



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Spettroscopia Raman Risonante e dipendenza dai displacement molecolari

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Fisica e Astrofisica

Candidate

Francesco Costantini
ID number 1619638

Thesis Advisor
Prof. Tullio Scopigno

Co-Advisor
Prof. Giovanni Batignani

Academic Year 2021/2022

Spettroscopia Raman Risonante e dipendenza dai displacement molecolari
Bachelor's thesis. Sapienza – University of Rome

© 2015 Francesco Costantini. All rights reserved

This thesis has been typeset by L^AT_EX and the Sapthesis class.

Author's email: costantini.1619638@studenti.uniroma1.it

Abstract

Il termine spettroscopia indica la misura dell'intensità della radiazione elettromagnetica in funzione della lunghezza d'onda dopo che essa ha interagito con un campione atomico o molecolare.

Ad esempio, la spettroscopia di assorbimento permette di studiare le proprietà elettroniche tramite un'analisi dei campioni attraverso lo studio delle radiazioni assorbite dallo stesso e dell'intensità dell'assorbimento delle sostanze. Nella pratica, la radiazione viene fatta passare attraverso il campione, che assorbirà con diverse intensità le componenti cromatiche della radiazione incidente. Viceversa, la spettroscopia di emissione è basata sull'analisi dello spettro luminoso caratteristico emesso. Questo caso avviene tramite un pre-eccitamento del sistema (come può essere un bombardamento luminoso) seguito da una fase in cui i livelli eccitati che sono termodinamicamente sfavoriti, collassano allo stato fondamentale emettendo un fotone. Lo spettro di emissione di un elemento è la gamma di frequenze della radiazione elettromagnetica emessa a causa di un salto di una molecola durante la transizione da uno stato energetico superiore a uno stato energetico inferiore. Quindi le righe di emissione o assorbimento che compaiono in questo spettro vengono utilizzate per la classificazione di campioni.

Un altro esempio è rappresentato dalla spettroscopia di scattering Raman: una tecnica di analisi dei materiali basata sul fenomeno di diffusione di una radiazione elettromagnetica monocromatica da parte del campione analizzato, che non dipende dalla frequenza del laser utilizzato. Questo tipo di spettroscopia da informazioni riguardanti la struttura dei livelli energetici vibrazionali del campione in esame. Quindi studiando le vibrazioni molecolari, si possono ottenere tutte le relative informazioni su questi valori energetici che sono specifici e descrittivi in maniera univoca per ogni campione molecolare.

Contents

1	Introduzione	1
2	Fenomeni di Assorbimento ed Emissione	3
3	Il principio di Franck-Condon	5
3.1	Ampiezze di probabilità dal fattore di Franck-Condon	8
4	Raman normale e risonante	14
4.1	Cross-section Raman	16
4.2	Esempio dell'Acqua normale e Acqua pesante	17
4.3	Effetti di risonanza	21
5	Conclusioni	24
A	Appendice matematica	26
	Bibliography	29

Chapter 1

Introduzione

Questa trattazione avrà come obiettivo di studio dell'andamento dell'ampiezza di probabilità di transizione dal ground-state ad uno stato eccitato relativo a diversi valori di spostamento rispetto alle loro posizioni iniziali sul ground-state elettronico detti *displacement*, ovvero lo *shift* tra le posizioni di equilibrio di una molecola tra 2 configurazioni elettroniche distinte, lungo uno specifico modo normale; applicando il tutto al caso di un oscillatore armonico quantistico, studiandone il comportamento in processi di assorbimento e di scattering Raman.

Il displacement avrà un ruolo fondamentale nei processi di scattering Raman poiché è presente una dipendenza diretta tra la variazione della *cross - section* Raman e quella delle possibili transizioni per il sistema, sui diversi livelli vibrazionali presenti sullo stato elettronico eccitato. Infatti, nel caso elettronicamente risonante, la radiazione inviata sul campione ha una lunghezza d'onda pari al salto energetico tra 2 livelli elettronici del sistema: in questo caso la cross-section Raman può subire un enhancement di diversi ordini di grandezza, con il processo di scattering che può essere visto come l'assorbimento di un fotone (e conseguente promozione del sistema sullo stato eccitato), seguito dall'emissione di un fotone a più bassa energia (processo Stokes) e rilassamento del sistema su un livello vibrazionale eccitato del ground state elettronico.

Il primo passo da cui partirà questa trattazione è il cosiddetto *principio di Franck - Condon*, che pone le basi per il modello delle transizioni elettroniche molecolari, in funzione delle loro proprietà vibrazionali. In seguito al cambio della configurazione elettronica, la struttura della molecola subisce anch'essa una variazione, permettendo al sistema di rilassarsi sul minimo della nuova curva di potenziale. Gli atomi risulteranno quindi spostati rispetto alle posizioni iniziali sul ground-state elettronico.

Si passerà quindi allo studio della spettroscopia di scattering Raman: tecnica sviluppata da C.V. Raman studiando la diffusione di luce nei liquidi, che gli valse il premio Nobel nel 1931.

Lo spettro Raman viene generato dalla differenza di due livelli elettronici, la cui differenza è pari ad un livello vibrazionale. La scoperta che una piccola parte della radiazione diffusa da certe molecole aveva energia diversa da quella della radiazione incidente, portò a pensare che la differenza di energia era legata alla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione: "effetto Raman".

Quindi i fotoni inviati su un campione avranno la possibilità di cedere o assorbire energia dalla materia, risultando infine ri-emessi ad una frequenza maggiore o minore rispetto a quella incidente.

L'analisi delle righe diffuse, derivanti da un urto non più elastico, come predetto dallo scattering Rayleigh, ma di tipo anaelastico, permette di ricavare i modi vibrazionali, e quindi l'accesso ad informazioni specifiche sulla struttura del campione in esame: l'analisi delle righe diffuse anaelasticamente permette di ricavare i modi vibrazionali, ottenendo da essi informazioni dettagliate sulla composizione atomica e molecolare.

Sebbene la cross-section Raman sia estremamente bassa, utilizzando una radiazione laser ad una lunghezza d'onda risonante con l'assorbimento del campione studiato è possibile andare ad analizzare il caso in cui la luce di eccitazione utilizzata per un esperimento Raman coincide con la banda di assorbimento per una transizione elettronica, in cui si osserva un notevole aumento di intensità dello spettro Raman. Questa tecnica prende il nome di spettroscopia Raman risonante (RR).

Seguirà quindi che il processo di risonanza Raman è accoppiato al processo della transizione elettronica con un diretto aumento del segnale Raman che può essere anche di alcuni ($10^{-9} \rightarrow 10^{-7}$) ordini di grandezza maggiore rispetto alla spettroscopia Raman normale (NR).

A tal fine, questo lavoro di tesi, sarà strutturato secondo il seguente schema:

- Schema generale dei fenomeni di assorbimento ed emissione dell'interazione radiazione-materia.
- Analisi e spiegazione del Principio di Franck-Condon, seguito dal calcolo delle ampiezze di probabilità in funzione del displacement.
- Descrizione del processo di scattering Raman normale e Raman risonante in dipendenza del displacement molecolare, presentando l'esempio dell'acqua normale e dell'acqua pesante (deuterata).

Chapter 2

Fenomeni di Assorbimento ed Emissione

Gli atomi possono essere trattati in maniera approssimata considerando come se avessero solo due livelli: lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. L'interazione materia-radiazione produce cambiamenti nelle dipendenze temporali delle popolazioni a livello atomico e generano forme caratteristiche per le righe spettrali viste in assorbimento ed emissione da transizioni atomiche. Partendo dall'Hamiltoniana:

$$H = H_0 + H_1(t) \quad (2.1)$$

e prendendo una perturbazione del tipo:

$$H_1(t) = -qE_0 \cos(\omega t) \cdot \vec{r} \quad (2.2)$$

La 2.1 risulta essere composta dall'Hamiltoniana imperturbata H_0 e da un termine tempo-dipendente $H_1(t)$ legato alla perturbazione, dovuto all'interazione tra la materia e la radiazione incidente. Basandoci sull'equazione di Schrodinger, si avrà:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + H_1(t)]\Psi \quad (2.3)$$

Usando il set di auto-stati imperturbati, l'equazione agli autovalori per H_0 è:

$$H_0 \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (2.4)$$

Così facendo si potrà scrivere l'auto-funzione come combinazione lineare degli auto-stati imperturbati E_k nella quale si deve inserire la dipendenza temporale che appare in due termini:

- $e^{\frac{iE_k t}{\hbar}}$ che indica l'evoluzione temporale tipica degli auto-stati data da un termine di fase;
- $c_k(t)$: coefficienti della combinazione lineare in cui appare la dipendenza da t per risolvere la perturbazione introdotta $H_1(t)$.

Così facendo si arriva a scrivere:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k(\vec{r}) e^{\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (2.5)$$

che rappresenta l'evoluzione temporale di H_0 .

Sostituendo nell'equazione di Schrodinger e proiettando a destra e sinistra per un generico stato Ψ_b e calcolando il prodotto scalare, si ottiene:

$$i\hbar c'_b(t) e^{\frac{iE_b t}{\hbar}} = \sum_k c_k(t) \langle \Psi_b(\vec{r}) | H_1(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle e^{\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (2.6)$$

Esplicitando il termine c'_b si ha la relazione:

$$c'_b(t) = \frac{1}{i\hbar} c_k(t) \langle \Psi_b(\vec{r}) | H_1(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle e^{\frac{i(E_k - E_b)t}{\hbar}} \quad (2.7)$$

Dove quest'ultima equazione costituisce una formulazione esatta dell'equazione di Schrodinger.

Assumendo adesso che al tempo zero il sistema si trovi in un auto-stato a di H_0 , l'ampiezza di transizione ad un altro autostato b al tempo t è ottenibile tramite la relazione:

$$c_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{1ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' \quad (2.8)$$

Cioè la perturbazione dipendente dal tempo valutata tra gli stati imperturbati b e a , con:

$$\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar} \quad (2.9)$$

Quindi se il sistema di partenza sta in uno stato a iniziale, a causa della perturbazione la Ψ assume la probabilità di trovarsi in uno dei qualunque altri stati generici b finali. La probabilità, al tempo t , che il coefficiente $c_b(t)$ acquisito è legata all'elemento di matrice della perturbazione tra lo stato iniziale ($t = 0$) e quello finale per il termine di fase $e^{i\omega_{ba}t'}$, tempo dipendente. Tutto si riduce al calcolo dell'elemento di matrice della perturbazione, $H_{1ba}(t)$. Si avrà:

$$H_{1ba}(t) = -i \frac{e\hbar}{m} \langle \Psi_b(\vec{r}) | (H_1 \cdot \vec{\nabla}) | \Psi_a(\vec{r}) \rangle \quad (2.10)$$

Si otterrà $c_b(t)$ che risulta essere regolato dal fattore $\int_0^t e^{i(\omega_{ba} \pm \omega)t'} dt'$ che è proprio una δ :

- La prima condizione della δ è $\omega = \omega_{ba}$. Essendo entrambi elementi strettamente positivi, il livello b rispetto al livello a è più in alto di energia; dunque si avrà un processo di assorbimento.
- La seconda condizione è $\omega = -\omega_{ba}$, cioè il livello b rispetto al livello a si trova più in basso in quanto ad energia; dunque si avrà il processo di emissione.

Quindi, durante questo processo, la materia che interagisce con la radiazione incidente, rappresentata da H_1 con tutte le componenti in frequenza, interagendo con tutte le componenti cromatiche che corrispondono ad un salto di livello, verifica due situazioni: assorbe o cede energia, eccitandosi, o viceversa diseccitandosi tra i livelli coinvolti.

Chapter 3

Il principio di Franck-Condon

L'interpretazione degli spettri di assorbimento elettronico si basano sul cosiddetto principio di Franck-Condon. Questo principio afferma che durante la transizione elettronica, la geometria molecolare resta invariata poiché i nuclei sono molto massivi rispetto agli elettroni, non riuscendo a seguire il rapido cambiamento elettronico. Come vedremo in questo capitolo, il riarrangiamento dei nuclei atomici sul minimo della nuova configurazione elettronica è tipicamente guidata dal moto vibrazionale.

Considerando una transizione verticale dal ground-state allo stato elettronico eccitato, possiamo determinare la probabilità di un livello vibrazionale dato dall'integrale di overlap, il quale darà l'overlap della funzione d'onda nello stato eccitato e ground-state. La probabilità di transizione può essere separata in una parte elettronica e una parte nucleare usando l'approssimazione di Condon, cioè che la transizione elettronica si sviluppi su una scala temporale piccola rispetto al movimento nucleare, in modo che la probabilità di transizione possa essere calcolata in una posizione nucleare fissa.

La figura 3.1 mostra 2 punti fondamentali:

- L'assorbimento è a uno stato energetico più alto;
- Lo shift sulle coordinate nucleari tra il ground-state e lo stato eccitato è indice di una nuova posizione di equilibrio per il potenziale di interazione nucleare.

Considerando delle transizioni, dove possono variare contemporaneamente stati elettronici e vibrazionali, dette transizioni vibroniche, la distanza di equilibrio dipende dallo stato elettronico, quindi il centro della buca di potenziale dell'oscillatore armonico che rappresenta i livelli vibrazionali subisce uno spostamento.

Data l'approssimazione di Born-Oppenheimer, l'eccitazione elettronica è molto più veloce rispetto al moto nucleare, quindi lo spostamento della posizione di equilibrio può essere pensato come istantaneo.

Per intuire cosa succede alle funzioni d'onda vibrazionali è possibile considerare l'analogia della buca di potenziale quantistica, immaginando una funzione d'onda in una buca di potenziale e l'aumento istantaneo di questa buca, il nuovo auto-stato favorito è quello con l'overlap maggiore. Dunque allo stesso modo, anche in questo caso si avranno dei nuovi autostati vibrazionali e il favorito risulterà essere quello con l'overlapping maggiore con quello di partenza.

Guardando il tutto dal punto di vista del formalismo matematico, riprendendo la 2.10, la funzione d'onda è il prodotto di una parte elettronica, una vibrazionale

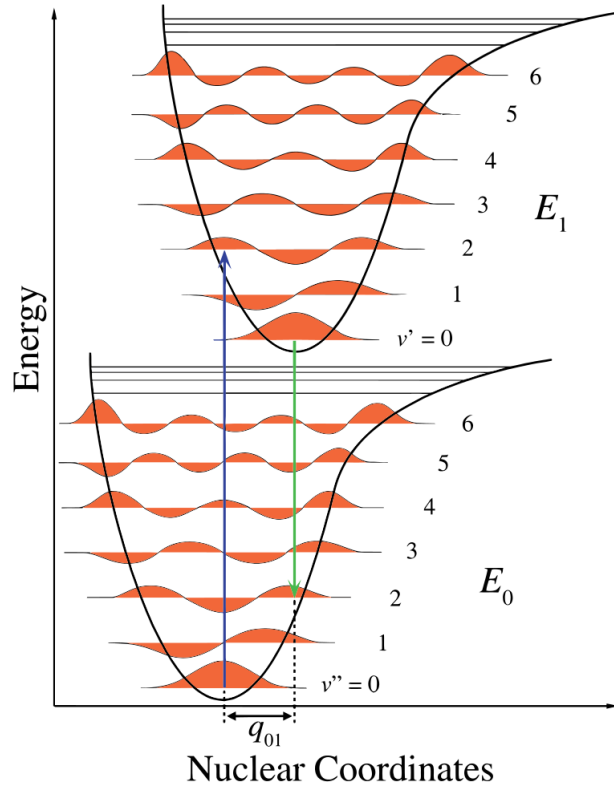


Figure 3.1. Diagramma d'energia che descrive il principio di Franck-Condon. Poiché le transizioni elettroniche sono molto più veloci rispetto al moto nucleare, i livelli vibrazionali sono favoriti nel caso di corrispondenza con una variazione minima delle coordinate nucleari [1]. La E_0 e E_1 stanno ad indicare i due livelli elettronici e le transizioni raffigurate dalle frecce colorate avvengono tra stati vibrazionali.

e una rotazionale. La probabilità di transizione è dipendente dall'elemento di matrice dell'operatore momento di dipolo tra lo stato di partenza a e di arrivo b . Considerando molecole con N elettroni, \vec{D} sarà descritto dalla relazione:

$$\vec{D} = e \sum_i Z_i \vec{R}_i - e \sum_{i=1, \dots, N} \vec{r}_i \quad (3.1)$$

da cui si ricava il valore medio dell'operatore momento di dipolo \vec{D} , calcolato tra gli auto-stati Ψ_a e Ψ_b :

$$\langle \Psi_b | \vec{D} | \Psi_a \rangle = e \int d\vec{R} R^2 \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \phi_s'^* \Psi_v'^* H_{K', M'} \left(\sum Z_i \vec{R}_i - \sum \vec{r}_i \right) \phi_s \psi_v H_{K, M} \quad (3.2)$$

dove la prima sommatoria scompare poichè le funzioni d'onda elettroniche sono ortogonali; allora definendo:

$$D(\vec{R})_{el} = -e \int \phi_s'^* \left(\sum \vec{r}_i \right) \phi_s d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (3.3)$$

abbiamo:

$$\langle \Psi_b | \vec{D} | \Psi_a \rangle = e \int d\vec{R} R^2 \Psi_v'^* H_{K',M'}^* \vec{D}_{el} \psi_v H_{K,M} \quad (3.4)$$

Il principio di Franck-Condon corrisponde ad affermare proprio che D_{el} è indipendente da R così che le probabilità di transizione sono regolate dall'integrale:

$$F_{v,v'} = \int d\vec{R} R^2 \Psi_v'^* \Psi_v \quad (3.5)$$

detto fattore di Franck-Condon.

Quindi questo principio esprime l'intensità relativa di transizione vibronica, mettendo in relazione la probabilità di una transizione vibrazionale con l'overlap della funzione d'onda vibrazionale[1], affermando che la probabilità di una transizione vibrazionale è regolata dall'integrale di overlap. Supponendo che la molecola si trovi nel livello vibrazionale fondamentale, assorbendo energia può raggiungere stati elettronici eccitati. Si possono considerare due casi:

- Durante la transizione la distanza inter-nucleare di equilibrio è identica a quella dello stato elettronico eccitato;
- altrimenti risulta maggiore;

La probabilità che la molecola possa finire in un particolare livello vibrazionale, è proporzionale al quadrato dell'integrale di sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionali di partenza e di arrivo, ovvero [1]:

$$P_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle \psi_f^* | \mu | \psi_i \rangle \right|^2 = \left| \int \psi_f^*(R) | \mu | \psi_i(R) dR \right|^2 \quad (3.6)$$

dove $|i\rangle$ ed $\langle f|$ rappresentano rispettivamente gli stati di partenza ed arrivo, e $\psi_{i,f}(R)$ sono le corrispondenti funzioni d'onda.

Quindi le transizioni elettroniche possono essere considerate transizioni verticali sulle curve di energia di potenziale elettroniche.

Questo principio ha un'applicazione sia classica che quantistica:

- Classicamente, il principio di Franck-Condon indica l'approssimazione che una transizione elettronica è più probabile che avvenga senza cambiamenti nella posizione dei nuclei. Il risultate stato prende il nome di Stato di Franck-Condon, e la transizione è verticale.
- La formulazione della meccanica quantistica di tale principio è che l'intensità di una transizione vibronica è proporzionale al quadrato dell'integrale di overlap tra le funzioni d'onda vibrazionali dei due stati coinvolti nella transizione.

Per l'approssimazione di Born-Oppenheimer [3] che consente la separazione delle funzioni d'onda elettroniche q e Q :

$$|\psi_{tot}(Q, q)\rangle = |\psi_{Nuc}(Q)\rangle |\psi_{El}(Q, q)\rangle \quad (3.7)$$

Dall'operatore di transizione $\mu(q)$, che è dipendente solo dalla coordinata elettronica q , la componente nucleare può essere separata dall'integrale del momento di transizione che determina la probabilità della transizione:

$$\langle \psi_{Tot,f}^* | \mu | \psi_{Tot,i} \rangle = \langle \psi_{Nuc,f}^* | \langle \psi_{El,f}^* | \mu | \psi_{El,i} \rangle | \psi_{Nuc,i} \rangle = \langle \psi_{Nuc,f}^* | \psi_{Nuc,i} \rangle \langle \psi_{El,f}^* | \mu | \psi_{El,i} \rangle \quad (3.8)$$

Dove il primo bra-ket, nell'ultima uguaglianza, è l'overlap nucleare. Quindi, l'ampiezza di transizione indicata da $\langle \psi_{Tot,f}^* | \vec{D} | \psi_{Tot,i} \rangle$ è proporzionale al Fattore di Franck-Condon: $\langle \psi_{Nuc,f}^* | \psi_{Nuc,i} \rangle$.

Questa quantità è l'integrale di overlap tra le funzioni considerate in stati elettronici differenti. Quindi la transizione più intensa sarà quella con overlap maggiore.

Nello stato elettronico eccitato le molecole si rilassano più velocemente ad un livello vibrazionale basso e da qui decadono allo stato elettronico minore emettendo energia.

Diverse transizioni danno origine a diversi picchi nello spettro di assorbimento, che vengono indicati con 0-0', 0-1' e così via, dove il primo numero indica il numero quantico vibrazionale dello stato elettronico di partenza e il secondo quello dello stato elettronico di arrivo. La differenza (in frequenza) fra due picchi vibrazionali adiacenti è pari ad una frequenza vibrazionale caratteristica dello stato elettronico eccitato.

La banda di assorbimento allora è simile ad una progressione (detta progressione di Franck-Condon o progressione vibronica) di transizioni tra differenti livelli, ognuno con la loro probabilità.

I rapporti di intensità delle bande vibrazionali, sono proporzionali ai cosiddetti fattori di Franck-Condon (3.5), dati dall'integrale di sovrapposizione. Una banda della struttura vibrazionale sarà tanto più intensa quanto maggiore è la sovrapposizione tra le distribuzioni di probabilità dei due stati vibrazionali, di partenza e di arrivo.

Per capire il significato di quanto scritto, esaminiamo l'energia potenziale del ground-state e dello stato eccitato a $T = 0K$. Sono mostrati due stati separati da $8000cm^{-1}$ in energia. Questa è l'energia di separazione tra i minimi delle loro parabole. Assumiamo che il numero d'onda del modo normale sia $1000cm^{-1}$, e che la lunghezza di legame sia incrementata, poichè un elettrone è stato rimosso dall'orbitale di legame e posizionato in un orbitale di anti-legame sotto eccitazione elettronica.

Basandoci sul fattore di Franck-Condon possiamo costruire i grafici di transizione degli integrali di overlap svolti in questa trattazione dato che lo spostamento nucleare tra il ground-state e lo stato eccitato determina la forma dello spettro di assorbimento..

Lo spostamento maggiore si traduce in una minore sovrapposizione del livello dello stato fondamentale con il livello $v = 0$ dello stato eccitato; intensità massima raggiunta a livelli vibrazionali più elevati, come mostrato nelle figure 3.1 e 3.2.

3.1 Ampiezze di probabilità dal fattore di Franck-Condon

Si nota che lo spettro di assorbimento in funzione delle ampiezze di transizione si può scrivere come:

$$A(\omega) = \sum_k |F_k|^2 = \sum_k |P_{ik} \delta(\omega - \omega_n)|^2 \quad (3.9)$$

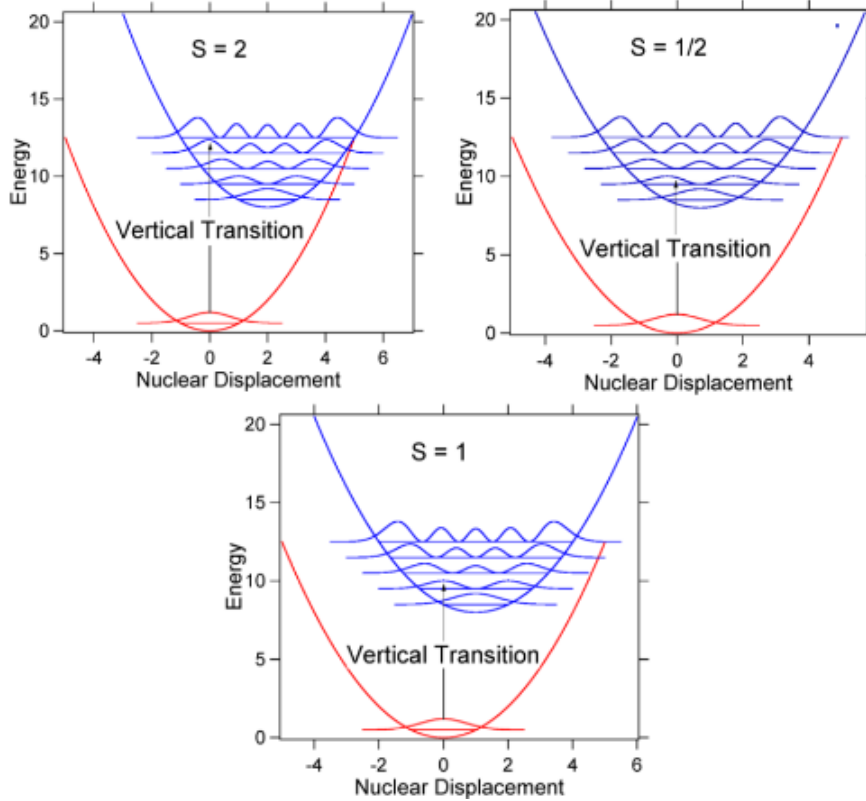


Figure 3.2. Funzioni d'onda di transizione per un oscillatore armonico con vari displacement: $S=1$; $S=1/2$; $S=2$ [1]

dove i coefficienti P_{ik} sono calcolabili tramite le relazioni 3.5 e gli F_k indicano proprio il fattore di Franck-Condon, i cui grafici sono riportati nelle figure da 3.4 a 3.7, e calcolati in appendice 5.

La funzione $\delta(\omega - \omega_n)$ rappresenta la conservazione dell'energia e vale zero quando $\omega \neq \omega_n$. la funzione δ non è una rappresentazione realistica delle forme di linee spettrali poichè devono avere una certa larghezza. Il principio di indeterminazione richiede che il tempo di vita dello stato eccitato dia origine ad una variazione di energia e quindi anche ad una variazione di frequenza. Così possiamo riscrivere la funzione δ con una funzione che rappresenta la larghezza della linea per una transizione individuale $0 \mapsto 0'$, $0 \mapsto 1'$, $0 \mapsto 2'$ e così via[2].

Lo spostamento nucleare determina la forma della linea della banda di assorbimento (figura 3.3). Il quadrato del momento di transizione determina l'intensità complessiva[3].

Abbiamo qui usato la cosiddetta approssimazione della temperatura zero, dove tutta la popolazione iniziale è nello stato vibrazionale $v = 0$. Questa è in realtà un'approssimazione valida anche a temperatura ambiente. Il contributo della prima transizione vibronica allo spettro di assorbimento è rappresentato da una funzione lorentziana:

$$L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\mu_{0,n}^2}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma^2} \quad (3.10)$$

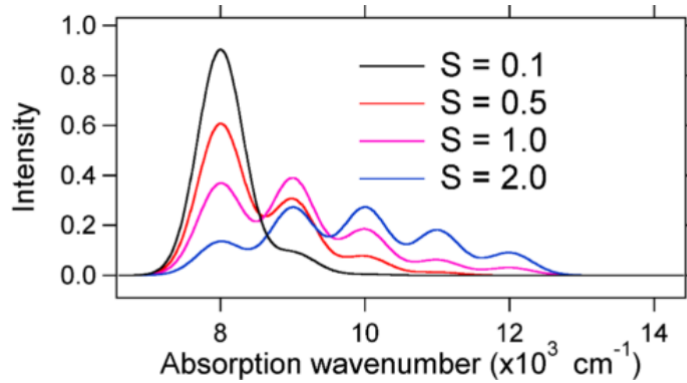


Figure 3.3. Spettro di assorbimento dato da una Gaussiana per displacement da grande a piccolo di un oscillatore armonico con un solo modo normale. [1]

centrata sulla frequenza ω_0 di una determinata transizione la cui l'ampiezza di transizione Γ è data dal valore dell'integrale di overlap. Vediamo quindi le funzioni Lorentziane (figura 3.8) e la loro somma $L(0,0) + L(0,1) + L(0,2)$ (figura 3.9) che saranno poi graficate per studiarne meglio le proprietà:

$$L(0,0) \propto \frac{1}{\pi} \frac{\chi_{00}^2}{(\omega - \omega_e)^2 + \Gamma^2} \quad (3.11)$$

$$L(0,1) \propto \frac{1}{\pi} \frac{\chi_{01}^2}{(\omega - \omega_e - \omega_v)^2 + \Gamma^2} \quad (3.12)$$

$$L(0,2) \propto \frac{1}{\pi} \frac{\chi_{02}^2}{(\omega - \omega_e - 2\omega_v)^2 + \Gamma^2} \quad (3.13)$$

Dove ω indica la pulsazione della radiazione luminosa, ω_e , la pulsazione associata alla transizione elettronica e ω_v la frequenza vibrazionale e Γ è la coerenza elettronica. Per il nostro lavoro di tesi è stato utilizzato un sistema di tipo unidimensionale. Nella realtà dei fatti, in una molecola sono presenti $3N-5$ modi normali, quindi gli spettri di assorbimento molecolare sono costituiti dalla somma delle transizioni dal g-s vibrazionale, all'intero manifold sullo stato elettronico eccitato, sempre tenendo conto del principio di Franck-Condon, con ampiezza di transizione Γ regolata dai diversi displacement nucleari.

Per questa trattazione si è analizzato l'andamento delle ampiezze di probabilità nel caso di un oscillatore armonico quantistico unidimensionale utilizzando diversi valori di displacement: $R = 0.5$, $R = 1$, $R = 2$.

Si sono calcolati quindi l'integrali di overlap per i valori di displacement in esame e se ne sono graficati gli andamenti, dove è chiaro che all'aumentare del displacement, diminuisce la probabilità di transizione e nel caso limite, in cui non ci sia displacement, non avrò alcuna informazione sulle proprietà della molecola.

Di particolare interesse sarà la figura 3.8 dove vediamo separatamente le curve Lorentziane corrispondenti alle transizioni riportate, dove, la loro somma mostrata in figura 3.9 mostra l'assorbimento del sistema e l'andamento al crescere del displacement.

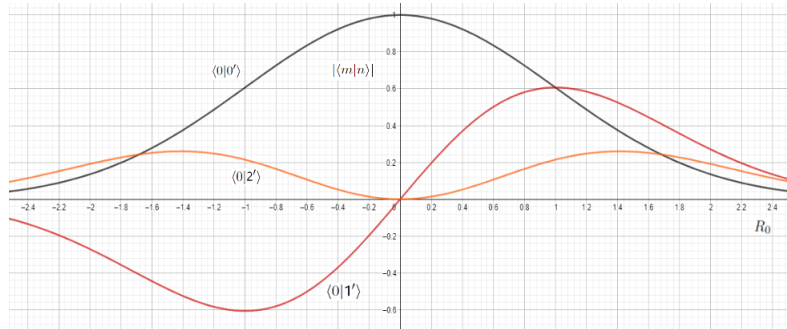


Figure 3.4. Fattori di Franck-Condon dal g-s elettronico al: g-s vibrazionale eccitato (nero); al primo stato vibrazionale eccitato (rosso); al secondo stato vibrazionale eccitato (arancione) per valori di displacement.

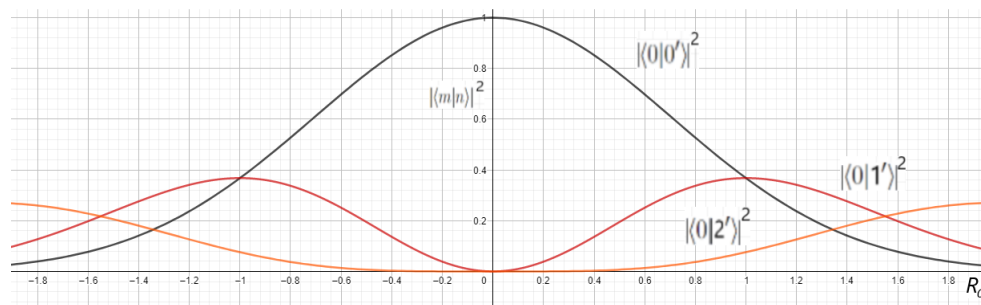


Figure 3.5. Ampiezza di transizione per il g-s elettronico al: g-s vibrazionale eccitato (nero); al primo stato vibrazionale eccitato (rosso); al secondo stato vibrazionale eccitato (arancione) per valori di displacement.

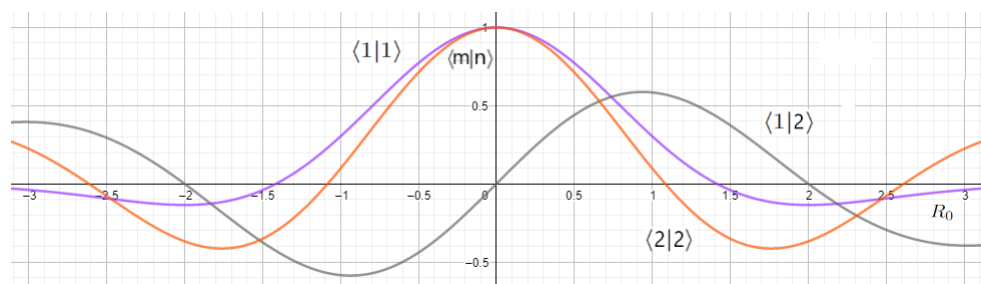


Figure 3.6. Fattori di Franck-Condon per valori di displacement dal primo elettronico: al primo vibrazionale eccitato (viola); al secondo stato vibrazionale eccitato (grigio). Dal secondo stato al secondo stato vibrazionale eccitato (arancione).

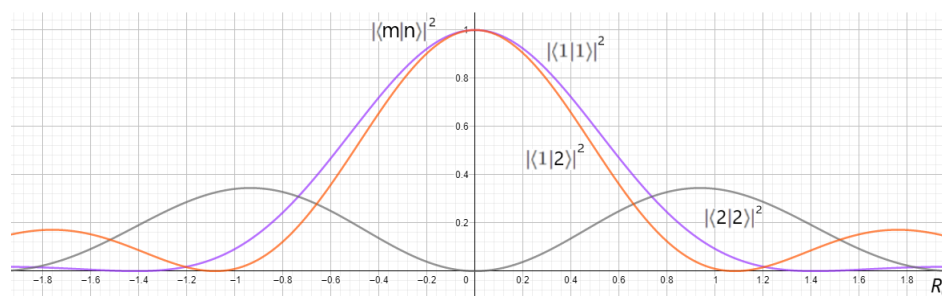


Figure 3.7. Ampiezza di transizione per valori di displacement dal primo elettronico al: primo vibrazionale eccitato (viola); al secondo stato vibrazionale eccitato (arancione). Dal secondo elettronico al secondo stato vibrazionale eccitato (grigio).

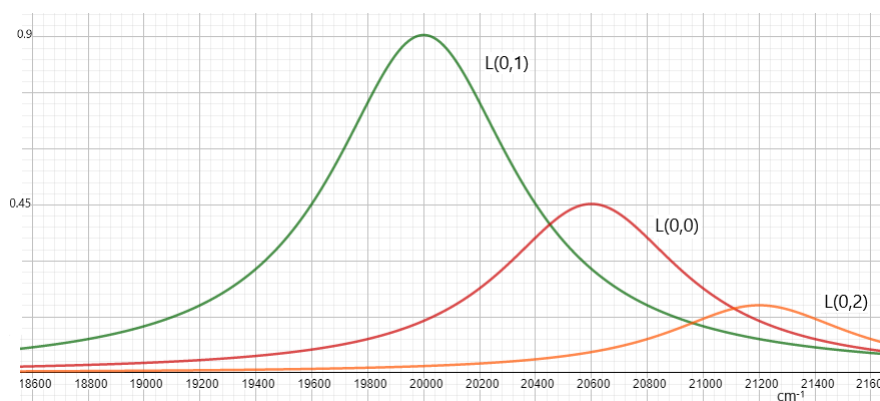


Figure 3.8. Grafico delle Lorentziane con ampiezze di probabilità data dagli integrali di overlap per le transizioni: $0 \rightarrow 0$; $0 \rightarrow 1$; $0 \rightarrow 2$, con displacement $R=0.5$

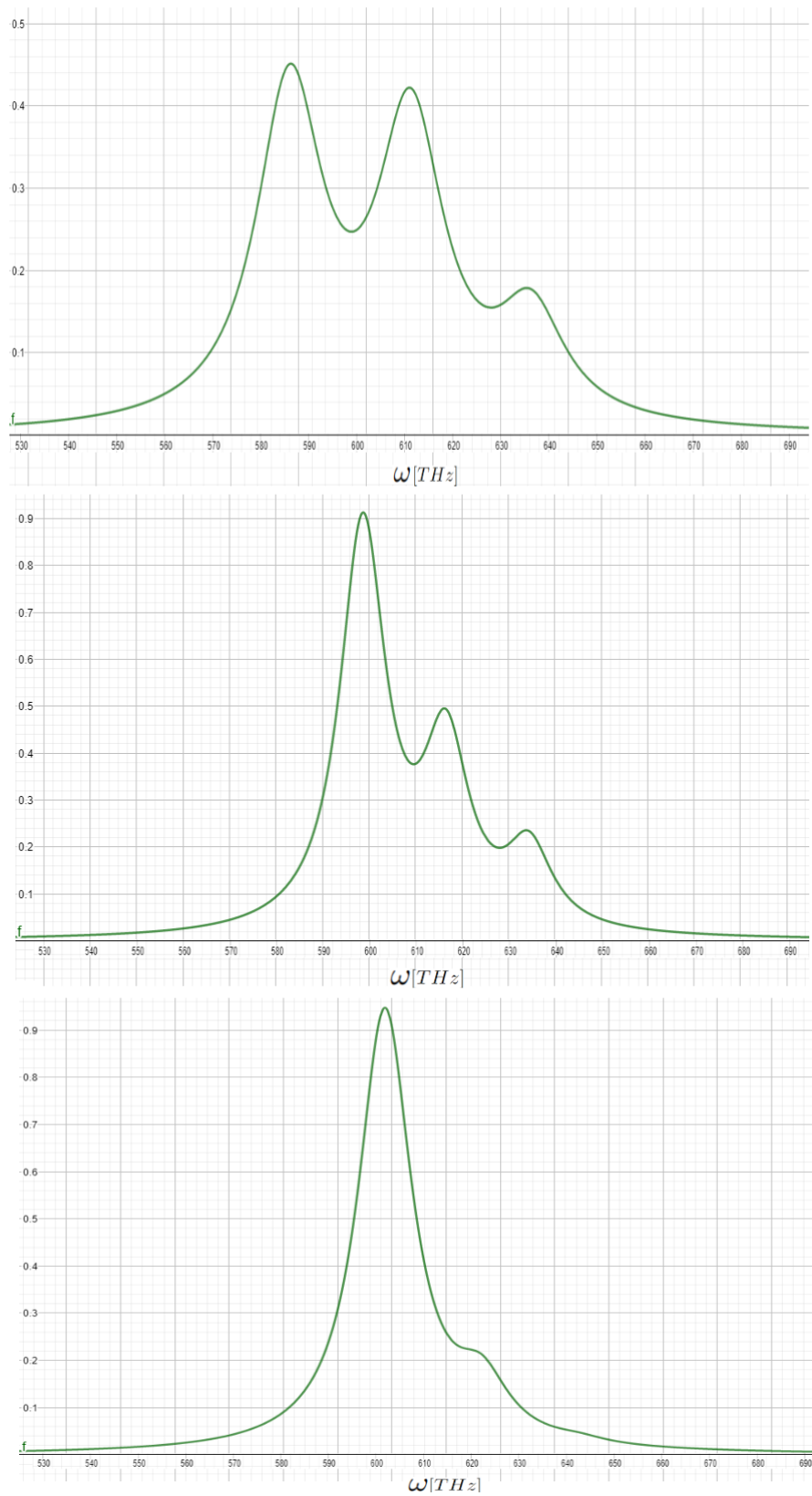


Figure 3.9. Grafici dell'assorbimento $L(0,0) + L(0,1) + L(0,2)$ con ampiezze di probabilità date dagli integrali di overlap per displacement rispettivamente dall'alto $R=1$; $R=0.5$; $R=0.25$. Si nota che, al crescere del displacement lo spettro totale di assorbimento graficato subisce un cambiamento dovuto alla presenza della transizione sul primo e secondo livello vibrazionale considerati. Infatti gli spettri di assorbimento sono dati dalla somma delle transizioni dal ground-state ai vari stati elettronici eccitati

Chapter 4

Raman normale e risonante

L'assorbimento e l'emissione di radiazione è la tecnica principale di studio delle proprietà di un campione.

La spettroscopia Raman è una spettroscopia basata sul processo in cui un fotone viene assorbito e uno emesso, con una variazione dell'energia del sistema che è associata alle differenze di frequenza dei fotoni coinvolti. Questo tipo di spettroscopia nasce dal fatto che la polarizzabilità delle molecole varia nel tempo a causa della presenza di moti vibrazionali e dunque, con la presenza di un campo elettromagnetico, viene indotto un momento di dipolo che contiene informazioni sulla dinamica della molecola stessa in esame.

Nella spettroscopia Raman [4] il campione analizzato viene irradiato da una radiazione elettromagnetica monocromatica proveniente da una sorgente laser. Analizzando la radiazione diffusa dello scattering anaelastico della luce si possono studiare le proprietà vibrazionali del campione e distinguere componenti con diverse energie:

- La componente Rayleigh che deriva da un processo di diffusione elastico che non comporta scambio di energia con il sistema ed ha la stessa energia della radiazione incidente. Qui, il fotone non altera la struttura interna dell'atomo, non variando la sua energia. Essendo la diffusione elastica, la radiazione diffusa avrà la stessa frequenza (e lunghezza d'onda) di quella incidente;
- Le componenti Stokes che hanno energie minori;
- Le componenti anti-Stokes che hanno energie maggiori rispetto alla radiazione incidente provenendo da processi di diffusione anaelastici;

Questo fenomeno trova spiegazione scrivendo l'espressione classica della polarizzazione indotta in un sistema molecolare dall'interazione con un campo Elettromagnetico monocromatico.

Esprimiamo quindi il momento di dipolo \vec{P} come il prodotto della polarizzabilità molecolare α (che descrive la deformabilità della distribuzione di carica della molecola soggetta al campo \vec{E}) e il campo elettrico \vec{E} :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.1)$$

La polarizzabilità molecolare deve variare con la distanza inter-nucleare. Gli elettroni in una molecola formano una "nuvola" di carica elettronica intorno ai nuclei.

Sotto l'effetto di un campo elettrico E della radiazione elettromagnetica, questa "nuvola" viene deformata in modo tale che si forma un momento di dipolo elettrico proporzionale al campo. Nello scattering Raman il campo elettrico è una radiazione elettromagnetica monocromatica che ha frequenza di oscillazione ν_0 espressa:

$$\vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.2)$$

Una molecola composta da N atomi ha $3N$ gradi di libertà di cui $3N-6$ corrispondono a spostamenti degli atomi che lasciano inalterato il centro di massa del sistema e descrivono i diversi modi vibrazionali (spostamenti collettivi ed in fase degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio).

E' possibile dunque determinare l'espressione dei modi normali di vibrazione Q_k e delle loro frequenze di vibrazione, ν_k .

Considerando un solo modo normale di vibrazione Q_j che per piccole oscillazioni può essere descritto come un oscillatore armonico del tipo:

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t) \quad (4.3)$$

che descrive il moto in fase di tutti gli atomi della molecola, attorno alla loro posizione di equilibrio, alla frequenza ν_j . Questo spostamento collettivo degli atomi determina una variazione del tensore di polarizzabilità α .

Sviluppando quest'ultimo in serie di Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \dots \quad (4.4)$$

E sostituendo questa relazione in 4.1 insieme alla 4.3, otteniamo:

$$\vec{P} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t) \right] \vec{E} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.5)$$

Usando la relazione trigonometrica (seconda formula di Werner):

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 Q_j^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_j)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_j)t)] \quad (4.6)$$

L'espressione del momento di dipolo elettrico presenta così esplicitamente i tre termini che danno conto rispettivamente della diffusione. Si ha:

- Il primo termine rappresenta la componente Rayleigh diffusa alla stessa frequenza ν_0 ;
- Il secondo termine è relativo alla componente anti-Stokes diffusa con frequenza maggiore; se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone per passare ad uno stato eccitato, il fotone riemergerà con un'energia (frequenza) minore di quella di incidenza, andando a formare le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman;
- Il terzo termine è la componente Stokes diffusa con frequenza minore; se la molecola si trova già in uno stato vibrazionale eccitato, a causa dell'eccitazione termica, può cedere energia al fotone incidente che riemergerà dall'urto con un'energia maggiore andando a formare le righe anti-Stokes;

Per avere radiazione con frequenza diversa da quella della luce incidente, la polarizzabilità deve cambiare durante il moto vibrazionale della molecola. Tale condizione rappresenta la principale regola di selezione della spettroscopia Raman non risonante.

Il fenomeno Raman è interpretato ammettendo che il sistema sia eccitato ad un livello instabile detto *livello virtuale*, che non corrisponde a nessun livello stazionario della molecola.

La luce incidente induce il movimento degli elettroni di legame. Tali elettroni in movimento, riemettono luce. La stessa radiazione è spontaneamente riemessa, ed il sistema ritorna allo stato fondamentale. Quindi i fotoni interagiscono con le particelle del campione e vengono retro-diffusi.

Poichè a temperatura ambiente, il livello vibrazionale v_0 è più popolato di v_1 , il passaggio dallo stato vibrazionale fondamentale al primo eccitato è più probabile del passaggio inverso e quindi le linee anti-Stokes sono meno intense delle Stokes. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere rimossa.

Nella diffusione Raman, la luce incidente può avere una qualsiasi frequenza. Gli spostamenti in frequenza della radiazione diffusa dalla radiazione incidente sono molto piccoli e di conseguenza la radiazione incidente deve essere monocromatica per poterli osservare. Inoltre l'intensità della radiazione diffusa è molto bassa, quindi è necessario che il fascio incidente sia anche intenso (in generale la fluorescenza diminuisce se la lunghezza d'onda passa dal visibile alla regione dell'IR, cioè se diminuisce l'energia della sorgente di eccitazione; questo fa sì che come sorgenti di eccitazione si scelgano laser, riducendo la fluorescenza di fondo).

Nello spettro Raman si ha in ordinata l'intensità di emissione luminosa e in ascissa la frequenza assoluta in cm^{-1} , oppure, più comunemente lo Shift-Raman (spostamento Raman), cioè la differenza in numeri d'onda tra la radiazione osservata e la radiazione incidente. Lo spettro Raman è quindi uno spettro vibrazionale generato dalla differenza di due livelli elettronici, la cui differenza è pari proprio ad un livello vibrazionale.

4.1 Cross-section Raman

Per la conservazione dell'energia, la frequenza angolare della radiazione emessa è data da:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + (E_i - E_f) \quad (4.7)$$

Dando una spiegazione di questo fenomeno in maniera più rigorosa, prendiamo una semplice strada dove, in particolare, il differenziale nella cross-section per lo scattering Raman è trovato essere [6]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \omega \omega'^3 \left| \sum_n \left(\frac{m}{e^2} \right) \left[\frac{(\epsilon' \cdot D_{fn})(\epsilon \cdot D_{in})}{E_n - E_i - \hbar\omega} + \frac{(\epsilon' \cdot D_{fn})(\epsilon \cdot D_{in})}{E_n - E_i + \hbar\omega} \right] \right|^2 \quad (4.8)$$

Con:

$$r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) = 2,82 * 10^{-15} m \quad (4.9)$$

che è il raggio classico dell'elettrone. D_{ij} è la matrice degli elementi del momento di dipolo elettrico D tra gli stati i e j del sistema atomico. ϵ e ϵ' sono i vettori di polarizzazione dei fotoni negli stati iniziale e finale e la somma su n è su tutti i possibili stati intermedi.

È opportuno notare, essendo che l'energia dei fotoni incidenti è tale che $\hbar\omega = E_n - E_i$, dove E_n è uno dei possibili stati intermedi, il primo termine nella formula della cross-section diverge. Al fine di "curare" questa divergenza è possibile sostituire a E_n il termine $E_n - i\Gamma$, dove Γ indica l'ampiezza di transizione, come fatto nella prima formula della cross-section 4.8, ottenendo un più corretto comportamento.

Quindi la formula 4.8 è quella di un singolo modo normale dove compare la matrice degli elementi di dipolo, che, studiando in funzione della frequenza ω , mi dice quale sia la lunghezza d'onda migliore a cui impostare il laser per studiarne uno specifico modo.

La cross-section serve a capire come avviene l'interazione tra radiazione luminosa e le proprietà fisiche del campione. La probabilità che si verifichi un evento di scattering è proporzionale alla sua cross-section. Quindi questa è definita come il rapporto tra l'intensità dell'energia diffusa in una data direzione e l'intensità incidente. Così facendo è chiaro che ha dimensioni di area per unità di angolo solido. Andrà interpretata come una area proporzionale alla probabilità che avvenga una data interazione tra la radiazione e il campione in studio.

Se lo stato iniziale i del sistema atomico è il ground-state, lo stato finale f deve avere energia maggiore, per cui ω' è maggiore di ω . In questo caso la riga spettrale osservata è detta riga di Stokes. Se lo stato iniziale i del sistema atomico è uno stato eccitato, lo stato finale f può avere un'energia maggiore o minore. In quest'ultimo caso si ha ω' è maggiore di ω e la riga spettrale corrispondente è conosciuta come riga anti-Stokes.

Notiamo che l'effetto Raman non richiede l'esistenza di un momento di dipolo elettrico permanente, ma piuttosto che un momento di dipolo elettrico possa essere sviluppato sotto l'influenza di un campo di radiazione. Per questa ragione, le linee Raman sono osservate per molecole simmetriche come H_2 , O_2 , N_2 , ... le quali esibiscono uno spettro vibrazionale e rotazionale non-puro senza un cambio nello stato elettronico.

L'importanza del displacement nella cross-section Raman indica che variando la cross-section si potranno visualizzare nuove possibili transizioni. Allora potranno aumentare o diminuire le transizioni accessibili al sistema aumentando o diminuendo la cross-section.

4.2 Esempio dell'Acqua normale e Acqua pesante

Quando la molecola d'acqua si trova in fase gassosa, possiede due modi di vibrazione[8]: simmetrico ed antisimmetrico con frequenza rispettivamente di $3657cm^{-1}$ e $3756cm^{-1}$, come mostrato in figura 4.3. Lo spettro Raman della banda legata al legame O-H ha una struttura a due picchi centrati a $3400cm^{-1}$ circa e $3250cm^{-1}$ ed una larghezza FWHM (cioè larghezza a metà altezza; è la larghezza di una funzione data dalla differenza fra i valori assunti dalla variabile indipendente x quando la

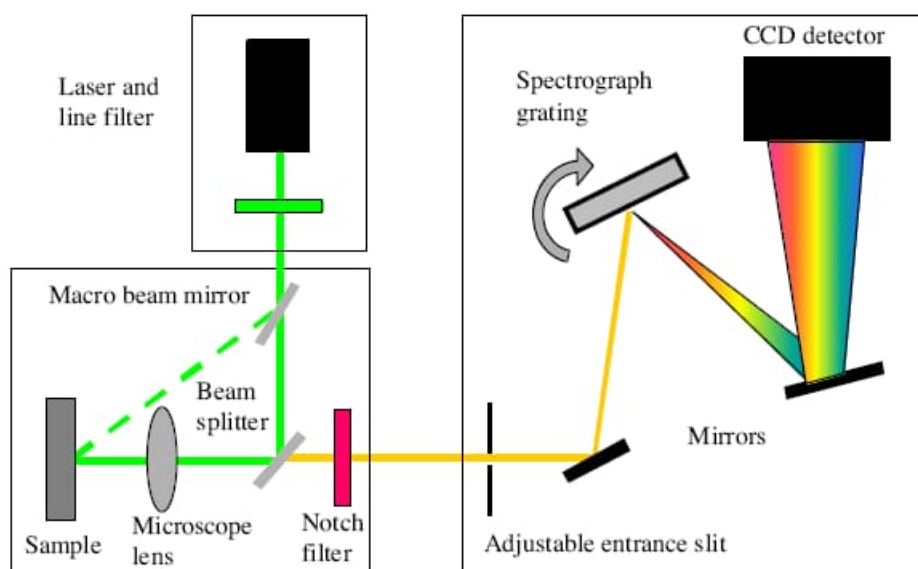


Figure 4.1. Setup di laboratorio per la spettroscopia Raman [8]: Il laser viene diretto sul campione in esame con l'utilizzo di un beam splitter. Successivamente viene focalizzato sul campione con una lente che ha il compito di raccogliere la luce diffusa dal campione. La luce diffusa passa attraverso lo specchio che funge da filtro e viene filtrata dal filtro notch che ha il compito di eliminare la diffusione Rayleigh. La radiazione luminosa viene così inviata alla CCD per essere studiata.

variabile dipendente y è pari a metà del suo valore massimo) di circa 425cm^{-1} ; Il massimo corrispondente al modo di bending alla frequenza di circa 1650cm^{-1} .

La banda a $3250 - 3400\text{cm}^{-1}$ può essere presa in maniera approssimata come somma di curve gaussiane. La figura 4.5 mostra quello che viene ottenuto sommando tre gaussiane: due di queste corrispondono alle vibrazioni simmetrica ed asimmetrica; vi è però una ulteriore curva centrata a frequenze maggiori che da un contributo abbastanza evidente al profilo complessivo della banda, dovuta dal legame a idrogeno (figura 4.4) tra le molecole d'acqua del campione.

Il confronto tra lo spettro Raman dell'acqua normale e lo spettro Raman dell'acqua pesante (ossido di deuterio) ci permette di verificare il modello delle vibrazioni molecolari basato sull'oscillatore armonico: per un oscillatore armonico biatomico la frequenza di vibrazione dipende dalla massa degli atomi e dalla forza del legame secondo la relazione seguente: $\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$; dove ω è la pulsazione della vibrazione ($\omega = 2\pi f$), k è la costante che descrive la forza di legame e μ è la massa ridotta del sistema. Quindi atomi pesanti vibrano a frequenze basse e quindi mostrano un piccolo Raman-shift; atomi più leggeri vibrano invece a frequenze più elevate e quindi producono un Raman-shift più grande. Sapendo che per l'idrogeno $m_H = 1$ mentre per l'ossigeno $m_O = 16$ (uma: unità di massa atomica), la massa ridotta per la coppia di atomi O-H vale [3]:

$$\mu_H = \frac{m_H m_O}{m_H + m_O} = \frac{16}{17} = 0,94\text{uma} \quad (4.10)$$

Mentre per l'ossido di deuterio la massa ridotta della coppia di atomi O-D vale:

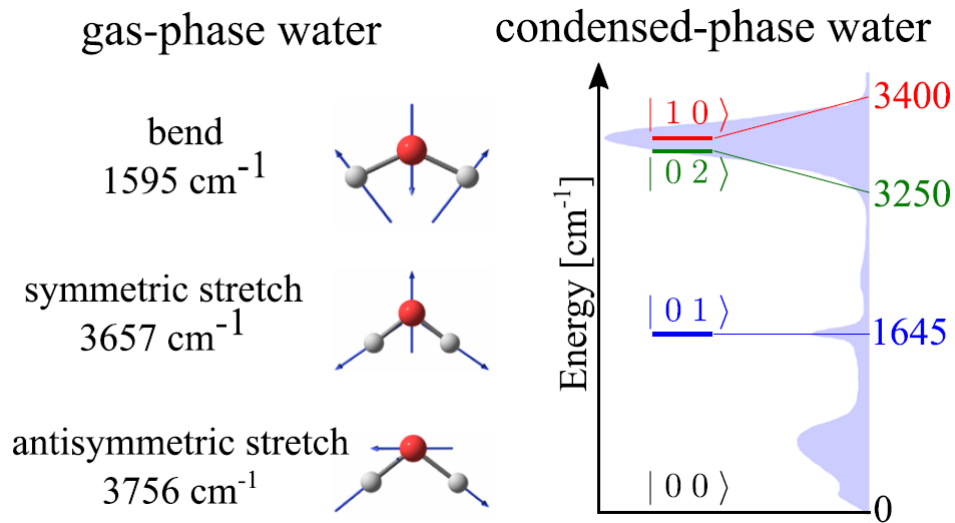


Figure 4.2. Frequenze di vibrazione della molecola d'acqua [8]

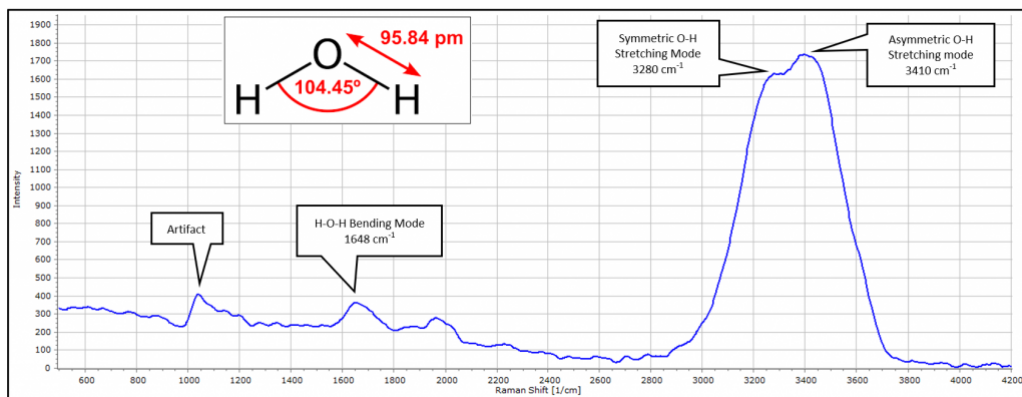


Figure 4.3. Spettro Raman dell'acqua. [8]

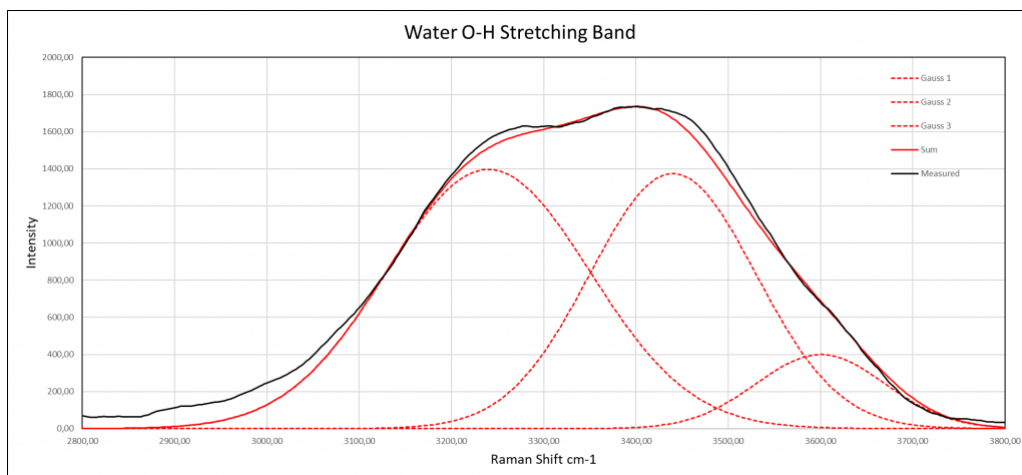


Figure 4.4. Dettaglio della banda di vibrazione del legame O-H. [8]

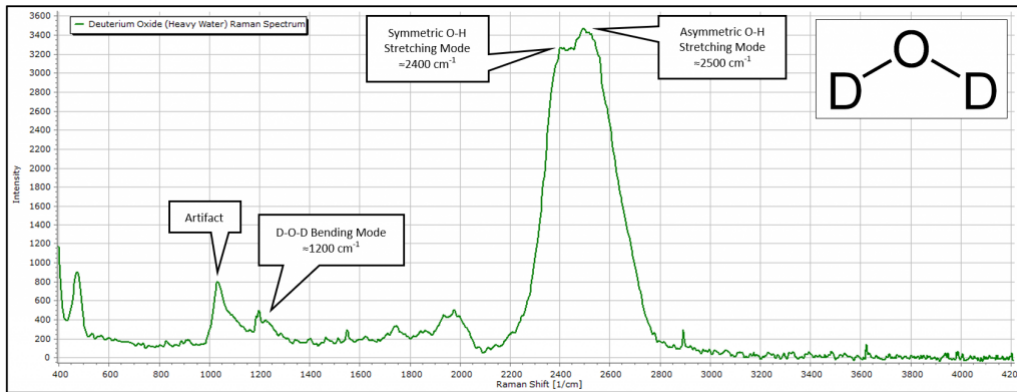


Figure 4.5. Spettro Raman dell'acqua pesante [8]

$$\mu_D = \frac{m_D m_O}{m_D + m_O} = \frac{32}{18} = 1,78 \text{uma} = 1,8 \mu_H \quad (4.11)$$

Considerando la medesima forza di legame che intercorre tra O-H e O-D, possiamo calcolare la pulsazione di vibrazione della molecola di ossido di deuterio a partire da quella dell'acqua.

$$\omega_D = \left(\frac{k}{\mu_D} \right)^{1/2} = \frac{\omega_H}{1,374} \quad (4.12)$$

In questo modo, note le frequenze di vibrazione del legame O-H nella molecola d'acqua, possiamo calcolare le stesse frequenze del legame O-D. Dalle misure precedenti conosciamo le frequenze di vibrazione, simmetrica ed asimmetrica del legame O-H, applicando la formula ricavate otteniamo i seguenti valori:

- $3280 \text{cm}^{-1} \rightarrow 2390 \text{cm}^{-1}$
- $3410 \text{cm}^{-1} \rightarrow 2480 \text{cm}^{-1}$

I valori calcolati sono in accordo con le misure raffigurate nello spettro della figura 4.5.

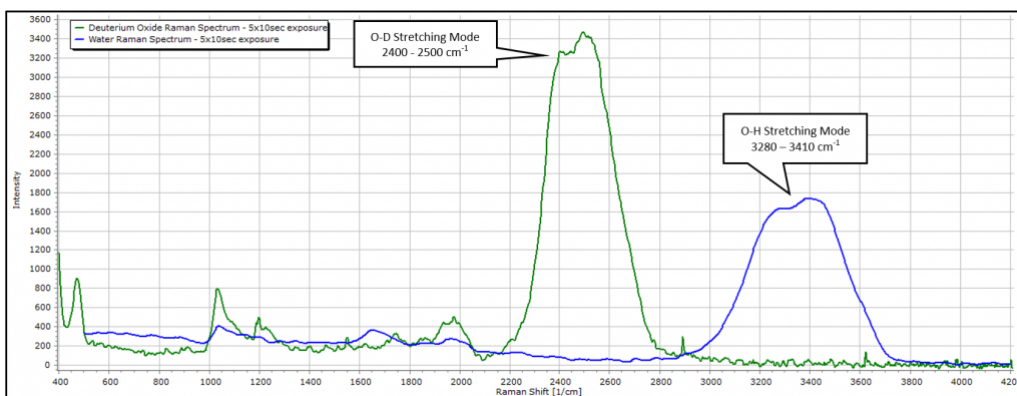


Figure 4.6. Confronto tra gli spettri Raman dell'acqua normale e dell'acqua pesante [8]

Quindi, l'applicazione della tecnica della spettroscopia Raman permette uno studio approfondito delle vibrazioni, in questo caso della molecola d'acqua, e quindi ne da una univica impronta digitale per le molecole che si intendono esaminare.

Quando si entra invece nel caso specifico della risonanza sintonizzandosi su una specifica banda di assorbimento elettronico, alcune delle bande Raman che sono correlate alla transizione elettronica responsabile dell'assorbimento, saranno notevolmente migliorate. Il fatto che solo alcune bande Raman siano potenziate conferisce selettività all'effetto. Quindi l'intensità di una linea Raman aumenta quando la frequenza d'eccitazione viene portata in risonanza con una banda elettronica.

4.3 Effetti di risonanza

L'intensità Raman totale sparsa sull'angolo solido 4π da molecole orientate casualmente è data dall'espressione:

$$I_{gk,gj} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 \sum_{\rho, \sigma} \left| (\alpha_{\rho, \sigma})_{gk,gj} \right|^2 I \quad (4.13)$$

Dove I_0 è l'intensità incidente è:

$$(\alpha_{\rho, \sigma})_{gk,gj} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r,v} \left(\frac{M_{\rho gk,gj} M_{\sigma rv,gj}}{\nu_{rv,gk} - \nu_0 - i\Gamma_{rv}} + \frac{|\sigma \leftrightarrow \rho|}{\nu_{rv,gj} + \nu_0 + i\Gamma_{rv}} \right) \quad (4.14)$$

La somma è fatta sugli stati vibrazionali della molecola.

Riferito alla $\rho\sigma$ -esima componente del tensore dello scattering Raman; g e r si riferiscono al ground-state e lo stato eccitato; rispettivamente k , v e j sono i numeri quantici vibrazionali; $\Gamma_{r,v}$ è una costante di smorzamento la quale è correlata con la semi-ampiezza di un dato stato eccitato; infine $(M_\rho)_{a,b}$ si riferisce alla componente ρ -esima del momento di transizione elettronica dallo stato a allo stato b .

Nella precedente:

$$(\vec{M}_\rho)_{m,r} = \int \psi_r^* \vec{m}_\rho \psi_m d\tau \quad (4.15)$$

Rappresenta l'ampiezza di transizione con le relative funzioni d'onda vibroniche ψ_r e ψ_m , e m_ρ è la ρ -esima componente dell'operatore di momento elettrico, alla configurazione nucleare Q .

Quando consideriamo $\nu_0 \simeq \nu_{r,m}$ per la 4.14, siamo nel Raman risonante. La sommatoria presente scorre su tutti gli stati eccitati e non può essere valutata qualitativamente a meno che non vengano fatte alcune ipotesi piuttosto critiche. Per il caso del Raman risonante, alcuni termini nella sommatoria possono diventare straordinariamente grandi; il risultato netto è che l'intensità osservata segue una dipendenza da ν complessa.

Nel Raman normale, dove la frequenza eccitante è molto lontana dal primo stato eccitato, il risultato della sommatoria può essere considerato una costante poichè piccoli cambiamenti in ν_0 non favoriscono alcun termine in particolare.

Per capire l'origine dell'effetto Raman risonante consideriamo una molecola con solo 2 stati elettronici eccitati bassi: e e s , e le variazioni di intensità che si verificano quando la frequenza eccitante viene spostata in risonanza con lo stato inferiore. Sotto queste considerazioni, possiamo considerare, modellizzando a due livelli elettronici,

che la dipendenza del momento di transizione elettronica sui modi normali porta ad una espressione per gli elementi del tensore di dispersione nella forma [6]:

$$(\alpha_{\rho,\sigma})_{gk,gj} = \left[\frac{\langle g|\rho|e\rangle\langle e|\sigma|g\rangle}{\hbar} \right] \sum_v \frac{\langle k|v\rangle\langle v|j\rangle}{\nu_{ev,gk} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (4.16)$$

Il cui termine tra parentesi quadre indica le ampiezze di transizione tra g ed e . Il suo modulo quadro indicherà proprio la cross-section [5]. Dunque, riprendendo la 4.14, i termini M , altro non sono che gli integrali di overlap già incontrati per descrivere i processi di assorbimento.

$$\sigma \propto \left| \sum_k \frac{\Gamma\mu_{0k}\mu_{k1}}{(\omega - \omega_e - k * \omega_v) - i\Gamma} \right|^2 \quad (4.17)$$

Poichè la sorgente è "sintonizzata" sulla banda di assorbimento e , l'equazione 4.16 descriverà il comportamento delle intensità dei modi simmetrici poichè il prodotto degli integrali $\langle k|v\rangle$ e $\langle v|j\rangle$ può essere finito a causa della non ortogonalità della funzione d'onda vibrazionale nello stato fondamentale e nello stato eccitato della totale simmetria vibrazionale. Allora questa può incrementare con l'arrivo della frequenza eccitante che entra in risonanza con lo stato eccitato più basso.

Dal ground-state allo stato virtuale di appoggio per la transizione Raman, si ha l'overlap in tutto il manifold vibronico dello stato eccitato (figura 4.7). Quindi se 2 stati eccitati sono accoppiati in modo efficiente da un dato il modo normale, ci si può aspettare che questo sia migliorato in larga misura.

Qui possiamo vedere la selettività intrinseca del Raman risonante. Questa selettività si mostra anche rispetto ai modi totalmente simmetrici in quanto si osserva rapidamente che vengono potenziati solo quei modi vibrazionali che coinvolgono legami interessati dal cambiamento di stato elettronico. Lo spettro è caratterizzato da un largo aumento dell'intensità della particolare banda Raman. La tecnica in studio fornisce ottime informazioni circa gli stati elettronici eccitati perchè sono solo i modi vibrazionali associati a quelli di nostro interesse ad essere amplificati. Per scattering Raman lontani dalla risonanza, il tensore è simmetrico: $\alpha_{\rho,\sigma} = \alpha_{\sigma,\rho}$.

Infine, il Raman risonante è verificato solo per quanto detto, dando un incremento di $\alpha_{\rho,\sigma}$ e conseguentemente un miglioramento dell'intensità Raman.

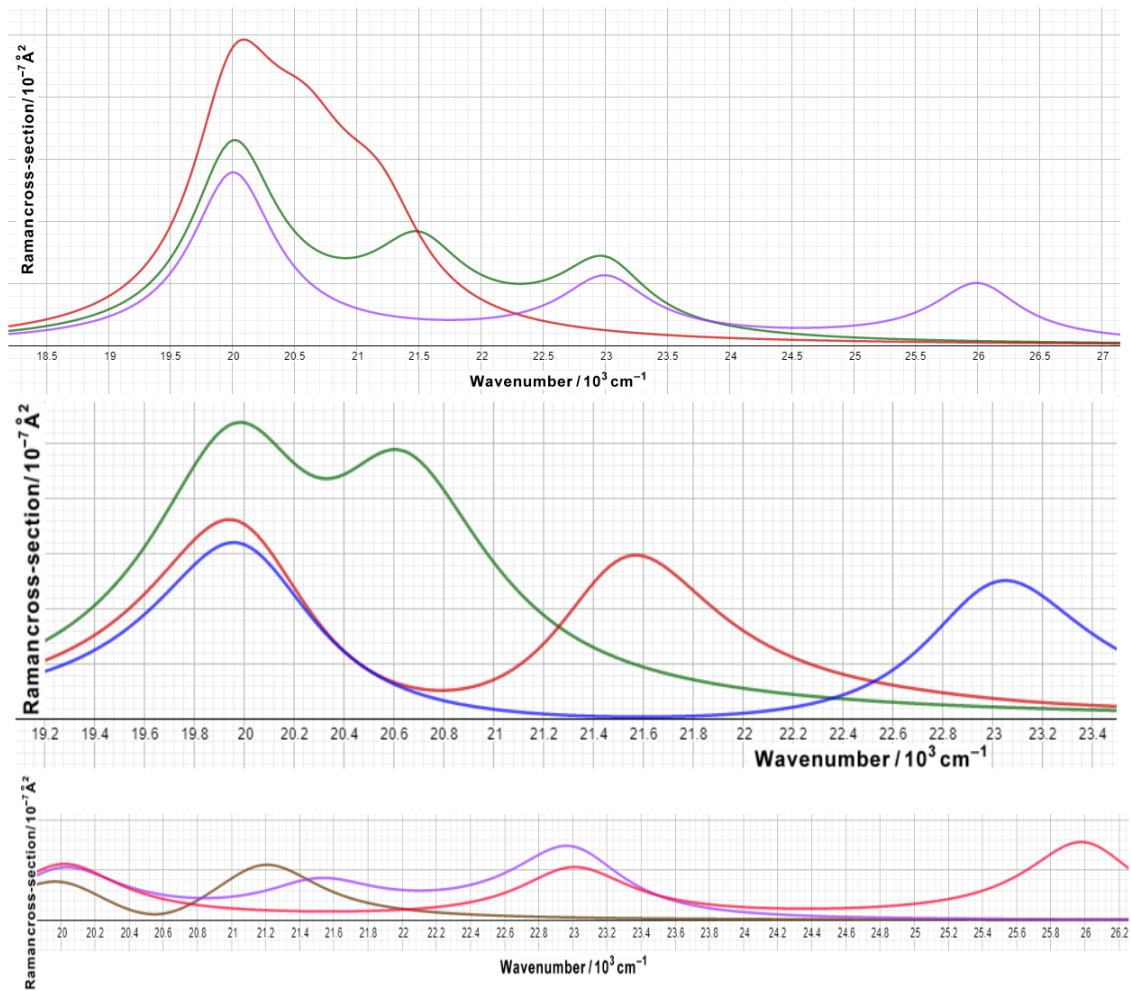


Figure 4.7. Grafico della cross-section (3.21) in funzione di ω in cm^{-1} per un displacement $R=1$, $R=0.5$ e $R=2$ considerando stati elettronici vibrazionali fino a $k=2$; Rispettivamente con $\omega_e = 20000cm^{-1}$ e $\Gamma = 400cm^{-1}$ e: $\omega_v = 600cm^{-1}$; $\omega_v = 1500cm^{-1}$; $\omega_v = 3000cm^{-1}$; Aumentando il displacement, aumentano le bande Raman.

Chapter 5

Conclusioni

In questa dissertazione si è studiata la dipendenza degli spettri di assorbimento e scattering Raman in funzione del displacement molecolare e dei fattori di Franck-Condon. Sfruttando il principio di Franck-Condon si è separato il moto nucleare da quello elettronico, ed è stato così possibile studiare le transizioni elettroniche sotto la considerazione dei nuclei fissi. È stato studiato analiticamente e graficamente l'andamento della probabilità di assorbimento molecolare in funzione del displacement, verificando come variano le transizioni accessibili al sistema, ovvero un sistema molecolare dotato di displacement lungo un modo normale è un sistema che cambia la propria struttura lungo le direzioni (auto-vettori) del modo normale dopo l'assorbimento di luce risonante con una transizione elettronica.

Nello specifico, sono stati analizzati gli integrali di overlap per varie transizioni di un oscillatore armonico unidimensionale ed è stato analizzato come diminuisca la probabilità di transizione agli stati energetici più bassi aumentando il valore del displacement.

Considerando funzioni di tipo lorentziane per le diverse transizioni è stato quindi studiato e dimostrato come lo spettro di assorbimento sia costituito dalla somma di lorentziane, la cui ampiezza è determinata dagli integrali di overlap per le prime transizioni riportate.

Passando ai fenomeni di scattering Raman, mentre nel caso elettronicamente non risonante l'intensità delle righe spettrali misurate è determinata dalla polarizzabilità della molecola (più precisamente la sua derivata rispetto ai modi normali), nel caso in cui la radiazione luminosa abbia una lunghezza d'onda risonante con una transizione elettronica della molecola, la cross-section Raman, cioè la capacità del campione di scatterare radiazione in modo anelastico, è strettamente legata all'overlap delle funzioni d'onda tra stati vibrazionali di ground-state e stato eccitato. Il grafico della cross-section rappresenta l'intensità del picco che si misura nell'esperimento, indicando a quale lunghezza d'onda mettere la pompa Raman per un esperimento ottimale, cioè sulla frequenza di centratura del picco. Infatti, il processo di scattering Raman può essere interpretato come la promozione del sistema su uno stato eccitato in seguito ad assorbimento di un fotone, seguito dall'emissione di un fotone a più bassa energia (processo Stokes) e conseguente rilassamento del sistema su un livello vibrazionale eccitato del ground state elettronico. Lo stato finale che viene raggiunto può avere soltanto energia maggiore a quella partenza se l'atomo si trovava inizialmente nello stato fondamentale (righe Stokes) oppure energia minore rispetto a quella iniziale se l'atomo si trova inizialmente in uno stato eccitato (righe anti-Stokes).

Il displacement molecolare ha un'importanza fondamentale in esperimenti di

spettroscopia di assorbimento, di emissione e di scattering Raman. Infatti, esso regola:

- il numero di stati vibronici accessibili nelle transizioni elettroniche e le relative ampiezze di transizione associate, determinando le forme di riga spettrali nella prima coppia di esperimenti (figura 3.9);
- la cross-section dei modi normali osservati in esperimenti Raman risonanti (figura 4.7).

Appendix A

Appendice matematica

Il fattore di Franck-Condon può essere derivato dalla soluzione del problema dell'oscillatore armonico. Se immaginiamo che il ground-state dei nuclei sia alla posizione $R = 0$, e lo stato eccitato dei nuclei varia a R_0 , allora il fattore di overlap può essere esplicitamente calcolato usando le funzioni d'onda:

$$|\langle 0|0'\rangle|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_0 \chi_{0'} dR \right|^2 \rightarrow \langle 0|0'\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \left(\frac{R^2}{2} \right)} e^{-\alpha \frac{(R-R_0)^2}{2}} dR \quad (\text{A.1})$$

$$\rightarrow -\alpha \frac{R^2}{2} - \alpha \frac{(R^2 + R_0^2 - 2RR_0)}{2} = -\frac{\alpha}{2} (2R^2 - 2RR_0 + R_0^2) \quad (\text{A.2})$$

Usando il completamento del quadrato:

$$\rightarrow \langle 0|0'\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \left(\frac{R^2}{2} \right)} e^{-\alpha \frac{(R-R_0)^2}{2}} e^{-\alpha \left(\frac{\beta R_0^2}{2} \right)} e^{\alpha \left(\frac{\beta R_0^2}{2} \right)} dR = \quad (\text{A.3})$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\alpha \left(\frac{\beta R_0^2}{2} \right)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \left(\frac{R^2}{2} \right)} e^{-\alpha \frac{(R-R_0)^2}{2}} e^{-\alpha \left(\frac{\beta R_0^2}{2} \right)} dR \quad (\text{A.4})$$

Deve dunque essere:

$$-\alpha \left(\frac{R^2}{2} + \frac{(R-R_0)^2}{2} + \frac{\beta R_0^2}{2} \right) = -\alpha (R - \delta R_0)^2 \quad (\text{A.5})$$

Da cui:

$$\frac{R^2 + R^2 + R_0^2 - 2RR_0 + \beta R_0^2}{2} = R^2 + \delta^2 R_0^2 - 2\delta RR_0 \quad (\text{A.6})$$

Cioè:

$$-RR_0 + \frac{R_0^2(1+\beta)}{2} = \delta^2 R_0^2 - 2\delta RR_0 \rightarrow \beta = -\frac{1}{2} \rightarrow \delta = \frac{1}{2} \quad (\text{A.7})$$

Sostituendo si ottiene:

$$\langle 0|0' \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha \frac{R_0^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha (R - \frac{R_0}{2})^2} dR = \quad (\text{A.8})$$

$$\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha \frac{R_0^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha R(R-R_0)} dR = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha \frac{R_0^2}{2}} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\alpha \frac{R_0^2}{4}} = e^{-\alpha \frac{R_0^2}{4}} \quad (\text{A.9})$$

Chiamando ora, in maniera più compatta: $\Delta = R_0 \sqrt{\alpha}$ e $\alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$, si arriva:

$$\langle 0|0' \rangle = e^{-\frac{\Delta^2}{4}} \rightarrow |\langle 0|0' \rangle|^2 = e^{-\frac{\Delta^2}{2}} = e^{-S} \quad (\text{A.10})$$

Possiamo continuare quindi anche per il secondo termine, procedendo come segue:

$$|\langle 0|1' \rangle|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_0 \chi_{1'} dR \right|^2 \rightarrow \langle 0|1' \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \left(\frac{R^2}{2} \right)} R \sqrt{2\alpha} e^{-\alpha \frac{(R-R_0)^2}{2}} dR \quad (\text{A.11})$$

$$\rightarrow -\frac{\alpha}{2} (R^2 + R_0^2 + R^2 - 2RR_0) = -\alpha \left(R - \frac{R_0}{2} \right)^2 - \alpha \frac{R_0^2}{4} \quad (\text{A.12})$$

$$\rightarrow \langle 0|1' \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha \frac{R_0^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{2\alpha} \left(R + \frac{R_0}{2} - \frac{R_0}{2} \right) e^{-\alpha \left(R - \frac{R_0}{2} \right)^2} dR \quad (\text{A.13})$$

Ponendo: $x = R - \frac{R_0}{2} \rightarrow dx = dR$ si avrà:

$$\langle 0|1' \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha \frac{R_0^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{2\alpha} \left(x + \frac{R_0}{2} \right) e^{-\alpha x^2} dx = \quad (\text{A.14})$$

Dividendo l'integrale di una somma in una somma di integrali:

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha \frac{R_0^2}{4}} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x \sqrt{2\alpha} e^{-\alpha x^2} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R_0}{2} \sqrt{2\alpha} e^{-\alpha x^2} dx \right] = \quad (\text{A.15})$$

Dove il primo integrale è dispari su un intervallo pari quindi nullo!

$$= \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{2}} R_0 \langle 0|0' \rangle = \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \langle 0|0' \rangle \rightarrow |\langle 0|1' \rangle|^2 = \frac{\Delta^2}{2} e^{-\frac{\Delta^2}{2}} \quad (\text{A.16})$$

Chiamando quindi con: $S = \frac{\Delta^2}{2}$, si possono scrivere le formule ricorsive per il calcolo dei fattori di Fattori-Condon:

- $|\langle 0|0' \rangle|^2 = e^{-S}$
- $|\langle 0|1' \rangle|^2 = S e^{-S}$
- $|\langle 0|2' \rangle|^2 = \frac{S^2 e^{-S}}{2}$

- $|\langle 0|n'\rangle|^2 = \frac{S^n e^{-S}}{n!}$

Il Modello generale per i fattori di Franck-Condon sarà:

$$F.C. = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n e^{-S}}{n!} \delta(\omega - \omega_n) \quad (\text{A.17})$$

Quindi [2]:

$$\langle m+1|n\rangle = \left(\frac{n}{m+1}\right)^{\frac{1}{2}} \langle m|n-1\rangle - \frac{\Delta \langle m|n\rangle}{(2(m+1))^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.18})$$

$$\langle m|n+1\rangle = \left(\frac{m}{n+1}\right)^{\frac{1}{2}} \langle m-1|n\rangle + \frac{\Delta \langle m|n\rangle}{(2(m+1))^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.19})$$

Dove m e n sono rispettivamente i livelli vibrazionali dello stato eccitato e quello del ground-state elettronico. Quindi usando queste relazioni, può essere calcolato il fattore di Franck-Condon: $F.C. = |\langle \chi_f | \chi_i \rangle|^2 = |\langle m|n\rangle|^2$. Ad esempio:

$$|\langle m|n\rangle|^2 \rightarrow m=0; n=1 \rightarrow \langle 1|1\rangle = \left(\frac{1}{1+0}\right)^{\frac{1}{2}} \langle 0|0\rangle - \frac{R_0 \sqrt{\alpha} \langle 0|1\rangle}{(2(0+1))^{\frac{1}{2}}} = \quad (\text{A.20})$$

$$= e^{-\frac{\Delta^2}{4}} - \frac{R_0}{\sqrt{2}} \frac{R_0}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\Delta^2}{4}} = e^{-\frac{\Delta^2}{4}} \left(1 - \frac{R_0^2}{2}\right) \quad (\text{A.21})$$

$$|\langle m|n\rangle|^2 \rightarrow m=0; n=2 \rightarrow \langle 1|2\rangle = \left(\frac{2}{0+1}\right)^{\frac{1}{2}} \langle 0|1\rangle - \frac{R_0 \sqrt{\alpha} \langle 0|2\rangle}{(2(0+1))^{\frac{1}{2}}} = \quad (\text{A.22})$$

$$= R_0 e^{-\frac{\Delta^2}{4}} - \frac{R_0^3}{4} e^{-\frac{\Delta^2}{4}} = R_0 e^{-\frac{\Delta^2}{4}} \left(1 - \frac{R_0^2}{4}\right) \quad (\text{A.23})$$

$$|\langle m|n\rangle|^2 \rightarrow m=1; n=2 \rightarrow \langle 2|2\rangle = \left(\frac{2}{1+1}\right)^{\frac{1}{2}} \langle 1|1\rangle - \frac{R_0 \sqrt{\alpha} \langle 1|2\rangle}{(2(1+1))^{\frac{1}{2}}} = \quad (\text{A.24})$$

$$= e^{-\frac{\Delta^2}{4}} \left(1 - R_0^2 + \frac{R_0^4}{8}\right) \quad (\text{A.25})$$

Continuando in questa maniera si trovano tutte le altre.

Bibliography

- [1] The Franck-Condon Principle.,13.7 (2021, October 19). <https://chem.libretexts.org/@go/page/13670>
- [2] The Franck-Condon Factor. NC State University http://stemed.site/NCSU/CH454/lab4/Franck_Condon_Factor.pdf
- [3] Bransden, B. H., Joachain, C. J., and Plivier, T. J. Physics of atoms and molecules. Pearson education (2003).
- [4] Dennis P. Strommen and Kazuo Nakamoto, Resonance Raman Spettroscopy, J. Chem. Educ., 54, 8, 474 (1977) <https://doi.org/10.1021/ed054p474>
- [5] J. Chem. Phys. On the Theory of Raman Intensities., 34, 1476 (1961); <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1701032>
- [6] Prof. Dr. Robin J. H. Clark,Dr. Trevor J. Dines Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods. Volume 25, pages 131-158 (1986) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.198601311>
- [7] Derek A. Long, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, John Wiley Sons (2002).
- [8] OH-stretch Raman multivariate curve resolution spectroscopy of HOD/H₂O mixtures, A. A. Kananenka, N. J. Hestand, and J. L. Skinner, The Journal of Physical Chemistry B 123, 5139–5146 (2019)