UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

Metodo computazionale per la determinazione dei fattori di Franck-Condon

Relatore: Prof.ssa Marilena Di Valentin

Laureanda: Elisa Lembo
Matricola: 2075416

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Indice:

1. Introduzione 2

1.1. Le transizioni elettroniche 2

1.2. Le transizioni vibroniche 4

1.3. Potenziale armonico 5

1.4. Potenziale di Morse 7

1.5. Momento di dipolo di transizione vibronico 8

1.6. Frequenze vibrazionali nello stato eccitato 12

1.7. Spettro di emissione di fluorescenza e il fattore di Franck-Condon 13

2. Calcolo dei fattori di Franck-Condon 15

2.1. Schema computazionale 16

2.2. Effetti delle curve di energia potenziale dello stato eccitato sui fattori di franck-condon 18

2.3. Calcolo dei fattori di Franck-Condon per la molecola di N_2 22

3. Conclusione 26

4. Bibliografia 27

1. Introduzione

1.1. Le transizioni elettroniche

La spettroscopia è lo studio dell'interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia, analizzata in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda della radiazione. Le spettroscopie ottiche, di cui vi fa parte anche la spettroscopia elettronica, si occupano di studiare l'interazione della materia con la componente elettrica della radiazione incidente e, in particolare, i fenomeni di assorbimento o emissione che coinvolgono le transizioni tra stati elettronici di una molecola. [1]

L'interazione tra il campo elettromagnetico oscillante e la molecola provoca una fluttuazione temporale del potenziale elettronico, tale da poter favorire la promozione di un elettrone verso uno stato ad energia superiore. Affinché tale transizione possa avvenire, devono essere soddisfatti due requisiti principali. Innanzitutto, è necessario che il campo elettromagnetico oscilli alla frequenza di risonanza:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

Equazione 1. Frequenza di risonanza.

dove ΔE è la differenza tra le energie degli stati fondamentale ed eccitato associati alla transizione elettronica, e h corrisponde alla costante di Planck, il cui valore è pari a $6{,}63\times10^{-34}$ Js, equivalente a $4{,}12\times10^{-15}$ eVs o $3{,}34\times10^{-11}$ $cm^{-1}s$. Questa relazione è coerente con l'osservazione sperimentale secondo cui una molecola assorbe solo colori di luce corrispondenti alle sue transizioni energetiche.

Il secondo requisito riguarda la forma dei due orbitali molecolari coinvolti nella transizione e la loro disposizione spaziale rispetto alla polarizzazione del campo elettrico oscillante. Affinché la transizione abbia luogo, i due orbitali devono possedere simmetrie geometriche differenti ed essere orientati in modo appropriato rispetto al campo elettromagnetico. Questo spiega perché le bande di assorbimento di molecole diverse possono variare notevolmente in intensità. La variazione osservata dipende dal momento di dipolo di transizione, calcolabile a partire dagli orbitali molecolari dello stato fondamentale ed eccitato. [2]

Il dipolo di transizione è espresso dall'equazione seguente:[3]

$$\mu_{ba} = \langle \psi_b | \tilde{\mu} | \psi_a \rangle \, .$$

Equazione 2. Dipolo di transizione elettrico.

$\tilde{\mu}$ è l'operatore del momento di dipolo elettrico, definito come:

$$\tilde{\mu} = e\tilde{r}_i = e\boldsymbol{r_i}$$

Equazione 3. Operatore momento di dipolo elettrico.

dove e è la carica dell'elettrone, pari a $-1{,}602 \times 10^{-19}$ C, $\tilde{r}_i$ è l'operatore posizione e $\boldsymbol{r_i}$ è la posizione dell'elettrone.[4]

Il modulo del momento di dipolo di transizione è comunemente espresso in unità di debye (D), che corrisponde a $3{,}336 \times 10^{-30} Cm$. L'intensità della banda di assorbimento è proporzionale al modulo quadro del dipolo di transizione e viene definito forza di dipolo:

$$D_{ba} = |\mu_{ba}|^2 = \left|\langle \psi_b \left| \tilde{\mu} \right| \psi_a \rangle\right|^2.$$

Equazione 4. Forza di dipolo.

La forza di dipolo è quindi una grandezza scalare, la cui unità di misura è rappresentata dal debye al quadrato (D^2). [5]

Affinché una transizione elettronica possa avvenire il dipolo di transizione elettrico deve essere diverso da zero e gli stati coinvolti devono avere la stessa molteplicità di spin.

Esistono altre regole di selezione più specifiche, in questo elaborato verrà trattata solo quella relativa all'interazione col moto vibrazionale.

Le funzioni d'onda associate agli stati elettronici sono espresse come prodotti antisimmetrizzati di autofunzioni monoelettroniche, ciascuna dipendente dalle coordinate spaziali e di spin di un singolo elettrone, ovvero come determinanti di Slater:

$$\psi_i = \left|\psi_a \overline{\psi_a} \psi_b \overline{\psi_b} \dots \psi_n \overline{\psi_n}\right|.$$

Equazione 5. Funzione d'onda dello stato elettronico i-esimo.

Nell'*equazione 5* il determinante di Slater è espresso in forma coincisa, riportando solo gli elementi diagonali della matrice. Le funzioni ψ_n e $\overline{\psi_n}$ descrivano rispettivamente le funzioni d'onda nello stato di spin α e β.

Le funzioni d'onda elettroniche devono soddisfare la condizione di antisimmetria rispetto allo scambio delle coordinate elettroniche e il principio di esclusione di Pauli. Entrambe sono implicitamente rispettate nella definizione di determinante di Slater: lo scambio di due righe comporta un cambiamento di segno del determinante, mentre l'occupazione dello stesso stato da parte di due elettroni ne provoca l'annullamento.[1]

1.2. Le transizioni vibroniche

Durante lo studio della spettroscopia elettronica è importante tener in considerazione sia il moto degli elettroni che quello dei nuclei. Tuttavia, poiché quest'ultimi possiedono masse molto maggiori rispetto a quelle degli elettroni, è ragionevole, in alcuni casi, considerarli pressoché fissi in posizione. Di conseguenza, l'operatore Hamiltoniano elettronico includerà campi che variano lentamente, generati dai nuclei, mentre l'Hamiltoniano nucleare comprenderà le energie cinetiche dei nuclei e i campi medi provenienti dalle nuvole elettroniche circostanti, che si muovono rapidamente. L'uso dell'Hamiltoniano elettronico nell'equazione di Schrödinger conduce a un insieme di funzioni d'onda elettroniche $\psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})$, le quali dipendono sia dalle coordinate elettroniche (**r**) sia da quelle nucleari (**R**). L'uso della funzione d'onda nucleare nell'equazione di Schrödinger, trascurando i contributi rotazionali e di spin, fornisce un insieme di funzioni d'onda nucleari vibrazionali $\chi_{v(i)}(\mathbf{R})$ per ciascuno stato elettronico. Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger per l'Hamiltoniano totale, che include i moti sia dei nuclei sia degli elettroni, possono essere scritte nel seguente modo:

$$\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = \psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \prod_{3N-6} \chi_{v(i)}(\mathbf{R})$$

Equazione 6. Funzione d'onda elettronica tenuto conto dei contributi nucleari.

dove $3N - 6$ sono i modi normali di vibrazione. Questa trattazione è chiamata approssimazione di Born–Oppenheimer.

L'approssimazione di Born–Oppenheimer si dimostra ragionevolmente soddisfacente per la maggior parte delle molecole in un'ampia gamma di condizioni. Questo è di fondamentale importanza nella spettroscopia molecolare poiché permette di assegnare le transizioni, principalmente come, elettroniche, vibrazionali o rotazionali. Inoltre, fornisce spiegazioni su come le transizioni elettroniche dipendano dalle funzioni d'onda nucleari. [6]

Questa approssimazione è fondamentale nello studio delle proprietà di assorbimento delle molecole. L'effetto dei moti vibrazionali non può infatti essere trascurato se si vuole ottenere una descrizione coerente con gli spettri di assorbimento osservabili sperimentalmente.

È inoltre necessario introdurre il principio di Franck-Condon, il quale stabilisce che durante la transizione elettronica i nuclei rimangono nella posizione di equilibrio dello stato da cui parte la transizione; pertanto, viene chiamata transizione verticale, mostrata in *figura 1*.

Quest'ultima parte sempre dallo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico fondamentale e arriva ad uno stato vibrazionale di uno stato elettronico eccitato. Queste transizioni vengono dette vibroniche, e una specifica combinazione di funzioni d'onda elettroniche e vibrazionali ψ_i e χ_v è chiamata stato o livello vibronico.[1]

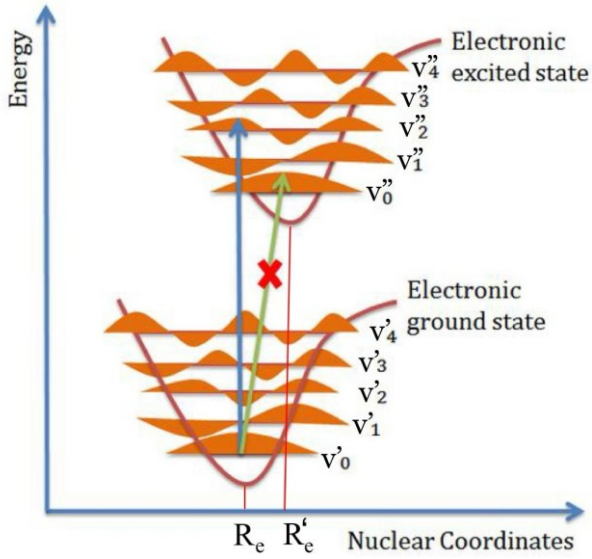


Figura 1. Curve di energia potenziale degli stati fondamentale ed eccitato e transizioni vibroniche permesse. R_e è la posizione del minimo della curva di potenziale. [1]

1.3. Potenziale armonico

Per una molecola biatomica, se le variazioni della distanza di legame sono piccole rispetto alla distanza stessa, il termine di energia potenziale presente nell'Hamiltoniano nucleare può essere approssimato mediante una funzione quadratica della distanza tra i due nuclei, con un minimo corrispondente alla lunghezza di equilibrio del legame. La curva risultante assume forma parabolica e descrive, in prima approssimazione, l'energia potenziale di un oscillatore armonico:

$$V(q) = \frac{1}{2}\, kq^2$$

Equazione 7. Potenziale armonico.

dove q indica la variazione della distanza di legame, ovvero $R\text{-}R_{eq}$, e k la costante di forza dell'oscillatore armonico.

Le funzioni d'onda vibrazionali dell'operatore Hamiltoniano per un oscillatore armonico sono descritte dalla seguente equazione:

$$\chi_v(y) = N_v H_v(y) exp\left(-\frac{y^2}{2}\right).$$

Equazione 8. Funzione d'onda vibrazionale.

dove N_v è un fattore di normalizzazione, $H_v(y)$ è un polinomio di Hermite, e y è una coordinata adimensionale che dipende da q secondo la seguente uguaglianza:

$$y = \frac{q}{\sqrt{\hbar/2\pi m_r \, \upsilon}}.$$

Equazione 9. Dipendenza tra y e q.

m_r indica la massa ridotta dell'oscillatore armonico e υ è la frequenza classica di vibrazione del legame descritta dall'equazione sottostante:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_r}}.$$

Equazione 10. Frequenza vibrazionale.

I livelli energetici sono equidistanti e possono essere scritti come:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\, h\upsilon$$

Equazione 11. Energia dell'oscillatore armonico.

dove v = 0, 1, 2, … indica il numero quantico vibrazionale.

In *figura 2* sono illustrate le prime sei funzioni d'onda e le corrispettive densità di probabilità relative ad un oscillatore armonico. [7]

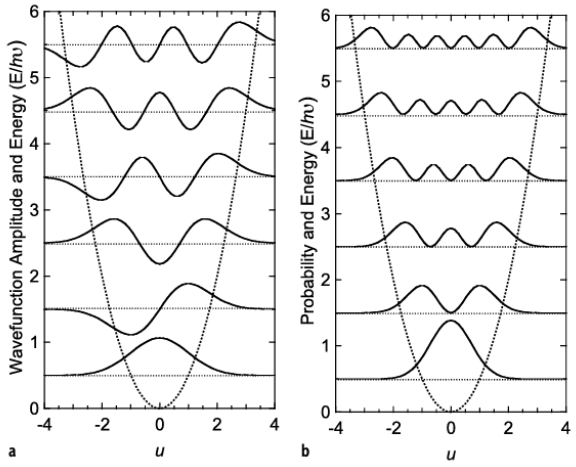


Figura 2. Funzioni d'onda (a) e densità di probabilità (b) di un oscillatore armonico.[7]

1.4. Potenziale di Morse

Un modello più realistico per descrivere la variazione dell'energia potenziale in funzione della distanza internucleare è fornito dal potenziale di Morse, mostrato in *figura 3.*

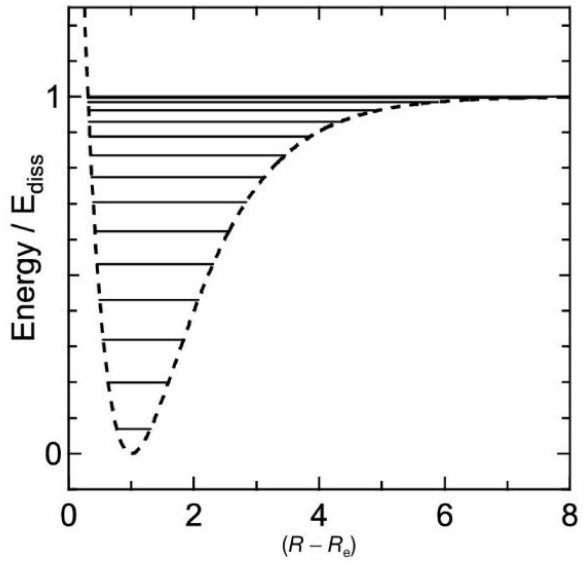


Figura 3. Curva di energia potenziale di Morse.

L'equazione che descrive il potenziale di Morse è la seguente:

$$V(q) = D_e\left[1 - e^{-b_e(R-R_e)}\right]^2$$

Equazione 12. Potenziale di morse.

dove, D_e è l'energia di dissociazione di una molecola biatomica, e b_e si riferisce alla larghezza di quest'ultima. La costante di forza al minimo della curva, k_e, può essere correlata a b_e e D_e tramite la seguente formula:[8]

$$b_e = \sqrt{k_e/2D_e}\,.$$

Equazione 13. Correlazione tra k_e, b_e e D_e .

Il potenziale di Morse è più accurato rispetto al potenziale armonico, poiché tiene conto della possibilità del legame di dissociare, evidenziata dal comportamento asintotico della curva, che tende all'energia di dissociazione per grandi valori della distanza internucleare. Inoltre, tiene conto dell'asimmetria tipica della curva di energia potenziale reale. Per piccoli spostamenti attorno a x_e, riproduce il comportamento armonico del legame, ma per energie più elevate si introduce la correzione anarmonica, permettendo di rappresentare in modo accurato i livelli vibrazionali di una molecola.

Infatti, le funzioni d'onda vibrazionali ottenute con il potenziale di Morse risultano simili a quelle dell'oscillatore armonico solo per i livelli vibrazionali più bassi.

1.5. Momento di dipolo di transizione vibronico

Consideriamo una transizione da un particolare livello vibronico dello stato elettronico fondamentale, $\psi_{a,v'} = \psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})$, a un livello vibronico di uno stato eccitato, $\psi_{b,v''} = \psi_b(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v''}(\mathbf{R})$. La transizione potrebbe comportare un cambiamento nella funzione d'onda vibrazionale da $\chi_{v'}$ a $\chi_{v''}$, oltre al cambiamento nella funzione d'onda elettronica da ψ_a a ψ_b. Possiamo analizzare l'elemento di matrice per questo processo scrivendo l'operatore momento di dipolo come somma di operatori separati per gli elettroni e per i nuclei:

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{el} + \tilde{\mu}_{nuc} = \sum_i e\boldsymbol{r_i} + \sum_j z_j \boldsymbol{R_j}$$

Equazione 14. Operatore momento di dipolo.

dove $\mathbf{r}_i$ è la posizione dell'elettrone i, $\mathbf{R}_j$ e z_j sono la posizione e la carica del nucleo j. Per un elettrone e un nucleo, il momento di dipolo di transizione allora è:

$$\boldsymbol{\mu}_{ba,v''v'} = \langle \psi_b(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v''}(\mathbf{R})|\, \tilde{\mu}_{el}\, |\, \psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle + \langle \psi_b(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v''}(\mathbf{R})|\, \tilde{\mu}_{nuc}|\, \psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle =$$

$$= e\int \chi_{v''}{}^*(\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\mathrm{d}\mathbf{R} \int \psi_b{}^*(\mathbf{r},\mathbf{R})\psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathbf{z}\int \chi_{v''}{}^*(\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\mathbf{R}\mathrm{d}\mathbf{R} \int \psi_b{}^*(\mathbf{r},\mathbf{R})\psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathrm{d}\mathbf{r}\,.$$

Equazione 15. Momento di dipolo di transizione vibronico.

L'integrale $\int \psi_b{}^*(\mathbf{r},\mathbf{R})\psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathrm{d}\mathbf{r}$ presente nell'*equazione 15*, calcolato per un particolare valore di **R**, sfruttando la notazione bra e ket di Dirac, corrisponde semplicemente a $\langle\psi_b \,|\, \psi_a\rangle$, che vale zero se, per tutti i valori di **R,** le funzioni d'onda elettroniche sono ortogonali. Pertanto, il momento di dipolo di transizione è:

$$\boldsymbol{\mu}_{ba,v''v'} = \langle \psi_b(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v''}(\mathbf{R})|\, \tilde{\mu}_{el}\, |\, \psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle = e\int \chi_{v''}{}^*(\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\mathrm{d}\mathbf{R} \int \psi_b{}^*(\mathbf{r},\mathbf{R})\psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r}\,.$$

Equazione 16. Momento di dipolo di transizione vibronico.

L'integrale doppio nell'*equazione 16* non può essere fattorizzato rigorosamente in un prodotto della forma $e\langle\chi_{v''}(\boldsymbol{R})\,|\,\chi_{v'}(\boldsymbol{R})\rangle\langle\psi_b(\boldsymbol{r})\,|\,\boldsymbol{r}\,|\,\psi_a(\boldsymbol{r})\rangle$ in quanto le funzioni d'onda elettroniche dipendono dalle coordinate nucleari oltre che da quelle elettroniche. Possiamo tuttavia scrivere:

$$\boldsymbol{\mu}_{ba,v''v'} = \langle \psi_b(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v''}(\mathbf{R})|\, \tilde{\mu}_{el}\, |\, \psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle = \langle \chi_{v''}(\mathbf{R})\,|\,\psi_b(\mathbf{r},\mathbf{R})\,|\,\tilde{\mu}_{el}\,|\,\psi_a(\mathbf{r},\mathbf{R})\,|\,\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle =$$

$$= \langle \chi_{v''}(\mathbf{R})\,|\,\boldsymbol{U}_{ba}(\mathbf{R})\,|\,\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle\,.$$

Equazione 17. Momento di dipolo di transizione vibronico.

Si definisce $\mathbf{U}_{ba}(\mathbf{R})$ come il dipolo di una transizione elettronica, la quale è funzione di **R**. Se $\mathbf{U}_{ba}(\mathbf{R})$ non varia significativamente nell'intervallo di **R** in cui le funzioni vibrazionali $\chi_{v'}$ che $\chi_{v''}$ sono significativamente diverse da zero, come spesso accade, allora:

$$\boldsymbol{\mu}_{ba,v''v'} = \langle \chi_{v''}(\mathbf{R}) \,|\, \chi_{v'}(\mathbf{R}) \rangle \, \bar{\boldsymbol{U}}_{ba}$$

Equazione 18. Momento di dipolo di transizione vibronico.

dove $\bar{\mathbf{U}}_{ba}$ indica una media del dipolo di transizione elettronico sulle coordinate nucleari degli stati vibrazionali iniziale e finale.

Con una buona approssimazione, il dipolo di transizione complessivo $\boldsymbol{\mu}_{ba,v''v'}$ dipende quindi dal prodotto di un integrale di sovrapposizione nucleare, $\langle \chi_{v''}(\mathbf{R}) \,|\, \chi_{v'}(\mathbf{R}) \rangle$, e di un dipolo di transizione elettronico mediato sulle coordinate nucleari. Tale semplificazione prende il nome di *approssimazione di Condon.*

La probabilità di transizione e l'intensità delle bande dello spettro dipendono dal momento di dipolo di transizione al quadrato:

$$\left| \boldsymbol{\mu}_{ba,v''v'} \right|^2 = \left| \langle \chi_{v''}(\mathbf{R}) \,|\, \chi_{v'}(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 \left| \bar{\boldsymbol{U}}_{ba} \right|^2 .$$

Equazione 19. Modulo quadro del dipolo di transizione vibronico.

Il quadrato dell'integrale di sovrapposizione nucleare è definito come *fattore di Franck-Condon*:

$$FCF = \left| \langle \chi_{v''}(\mathbf{R}) \,|\, \chi_{v'}(\mathbf{R}) \rangle \right|^2 = \left| \int \chi_{v''}^{*}(\mathbf{R}) \chi_{v'}(\mathbf{R}) \mathrm{d}\mathbf{R} \right|^2$$

Equazione 20. Fattore di Franck-Condon.

il quale rappresenta l'espressione quantomeccanica della nozione classica secondo cui i nuclei devono trovarsi nella stessa posizione prima e dopo la transizione.[9] Il fattore di Franck-Condon determina la distribuzione di intensità all'interno della progressione spettrale, definendo il rapporto tra le varie bande vibroniche, come mostrato in *figura 4*.

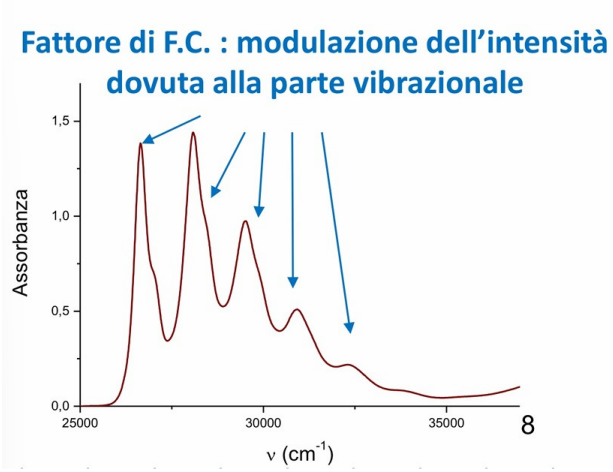


Figura 4. Progressione di Franck-Condon nello spettro di assorbimento.[1]

Mentre $|\bar{\mathbf{U}}_{ba}|^2$ determina l'intensità della banda di assorbimento, come mostrato in *figura 5*.[1]

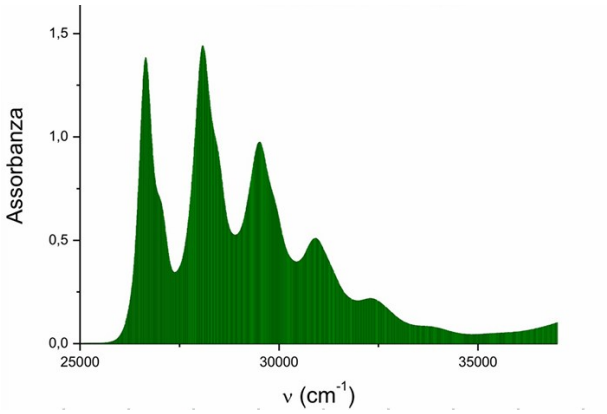


Figura 5. In verde è mostrata l'area integrata della banda di assorbimento.[1]

Affinché si verifichi una particolare transizione vibronica, il fattore di Franck-Condon deve essere diverso da zero.

Le diverse funzioni d'onda vibrazionali per un dato stato elettronico sono ortogonali tra loro, quindi, se lo stesso insieme di funzioni d'onda vibrazionali si applica agli stati elettronici fondamentale ed eccitato, l'integrale di sovrapposizione nucleare $\langle \chi_{v''}(\mathbf{R}) | \chi_{v'}(\mathbf{R}) \rangle$, è 1 per v" = v' e 0 per v" ≠ v'. Questo è il caso in cui le configurazioni nucleari sono simili e le curve di energia potenziale dello stato fondamentale ed eccitato sono sovrapposte; perciò, avviene solo la transizione vibronica 0-0. Infatti, poiché le transizioni vibroniche possono partire solo da v' = 0, solo la transizione 0-0 avrà un FCF non nullo. In questo caso lo spettro di assorbimento consisterà in una singola banda alla frequenza determinata dalla differenza di energia elettronica, ovvero $E_a - E_b$. Nella maggior parte dei casi, tuttavia, le funzioni d'onda vibrazionali differiscono leggermente negli stati elettronici fondamentale ed eccitato, poiché le distribuzioni elettroniche nella molecola sono diverse. Di conseguenza, le curve di energia potenziale vibrazionale per i due stati presentano una forma simile, ma con i minimi spostati lungo la coordinata nucleare. L'integrale di sovrapposizione $\langle \chi_{v''}(\mathbf{R}) | \chi_{v'}(\mathbf{R}) \rangle$ non risulta quindi più nullo per v" ≠ v' e assume un valore inferiore a 1 per v" = v', permettendo che le transizioni tra diversi livelli vibrazionali avvengano in concomitanza con la transizione elettronica. Lo spettro di assorbimento risulta quindi costituito da più bande corrispondenti alle varie transizioni vibroniche permesse. [9] Se le configurazioni nucleari sono tuttavia molto simili, la transizione 0-0 presenta un FCF minore di 1, ma risulta comunque la più intensa, come mostrato in *figura 6*. Se invece le configurazioni nucleari differiscono in modo significativo, il massimo dei fattori di Franck-Condon si osserva per transizioni verso livelli vibrazionali v" più elevati. Un esempio di spettro è riportato in

figura 7, in questo caso la transizione 0-2 risulta la più intensa, mentre le altre presentano intensità progressivamente minori, poiché gli integrali di sovrapposizione associati diminuiscono.[1]

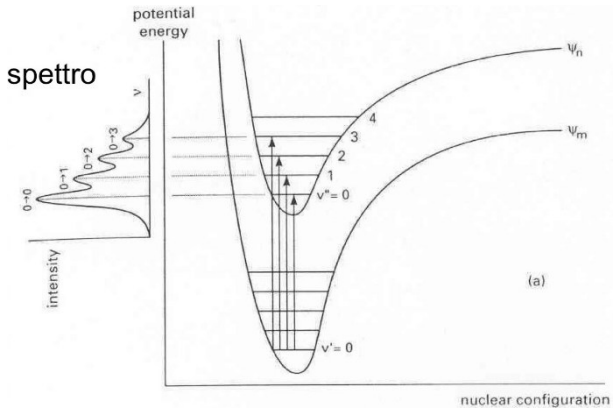


Figura 6. Curve di energia potenziale anarmonico degli stati fondamentale ed eccitato, le frecce indicano le transizioni vibroniche e a sinistra della figura è mostrato lo spettro corrispondente. [1]

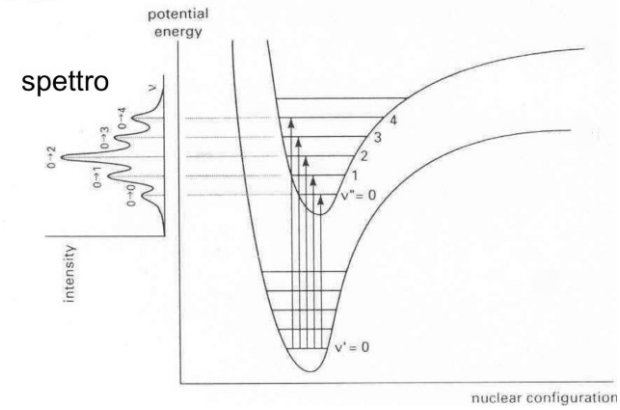


Figura 7. Curve di energia potenziale anarmonico degli stati fondamentale ed eccitato, le frecce indicano le transizioni vibroniche e a sinistra della figura è mostrato lo spettro corrispondente. [1]

1.6. Frequenze vibrazionali nello stato eccitato

Se si considera che solo il livello vibrazionale a più bassa energia dello stato elettronico fondamentale sia popolato, lo spettro di assorbimento sarà dato da transizioni che coinvolgono gli stati vibrazionali dello stato eccitato. Le differenze, espresse in frequenze, tra i picchi vibronici adiacenti rispecchieranno le frequenze di vibrazione del modo normale dominante nello stato eccitato, come si illustra in *figura 8*.

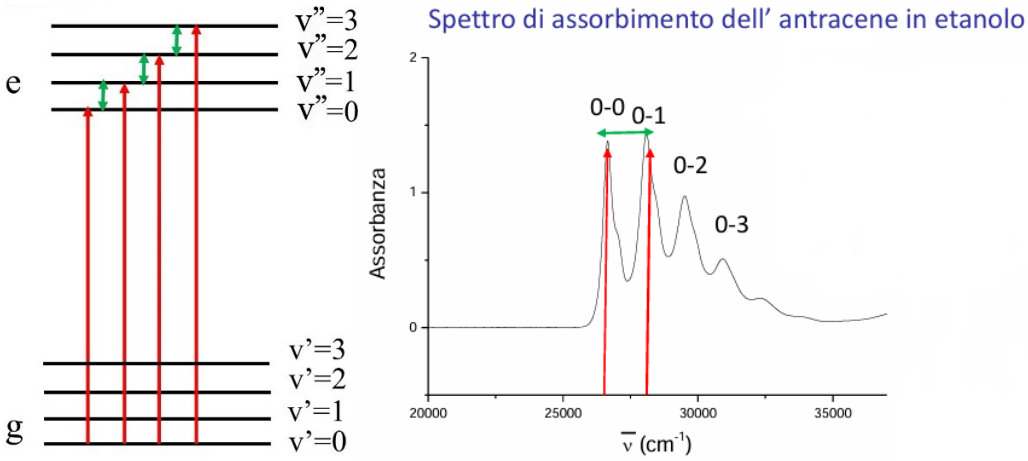


Figura 8. A sinistra sono riportate le transizioni vibroniche, a destra lo spettro di assorbimento dell'antracene in etanolo. Le differenze tra picchi vibronici indicati dalle frecce verdi corrispondono alle frequenze vibrazionali della molecola nello stato eccitato.[1]

Il calcolo effettuato è il seguente:

$\Delta\bar{\nu}(0-1) - \Delta\bar{\nu}(0-0) = \bar{\nu}^{e}_{vib}$

dove $\Delta\bar{\nu}(0-1)$ e $\Delta\bar{\nu}(0-0)$ indicano, rispettivamente, i numeri d'onda corrispondenti alle transizioni vibroniche 0-1 e 0-0.

Ripetendo il calcolo per le altre transizioni:

$\Delta\bar{\nu}(0-2) - \Delta\bar{\nu}(0-1) = \bar{\nu}^{e}_{vib}$

$\Delta\bar{\nu}(0-3) - \Delta\bar{\nu}(0-2) = \bar{\nu}^{e}_{vib}$

si osserva che le differenze in numero d'onda tra le varie transizioni vibroniche risultano costanti. Poiché la frequenza è data dal prodotto tra il numero d'onda e la velocità della luce, è possibile determinare la frequenza vibrazionale del modo normale dominante nello stato eccitato.

Infatti, se è presente un solo modo normale dominante, la distanza fra le bande nella progressione è costante; se invece tale distanza diminuisce progressivamente, significa che il potenziale segue il modello di Morse.

Analizzando invece lo spettro di emissione di fluorescenza, con un ragionamento analogo, si determina la frequenza vibrazionale dello stato fondamentale. Infatti, anche per il processo di emissione si applica il principio di Franck-Condon.[1]

1.7. Spettro di emissione di fluorescenza e il fattore di Franck-Condon

Finora si è considerato solo il fenomeno di assorbimento, nel quale la radiazione luminosa può eccitare le molecole dallo stato fondamentale a stati elettronici con energia superiore. Tuttavia, la luce può anche stimolare transizioni che riportano le molecole dallo stato eccitato a quello fondamentale. È importante notare che una molecola eccitata può comunque decadere spontaneamente verso lo stato fondamentale anche in assenza di una radiazione luminosa. L'energia in eccesso della molecola nello stato eccitato può essere rilasciata attraverso diversi processi: può essere emessa come radiazione di fluorescenza, trasferita ad altre molecole o dissipata come calore nell'ambiente circostante. L'emissione di fluorescenza, in particolare, è un processo di emissione spontanea mediante il quale una molecola passa dallo stato elettronico eccitato S_1 a quello fondamentale S_0.

Spesso lo spettro di emissione di fluorescenza di una molecola è approssimativamente l'immagine speculare dello spettro di assorbimento, come illustrato in *figura 9*. Tale simmetria è più evidente quando gli spettri sono rappresentati in funzione della frequenza e ponderati rispettivamente per ν^{-3} e per ν^{-1}.

Gli spettri normalizzati si intersecano in prossimità della frequenza corrispondente alla transizione 0-0.

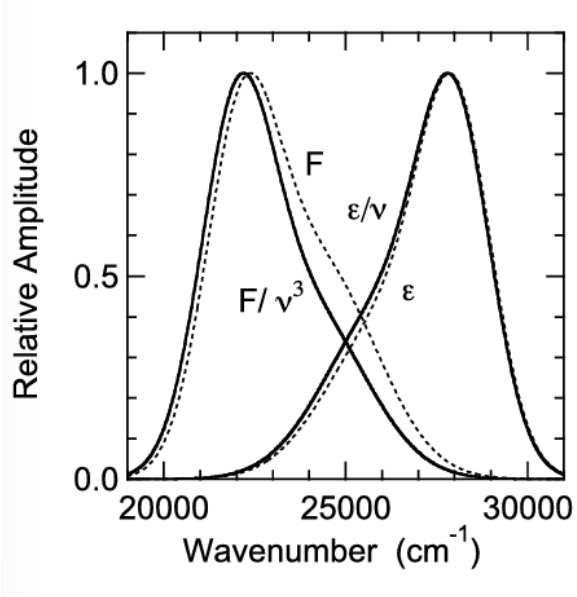


Figura 9. Le curve tratteggiate mostrano gli spettri di emissione di fluorescenza (F) e assorbanza (ε), le curve continue rappresentano tali spettri ponderati.

L'andamento speculare tra assorbimento ed emissione è dovuto a diversi fattori. Se l'approssimazione di Born-Oppenheimer risulta valida e i modi vibrazionali possono essere considerati armonici, e con le stesse frequenze negli stati fondamentale ed eccitato, allora le energie delle transizioni vibroniche permesse negli spettri di assorbimento ed emissione risultano disposte in modo simmetrico alla transizione 0-0, di energia $h\nu_{00}$. In *figura 10* sono rappresentate, con frecce verticali piene, una transizione di assorbimento e la corrispondente transizione in emissione. Le energie sono rispettivamente $h\nu_{00} + 3h\nu$ e $h\nu_{00} - 3h\nu$. In generale per una fluorescenza osservata alla frequenza $\nu = \nu_{00} - \delta$, la transizione di assorbimento corrispondente avviene a $\nu = \nu_{00} + \delta$.[10]

La transizione 0-0 è l'unica che possiede la stessa energia sia in emissione che in assorbimento. Ciò spiega perché gli spettri si intersecano in prossimità di tale frequenza. Questa corrispondenza consente inoltre di identificare la transizione vibronica 0-0 nello spettro di assorbimento, grazie al confronto con lo spettro di fluorescenza.[1] La simmetria richiede inoltre che i fattori di Franck-Condon siano simili per le transizioni corrispondenti di assorbimento ed emissione. [10]

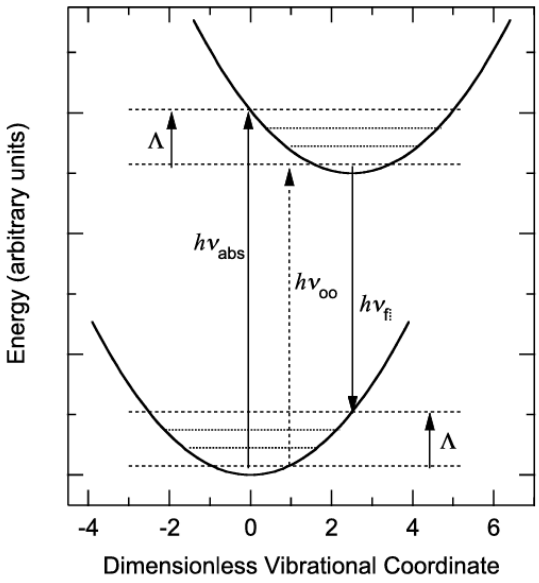


Figura 10. Curve di energia potenziale ed autovalori dell'energia per un oscillatore armonico negli stati elettronici fondamentale ed eccitato. La freccia tratteggiata indica la transizione in assorbimento 0-0, le frecce piene indicano la transizione in assorbimento $h\nu_{abs}$ *e in emissione di fluorescenza* $h\nu_f$*. Λ indica l'energia di riorganizzazione vibrazionale.*[10]

2. Calcolo dei fattori di Franck-Condon

Per calcolare i fattori di Franck-Condon, è necessario calcolare l'integrale di sovrapposizione vibrazionale tra le funzioni d'onda vibrazionali dello stato fondamentale e dello stato eccitato. Il metodo standard per calcolare le funzioni d'onda vibrazionali consiste nell'ottenere la superficie di energia potenziale per gli stati fondamentale ed eccitato, risolvere l'equazione di Schrödinger vibrazionale per entrambi gli stati considerando la reale superficie di energia potenziale anarmonica mediante un opportuno metodo perturbativo e, infine, stimare la sovrapposizione vibrazionale tra gli stati v′ e v″. Questo potrebbe essere un procedimento laborioso. Il metodo Hamiltoniano a griglia di Fourier (FGH) fornisce un metodo semplice ed elegante per calcolare gli autovalori e le autofunzioni vibrazionali mediante una singola diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana.[11] Uno dei vantaggi del metodo FGH è che le funzioni d'onda sono ottenute direttamente in ciascun punto della griglia dopo una singola diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana. Il metodo Hamiltoniano su griglia di Fourier deriva dall'algoritmo di trasformata discreta di Fourier. La sua applicazione e il suo uso sono piuttosto elementari e richiedono il calcolo dell'energia potenziale nei punti della griglia opportunamente scelti.

2.1. Schema computazionale

Nel calcolo dei fattori di Franck-Condon, è necessario calcolare le funzioni d'onda vibrazionali per gli stati v′ e v″. Gli input per questi calcoli sono le curve di energia potenziale per gli stati fondamentale ed eccitato. Queste funzioni possono essere ottenute tramite opportuni calcoli ab initio su queste molecole. Sebbene questo sia un compito impegnativo di per sé, sono stati effettuati diversi calcoli per ottenere queste curve di energia potenziale negli stati fondamentale ed eccitato delle molecole. La *figura 11* mostra schematicamente le curve di energia potenziale per gli stati fondamentale ed eccitato in N_2 e le funzioni d'onda vibrazionali nei due stati, dove si osserva una sovrapposizione significativa. Le linee orizzontali rappresentano i livelli di energia vibrazionale di ciascuna curva.

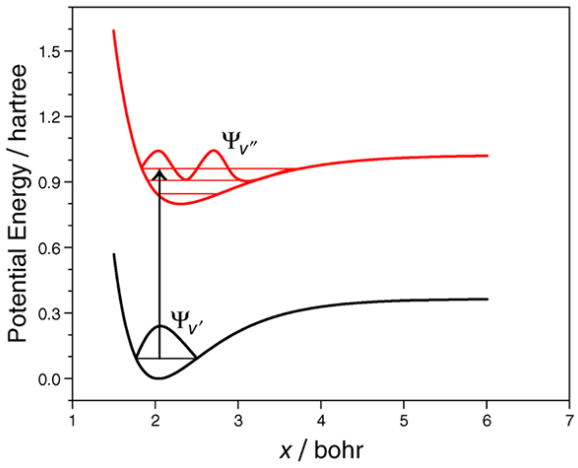


Figura 11. Curve di energia potenziale dello stato fondamentale(nero) ed eccitato(rosso) per la molecola di N_2.

Nel seguente calcolo si considerano solo molecole biatomiche le cui superfici di energia potenziale sono descritte dal potenziale di Morse. Nonostante ciò, il metodo FGH è applicabile a tutte le altre forme di potenziali, i parametri dell'energia potenziale di Morse che sono utilizzati in questa trattazione sono forniti da Konowalow e Hirschfelder.[12] Il metodo dell'Hamiltoniano su griglia di Fourier è un metodo numerico in cui gli elementi della matrice Hamiltoniana vengono calcolati in punti di griglia che coprono l'intervallo di distanze percorse durante il moto vibrazionale. Ciò assicura che il moto vibrazionale delle molecole biatomiche sia ben rappresentato in tutti gli stati vibrazionali. Il metodo può essere meglio illustrato utilizzando la notazione bra e ket di Dirac per rappresentare i vettori di stato nello spazio delle coordinate $|x\rangle$ e nello spazio dei momenti $|k\rangle$. L'energia potenziale è diagonale nella rappresentazione delle posizioni, mentre l'energia cinetica è diagonale nella rappresentazione dei momenti. Questo significa che la matrice dell'energia potenziale, espressa nella rappresentazione delle posizioni, presenta elementi non nulli solo sulla diagonale principale. Lo stesso vale per l'energia

cinetica nella rappresentazione dei momenti. Queste affermazioni sono rappresentate dalle due seguenti equazioni:

$$\langle x \left| \tilde{V} \right| x' \rangle \; = \; V(x)\, \delta(x \; - \; x')$$

Equazione 21. Espressione della diagonalità dell'operatore energia potenziale nella rappresentazione delle posizioni

$$\langle \mathrm{k} \left| \tilde{T} \right| \mathrm{k'} \rangle = \mathrm{T_k}\delta(\mathrm{k} - \mathrm{k'}) = [\hbar^2 \mathrm{k}^2/(2m_r)]\; \delta(\mathrm{k} - \mathrm{k'}))\; .$$

Equazione 22. Espressione della diagonalità dell'operatore energia cinetica nella rappresentazione dei momenti

Dove δ(x - x') e δ(k – k') rappresentano le funzioni delta di Dirac negli spazi delle posizioni e dei momenti, $\tilde{V}$ è l'operatore di energia potenziale, $\tilde{T}$ è l'operatore di energia cinetica, $\hbar$ è la costante di Planck divisa per 2π, e $\hbar$k è il modulo del momento lineare. L'idea principale nel metodo FGH è ottenere il termine di energia cinetica in una forma adatta, in modo che la matrice hamiltoniana possa essere facilmente diagonalizzata per ottenere autovalori e autovettori. A tal fine, viene applicata la trasformata di Fourier per esprimere la matrice dell'energia cinetica nella rappresentazione delle coordinate, successivamente viene sommata alla matrice dell'energia potenziale per costruire la matrice Hamiltoniana completa. La forma finale della matrice Hamiltoniana è la seguente:

$$H_{ij} \; = \; \left[\sum_{l=1}^{N} cos\left(2\pi l \; \frac{1-j}{n-1} \right) T_l \right] \; + \; V(x_i)\; \delta_{ij}$$

Equazione 23. Matrice Hamiltoniana

dove N = (n – 1/2), $T_l = \frac{2}{m_r}\left[\frac{hl}{2(n-1)\Delta x}\right]^2$, n rappresenta il numero totale di punti sulla griglia, l la lunghezza della grigia e Δx è il passo di griglia uniforme che si è scelto.[8]

La diagonalizzazione della matrice H consiste nel trovare la matrice degli autovettori X che trasforma H in una matrice diagonale D, ovvero:

$$H = XDX^{-1}$$

Equazione 24. Espressione della diagonalizzazione della matrice H tramite la matrice X

D è la matrice diagonale contenenti gli autovalori di H lungo la diagonale principale, i quali corrispondono ai livelli energetici calcolati per ciascuna delle curve di energia potenziale. X è la matrice le cui colonne corrispondono agli autovettori di H, ciascun autovettore rappresenta l'ampiezza dell'autofunzione corrispondente.[13] Successivamente i fattori di Franck−Condon vengono determinati calcolando gli integrali di sovrapposizione tra le funzioni d'onda vibrazionali degli stati fondamentale ed eccitato delle molecole biatomiche, ottenute dalla diagonalizzazione.[8]

2.2. Effetti delle curve di energia potenziale dello stato eccitato sui fattori di franck-condon

Si analizzano gli effetti delle variazioni dei parametri energetici sui fattori di Franck-Condon considerando il caso in cui il potenziale dello stato eccitato sia descritto dal potenziale di Morse, espresso dall'*equazione 12.* In altre notazioni per il potenziale di Morse il simbolo x_e è usato al posto di R_{eq}. Per lo stato fondamentale i parametri utilizzati sono: $D_e = 0{,}36$ hartree; $x_e = 2{,}07$ b; $b_e = 1{,}59$ b^{-1}.

Per la costruzione di algoritmi e programmi è conveniente utilizzare le unità atomiche, per convertirle in unità comuni, si utilizzano i seguenti i fattori di conversione: $1au\ di\ distanza = 1b = 0{,}529177$ Å; $1au\ di\ energia = 1\ hartee = 27{,}212\ eV$; $1au\ di\ massa = 9{,}1096 \times 10^{-31} kg$; $1au\ di\ tempo = 0{,}024189\ fs$.

Consideriamo le transizioni da v′ = 0 dello stato fondamentale a diversi valori v″ dello stato eccitato. La *figura 12* mostra l'effetto della variazione dell'energia di dissociazione D_e dello stato eccitato.

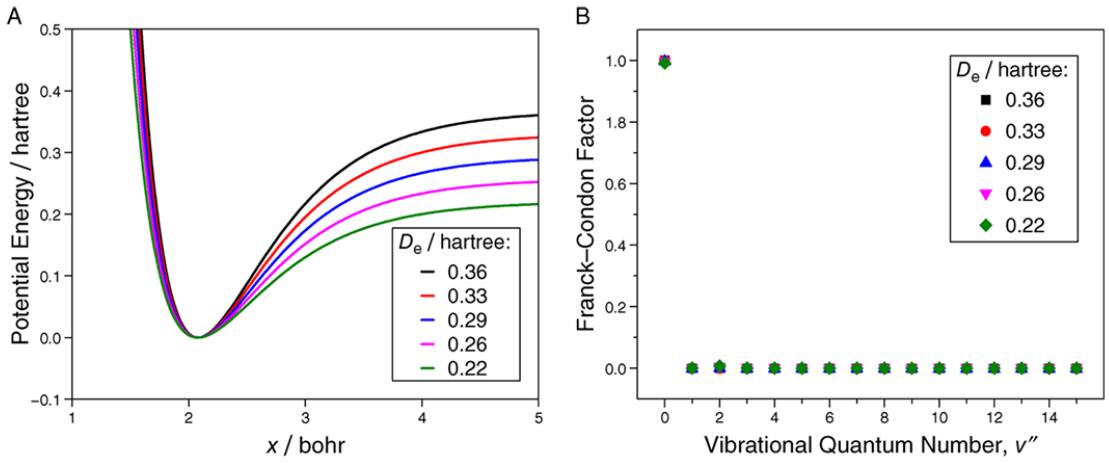


Figura 12. Curve di energia potenziale di Morse per diversi valori di D_e (A). Effetti sui fattori di Franck-Condon al variare di D_e degli stati eccitati (B).[8]

Come già discusso, quando le curve di energia potenziale degli stati fondamentale ed eccitato sono sovrapposte, solo il fattore di Franck−Condon per la transizione da v′ = 0 a v″ = 0 assume un valore pari a 1, mentre tutti gli altri fattori verso altri valori di v″ risultano nulli a causa dell'ortogonalità delle funzioni d'onda vibrazionali. Si osserva che la variazione di D_e dello stato eccitato produce un effetto trascurabile sui fattori di Franck−Condon. Ciò avviene perché il livello vibrazionale fondamentale v″ = 0 è confinato nell'intorno del minimo del potenziale, dove la curvatura e, di conseguenza, la forma della funzione d'onda vibrazionale, rimangono pressoché invariati al variare di D_e.

L'effetto della variazione della larghezza della curva di energia potenziale descritta dal parametro b_e è mostrato nella *figura 13*. Anche in questo caso, la variazione di b_e non influisce sugli integrali di sovrapposizione verso stati con v″ diverso da 0. La ragione è che la funzione d'onda v′ = 0 è altamente localizzata vicino a x_e = 2,07 b e per valori di v″ ≠ 0, le fasi delle funzioni d'onda eccitate vicine a x_e = 2,07 b sono tali da annullare qualsiasi possibilità di sovrapposizione significativa. Pertanto, come nel caso precedente, non essendoci una variazione significativa del minimo della curva, il FCF per la transizione 0-0 rimane invariato, mentre quelli relativi alle altre transizioni si mantengono nulli.

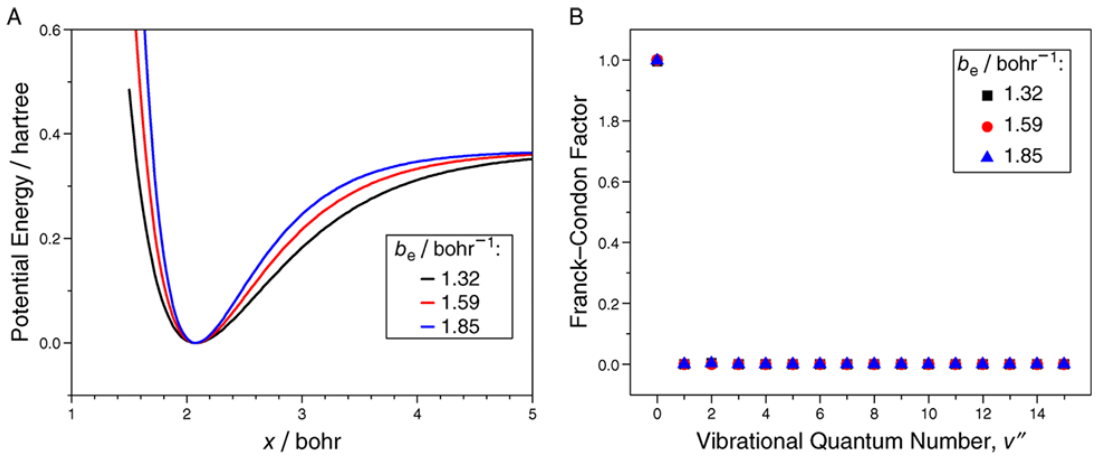


Figura 13. Curve di energia potenziale di Morse per diversi valori di b_e (A). Effetti sui fattori di Franck-Condon al variare di b_e degli stati eccitati (B).[8]

Il massimo effetto sui FCF si verifica al variare di x_e. Questo perché, il passaggio da v′ = 0 a v″ = 0 non è il più intenso poiché vi è uno spostamento nella lunghezza del legame nello stato eccitato. La natura dettagliata della funzione d'onda vibrazionale diventa importante. Le curve di energia potenziale e i FCF sono mostrati in *figura 14*.

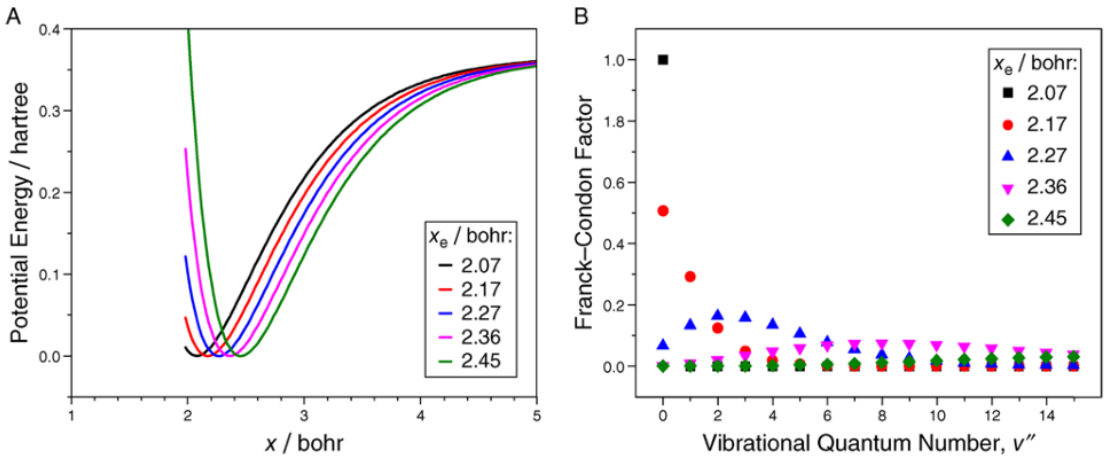


Figura 14. Curve di energia potenziale di Morse per diversi valori di x_e (A). Effetti sui fattori di Franck-Condon al variare di x_e degli stati eccitati (B).[8]

Per x_e = 2,17 b, i FCF diminuiscono progressivamente arrivando a v″ = 6. In questo caso, il minimo del potenziale risulta spostato di 0,10 b verso distanze internucleari maggiori rispetto a quello dello stato fondamentale. Tale variazione comporta una riduzione dell'integrale di sovrapposizione tra le funzioni vibrazionali, mantenendo tuttavia il massimo dei fattori di Franck-Condon ancora per v" = 0, ma con un valore inferiore 1. Incrementando x_e a 2,27 b, lo spostamento relativo dei minimi dei potenziali risulta più marcato, e la sovrapposizione vibrazionale massima si sposta a v″ = 2, mentre gli altri valori dei FCF sono tutti sotto 0,2. Per valori maggiori di x_e, i massimi dei fattori di Franck-Condon si spostano verso valori più grandi di v″ e i loro moduli diminuiscono di molto. L'effetto della diminuzione dei valori di x_e nello stato eccitato sui FCF è mostrato in *figura 15*.

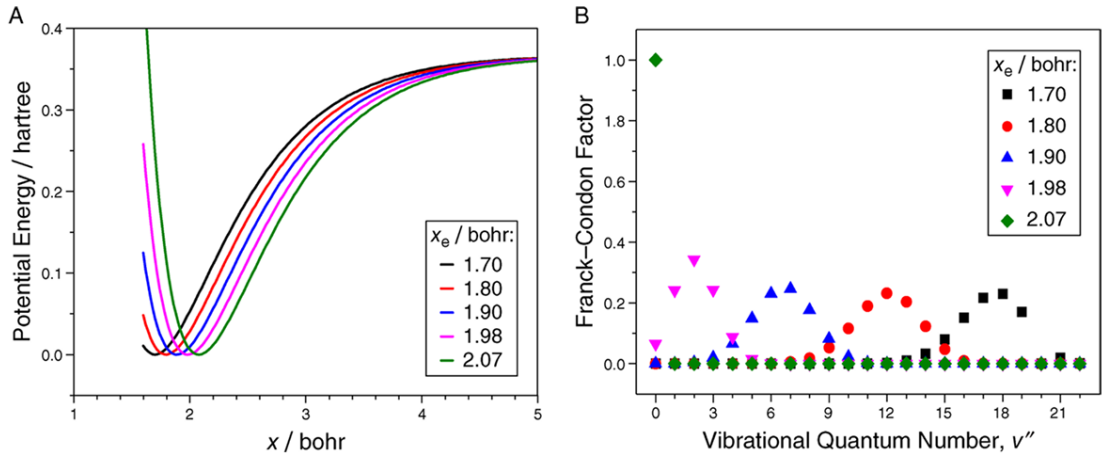


Figura 15. Curve di energia potenziale di Morse per diversi valori di x_e (A). Effetti sui fattori di Franck-Condon quando i valori di x_e degli stati eccitati vengono ridotti. [8]

Quando x_e dello stato eccitato è 1,98 b, il massimo dei fattori di Franck−Condon si verifica a v″ = 2 e l'altezza del massimo è 0,35. Quando x_e diminuisce da 1,90 a 1,70 b, i massimi dei FCF si spostano verso valori maggiori di v″ e le intensità dei massimi non diminuiscono tanto quanto in *figura 14*. La razionalizzazione della natura delle curve nelle *figure 12-15* si ottiene osservando il comportamento delle sovrapposizioni tra le funzioni d'onda vibrazionale dello stato fondamentale e dello stato eccitato, illustrate in *figura 16*.

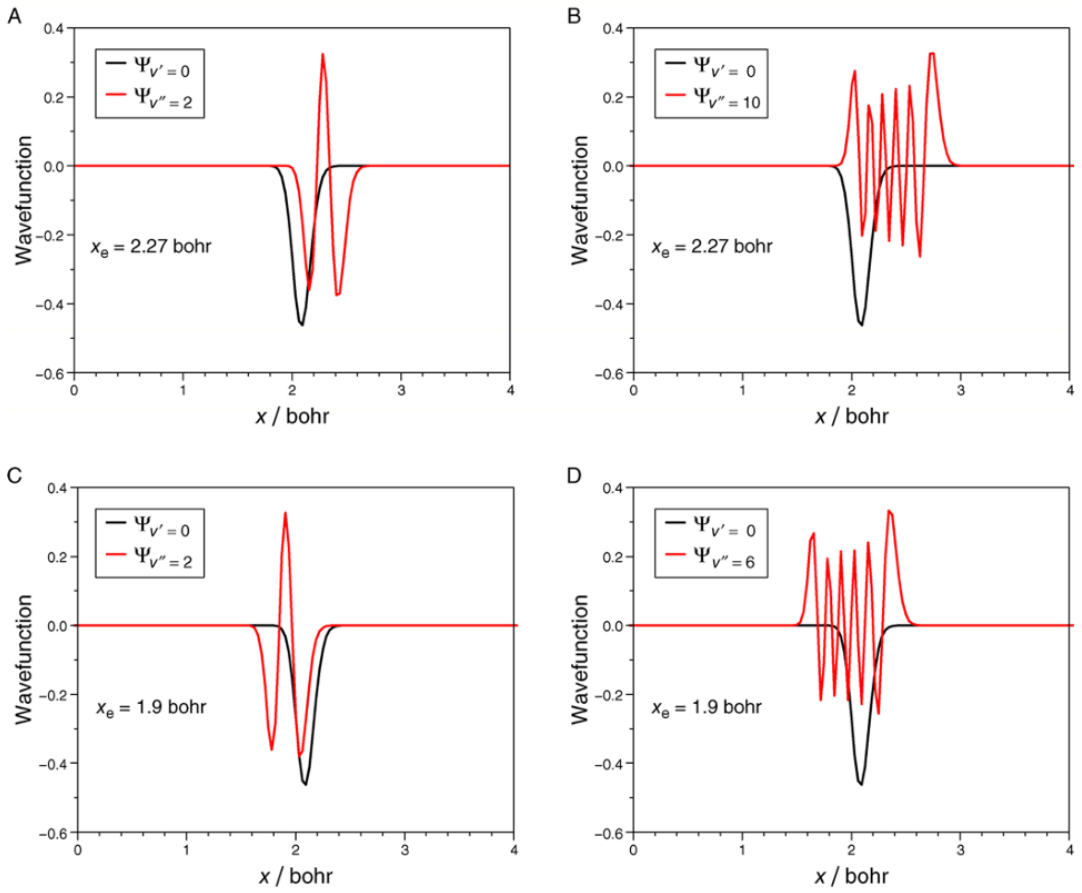


Figura 16. Grafici delle funzioni d'onda degli stati fondamentali ed eccitati. Le curve A e C corrispondono ai massimi dei fattori di Franck−Condon, mentre le curve B e D corrispondono ai minimi. [8]

I massimi dei FCF, per x_e = 2,27 b e v″= 2, e per x_e = 1,90 b e v″= 2, sono dovuti alla forte sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionale dello stato fondamentale e dello stato eccitato, rappresentate in *figura 16.A* e *16.C*. Quando invece x_e = 2,27 b e v″= 10, o x_e = 1,90 b e v″= 6, il FCF è quasi zero, come illustrato in *figura 16.B* e *16.D.* Ciò avviene perché le oscillazioni della funzione d'onda vibrazionale dello stato eccitato, alle distanze di sovrapposizione rilevanti, annullano qualsiasi possibile sovrapposizione.[8]

2.3. Calcolo dei fattori di Franck-Condon per la molecola di N_2

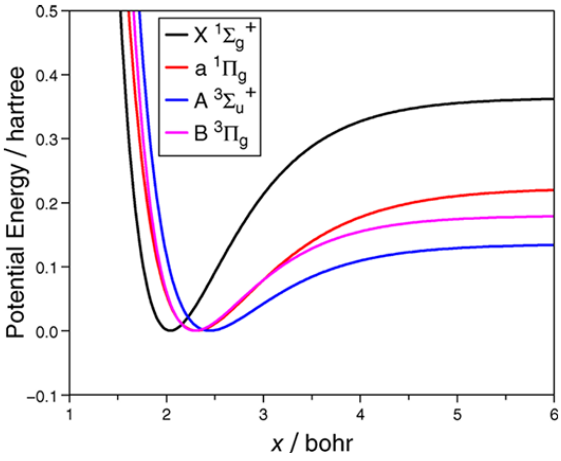
Sono riportati i risultati di alcuni calcoli effettuati per la molecola biatomica N_2. Le curve di energia potenziale di Morse relative ai diversi stati elettronici sono state tratte dal lavoro di Konowalow e Hirschfelder[11], e i parametri corrispondenti sono riportati nella *tabella 1*.

Molecular State	D_e/hartree	x_e/b	b_e/b^{-1}
$X\ ^1\Sigma_g^+$	0.36396	2.04	1.51
$A\ ^3\Sigma_u^+$	0.135198	2.45	1.47
$B\ ^3\Pi_g$	0.179847	2.30	1.54
$a\ ^1\Pi_g$	0.223394	2.31	1.31

Tabella 1. Parametri del potenziale di Morse di N_2 per diversi stati elettronici.[12]

Il primo stato molecolare riportato nella tabella corrisponde allo stato fondamentale di singoletto, mentre i successivi rappresentano stati più eccitati, elencati in ordine di energia crescente. La lettera X indica, lo stato fondamentale S_0, A e B indicano rispettivamente il primo e il secondo stato eccitato di tripletto T_1 e T_2. La lettera a rappresenta invece lo stato eccitato di singoletto S_1, il quale possiede la stessa molteplicità di spin dello stato fondamentale, per questo motivo è indicato con la lettera minuscola. Gli stati con molteplicità di spin diversa da quella dello stato fondamentale vengono invece rappresentati con lettere maiuscole.

È possibile determinare i parametri del potenziale di D_e, b_e e x_e per ciascun stato elettronico. Il potenziale di Morse è definito dall'*equazione 12*, mentre le curve dei potenziali per i quattro stati a più bassa energia sono illustrate in *figura 17*.



8

Figura 17. Curve di energia potenziale per i primi quattro stati elettronici di N_2.[8]

Sulla base di questi parametri è stata costruita la matrice hamiltoniana e gli autovalori sono stati ottenuti mediante diagonalizzazione. I valori energetici di 63 livelli vibrazionali per diversi stati elettronici sono riportati in *figura 18*.

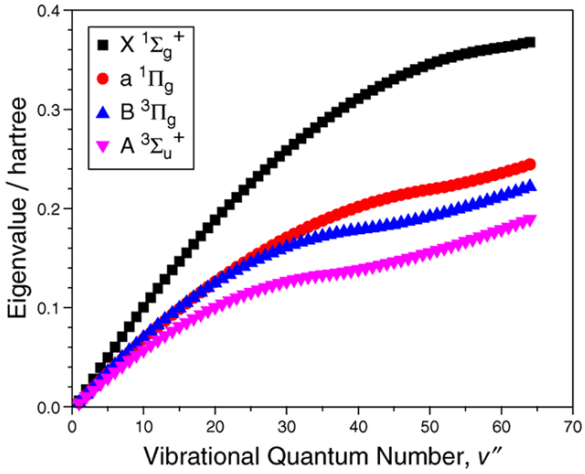


Figura 18. Livelli di energia vibrazionale di N_2 per diversi stati elettronici. [8]

La frequenza fondamentale è la differenza, in frequenza, tra il livello vibrazionale fondamentale e il primo livello vibrazionale eccitato, nello stesso stato elettronico, i valori per diversi stati molecolari sono riportati nella Tabella 2.

Molecular State	Fundamental Frequency/ cm^{-1}	Fundamental Frequency/ hartree
$X\ ^1\sum_g^+$	2466.6	0.011238
$A\ ^3\sum_u^+$	1457.6	0.006641
$B\ ^3\prod_g$	1763.8	0.008036
$a\ ^1\prod_g$	1678.7	0.007649

Tabella 2. Confronto delle frequenze fondamentali per diversi stati molecolari di N_2

Per facilitare il confronto con i dati spettroscopici, i valori sono stati riportati anche in cm^{-1}.
La transizione da $X^1\sum_g^+$ a $a^1\prod_g$ è consentita sia per simmetria orbitalica che per spin. Risulta utile ora esaminare quale delle transizioni tra lo stato fondamentale e i due stati elettronici eccitati presenti la maggiore intensità. [14,15] Si osserva dalla *figura 18* che per la transizione $X^1\sum_g^+ \rightarrow a^1\prod_g$ in N_2, la transizione da $v' = 0$ a $v'' = 4$ è la più intensa.[14,16] Inoltre, le intensità delle linee spettrali mostrano un

andamento che decresce simmetricamente rispetto al massimo, con una distribuzione approssimativamente gaussiana.

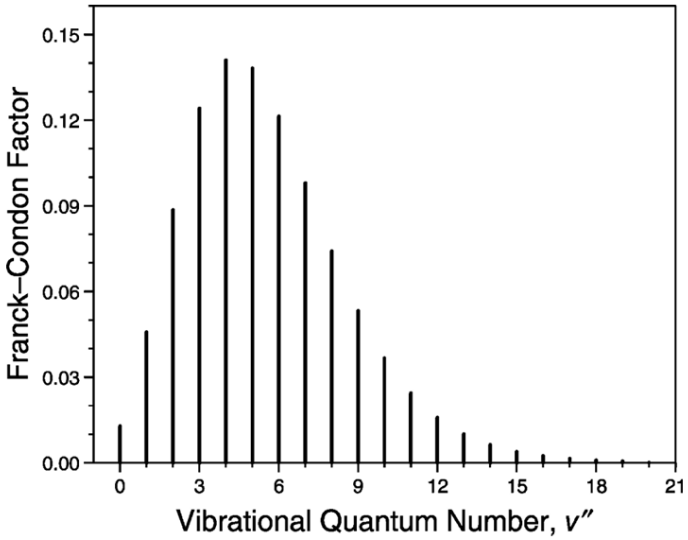


Figura 19. Fattori di Franck-Condon per la transizione $X^1\sum_g^+ \rightarrow a^1\prod_g$[8]

La razionalizzazione di tale comportamento è riconducibile al fatto che, al crescere della frequenza fondamentale aumenta la forza del legame e, di conseguenza, diminuisce la distanza di equilibrio x_e. Nel caso dello stato fondamentale $X^1\sum_g^+$, la frequenza fondamentale è maggiore rispetto a $a^1\prod_g$, di conseguenza, il minimo della curva di energia potenziale per lo stato eccitato cade a valori di x_e più elevati, riflettendo un legame più debole. Ne deriva che il massimo dei fattori di Franck-Condon si osserva verso livelli vibrazionali v" maggiori di 0.

Per quanto riguarda la transizione $B^3\prod_g \rightarrow A^3\sum_u$ in N_2, la transizione più intensa risulta essere quella verso lo stato $v'' = 0$, come è illustrato in *figura 19*.

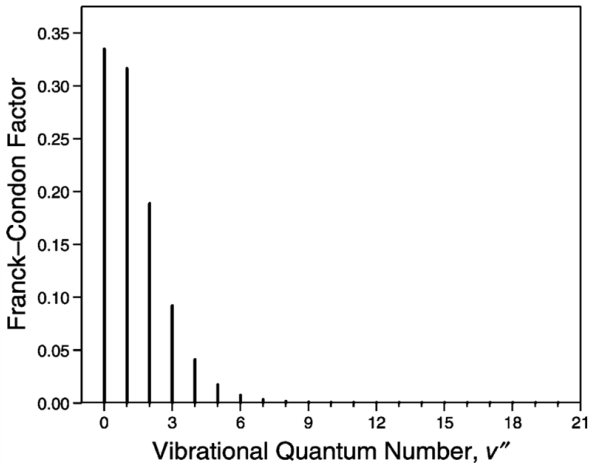


Figura 20. Fattori di Franck-Condon per la transizione $B^3\prod_g \rightarrow A^3\sum_u$[8]

In questo caso, la differenza tra le frequenze fondamentali dei due stati coinvolti nella transizione è minore rispetto al caso precedente. Ciò comporta distanze di equilibrio sufficientemente simili da determinare il massimo dei FCF per v" = 0. Diversi studi sperimentali confermano questi risultati.[17,18] Le curve di energia potenziale di Morse per N_2 sono state ricavate adattando il modello ai dati sperimentali, mostrando quindi un buon accordo tra teoria ed esperimento. Allo stesso modo, i fattori di Franck-Condon per qualsiasi transizione tra stati fondamentali ed eccitati di molecole biatomiche possono essere calcolati utilizzando il metodo FGH.[8]

3. Conclusione

In questo elaborato sono state analizzate le transizioni elettroniche, in particolare quelle vibroniche, nelle molecole biatomiche, evidenziando l'importanza dei fattori di Franck-Condon nella determinazione delle bande spettrali. Partendo dall'approssimazione di Born-Oppenheimer, si è mostrato come la probabilità di transizione dipenda dalla sovrapposizione tra le funzioni d'onda vibrazionali degli stati fondamentale ed eccitato. Si è osservato che il metodo dell'Hamiltoniano su griglia di Fourier rappresenta una procedura semplice, elegante ed efficace per calcolare le funzioni d'onda vibrazionali e i valori energetici associate ai diversi stati elettronici di molecole biatomiche. Per i calcoli sono necessarie le funzioni di energia potenziale relative agli stati fondamentali ed eccitati, descritte in questo caso mediante il potenziale di Morse. Le forme di potenziale di Morse, disponibili in letteratura per diverse molecole biatomiche, sono state impiegate come funzioni di riferimento per la costruzione degli Hamiltoniani molecolari. Una volta determinate le funzioni d'onda vibrazionali per gli stati fondamentali ed eccitati, i fattori di Franck-Condon sono stati calcolati numericamente tramite integrazione degli integrali di sovrapposizione vibrazionali. Dall'analisi è emerso che i fattori di Franck−Condon dipendono sensibilmente dalla posizione e dalla distribuzione delle curve di energia potenziale dello stato eccitato. In particolare, è stato osservato che la variazione dei parametri b_e e D_e, non influisce significativamente sui fattori di Franck-Condon, e solo quello relativo alla transizione 0-0 risulta diverso da zero. Al contrario, la variazione di x_e comporta una riduzione, fino anche all'annullamento, degli integrali di sovrapposizione relativi alla transizione verso v" = 0. In questo caso, i fattori di Franck-Condon associati a stati vibronici maggiori dipendono principalmente dalle caratteristiche delle funzioni vibrazionali coinvolte.

Infine, è stato applicato il metodo FGH per la molecola di N_2.

4. Bibliografia

[1] Prof.ssa Di Valentin, M., Materiale didattico del Corso di Chimica Fisica 3, Università di Padova.

[2] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 2.

[3] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 118.

[4] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 109.

[5] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 121.

[6] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 163.

[7] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 46-49.

[8] Ghosh, S.; Dixit, M. K.; Bhattacharyya, S. P.; Tembe, B. L. J. *Chem. Educ.* **2013***, 90,* 1463-1471.

[9] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 163-166.

[10] Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), 193-195.

[11] Marston, C. C.; Balint-Kurti, G. G. The Fourier grid Hamiltonian Method for Bound State Eigenvalues and Eigenfunctions. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3571−3576.

[12] Konowalow, D. D.; Hirschfelder, O. J. Morse Potential Parameters for O-O, N-N, and N-O Interactions. *Phys. Fluids* **1961**, 4, 637−642.

[13] Prof Polimeno, A., Materiale didattico del Corso di Chimica Fisica 2, Università di Padova.

[14] Hebert, G. R.; Nicholls, R. W. Franck-Condon factors for the v′ = 0 progression of the N_2 fourth positive band system. *J. Phys. B* **1969**, *2*, 626−627.

[15] Zare, R. N.;Larsson, E. O.; Berg, R. A.Franck-Condon Factors for electronic Band Systems of Molecular Nitrogen. *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *15*, 117−139.

[16] Cooper, P. D.; Johnson, R. E.; Quickenden, T. I. A Review of Possible Optical Absorption Features of Oxygen Molecules in the Icy Surfaces of Outer Solar Systems Bodies. *Planet. Space Sci.* **2003**, *51*, 183−192.

[17] Vanderslice, J. T.; Mason, E. A.; Lippincott, E. R. Interactions between Ground-State Nitrogen Atoms and Molecules. The N-N, N-N_2 and N_2-N_2 Interactions. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 129−136.

[18] Vanderslice, J. T.; Mason, E. A.; Maisch, W. G.; Lippincott, E. R. Potential Curves for N2, NO, and O2. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 614−615.