sviluppata da M. Mizushima [4] principalmente nei casi di campo debole e forte: cioè quando la perturbazione causata dal campo elettrico esterno è più piccola o più grande della distanza di separazione tra le righe dovute alla struttura iperfine. In questa ricerca, tuttavia,

(\*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Spettroscopia a Radiofrequenza del C.N.R. nell'Istituto Chimico «G. Giamician» dell'Università di Bologna.

(\*\*) Nella seduta del 16 aprile 1966.

esaminando stati rotazionali a basso numero quantico  $J$  come:  $J = 0$  e  $1$ , l'energia di quadrupolo è zero nel primo caso e piuttosto piccola nel secondo in modo tale che i casi di campo debole, intermedio e forte vengono successivamente raggiunti con l'aumentare dell'intensità del campo elettrico Stark. L'effetto combinato Stark-quadrupolo può essere ben descritto nelle rappresentazioni  $|J\tau IFM_F\rangle$  e  $|J\tau IM_I M_J\rangle$  dove  $J$  è il momento angolare rotazionale,  $I$  lo spin nucleare,  $F = J + I$  il momento angolare totale,  $\tau$  un numero intero tra i valori  $-J$  e  $+J$  indicante semplicemente l'ordine dei livelli energetici di un dato  $J$ ,  $M_J$ ,  $M_I$  e  $M_F$  sono proiezioni sull'asse del campo. La prima rappresentazione è più conveniente nel caso di debole intensità del campo, la seconda è invece necessaria nel caso di forte intensità del campo e raccomandabile nel caso di campo a intensità intermedia per le semplificazioni di calcolo connesse. L'Hamiltoniana dell'effetto Stark  $H_s$  ha elementi di matrice diagonali in  $M_J$  ed  $M_I$  nella rappresentazione  $|J\tau IM_J M_I\rangle$  e, poiché non vi sono degenerazioni fra gli stati rotazionali connessi dagli elementi di matrice di  $H_s$ , la teoria delle perturbazioni del secondo ordine è sufficiente per calcolare l'effetto Stark con la formula data da Golden e Wilson [5] e semplificata nella forma  $W_{J,\tau,M_J} = (\alpha + \beta M_J^2) \cdot E^2$  dove  $E$  è l'intensità del campo,  $\alpha$  e  $\beta$  sono costanti dipendenti dalle componenti del momento dipolare, dai numeri quantici rotazionali e dalle costanti rotazionali. L'Hamiltoniana  $H_q$  dell'energia di quadrupolo ha elementi di matrice diagonali e fuori diagonale in  $M_J$  e  $M_I$ , gli elementi di matrice tra diversi stati rotazionali sono stati trascurati dato che l'energia di correzione del primo ordine è sufficiente per trattare l'effetto di interazione di quadrupolo. Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana di quadrupolo  $H_q$ , sulla base degli elementi di matrice dell'operatore  $3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + 3/2(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}) - J^2 I^2$  nella rappresentazione  $|M_J M_I\rangle$  [6], sono [7]:

$$\begin{aligned} \langle J\tau IM_J M_I | H_q | J\tau IM_J M_I \rangle &= P [3 M_I^2 - I(I+1)] [3 M_J^2 - J(J+1)] \\ \langle J\tau IM_J M_I | H_q | J\tau IM_J \pm 1 M_I \mp 1 \rangle &= P [3/2 + 3 M_I M_J + 3(M_I \mp 1)(M_J \pm 1)] \cdot \\ &\quad \cdot \{ [I(I+1) - M_I(M_I \mp 1)] \times [J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)] \}^{1/2} \\ \langle J\tau IM_J M_I | H_q | J\tau IM_J \pm 2 M_I \mp 2 \rangle &= P \{ [J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)] \cdot \\ &\quad \cdot [J(J+1) - (M_J \pm 1)(M_J \pm 2)] [I(I+1) - M_I(M_I \mp 1)] \cdot \\ &\quad \cdot [I(I+1) - (M_I \mp 1)(M_I \mp 2)] \}^{1/2}. \end{aligned}$$

La quantità  $P$  ha il seguente valore:

$$\begin{aligned} P &= \{ \chi_{aa} [J(J+1) + E(k) - (k+1)(\partial E(k)/\partial k)] + \\ &+ 2 \chi_{bb} (\partial E(k)/\partial k) + \chi_{cc} [J(J+1) - E(k) + (k-1)(\partial E(k)/\partial k)] \} / \\ &[4 J(J+1)(2J-1)(2J+3) I(2I-1)] \end{aligned}$$

dove  $E(k)$  è il parametro dell'energia per un rotatore asimmetrico di asimmetria  $k$ ,  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  e  $\chi_{cc}$  sono costanti di interazione di quadrupolo,  $J$  e  $I$  hanno lo stesso significato visto prima. Usando queste formule, la matrice dell'energia dello stato rotazionale  $J=1$  assume la forma generale data in Tabella I dove

TABELLA I.

*Matrice dell'energia Stark-quadrupolo per lo stato  $J = 1$ .*

		$M_F = 5/2$	$M_F = 3/2$	$M_F = 1/2$	
$M_F = 5/2$	$M_J, M_I$	$\pm 1, \pm 3/2$	$0, \pm 3/2$	$\pm 1, \mp 1/2$	$\mp 1, \pm 3/2$
	$M_J, M_I$	$3P + (\alpha + \beta) E^2$			
$M_F = 3/2$	$0, \pm 3/2$		$-6P + \alpha E^2$		
	$\pm 1, \pm 1/2$		$3\sqrt{6}P$ $-3P + (\alpha + \beta) E^2$		
$M_F = 1/2$	$\pm 1, \mp 1/2$			$-3P + (\alpha + \beta) E^2$	$6\sqrt{3}P$
	$0, \pm 1/2$			$0$	$6P + \alpha E^2$ $-3\sqrt{6}P$
	$\mp 1, \pm 3/2$			$6\sqrt{3}P$	$-3\sqrt{6}P$ $3P + (\alpha + \beta) E^2$

gli elementi diagonali provengono da  $H_e$  e  $H_q$  mentre quelli fuori diagonale solo da  $H_q$ . Come si può facilmente vedere, la matrice si fattorizza in tre sottomatrici corrispondenti ai valori di  $M_F = M_J + M_I = 5/2, 3/2, 1/2$  tutti doppiamente degeneri. Lo stato rotazionale  $J = 0$  ha energia di quadrupolo zero e due sottolivelli degeneri provenienti da  $H_e$  con energia  $W_{0,0,0} = \alpha E^2$ . Le tre transizioni del COFCl  $0_0 \rightarrow 1_0$ ,  $0_0 \rightarrow 1_{-1}$  e  $1_1 \rightarrow 1_{-1}$  sono state osservate tutte

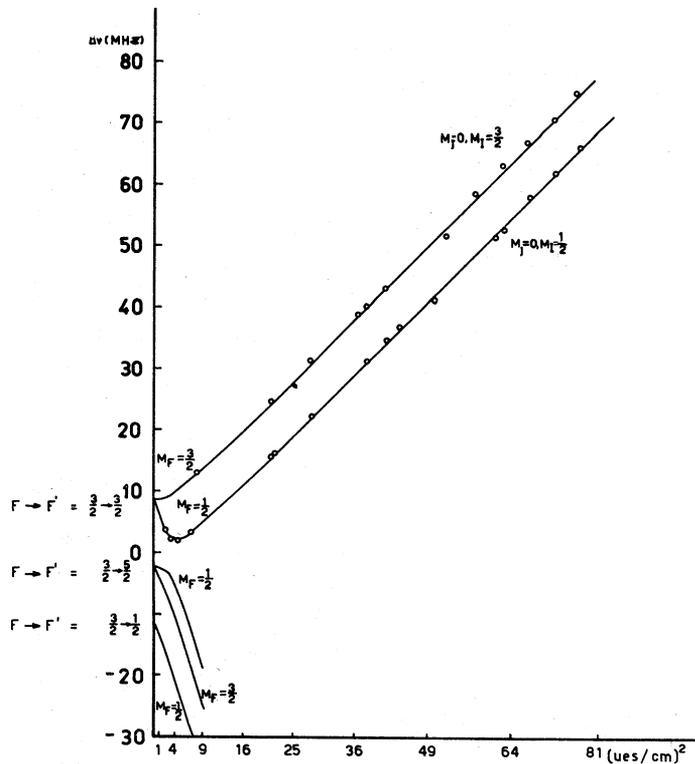


Fig. 1. - Effetto Stark della transizione  $0_0 \rightarrow 1_0$  del COFCl.

a campo forte inizialmente. In questo caso utilizzando la rappresentazione  $|J\tau IM_J M_I\rangle$ , i due sottolivelli degeneri dello stato  $J = 0$  vengono indicati con  $|M_J M_I\rangle = |0, 3/2\rangle$  e  $|0, 1/2\rangle$  e, applicando la regola di selezione  $\Delta M_J = 0$  e  $\Delta M_I = 0$ , solamente due transizioni sono possibili con i corrispondenti sottolivelli dei livelli con  $J = 1$ . Le due transizioni  $0_0 \rightarrow 1_0$  e  $0_0 \rightarrow 1_{-1}$  forniscono perciò due righe Stark ciascuna che hanno un comportamento lineare con il quadrato del campo. Nel caso della transizione  $1_1 \rightarrow 1_{-1}$  è stata osservata solo la riga Stark proveniente dalla transizione fra i due sottolivelli  $|M_J, M_I\rangle = |1, 3/2\rangle$  appartenenti rispettivamente ai livelli  $1_1$  ed  $1_{-1}$ . L'energia di questa transizione è sempre indipendente dall'interazione Stark-quadrupolo in quanto, come appare in Tabella I, il corrispondente elemento diagonale è del primo ordine e le energie Stark e di quadrupolo si sommano semplicemente.

Ponendo in diagramma, perciò, differenze di frequenza delle componenti Stark rispetto alla riga imperturbata contro il quadrato del campo, si ottengono linee rette e può essere applicato il normale procedimento di calcolo delle componenti del momento dipolare lungo gli assi principali d'inerzia [8].

In Tabella II sono elencate le rispettive pendenze misurate e calcolate con i valori ottenuti delle componenti e del momento dipolare totale. Usando

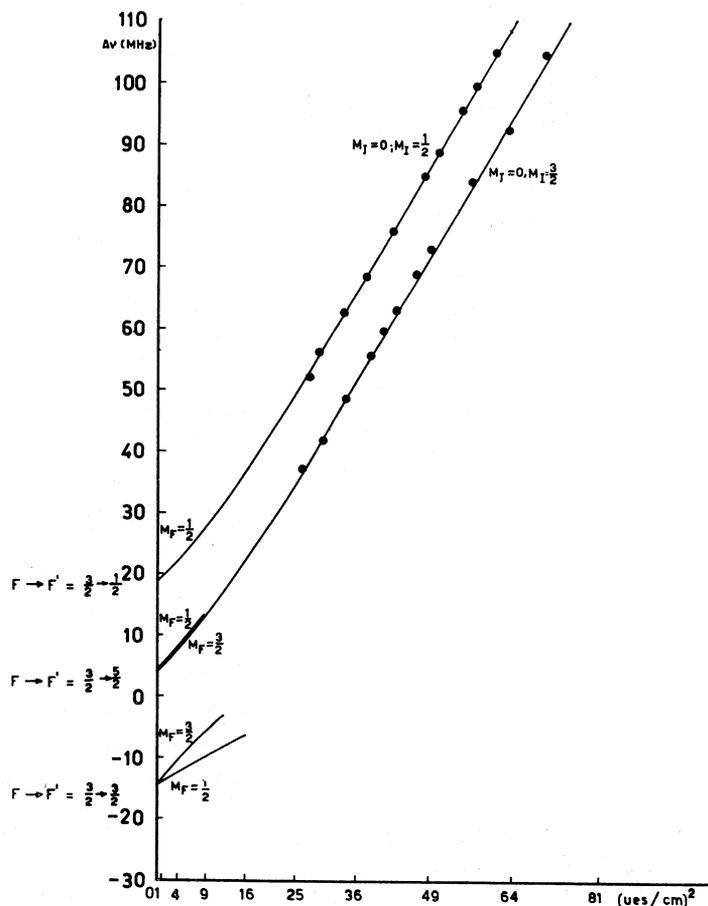


Fig. 2. - Effetto Stark della transizione  $0_0 \rightarrow 1_{-1}$  del COCIF.

questi dati è stata poi diagonalizzata la matrice dell'energia di Tabella I per i livelli  $J=1_{-1}$  e  $1_0$  con campi d'intensità decrescente fino al valore zero. La rappresentazione più conveniente a questo punto è la  $|J\tau IFM_F\rangle$  e i due sotto-livelli degeneri dello stato  $J=0$  vengono indicati da  $|F, M_F\rangle = |3/2, 3/2\rangle$  e  $\langle 3/2, 1/2\rangle$ ; applicando, dunque, la regola di selezione  $\Delta F = \pm 1, 0$  e  $\Delta M_F = 0$  si ottengono tre righe corrispondenti alla energia di interazione quadrupolare, in entrambi i casi delle transizioni  $0_0 \rightarrow 1_0$  e  $0_0 \rightarrow 1_{-1}$ . Quando il campo Stark aumenta seguono i casi di campo debole ed intermedio e la modificazione dello spettro col campo elettrico è riportata nelle figg. 1 e 2. Come si

può osservare i valori di frequenza misurati per la transizione  $0_0 \rightarrow 1_0$  nell'intervallo di campo intermedio, sono in buon accordo con quelli calcolati.

TABELLA II.

*Pendenze misurate e calcolate in MHz/(ues/cm)<sup>2</sup>.*

Valori ottenuti per i quadrati delle componenti del momento di dipolo.  
Momento di dipolo totale in Debye.

J → J'	M <sub>J</sub> , M <sub>I</sub> → M' <sub>J</sub> , M' <sub>I</sub>	Δν/E <sup>2</sup> mis.	Δν/E <sup>2</sup> calc.
0 <sub>0</sub> → 1 <sub>0</sub>	0,3/2 → 0,3/2 0,1/2 → 0,1/2	0,92 ± 0,01	0,92
0 <sub>0</sub> → 1 <sub>-1</sub>	0,3/2 → 0,3/2 0,1/2 → 0,1/2	1,61 ± 0,02	1,59
1 <sub>-1</sub> → 1 <sub>1</sub>	1,3/2 → 1,3/2	4,40 ± 0,05	4,46
$\mu_a^2 = 1,07 \pm 0,01$			
$\mu_b^2 = 0,45 \pm 0,02$			
$\mu_{\text{totale}} = \pm 1,238 \pm 0,01 \text{ D}$			

Le componenti Stark che appaiono a bassi valori del campo fino a 2 ues/cm risultano dal calcolo di diagonalizzazione della matrice dell'energia e benché osservate non sono state misurate perché presentano intensità rapidamente decrescenti.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. GUARNIERI, A. M. MIRRI, P. FAVERO e L. GRIFONE, « Ric. Sci. », 31 (II-A), 358 (1961).
- [2] A. M. MIRRI, A. GUARNIERI, P. FAVERO e G. ZULLIANI, « Nuovo Cim. », 25, 265 (1962).
- [3] S. A. MARSHALL e J. WEBER, « Phys. Rev. », 105, 1502 (1957).
- [4] M. MIZUSHIMA, « J. Chem. Phys. », 21, 539 (1963).
- [5] S. GOLDEN e E. B. WILSON Jr., « J. Chem. Phys. », 16, 669 (1948).
- [6] KELLOG, RABI, RAMSEY e ZACHARIAS, « Phys. Rev. », 57, 677 (1940).
- [7] E. HIROTA e Y. MORINO, « Bull. Chem. Soc. Japan », 34, 341 (1961).
- [8] C. H. TOWNES e A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw Hill, N.Y. (1955).