

Assorbimento di fotoni e passaggio a stati eccitati

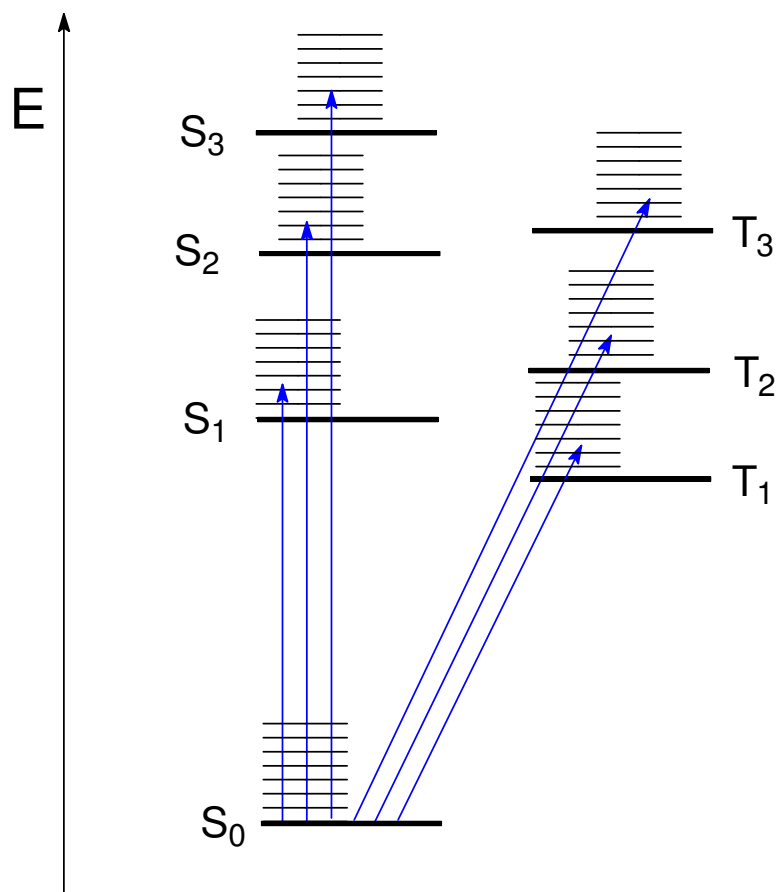


Diagramma di Jablonski

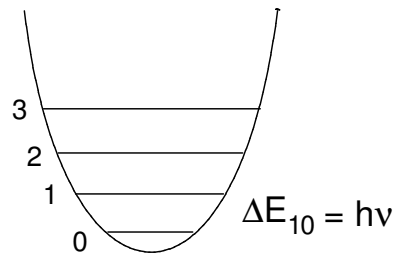
- possibili processi di eccitazione (assorbimento, $\nu = \Delta E/h$)

Condizione necessaria: $h\nu = \Delta E$

- Sufficiente?
- Probabilità uguale per tutti i processi?

Boltzmann

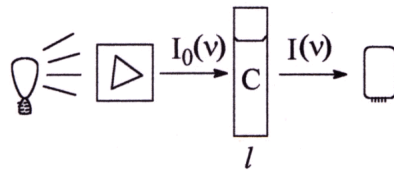
$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{kBT}}$$



valore di ν (cm^{-1})	popol. $v = 0$ a T amb.
500	~90%
1500	~99%
3000	~100%

A temperatura ambiente, allo stato fondamentale tutte le molecole si trovano praticamente sul livello vibrazionale $v=0$

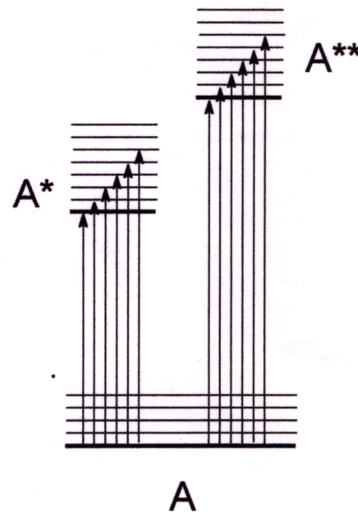
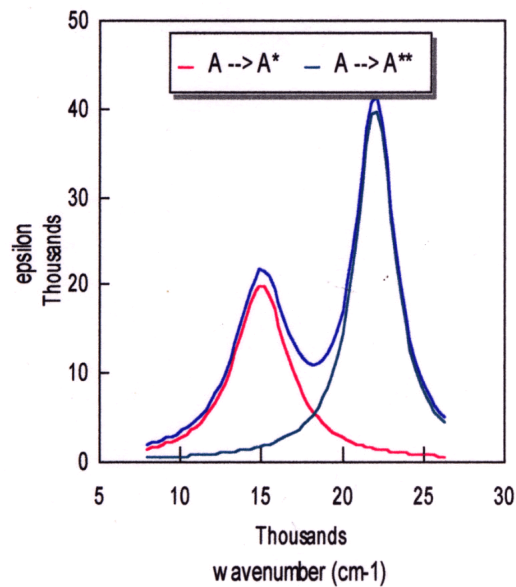
Assorbimento di luce: aspetti sperimentali (spettro di assorbimento)



Lambert-Beer

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon[C]l}$$

Spettro di assorbimento



1) Le sotto-transizioni (componenti vibrazionali) di una transizione elettronica hanno probabilità variabile; dalla loro sovrapposizione nasce una **banda** di assorbimento

2) Per diverse transizioni elettroniche, la probabilità complessiva (integrata) è diversa

Molecule

– Ψ_1 and Ψ_2 are stationary states of the system .

Molecule + light ($h\nu$):

– The system is perturbed by the electric field (E) of radiation:

$$H = H_{\text{mol}} + H' \quad H' = E \mu \quad (\mu: \text{electron dipole moment})$$

– Ψ_1 and Ψ_2 are *non-stationary* states of the system .

– the system can be described by a time-dependent Ψ

$$\Psi = a_1(t)\Psi_1 + a_2(t)\Psi_2 \quad H\Psi = -(h/2\pi i) \partial\Psi/\partial t$$

– provided that $h\nu = E_2 - E_1$, the state of the system evolves in time from

Ψ_1 to Ψ_2 , with a probability given by:

$$\partial(a_1^* a_2)/\partial t = \rho B_{12} \quad B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{12}|^2$$

where $|\mu_{12}|$ is the *transition moment*

$$|\mu_{12}| = \int \Psi_1 \mu \Psi_2 dq$$

Band Intensity and Transition Moment

The integrated intensity of an absorption band I is related to the transition moment μ_{12} by:

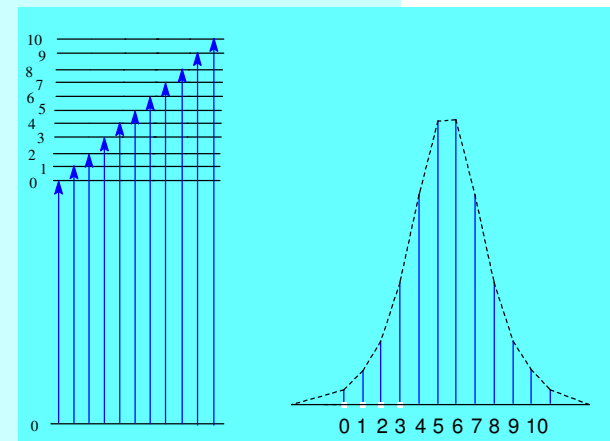
$$I = \int \epsilon d\nu = (Nh / 2.303) \nu_{12} B_{12}$$

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{12}|^2$$

For a molecular system, neglecting *vibronic coupling* and *spin-orbit coupling*,

$$\mu_{12} = \int \Psi_1 \mu \Psi_2 dq \int S_1 S_2 d\xi \sum_n \int X_1^0 X_2^n dQ$$

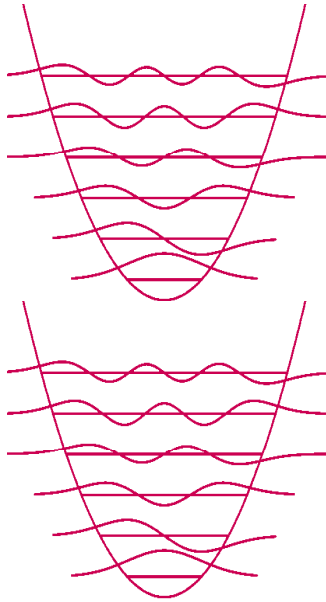
where \sum_n extends over all the vibrational levels of the upper state.



The $\int X_1^0 X_2^n dQ$ integrals are called the **Franck-Condon** terms. It can be shown that

$$\sum_0^\infty \int X_1^0 X_2^n dQ = 1$$

so that the Franck-Condon factor does not affect the integrated intensity.



Esempio: curve di potenziale
identiche per stato
fondamentale e eccitato

Stesso oscillatore armonico:
autofunzioni orto-normali

$$\int X_0^0 X_1^0 = 1, \int X_0^0 X_1^n = 0$$

Con curve di potenziale diverse per stato fondamentale e eccitato, si può dimostrare che vale lo stesso risultato

Selection Rules

Selection rules are definitions of cases where $\mu_{12} = 0$ and, thus, the electronic transition is *forbidden*. Selection rules are related to:

Spin $\int S_1 S_2 d\xi = 0$

Symmetry $\int \Psi_1 \mu \Psi_2 dq = 0$

Regola di Selezione di spin

$$S_i \neq S_f \quad \Rightarrow \quad \langle S_i \times S_f \rangle = 0$$

Sono **proibiti** tutti i processi fra stati di **diverso spin**

Vero in assenza di **accoppiamento spin-orbita**. In presenza,

$$\text{”singoletto”} \quad \Psi_i = \Psi_S + \lambda \Psi_T$$

$$\text{”tripletto”} \quad \Psi_f = \Psi_T + \lambda \Psi_S$$

$$\lambda = \frac{\langle \Psi_S | H_{so} | \Psi_T \rangle}{| E_T - E_S |} \quad H_{so} \propto Z^4$$

L'a.s-o. aumenta rapidamente col numero atomico degli atomi presenti

Le regole di selezione di spin sono complessivamente molto stringenti. Per tipiche molecole organiche, la riduzione di ϵ_{\max} è di 5-6 ordini di grandezza, e le transizioni spin-proibite sono praticamente non-osservabili in assenza di atomi “pesanti”.

Spin-orbit coupling is effective between states related by a *rotation* of electronic charge:

GS \rightarrow π - π^* NO
 GS \rightarrow n - π^* YES
 π - $\pi^* \rightarrow$ n - π^* YES

Character table for point group C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
A ₁	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2	z^3, x^2z, y^2z
A ₂	+1	+1	-1	-1	R_z	xy	xyz
B ₁	+1	-1	+1	-1	x, R_y	xz	xz^2, x^3, xy^2
B ₂	+1	-1	-1	+1	y, R_x	yz	yz^2, y^3, x^2y

Simple atomic analogue:

$$\begin{array}{l}
 \boxed{p_x} \rightarrow \boxed{p_y} \quad m_l = 0 \rightarrow 1 \\
 \boxed{\uparrow} \rightarrow \boxed{\downarrow} \quad m_s = 1/2 \rightarrow -1/2 \\
 \hline
 m_l + m_s = 1/2 \rightarrow 1/2
 \end{array}$$

charge rotation permits
 conservation of (total) angular momentum

Regole di selezione di simmetria

$$\Gamma(\Psi_i) \times \Gamma(\Psi_f) = \Gamma(\mu) \quad \Rightarrow \quad \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle \neq 0$$

Se Ψ_i è totalsimmetrico (closed -shell), sono **permesse** solo transizioni a stati Ψ_f con la **stessa simmetria** di μ (μ_x, μ_y, μ_z).

Se la molecola appartiene a un gruppo centrosimmetrico, sono **permesse** solo transizioni fra stati di **parità diversa** ($g \leftrightarrow u$).

Vero in assenza di **accoppiamento vibronico** (separazione di Born-Oppenheimer fra $\Psi(q)$ e $\chi(Q)$ non valida).

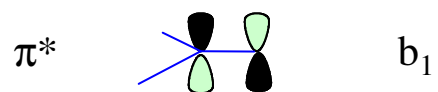
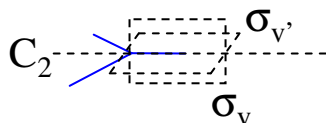
Formalmente, vibrazioni di adatta simmetria si possono accoppiare alla transizione elettronica rendendo

$$\langle \Psi_i | \mu | \chi_f \Psi_f \rangle \neq 0.$$

L' a.v. può essere visto come una perturbazione, che mescola parzialmente nello stato eccitato "proibito" altri stati eccitati "permessi" (si dice che le transizioni proibite "rubano" intensità da quelle permesse).

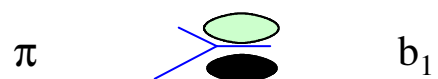
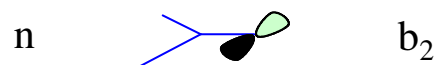
La regola di selezione di simmetria è meno stringente di quella di spin, tipicamente con riduzioni dei valori di ϵ_{\max} di un paio di ordini di grandezza (proibito/permesso)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v (xz)$	$\sigma'_v (yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz



$$n-\pi^* \quad b_2 \times b_1 = A_2$$

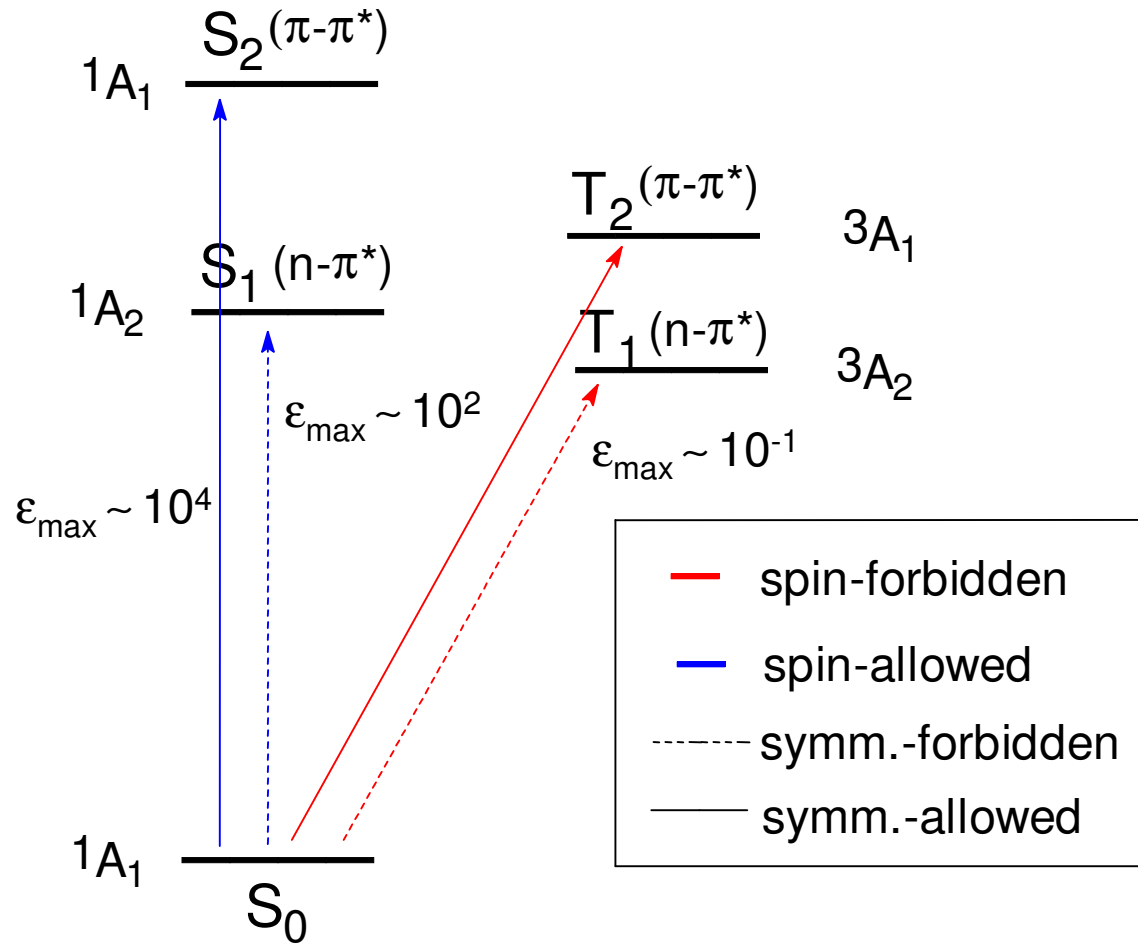
Symmetry forbidden



$$\pi-\pi^* \quad b_1 \times b_1 = A_1$$

Symmetry allowed

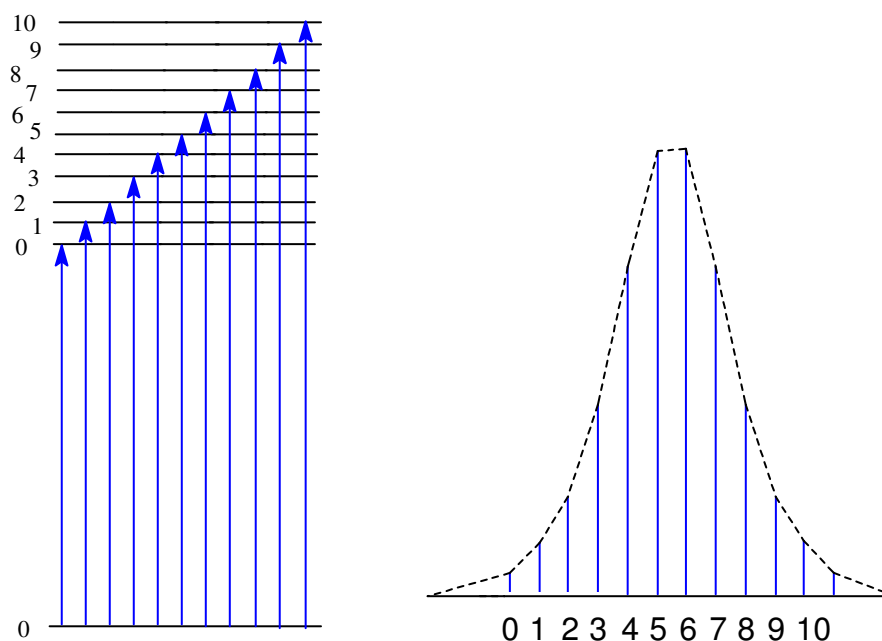
Intensità relative nello spettro di assorbimento della formaldeide



Il fattore di Franck-Condon

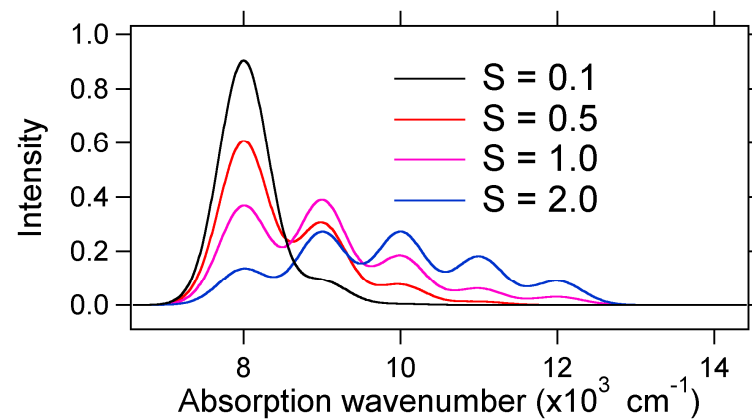
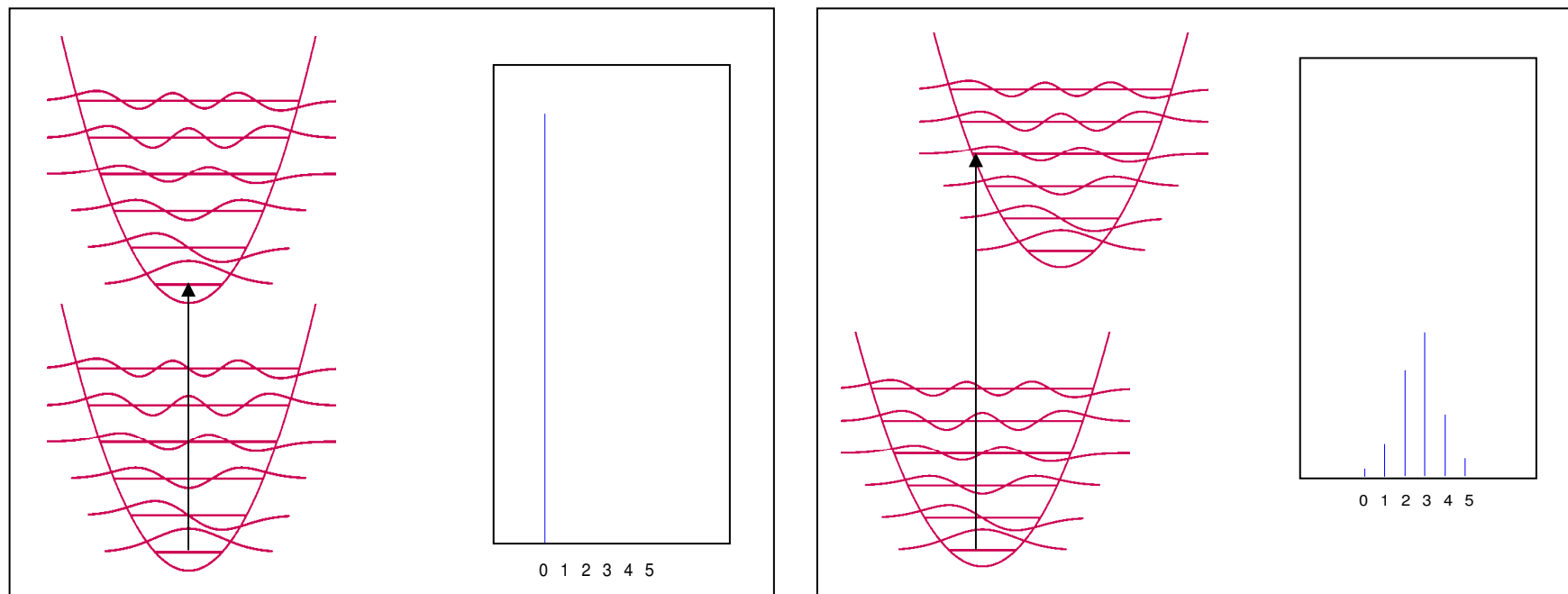
$$\mu_{12} = \int \Psi_1 \mu \Psi_2 dq \int S_1 S_2 d\xi \sum_n X_1^0 X_2^n dQ$$

dato che $\sum_0^\infty X_1^0 X_2^n dQ = 1$, **non** determina l'intensità totale di una transizione elettronica (intensità integrata della banda)



- dato che la probabilità di ogni sottotransizione fra livelli vibrazionali (0 e n) dei due stati elettronici (1 e 2) è proporzionale a $X_1^0 X_2^n$, determina la **forma** (struttura vibrazionale, quando presente) della banda di assorbimento

Franck-Condon Factors: Absorption bandshape and Excited-State Distortion

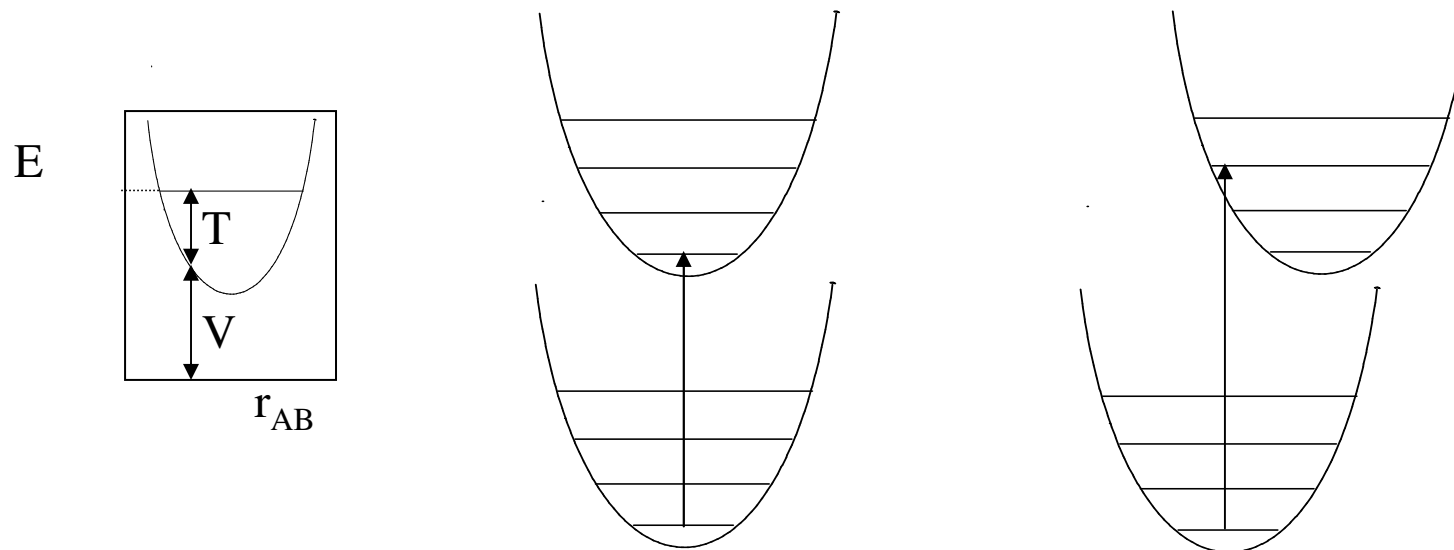


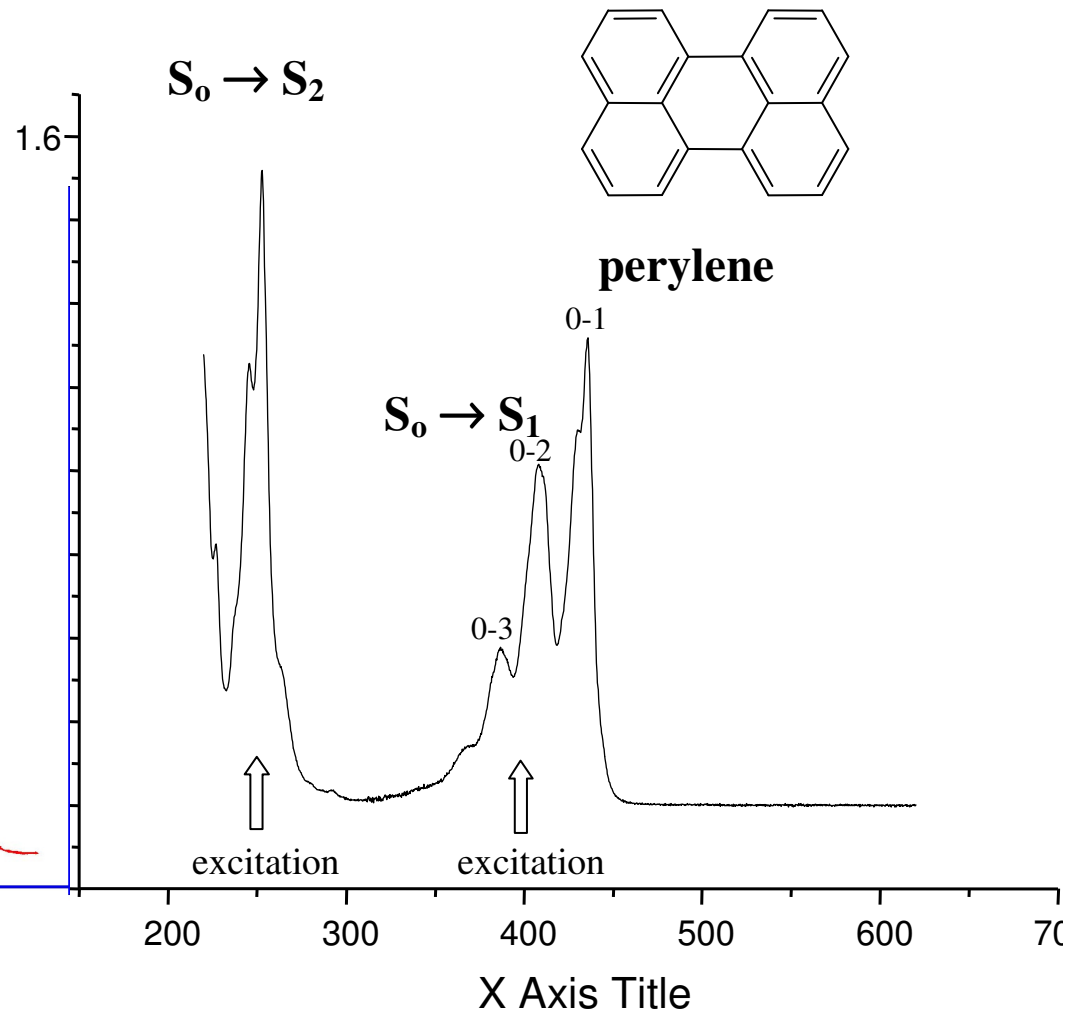
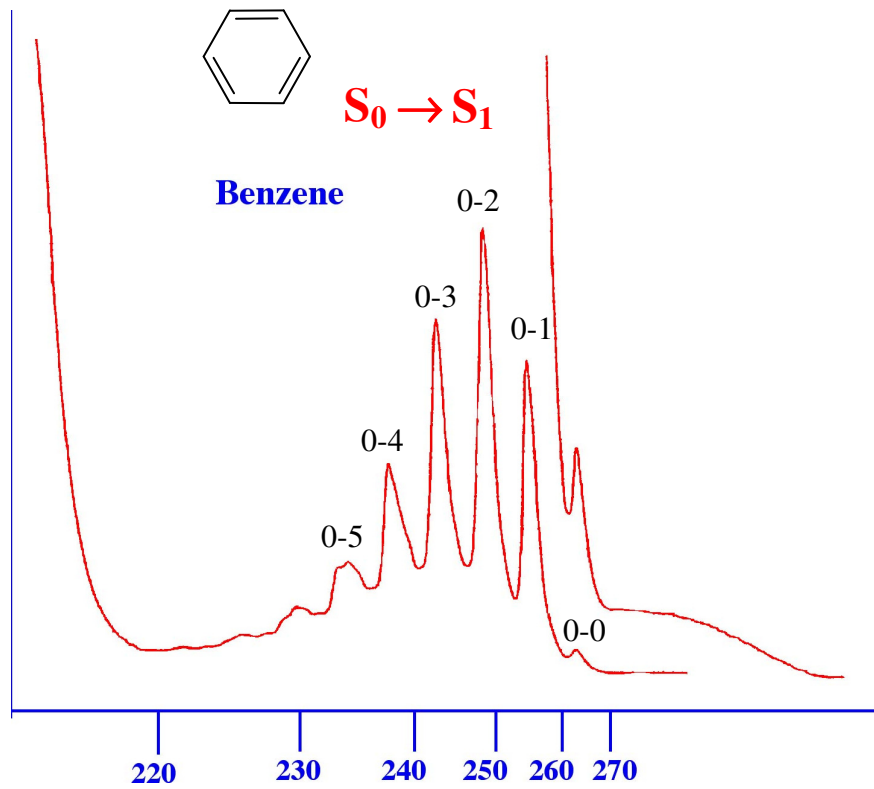
Principio di Franck-Condon Classico

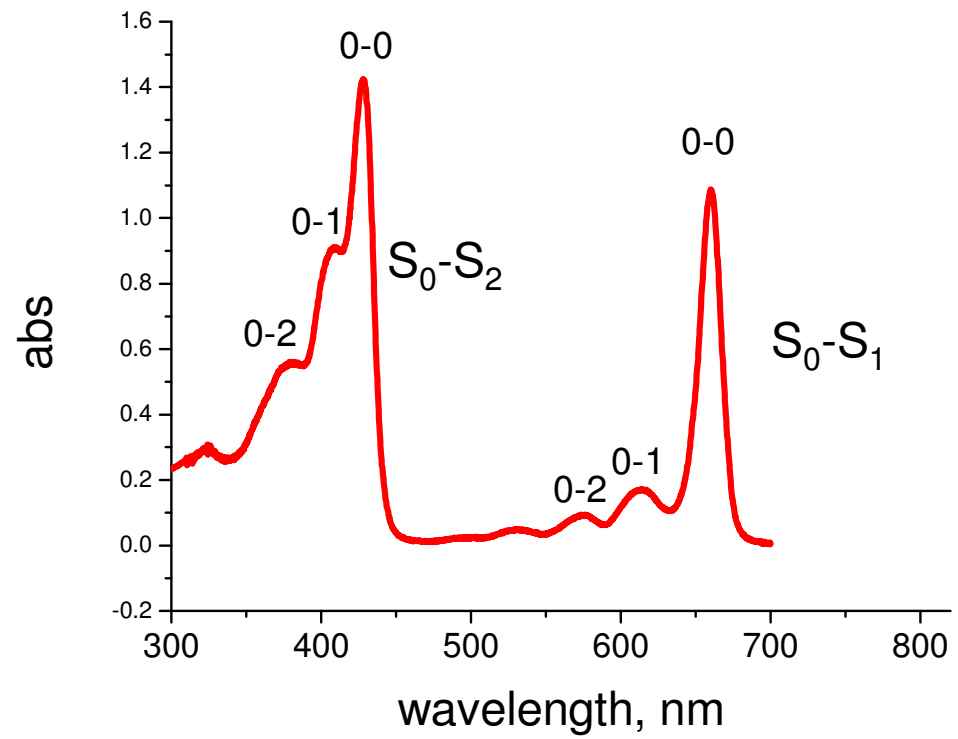
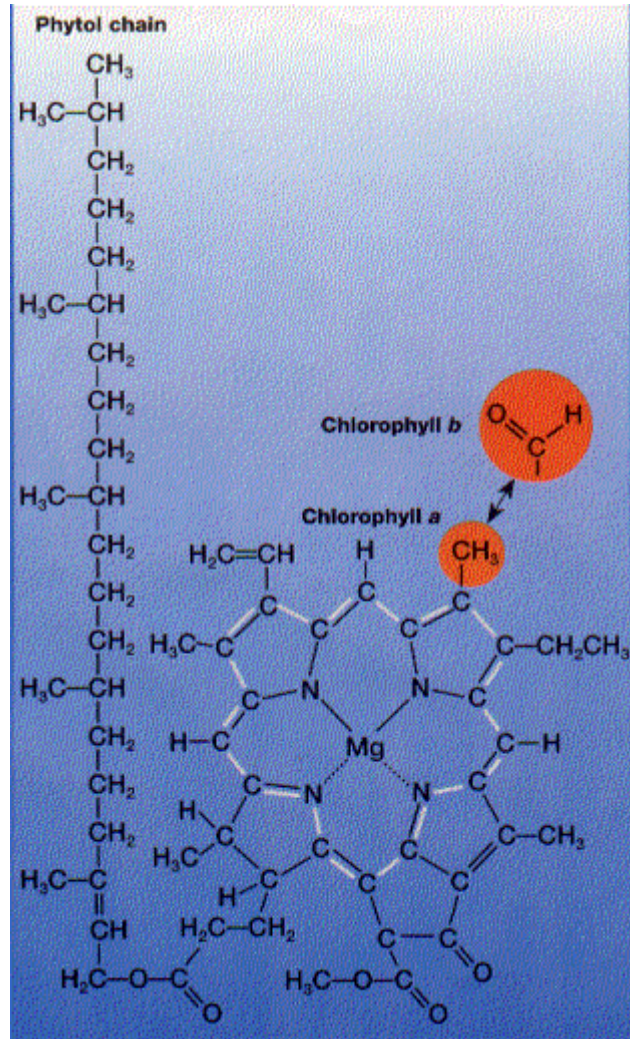
Data la grande differenza di massa fra nuclei ed elettroni,
le transizioni elettroniche sono **istantanee** rispetto ai moti nucleari.

Quindi, durante la transizione **non può cambiare**:

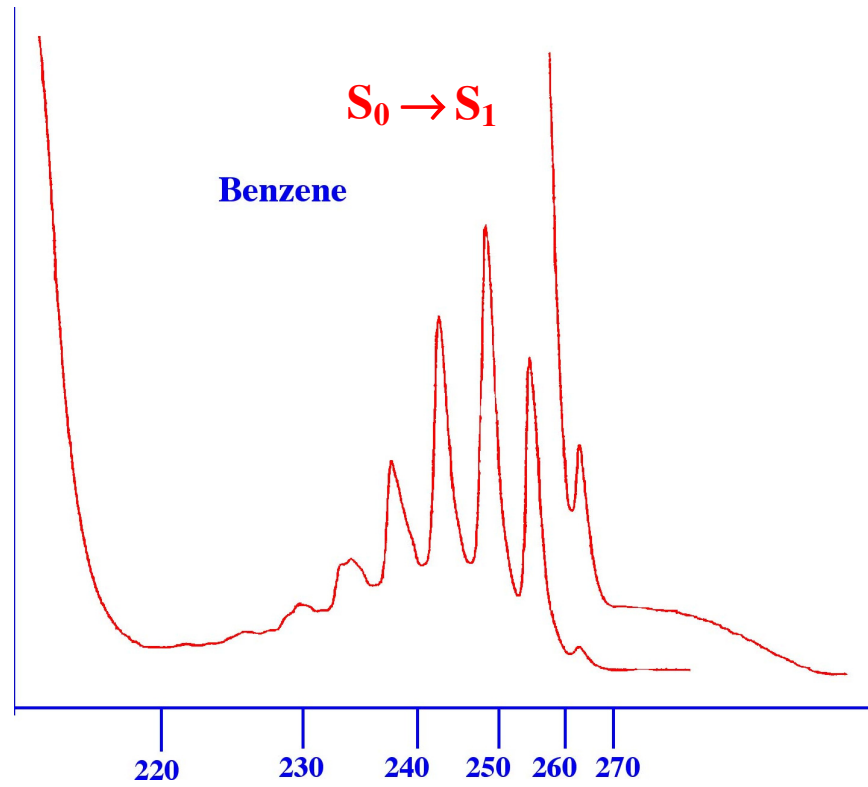
- (1) la posizione dei nuclei (la transizione è “verticale”)
- (2) l'energia cinetica dei nuclei (se in partenza è piccola, deve esserlo anche nel livello di arrivo)







solution



gas

