

Transizioni ottiche

Ad ogni configurazione elettronica corrisponde una curva di potenziale adiabatico, in generale con un minimo (**di-****stanza di equilibrio**) diverso.

Le transizioni da una configurazione elettronica ad un'altra sono legate da **regole di selezione** simili a quelle elettroniche, in particolare

$$\Delta S = 0, \quad \Delta L = 0, \pm 1$$

(fotoni: non cambiano lo stato di spin)

Possibili **transizioni ottiche** (da una curva di potenziale adiabatico ad un'altra) se la molecola viene eccitata in un altro stato elettronico.

La transizione ottica avviene: (1) "in verticale" (la molecola non si dilata, la distanza internucleare resta uguale), seguita poi da rilassamento solo dei nuclei (3), o (2) direttamente da un minimo all'altro, quindi in genere con variazione della distanza?

Considerare i **tempi** delle transizioni che implicano movimenti dei nuclei e/o degli elettroni:

- transizione ottica (tra due curve di potenziale adiabatico): **processo elettronico**, veloce
- ritorno ad una configurazione di minima energia potenziale: **processo riguardante i nuclei**, più lenti

Allora le transizioni tra diverse configurazioni elettroniche tipicamente riguardano:

1. transizione puramente elettronica “in verticale”, senza variazione delle posizioni nucleari, con durata infinitesima: **assorbimento tipicamente nell’UV**
2. riarrangiamento dei nuclei che risentono (tardi!) della nuova configurazione non più di equilibrio: **emissione nell’IR** (effetto termico)
3. eventuale **ritorno allo stato fondamentale** con **emissione nell’UV**

Da (1) e (2) (**effetto Franck-Condon**) \Rightarrow frequenza assorbita sempre $>$ quella emessa.

Spettri a bande: La transizione perfettamente verticale è la più probabile, ma possibili anche transizioni vicine a quella più probabile (“cono” di transizioni permesse, quindi non spettri a righe, ma righe molto vicine che si riuniscono in bande)

Movimento nucleare: considerazioni generali

Anche per capire le transizioni ottiche occorre quantizzare il moto dei nuclei, ma di quanti e quali parametri nucleari tener conto?

Gradi di libertà:

- **Molecola biatomica** (es. H_2): 1 parametro (distanza internucleare)
- **Molecola triatomica non lineare**: in partenza $3 \times 3 = 9$ coordinate nucleari variabili, ma nel moto **relativo** dei nuclei non entrano nè le transizioni rigide del baricentro (3 variabili) nè le rotazioni rigide del sistema (altre 3 variabili)
- **In generale, per una molecola con n nuclei**, i parametri che compaiono in E_λ sono:

$$3n - \begin{cases} 5 & \text{per molecole lineari} \\ 6 & \text{per molecole non lineari} \end{cases}$$

Moto nucleare: relativo e del centro di massa

Considerare p. es. una molecola biatomica omonucleare:

$$H_{nucl.}^{(\lambda)} = \frac{P_a^2}{2M} + \frac{P_b^2}{2M} + E_\lambda(R)$$

Introducendo le variabili:

$$\rho = \frac{\mathbf{R}_a + \mathbf{R}_b}{2}; \quad \mathbf{\Pi} = \mathbf{P}_a + \mathbf{P}_b \quad (\text{posiz. e impulso centro di massa})$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b; \quad \mathbf{P} = \frac{\mathbf{P}_a - \mathbf{P}_b}{2} \quad (\text{posiz. e impulso relativi})$$

il **moto nucleare** si separa in:

moto del centro di massa e **moto relativo**:

$$H_{nucl.}^{(\lambda)} = \frac{\mathbf{\Pi}^2}{2(2M)} + \frac{\mathbf{P}^2}{2 \cdot \frac{M}{2}} + E_\lambda(R)$$

- **moto di traslazione del centro di massa**

(termine puramente cinetico, $\frac{\mathbf{\Pi}^2}{2(2M)}$):

numeri quantici \mathbf{K} , autofunzioni $|\mathbf{K}\rangle \equiv e^{i\mathbf{K}\cdot\rho}$, energie

$$E_t(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{4M}$$

- **moto relativo di rotovibrazione**, descritto in coordinate polari da:

$$-\frac{\hbar^2}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{L^2}{R^2} \right) + E_\lambda(R)$$

Moto relativo rotovibrazionale

L'eq. di Schroedinger è:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{L^2}{R^2} \right) + E_\lambda(R) \right] \phi_{\nu\ell m}^{(\lambda)}(R, \theta, \phi) = \\ = E_{\nu\ell m}^{rel.,(\lambda)} \phi_{\nu\ell m}^{(\lambda)}(R, \theta, \phi)$$

L'equilibrio della molecola è determinato dai suoi stati rotovibrazionali, cioè dal minimo di $\frac{\hbar^2 L^2}{MR^2} + E_\lambda(R)$ (e non solo di $E_\lambda(R)$): il termine centrifugo può spostare la posizione di equilibrio.

Con la solita fattorizzazione della funz. d'onda:

$$\phi_{\nu\ell m}^{(\lambda)}(R, \theta, \phi) = F_{\nu,\ell}^{(\lambda)}(R) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

e con la definizione: $U(R) = R \cdot F(R)$, ci si riconduce ad un problema 1-D:

$$-\frac{\hbar^2}{M} \frac{d^2}{dR^2} U_{\nu,\ell}^{(\lambda)}(R) + \left[E_\lambda(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{MR^2} - E_{\nu\ell}^{(\lambda)} \right] U_{\nu\ell}^{(\lambda)}(R) = 0$$

Curve di energia diverse per diversi ℓ : $E_\lambda(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{MR^2}$

Quantizzazione del moto relativo: considerazioni generali

Il potenziale

$$E_\lambda(R) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{MR^2}$$

(con λ numero quantico elettronico, più avanti sottinteso)
tipicamente è:

- a corto raggio (coda exp., come la sovrapposizione di orbitali atomici)
- con interazioni attrattive *dipolo indotto–dipolo indotto* (Van der Waals) a distanze grandi, non infinite
- per $\ell \neq 0$ è meno attrattivo (slittamento dei livelli verso l'alto)
- quindi con andamento asintotico:

$$E(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -Ce^{-\gamma R} - \frac{W}{R^6}$$

Problema dell'esistenza di stati legati

Approssimazione armonica e livelli vibrazionali

Per fissare le idee si consideri sempre mol. biat. omo-nucl., livello rotaz. $\ell = 0$, e configurazione elettronica fondamentale, $\lambda = 0$. (ma estendibile agli altri casi)

Noto $E_0(R)$, come sono i livelli? Come “quantizzare” la curva?

Approssimare $E_0(R)$ attorno alla posizione di equilibrio R_{eq} con un potenziale parabolico

(attenzione ai limiti di validità, deviazioni per $R \rightarrow 0$ e $R \gg R_{eq}$)

$$E(R) \approx E(R_{eq}) + \frac{1}{2}(R - R_{eq})^2 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right|_{R_{eq}} + \dots \left(\begin{array}{l} \text{termini} \\ \text{anarmonici} \end{array} \right)$$



Oscillatore armonico con frequenza di vibrazione determinata dalla curvatura del potenziale:

$$\omega_v = \sqrt{\frac{2}{M} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right|_{R_{eq}}}$$

I **livelli vibrazionali** sono:

$$E_\nu = E(R_{eq}) + \left(\frac{1}{2} + \nu \right) \hbar \omega_v$$

Osservare l'**energia vibraz. di punto zero** $\Delta E_{\nu=0} \neq 0$

Energia di dissociazione

A causa dell'energia vibrazionale di punto zero $\Delta E_{\nu=0} \neq 0$, l'energia di dissociazione D (per separare una molecola in atomi neutri) è:

$$D = E(R \rightarrow \infty) - E(R_{eq}) - \frac{1}{2}\hbar\omega_v$$

L'en. di dissociazione è un tipico dato accessibile sperimentalmente, assieme a separazioni tra i vari livelli, e distanze di equilibrio.

Vedere figura livelli vibrazionali molecola H_2 :

energia di coesione ≈ 5 eV, una decina di stati legati (livelli vibrazionali) \Rightarrow separazione di ≈ 0.5 eV;

osservare però che la mol. di H_2 è **molto** legata (buca di potenziale profonda, grande curvatura, alta frequenza di vibrazione), mentre

tipicamente le frequenze di vibrazione sono ≈ 50 meV

Livelli rotovibrazionali

- **Estensione approx. armonica al caso $\ell \neq 0$:**

alla distanza di equilibrio R_{eq} la curvatura è aumentata rispetto al caso $\ell = 0$ a causa della derivata seconda > 0 del termine centrifugo $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{MR^2} \Rightarrow$ frequenze di vibrazione ω_ν maggiori rispetto a $\ell = 0$.
(esplicita indicazione del fatto che moto rotazionale e vibrazionale sono solo formalmente separabili, non effettivamente!)

I **livelli rotovibrazionali in approx. armonica** sono (qui in particolare per molecola biatomica omonucleare) :

$$E_{\nu\ell m}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{4M} + E(R_{eq}^{(\ell)}) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{MR_{eq}^{(\ell)2}} + \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \hbar\omega_\nu^{(\ell)}$$

- Casi tipici: molecole in bassi stati vibrazionali e lente rotazioni $\Rightarrow \ell$ basso, ν basso \Rightarrow possibile estendere l'approssimazione armonica a stati con $\ell \neq 0$ **trascurando le differenze tra le freq. di vibrazione ω_ν e le correzioni su R_{eq}**
(approssimazione di rotatore rigido) \Rightarrow

$R_{eq}^{(\ell)} \approx R_{eq}$, il termine di energia centrifuga $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{MR_{eq}^{(\ell)2}}$

è una costante, e i livelli rotovibrazionali sono:

$$E_{\nu\ell m}(\mathbf{K}) \approx \frac{\hbar^2 K^2}{4M} + E(R_{eq}) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{MR_{eq}^2} + \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \hbar\omega_\nu$$

Energie di rotazione, considerazioni generali

Consideriamo solo il termine centrifugo: $\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{MR_{eq}^2}$.

- in genere il numero quantico m non entra nella determinazione dei livelli energetici (vedere analogia caso atomico, armoniche sferiche).
- I livelli rotazionali non sono equispaziati (separazione tra livelli adiacenti che aumenta linearmente con il numero quantico rotazionale):

$$E_{rot,\ell+1} - E_{rot,\ell} = \ell \Delta E_{rot} \quad \text{e} \quad \Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{MR_{eq}^2} \approx 10^{-3} \text{ Ryd}$$

(ordine di grandezza)

- Classicamente $E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$, dove I è momento d'inerzia del rotatore rigido (nel caso di molecola biatomica omonucleare: $I = MR^2$):
per **que molecola a simmetria assiale** il termine di rotazione è $\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I(\mathbf{R}_{eq})}$, con $I(\mathbf{R}_{eq})$ momento d'inerzia del rotatore rigido attorno all'asse di rotazione.
- Separazione dei livelli, varie scale di energie in gioco:

En. rotazione \ll en. vibrazione \ll en. elettroniche

Alcuni modelli di potenziali adiabatici

Sperimentalmente non è accessibile la curva di potenziale, ma solo D , separazioni tra livelli, dist. di equilibrio.

Quali potenziali modello?

Potenziale di Morse

$$E(R) = U_0 \left[e^{-\frac{2(R-R_0)}{a}} - 2e^{-\frac{(R-R_0)}{a}} \right]$$

con:

- $R_{eq} = R_0$
- $E(R_0) = -U_0 = \textit{minimo}$
- $E(R = 0)$ ha un valore finito (dovrebbe essere divergente)
- a controlla la curvatura

R_0 , U_0 , a si possono ricavare da un fit dei dati sperimentali

Spettroscopia molecolare

Ritornando ad esplicitare il numero quantico elettronico (qui indicato con n), che determina una data curva di potenziale adiabatico, i vari **livelli energetici** del moto nucleare in approssimazione armonica e di rotatore rigido sono dati da:

$$E_{n\nu\ell}(\mathbf{K}) = E_n(R_{eq,n}) + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_{tot}} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{I_{eq,n}} + \left(\frac{1}{2} + \nu\right) \hbar\omega_n$$

La **spettroscopia molecolare** riguarda le **transizioni** tra questi livelli energetici:

- spettri di **assorbimento** o di **emissione**
- nell'**IR** o nell'**UV** (senza o con variazione della configurazione elettronica)
- regolati da **regole di selezione**, che potranno essere approssimate a causa delle approssimazioni fin qui fatte per semplificare lo studio dell'hamiltoniana del moto relativo dei nuclei

(NB: La lezione di spettroscopia molecolare è su lucidi non ancora messi in rete)