

13

XIX CONGRESSO NAZIONALE  
della  
ASSOCIAZIONE ITALIANA  
di  
CHIMICA FISICA

A. I. C. F.

Pisa, 15 - 19 Ottobre 1984

Aula Magna Nuova, Palazzo della Sapienza

Università degli Studi di Pisa

RISONANZA RAMAN E PROFILI DI ECCITAZIONE.  
TRATTAMENTO NON PERTURBATIVO IN UN SISTEMA A TRE LIVELLI.

L. Angeloni, P.F. Fracassi: Dipartimento di Chimica, Università di Firenze  
via Gino Capponi, 9 50121 Firenze

R.G. Della Valle: Istituto di Chimica Fisica, Università di Bologna,  
viale Risorgimento, 9 40136 Bologna

Sin dai primi anni dalla sua scoperta, la risonanza Raman è stata oggetto di numerosi lavori sia teorici che sperimentali, grazie soprattutto alle sue potenzialità nel fornire informazioni sulla natura e sulla struttura di stati elettronici eccitati.

Già nelle prime formulazioni (1,2) essa veniva considerata come un caso particolare della teoria dello scattering Raman, derivata, a sua volta, dalla teoria perturbativa al secondo ordine proposta da Kramer ed Heisenberg nel 1925. In pratica, quando la riga eccitatrice è in vicinanza di una banda d'assorbimento della sostanza, si trascurano tutti i contributi derivanti dagli altri livelli elettronici, e l'intensificazione di alcune bande Raman è attribuita al solo denominatore risonante che compare nell'espressione per la polarizzabilità.

Su tale base sono state sviluppate numerose formulazioni, sia utilizzando l'espansione vibronica che il metodo delle trasformate (3), ed i profili di eccitazione calcolati con tali metodi sono in genere in buon accordo con i dati sperimentali, anche se molte volte il numero di parametri utilizzati ed i loro valori tendono a confondere (più che a chiarificare) la struttura vibronica degli stati elettronici eccitati.

In realtà, numerosi dati sperimentali (4,5,6) mostrano come esistano delle semplici relazioni tra profili di eccitazione e struttura vibronica, difficilmente spiegabili con le precedenti teorie (7). La ragione di ciò va trovata nel fatto che un approccio totalmente perturbativo non è adeguato alla descrizione del fenomeno della risonanza Raman; anche con intensità laser dello stesso ordine di grandezza di quelli abitualmente impiegati per i normali spettri Raman, le sezioni d'urto molecolari in prossimità di una risonanza sono talmente elevate, che non è possibile trascurare fenomeni al primo ordine (quali ad esempio l'assorbimento e la fluorescenza) e le loro interazioni con processi agli ordini più elevati.

Il problema della suscettività non-lineare in un sistema a tre livelli è stato affrontato da Bloembergen e Shen già nel 1964 (8); più recentemente Dick ed Hochstrasser (9) hanno sviluppato tale teoria semiclassica in modo più completo, con particolare riguardo a fenomeni non-lineari di tipo CARS, CSRS, assorbimento a due fotoni, ecc.

Noi abbiamo ulteriormente esteso tale teoria al caso della risonanza Raman, trattando il campo della radiazione in maniera quantistica, con-

siderando tutti i termini dell'espansione per quanto riguarda il campo laser incidente, e troncando la serie al secondo ordine per quanto riguarda il campo scatterato.

Si giunge così ad un'espressione per l'intensità Raman e per la fluorescenza di risonanza che non è più simmetrica rispetto al campo della luce incidente e della luce diffusa, che prevede fenomeni di saturazione dello stesso tipo di quelli osservati in condizioni più drastiche nel caso di laser pulsati (10).

I risultati ottenuti prevedono l'allargamento delle righe generate dovuto alla potenza emessa dal laser e lo sdoppiamento di Rabi delle medesime.

In particolare, si osserva come per piccoli spostamenti delle funzioni di potenziale nello stato eccitato rispetto a quello fondamentale, i profili di eccitazione mostrano picchi molto più intensi in corrispondenza di transizioni di tipo 0-1 rispetto a quelle di tipo 0-0, come osservato sperimentalmente in molti casi (4,5,6).

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) A.C.Albrecht and M.C.Hutley, J.Chem.Phys. 55 (1971) 4438
- 2) T.G.Spiro and T.M.Loher, "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy" (ed. R.J.H.Clark and R.E.Hester), Heiden & Son (London, 1975)
- 3) B.R.Stallard, P.M.Champion, P.R.Callis and A.C.Albrecht, J.Chem.Phys. 78 (1983) 712
- 4) T.G.Spiro and T.C.Strekas, Proc. Natl.Acad.Sci. USA 69 (1972) 2622
- 5) T.C.Stekas and T.G.Spiro, J.Raman Spec. 1 (1973) 387
- 6) L.Angeloni, S.Panerai and G.Sbrana, J.Raman Spec. 12 (1982) 30
- 7) P.M.Champion and A.C.Albrecht, J.Chem.Phys. 72 (1980) 6498
- 8) N.Bloembergen and Y.R.Shen, Phys.Rev. 133 A (1964) 37
- 9) B.Dick and R.M.Hochstrasser, Chem.Phys. 75 (1983) 133
- 10) L.A.Carreira, L.P.Gross and T.B.Malloy Jr, J.Chem.Phys. 69 (1978) 855