

Schema a MO e stati elettronici

la transizione elettronica può essere descritta, in prima approssimazione, come la promozione di un elettrone da un MO occupato ad un MO vuoto e tale transizione obbedisce alle regole di selezione di simmetria

- l'uso della simmetria è essenziale per classificare gli orbitali molecolari e la struttura elettronica.
- da un punto di vista energetico la differenza tra le energie orbitaliche $(\varepsilon_f(MO_f) - \varepsilon_i(MO_i))$ si può utilizzare per esprimere l'energia della transizione $i \rightarrow f$

Transizione elettronica : promozione di un elettrone da un MO occupato ad un MO non occupato secondo precise **regole di selezione di simmetria**



gli MO tra cui avvengono le transizioni devono appartenere essere classificati secondo le RI del gruppo puntuale della molecola



si costruiscono MO di simmetria a partire dagli AO dei singoli atomi (MO-LCAO)

Schema MO-LCAO e transizioni permesse per simmetria

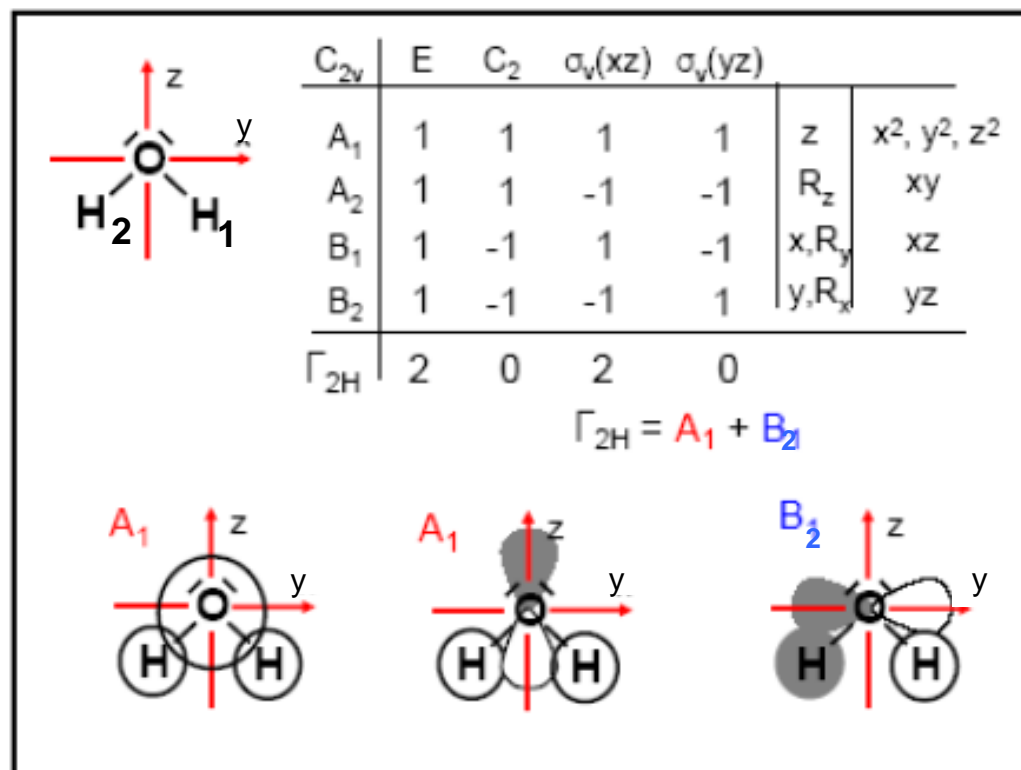
- gli MO delle molecole poliatomiche sono c.l. di orbitali atomici
- ogni MO appartiene ad una RI del gruppo della molecola
- ad ogni MO contribuiscono solo gli AO di simmetria corretta

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Esempio: molecola di H₂O
(C_{2v})

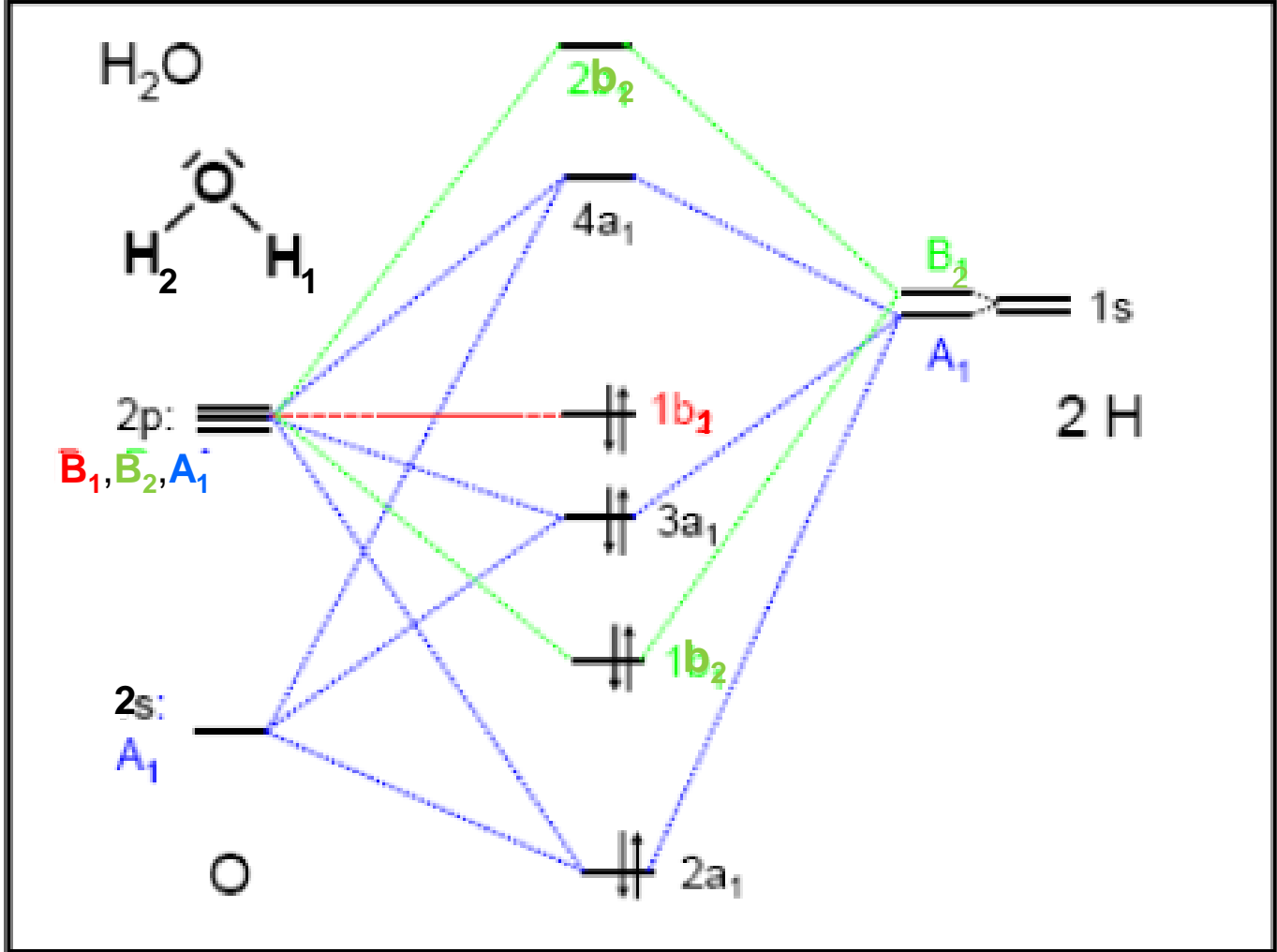
Si classificano gli AO per simmetria

- O** s → A₁
 p_x → B₁
 p_y → B₂
 p_z → A₁
(1s_H + 1s_H) → A₁
(1s_H - 1s_H) → B₂

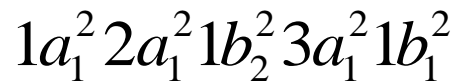


L'energia degli MO e i valori dei coefficienti si trovano risolvendo le equazioni secolari nella base di AO scelta.

Si ottiene il diagramma dei livelli energetici MO e la composizione (forma) delle fda



configurazione elettronica del GS



Stato elettronico GS



configurazione elettronica del GS $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^0$

E' permessa la transizione HOMO→LUMO?

lo stato finale è $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1$

$$\Gamma(\psi_f^e) = b_1 \otimes a_1 = B_1$$

→ $\Gamma(\psi_f^e) = \Gamma(\mu_x)$ **La transizione è permessa**

Esempio del benzene: la transizione HOMO → LUMO e' permessa per simmetria ?

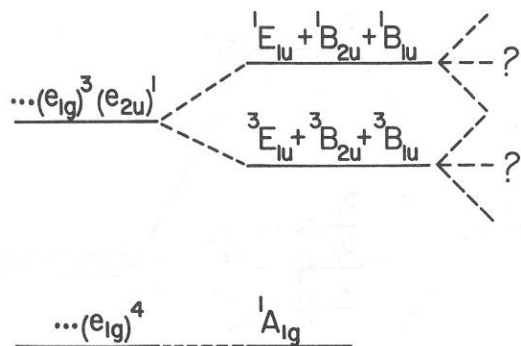
- Il benzene appartiene al D_{6h}
- Lo stato fondamentale del benzene D_{6h} e' $^1A_{1g}$. La configurazione elettronica e':

$$\dots a_{2u}^2 e_{1g}^4 e_{2u} \quad \text{con } e_{1g}^4 \text{ HOMO e } e_{2u} \text{ LUMO .}$$

- Il primo stato eccitato ($\pi \rightarrow \pi^*$) ha configurazione $\dots a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}^1$

Il singolo buco in e_{1g} può essere trattato come un elettrone

$$\Gamma(\psi_o^e) = e_{1g} \otimes e_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$$



← definisce 6 stati

Gli stati di singoletto in ordine di en. crescente sono $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$, $^1E_{1u}$

Fig. 5-39. Partial state diagram of benzene.

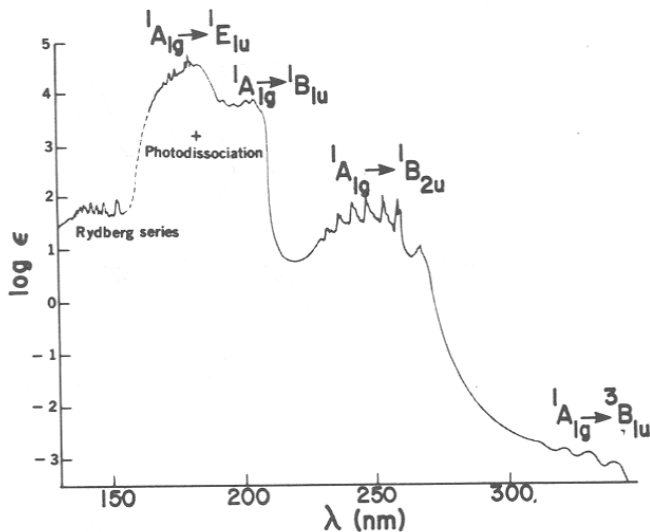
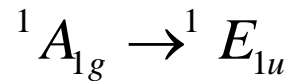
Le transizioni spin-permesse sono 3.

Quali sono le transizioni orbitaliche permesse ?

In D_{6h} le rappresentazioni delle componenti del dipolo sono

$$\Gamma(z) = A_{2u}, \quad \Gamma(x, y) = E_{1u}$$

⇒ la transizione HOMO → LUMO permessa per simmetria è



Le due transizioni elettroniche proibite per simmetria acquistano intensita' accoppiandosi alle vibrazioni della molecola (transizioni vibroniche)

Spettri elettronici di molecole poliatomiche

- valgono gli stessi principi che governano gli spettri elettronici delle biatomiche
- $h\nu = E_f - E_i$ con E_f, E_i che contengono contributi separati elettronico e vibrazionale
differenza : nella biatomiche c'è solo una vibrazione totalsimmetrica, nella poliatomica $3N-6$ (5) modi normali di vibrazione



spettri molto complessi

possibili semplificazioni nella struttura degli spettri:

- molte molecole poliatomiche si studiano in soluzione : la struttura vibrazionale non e' risolta
- spesso l'assorbimento in una particolare regione dello spettro si puo' ascrivere ad uno specifico gruppo di atomi della molecola



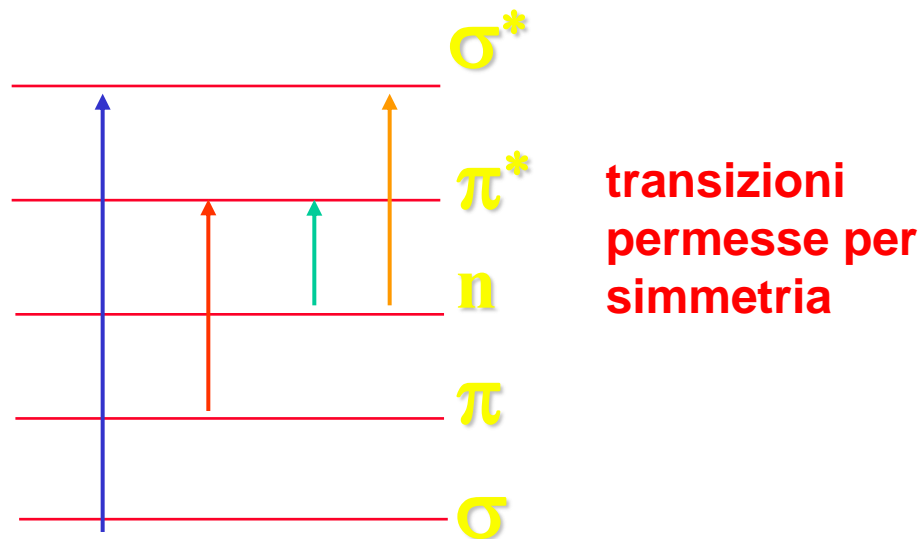
gruppi cromofori

Il gruppo cromoforo puo' dare origine ad una banda di assorbimento in una stessa posizione energetica a prescindere dalla molecola in cui e' presente

Transizioni elettroniche nelle molecole organiche

Tutti i composti organici (non radicalici) presentano uno stato elettronico fondamentale di singoletto ($S=0$) \Rightarrow sono permesse solo transizioni su stati eccitati di singoletto

in un sistema organico gli elettroni occupano MO di tipo σ , π ed n



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda < 200$ nm)

$\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda > 200$ nm) (vicino UV e visibile)

$n \rightarrow \pi^*$ in composti con atomi contenenti coppie solitarie (N, O, S...)

$n \rightarrow \sigma^*$ in composti con atomi contenenti coppie solitarie (N, O, S...)

Se le transizioni elettroniche sono confinate in una regione ristretta e sono sensibili solamente a locali variazioni parliamo di **Cromofori** : si osservano **assorbimenti caratteristici dovuti ad un gruppo specifico di atomi**

1. Molecole sature : solo legami σ .

assorbimento UV $\sigma^* \leftarrow \sigma$

es. $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ $\lambda_{\text{max}} = 135 \text{ nm}$

2. Piccole molecole con doppio o triplo legame assorbono in UV

$\pi^* \leftarrow \pi$ es. $\text{C}=\text{C}$ $\lambda_{\text{max}} = 180 \text{ nm}$ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$

$\pi^* \leftarrow \pi$ generalmente forte

3. Composti contenenti eteroatomi con orbitali non leganti

(O, N, S ...) assorbono in UV $\lambda_{\text{max}} = 180\text{-}200 \text{ nm}$ $\sigma^* \leftarrow n$
(media intensità)

4. piccole molecole con legami π e eteroatomi

assorbono nel vicino UV

es. $\text{C}=\text{O}$ $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ $\pi^* \leftarrow n$ (debole intensità)

NB

I cromofori hanno un uso limitato nell'identificazione dei gruppi funzionali.

λ_{\max} riportati si applicano solo se il cromoforo non è coniugato a qualche sistema con doppio legame

I valori sono approssimati ed influenzati dal resto della molecola

Transizioni elettroniche in composti dei metalli di transizione

Cenni alla struttura elettronica

Nei composti dei metalli di transizione i leganti sono usualmente disposti in modo molto simmetrico

Una struttura molto comune e' il complesso ottaedrico ML_6 a simmetria O_h .

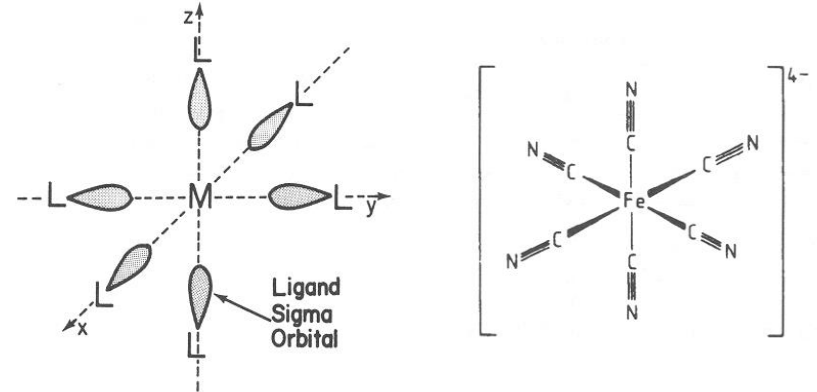


Fig. 4-57. Octahedral transition metal complex.

- lo ione metallico centrale ha configurazione d^n
- gli MO occupati a piu' alta energia sono gli orbitali d di M "perturbati" dal campo dei leganti
- ciascun legante (L) ha un orbitale di tipo σ che punta verso il metallo

Es : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

Crystal field splitting: i leganti possono essere trattati come cariche puntiformi ai vertici di un ottaedro (interazione debole)

La rottura della simmetria sferica causa lo splitting dei livelli energetici degli orbitali a carattere d del M

- un orbitale doppiamente degenere e_g a piu' alta energia
- un orbitale triplamente degenere t_{2g} a piu' bassa energia

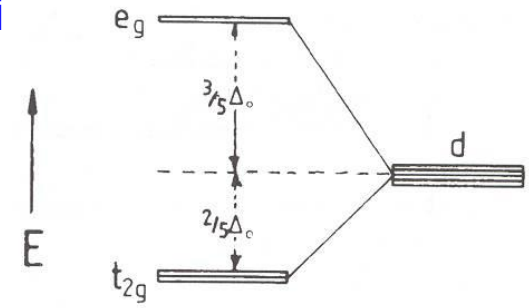
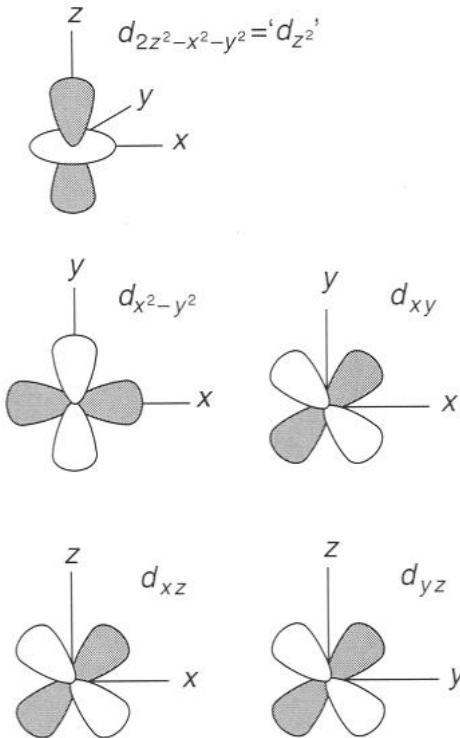


Figure 7.38 Splitting of d orbitals in a regular octahedral field



$d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}$ ← e_g
 d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} ← t_{2g}

} : crystal field splitting



Si può osservare la transizione $t_{2g} \rightarrow e_g$
(visibile, complessi colorati)

Ligand field splitting: i leganti interagiscono fortemente con M e si devono considerare anche gli MO di L nell'interazione con M



lo splitting $t_{2g} - e_g$ dei d di M cambia rispetto all'approssimazione crystal field e si osservano ulteriori splitting

in O_h gli MO σ dei L hanno simmetria a_{1g} , e_g e t_{1u}

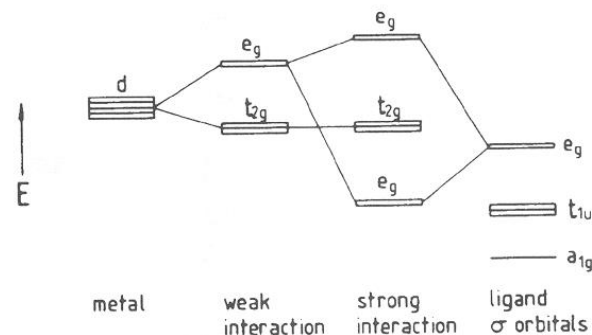


Figure 7.41 Perturbation of crystal field MOs by ligand MOs

si ha interazione tra e_g di M ed e_g di L

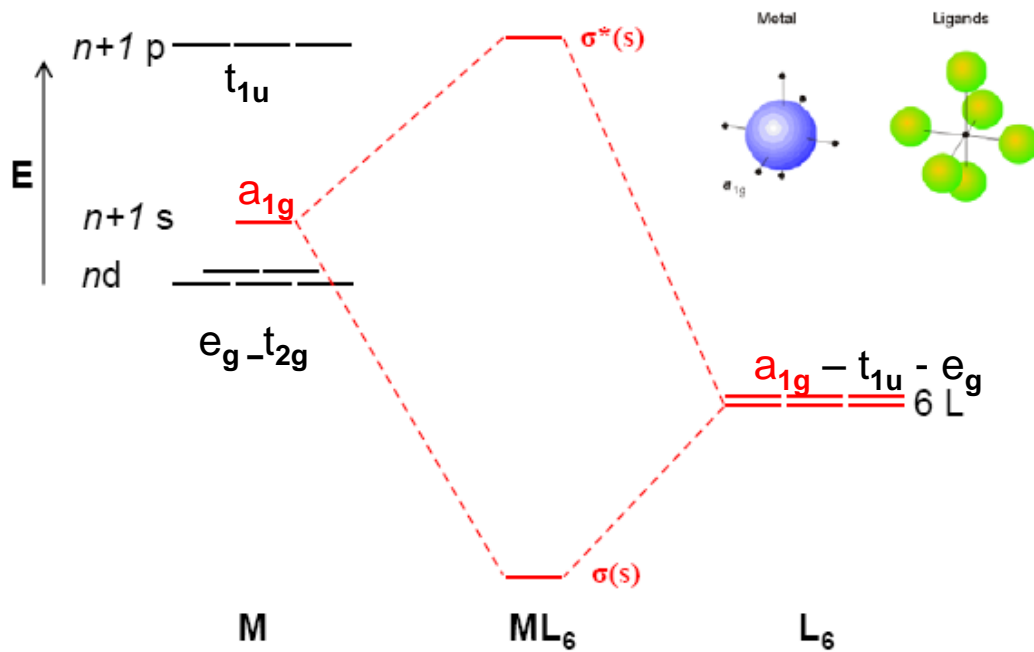


gli e_g di L si stabilizzano
gli e_g di M si destabilizzano



$(t_{2g} - e_g)$ aumenta

MO Diagram of ML_6 : s-Orbital Interaction



M : 9 AO

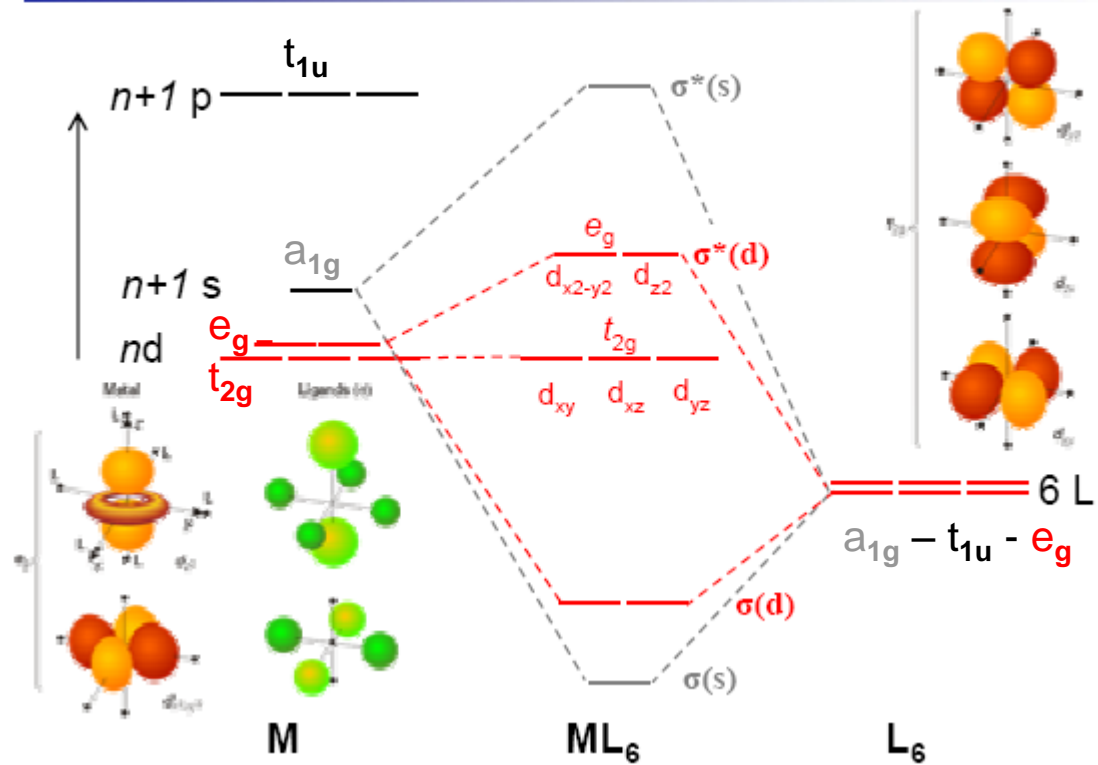
6 L (tipo σ) : 6 "AO" di simm.

In tutto 15 fz. AO

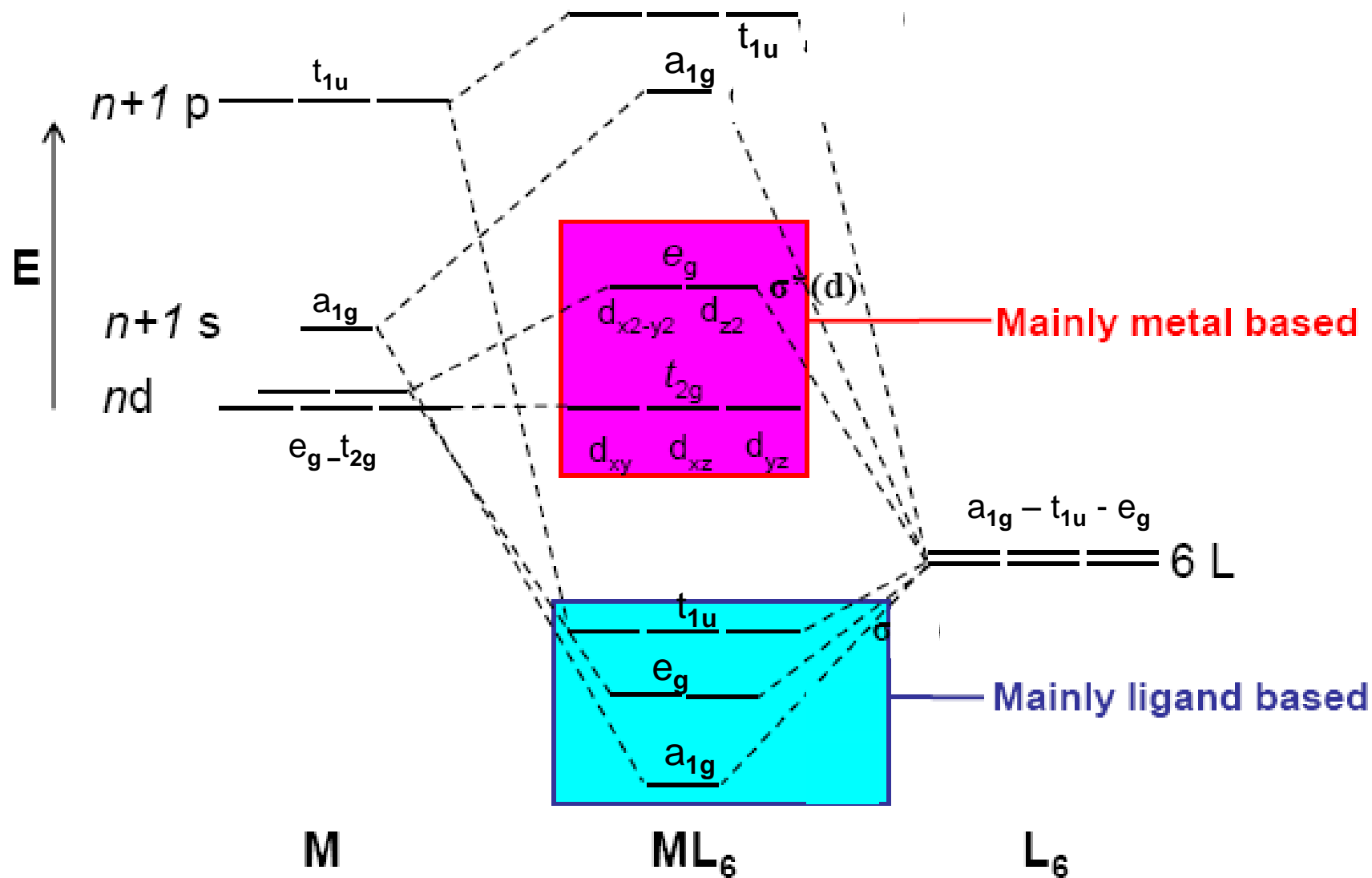


15 MO

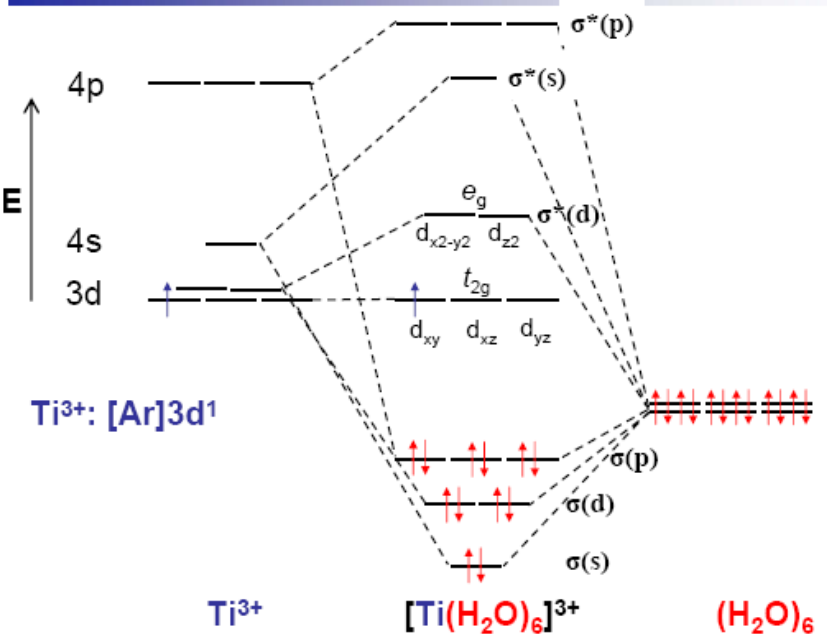
MO Diagram of ML_6 : d-Orbital Interaction



MO Diagram of ML_6



Adding Electrons: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



Adding Electrons: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

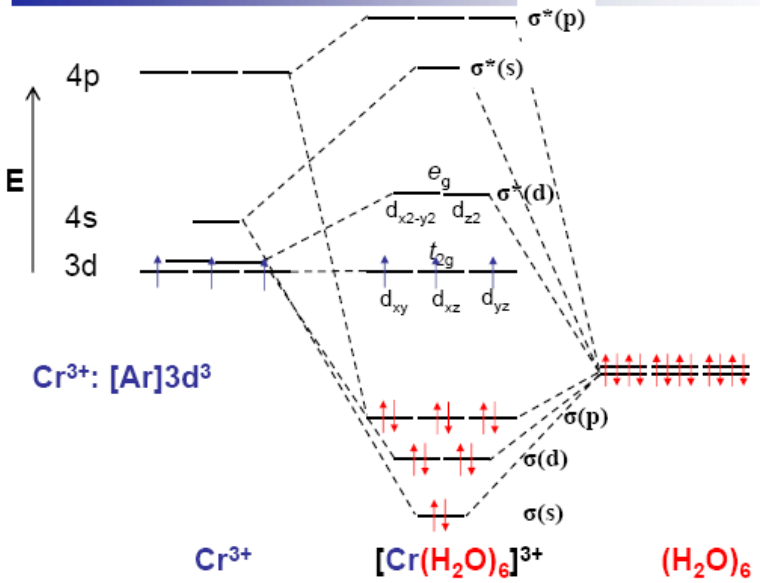


Table 5-16. States of $(t_{2g})^x(e_g)^y$ Configurations

Electronic configuration		Electronic states
Free ion	Ion subject to octahedral symmetry	
d^1, d^9	$(e_g)^1$	2E_g
	$(t_{2g})^1$	${}^2T_{2g}$
d^2, d^8	$(e_g)^2$	${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g$
	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^2$	${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
d^3, d^7	$(e_g)^3$	2E_g
	$(t_{2g})^1(e_g)^2$	${}^4T_{1g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^2(e_g)^1$	${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{2g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2E_g, {}^2A_{1g}$
	$(t_{2g})^3$	${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
d^4, d^6	$(e_g)^4$	${}^1A_{1g}$
	$(t_{2g})^1(e_g)^3$	${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^2(e_g)^2$	${}^5T_{2g}, {}^3E_g, {}^3T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^3E_g, {}^1T_{1g},$ ${}^3T_{2g}, {}^3A_{2g}$
	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	${}^5E_g, {}^3A_{1g}, {}^3A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g},$ ${}^1E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^4$	${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
d^5	$(t_{2g})^1(e_g)^4$	${}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^2(e_g)^3$	${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	${}^6A_{1g}, {}^4T_{1g}, {}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^4A_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g},$ ${}^3E_g, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}$
	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^5$	${}^2T_{2g}$

Transizioni elettroniche nei TMC

Si possono osservare due tipi di transizioni

1. d-d transitions
2. LMCT (Ligand-to- Metal Charge Transfer Transitions)

1. d-d Transitions

- ad energia più bassa

- Caratterizzate da bassa intensità  sono proibite per simmetria

Regola di Laporte :

Le uniche transizioni possibili sono quelle in cui si ha un cambio di parità

$g \longrightarrow u$ $u \longrightarrow g$ = permessa

$g \longrightarrow g$ $u \longrightarrow u$ = proibita

Ex. O_h $(t_{2g}) \rightarrow (e_g)$
GS \rightarrow Ex.state

from character table for O_h : electric dipole operator μ belongs to the T_{1u} rep.
 $E_g \otimes T_{1u} \otimes T_{2g} \Rightarrow$ this product does not contain A_{1g}

Le transizioni elettroniche $d-d$ (di tipo $t_{2g} \rightarrow e_g$) cadono spesso nel campo UV-Vis (il che rende i composti dei metalli di transizione spesso colorati)

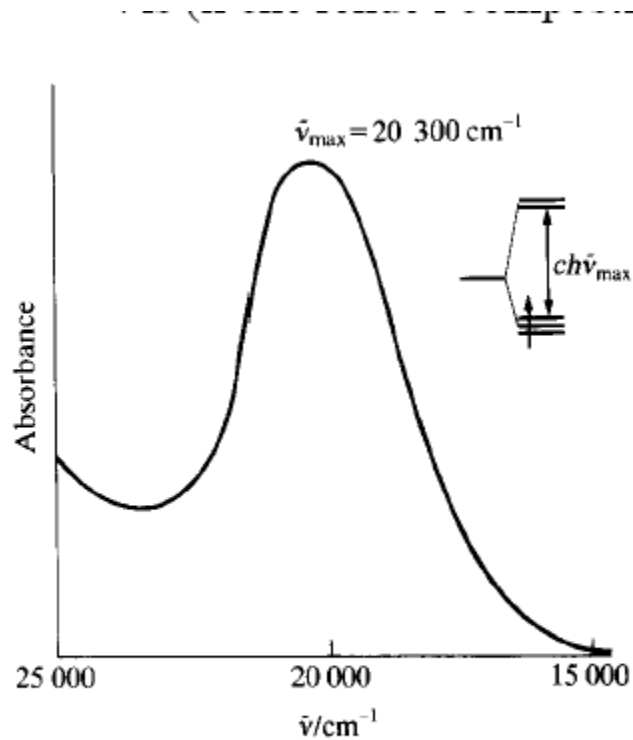


Fig. 7.13 The optical absorption spectrum of $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

2. LMCT Transitions (Ligand-to-Metal Charge Transfer)

TRASFERIMENTO DI CARICA : transizioni tra orbitali molecolari di differente localizzazione che causano lo spostamento di un elettrone dal MO **ligand-based** a MO **metal-based** o viceversa. Esistono quindi due tipi di transizioni CT:

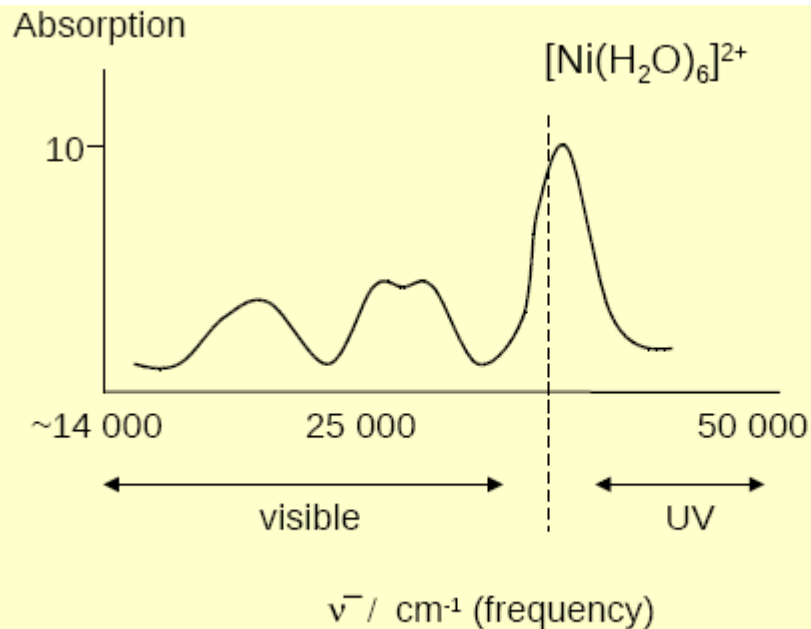
- ligand-to-metal charge transfer (LMCT)
(es. del tipo $\pi^1 \rightarrow e_g^1$)
- metal-to-ligand charge transfer (MLCT)
(es. del tipo $t_{2g}^5 \rightarrow \pi^{*1}$)

Caratteristiche delle transizioni a trasferimento di carica:

- **High energy region**
- **Characterized by high intensity**

since we are “oxidizing” the ligand and “reducing” the metal, LMCTs are favored with:

- i. easily oxidized ligands (π -donors)
- ii. easily reduced metals (i.e. high oxidation states)



Negli spettri elettronici del TMC l'effetto dell'interazione spin-orbita è importante. Il conseguente splitting dei livelli elettronici rende gli spettri più complessi. Acquistano intensità anche transizioni tra termini di singoletto e di tripletto

La sorte degli stati elettronicamente eccitati

- **Reazione chimica (inclusa dissociazione) :**
 - lo stato eccitato è una molecola sostanzialmente diversa (con diversa distribuzione di densità elettronica..) che può dare reazioni non previste per il GS
 - la molecola dissocia e l'energia si converte in energia traslazionale dei frammenti
- **processi non radiativi**
- **processi radiativi**

Consideriamo il decadimento degli stati eccitati attraverso :

1) processi non radiativi : sono i più comuni

l'energia in eccesso è trasferita ai gradi di libertà vibrazionali, rotazionali, e traslazionali delle molecole circostanti attraverso le collisioni.

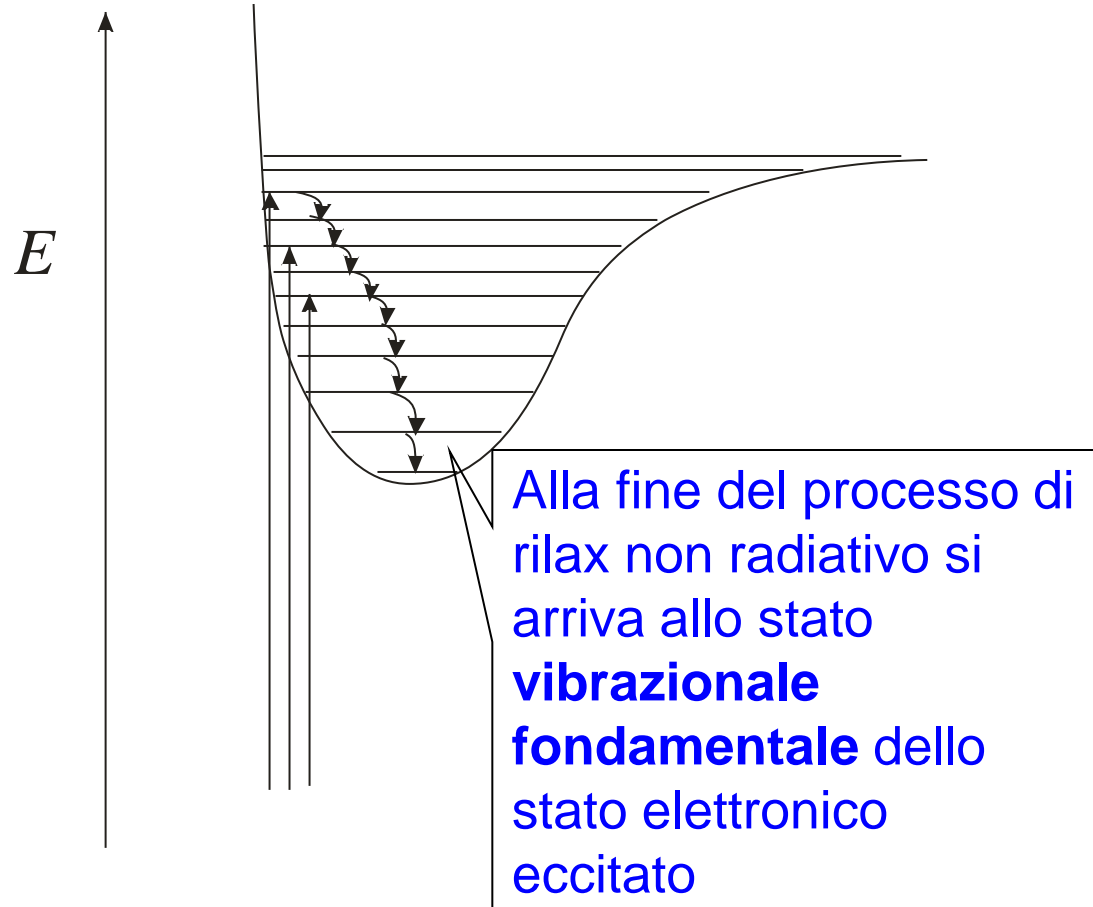
2) processi radiativi: l'energia in eccesso viene ceduta sotto forma di fotoni

- **fluorescenza** : le transizioni avvengono tra stati elettronici della stessa molteplicità.
- **fosforescenza** : successione di eventi che comportano variazione della molteplicità degli stati elettronici durante la transizione.

decadimento non radiativo, rilassamento vibrazionale

Avviene in tempi
dell'ordine di 10^{-12} s

N.B: il tempo di vita di uno
stato elettronico eccitato è
tipicamente più lungo
(dell'ordine di 10^{-9} s)



Il **diagramma di Jablonski** illustra i possibili processi che seguono l'assorbimento di un fotone

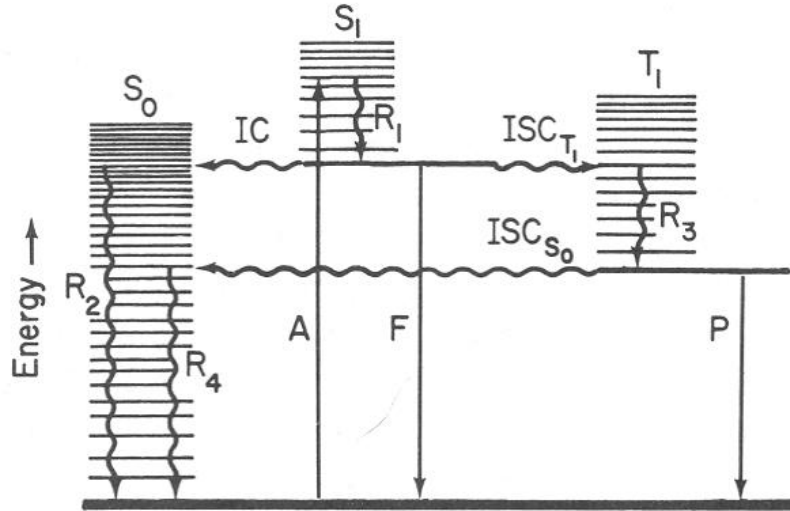


Fig. 5-19. Jablonski diagram illustrating possible electronic processes following absorption of a photon. Key: *A*-absorption, *F*-fluorescence, *P*-phosphorescence, *IC*-internal conversion, *ISC*-intersystem crossing, *R*-vibrational relaxation. S_0 is the singlet ground state and S_1 and T_1 are the lowest singlet and triplet excited states. Straight arrows represent processes involving photons and wiggly arrows represent processes that do not involve photons.

R_1 - R_4 meccanismi di rilassamento vibrazionale : perdita di energia vibrazionale attraverso collisioni con altre molecole (10^{-13} - 10^{-11} s)

- dal GS vibrazionale di S_1 possono avvenire diversi **processi non radiativi:**

- ◆ **conversione interna (IC)** (passaggio isoenergetico tra stati con uguale molteplicità di spin)

◆ intersystem crossing (ISCT)

(passaggio isoenergetico tra stati con diversa molteplicità di spin)

- A partire del GS vibrazionale di S_1 possono avvenire **due processi radiativi:**

- ◆ **fluorescenza (F)** ($S_1 \rightarrow S_0$, senza variazione nella molteplicità di spin)

- ◆ **fosforescenza (P)** ($S_1 \rightarrow T_1$ (ISCT) e $T_1 \rightarrow S_0$, sempre con variazione della molteplicità di spin)

Fluorescenza

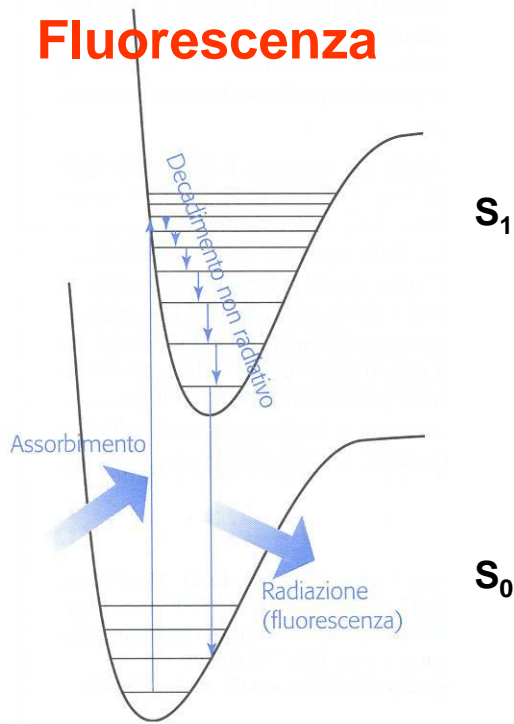


Figura 17.16 La successione delle fasi che sfociano nella fluorescenza. Dopo l'iniziale assorbimento gli stati vibrazionali superiori subiscono il decadimento non radiativo cedendo energia all'ambiente. A questo punto si verifica una transizione radiativa a partire dallo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico superiore.

- **Passaggio iniziale** : $S_0(S=0) \rightarrow S_1 (S=0)$
(in circa 10^{-15} sec)

A seguito dell'assorbimento, il sistema viene eccitato ai livelli vibrazionali associati ad uno stato elettronico eccitato S_1).

- Usualmente, **le molecole dagli stati vibrazionali eccitati di S_1 rilassano** rapidamente al livello vibrazionale fondamentale dello stato eccitato S_1 entro 10^{-13} - 10^{-11} sec (*rilassamento vibrazionale*).

- se le molecole restano negli stati vibrazionali bassi di S_1 abbastanza a lungo avviene l'emissione spontanea di **fluorescenza** .

- L'emissione di fluorescenza proviene sempre dallo stato eccitato energeticamente più basso, ($E_1, v=0$).

- La transizione in emissione va dal livello $v=0$ dello stato elettronico eccitato (S_1, E_1) ai livelli vibrazionali associati allo stato elettronico S_0, E_0 (GS), obbedendo al principio di Franck-Condon.

I tempi di vita della fluorescenza sono molto brevi (10^{-8} - 10^{-4} s).

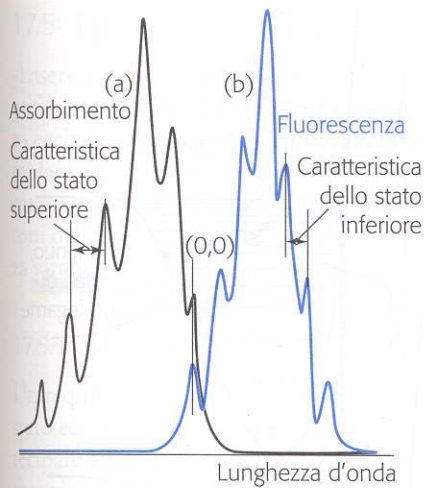


Figura 17.17 Lo spettro di assorbimento mostra (a) la struttura vibrazionale caratteristica dello stato superiore. Lo spettro di fluorescenza (b) mostra la struttura caratteristica dello stato inferiore; esso risulta pure spostato verso le frequenze più basse (però coincidono le transizioni 0-0) e rassomiglia all'immagine speculare dell'assorbimento.

- La transizione elettronica di emissione di fluorescenza è verticale (Frank-Condon) : lo spettro di fluorescenza possiede una **struttura vibrazionale** caratteristica dello **stato elettronico inferiore**

mentre lo spettro di assorbimento dà informazioni sui livelli vibrazionali associati agli stati elettronici eccitati, lo spettro di emissione dà informazioni sui livelli associati allo stato elettronico fondamentale.

- Lo spettro di fluorescenza è shiftato a **lunghezze d'onda maggiori** rispetto a quello di assorbimento perchè parte dell'energia di eccitazione viene dissipata per rilassamento vibrazionale

Quando si ha emissione per fluorescenza alcune molecole perdono per collisione l'energia acquistata prima che possano emettere un fotone. Per questa ragione il numero di fotoni emessi è sempre minore del numero di fotoni assorbiti.

Il rapporto tra numero di fotoni emessi e numero di fotoni assorbiti è il rendimento quantico del processo di fluorescenza.

ESEMPIO : La fig. 6 mostra lo spettro di assorbimento e quello di fluorescenza dell'antracene disciolto in cicloesano. **Lo spettro di assorbimento** è compreso tra 2900 e 3800 Å e corrisponde alle transizioni tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. I picchi (bande) corrispondono a transizioni tra il livello vibrazionale più basso dello stato fondamentale e differenti livelli vibrazionali del primo stato elettronico eccitato. La banda centrata a 3780 Å corrisponde alla transizione tra il più basso livello vibrazionale del livello fondamentale e il più basso livello vibrazionale dello stato eccitato ed è chiamata transizione 0-0.

Lo spettro di fluorescenza è compreso tra 3700 e 5000 Å. Le bande corrispondono a transizioni tra il livello vibrazionale più basso dello stato eccitato e i vari livelli vibrazionali dello stato fondamentale. La banda che quasi si sovrappone alla banda di assorbimento centrata a 3780 Å corrispondente alla transizione 0-0 inversa.

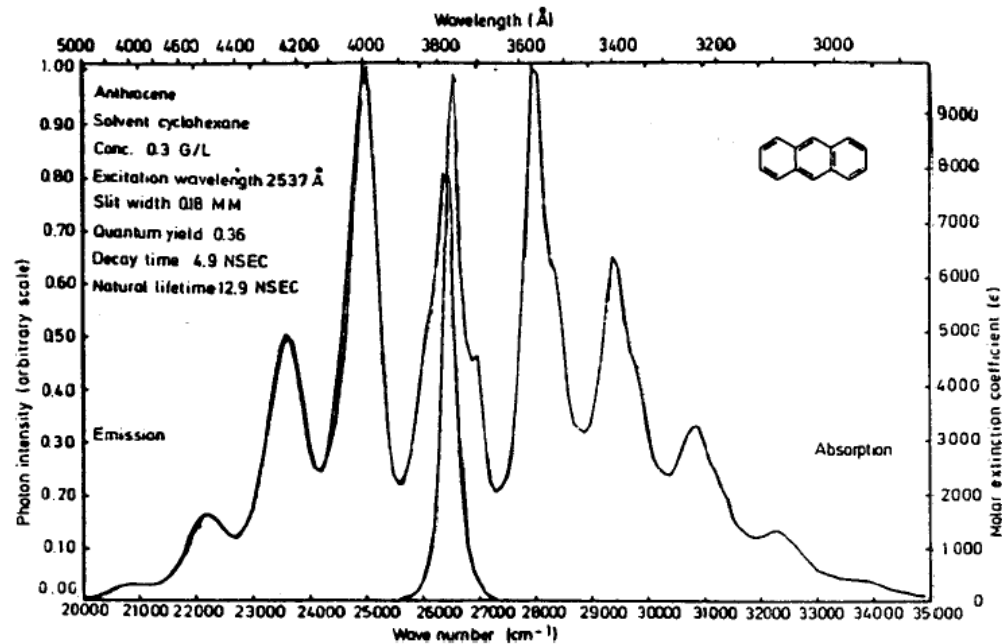


Fig. 6. Spettri di fluorescenza e di assorbimento di antracene in una soluzione di cicloesano. Lo spettro di emissione (fluorescenza) è quello compreso tra 5000 e 3700 Å, lo spettro di assorbimento è quello compreso tra 3800 e 2800 Å. Sulle ascisse sono riportati la lunghezza d'onda (scala in alto) e il numero d'onda (scala in basso). Sulle ordinate sono riportati, a destra, l'intensità di fluorescenza in una scala che prende come valore unitario il valore della intensità massima e, a sinistra, il coefficiente di estinzione molare. Lo spettro di emissione è stato ottenuto eccitando con una lunghezza d'onda di 2537 Å. Da I. B. Berlman, "Handbook of fluorescence Spectra of Aromatic Molecules". Academic Press.

Fosforescenza

La caratteristica peculiare di una molecola fosforescente risiede nel fatto che essa possiede uno stato eccitato di tripletto di energia simile a quello dello stato eccitato di singoletto e nel quale lo stato di singoletto può convertirsi.

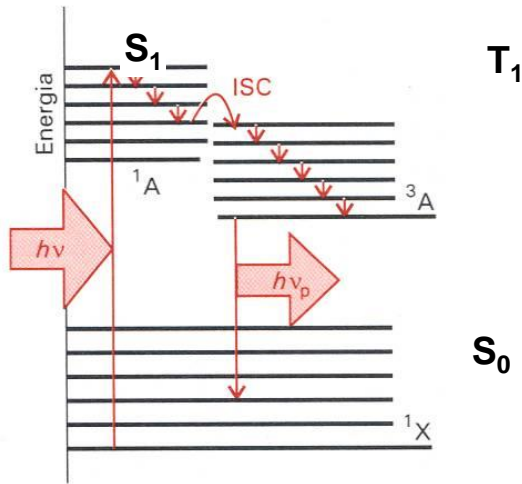


Figura 11.22 Il meccanismo della fosforescenza. Il rilassamento vibrazionale non ha carattere radiativo; ISC sta per conversione intersistema e viene indotto dall'accoppiamento spin-orbita.

- **Passaggio iniziale : $S_0 (S=0) \rightarrow S_1 (S=0)$**

- **rilassamento vibrazionale in S_1**

- **possibilità di passaggio allo stato di tripletto (T_1), “intersystem crossing”, (transizione non radiativa tra stati di molteplicità diversa)**

inversione dello spin dell'elettrone favorita dai meccanismi di accoppiamento spin-orbita (efficace se sono presenti nella molecola atomi di elementi pesanti (come S o P)

- **rilassamento vibrazionale all'interno del tripletto**

- molecola “intrappolata” nel tripletto: la transizione $T_1 \rightarrow S_0$ è proibita.

- in presenza di accoppiamento S-O la transizione $T_1 \rightarrow S_0$ avviene con emissione di un fotone : **fosforescenza**

Poiché la transizione $T_1 \rightarrow S_0$ è formalmente proibita, il tempo di vita media nello stato di tripletto può essere abbastanza lungo, da 10^{-4} a 10^2 secondi

→ **la fosforescenza può continuare per un tempo apprezzabile dopo che la radiazione eccitante è stata spenta.**