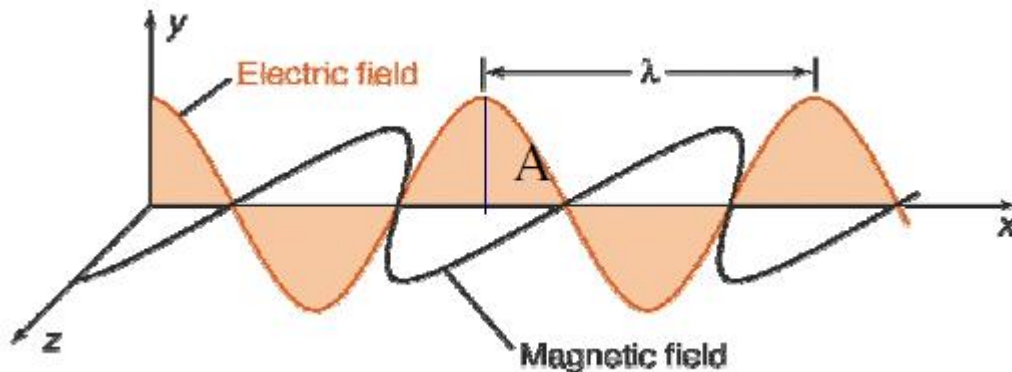


# Spettroscopia : studio dell'interazione REM - materia

Radiazione elettromagnetica : **onda** - **particella**.

**Onda** : un campo elettrico  $\vec{E}$  ed un campo magnetico  $\vec{B}$  oscillanti (la loro ampiezza varia periodicamente nel tempo) mutuamente perpendicolari e perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda

$\vec{E}$  e  $\vec{B}$  oscillano alla stessa frequenza  $\nu$  e procedono nel vuoto con una velocità pari alla  $v$ . della luce ( $c = 3.00 \times 10^8$  m/s).



$$E_y(x,t) = E_0 \cos(kx - \omega t)$$

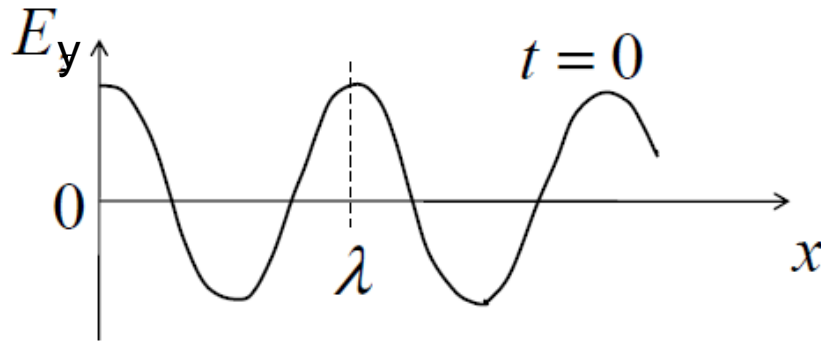
$E_0$  ampiezza max di E

$\omega = 2\pi\nu$  frequenza di oscillazione

$k$  vettore d'onda

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

- Un'onda è **polarizzata linearmente** se il vettore campo elettrico oscilla in ogni istante lungo una sola direzione (y nella figura).
- Il piano formato dalla direzione del campo elettrico e dalla direzione di propagazione è **il piano di polarizzazione** (xy in figura)

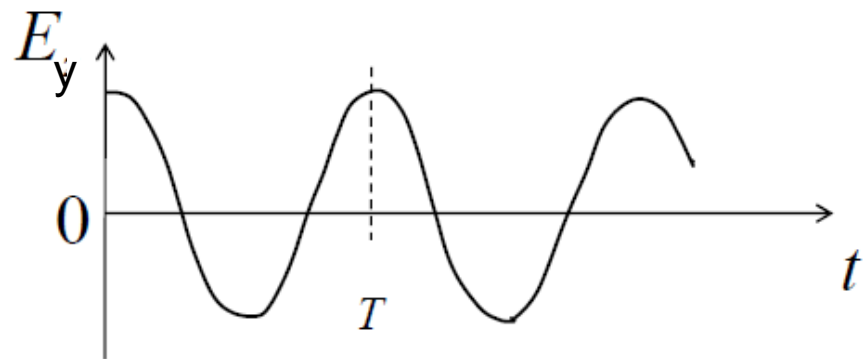


$$E_y(x) = E_o \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

**Possimo anche rappresentare  
come varia E nel tempo**

(periodicit  dell'onda nel tempo)  
considerando un punto stazionario:  
l'onda ritorna alla stessa  
configurazione dopo uno stesso  
intervallo di tempo

$$E_y(t) = E_o \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} ct\right)$$



- **il periodo** (T) rappresenta l'intervallo di tempo che intercorre tra due massimi ed è dato dalla distanza tra i due massimi (quindi  $\lambda$ ) divisa per la velocità della luce c

$$T = \lambda/c \quad (\text{sec})$$

- il reciproco del periodo è la **frequenza**  $\nu$  dell'onda

$$\nu = 1/T = c/\lambda \quad (\text{sec}^{-1} \text{ o Hertz, Hz})$$

che rappresenta il numero di oscillazioni o cicli al secondo

- si definisce il numero d'onda  $\tilde{\nu}$  come  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

**La radiazione ha anche proprietà particellari** : queste particelle sono chiamate **fotoni**, che hanno energie discrete date da

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

**frequenza della radiazione**

$h = 6.626 \times 10^{-34}$  J·s e' la costante di Planck

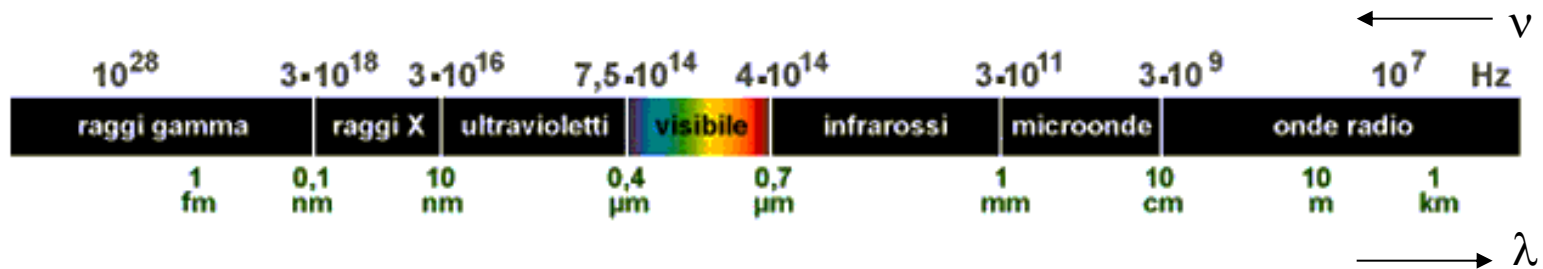
La radiazione trasporta energia. L'energia totale della radiazione per una data frequenza è

$$E = Nh\nu$$

con N numero di fotoni.

Aumentando l'intensità, a frequenza costante, aumenta il numero di fotoni e non la loro energia.

L'insieme di tutte le lunghezze d'onda costituisce il cosiddetto **spettro della radiazione elettromagnetica**, che è suddiviso in diverse *regioni*



$$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m} \quad (1 \text{ femtometro})$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad (1 \text{ nanometro})$$

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} \quad (1 \text{ micrometro})$$

- l'intervallo di lunghezze d'onda (o di frequenze) entro il quale l'onda elettromagnetica è oggetto di applicazione e di studio è estremamente ampio (30 ordini di grandezza).

Es. :

**400 nm <  $\lambda$  < 700 nm**: luce visibile

**$\lambda$  < 400 nm** ultravioletto

**$\lambda$  > 700 nm** infrarosso (radiazione termica)

- a seconda della loro frequenza, le onde elettromagnetiche sono prodotte da tipi di sorgenti diverse e hanno diverse modalità di interazione con la materia.

Le regioni dello spettro elettromagnetico				
Regione dello spettro	Lunghezza d'onda (nm)	Lunghezza d'onda (centimetri)	Frequenza (Hz)	Energia (eV)
Radio	$> 10^8$	$> 10$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microonde	$10^8 - 10^5$	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrarosso	$10^5 - 700$	$0.01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visibile	$700 - 400$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioletto	$400 - 1$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
Raggi X	$1 - 0.01$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Raggi Gamma	$< 0.01$	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

Un'unità di misura per l'energia molto utilizzata è eV (elettronvolt)

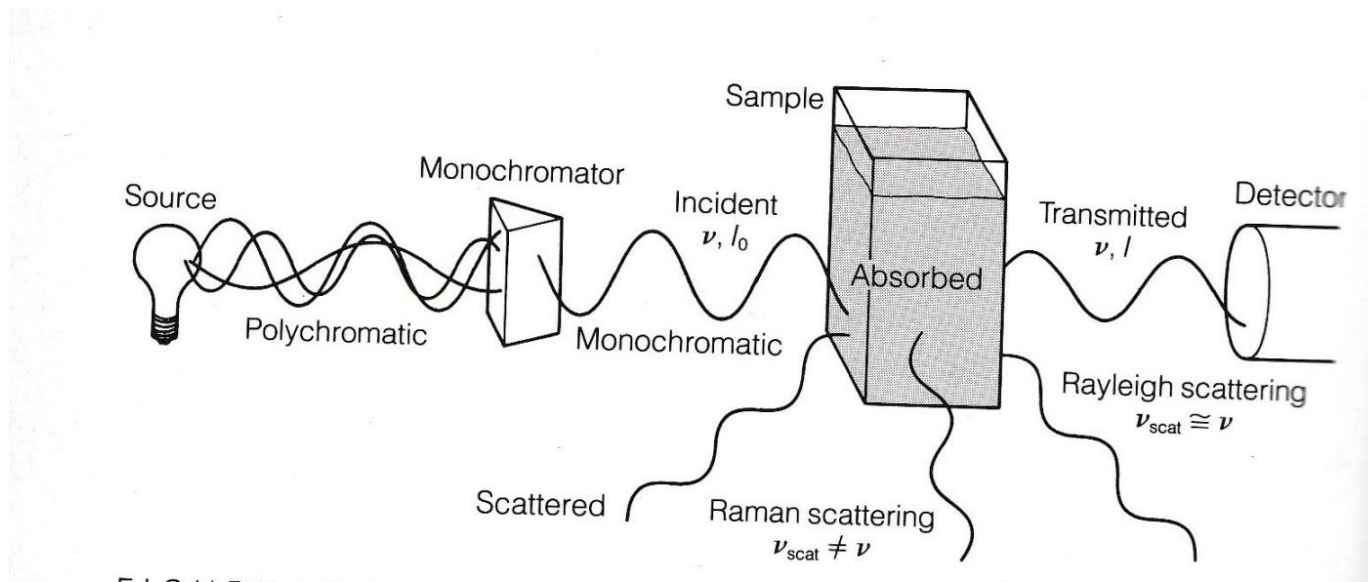
$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{J}$$

$$1\text{eV} = 8.0657 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (\tilde{\nu} = E/hc)$$

$$1\text{eV} = 1.2398 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$1\text{cm}^{-1} = 1.986 \times 10^{-23} \text{ J}$$

# Spettroscopia molecolare: studio dell'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia



Quando la luce interagisce con la radiazione si possono osservare diversi fenomeni. Il monocromatore seleziona luce di una singola frequenza da una REM policromatica. Parte della luce viene:

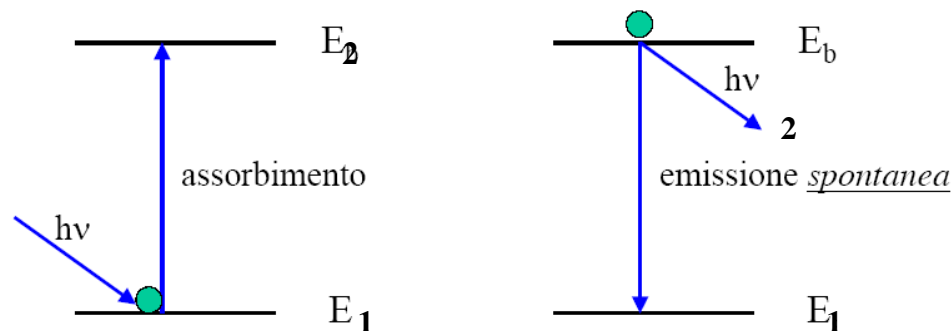
- Assorbita
- Scatterata
- Trasmessa

L'intensità trasmessa è minore dell'intensità incidente (assorbimento /scattering)

- la radiazione e la materia scambiano energia: interazione tra i campi oscillanti elettrico e magnetico della radiazione e l'appropriato **momento di dipolo molecolare**
- l'interazione energetica avviene solo a particolari frequenze : conseguenza della quantizzazione dell'energia a livello molecolare (stati stazionari)
- lo scambio di energia corrisponde al trasferimento di energia  $h\nu$  dal fotone alla molecola che passa da uno stato a più bassa energia  $E_i$  ad uno stato a più alta energia  $E_f$  (**assorbimento**)

$$h\nu = E_2 - E_1$$

- la stessa legge vale anche per il processo inverso (**emissione**)



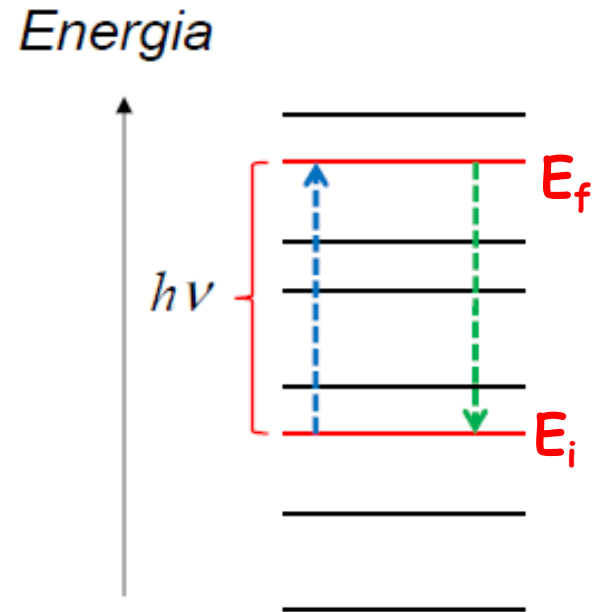


Una molecola può passare da uno stato quantico con energia  $E_1$  ad un altro stato con energia  $E_2$  (*transizione tra due stati*) solo se scambia con la radiazione una quantità di energia pari a

$$h\nu = \Delta E = E_f - E_i$$

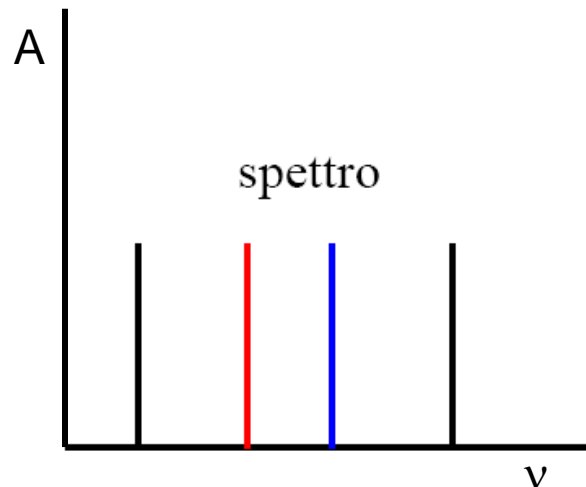
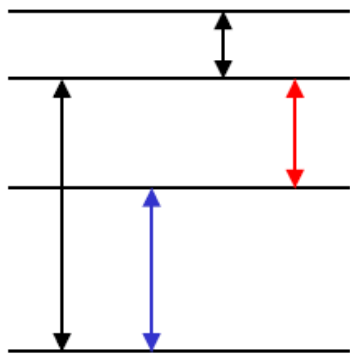
*condizione di Bohr*

(conservazione dell'energia)



$$h\nu = \Delta E = E_f - E_i$$

Le frequenze delle radiazioni assorbite (o emesse) rispecchiano i livelli di energia a disposizione della molecola considerata.



La misura della variazione dell'intensità della radiazione uscente dal campione rispetto a quella entrante in funzione della frequenza della radiazione incidente genera un *diagramma* detto **spettro**

La condizione di Bohr non è sufficiente per osservare la comparsa di una «riga» nello spettro : devono essere anche rispettate le cosiddette regole di selezione

NB. Mentre l'assorbimento è sempre un processo indotto, l'emissione può essere sia indotta che spontanea (cioè avvenire in assenza di radiazione interagente)

## Legge di distribuzione di Boltzmann

Una molecola/atomo tende ad occupare lo stato ad energia più bassa, detto *stato fondamentale*.

Gli stati ad energia più alta sono detti *stati eccitati*.

Le molecole si distribuiscono tra i livelli energetici (rotazionali /vibrazionali /elettronici) secondo la legge di distribuzione di Boltzmann

$$N_f / N_i = \frac{g_f}{g_i} e^{-(E_f - E_i)/kT} = \frac{g_f}{g_i} e^{-\Delta E/kT}$$

$g_f, g_i$  = degenerazione degli stati  $f$  (finale) ed  $i$  (iniziale)

$N_f$  ≡ numero di molecole che occupano lo stato eccitato  $f$ ;

$N_i$  = numero di molecole che occupano lo stato iniziale  $i$ ;

$\Delta E = E_f - E_i$  : differenza di energia tra i due stati;

$k$  = costante di Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K);  $T$  = temperatura assoluta.

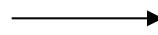
La popolazione dello stato eccitato dipende da  $\Delta E$  e da  $T$

- Effetto della separazione dei livelli

$$N_f / N_i = \frac{g_f}{g_i} e^{-\Delta E/kT}$$

Livelli	$\Delta E_{0-1}$ (cm <sup>-1</sup> )	$N_1/N_0$ a 300 K
Elettronici	77000	$5 \cdot 10^{-161}$
Vibrazionali	2900	$9.2 \cdot 10^{-7}$
Rotazionali	21	2.71

effetto della molteplicità dei livelli



$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.986 \cdot 10^{-26} \text{ kJ}$$

$$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

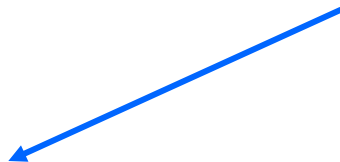
- Effetto della Temperatura

$N_i/N_0$	Rotazione (1 cm <sup>-1</sup> )	Vibrazione (1000 cm <sup>-1</sup> )	Elettronico (20000 cm <sup>-1</sup> )
T = 4 K	2.09	~0	~0
300 K	2.985	0.008	$2 \times 10^{-42}$
2000 K	2.998	0.49	$5.7 \times 10^{-7}$
6000 K	2.999	0.78	0.008

- l'onda elettromagnetica interagisce col sistema molecolare attraverso la sua componente elettrica e magnetica
- l'interazione di dipolo magnetico è molto più debole
- le energie in gioco sono molto diverse

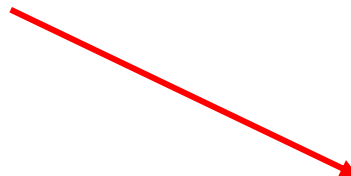


possibilità di separare i due contributi



**spettroscopie ottiche**

interazione di dipolo elettrico



**spettroscopie magnetiche**

interazione di dipolo magnetico

Nel seguito considereremo l'interazione tra il campo elettrico  $\overline{E}$  e il dipolo elettrico molecolare  $\overline{\mu} = \sum_i q_i \overline{r}_i$

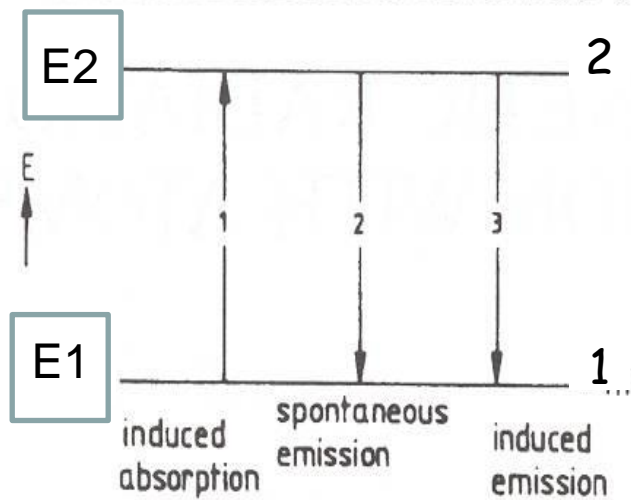
## Assorbimento ed emissione di radiazione e probabilità delle transizioni di dipolo

I processi di interazione tra REM e materia che portano ai fenomeni di assorbimento ed emissione (stimolati dal campo elettrico) si possono descrivere a livello molecolare attraverso il **modello di Einstein**

- Si considera un insieme di  $N$  molecole isolate, con due soli livelli energetici  $E_1$  (stato a più bassa energia, GS) ed  $E_2$  (stato eccitato), che interagiscono con una radiazione monocromatica di frequenza  $\nu$  e densità di energia  $\rho(\nu)$ .
- I processi possibili corrispondono all'assorbimento o all'emissione di un fotone di energia  $h\nu$  con conseguente transizione di una molecola tra i due livelli
- per il principio di conservazione dell'energia, deve essere :  $\Delta E = (E_2 - E_1) = h\nu_{12}$

NB: densità di energia  $\rho(\nu)$  : energia per unità di volume della radiazione ( $\text{J/m}^3$  , proporzionale all'ampiezza max del c. elettrico )

$$\rho(\nu) = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$$



Il trasferimento di energia tra REM e materia viene descritto considerando tutti i possibili processi che possono avvenire tra i due livelli connessi da una transizione di dipolo elettrico

## Processi possibili

- assorbimento indotto :  $M + h\nu \rightarrow M^*$
- emissione spontanea :  $M^* \rightarrow M + h\nu$
- emissione indotta :  $M^* + h\nu \rightarrow M + 2 h\nu$

si considerano le velocità di transizione tra i due stati indotte dal campo elettrico per i 3 processi considerati

la **velocità' di una transizione tra i due stati** indotta dal campo viene espressa attraverso la variazione della popolazione dello stato iniziale

Sia :  $N_1(t)$  il numero di molecole con energia  $E_1$   
 $N_2(t)$  il numero di molecole con energia  $E_2$

$$N_1 + N_2 = N \text{ (costante)}$$

### • assorbimento indotto

$$-\frac{dN_1}{dt} \propto N_1 \rho(\nu_{12}) \quad \longleftarrow$$

velocità con cui  
cambia la  
popolazione di 1

introducendo una  
opportuna costante di  
proporzionalità

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} N_1 \rho(\nu_{12})$$

**coefficiente di Einstein per l'assorbimento stimolato**  
(parametro caratteristico della coppia di stati 1 ed 2)

**Il coefficiente  $B_{12}$  descrive la probabilità per unità di tempo che avvenga la transizione  $1 \rightarrow 2$  in presenza della REM con densità di energia  $\rho(\nu)$  alla frequenza  $\nu$**



- **emissione indotta**

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{21} N_2 \rho(\nu_{12})$$

**coefficiente di Einstein per l'emissione stimolata**

**Il coefficiente  $B_{21}$  descrive la probabilità per unità di tempo che avvenga la transizione  $2 \rightarrow 1$  in presenza della REM con densità di energia  $\rho(\nu)$  alla frequenza  $\nu$**

- **emissione spontanea**

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} N_2$$

**coefficiente di Einstein per l'emissione spontanea**

**Il coefficiente  $A_{21}$  descrive la probabilità per unità di tempo che avvenga la transizione  $2 \rightarrow 1$  in assenza di REM**

La variazione di popolazione nei due stati per effetto della REM è data da

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) + B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) + A_{21}N_2$$

In questa forma il modello di Einstein prevede la conoscenza dei 3 coefficienti  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  e  $A_{21}$

Nella pratica solo uno dei tre coefficienti è indipendente.

Lo si può dimostrare considerando il sistema all'equilibrio, quando la velocità con cui le molecole passano da 1 a 2 e la velocità inversa sono uguali (e le popolazioni dei due stati sono costanti):

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \quad \longrightarrow \quad B_{12}N_1\rho(\nu_{12}) = B_{21}N_2\rho(\nu_{12}) + A_{21}N_2$$

da cui 
$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\rho(\nu_{12})B_{21} + A_{21}}{\rho(\nu_{12})B_{12}}$$

Poiché all'equilibrio termico  $N_2$  ed  $N_1$  sono legati dalla legge di distribuzione di Boltzmann

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{h\nu_{12}/kT} \quad (\text{assumendo } g_2=g_1=1)$$

uguagliando le due espressioni si ottiene

$$\frac{\rho(\nu_{12})B_{21} + A_{21}}{\rho(\nu_{12})B_{12}} = e^{h\nu_{12}/kT}$$

risolvendo per  $\rho$

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu_{12}/kT} - B_{21}}$$

Per confronto con la densità di energia termica ottenuta da Planck (legge di Planck per la radiazione del corpo nero)

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

si deduce che

$$\rho(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu_{12}/kT} - B_{21}}$$

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

si deduce che

- **$B_{12} = B_{21}$**  principio generale di reversibilità microscopica, (stessi coefficienti cinetici per processi che sono uno l'inverso dell'altro (come l'assorbimento e l'emissione stimolata))
- il **coefficiente di emissione spontanea** è

$$A_{21} = B_{12} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

mostra che la probabilità di emissione spontanea si può calcolare se è nota la probabilità del processo di assorbimento

NB. L'emissione spontanea cresce rapidamente rispetto a quella indotta all'aumentare della  $\nu$  (importanza nei laser)

In definitiva solo uno dei coefficienti è indipendente e questo viene generalmente indicato come il **coefficiente di assorbimento  $B_{if}$**

Si puo' dimostrare che i coefficienti di assorbimento di Einstein collegano la velocità delle transizioni indotte dalla REM  $\rho(\nu)$  alle funzioni d'onda che descrivono gli stati  $i$  ed  $f$ . In particolare :

$$B_{if} = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h} \left| \overline{M}_{if} \right|^2$$

**momento della transizione di dipolo**

$\overline{M}_{if}$  quantità vettoriale definita dall'integrale

$$\overline{M}_{if} = \int \Psi_f \overline{\mu} \Psi_i dq \quad \circ \quad \overline{M}_{if} = \langle \psi_f | \overline{\mu} | \psi_i \rangle$$

$\Psi_i$  e  $\Psi_f$  funzioni d'onda degli stati molecolari iniziale e finale

$$\overline{\mu} = \sum_i q_i \overline{r}_i$$

operatore momento di dipolo elettrico della molecola

$\left| \overline{M}_{if} \right|^2$

**probabilità della transizione  $i \rightarrow f$**

Riassumendo :

- La condizione che il fotone abbia l'energia giusta,  $\Delta E = h\nu$ , è condizione necessaria, ma non sufficiente, perchè una transizione avvenga.
- Affinche' vi sia trasferimento di energia tra la REM e il sistema il **momento della transizione** di dipolo deve essere **diverso da zero**
- Il **momento della transizione** e' una misura della grandezza della redistribuzione di carica (migrazione di carica) che accompagna la transizione tra i due stati  $i$  ed  $f$ .
- Se il **momento della transizione e' nullo la transizione non si osserva nello spettro : transizione proibita**
- Se il **momento della transizione e' diverso da zero la transizione e' permessa**



**regole di selezione**

- **L'intensità di una transizione** tra due livelli energetici è proporzionale al quadrato del momento della transizione ; dipende anche dalla popolazione dello stato iniziale

# Spettroscopie ottiche ed energia molecolare

Energia interna molecolare :

**somma di tre contributi specifici**

$$E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

separazione dei moti nucleari dai moti elettronici  
(**approssimazione di Born e Oppenheimer**)

**Moto dei nuclei**



**Energia rotazionale**  
**Energia vibrazionale**

**Moto degli elettroni**



**Energia elettronica**

Le tre forme di energia sono quantizzate

In corrispondenza

$$\Psi_T = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot}$$

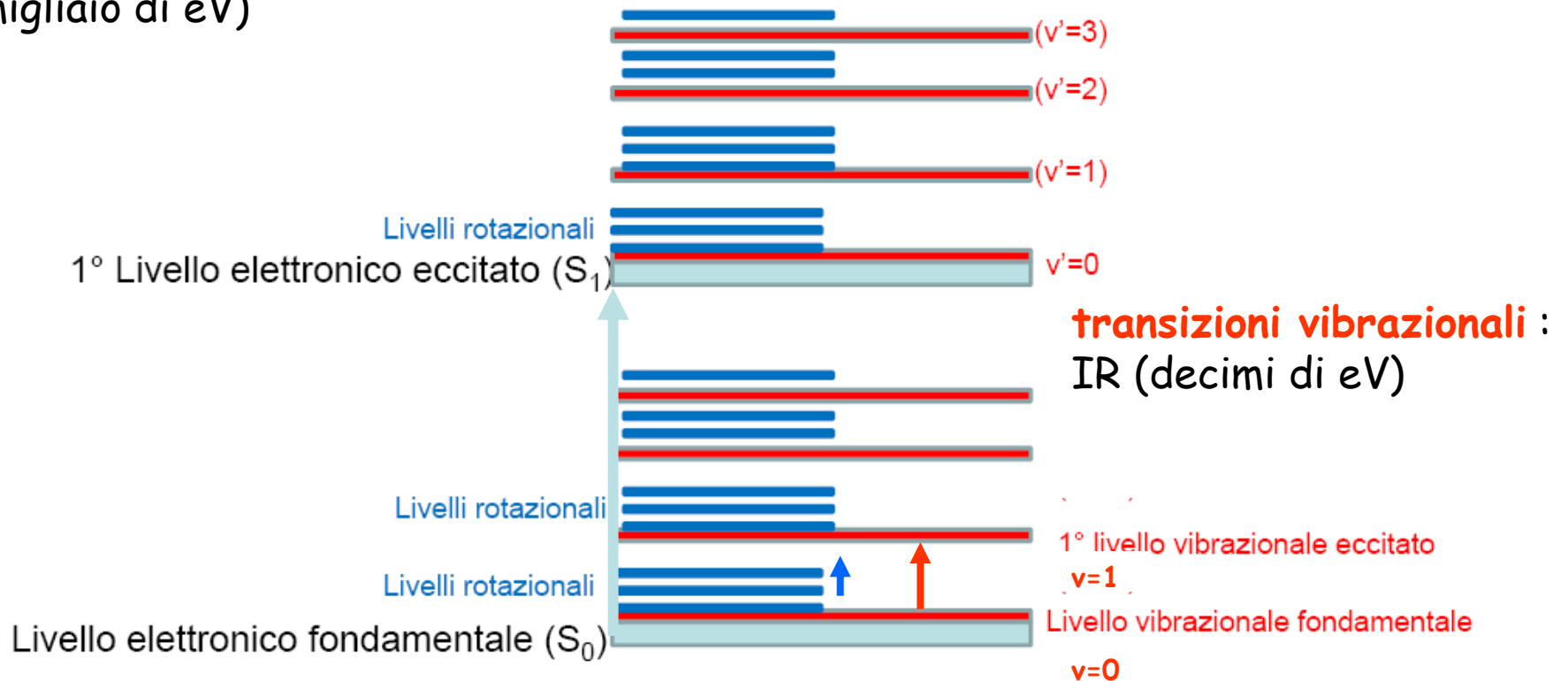
A seconda dell'energia del fotone della REM si osservano transizioni tra particolari livelli energetici molecolari  
 Le relazioni tra i vari tipi di livelli energetici è una guida per la classificazione degli spettri

**transizioni elettroniche** :-

UV-VIS (unità - decine di eV)  
 X-Ray (fino a qualche migliaio di eV)

**transizioni rotazionali** :

microonde e lontano IR (millesimi di eV)



**transizioni vibrazionali** :

IR (decimi di eV)

1° livello vibrazionale eccitato  $v=1$   
 Livello vibrazionale fondamentale  $v=0$

Livelli rotazionali  
 1° Livello elettronico eccitato ( $S_1$ )

Livelli rotazionali

Livelli rotazionali

Livello elettronico fondamentale ( $S_0$ )

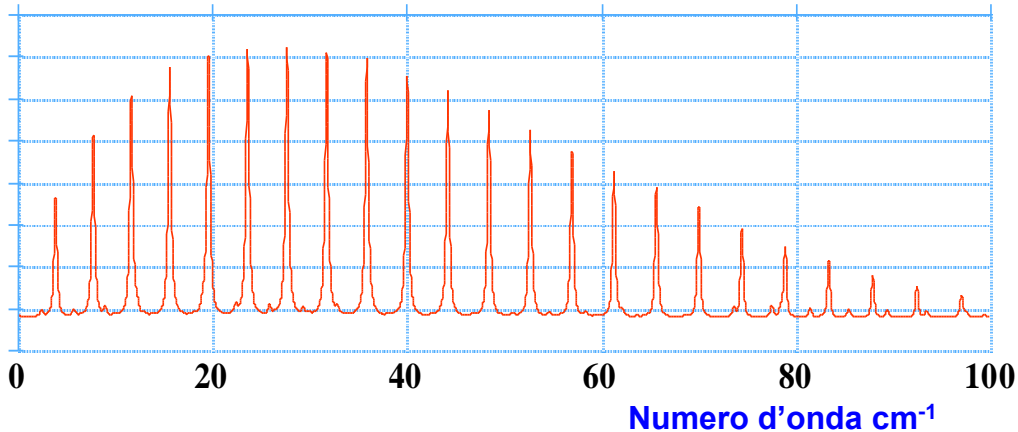


**Table 9.4** Types of photon, and their uses in spectroscopy

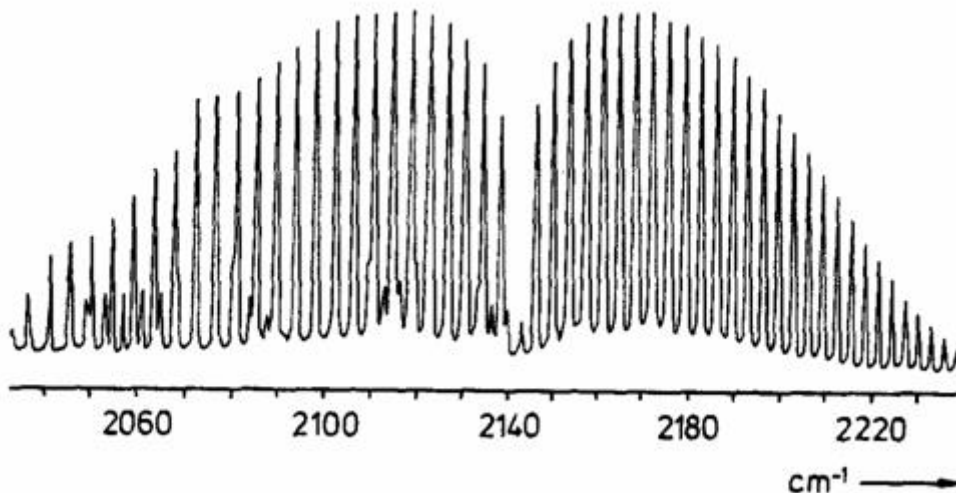
Photon	Parameter observed	Spectroscopic technique
$\gamma$ -rays	Excitation of the atomic nucleus	Mössbauer
X-rays	Structure determination	X-ray diffraction
	Excitation of inner-shell electrons	X-ray photoelectron spectroscopy, XPS
UV	Excitation of inner and valence electrons	UV-visible spectroscopy
Visible	Excitation of valence and outer-shell electrons	UV-visible spectroscopy
Infrared	Excitation between vibrational quantum states	Infrared spectroscopy
Microwaves	Excitation between rotational quantum states	Rotational spectroscopy
	Excitation between electronic spin states	Electron paramagnetic resonance, EPR
Radio waves	Excitation between nuclear spin states	Nuclear magnetic resonance, NMR

## Aspetti specifici degli spettri ottici molecolari

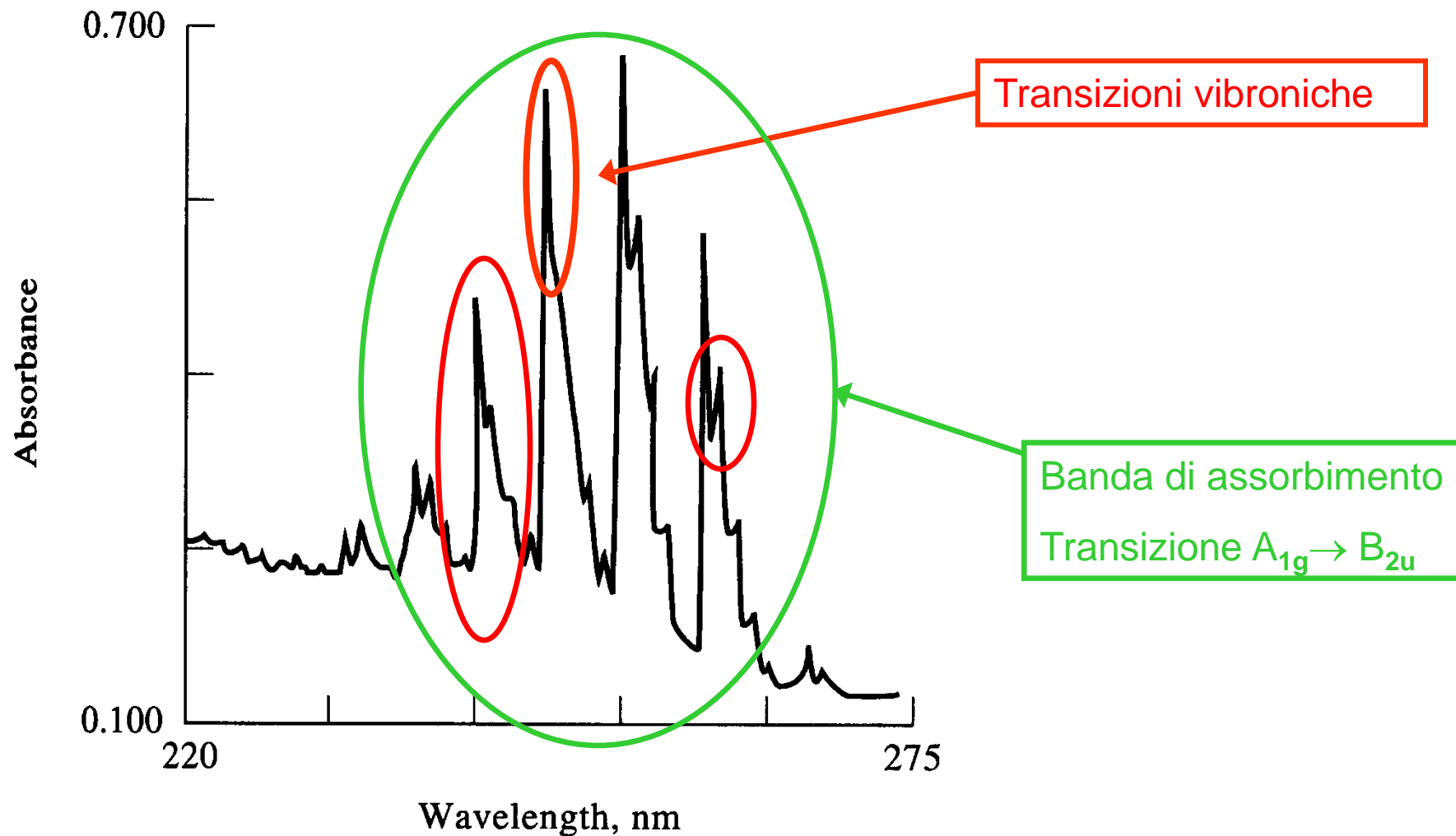
- **Spettri rotazionali** : formati da una serie di righe



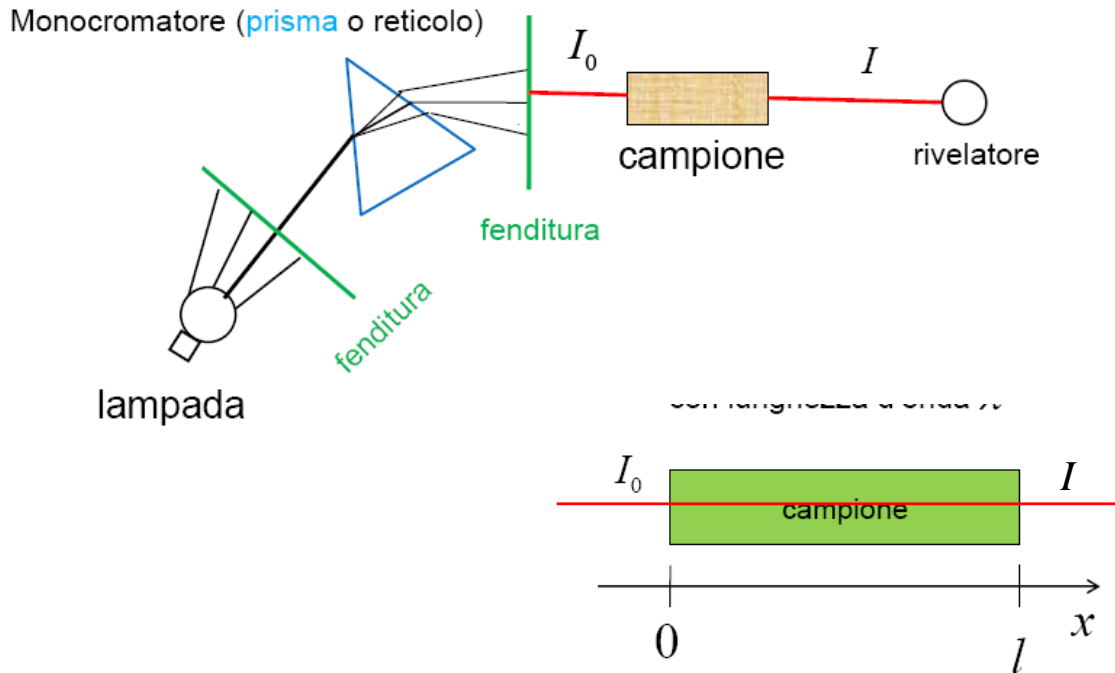
- **Spettri vibrazionali** : formati da una serie di bande (vibro-rotazionali); la posizione di ogni banda è regolata dalla transizione vibrazionale .



**Spettri elettronici** : formati da una serie di sistemi di bande; la posizione di ogni sistema di banda elettronica (transizioni vibroniche che accompagnano la transizione elettronica) è regolata dalla transizione elettronica



# Illustrazione dell'esperimento e legge di Lambert-Beer



— radiazione monocromatica con lunghezza d'onda  $\lambda$

$$\frac{I}{I_0} = T$$

← **Trasmittanza**

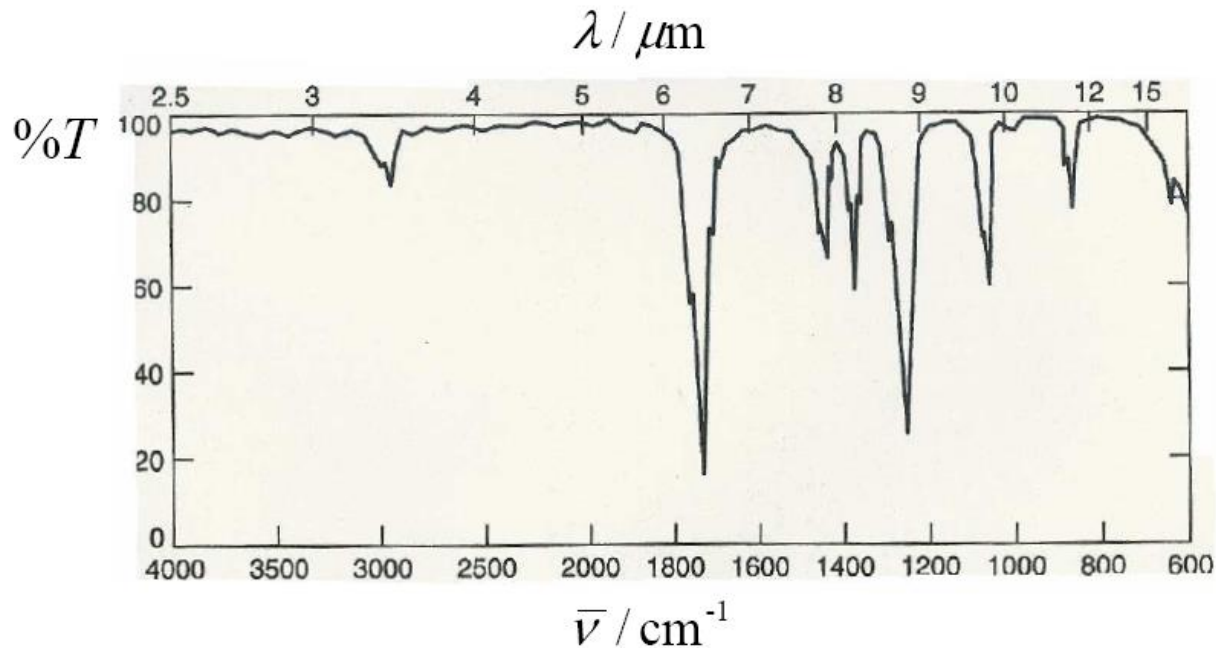
T dipende dalle proprietà di assorbimento del campione

T esprime la frazione di intensità (generalmente in unità %) assorbita dal campione

$$\frac{I}{I_0} = T$$

$\%T = 100$  : trasmittanza totale = assorbimento nullo ( $I = I_0$ )  
 $\%T = 0$  : trasmittanza nulla = assorbimento totale ( $I = 0$ )

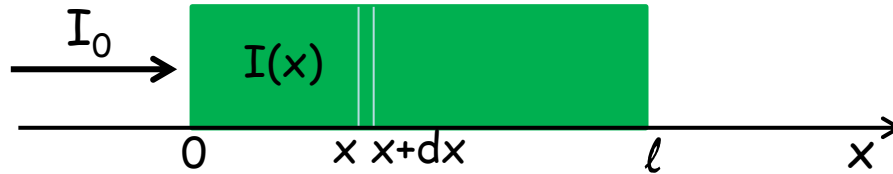
Es. : acetato di metile



## Attenuazione dell'intensità luminosa e legge di Lambert-Beer

A livello sperimentale, data una radiazione incidente con intensità  $I_0$ , si misura l'intensità  $I$  della luce che emerge dal campione dopo un percorso ottico  $l$ . Per esaminare come la trasmittanza dipende dalle proprietà del campione conviene considerare:

- l'intensità come funzione della distanza  $x$  [ $I=I(x)$ ]
- la radiazione si propaga lungo  $x$
- il campione in concentrazione  $C$



l'attenuazione dell'intensità luminosa,  $dI$ , è proporzionale all'intensità  $I$ , allo spessore del mezzo attraversato e alla concentrazione del campione *attraverso una costante caratteristica del mezzo, il coefficiente di assorbimento molecolare  $\alpha(\nu)$  (che dipende dalla frequenza):*

$$dI = - \alpha(\nu) ICdx$$

Integrando si ottiene

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -\alpha(\nu)Cl$$

Più comunemente ci si riferisce all'**ASSORBANZA** che è così definita

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

Quando  $I=I_0$  non c'è assorbimento e  $A=0$ .

Se, ad es.,  $I=0.01 I_0$  la frazione di luce che passa attraverso il campione è  $1/10^2$  e  $A=2$

Ponendo  $\varepsilon(\nu) = \alpha(\nu)/2.3$  si ottiene

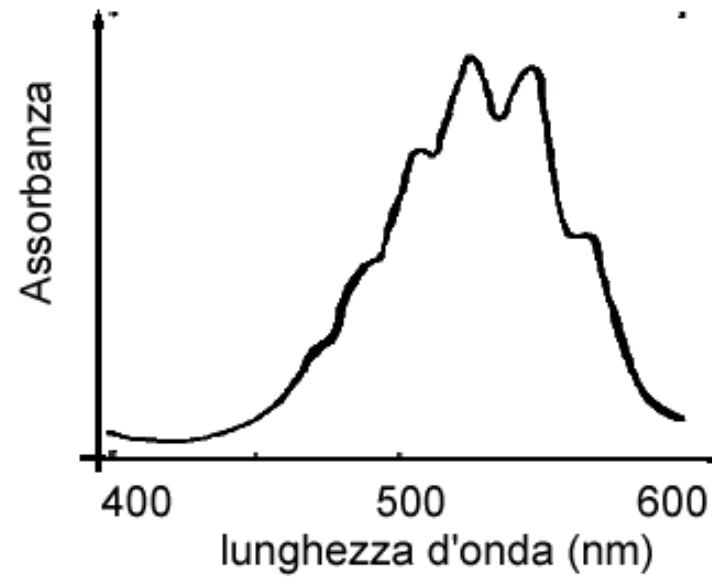
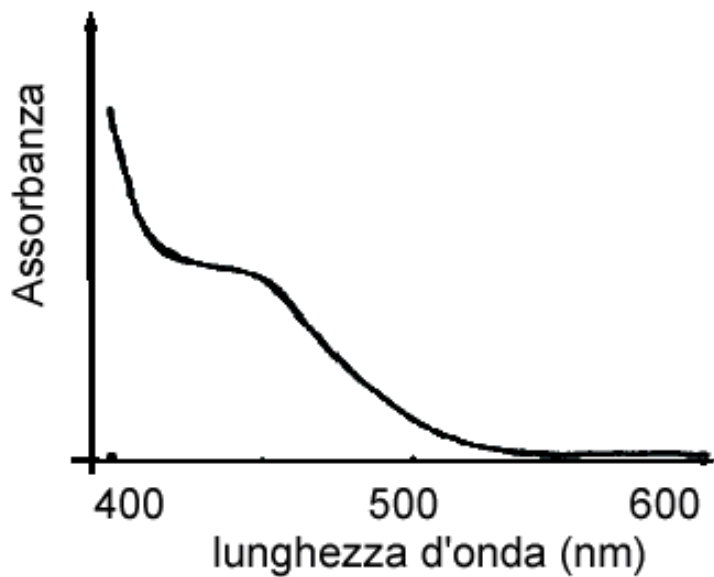
$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon(\nu)Cl$$

**Legge di Lambert-Beer**

Se  $C$  è  $M^{-1}$  allora  $\varepsilon(\nu)$  è  $M^{-1}cm^{-1}$

Spettri di A in funzione di  $\lambda$

**Spettri UV-vis di  
 $K_2Cr_2O_7$  e  $KMnO_4$**





# Larghezza di riga

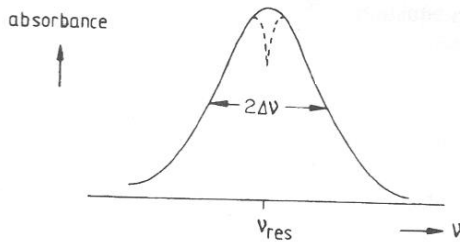


Figure 2.5 Typical (gaussian) absorption line showing the HWHM of  $\Delta\nu$  and (dashed curve) a Lamb dip

riga non infinitamente sottile :

- FWHM (full-width at half-maximum)
- forma di riga



diversi fattori contribuiscono alla larghezza

## Allargamento naturale di riga

Decadimento dallo stato eccitato  $n$

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n$$

legge cinetica del I ordine

$$k \rightarrow 1/t$$

tempo di vita dello stato eccitato  $n$

relazione per il prodotto delle incertezze nelle misure di tempo ed energia per gli stati

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar$$

Uno stato eccitato  $n$  ha un tempo di vita finito  $\longrightarrow$  imprecisione nel valore dell'energia



l'indeterminatezza sull'energia comporta un' indeterminatezza sulla  $\nu$  di transizione

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi\tau}$$

$\tau$ , *durata* dello stato

La vita media  $\tau$  di uno stato elettronico eccitato è  $\sim 10^{-8}$  s

$\longrightarrow$   $\Delta \nu = 16 \text{ MHz}$

Larghezza naturale banda

elettronica	$\sim$	16 MHz
vibrazionale		20 kHz
rotazionale		$10^{-4} - 10^{-5}$ Hz

## Intensita' delle righe/bande



popolazione dello stato  
di partenza

efficacia dell'interazione tra  
radiazione e molecola: *probabilità della  
transizione*

**Sperimentalmente : *L'assorbimento totale e' dato dall'area sotto la curva della banda di assorbimento che corrisponde all'integrale***

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu$$

Questa quantità sperimentale è proporzionale al quadrato del *momento di transizione*  $M_{if}$

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu \propto B_{if}$$

Se l'assorbimento è dovuto ad una *transizione elettronica* si utilizza la *forza dell'oscillatore*  $f_{if}$  per quantificare l'intensità della transizione

$$f_{if} = \frac{mhc^2}{\pi e^2} \nu_{if} B_{if} = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \nu_{if} M_{if}^2$$

↓
⏟
⏟

costante
costante

quantità adimensionale

$f_{if}$  è legata all'area sotto la curva di assorbimento sperimentale dalla relazione

$$f_{if} = 4.319 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu$$

Il valore massimo di  $f$  per una transizione elettronica completamente permessa ( $\varepsilon_{\max} \approx 10^5$ ) è circa uguale a 1