

# Spettroscopia elettronica

Studio delle transizioni tra stati elettronici in un **atomo** o in una **molecola** : gli elettroni sono promossi dal GS a stati elettronici eccitati

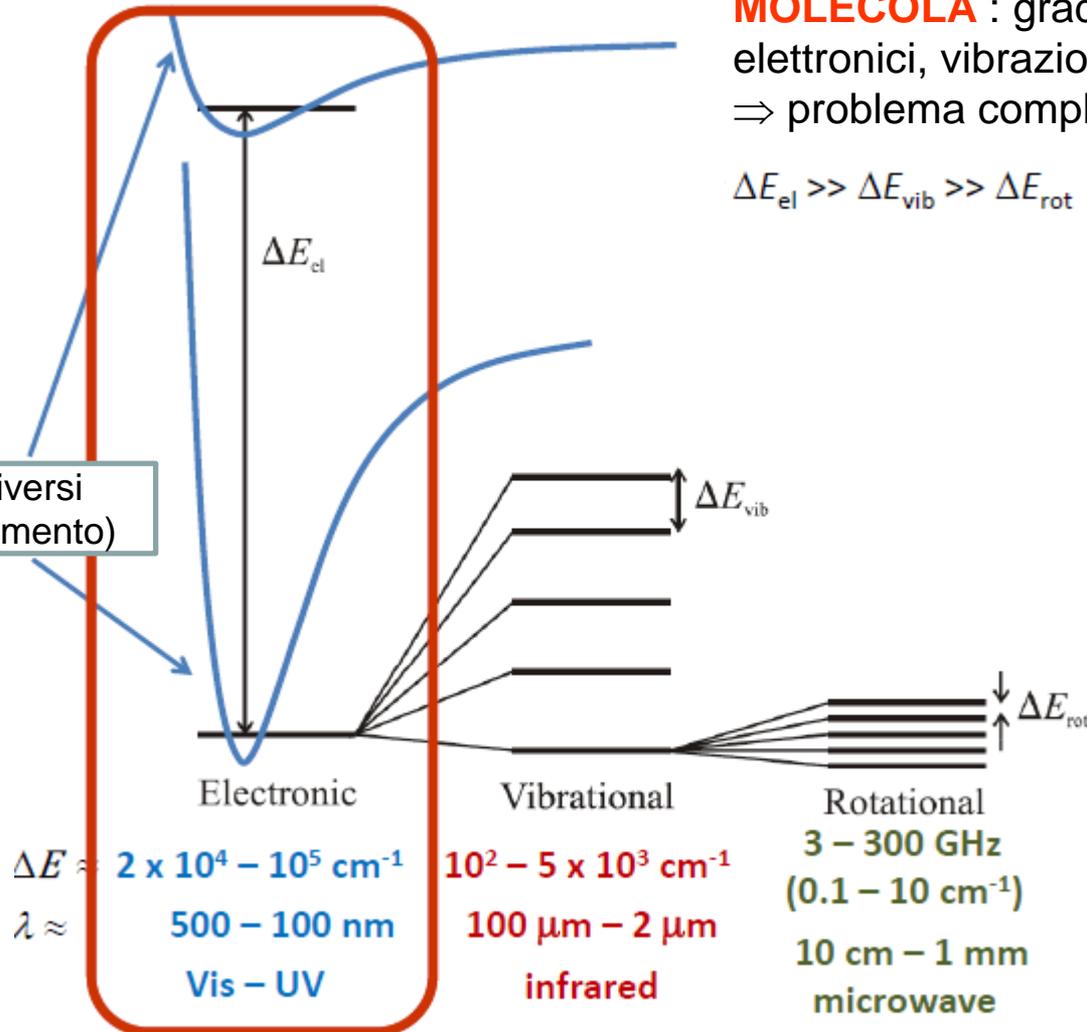
## Transizioni elettroniche in una molecola

**MOLECOLA** : gradi di libertà elettronici, vibrazionali, rotazionali  
⇒ problema complesso

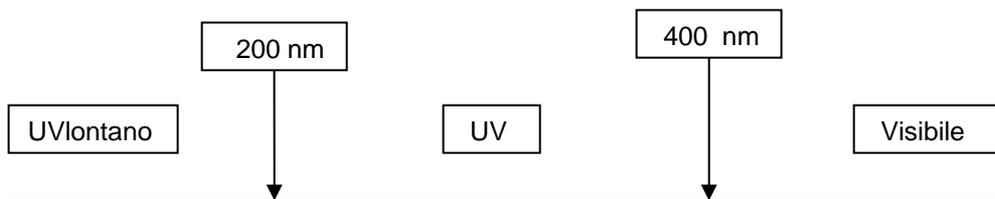
$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$$

Stati elettronici diversi  
(diverso arrangiamento)

La radiazione (con energia almeno nel VIS o piu' alta) puo' produrre una **redistribuzione degli elettroni** tale da far variare l'energia elettronica



Le transizioni tra i differenti livelli energetici degli **elettroni esterni** negli atomi e nelle molecole hanno energie simili a quelle dei legami chimici, dell'ordine delle centinaia di  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Queste energie corrispondono a frequenze e lunghezze d'onda nelle regioni spettrali della luce visibile e dell'ultravioletto vicino e lontano



- 800-400 nm Visibile →
- 400-200 nm UV vicino
- < 200 nm UV lontano

luce	$\lambda$ (nm)	$\nu = c / \lambda$ (Hz)
rossa	700	$4.28 \times 10^{14}$
gialla	580	$5.17 \times 10^{14}$
verde	530	$5.66 \times 10^{14}$
blu	470	$6.38 \times 10^{14}$
UV	300	$10 \times 10^{14}$

$$1\text{eV} = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$$

$$1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

# Struttura elettronica molecolare

- Equazione di Schrödinger per una molecola

$$H\psi(\underline{r}, \underline{R}) = E_T \psi(\underline{r}, \underline{R})$$

$\underline{r} \equiv \{\underline{r}_i\}$  coordinate degli elettroni

$\underline{R} \equiv \{\underline{R}_\alpha\}$  coordinate dei nuclei

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

energia cinetica degli e-

$$T_n = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

energia cinetica dei nuclei

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

repulsione interelettronica

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}$$

attrazione e<sup>-</sup> - nucleo

$$V_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

repulsione internucleare

- Approssimazione di Born Oppenheimer:  $\psi_T \approx \psi_{el}(r; R) \phi_n(R)$

Per una data configurazione nucleare R  $H_e = T_e + V_{en} + V_{ee}$  e  $H_e \Psi_e(r; R) = E_e \Psi_e(r; R)$   
 $V_{nn}$  è una costante che viene aggiunta alla fine del calcolo

- **problema elettronico**

adottando le unità atomiche (au) per esprimere i termini di  $H_e$

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \leftarrow \text{termine bielettronico}$$

Non esistono soluzioni analitiche dell'equazione di Schroedinger con questo  $H_e$

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

(termine delle repulsioni elettroniche  $V_{ij}$  dipende dalle coordinate di due elettroni) : è necessario ricorrere a delle **approssimazioni**.

Nell'**approssimazione a particelle indipendenti**  $H_e$  si può scrivere come una somma di Hamiltoniani monoelettronici  $h_i$

$$H^0 = \sum_{i=1}^N h_i$$

Per non trascurare completamente il contributo delle repulsioni e-e l'hamiltoniano monoelettronico può includere anche un termine che includa in modo medio le repulsioni  $h_{eff}(i) = h_i + V_{eff}(i)$

In questo modo si dovranno risolvere N equazioni monoelettroniche del tipo

$$h_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Le **autofunzioni monoelettroniche**  $\varphi_i$  sono note come ORBITALI; ciascun orbitale è funzione delle coordinate  $(x_i, y_i, z_i)$  di un solo elettrone

Gli autovalori ed autofunzioni dell'equazione con l'Hamiltoniano  $H^0$

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0$$

$$E^0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$$

**autovalore** dato dalla somma delle energie orbitaliche di ciascun elettrone

$$\psi^0 = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N$$

**autofunzione** di  $H_e$  scrivibile come prodotto di fda monoelettroniche

Ci sono diverse procedure per risolvere questo set di N equazioni.

L'approccio più comune è il **Metodo MO-LCAO** (Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbitals)

## Determinazione delle configurazioni elettroniche

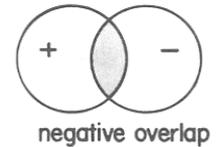
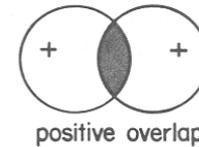
- **Configurazione del GS** : gli elettroni sono inseriti a coppie (con spin antiparalleli) in ogni MO in ordine di energia crescente secondo il *principio di aufbau*
- **Configurazioni degli stati eccitati** : sono ottenute per promozione di un elettrone da un orbitale pieno, a più bassa energia, ad uno vuoto, a più alta energia
- **L'energia dello stato elettronico** è stimata addizionando un contributo pari ad  $\epsilon_i$  per ciascun orbitale (elettrone) occupato.
- le energie assolute ottenute in questo modo non sono quantitative ma possono esserlo le differenze di energia (promozione di un determinato  $e^-$ )

Non tutte le combinazioni lineari producono MO che differiscono in modo significativo dagli AO di partenza.

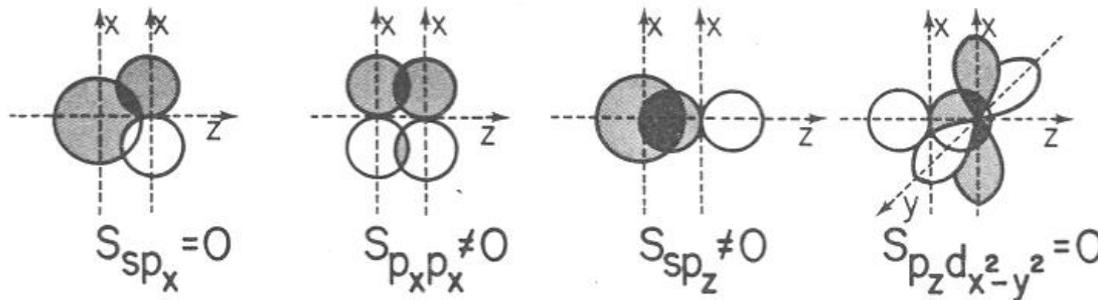
**Perché le comb.lineari siano efficaci:**

1. Le energie degli AO devono essere confrontabili
2. Gli AO devono sovrapporre in modo efficace

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad \text{integrale di sovrapposizione}$$



3. Gli AO devono avere le corrette proprietà di simmetria, rispetto a certi elementi di simmetria della molecola



**stessa simmetria  
rispetto all'asse  
internucleare**

**Fig. 4-11.** Possible combinations of s, p, and d orbitals with zero or nonzero overlap.

La base dell'approccio MO-LCAO è che l'integrità degli atomi non sia grandemente alterata quando essi si congiungono per formare una molecola

Questa idea si esprime in modo formale QM scrivendo l'orbitale molecolare  $\varphi$  come **combinazione lineare di orbitali atomici**  $\chi$  assegnati agli atomi presenti nella molecola (alla geometria di equilibrio)

$$\text{fda MO} \longleftarrow \varphi_k = \sum_i c_i^{(k)} \chi_i \longrightarrow \text{fda AO} \quad \varphi_k = c_1^{(k)} \chi_1 + c_2^{(k)} \chi_2 + \dots c_n^{(k)} \chi_n$$

$\downarrow$   
coefficienti degli AO

- la relazione è formalmente esatta solo se le funzioni  $\{\chi_k\}$  formano un set di base completo; nella pratica se si sceglie un numero adeguato e opportuno di AO la relazione descrive accuratamente gli MO
- per determinare energie e coefficienti di ogni MO si utilizza il **metodo variazionale**

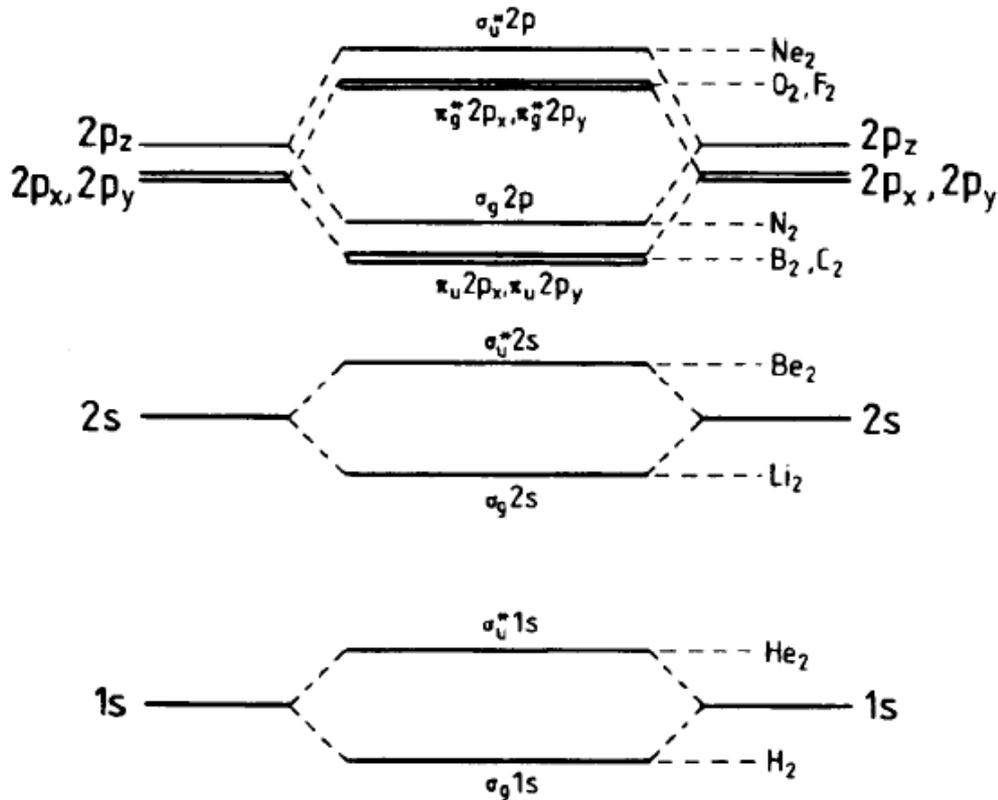
per ogni MO vengono determinati :

- i coefficienti della combinazione lineare di AO che lo definiscono
- l'energia orbitalica

- il numero di MO che si ottengono è uguale al numero di AO utilizzati nella combinazione lineare (base di fda AO)

# Esempi di diagrammi di MO per molecole biatomiche

## Molecole biatomiche omonucleari della I riga



**NB. formazione di due MO da due AO identici**



A e B identici  
 $c_1 = c_2$  per  $\psi_b$   
 $c_1 = -c_2$  per  $\psi^*$

**Figure 7.14** MO energy level diagram for first-row homonuclear diatomic molecules. The  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  AOs are degenerate in an atom and have been separated for convenience. (In  $O_2$  and  $F_2$  the order of  $\sigma_g 2p$  and  $\pi_u 2p$  is reversed.)

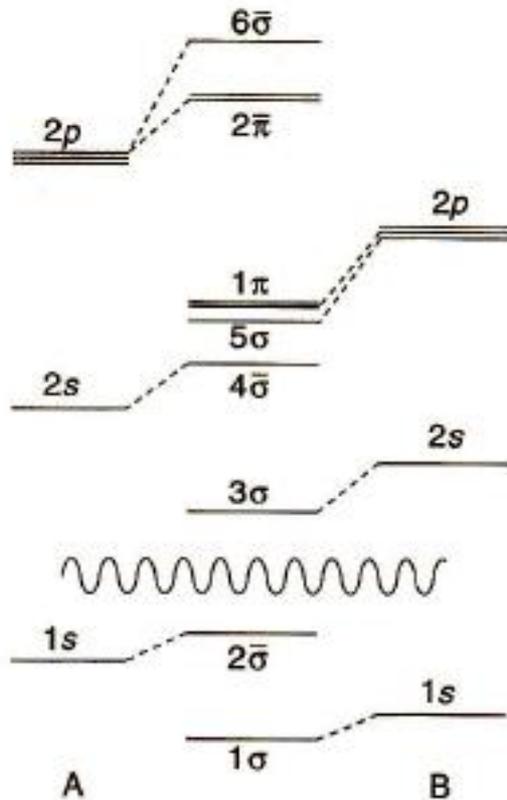
$N_2 : 14 e^-$

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$$

$O_2 : 16 e^-$

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$$

# Molecole biatomiche eteronucleari della I riga



**NB. formazione di due MO da due AO diversi**



A e B diversi  
 $c_1 \neq c_2$  per  $\psi_b$  e  $\psi^*$

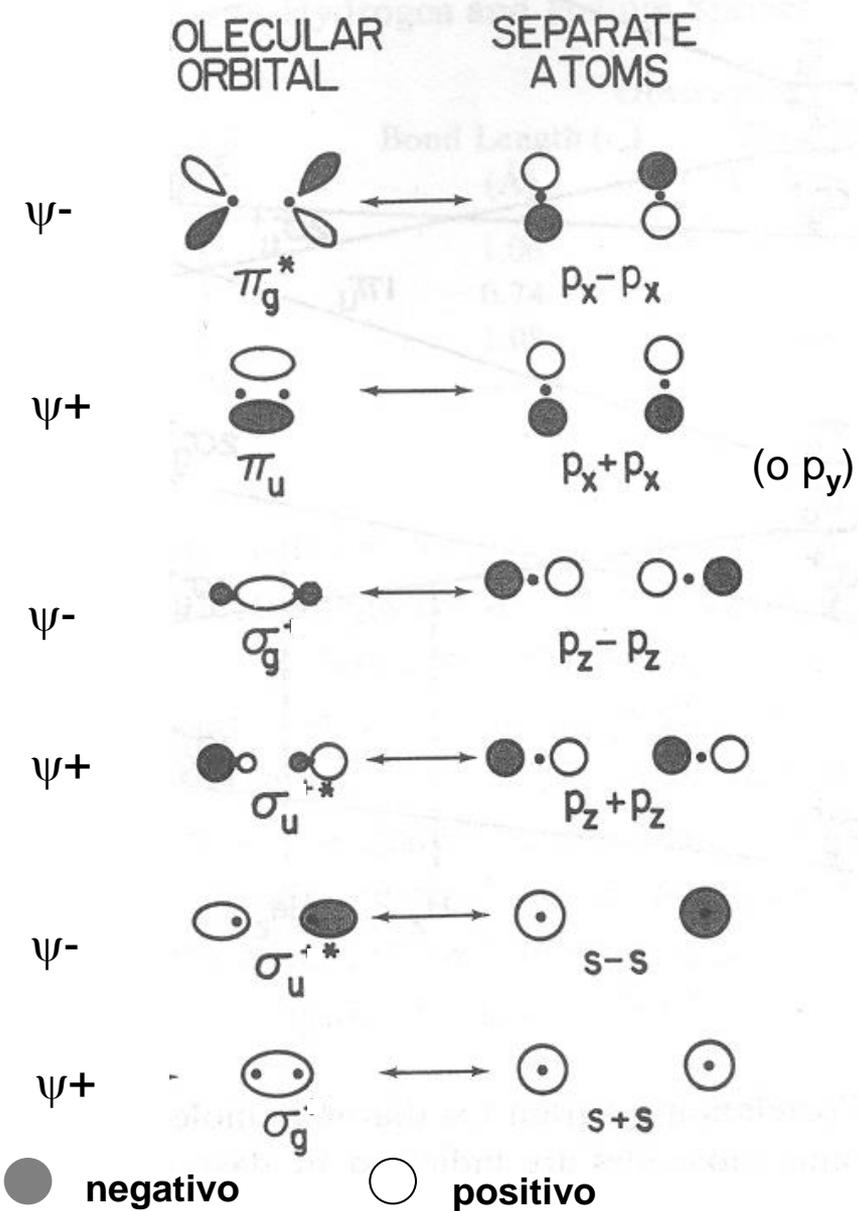
**NO - GS**

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^1$$

**Fig. 7.4** The molecular orbital diagram for a heteronuclear diatomic molecule AB for earlier elements of the first row of the Periodic Table.

questa configurazione da' origine ad uno **stato di doppietto** per la presenza dell'elettrone spaiato nell'orbitale  $\pi^* 2p$

- formazione di MO da AO 1s, 2s e 2p



**orbitali  $\sigma$**  : la sovrapposizione degli AO avviene lungo l'asse internucleare.

Hanno **simmetria cilindrica** rispetto all'asse internucleare

**orbitali  $\pi$**  : la sovrapposizione degli AO avviene perpendicolarmente all'asse internucleare;

**il piano degli atomi e' un piano nodale** e l'orbitale cambia segno passando da un piano nodale all'altro

' \* ' indica l'orbitale di antilegame

I pedici "g" (gerade) e "u" (ungerade) implicano la simmetria o la antisimmetria dell'orbitale (fda) rispetto all'inversione

# simmetria / antisimmetria dell'orbitale (fda) rispetto all'inversione

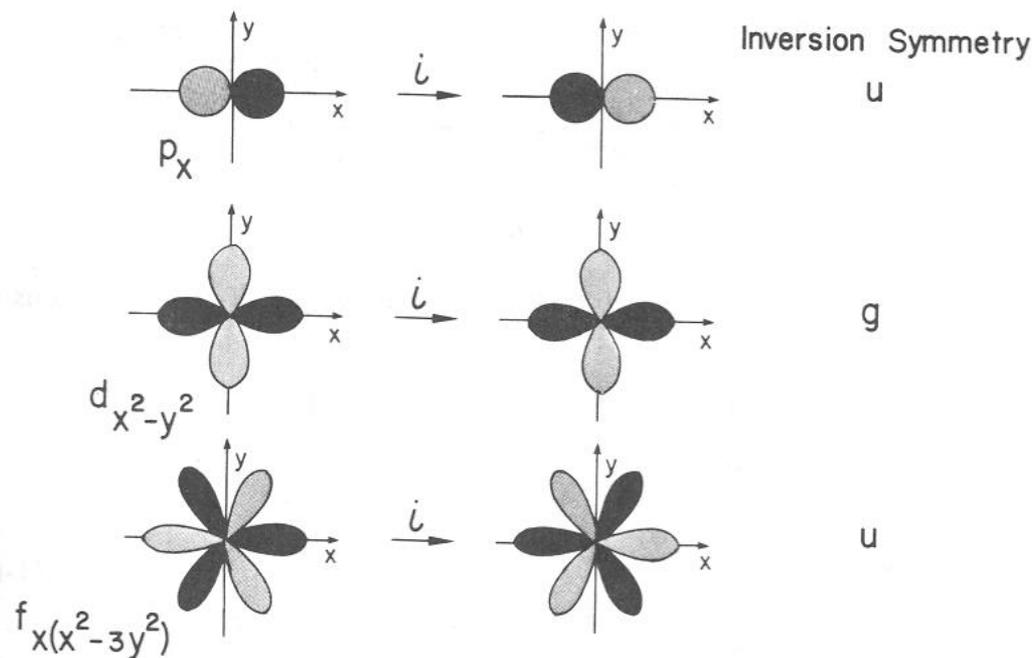
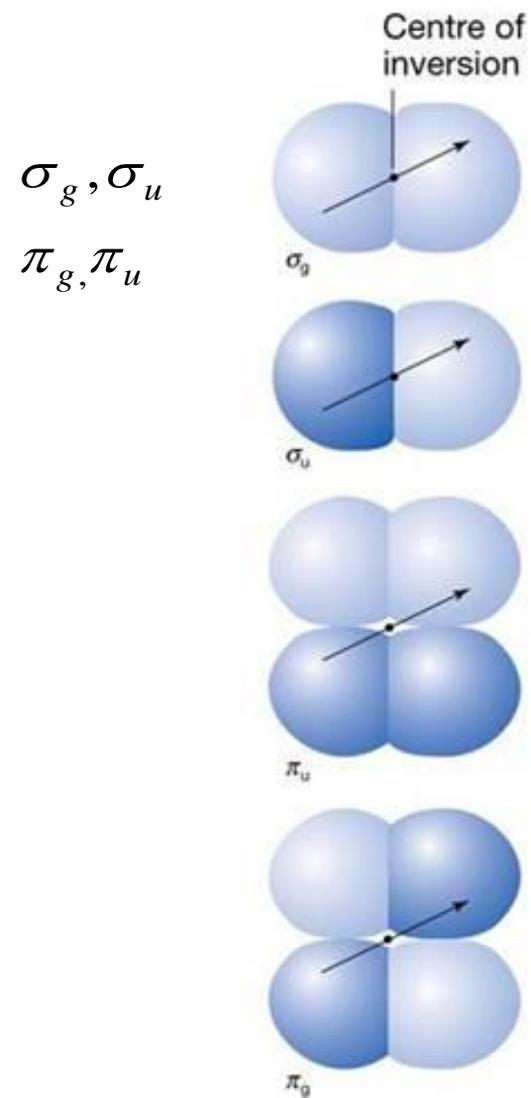


Fig. 1-44. The p and f atomic orbitals go into minus themselves upon inversion, and so have *u* symmetry. The d orbitals go into plus themselves and have *g* symmetry. Dark and light shaded lobes are of opposite sign.



## Proprietà di simmetria e di spin degli stati elettronici

Importanti per le regole di selezione per transizioni elettroniche

- la **specie di simmetria** della parte orbitalica della fda elettronica corrispondente ad una certa configurazione è data da

$$\Gamma(\psi_e^O) = \prod_i \Gamma(\varphi_i)$$



Prodotto, su tutti gli e<sup>-</sup>, delle specie di simmetria degli MO occupati

Il prodotto di orbitali completamente pieni dà sempre la specie totalsimmetrica (e S=0, essendo tutti gli e' con spin antiparalleli)

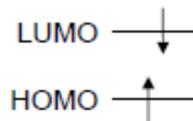
- per descrivere lo stato elettronico bisogna considerare anche il **momento angolare totale di spin S** e classificare lo stato sulla base della molteplicità di spin (2S+1)

## Stati di singoletto e stati di tripletto

Gli elettroni hanno spin  $+1/2$  ( $\alpha$ ) o spin  $-1/2$  ( $\beta$ ). In un orbitale molecolare (o atomico) ci possono essere al massimo due elettroni con spin antiparallelo.

Per due elettroni su due orbitali diversi si può avere:

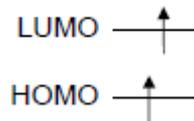
### Spin antiparallelo



Lo spin totale  $S = 0$ , ( $2S+1=1$ )

### Stato di singoletto $^1S$

### Spin parallelo



Lo spin totale  $S = 1$ , ( $2S+1=3$ )

### Stato di tripletto $^3S$

Il passaggio da singoletto (GS della maggioranza di molecole) a Tripletto non può essere indotto da assorbimento di radiazione, che non è in grado di cambiare lo stato di spin degli elettroni



### Regola di selezione di spin

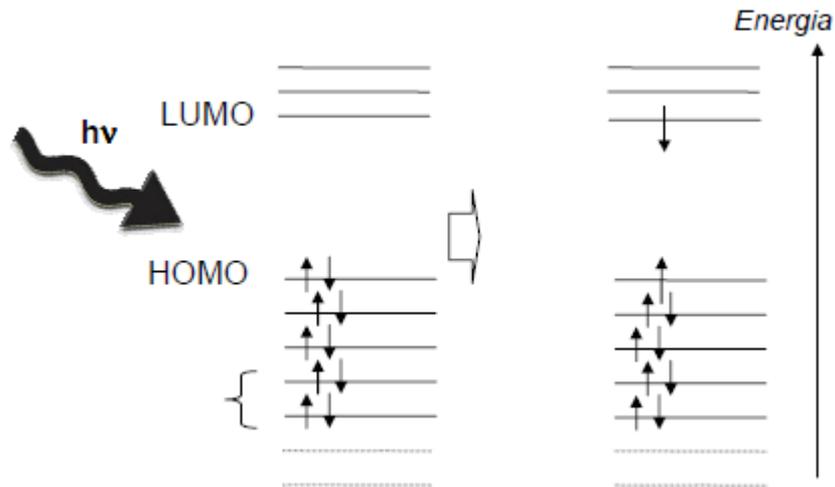
$$\Delta S = (S_f - S_i) = 0$$

Regola che può essere violata in presenza di atomi pesanti

## Transizioni elettroniche

$$h\nu = E_f - E_i \quad \text{condizione di Bohr}$$

$E_f$ ,  $E_i$  energie degli stati elettronici finale e iniziale rispettivamente

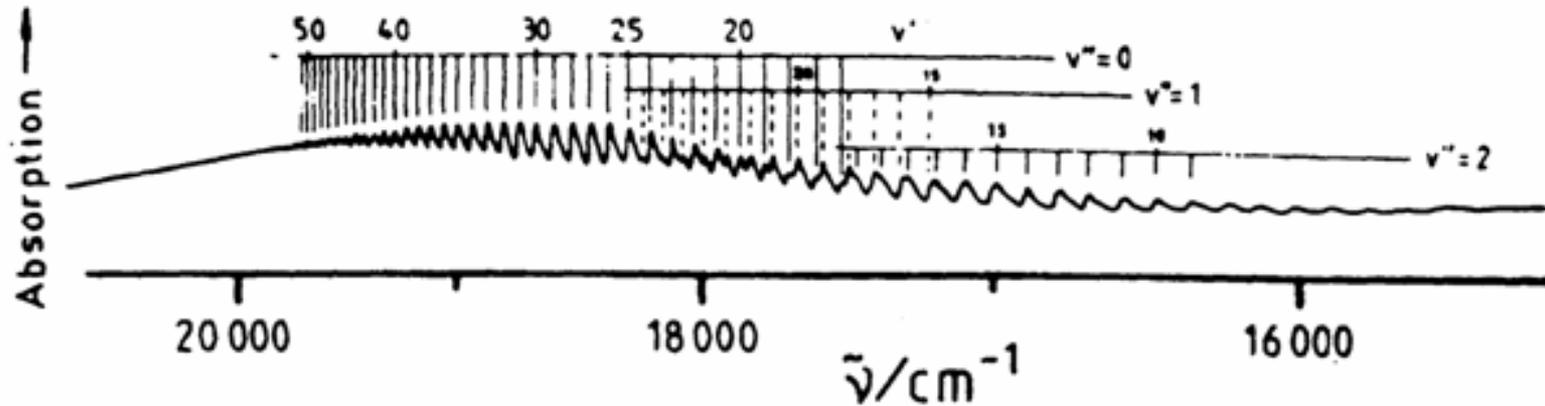


La transizione elettronica può essere descritta, *in prima approssimazione*, come la **promozione di un elettrone da un MO occupato ad un MO vuoto.**

Perché la transizione sia permessa deve obbedire a delle **regole di selezione di simmetria e di spin**

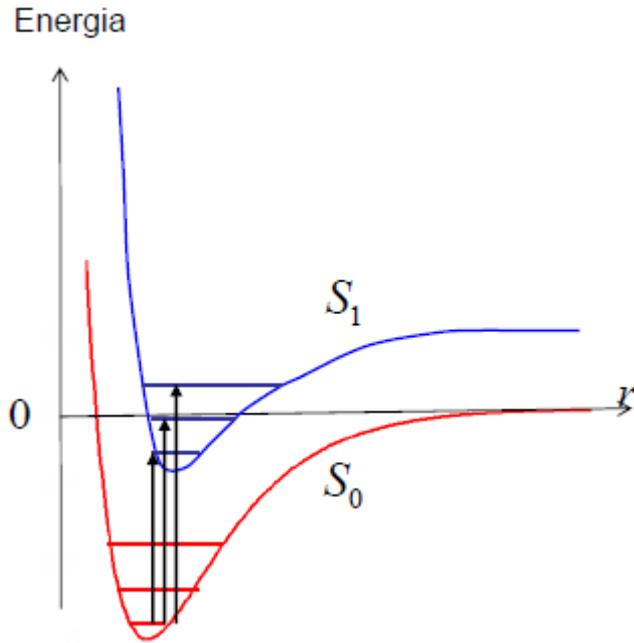
La complessità degli spettri elettronici molecolari è sostanzialmente legata a **contemporanea eccitazione di transizioni vibrazionali e rotazionali**.

Le transizioni elettroniche sono generalmente accompagnate da transizioni sia vibrazionali che rotazionali, per cui gli assorbimenti sono costituiti da molte righe molto vicine tra loro (“**struttura fine delle bande di assorbimento**”) il cui inviluppo dà origine ad una banda molto larga



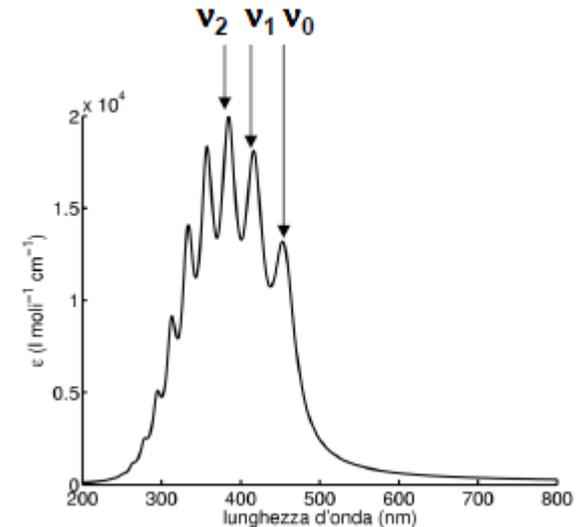
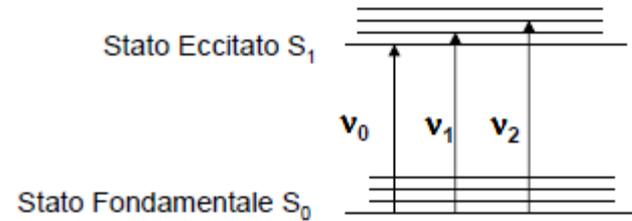
Ad ogni stato elettronico molecolare sono associati diversi livelli vibrazionali quindi le transizioni elettroniche sono accompagnate da transizioni vibrazionali : **transizioni vibroniche (vibro-elettroniche)**

Molecola biatomica

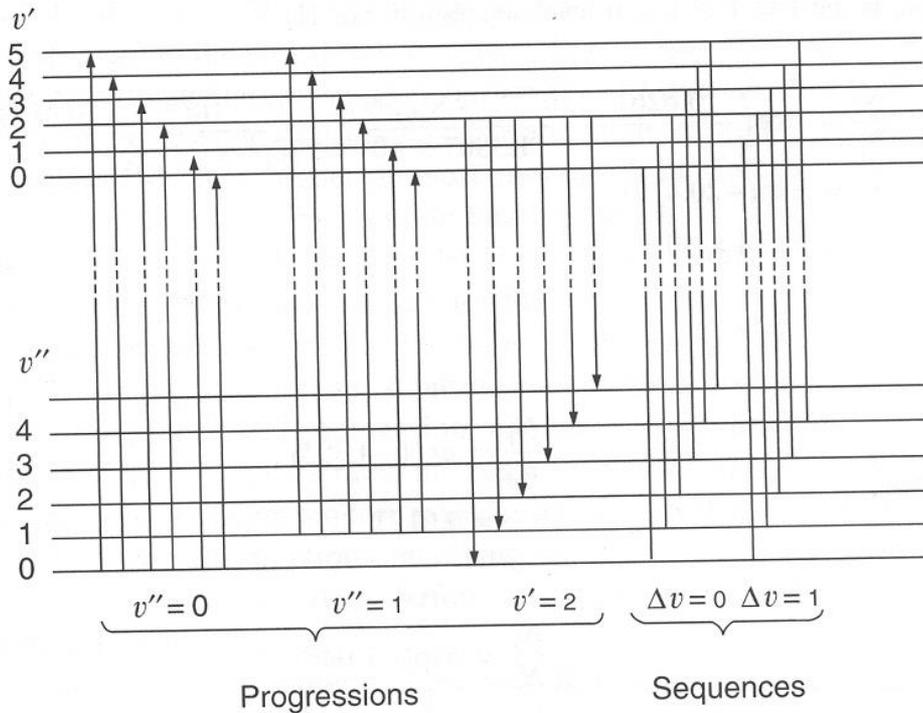


**Le bande di assorbimento sono costituite da picchi corrispondenti a transizioni dal GS (elettronico e vibrazionale) a diversi livelli vibrazionali dello stato elettronico eccitato**

Molecola generica



# Transizioni vibroniche



Le transizioni vibroniche danno origine a bande nello spettro elettronico.

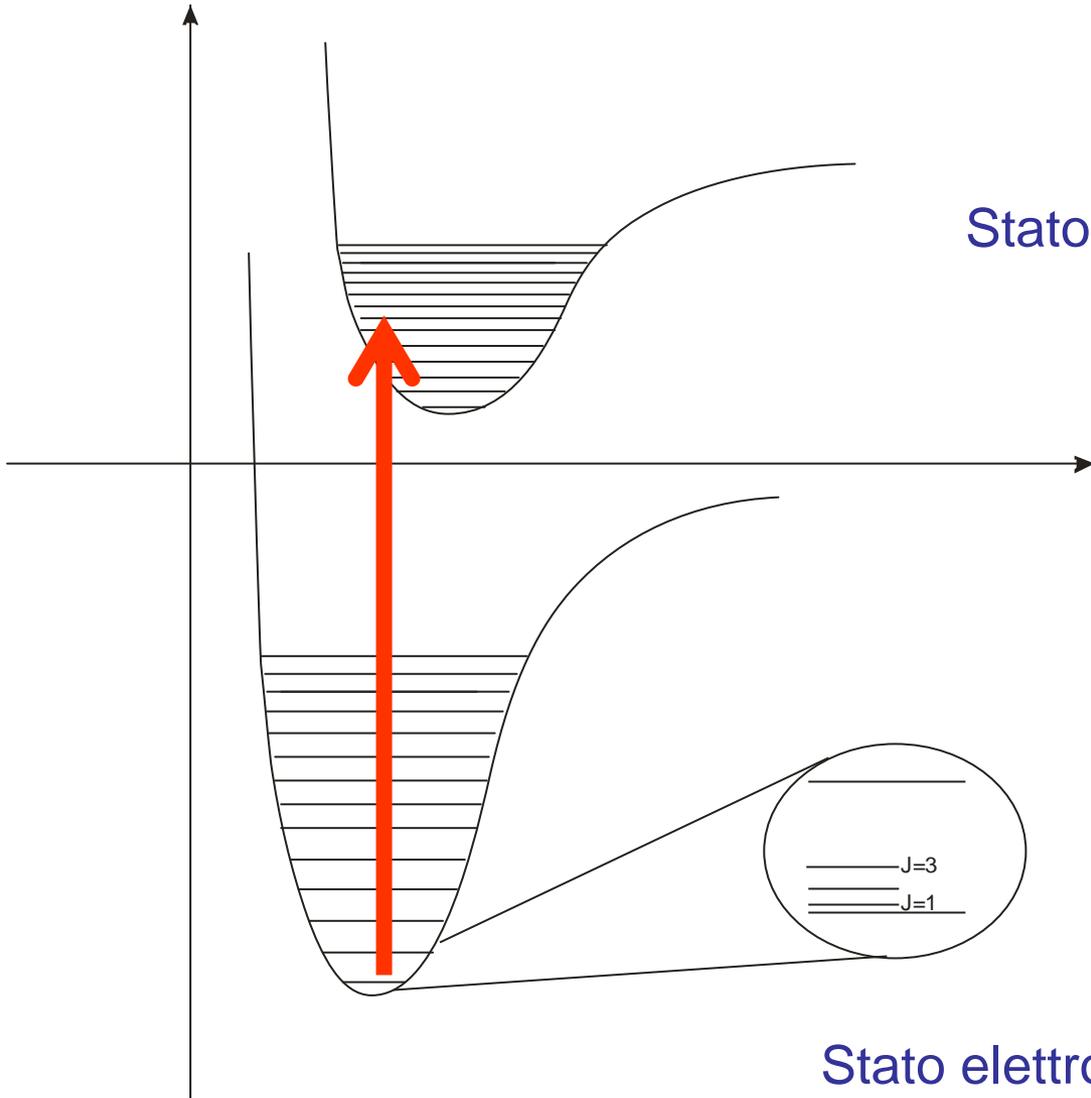
Il set di bande associato ad una singola transizione elettronica è chiamato “**electronic band system**”

## lo spettro elettronico manifesta la struttura caratteristica dei livelli energetici vibrazionali

Nella spettroscopia elettronica in **fase liquida** (bassa risoluzione) la struttura vibrazionale non può essere risolta e il sistema di bande è semplicemente chiamato **banda elettronica**

Per campioni in fase gassosa si possono anche osservare ulteriori strutture che derivano da transizioni rotazionali.

# Transizioni vibroniche



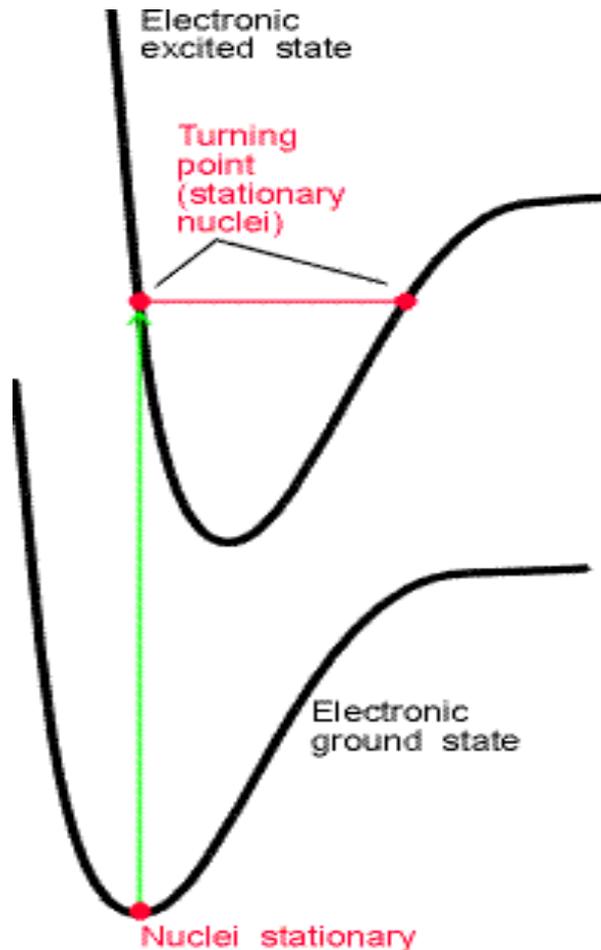
Stato elettronico eccitato

Come si comporta la transizione tra i due stati elettronici relativamente alla loro struttura vibrazionale ?

Stato elettronico fondamentale

## Transizioni vibroniche

Posizione ed intensità delle linee sono determinate dal principio di Franck-Condon



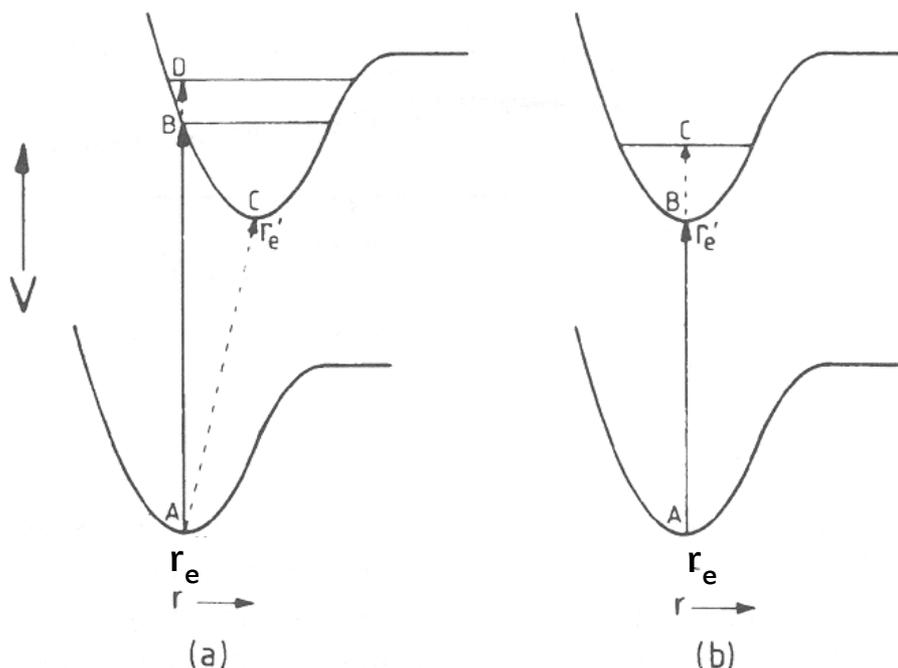
### INTERPRETAZIONE CLASSICA

- Nuclei alla geom. di equilibrio nello stato elettronico fondamentale
- Gli elettroni cambiano stato rapidamente, i nuclei restano fermi → **transizione verticale**

*in una molecola una transizione elettronica avviene molto più rapidamente di una transizione vibrazionale per cui i nuclei mantengono quasi la stessa posizione prima e dopo la transizione.*

La condizione che i nuclei abbiano la stessa posizione prima e dopo la transizione significa che la transizione avviene tra punti che giacciono su una linea verticale:  $r$  rimane costante e la transizione è detta **transizione verticale**.

## Transizione verticale



- $r'_e > r_e$  transiz. dal punto A al punto B
- $r'_e \cong r_e$  la transizione più probabile è da A a B, senza energia vibrazionale nello stato elettronico eccitato

**Figure 7.20** Illustration of the Franck principle for (a)  $r'_e > r''_e$  and (b)  $r'_e \cong r''_e$ . The vibronic transition B–A is the most probable in both cases

# Transizioni vibroniche : interpretazione quantistica e fattori di Franck-Condon

- Si considera per semplificare solo la sottostruttura vibrazionale

$$\Psi_{ev} = \Psi_e \Psi_v$$

- La transizione parte da un particolare stato vibrazionale (essenzialmente quello fondamentale:  $v = 0$ ) dello stato elettronico fondamentale e arriva ad un particolare stato vibrazionale ( $v'$ ) dello stato elettronico eccitato

Il momento della transizione si scrive come

$$M_{if} \equiv \left\langle \Psi_{e_f} \Psi_{v_f} \left| \hat{\mu} \right| \Psi_{e_i} \Psi_{v_i} \right\rangle$$

$$\bar{\mu} = -e \sum_i \bar{r}_i + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \bar{R}_{\alpha} = \bar{\mu}_e + \bar{\mu}_N$$

- Nell'approssimazione di BO, (moti di e- e nuclei indipendenti) separiamo le funzioni d'onda elettronica e vibrazionale; dopo alcuni passaggi si ottiene:

$$M_{if} \equiv \left\langle \Psi_{e_f} \left| \hat{\mu}_e \right| \Psi_{e_i} \right\rangle \left\langle \Psi_{v_f} \left| \Psi_{v_i} \right\rangle \right.$$

$$\bar{M}_{if} = \bar{M}_e \langle \psi_{v_f} | \psi_{v_i} \rangle \longrightarrow \text{integrale di sovrapposizione vibrazionale :}$$

misura di quanto le due fda vibrazionali  
sovrappongono

$$\bar{M}_e = \langle \psi_{e_f} | \bar{\mu}_e | \psi_{e_i} \rangle \quad \left| \langle \psi_{v_f} | \psi_{v_i} \rangle \right|^2 \longleftarrow \text{Fattore di Franck-Condon}$$

**La struttura vibrazionale MODULA il fattore puramente elettronico di intensità ( $M_e$ ) attraverso il FATTORE di FRANCK-CONDON**

- Le transizioni vibrazionali che accompagnano quelle elettroniche sono governate dai fattori di Franck-Condon
- non c'è restrizione nella variazione del n.quantico vibrazionale per una transizione vibrazionale di biatomica

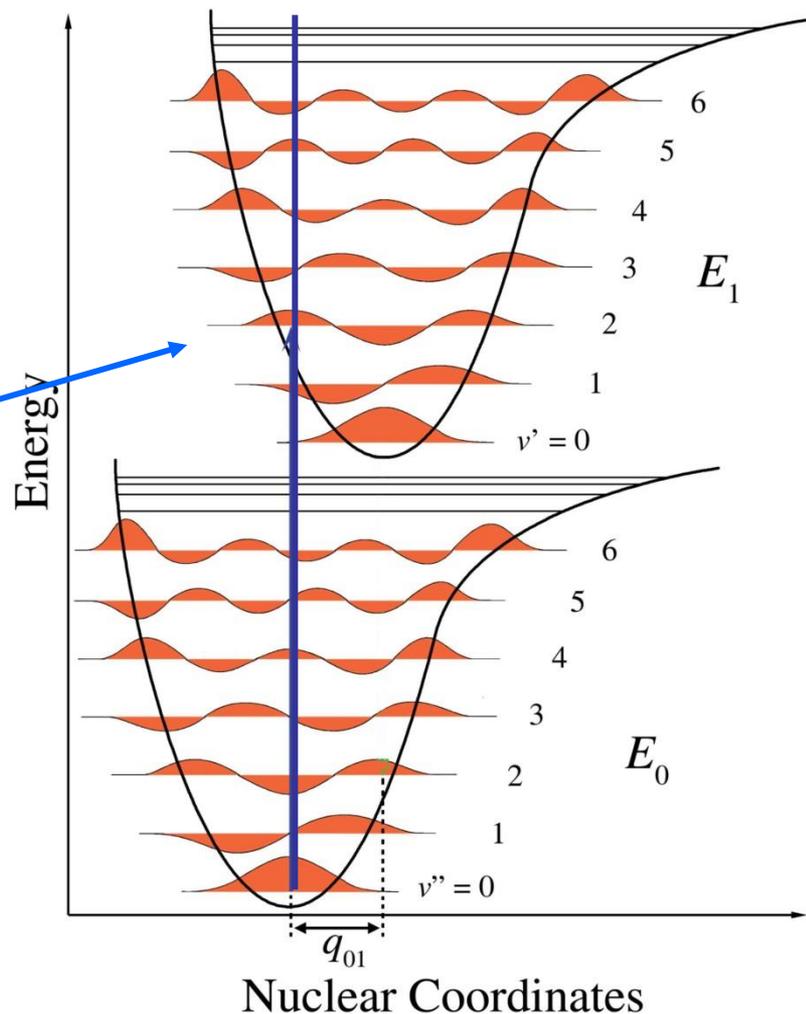
**le transizioni sono tanto più intense quanto più la  $\psi$  vibrazionale del livello elettronico superiore assomiglia alla  $\psi$  vibrazionale dello stato fondamentale**

Distribuzione delle intensità secondo i fattori di Franck-Condon  $\left| \langle \psi_{v_f} \mid \psi_{v_i} \rangle \right|^2$

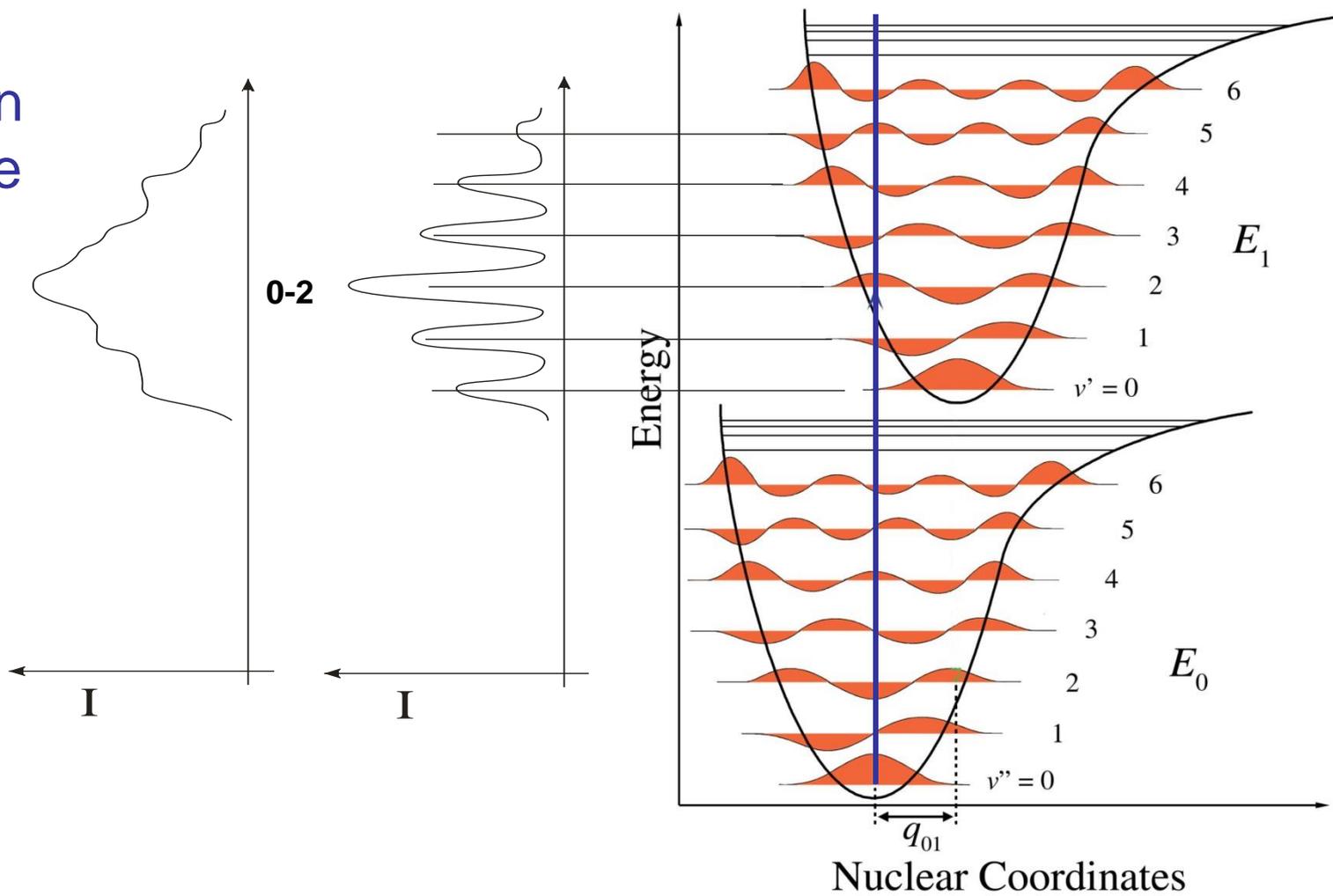
Se la fda vibrazionale dello stato elettr. eccitato ha un max in corrispondenza della distanza di equilibrio del GS (max probabilità nel livello  $v=0$  del GS) allora il fattore di Franck-Condon è alto e l'intensità è alta

caso  $r'_e > r_e$

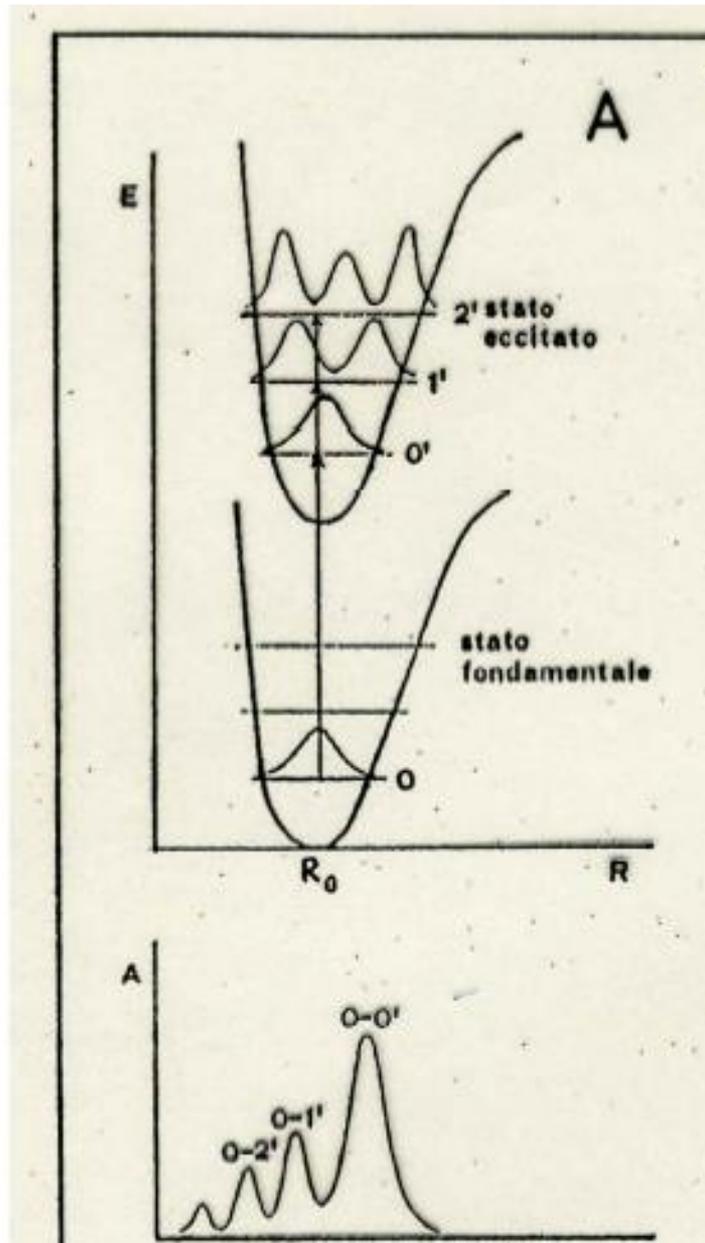
massima sovrapposizione e quindi  
massima intensità



# Spettro in soluzione

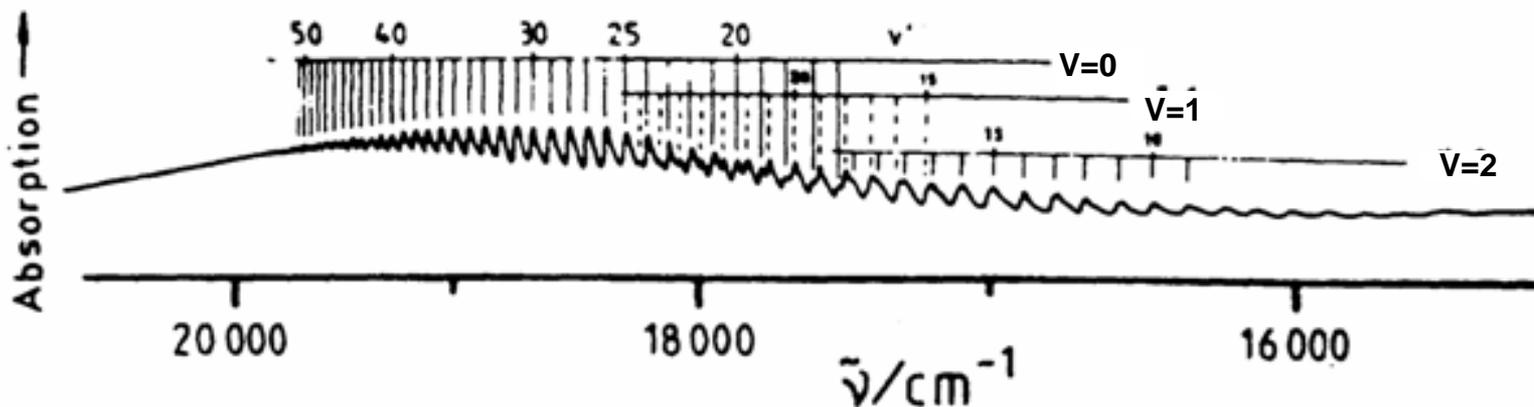


caso  $r'_e = r_e$

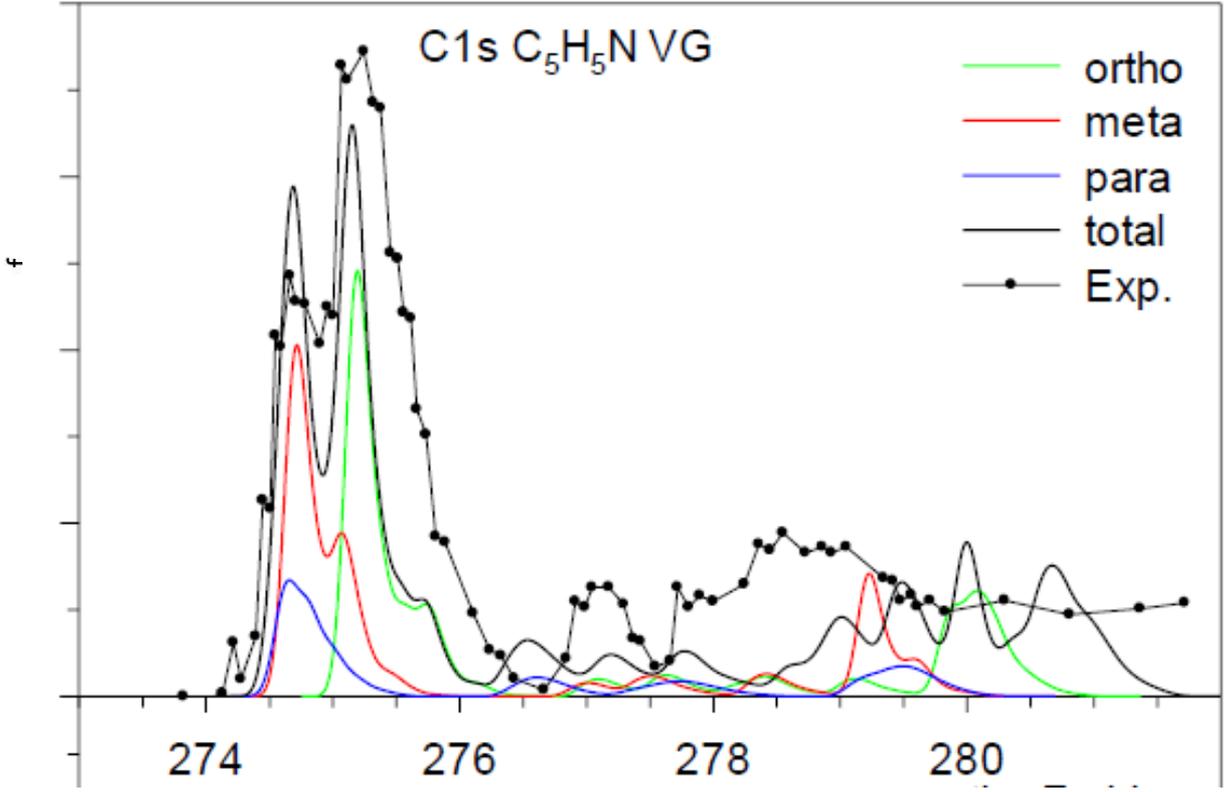
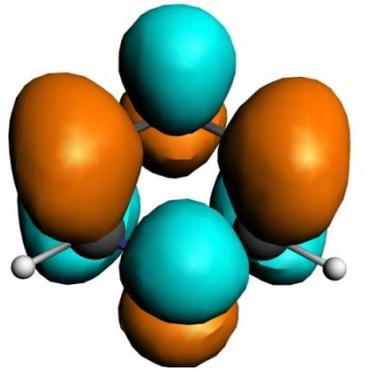
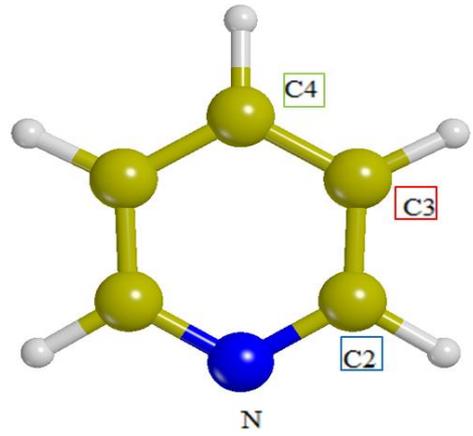
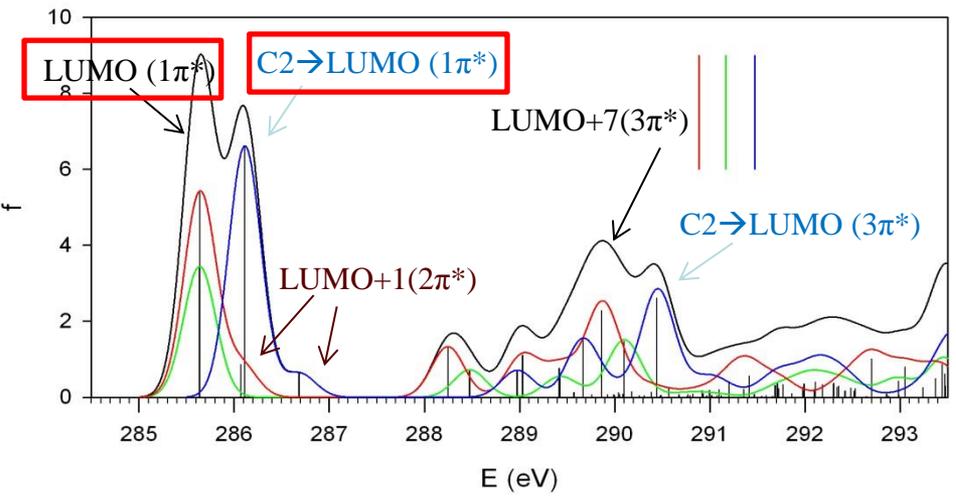


$\leftarrow \tilde{\nu}$

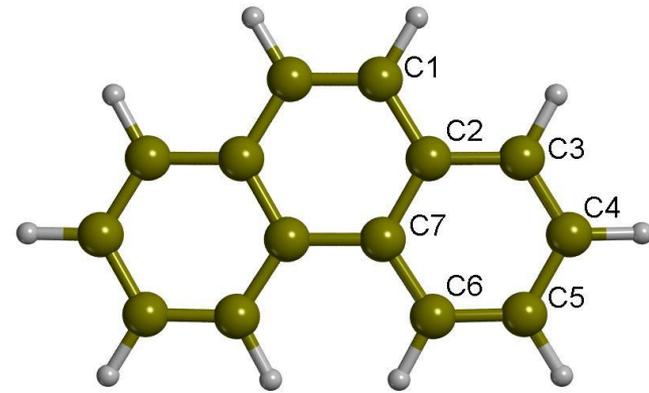
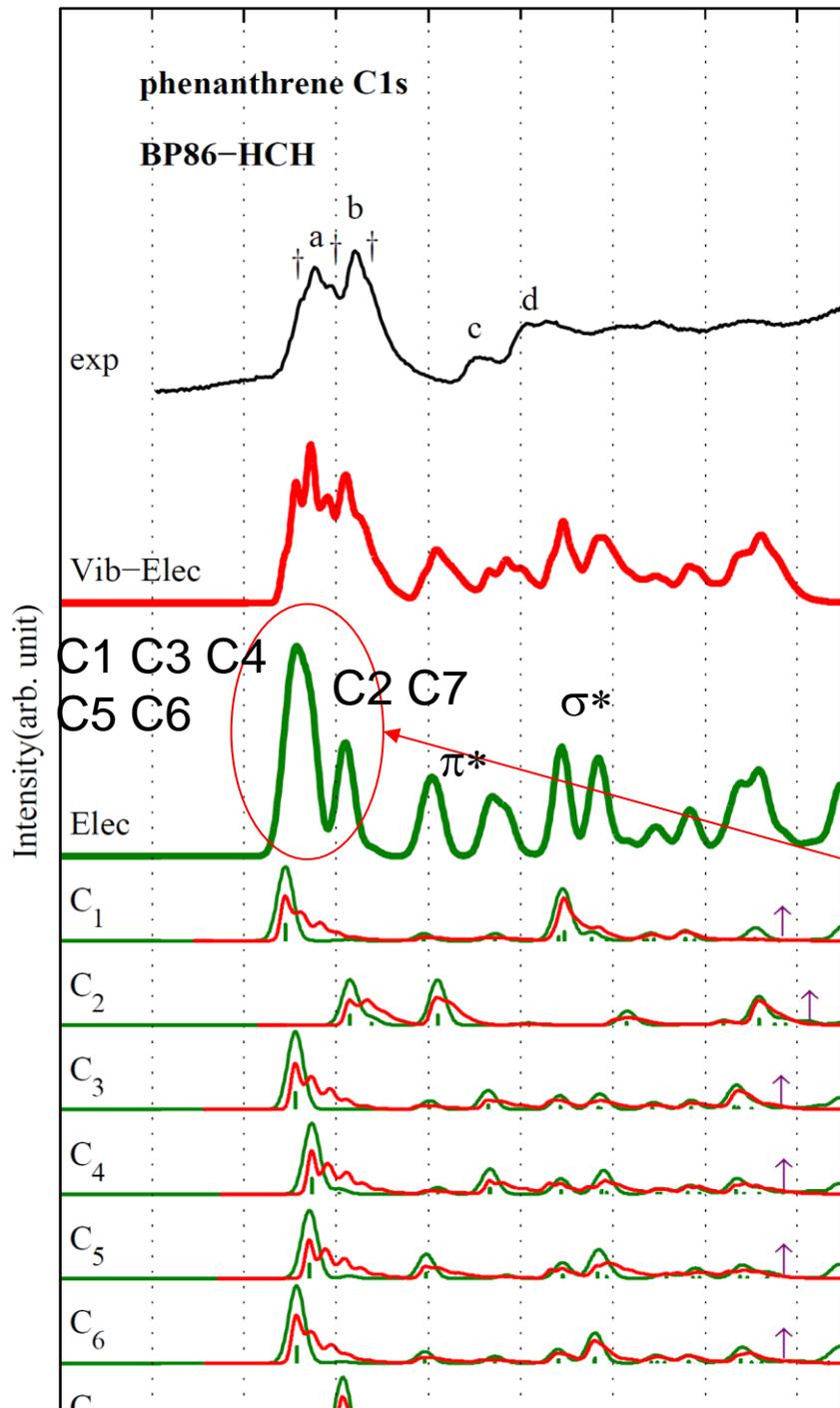
$I_2$  Progressione in assorbimento da  $v=0$ ,  $v=1$



$$\frac{N_v}{N_o} = e^{-\left\{ [G(v) - G(0)] \frac{hc}{kT} \right\}}$$



# NEXAFS C1s



**C1s → LUMO**

- Inclusion of vibrational effects recover the experimental intensity distribution

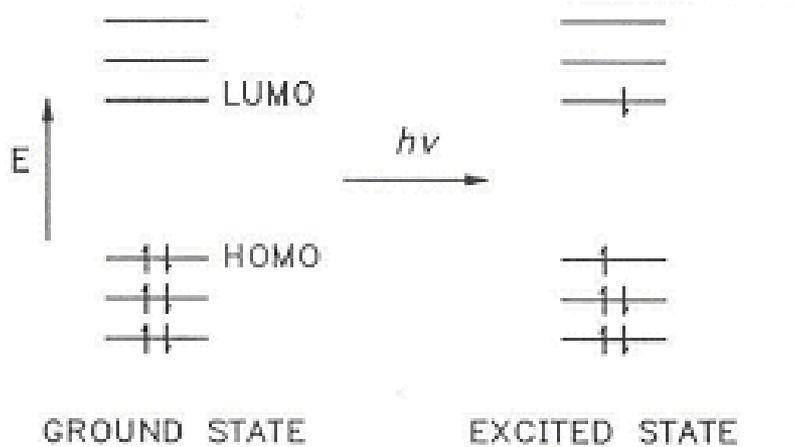
Le transizioni vibroniche danno origine a bande nello spettro elettronico. Il set di bande associato ad una singola transizione elettronica è chiamato “*electronic band system*”

**lo spettro elettronico manifesta la struttura caratteristica dei livelli energetici vibrazionali**

Nella spettroscopia elettronica in **fase liquida** (bassa risoluzione) la struttura vibrazionale non può essere risolta e il sistema di bande è semplicemente chiamato **banda elettronica**

Per campioni in fase gassosa si possono anche osservare ulteriori strutture che derivano da transizioni rotazionali.

# Regole di selezione per transizioni elettroniche



Le transizioni elettroniche più intense sono quelle di dipolo elettrico (operatore momento di dipolo  $\mu$ )

$$\bar{M}_{if} = \langle \Psi_f | \bar{\mu} | \Psi_i \rangle \neq 0$$

nell'assunzione di indipendenza dei moti elettronici e nucleari



$$\Psi = \psi_{el} \psi_{vib} \psi_{rot}$$



$$\psi_{el} = \psi_O \psi_S$$

Trascurando le rotazioni il momento della **transizione vibronica** è

$$\bar{M}_{if} = \langle \psi_{O_f} \psi_{S_f} \psi_{vib_f} | \bar{\mu} | \psi_{O_i} \psi_{S_i} \psi_{vib_i} \rangle \neq 0$$

Consideriamo solo la parte elettronica della fda

$$\bar{M}_{if} = \langle \psi_{O_f} \psi_{S_f} | \bar{\mu} | \psi_{O_i} \psi_{S_i} \rangle \neq 0$$

$M_{if}$  è diverso da zero se sono rispettate le seguenti regole di selezione di simmetria e di spin:

### Regola di selezione di spin

- $\Delta \mathbf{S} = (\mathbf{S}_f - \mathbf{S}_i) = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{S}_f = \mathbf{S}_i$

Regola che puo' essere violata in presenza di atomi pesanti

## Regola di selezione orbitalica

Dipende dalle proprietà di simmetria della parte orbitalica della fda

regole di selezione di dipolo elettrico per la parte orbitalica della fda : valgono considerazioni di simmetria della fda degli stati  $i$  ed  $f$  e del dipolo analoghe a quelle già viste per la vibrazioni

$$\langle \psi_{O_f} | \bar{\mu}_e | \psi_{O_i} \rangle \longrightarrow \Gamma_f \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_i \supset \Gamma_{ts}$$

**Se il GS è total simmetrico**

$$\Gamma_f \supset \Gamma_{\mu_x} \text{ e/o } \Gamma_{\mu_y} \text{ e/o } \Gamma_{\mu_z}$$



**sono permesse per simmetria quelle transizioni i cui stati finali hanno la stessa simmetria di almeno una delle componenti dell'operatore di dipolo elettrico (x,y, z)**

Ricordare che : la specie di simmetria della parte orbitalica della funzione d'onda elettronica corrispondente ad una particolare configurazione e' data da

$$\Gamma(\Psi_e^0) = \prod_i \Gamma(\psi_i)$$



produttoria su tutti gli elettroni delle RI di tutti gli MO occupati

Nel determinare la  $\Gamma(\Psi_e^0)$  non occorre considerare nella produttoria gli orbitali pieni (che hanno l'unico effetto di moltiplicare il risultato per la totalsimmetrica)

La regola di simmetria ora enunciata ha validita' generale ferma restando l'ipotesi che la molecola conservi le proprieta' di simmetria ( e quindi la conformazione geometrica) iniziali. Puo' pero' capitare che la conformazione allo stato eccitato sia diversa da quella dello stato fondamentale oppure che la simmetria sia distrutta, almeno parzialmente, da perturbazioni di carattere vibrazionale, da interazioni con il solvente, ecc. In questi casi una transizione puo' diventare parzialmente permessa, ma in generale sara' debole perche' originariamente proibita per simmetria.