

molecola biatomica modello

2 nuclei diversi (solo per numero atomico), 1 solo elettrone

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{Z_1}{\left| \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right|} - \frac{Z_2}{\left| \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right|} + \frac{Z_1 Z_2}{R} \quad ; \quad \hat{\mathcal{H}} |\Phi\rangle = \mathcal{E} |\Phi\rangle$$

$$\hat{h}^e = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{Z_1}{\left| \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right|} - \frac{Z_2}{\left| \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right|} \quad ; \quad \hat{h}^e |i\rangle_{e;N} = \varepsilon_i^e(R) |i\rangle_{e;N}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_i^{BO} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + \varepsilon_i^e(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R} \quad ; \quad \hat{\mathcal{H}}_i^{BO} |i\nu\rangle_N = \mathcal{E}_{i\nu}^{BO} |i\nu\rangle_N$$

$$|\Phi\rangle \simeq |\Phi\rangle^{BO} = |i\nu\rangle = |i\rangle_{e;N} |i\nu\rangle_N \quad ; \quad \mathcal{E} \simeq \mathcal{E}_{i\nu}^{BO}$$

dipolo elettrico e suo elemento di matrice fra due diversi stati di Born e Oppenheimer

$$\begin{aligned}\vec{D}_{i\nu, i'\nu'} &= \langle i\nu | Z_1 \left(-\frac{\vec{R}}{2} \right) + Z_2 \left(\frac{\vec{R}}{2} \right) - \vec{r} | i'\nu' \rangle = \langle i\nu | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} - \vec{r} | i'\nu' \rangle \\ &= {}_N \langle i\nu | {}_{e;N} \langle i | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} - \vec{r} | i' \rangle_{e;N} | i'\nu' \rangle_N\end{aligned}$$

siccome gli elettroni sono molto più veloci dei nuclei, l'elemento di matrice fra gli autostati dell'hamiltoniana elettronica va valutato per primo, e il risultato è una funzione delle sole coordinate nucleari; di questa funzione si calcola l'elemento di matrice fra gli stati nucleari

$$\begin{aligned}&= {}_N \langle i\nu | {}_{e;N} \langle i | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} | i' \rangle_{e;N} - {}_{e;N} \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e;N} | i'\nu' \rangle_N \\ &= {}_N \langle i\nu | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} \delta_{ii'} - {}_{e;N} \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e;N} | i'\nu' \rangle_N\end{aligned}$$

$$\vec{D}_{i\nu, i'\nu'} = {}_N\langle i\nu | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} \delta_{ii'} - {}_{e;N}\langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e;N} | i'\nu' \rangle_N$$

$$= \begin{cases} {}_N\langle i\nu | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} - {}_{e;N}\langle i | \vec{r} | i \rangle_{e;N} | i'\nu' \rangle_N & i = i' \\ {}_N\langle i\nu | & - {}_{e;N}\langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e;N} | i'\nu' \rangle_N & i \neq i' \end{cases}$$

nel caso $i = i'$ l'operatore del quale si deve calcolare l'elemento di matrice fra due diversi stati nucleari (relativi allo stesso stato elettronico) è il momento di dipolo istantaneo della molecola neutra, somma del dipolo nucleare e del valor medio del dipolo elettronico preso quando i nuclei sono fermi a distanza R ; in una molecola omonucleare questo dipolo è zero per simmetria, il che proibisce transizioni roto-vibrazionali sullo stesso stato elettronico; se la molecola è eteronucleare, il dipolo istantaneo della molecola neutra non è zero e le transizioni roto-vibrazionali sullo stesso stato elettronico sono permesse.

$$\vec{D}_i(\vec{R}) = \frac{1}{2}(Z_2 - Z_1)\vec{R} - e_{;N}\langle i | \vec{r} | i \rangle_{e;N} = D_i(R) \hat{R}$$

Nelle molecole biatomiche la direzione del dipolo istantaneo coincide con l'asse molecolare e determina la parte angolare (versore) dell'elemento di matrice che dà luogo alla regola di selezione $\Delta\ell_R = \pm 1$.

Nelle molecole biatomiche omonucleari $D_i(R)$, funzione della sola coordinata internucleare, è zero per simmetria a qualunque distanza internucleare (vedi slide precedente): su uno stesso stato elettronico sia le transizioni puramente rotazionali sia quelle roto-vibrazionali sono vietate e non si osservano.

Nelle molecole biatomiche eteronucleari la funzione $D_i(R)$ non è zero; se la sviluppo in serie di Taylor

$$D_i(R) = D_i(R_i) + \left. \frac{\partial D_i}{\partial R} \right|_{R=R_i} \cdot (R - R_i) + \dots$$

al primo ordine intorno alla distanza di equilibrio e poi la metto nel sandwich fra due stati vibrazionali, il primo termine restituisce il dipolo della molecola neutra alla distanza di equilibrio moltiplicato per una delta di Kronecker dei due numeri quantici vibrazionali coinvolti, il che equivale alla regola di selezione $\Delta n_R = 0$; il secondo termine dello sviluppo dà luogo alla regola di selezione $\Delta n_R = \pm 1$, ricavabile in modo immediato dagli operatori di innalzamento e abbassamento dell'oscillatore armonico.

Su uno stesso stato elettronico $i = i'$ per la parte vibrazionale delle transizioni roto-vibrazionali vale quindi la regola di selezione $\Delta n_R = 0, \pm 1$.

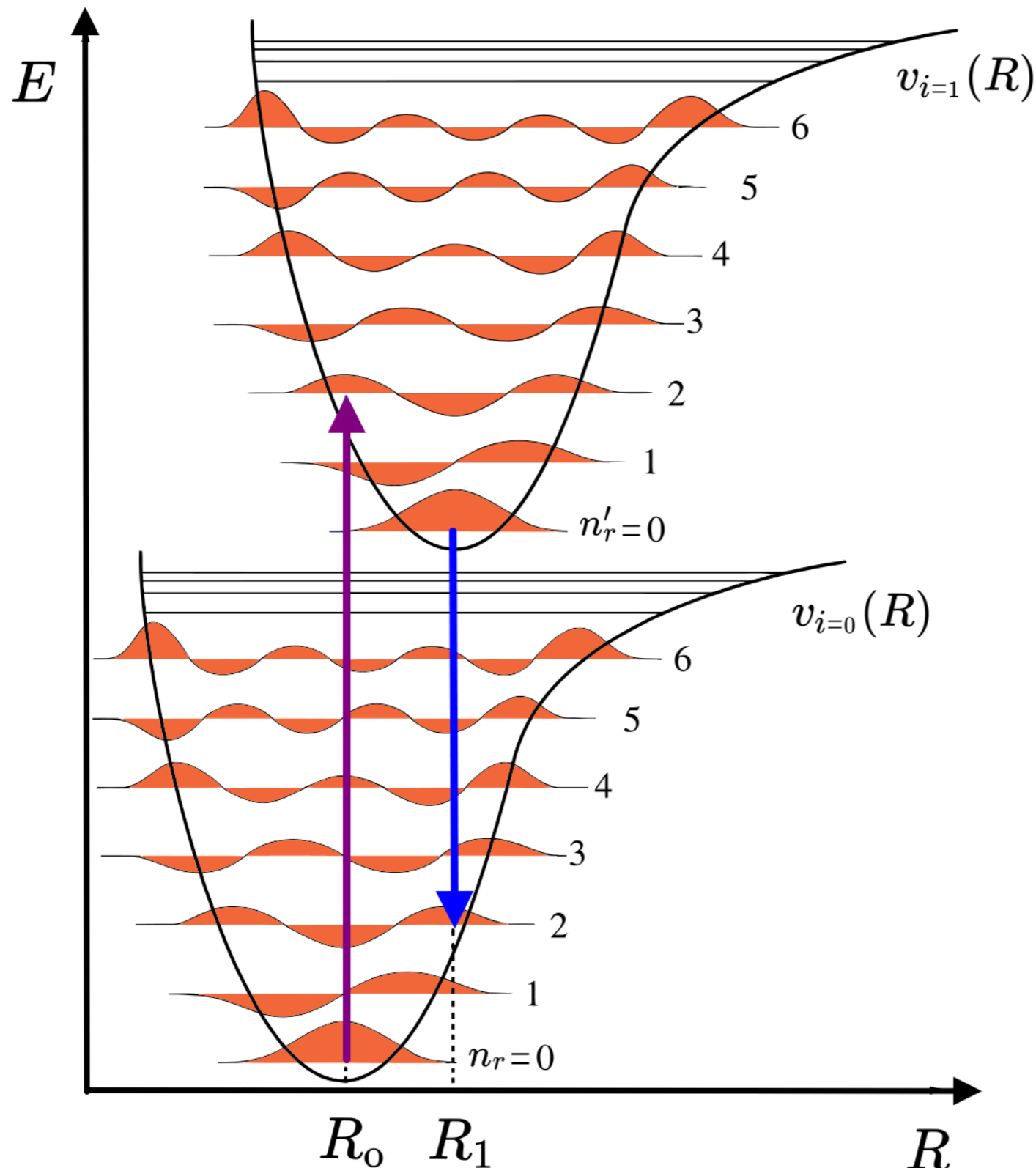
$$\begin{aligned}
i \neq i' \quad : \quad \vec{D}_{i\nu, i'\nu'} &= -_N \langle i \nu | e;_N \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e;_N} | i' \nu' \rangle_N = -_N \langle i \nu | \vec{M}_{ii'}(\vec{R}) | i' \nu' \rangle_N \\
&= -_N \langle i \nu | \vec{M}_{ii'}(\vec{R}) | i' \nu' \rangle_N = -_N \langle i \nu | M_{ii'}(R) \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \nu' \rangle_N \\
&= -_N \langle i n_R | M_{ii'}(R) | i' n'_R \rangle_N \cdot {}_N \langle i \ell_R | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \ell'_R \rangle_N \\
&\simeq - M_{ii'}(R_i) \cdot {}_N \langle i n_R | i' n'_R \rangle_N \cdot {}_N \langle i \ell_R | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \ell'_R \rangle_N
\end{aligned}$$

nel caso $i \neq i'$ una transizione elettronica-roto-vibrazionale risulta permessa se (come nell'atomo) fra i due stati elettronici di partenza e di arrivo non è nullo l'elemento di matrice dell'operatore dipolo elettronico $\vec{M}_{ii'}(\vec{R}) = {}_{e;_N} \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e;_N}$ (che non dipende dalla scelta dell'origine perché preso fra due stati elettronici $i \neq i'$); fattorizzandolo nelle sue parti scalare e vettoriale $\vec{M}_{ii'}(\vec{R}) = M_{ii'}(R) \cdot \hat{M}_{ii'}(\hat{R})$ e approssimandone la parte scalare con il valore di equilibrio $M_{ii'}(R_i)$ vediamo che, affinché l'intensità della transizione non sia troppo piccola, deve...

$$\begin{aligned}
i \neq i' \quad : \quad \vec{D}_{i\nu, i'\nu'} &= - {}_N \langle i\nu | e; {}_N \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e; {}_N | i'\nu' \rangle_N = - {}_N \langle i\nu | \vec{M}_{ii'}(\vec{R}) | i'\nu' \rangle_N \\
&= - {}_N \langle i\nu | \vec{M}_{ii'}(\vec{R}) | i'\nu' \rangle_N = - {}_N \langle i\nu | M_{ii'}(R) \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i'\nu' \rangle_N \\
&= - {}_N \langle i n_R | M_{ii'}(R) | i' n'_R \rangle_N \cdot {}_N \langle i \ell_R | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \ell'_R \rangle_N \\
&\simeq - M_{ii'}(R_i) \cdot {}_N \langle i n_R | i' n'_R \rangle_N \cdot {}_N \langle i \ell_R | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \ell'_R \rangle_N
\end{aligned}$$

...essere non troppo piccola anche la sovrapposizione (prodotto scalare) fra stato nucleare di partenza e stato nucleare di arrivo; ciò accade quasi esclusivamente per transizioni “verticali”, classicamente interpretabili con salti elettronici così veloci che durante il salto i nuclei restano praticamente fermi, perché l’oscillatore armonico quantistico ha il massimo di probabilità agli estremi dell’oscillazione, proprio come l’oscillatore classico (principio di Franck e Condon).

conseguenze del fattore ${}_N \langle i n_R | i' n'_R \rangle_N$: principio di Franck e Condon (1926)



fotoluminescenza

fluorescenza
fosforescenza

l'emissione di fotoni

avviene solo dal più basso stato vibrazionale dello stato eccitato elettronico, **ovvero** la lunghezza d'onda di emissione è indipendente dalla lunghezza d'onda di assorbimento

come fa la molecola eccitata

a scendere dallo stato eccitato elettronico e vibrazione in cui arriva con la transizione "verticale" fino allo stato fondamentale vibrazionale dello stato eccitato elettronico?
con vari processi, ma principalmente rilassamento vibrazionale (non radiativo), consistente nello scambio di calore con altre molecole circostanti (ritorno alla distribuzione Maxwell-Boltzmann)

Come il numero quantico nucleare ν riassume i numeri quantici n_R, ℓ_R , così per gli stati elettronici il simbolo i implica un numero quantico principale, un numero quantico angolare (modulo della proiezione lungo l'asse molecolare del momento angolare elettronico, spesso indicato con Λ) e un numero quantico di spin. Però ℓ_R è un buon numero quantico dell'intera molecola (e non solo della parte nucleare) soltanto quando $\Lambda = 0$; se è $\Lambda = 0$ sia nello stato elettronico di partenza sia in quello di arrivo (cioè se sono tutti e due stati Σ), le regole di selezione di una molecola biatomica si semplificano molto: provengono solo dall'elemento di matrice nucleare ${}_N \langle i \ell_R | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \ell'_R \rangle_N$ che, per la natura vettoriale di $\hat{M}_{ii'}(\hat{R})$, implica per il momento angolare nucleare la regola di selezione $\Delta \ell_R = \pm 1$ (oltre a $\Delta S = 0$, conservazione dello spin elettronico totale, visto che lo spin non figura nell'hamiltoniana). Per le molecole omonucleari la parità detta una ulteriore regola di selezione: i due stati elettronici coinvolti nella transizione devono avere parità opposta. Se invece $\Lambda \neq 0$ per uno o ambedue gli stati elettronici coinvolti nella transizione, le cose si complicano: ℓ_R non è un buon numero quantico e non riusciamo più a scrivere in modo semplice gli elementi di matrice; ma possiamo convincerci, sulla base della natura vettoriale della radiazione elettromagnetica, che la regola di selezione è ora $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta \Lambda = 0, \pm 1$, dove J è il momento angolare totale (nucleare + elettronico) della molecola.