

Esercizio sul principio Franck-Condon

Esercizio

(13 bis)

Una molecola è formata da 2 atomi uguali con $m = 12$. I primi 2 stati elettronici della molecola hanno energie

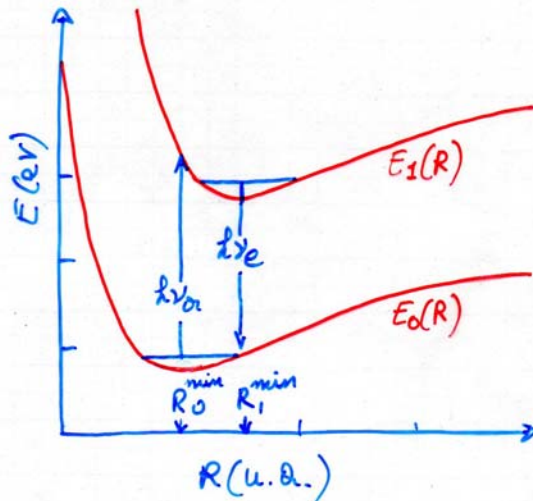
$$E_0(R) = D \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$$

$$E_1(R) = D \left[e^{-2\alpha(R-R_1)} - e^{-\alpha(R-R_1)} \right] + C \quad (1)$$

con C tale che per ogni R , $E_1(R) \gg E_0(R)$. Nelle transizioni $0 \rightarrow 1$ (assorbimento) la riga più intensa si osserva a $h\nu_a = 2.50 \text{ eV}$, mentre nelle $1 \rightarrow 0$ (emissione) si osserva a $h\nu_e = 1.86 \text{ eV}$ (v. figura). Sapendo che:

$D = 5.00 \text{ eV}$, $\alpha = 1 \text{ (u.a.)}^{-1}$, $R_0 = 0.30 \text{ u.a.}$ e $R_1 = 0.80 \text{ u.a.}$, dire:

- quanto vale C in eV e centesimi di eV;
 - a quale stato vibrazionale finale n' corrisponde $h\nu_a$;
 - a quale n ($n=0$) corrisponde la transizione di energia $h\nu_e$;
- In b) e c) si assume che vale l'approssimazione armonica e si trascurino le transizioni rotazionali.
Si noti che le (1) non sono veri potenziali di Morse.



Soluzione

- a) $h\nu_e$ è una transizione Franck-Condon da $E_0(R_0^{\text{min}})$ e $n=0$ a $E_1(R_0^{\text{min}})$ e $n' \neq 0$. La $h\nu_e$ avviene dopo il rilassamento,

da $E_1(R_1^{min})$ e $n=0$ e $E_0(R_1^{min})$ e $n'' \neq 0$.

Bisogna quindi trovare R_0^{min} e R_1^{min} e le energie corrispondenti.

$$\frac{dE_0}{dR} = D \begin{bmatrix} -2\alpha e^{-2\alpha(R-R_0)} & -\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} \\ -2\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} & +\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow e^{-\alpha(R-R_0)} = 2e^{-2\alpha(R-R_0)} \Rightarrow$$

$$2e^{-\alpha(R-R_0)} = 1 \Rightarrow \alpha(R-R_0) = \ln 2 \Rightarrow R_0^{min} = R_0 + \frac{1}{\alpha} \ln 2 = 0.30 + 0.693 \text{ u.e.} = 0.993 \text{ u.e.}$$
 Analogamente

$$\frac{dE_1}{dR} = 0 \Rightarrow R_1^{min} = R_1 + \frac{1}{\alpha} \ln 2 = 0.80 + 0.693 = 1.493 \text{ u.e.}$$

$$E_0(R_1^{min}) = 5 \left(e^{-2(1.493-0.30)} - e^{-(1.493-0.30)} \right) = -1.16 \text{ eV}$$

$$E_1(R_0^{min}) = 5 \left(e^{-2(0.993-0.80)} - e^{-(0.993-0.80)} \right) = -0.71 \text{ eV} + C$$

Inoltre:

$$E_0(R_0^{min}) = D \left[e^{-2 \ln 2} - e^{-\ln 2} \right] = D \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{2} \right] = -\frac{D}{4} = -1.25 \text{ eV}$$

$$E_1(R_1^{min}) = -\frac{D}{4} + C = -1.25 \text{ eV} + C$$

Infine bisogna trovare $h\nu_{vib}$ per ricavare l'energia di punto zero:

$$h\nu_{vib} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = \left. \frac{d^2E}{dR^2} \right|_{R_{min}} = \frac{d}{dR} D \begin{bmatrix} -2\alpha e^{-2\alpha(R-R_0)} & -\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} \\ -2\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} & +\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} \end{bmatrix} \Bigg|_{R_{min}}$$

$$= D \left[4\alpha^2 e^{-2 \ln 2} - \alpha^2 e^{-\ln 2} \right] = D \left(\alpha^2 - \frac{1}{2} \alpha^2 \right) = \frac{D}{2} \alpha^2 = 2.50 \text{ eV} (\text{u.e.})^2$$

$$\mu = \frac{12^2}{2.72} = 6 \text{ u.e.}; h\nu_{vib} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.50 \times 1.6 \times 10^{-12}}{0.94 \times 10^{-8}} \times 6 \times 1.66 \times 10^{-24}} \times 1.05 \times 10^{-27}$$

$$= 1.23 \times 10^{-13}; h\nu_{vib} (\text{eV}) = 1.23 \times 10^{-13} / 1.6 \times 10^{-19} = 7.6 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

Quindi $\frac{1}{2} h\nu_{vib} = 3.8 \times 10^{-2} \text{ eV}$. Per trovare C:

$$h\nu_e = E_1(R_0^{min}) - [E_0(R_0^{min}) + \frac{1}{2} h\nu_{vib}] \Rightarrow$$

$$2.5 = -0.71 + C + 1.25 - 0.038 \Rightarrow C = 2.0 \text{ eV}$$

b) $h\nu_{vib}(n_1 + \frac{1}{2}) = E_1(R_0^{min}) - E_1(R_1^{min}) \Rightarrow n_1 = \frac{-0.71 + 1.25}{0.076} - \frac{1}{2} = 6.6 \approx 7$

c) analog. $n_0 = [E_0(R_1^{min}) - E_0(R_0^{min})] / h\nu_{vib} - \frac{1}{2} = 1.9 \approx 2$