



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Dipendenza del segnale di assorbimento e scattering Raman in funzione del displacement molecolare

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

Candidato

Dalila Di Serio

Matricola 1815952

Relatore

Prof. Tullio Scopigno

Correlatore

Dr. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2020/2021

Dipendenza del segnale di assorbimento e scattering Raman in funzione del displacement molecolare

Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2021 Dalila Di Serio. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con L^AT_EX e la classe Saphthesis.

Email dell'autore: diserio.1815952@studenti.uniroma1.it

*Dedicato
Alla mia famiglia*

Indice

Introduzione	1
1 Assorbimento	3
1.1 Displacement	9
2 Franck-Condon	15
2.1 Progressioni di Franck-Condon	17
3 Effetto Raman	20
4 Conclusione	23
Bibliografia	25

Introduzione

All'interno della scienza moderna la spettroscopia gioca un ruolo fondamentale per studiare e descrivere le proprietà chimico-fisiche della materia. Il termine spettroscopia, che deriva dalla parola greca "σκοπεω" (scoprire/osservare), 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, nella spettroscopia di assorbimento in base alla variazione dello spettro elettromagnetico di un fascio luminoso dopo che esso ha attraversato un sistema atomico o molecolare è possibile determinarne i livelli elettronici.

Il principio di Franck-Condon pone le basi per la modellizzazione delle transizioni elettroniche molecolari, in funzione delle loro proprietà vibrazionali. Afferma che quando una molecola sta subendo una transizione elettronica, si può considerare nullo il moto dei nuclei perchè non subisce cambiamenti significativi rispetto al moto degli elettroni, che avviene molto più velocemente essendo i nuclei molto più massicci rispetto alla nube elettronica che li circonda in modo che la probabilità di transizione possa essere calcolata in una posizione nucleare fissa. Infine, in seguito al cambio di configurazione elettronica, la struttura della molecola subisce un cambio di configurazione, permettendo al sistema di rilassarsi sul minimo della nuova superficie di potenziale. Gli atomi risulteranno quindi "displaced" rispetto alle posizioni iniziali sul ground state elettronico.

Nel caso della spettroscopia Raman invece, i fotoni inviati su un campione molecolare o a stato solido possono cedere o assorbire energia dalla materia, risultando quindi emessi ad una frequenza diversa rispetto a quella incidente. L'analisi delle righe diffuse anelasticamente permette di ricavare i modi vibrazionali, estraendo da essi informazioni dettagliate sulla composizione atomica e molecolare. La teoria quantomeccanica delle probabilità di transizione permette di studiare attraverso la teoria dei processi di interazione radiazione-materia che coinvolgono i fenomeni di assorbimento ed emissione della luce da parte degli atomi; ad esempio considerando due stati elettronici, ed imponendo uno stato stazionario per la materia, è possibile ricavare analiticamente i coefficienti di Einstein legati ai processi di assorbimento, emissione stimolata ed emissione spontanea. Si sta quindi considerando un atomo immerso in un campo, che può essere elettrico o elettromagnetico, in cui avvengono dei processi di transizione da uno stato iniziale 1 ad uno stato finale 2, la cross section è fortemente dipendente dalla frequenza della luce ω che in questa situazione svolge un ruolo fondamentale.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di studiare l'andamento dell'ampiezza di probabilità di transizione da un ground state iniziale ad un generico stato eccitato di arrivo per diversi valori di displacement nel caso di un oscillatore armonico quantistico determinandone l'impatto in processi di assorbimento e di scattering

Raman.

È importante notare che il displacement può giocare un ruolo chiave anche per processi di scattering dove lo stato elettronico iniziale e finale coincidono, come nell'effetto Raman. 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 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.

L'importanza del displacement nei processi di scattering Raman riguarda la dipendenza diretta che c'è tra un aumento della cross section Raman e l'aumento di possibili transizioni per il sistema, sui diversi livelli vibrazionali presenti sullo stato elettronico eccitato.

Capitolo 1

Assorbimento

All'interno di questo capitolo sarà discussa la teoria quantomeccanica delle probabilità di transizione. I fasci di luce sono generati dall'emissione di atomi e le misurazioni sui fasci di luce dipendono in ultima analisi dall'assorbimento della luce da parte degli atomi, è perciò essenziale studiare la teoria dei processi di interazione atomica. Si assume che non vi sia eccitazione termica degli stati atomici eccitati e che debbano essere considerati solo lo stato fondamentale e un singolo stato eccitato, selezionato dalla frequenza della luce. Gli atomi possono quindi essere trattati come se avessero solo due livelli. Vari ampliamenti della banda di emissione influenzano l'interazione atomo-radiazione; questi producono 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.

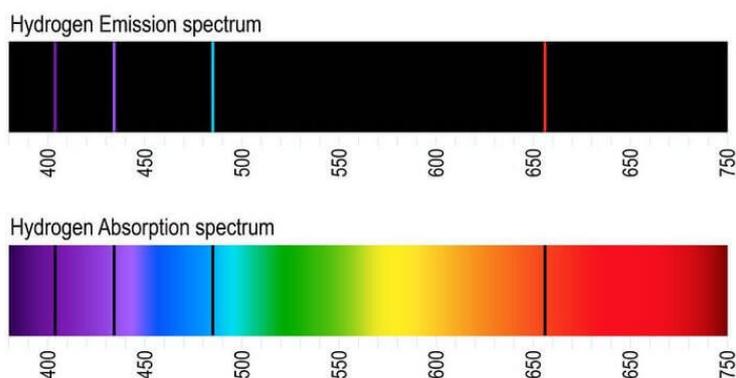


Figura 1.1. Spettro di emissione e spettro di assorbimento dell'atomo di idrogeno

Il coefficiente B di assorbimento di Einstein descrive la velocità nel tempo in cui si verificano i processi di assorbimento e di emissione stimolata. La corrispondente teoria quantistica è basata sull'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$H\Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

dove H è l'operatore Hamiltoniano quantistico-meccanico e $\Psi(r, t)$ è la funzione d'onda dipendente dal tempo[1]. Nella forma semplificata del modello di Einstein si considera un insieme di N molecole isolate, con due soli livelli energetici E_1 (stato

fondamentale) ed E_2 (stato eccitato), che interagiscono con una radiazione elettromagnetica monocromatica a frequenza ν . Le equazioni agli autovalori dei livelli energetici considerati sono:

$$H\Psi_1(r, t) = E_1\Psi_1(r, t) \quad (1.2)$$

$$H\Psi_2(r, t) = E_2\Psi_2(r, t) \quad (1.3)$$

dove le corrispondenti funzioni d'onda, ricavate dalle soluzioni agli autovalori dell'equazione di Schrodinger, sono in questo caso

$$\Psi_1(r, t) = \Psi_1(r)\exp\left(\frac{-iE_1t}{\hbar}\right) \quad (1.4)$$

$$\Psi_2(r, t) = \Psi_2(r)\exp\left(\frac{-iE_2t}{\hbar}\right) \quad (1.5)$$

Si può quindi scrivere la differenza dei livelli di energia associati alla frequenza caratteristica di transizione:

$$\hbar\omega_0 = E_2 - E_1 \quad (1.6)$$

Nel caso in cui si consideri un atomo immerso in un campo elettrico o magnetico si deve considerare un termine aggiuntivo, perturbativo, all'Hamiltoniana originale del sistema, quindi l'Hamiltoniana totale del sistema in questo caso assume la forma $H_{TOT} = H + H'$, dove il termine H' corrisponde alla perturbazione introdotta. Quindi l'equazione delle onde non ha più soluzione del tipo $\Psi(r, t) = \Psi(r)\exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$ perchè non si sta più analizzando uno stato stazionario bensì dipendente dal modulo e dalla direzione del campo in cui viene immerso che a sua volta dipende dal tempo, quindi H_{TOT} dipendente esplicitamente dal tempo. Il coefficiente di Einstein associato all'assorbimento della radiazione si ricava nel modo seguente: si assume che l'atomo sia in uno stato Ψ_1 ad un istante di tempo, la probabilità che ad istanti successivi il sistema sia in uno stato descritto dalla fdo Ψ_2 è non nulla in quanto l'Hamiltoniana è dipendente dal contributo dato dal campo. Questa probabilità può essere espressa come velocità di transizione dallo stato iniziale 1 allo stato 2 e quindi strettamente correlata al coefficiente B. Se la frequenza ω della luce è prossima a ω_0 (frequenza di transizione) allora solo i due stati atomici selezionati sono coinvolti nei processi radiativi e in qualsiasi istante di tempo la funzione d'onda, soluzione generale del sistema, deve essere sovrapposizione delle funzioni d'onda che descrivono i due stati coinvolti nella transizione:

$$\Psi(r, t) = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 \quad (1.7)$$

dove $|C_1|^2$ e $|C_2|^2$ rappresenta la probabilità che ad un istante t il sistema si trovi in uno dei due stati disponibili. Vale il criterio di unicità per il quale si rende normalizzata la funzione d'onda e di conseguenza la probabilità totale ad 1. Sostituendo nella equazione differenziale generale di Schrödinger si trovano le descrizioni esplicite dei coefficienti di probabilità.

L'Hamiltoniana di interazione viene descitta considerando un atomo composto da un nucleo di carica Ze circondato da una nube elettronica immerso in campi elettrico e magnetico descritti dalle equazioni:

$$E = E_0\cos(kz - \omega t) \quad (1.8)$$

$$B = B_0\cos(kz - \omega t) \quad (1.9)$$

dove è stato indicato con E il campo elettrico e con B il campo elettromagnetico, orientati entrambi lungo l'asse z. Uno dei maggiori contributi all'Hamiltoniana del sistema è dato dall'energia potenziale del dipolo elettrico del sistema $D = \sum_{a=1}^Z r_a$ immerso nel campo elettrico del raggio di luce incidente sul sistema; si può quindi scrivere l'Hamiltoniana come

$$H_{ED} = eD \cdot E_0 \cos \omega t \quad (1.10)$$

che risulta dispari sotto l'operatore parità, per la quale risultano nulli gli elementi della diagonale mentre gli altri elementi di matrice sono descritti da

$$\langle 1 | H_{ED} | 2 \rangle = eE_0 X_{12} \cos(\omega t) \quad (1.11)$$

dove

$$X_{12} = \int dV \Psi_1^* X \Psi_2 \quad (1.12)$$

con X che rappresenta la componente x del momento di dipolo atomico D. Si introduce $\hbar\nu = eE_0 X_{12}$ dove ν ha le dimensioni di una frequenza ed è in generale una quantità complessa che però risulta reale quando descrive un assorbimento energetico da uno stato 1 ad uno stato 2 descritti da funzioni d'onda Ψ_1 e Ψ_2 reali. Si ricavano soluzioni del tipo

$$\nu \cos(\omega t) e^{(-i\omega_0 t)} C_2 = i \frac{dC_1}{dt} \quad (1.13)$$

e

$$\nu \cos(\omega t) e^{(-i\omega_0 t)} C_1 = i \frac{dC_2}{dt} \quad (1.14)$$

che risultano esatte nell'ipotesi di coppia di stati atomici.

Il calcolo del coefficiente di Einstein B richiede le soluzioni delle equazioni (1.13) e (1.14) per condizioni in cui la frequenza del fascio luminoso è prossima alla frequenza di transizione ω_0 . Si assume che l'atomo si trovi nella sua configurazione iniziale Ψ_1 al tempo $t=0$ e che $|C_2|^2$ sia la probabilità che l'atomo sia eccitato dopo un tempo t . La corrispondente velocità di eccitazione corrisponde alla velocità di assorbimento dove è possibile definire

$$B_{12} \langle W(\omega_0) \rangle = |C_2|^2 / t \quad (1.15)$$

dove $\langle W(\omega_0) \rangle$ è la densità di energia media nel raggio di luce per unità di intervallo di frequenza alla frequenza ω_0 . Un calcolo di C_2 porta quindi all'espressione quantomeccanica richiesta per B_{12} [2]. Si risolvono le equazioni (1.13) e (1.14) utilizzando un' approssimazione sviluppando l'espressione in serie di potenze attorno a ν visto che per lo spettro del visibile si analizzano regioni in cui $\nu \ll \omega_0$. I valori iniziali corrispondono ad una configurazione in cui il sistema si trova nello stato fondamentale perciò $C_1=1$ e $C_2=0$, non è ancora in corso la transizione. Sostituendo questi valori nelle equazioni (1.13) e (1.14) ed integrando rispetto al tempo si ottiene

$$C_1(t) = 1 \quad (1.16)$$

e

$$C_2(t) = \frac{\nu}{2} \left\{ \frac{1 - \exp[i(\omega_0 + \omega)t]}{\omega_0 + \omega} + \frac{1 - \exp[i(\omega_0 - \omega)t]}{\omega_0 - \omega} \right\} \quad (1.17)$$

Secondo l'equazione $\hbar\nu = eE_0 X_{12}$ la serie può essere ugualmente considerata come espansioni in potenze dell'intensità del campo elettrico E_0 , dunque l'equazione (1.15)

mostra che l'espressione richiesta per B_2 si ottiene valutando C_2 al primo ordine in E , o equivalentemente in ν . La teoria di Einstein dell'assorbimento e dell'emissione non si applica in situazioni in cui i termini di ordine superiore in E sono importanti, è quindi sufficiente considerare una prima approssimazione dell'equazione (1.17). Per la luce con frequenza ω esattamente uguale a ω_0 l'equazione (1.17) si riduce a

$$C_2(t) = -(i\nu/2\omega_0) \{ \sin(\omega_0 t) \exp(i\omega_0 t) + \omega_0 t \} \quad (1.18)$$

In termini fisici, molti cicli di oscillazione dell'onda elettromagnetica si verificano prima che vi sia una significativa probabilità di eccitazione atomica. Il secondo termine nella parentesi dell'equazione (1.18) è molto più grande del primo (nella condizione sperimentalmente verificata $\omega_0 t \gg 1$), e una disparità simile è verificata anche tra i due termini dell'equazione (1.17) quando ω è vicino ma non esattamente uguale a ω_0 . Quando il primo termine può essere trascurato la (1.17) diventa

$$|C_2|^2 = \nu^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)t}{(\omega_0 - \omega)^2} \quad (1.19)$$

La probabilità di eccitazione aumenta quadraticamente con il tempo quando ω è uguale a ω_0 :

$$|C_2|^2 = \frac{1}{4} \nu^2 t^2 \quad (1.20)$$

si verifica un comportamento oscillatorio quando ω differisce da ω_0 .

La Figura 1.2 mostra la dipendenza della probabilità di eccitazione da ω in un dato tempo t . All'aumentare del tempo, il massimo nella curva si sposta verso l'alto proporzionalmente a t e gli zeri della funzione si spostano lungo l'asse orizzontale verso l'origine.

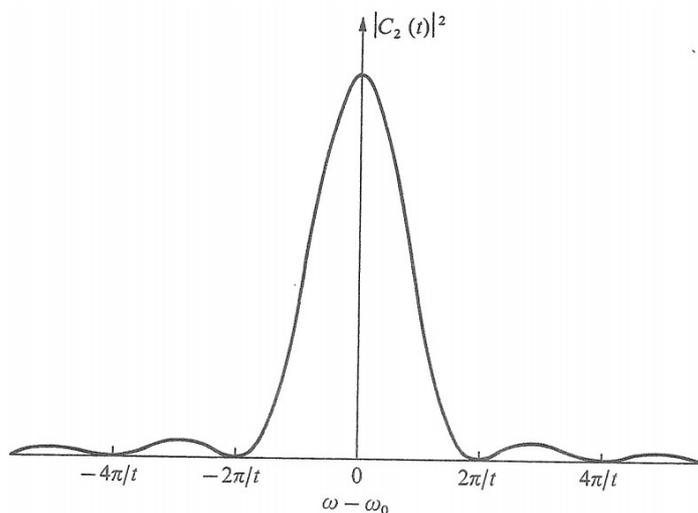


Figura 1.2. Probabilità di eccitazione atomica in funzione della frequenza ω del raggio luminoso.[3]

Si è ipotizzato che la frequenza di transizione ω_0 sia una quantità ben definita con un valore esatto, ma ciò non è verificabile sperimentalmente in quanto si deve tener conto di incertezza e possibili errori statistici.

La teoria di Einstein si applica ai processi di assorbimento ed emissione stimolata in cui l'energia nel raggio di luce è distribuita uniformemente nell'intervallo $\Delta\omega$ delle frequenze di transizione.

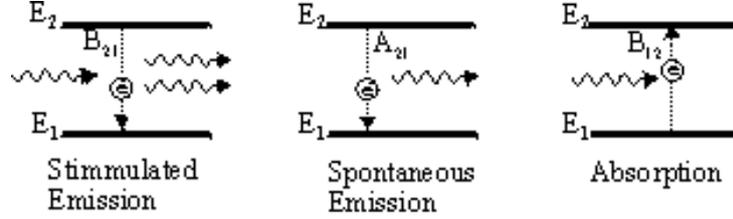


Figura 1.3. Emissione stimolata (coefficiente di Einstein B_{21}) - Emissione spontanea (coefficiente di Einstein A_{21}) - Assorbimento (coefficiente di Einstein B_{12})

Quindi, se ω_0 è interpretato come il centro della distribuzione delle frequenze di transizione, la probabilità di eccitazione si ottiene dall'equazione (1.19) come

$$|C_2|^2 = \frac{2e^2 X_{12}^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \int_{\omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\omega}^{\omega_0 + \frac{1}{2}\Delta\omega} d\omega \langle W(\omega) \rangle \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)t}{(\omega_0 - \omega)^2} \quad (1.21)$$

La forma utilizzata è corretta quando diverse componenti di frequenza nella luce hanno fasi distribuite casualmente, in modo che gli effetti dell'interferenza tra di esse siano medi a zero. Per una densità di energia radiativa che varia poco nell'intervallo delle frequenze di transizione, la (1.21) può essere scritta come

$$|C_2(t)|^2 = \frac{2e^2 X_{12}^2 \langle W(\omega_0) \rangle}{\epsilon_0 \hbar^2} \text{Int}(t) \quad (1.22)$$

dove

$$\text{Int}(t) = \int_{\omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\omega}^{\omega_0 + \frac{1}{2}\Delta\omega} d\omega \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)t}{(\omega_0 - \omega)^2} \quad (1.23)$$

La variazione di questo integrale con t e $\Delta\omega$, mostrata in Figura 1.4, presenta leggere ondulazioni associate agli zeri della funzione illustrata in Figura 1.2. Per $t\Delta\omega$, si vede con riferimento alla Figura 1.2 che l'integrando è quasi costante con un valore ottenuto dall'equazione (1.20)

$$\text{Int}(t) = \frac{1}{4} t^2 \Delta\omega \quad (t\Delta\omega \ll 1) \quad (1.24)$$

Per $t\Delta\omega$ grande, l'integrazione copre quasi tutta l'area sotto la curva in Figura 1.2, e il valore limite è

$$\text{Int}(t) = \frac{1}{2} \pi t \quad (t\Delta\omega \gg 1) \quad (1.25)$$

Questo comportamento lineare limitante, illustrato dalla linea tratteggiata in Figura 1.4, sembra fornire un'approssimazione progressivamente migliore per valori maggiori di $t\Delta\omega$.

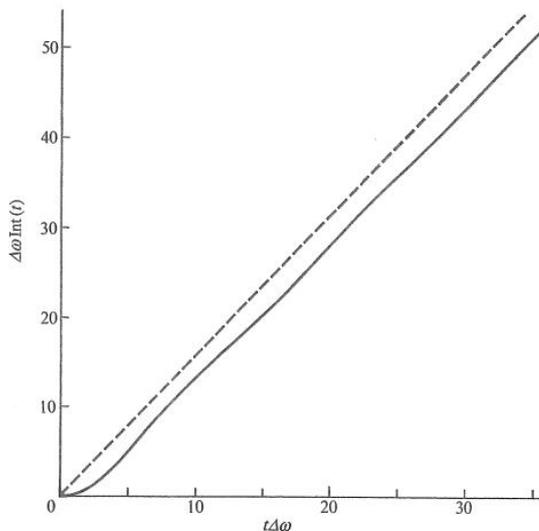


Figura 1.4. La linea continua mostra la variazione nel tempo dell'equazione (1.23) mentre la linea tratteggiata mostra l'approssimazione della (1.25).[3]

In accordo con l'equazione (1.15) il coefficiente di Einstein B è associato ad un assorbimento in cui la probabilità di eccitazione è proporzionale al tempo trascorso t . Ciò corrisponde al comportamento lineare mostrato nella Figura 1.4 dall'equazione (1.25), il cui inserimento nell'equazione (1.22) fornisce

$$|C_2(t)|^2 = \frac{\pi e^2 X_{12}^2 \langle W(\omega_0) \rangle t}{\epsilon_0 \hbar^2} \quad (1.26)$$

L'approssimazione lineare contenuta nell'equazione (1.26) non si può più considerare per tempi sufficientemente lunghi tali che la probabilità di eccitazione diventa maggiore dell'unità, contrariamente alla condizione di normalizzazione contenuta nell'equazione $|C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1$.

Il calcolo è completato da una generalizzazione delle considerazioni fatte per un singolo atomo ad un sistema di N atomi identici. Con il raggio di luce incidente simultaneamente sugli atomi, tutti inizialmente nei loro stati fondamentali, i numeri medi nei due stati al tempo t sono

$$N_1(t) = N|C_1(t)|^2 \text{ e } N_2(t) = N|C_2(t)|^2.$$

Gli stati elettronici degli atomi o delle molecole nel gas hanno orientamenti spaziali casuali ed è utile tenerne conto nell'espressione per il coefficiente B. Sia e un vettore unitario nella direzione del campo elettrico del raggio di luce, preso come asse x , l'elemento di matrice X_{12} può essere scritto come

$$X_{12} = \int dV \Psi_1^* e \cdot D \Psi_2 = e \cdot D_{12} \quad (1.27)$$

dove D è noto come momento di dipolo di transizione. Dunque il coefficiente di Einstein B è

$$B_{12} = \frac{\pi e^2 D_{12}^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \quad (1.28)$$

L'Hamiltoniana di interazione svanisce in assenza di un fascio di luce incidente, quando gli stati atomici diventano stazionari. Un atomo nello stato superiore Ψ_2 , rimane così indefinitamente e il processo di emissione spontanea non si verifica.

La probabilità di eccitazione, strettamente legata al coefficiente di Einstein B_{12} è proporzionale all'ampiezza di probabilità di transizione in un dato sistema, dove dalla teoria quantomeccanica del principio di sovrapposizione delle funzioni d'onda si analizza come sia strettamente legata alla probabilità di transizione. Come già detto ad inizio del paragrafo si sta considerando un atomo immerso in un campo elettrico o magnetico, è stato quindi introdotto un termine perturbativo all'Hamiltoniana imperturbata (eq.1.1). Nella teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo una delle quantità fondamentali è l'ampiezza di transizione da uno stato iniziale 1 al tempo t_0 ad uno stato successivo 2 al tempo $t+t_0$ definita come la proiezione dello stato evoluto dal tempo iniziale allo stato finale.

$$P_{1 \rightarrow 2} = \langle 2 | H'(t+t_0, t_0) | 1 \rangle \quad (1.29)$$

È stato dimostrato come sia fondamentale la sovrapposizione delle funzioni d'onda per determinare il coefficiente di transizione.

Sebbene i conti siano stati sviluppati per un sistema a 2 livelli, le relazioni ricavate possono essere facilmente estese per descrivere lo spettro di assorbimento di molecole complesse.

1.1 Displacement

Si analizza l'andamento delle ampiezze di probabilità nel caso di un sistema di un oscillatore armonico quantistico unidimensionale utilizzando diversi valori di displacement $\tilde{d} \in [0, 2]$

$$\tilde{d} = x_0 \sqrt{(m\omega/(2\hbar))} \quad (1.30)$$

da cui si ricava x_0

$$x_0 = \tilde{d} \sqrt{(2\hbar)/m\omega} \quad (1.31)$$

avendo utilizzato $m = 2.004 * 10^{-26} Kg$, $\hbar = 1.055 * 10^{-34} Js$ e $\omega = 1000 cm^{-1}$ che, per ricavare x_0 in metri, va convertito da cm^{-1} a s^{-1} . Indicando la frequenza in cm^{-1} con $\tilde{\nu}$, si passa alle frequenze dividendo per c : $\tilde{\nu} = \nu/c = \omega/(2\pi c)$ quindi invertendo $\omega[s^{-1}] = \tilde{\nu}[cm^{-1}]2\pi c[cm/s]$ dove $c = 3 * 10^{10} cm * s^{-1}$; quindi $\omega = 1.885 * 10^{14} s^{-1}$.

Partendo dalle funzioni d'onda dell'oscillatore armonico quantistico unidimensionale si calcolano gli integrali di overlap per i valori scelti del displacement espresso in unità adimensionali. Nel caso di transizione dal ground state elettronico al ground state vibrazionale sull'elettronico eccitato si calcola il seguente integrale in termini del parametro adimensionale \tilde{d}

$$P_{00}^d = \int \phi_0^{d*} \cdot \phi_0 dx = e^{-\frac{\tilde{d}^2}{2}}. \quad (1.32)$$

con

$$\phi_0^d = c_0 e^{-\frac{m(x-x_0)^2}{2\hbar}} \omega \quad (1.33)$$

e

$$\phi_0 = c_0 e^{-\frac{mx^2}{2\hbar}} \omega \quad (1.34)$$

dove $c_0 = (\frac{m\omega}{\hbar\pi})^{1/4}$.

Di seguito è mostrato l'andamento dell'integrale di overlap avendo utilizzato i valori di displacement indicati precedentemente. Si può notare un andamento decrescente che tende a zero per valori crescenti di x_0 che sta quindi ad indicare come diminuisca la probabilità di transizione allo stato fondamentale vibrazionale sull'elettronico eccitato all'aumentare del displacement.

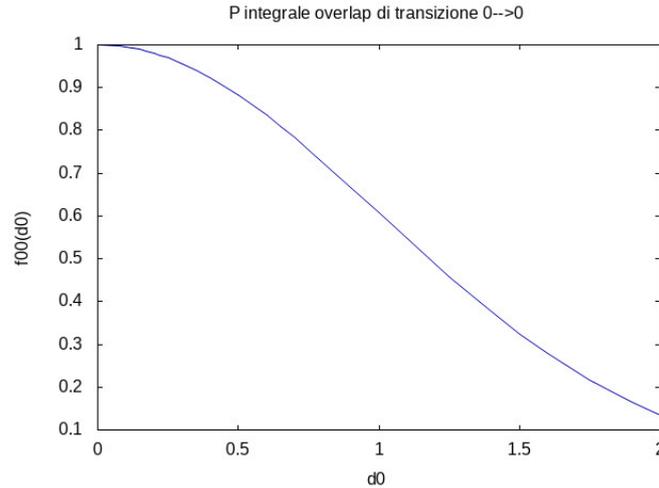


Figura 1.5. Ampiezza di transizione partendo dal ground state elettronico al ground state vibrazionale sull'elettronico eccitato per vari valori di displacement.

Analogamente per la transizione dal ground state elettronico al primo livello vibrazionale eccitato sull'elettronico eccitato si può calcolare l'integrale di overlap in termini del parametro adimensionale \tilde{d}

$$P_{01}^d = \int \phi_0^* \cdot \phi_1^d dx = e^{-\frac{\tilde{d}^2}{2}} * \tilde{d} \quad (1.35)$$

dove

$$\phi_1^d = c_0 \sqrt{2m\omega/\hbar} (x - x_0) e^{-\frac{m(x-x_0)^2}{2\hbar}} \omega \quad (1.36)$$

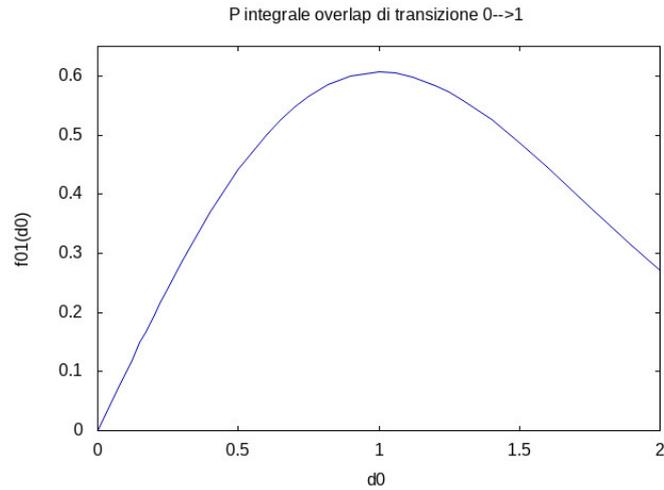


Figura 1.6. Ampiezza di transizione partendo dal ground state elettronico al primo stato vibrazionale sull'elettronico eccitato per vari valori di displacement.

Mentre per la transizione dal primo stato eccitato elettronico al primo vibrazionale eccitato sull'elettronico eccitato si può calcolare

$$P_{11}^d = \int \phi_1^* \cdot \phi_1^d dx = e^{-\frac{\tilde{d}^2}{2}} * (1 - \tilde{d}^2). \quad (1.37)$$

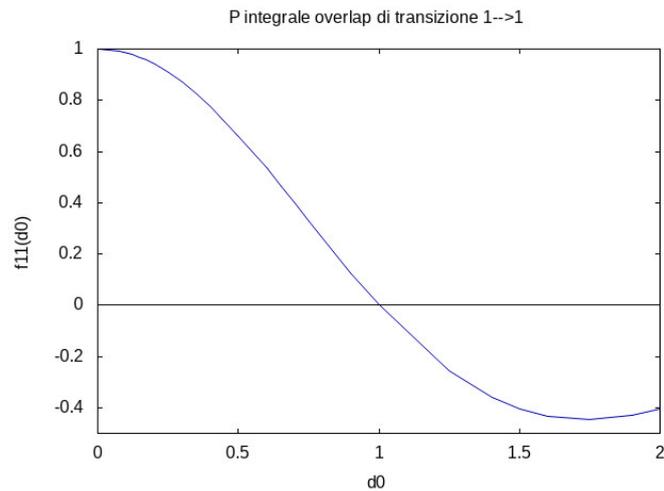


Figura 1.7. Ampiezza di transizione partendo dal primo stato eccitato elettronico al primo stato eccitato vibrazionale sull'elettronico eccitato per vari valori di displacement. La linea nera indica la probabilità nulla.

Lo spettro di assorbimento è rappresentato da una funzione lorentziana centrata sulla frequenza ω_0 di una determinata transizione la cui l'ampiezza $g/2$ è data dal valore dell'integrale di overlap. Sono riportate le formule delle Lorentziane utilizzate per fare il grafico presente nella figura (1.8) per le transizioni $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ avendo

scelto $\omega_0=16666\text{cm}^{-1}$, $\omega_v=600\text{cm}^{-1}$ (omega vibrazionale), $g=400\text{cm}^{-1}$, in cui P_{00} e P_{01} sono i valori degli integrali di overlap calcolati rispettivamente nelle formule (1.32) e (1.35).

$$L_{00} = \frac{P_{00}^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{g}{2})^2} \quad (1.38)$$

$$L_{01} = \frac{P_{01}^2}{(\omega - \omega_0 - \omega_v)^2 + (\frac{g}{2})^2} \quad (1.39)$$

Di seguito il grafico delle Lorentziane con ampiezze di probabilità date dagli integrali di overlap per le transizioni $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ per il valore $\tilde{d} = 0.5$:

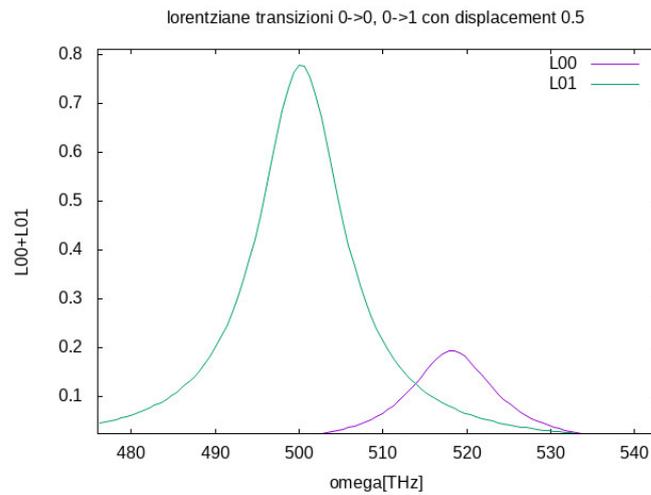


Figura 1.8. In verde il grafico della lorentziana con ampiezza di probabilità date dall' integrale di overlap per la transizioni $0 \rightarrow 0$, in viola il grafico della lorentziana con ampiezza di probabilità date dall' integrale di overlap per la transizioni $0 \rightarrow 1$, per il valore di $\tilde{d} = 0.5$

In questo caso è stato utilizzato per semplicità un sistema unidimensionale, in realtà in ogni molecola sono presenti 3N-5 modi normali, quindi gli spettri di assorbimento molecolare sono costituiti dalla somma di numerose transizioni dal ground state vibrazionale, al manifold vibrazionale sullo stato elettronico eccitato, sempre secondo il principio di Franck-Condon, con ampiezza di transizione regolata dai diversi displacement nucleari.

Sono riportati i grafici delle somme delle lorentziane con ampiezze di probabilità date dagli overlap per le transizioni $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ per diversi valori di displacement adimensionale \tilde{d} .

$$L_{tot} = L_{00} + L_{01} \quad (1.40)$$

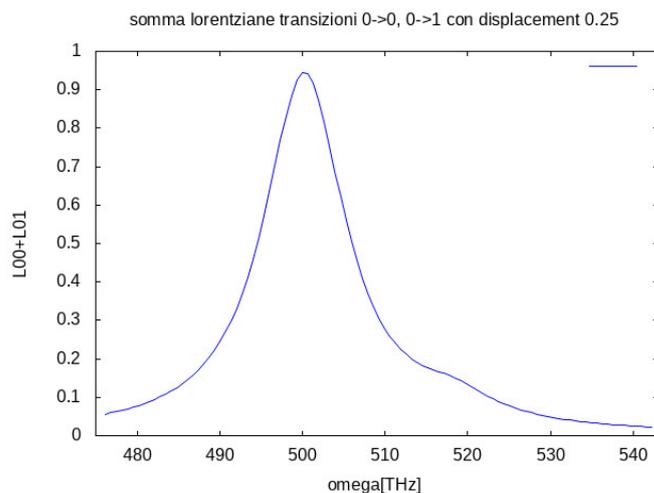


Figura 1.9. Somma lorentziane con ampiezze di probabilità date dagli integrali di overlap per le transizioni $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ per il valore $\tilde{d} = 0.25$

È importante notare come al crescere del displacement lo spettro di assorbimento venga progressivamente modificato a causa della transizione sul primo livello vibrazionalmente eccitato. Facciamo notare che, per alti valori di \tilde{d} , inizieranno ad essere attivate anche le transizioni a livelli vibrazionali $n > 1$, trascurati in questa discussione.

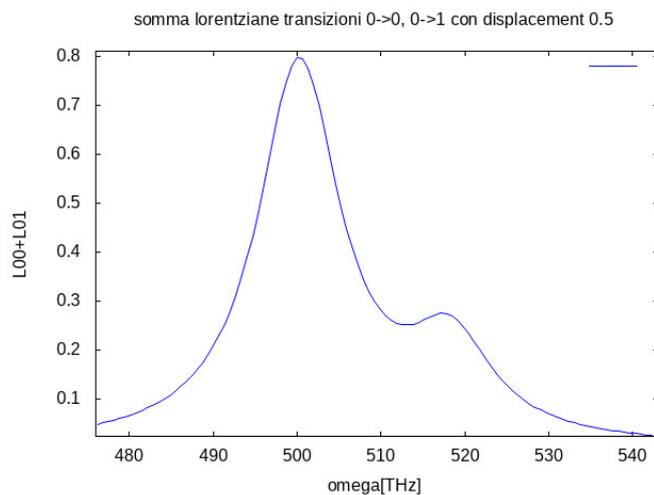


Figura 1.10. Somma lorentziane con ampiezze di probabilità date dagli integrali di overlap per le transizioni $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ per il valore $\tilde{d} = 0.5$

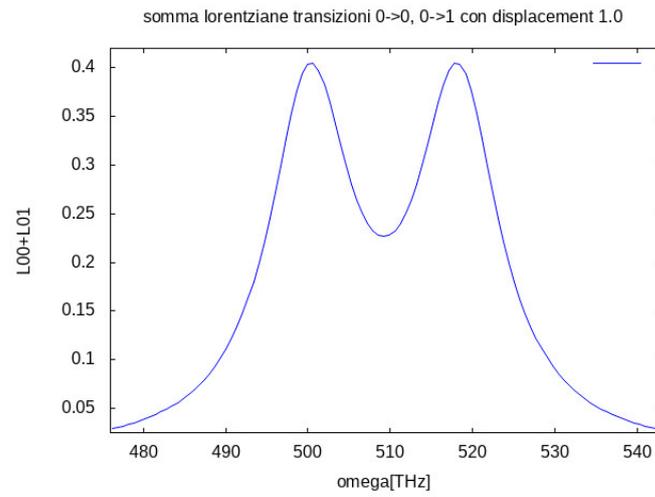


Figura 1.11. Somma lorentziane con ampiezze di probabilità date dagli integrali di overlap per le transizioni $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ per il valore $\tilde{d} = 1.0$

Capitolo 2

Franck-Condon

Il principio di Franck-Condon descrive le intensità delle transizioni vibroniche, o l'assorbimento o l'emissione di un fotone. Afferma che quando una molecola sta subendo una transizione elettronica, come la ionizzazione, la configurazione nucleare della molecola non subisce cambiamenti significativi e può essere considerato nullo il moto dei nuclei, visto che le loro posizioni variano molto più lentamente rispetto a quelle degli elettroni. Ciò è dovuto al fatto che i nuclei sono molto più massicci degli elettroni e il moto dei nuclei diventa quindi trascurabile in confronto a quello degli elettroni (approssimazione di Born-Oppenheimer) e la transizione elettronica avviene più velocemente di quanto i nuclei possano rispondere. Quando il nucleo si riallinea con la nuova configurazione elettronica, la teoria afferma che deve subire una vibrazione.

Se si immagina la transizione verticale da terra a uno stato elettronico eccitato come avviene da una funzione d'onda vibrazionale che fornisce una distribuzione di probabilità di trovare i nuclei in una data regione dello spazio, si può determinare la probabilità di un dato livello vibrazionale dall'integrale di sovrapposizione $S_{\nu'}$, ν che dà la sovrapposizione della funzione d'onda vibrazionale nello stato fondamentale ed eccitato. I numeri quantici ν' si riferiscono allo stato fondamentale e i numeri quantici ν si riferiscono allo stato eccitato. La probabilità di transizione può essere separata in parti elettroniche e nucleari usando l'approssimazione di Condon.

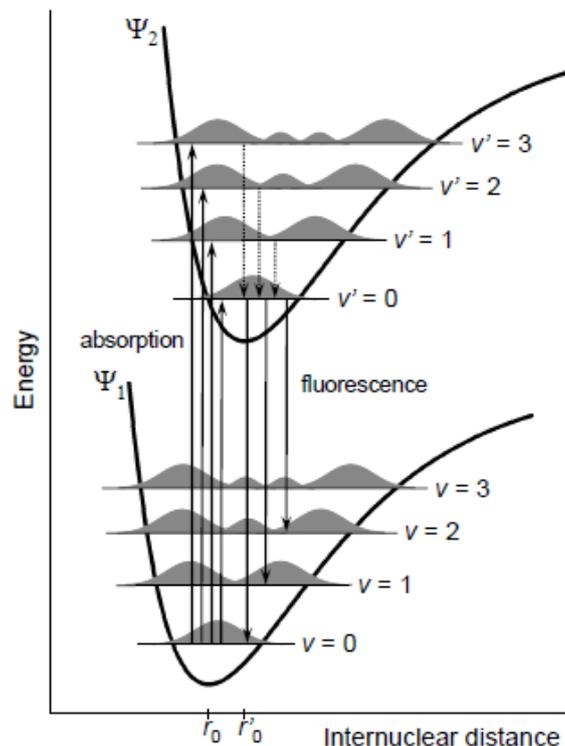


Figura 2.1. Diagramma energetico di principio di Franck-Condon. Poiché le transizioni elettroniche sono molto veloci rispetto ai moti nucleari, i livelli vibrazionali sono favoriti quando corrispondono a una variazione minima delle coordinate nucleari.[6]

Un assorbimento porta ad uno stato energetico più elevato, la fluorescenza porta a uno stato energetico inferiore, e lo spostamento delle coordinate nucleari tra lo stato fondamentale e quello eccitato è indicativo di una nuova posizione di equilibrio per il potenziale di interazione nucleare. Il fatto che la freccia di fluorescenza sia più corta dell'assorbimento indica che ha meno energia o che la sua lunghezza d'onda è più lunga (Fig.2.1). L'approssimazione di Condon è l'assunzione che la transizione elettronica avvenga su una scala temporale breve rispetto al movimento nucleare in modo che la probabilità di transizione possa essere calcolata in una posizione nucleare fissa. Il principio di Franck-Condon spiega le intensità relative delle transizioni vibroniche mettendo in relazione la probabilità di una transizione vibrazionale alla sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionali. Essa afferma che la probabilità che si verifichi una transizione vibrazionale è ponderata dall'integrale di sovrapposizione di Franck-Condon:

$$P_{i \rightarrow f} = |\langle \Psi_{fin}^* | \mu | \Psi_{in} \rangle|^2 = \left| \int \Psi_{fin}^* | \mu | \Psi_{in} d\tau \right|^2 \quad (2.1)$$

All'interno dell'approssimazione di Franck-Condon, i nuclei sono considerati "fissi" durante le transizioni elettroniche. Pertanto, le transizioni elettroniche possono essere considerate transizioni verticali su curve di energia potenziale elettroniche. Il principio di Franck-Condon ha un'applicazione sia classica che quantistica. Classicamente, il principio di Franck-Condon è l'approssimazione che una transizione elettronica è più probabile che si verifichi senza cambiamenti nelle posizioni dei nuclei

nell'entità molecolare e nel suo ambiente. Lo stato risultante è chiamato stato di Franck-Condon e la transizione coinvolta, una transizione verticale. La formulazione quantomeccanica di questo principio è che l'intensità di una transizione vibronica è proporzionale al quadrato dell'integrale di sovrapposizione tra le funzioni d'onda vibrazionali dei due stati coinvolti nella transizione.

Il principio di Franck-Condon si basa sull'approssimazione di Born-Oppenheimer, che consente la separazione delle funzioni d'onda q elettronica e Q nucleare data la funzione d'onda totale.

$$|\Psi_{total}(Q, q)\rangle = |\Psi_{nuc}(Q)\Psi_{el}(Q, q)\rangle \quad (2.2)$$

Poiché l'operatore di transizione, $\mu(q)$, dipende solo dalla componente elettronica, le componenti nucleari possono essere separate dall'integrale del momento di transizione che determina la probabilità che si verifichi la transizione:

$$|\langle \Psi_{total,f}^* | \mu | \Psi_{total,i} \rangle| = \langle \Psi_{nuc,f}^* | \langle \Psi_{el,f}^* | \mu | \Psi_{el,i} \rangle | \Psi_{nuc,i} \rangle = \langle \Psi_{nuc,f}^* | \Psi_{nuc,i} \rangle \langle \Psi_{el,f}^* | \mu | \Psi_{el,i} \rangle \quad (2.3)$$

dove $\langle \Psi_{nuc,f}^* | \Psi_{nuc,i} \rangle$ indica il termine di sovrapposizione nucleare. Se l'integrale di sovrapposizione nucleare è zero per questa transizione, la transizione non verrà osservata, indipendentemente dall'entità del fattore elettronico.

2.1 Progressioni di Franck-Condon

Per comprendere il significato del fattore FC, ovvero il fattore precedentemente analizzato di sovrapposizione delle funzioni d'onda dovuto alla sovrapposizione dello stato fondamentale $\nu'=0$ con stato eccitato $\nu'=0', 1', \text{etc.}$, si esamina una superficie di energia potenziale fondamentale ed eccitata a $T=0$ Kelvin. Di seguito sono mostrati due stati separati da 8.000cm^{-1} energia. Questa è la separazione energetica tra il fondo dei loro potenziali pozzi, ma anche tra i rispettivi livelli di energia di punto zero. Si suppone che il numero d'onda del modo vibrazionale sia 1.000cm^{-1} e che la lunghezza del legame sia aumentata a causa del fatto che un elettrone viene rimosso da un orbitale di legame e posto in un orbitale di anti-legame su eccitazione elettronica.

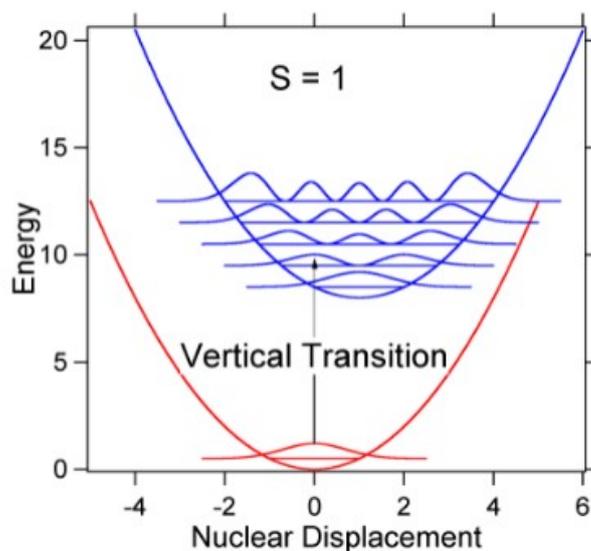


Figura 2.2. Transizioni di funzioni d'onda per un sistema di un oscillatore armonico con spostamento moderato ($S=1$) della funzione d'onda nel primo stato eccitato.[7]

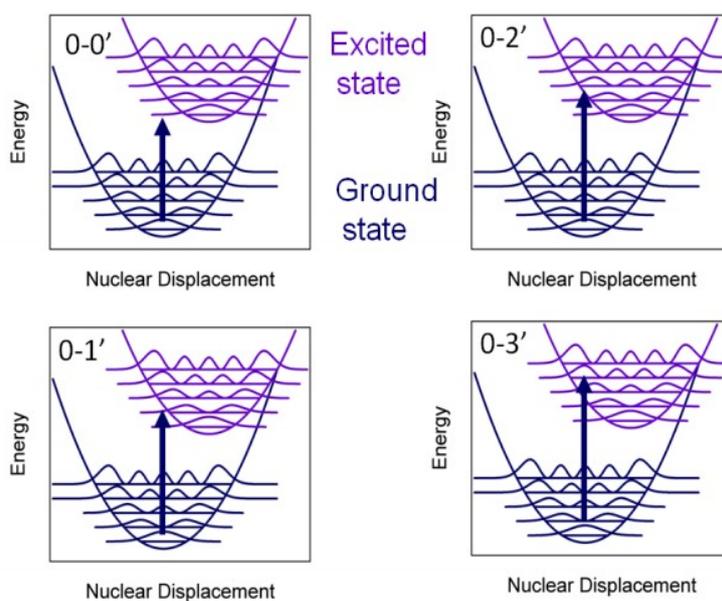


Figura 2.3. Sovrapposizione dello stato fondamentale $\nu'=0$ con stato eccitato $\nu'=0', 1',$ etc.[7]

In base ai fattori FC si può costruire uno spettro "stick" dove ogni transizione vibrazionale è infinitamente stretta e la transizione può avvenire solo quando $E=h\nu$ esattamente. Ad esempio, le superfici di energia potenziale sono state date per $S = 1$ e la probabilità di transizione ad ogni livello è data dai bastoncini (neri) nella figura sottostante.

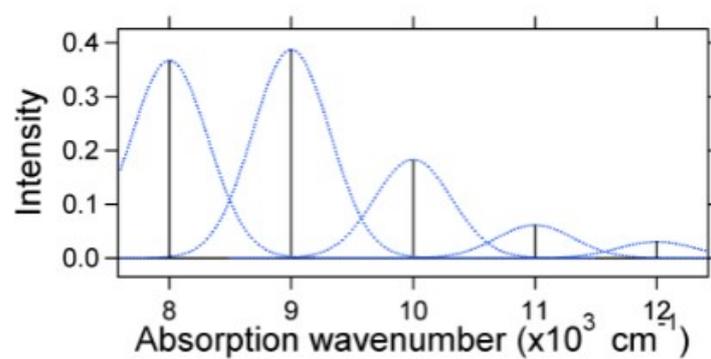


Figura 2.4. Spettro "stick", approssimato con funzioni gaussiane, per il sistema di oscillatori armonici a spostamento moderato ($S=1$) dalla Figura 2.2.[7]

Capitolo 3

Effetto Raman

La principale tecnica sperimentale per analizzare le proprietà degli atomi e delle molecole è quella di osservare l'assorbimento e l'emissione dei raggi luminosi. Nel caso della spettroscopia Raman, tramite lo studio dello scattering anelastico della luce è possibile determinare le proprietà vibrazionali della materia.

Lo scattering Raman è più facilmente visto come la variazione di frequenza per una piccola percentuale dell'intensità in un raggio monocromatico come risultato dell'accoppiamento tra la radiazione incidente e i livelli di energia vibrazionale delle molecole. Un modo vibrazionale è Raman attivo solo quando cambia la polarizzabilità della molecola.

Un fascio luminoso che incide su un oggetto può attraversarlo o venire assorbito a seconda della lunghezza d'onda del raggio e della natura del mezzo attraversato. Una parte del fascio può essere diffusa elasticamente, ossia la radiazione emessa ha la stessa frequenza della radiazione incidente (effetto Rayleigh) e la restante parte può essere diffusa anelasticamente (effetto Raman), ovvero viene diffusa con una frequenza più alta o più bassa di quella del fascio incidente e per la conservazione dell'energia la frequenza angolare ω' della radiazione emessa è data da

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + (E_a - E_b) \quad (3.1)$$

Quando una radiazione monocromatica con un numero d'onda ν_0 è incidente sui sistemi, la maggior parte di essa viene trasmessa senza variazioni, mentre una parte, tipicamente piccola, viene diffusa. Se si analizza il contenuto in frequenza della radiazione diffusa, si osserverà la presenza non solo del numero d'onda ν_0 associato alla radiazione incidente ma anche, in generale, di coppie di nuovi numeri d'onda del tipo $\nu = \nu_0 + \nu_M$. Nei sistemi molecolari, i numeri d'onda ν_M si trovano negli intervalli associati alle transizioni tra i livelli rotazionale, vibrazionale ed elettronico. La diffusione della radiazione da parte di un sistema atomico deve essere almeno un processo di secondo ordine. Infatti, dopo un iniziale assorbimento di un fotone ad energia $\hbar\omega$, con conseguente foto-eccitazione dell'atomo (o molecola) da uno stato a ad uno stato n, in seguito il sistema atomico emette un fotone di energia $\hbar\omega'$ e viene diseccitato dallo stato n ad uno stato finale b. E' un processo che non implica necessariamente la presenza di uno stato elettronico che faccia da tramite nel processo di transizione[5].

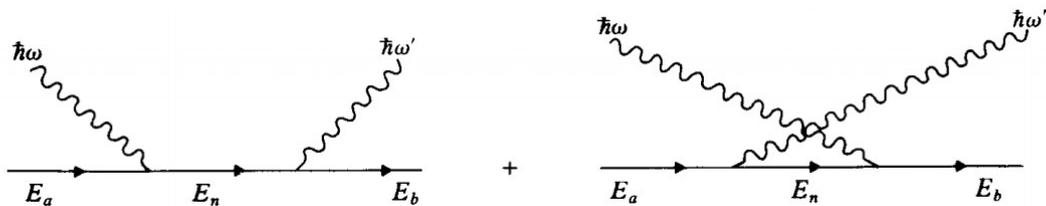


Figura 3.1. I due termini del secondo ordine nella diffusione dei fotoni da parte dei sistemi atomici.[3]

Nel caso dello scattering Raman la sezione d'urto può essere descritta dalla relazione

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \omega \omega'^3 \left| \sum_{i=0} \left(\frac{m}{e^2} \right) \frac{(\epsilon' \cdot D_{bn})(\epsilon \cdot D_{na})}{E_n - E_a - \hbar\omega} + \frac{(\epsilon \cdot D_{bn})(\epsilon' \cdot D_{na})}{E_n - E_a + \hbar\omega} \right|^2 \quad (3.2)$$

dove

$$r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{mc^2} = 2.85 * 10^{-15} m \quad (3.3)$$

è il raggio classico dell'elettrone, ϵ e ϵ' sono i vettori di polarizzazione dei fotoni negli stati iniziale e finale, la somma su n nella (3.2) è su tutti i possibili stati intermedi. Se l'energia dei fotoni incidenti è tale che $\hbar\omega = E_n - E_a$, dove E_n è uno dei possibili stati intermedi, il primo termine nella formula della sezione d'urto (3.2) diventa infinito. Ciò è dovuto al fatto che nell'ottenere l'equazione (3.2) si è trascurata l'indeterminazione sull'energia del livello E_n . Nel caso di larghezza di riga finita pari a Γ_n , di questo livello, sostituendo E_n , con $E_n - i\Gamma_n/2$, si trova il corretto comportamento della sezione trasversale nella regione $\hbar\omega = E_n - E_a$. Per le regole di selezione del dipolo elettrico, lo stato intermedio n deve avere parità opposta a ciascuno degli stati a e b . Quindi lo scattering Raman non cambia la parità dell'atomo o della molecola, e le regole di selezione sono date da $\Delta J = 0, \pm 2$. Se lo stato iniziale a del sistema atomico è lo stato fondamentale, lo stato finale b deve avere energia maggiore, per cui $\omega' < \omega$. In questo caso la riga spettrale osservata è detta riga di Stokes. Se lo stato iniziale a del sistema atomico è uno stato eccitato, lo stato finale b può avere un'energia maggiore o minore. In quest'ultimo caso $\omega' > \omega$ e la riga spettrale corrispondente è nota come riga anti-Stokes. Affinché lo scattering Raman avvenga con forza apprezzabile, gli stati intermedi n dovrebbero avere energie ravvicinate E_n , anch'esse vicine a E_a o E_b , poiché in questo caso i denominatori di energia in (3.2) sono piccoli. Questa condizione è soddisfatta dai livelli rotazionali-vibrazionali nelle molecole. Si nota che l'effetto Raman non richiede l'esistenza di un momento di dipolo elettrico permanente, ma piuttosto che un momento di dipolo elettrico dovrebbe essere sviluppato sotto l'influenza del campo di radiazione. Per questo motivo, si osservano righe Raman per molecole simmetriche come H_2, O_2, \dots che non mostrano spettri rotazionali e vibrazionali puri senza un cambiamento di stato elettronico. Un diagramma schematico del livello di energia per lo spettro Raman rotazionale è mostrato nella figura seguente insieme al corrispondente spettrogramma.

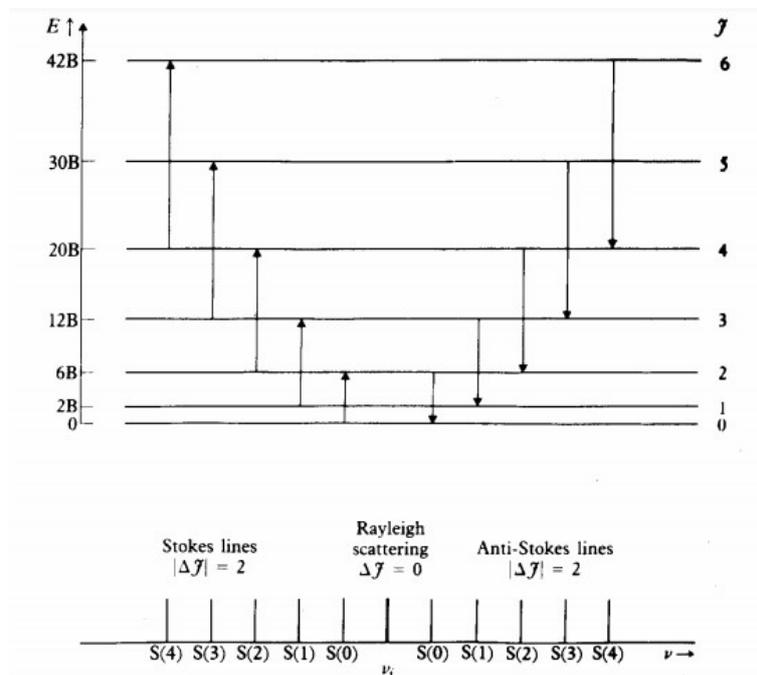


Figura 3.2. Uno spettro Raman per le transizioni rotazionali. La luce diffusa contiene una linea alla frequenza ν_i , dovuta alla diffusione di Rayleigh=0, e le linee equidistanti su entrambi i lati dovute alla diffusione Raman con $|\Delta J|=2$. Le transizioni con $|\Delta J| = 2$ sono spesso chiamate ramo S e sono numerate dal valore J al livello inferiore.[3]

L'importanza del displacement in termini di cross section Raman riguarda il fatto che aumentando la cross section si abbia accesso a nuovi possibili transizioni, di conseguenza possono aumentare o diminuire le possibili transizioni accessibili al sistema aumentando o diminuendo la cross section.

Capitolo 4

Conclusione

Nel corso di questa dissertazione si è studiato il ruolo del displacement in processi di assorbimento e scattering Raman. Sfruttando il principio di Franck-Condon è possibile disaccoppiare il moto elettronico da quello nucleare, e sono state quindi studiate transizioni elettroniche considerando nullo il moto atomico. È stato mostrato analiticamente e graficamente quale sia l'andamento della probabilità di assorbimento molecolare nel caso in cui venga inserito il displacement, verificando come variano le transizioni accessibili al sistema attraverso l'introduzione di un displacement adimensionale \tilde{d} , ovvero un sistema molecolare displaced lungo un modo normale è un sistema che cambia la propria struttura lungo le direzioni (autovettori) del modo normale dopo la fotoeccitazione (promozione da ground state a stato elettronico eccitato dopo l'assorbimento di luce). Nello specifico, sono stati analizzati gli integrali di overlap per transizioni $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$ e $1 \rightarrow 1$ per un sistema di un oscillatore armonico unidimensionale nel caso di un singolo valore di displacement ed è stato analizzato come diminuisca la probabilità di transizione agli stati energetici più bassi aumentando il valore del displacement.

Si riporta la forma analitica degli integrali di transizione per le tre transizioni trattate precedentemente:

$$P_{00}^d = \int \phi_0^{d*} \cdot \phi_0 dx = e^{-\frac{\tilde{d}^2}{2}} \quad (4.1)$$

$$P_{01}^d = \int \phi_0^* \cdot \phi_1^d dx = e^{-\frac{\tilde{d}^2}{2}} * \tilde{d} \quad (4.2)$$

$$P_{11}^d = \int \phi_1^* \cdot \phi_1^d dx = e^{-\frac{\tilde{d}^2}{2}} * (1 - \tilde{d}^2). \quad (4.3)$$

Considerando forme di riga lorentziane per le diverse transizioni è stato quindi mostrato come lo spettro di assorbimento sia costituito dalla somma di lorentziane, la cui ampiezza è determinata dagli integrali di overlap per le prime due transizioni presentate, quindi $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$, mostrando come sia maggiormente piccata quella per la transizione dal ground state elettronico al ground state vibrazionale sull'elettronico eccitato.

Il principio di Franck-Condon permette di analizzare le proprietà degli atomi e delle molecole in cui si considerano il nucleo dell'atomo (o molecola) fermo rispetto ai movimenti degli elettroni quindi avviene un adattamento della configurazione dei nuclei in seguito al raggiungimento dell'equilibrio della configurazione elettronica. Il principio di Franck-Condon mette inoltre in relazione la probabilità di una transizione vibrazionale alla sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionali. L'ipotesi fatta da Condon di considerare i nuclei "fissi" permette di considerare i processi di transizione elettronica dei processi di transizione verticali su curve di energie

potenziali elettroniche.

Per quanto riguarda i 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 è strettamente legata all'overlap delle funzioni d'onda tra stati vibrazionali di ground ed excited state. 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 (riga spettrale di Stokes); può avere energia maggiore o minore rispetto a quella iniziale se l'atomo si trova inizialmente in uno stato eccitato (riga spettrale di anti-Stokes). In questo caso il displacement ha un'importanza in quanto viene aumentato o diminuito il numero di transizioni accessibili a seguito di un aumento o diminuzione della cross section Raman.

Bibliografia

- [1] Sakurai, J. Modern Quantum Mechanics 2Nd Edition. Person New International edition (2014).
- [2] Grant R. Fowles, Introduction to Modern Optics. Dover Publications Inc (1990).
- [3] Bransden, B. H., Joachain, C. J., and Plivier, T. J. Physics of atoms and molecules. Pearson education (2003).
- [4] Loudon, R. The quantum theory of light. OUP Oxford (2000).
- [5] Derek A. Long, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, John Wiley Sons (2002).
- [6] The Franck-Condon Principle. (2021, October 19).
<https://chem.libretexts.org/@go/page/13670>
- [7] The Franck-Condon Factor. NC State University
[http://stemed.site/NCSU/CH454/lab4/Franck\\$_Condon\\$_Factor.pdf](http://stemed.site/NCSU/CH454/lab4/Franck$_Condon$_Factor.pdf)