

Spettri molecolari.

Consideriamo separati i modi rotazionali e

vibrazionali. La funzione d'onda di una

molecola biatomica si può scrivere come

$$\Psi = \phi_s(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{1}{R} \chi_\nu(R-R_0) Y_{K, M_K}(\vartheta, \varphi)$$

i numeri quantici sono $(s, \nu, K, M_K, \Lambda)$

$$E = E_{s, \nu, K} = \tilde{E}_s(R_0) + E_\nu + E_R$$

$$\tilde{E}_s(R_0) = E_s(R_0) - \frac{\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R_0^2} + \frac{1}{2\mu R_0^2} \langle \phi_s | (L_x^2 + L_y^2) | \phi_s \rangle$$

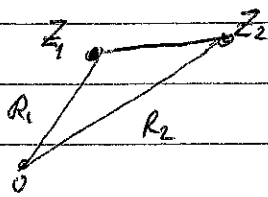
$$E_\nu = \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_R = B K(K+1) \quad K \geq \Lambda$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

Per le molecole l'operatore del momento di dipolo è dato da

$$\vec{D} = e \left(\sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{R}_j \right)$$



Il momento di dipolo permanente è dato da

$$D_{aa} = \langle \psi_a | \vec{D} | \psi_0 \rangle$$

è nullo per molecole omonucleari come H_2 , O_2 .

Per le molecole omonucleari sono nulli gli elementi

di matrice fra i differenti stati vibrazionali

e rotazionali che preservano la simmetria

della molecola.

Al contrario le molecole eteronucleari con un momento di dipolo non nullo mostrano spettri dovuti a transizioni vibrazionali e rotazionali.

Per transizioni rotazionali le regole di selezione sono

$$\text{per } \Lambda = 0 \quad \Delta K = \pm 1 \quad \Delta M_K = 0, \pm 1$$

$$\text{per } \Lambda \neq 0 \quad \Delta K = 0, \pm 1$$

Lo spettro rotazionale viene da transizioni (caso $\Delta K = +1$)

$$h \nu_{K+1, K} = E_r(K+1) - E_r(K) =$$

$$= B(K+1)(K+1+1) - B K(K+1) =$$

$$= B(K+1)(K+2 - K) = 2B(K+1)$$

$$h \nu_{K+1, K} = 2B(K+1)$$

Per quello che riguarda gli stati vibrazionali:

$$D_{v'v} = \int d\vec{R} \psi_{v'}^* \bar{D}(\vec{R}) \psi_v$$

ψ_v sono le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico

Ora

$$\bar{D}(\vec{R}) = \bar{D}(\vec{R}_0) + \left. \frac{d\bar{D}}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0) + \dots$$

Le regole di selezione saranno quindi determinate

dell'integrale

$$I_{v'v} = \int \psi_{v'}^* (R - R_0) \psi_v d\vec{R}$$

Le ψ_v sono

$$\psi_v(x) = N_v e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_v(\alpha x)$$

dove H_v è un polinomio di Hermite.

Dalla relazione di ricorrenza

$$2\alpha x H_v(\alpha x) = 2v H_{v-1}(\alpha x) + H_{v+1}(\alpha x)$$

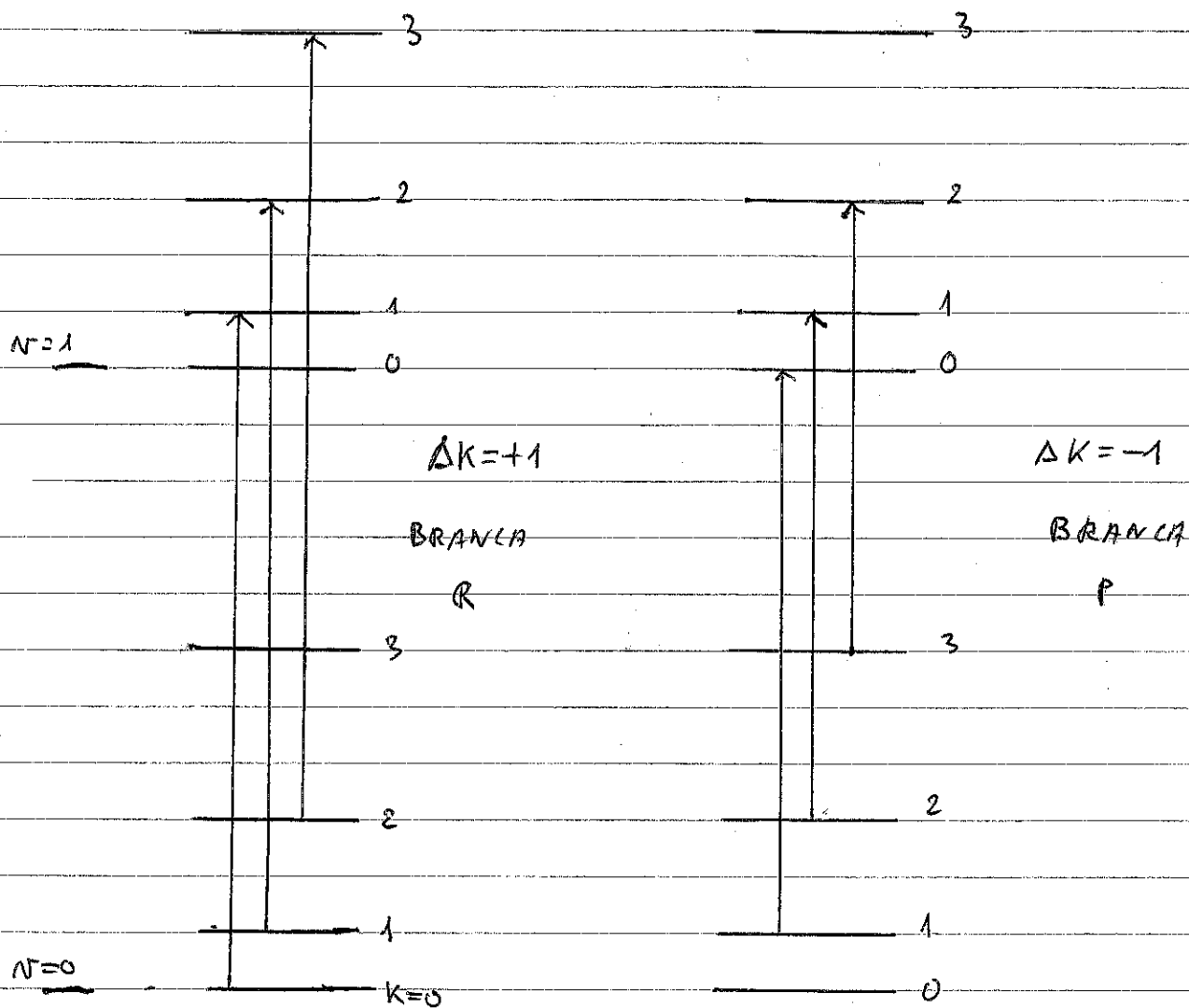
Si trova la regola

$$\Delta N = \pm 1$$

La transizione vibrazionale è accompagnata da transizioni rotazionali,

Vediamo per esempio gli spettri di assorbimento

per molecole eteronucleari ~~con~~ in uno stato Σ ($\Lambda=0$)

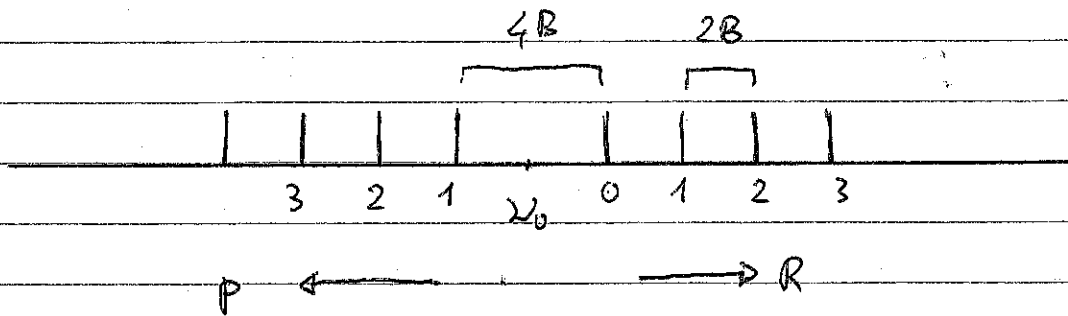


Branca R $\Delta K = +1$

$$\begin{aligned} h\nu_R &= E(n+1, k+1) - E(n, k) = \\ &= h\nu_0 + B(k+1)(k+2) - Bk(k+1) = \\ &= h\nu_0 + 2B(k+1) \end{aligned}$$

Branca P $\Delta K = -1$

$$\begin{aligned} h\nu_P &= E(n+1, k-1) - E(n, k) = \\ &= h\nu_0 + B(k-1)k - Bk(k+1) = \\ &= h\nu_0 - 2Bk \end{aligned}$$



le righe hanno intensita' diverse

l'intensità dipende dall'occupazione dei livelli

rotazionali. Il numero di occupazioni di uno

stato k è dato da $(n_k = N(k)/N(0))$

$$n_k = (2k+1) e^{-Bk(k+1)/k_B T}$$

Il livello col massimo di occupazione si ottiene

da

$$\frac{dn_k}{dk} = 0 \rightarrow 2 - \frac{B}{k_B T} (2k+1)^2 = 0$$

$$k_{max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$$

Per esempio HCl : $\nu_0 = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$

$$B \approx 10.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{a } T = 300 \text{ K} \rightarrow k_B T \approx 0.025 \text{ eV} \rightarrow 210 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{B}{k_B T} \approx 0.05$$

$$k_{max} \approx 2.6 \approx 3$$

$k=1$	$n_k = \cancel{2.7} 2.7$
$k=2$	$n_k = 3.7$
$k=3$	$n_k = 3.8$
$k=4$	$n_k = 3.3$

In realtà B non è esattamente lo stesso per i diversi

livelli vibrazionali, B_v e B_{v+1} sono da calcolare

dagli spettri e risultano leggermente diversi,

$$h\nu_R = h\nu_0 + B_{v+1} (K+1)(K+2) - B_v K(K+1)$$

con $B' = B_{v+1}$ e $B = B_v$ abbiamo

$$h\nu_R = h\nu_0 + (B' - B)K^2 + (3B' - B)K + 2B'$$

$$\text{e}$$
$$h\nu_P = h\nu_0 + (B' - B)K^2 - (B + B')K$$

B_v e B_{v+1} possono essere ricavati dalle

combinazioni dei due rami.

Con $\Lambda \neq 0$, stati elettronici diversi da Σ ,

si può avere la branca Q ($\Delta K = 0$)

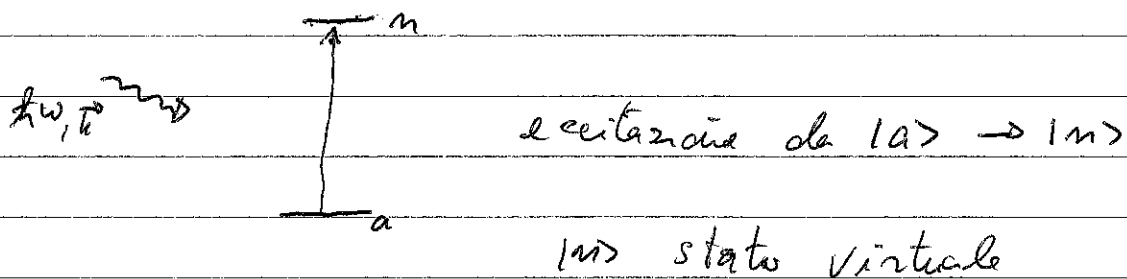
$$h\nu_Q = E(v+1, K) - E(v, K) = h\nu_0$$

Scattering Raman.

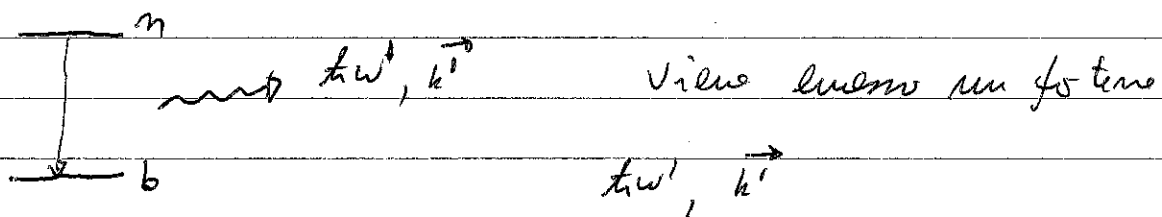
Processo di scattering di fotoni su atomi o molecole,
è un processo al secondo ordine perturbativo.

Si può descrivere in questo modo

(1) fotone assorbito dal sistema



(2) il sistema compie una transizione $|m\rangle \rightarrow |b\rangle$



Se $|b\rangle = |a\rangle \Rightarrow \omega' = \omega$ il processo

è elastico e viene chiamato scattering Rayleigh.

Se $|b\rangle \neq |a\rangle$ lo scattering è anelastico ed

$$\omega' = \omega + \frac{1}{\hbar} (E_a - E_b)$$

$$\omega' = \omega - \omega_{ba}$$

è chiamato scattering Raman.

La sezione d'urto differenziale dello scattering

è proporzionale a

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \left| \sum_m \left\{ \frac{(\hat{\epsilon}' \cdot \vec{D}_{bm})(\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ma})}{\omega_{ma} - \omega} + \frac{(\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{bm})(\hat{\epsilon}' \cdot \vec{D}_{ma})}{\omega_{ma} + \omega} \right\} \right|^2$$

$\hat{\epsilon}$ e $\hat{\epsilon}'$ sono le polarizzazioni dei fotoni

entrante e uscente, mentre $\vec{D}_{\alpha\beta}$ sono

gli elementi di matrice del dipolo.

Le regole di selezione per le transizioni rotazionali delle molecole sono

$$\Delta K = 0, \pm 2$$

Lo scattering Raman non richiede un momento di dipolo permanente, quindi è misurabile anche in molecole come H_2 , O_2 ecc.

Se $\omega (0 \nu)$ è la frequenza dei fotoni incidenti e $\omega' (0 \nu')$ è quella dei fotoni emessi dallo scattering, con $|a\rangle$ stato iniziale e $|b\rangle$ stato finale

$$\omega' - \omega = \frac{1}{\hbar} (E_a - E_b)$$

Si hanno due casi

$$E_b > E_a$$

$$\omega' < \omega$$

linee Stokes

$$E_b < E_a$$

$$\omega' > \omega$$

linee anti Stokes

Per le transizioni rotazionali abbiamo

radiazione incidente ν

radiazione raccolta ν'

$$\nu' - \nu = (E_a - E_b) / h$$

$$K \rightarrow K+2$$

$$\nu' - \nu = E(K) - E(K+2) < 0 \quad (\text{Stokes})$$

$$K \rightarrow K-2$$

$$\nu' - \nu = E(K) - E(K-2) > 0 \quad (\text{anti-Stokes})$$

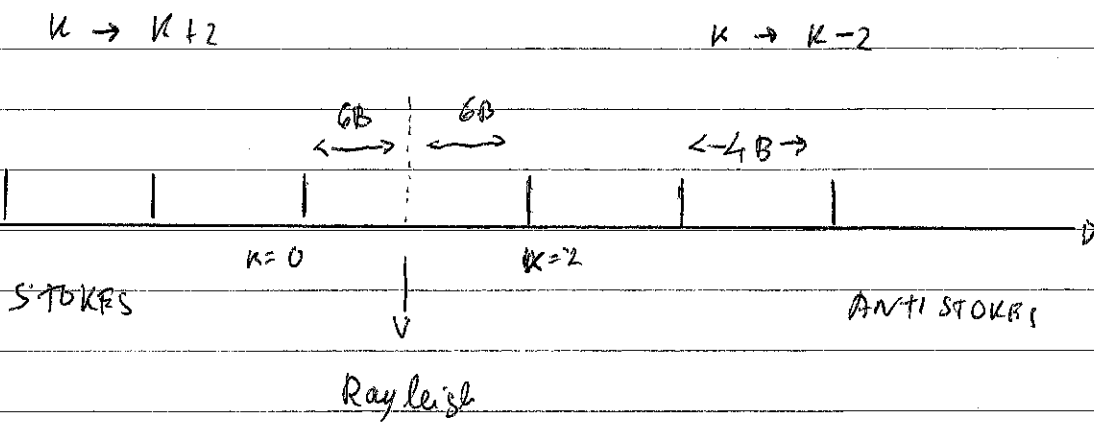
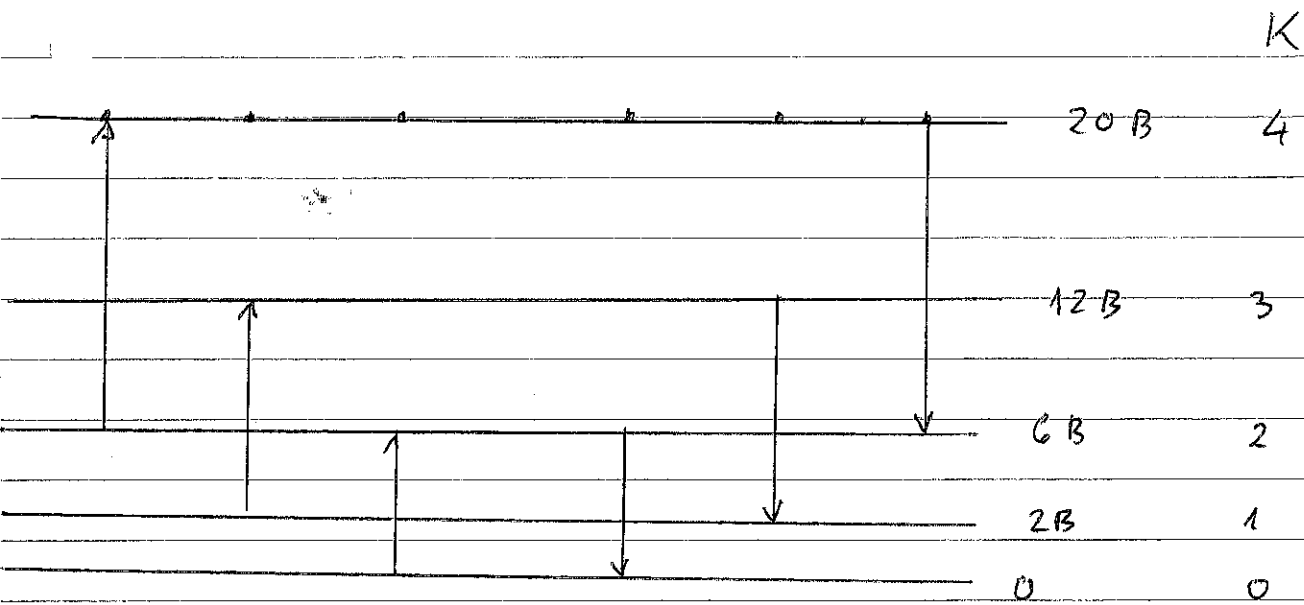
$$K \rightarrow K+2 \quad \text{regole Stokes}$$

$$\nu' = \nu + B K(K+1) - B(K+2)(K+3) = \nu - 2B(2K+3)$$

$$K \rightarrow K-2 \quad \text{regole anti-Stokes}$$

$$\nu' = \nu + B K(K+1) - B(K-2)(K-1) = \nu + 2B(2K-1)$$

o $\nu' = \nu$ si present la riga Rayleigh



$$\nu' = \nu - 2B(2k+3)$$

$$\nu' = \nu + 2B(2k-1)$$

$$k=0 \quad \nu' = \nu - 6B$$

$$k=2 \quad \nu' = \nu + 6B$$

$$k=1 \quad \nu' = \nu - 10B$$

$$k=3 \quad \nu' = \nu + 10B$$

N.B. Per gli anti Stokes vedere nota alla fine (*)

Per le transizioni vibrazionali rimane le regole di

selezione $\Delta N = \pm 1$.

Se il sistema è nello stato fondamentale $N=0$

potremo avere una riga di tipo Stokes

$$h(\nu' - \nu'') = E(N=0) - E(N=1) < 0$$

$$\nu' = \nu + \frac{1}{2}\nu_0 - \frac{3}{2}\nu_0$$

$$\nu' = \nu - \nu_0$$

A queste transizioni saranno poi associate anche le

transizioni rotazionali con $\Delta K = \pm 2$.

In principio potremmo avere la seguente relazione

includenti di frequenza ν e col sistema nello stato $N=0$

regole Stokes e anti-Stokes per i livelli rotazionali, come

in precedenza, inoltre le righe

$$\nu' = \nu - \nu_0 - 2B(2k+3) \quad \text{Stokes}$$

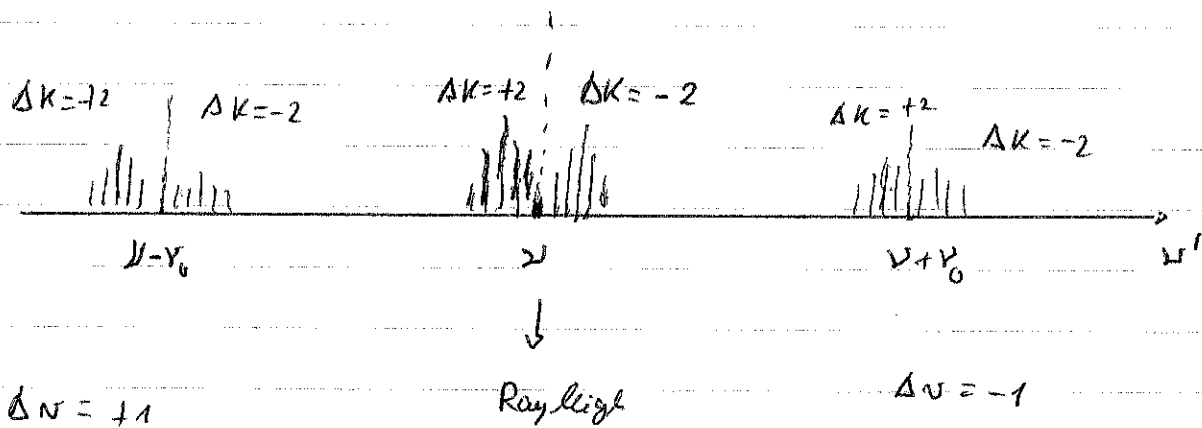
$$\nu' = \nu - \nu_0 + 2B(2k-1) \quad \text{Anti Stokes}$$

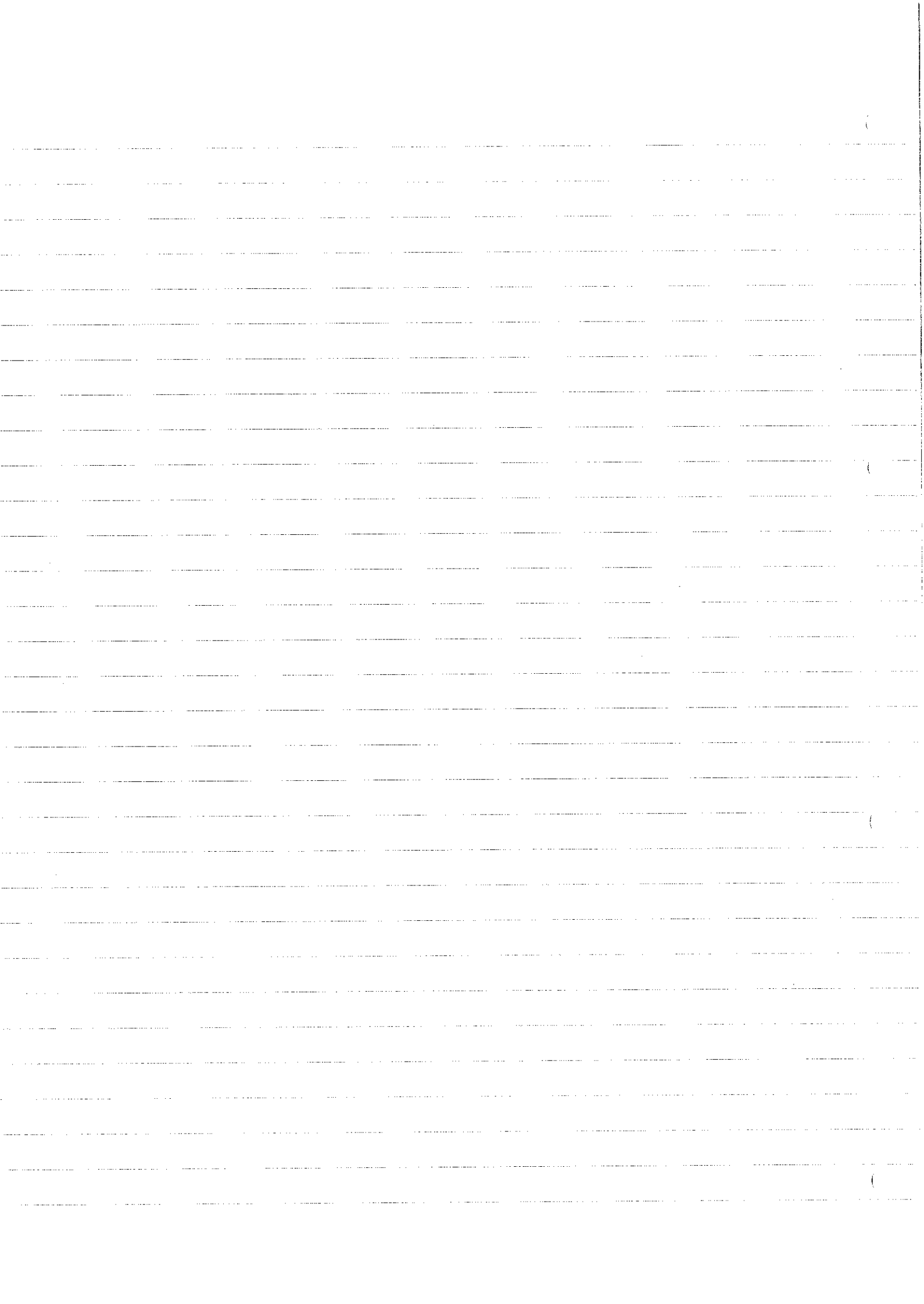
Naturalmente la presenza delle righe e le loro intensità dipendono dalla temperatura e quindi dall'occupazione dei livelli di energia.

Per esempio se lo stato $n=1$ è occupato potremmo avere righe a

$$\nu' = \nu + \nu_0 + \text{righe rotazionali.}$$

La sequenza di righe può essere del tipo





Spettri elettronici di molecole biatomiche.

Transizioni fra stati elettronici delle molecole danno luogo a spettri nel visibile o nell'ultravioletto.

Gli spettri elettronici sono costituiti da bande di una certa estensione. Le bande a loro volta sono composte da righe molto vicine fra loro.

L'energia della molecola è data dai diversi

contributi

$$E_{s,v,k} = E_s + E_v + E_{rot}$$

Le transizioni avvengono con $(s, v, k) \rightarrow (s', v', k')$

e lo spettro è in genere composto da tre termini

$$\nu = \nu_{s's} + \nu_{v'v} + \nu_{k'k}$$

Per esempio trascurando le transizioni $k \rightarrow k'$

$$\nu = \nu_{s's} + \nu_0' (N' + \frac{1}{2}) = \nu_0 (N + \frac{1}{2}) + \text{correzioni}$$

ν_0 e ν_0' saranno frequenze diverse per i diversi

stat. elettronici, Le correzioni sono quelle anarmoniche.

Le bande che si ottengono con transizioni da un certo

valore di N sono dette progressioni. A temperatura

ambiente il sistema vive nello stato $N=0$ e lo

spettro di assorbimento viene delle progressioni da

$N=0$ ad altri stati. Ci possono essere anche sequenze

a fissato $N' - N$, detto Non ci sono regole di

selezione per le transizioni $N \rightarrow N'$ perché fanno

riferimento a stati elettronici diversi.

Per le transizioni elettroniche invece ci sono

regole di selezione, per stati Σ per esempio

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+ , \Sigma^- \rightarrow \Sigma^- , \text{ ma non può essere}$$

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^- \text{ che è proibito}$$

Per molecole omonucleari inoltre le transizioni
permesso avvengono solo tra stati $g \leftrightarrow u$.

Per le transizioni rotazionali per una banda

$(S, v) \rightarrow (S, v')$ le energie rotazionali

dovranno avere $K \geq \Lambda$ e $K' \geq \Lambda'$.

Fra stati Σ $\Delta K = \pm 1$, con $\Lambda \neq 0$ anche $\Delta K = 0$

Ambedue bande P e R e con $\Lambda \neq 0$ anche le bande Q

Se indichiamo con ν la frequenza

$$\nu = \nu_{S'S} + \nu_{K'K}$$

per i livelli rotazionali abbiamo

$$\nu^R = \nu + B'(K+1)(K+2) - B(K(K+1)) \quad \Delta K = +1$$

$$\nu^P = \nu + B'K(K-1) - B(K(K+1)) \quad \Delta K = -1$$

$$\nu^Q = \nu + B'K(K+1) - B(K(K+1)) \quad \Delta K = 0 \text{ se } \Lambda \neq 0$$

Da notare che B e B' sono diversi perché ν sono

in stati elettronici diversi.

I livelli delle branche rotazionali non sono più

sempre spaziate. Abbiamo

Branca P:

$$v^P = v + (B' - B)k^2 - (B + B')k$$

Branca R

$$v^R = v + (B' - B)k^2 + (3B' - B)k + 2B'$$

Con $B = B'$ abbiamo come in precedenza

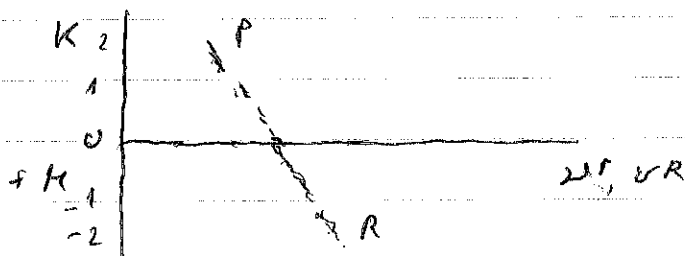
$$v^P = v - 2Bk$$

$$v^R = v + 2B(k+1)$$

per simmetrizzare otteniamo $M = -k - 1$ su R

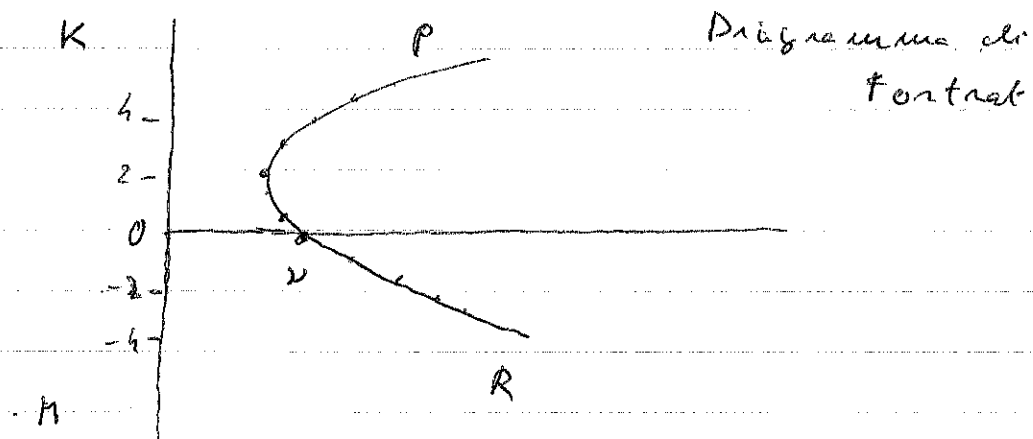
$$v^P = v - 2Bk$$

$$v^R = v + 2B(-k - 1 + 1) = v - 2BM$$



Spazi delle rette

con $B' \neq B$ le rotte diventano delle parabole



Principio di Frank-Condon

Sulla scala dei tempi propri del moto dei nuclei

le transizioni fra stati elettronici avvengono

in modo istantaneo, tipicamente $\tau_{el} \approx 10^{-16} s$

e $\tau_{nuc} \approx 10^{-13} s$.

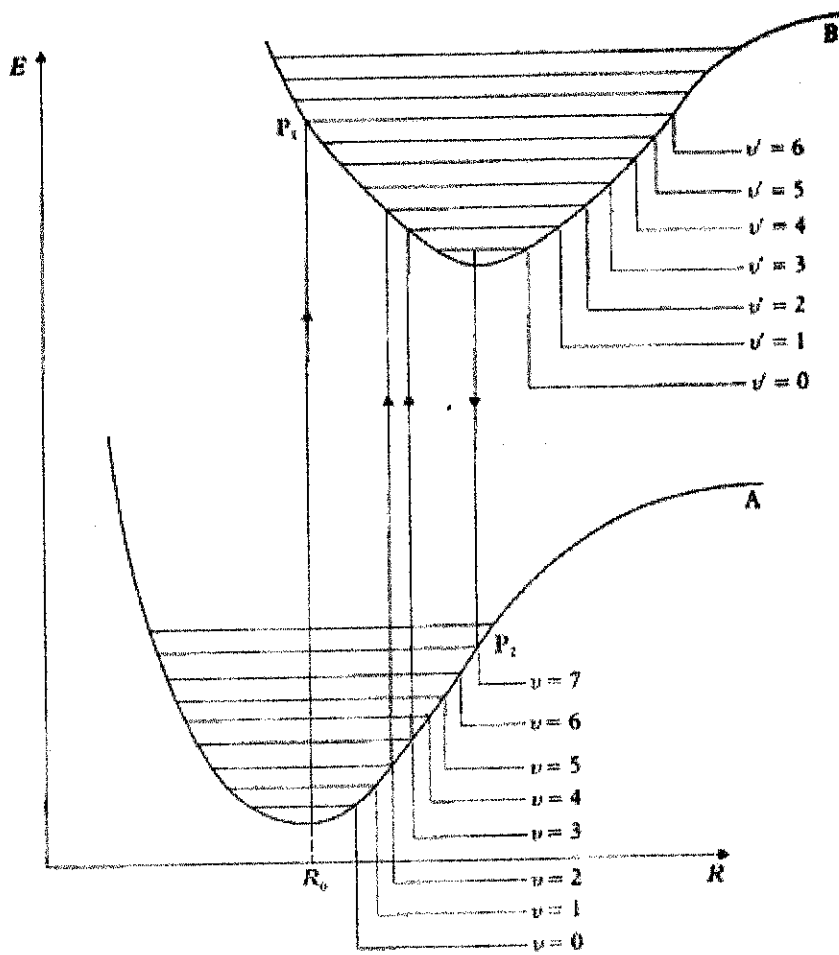
La distanza di equilibrio dei nuclei R_0 rimane

la stessa dello stato di partenza, quindi se il

livello iniziale vibrazionale è a $v=0$

quindi $E_v = \frac{1}{2} h \nu_0$ dopo la transizione elettronica

lo stato finale vibrazionale può essere diverso



Nella figura si vede che lo stato $v=0$ nella
 configurazione elettronica più bassa corrisponde
 ad uno stato $v'=6$.

Per vedere quali sono le transizioni possibili da uno
 stato A con distanza di equilibrio R_a ad uno stato
 più alto in energia B con distanze di equilibrio R_b
 con densità di stati a temperatura tale che lo stato
 occupato di partenza sia A con $v=0$.

La funzione d'onda è data da

$$\Psi = \phi_s(R) \frac{1}{R} \psi_v(R) \prod_{k, l_k} y_{k, l_k}$$

$$\langle \Psi_a | \hat{D} | \Psi_b \rangle = e \int d\vec{R} \frac{1}{R^2} \int d\vec{a}$$

$$\phi_{s'}^* \psi_{v'}^* \prod_{k, l_k} y_{k, l_k}^* \left(\sum_{i=1}^Z Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{R}_j \right) \phi_s \psi_v \prod_{k, l_k} y_{k, l_k}$$

Ora dato che ψ_s è calcolato per R fissato non dipende da R in modo esplicito, quindi nel primo integrale $\langle \psi_s | \psi_s \rangle = 1$ e rimane

$$\langle \psi_a | \vec{D} | \psi_b \rangle = \int d\vec{R} \frac{1}{R^2} \psi_{v'}^* \frac{y^+}{k' k_k} D_e(R) \psi_v \frac{y}{k k_k}$$

Con

$$D_e(R) = -e \int \psi_s' \left(\sum_j \vec{p}_j \right) \psi_s d\vec{r} \approx D_e$$

non dipende da R , quindi $\langle \psi_a | \vec{D} | \psi_b \rangle$ è

determinato dall'integrale

$$f_{v'v} = \int_0^\infty \psi_{v'}^* \psi_v dR$$

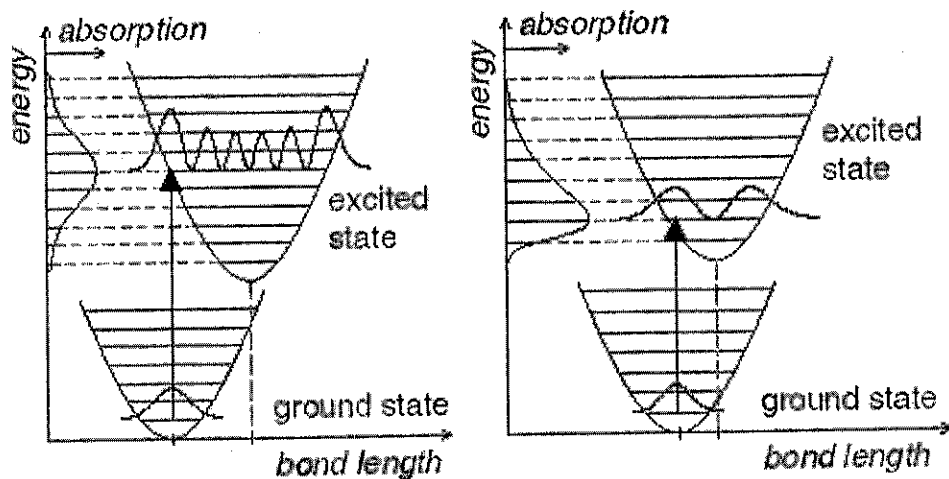
Questo integrale è l'overlap fra le funzioni d'onda

vibrazionali nei differenti stati elettronici

Le transizioni più intense sono quelle per le quali si ha un maggiore overlap fra le funzioni d'onda.

Le funzioni ψ_v sono quelle dell'oscillatore

armonico



Come si vede dalle figure dove sono riportate le

$|\psi_v|^2$ vi è per esempio una bella sovrapposizione

fra la funzione d'onda $\psi_{v=0}$ dello stato fondamentale

e la funzione d'onda al "bordo" dei livelli degli

stati eccitati. Le intensità delle righe

spettrali dipenderanno quindi dall'allineamento

delle parabole intorno al punto di equilibrio.

Fra lo stato fondamentale e quello eccitato.

(*) Nota per i livelli rotazionali anti-stokes

Nello schema dei livelli anti-stokes abbiamo usato

la convenzione di usare i valori K iniziali

$K \rightarrow K-2$, quindi il punto delle righe $K=2$

ecc. $\Rightarrow \nu' = \nu + 2B(2K-1)$ $K=2, 3, \dots$

Si può usare la convenzione di usare i valori di K

finali, in tal caso la prima riga è a $K=0$

e viene in tal caso

$\nu' = \nu + 2B(2K+3)$ $K=0, 1, \dots$

dove ora K è lo stato finale.

Ovviamente la distanza fra le righe è la stessa

nei due casi.