

## CAPITOLO VI

### SPETTROSCOPIA ELETTRONICA

#### 6.1 Gli spettri elettronici

La spettroscopia elettronica si occupa delle transizioni che avvengono tra gli stati elettronici delle molecole essa viene chiamata anche spettroscopia UV-Visibile in quanto la radiazione elettromagnetica che viene utilizzata cade nella zona ultravioletta e nella zona visibile dello spettro.

Come sappiamo i livelli elettronici individuano le energie degli stati in cui abbiamo una probabilità non nulla di trovare gli elettroni degli atomi che costituiscono una molecola. Non tutti gli elettroni di un dato atomo sono implicati nella costituzione dei legami che formano la molecola, per cui la spettroscopia elettronica di assorbimento si limita a studiare le transizioni tra quegli stati che sono occupati da elettroni di legame o di non legame a stati corrispondenti di energia maggiore. La spettroscopia di emissione si occuperà evidentemente di transizioni tra stati ad energia maggiore, eccitati in modo conveniente, e stati ad energia minore.

Pertanto negli spettri di assorbimento elettronici si avranno transizioni di elettroni da stati di legame  $\sigma$  a stati di antilegame  $\sigma^*$  che capitano nel lontano ultravioletto a delle lunghezze d'onda di circa 1200 Angstrom, tra stati di legame  $\pi$  e stati di antilegame  $\pi^*$  che capitano nel vicino UV a circa 1800 A oppure tra stati di non legame  $n$  e stati di antilegame  $\sigma$  e  $\pi$  che sono a maggiore lunghezza d'onda.

In genere gli spettrometri commerciali coprono un intervallo di lunghezze d'onda che va da circa 180 nm (1800 Angstrom) sino ad 800,1000 nm (visibile-vicino infrarosso). Questo perchè a  $\lambda < 180$  nm si ha assorbimento dei legami singoli  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e quindi anche dell'aria e dell'acqua atmosferica che interferiscono nella misura.

Da quanto detto sopra ne consegue quindi che la spettroscopia elettronica si occupa essenzialmente delle transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$  e delle transizioni  $n \rightarrow \pi^*$ .

Poter studiare transizioni che hanno a che fare con i livelli di legame di una molecola potrebbe sembrare il non plus ultra ai fini dell'indagine strutturale della molecola stessa e della sua reattività, purtroppo questo è vero solo per molecole molto semplici ed allo stato gassoso. In condizioni normali, cioè per molecole poliatomiche in soluzione od allo stato solido l'interpretazione degli spettri elettronici risulta molto difficoltosa a causa della larghezza delle bande e dovuta al numero innumerevole di transizioni presenti ed alla mancanza di risoluzione. Pur tuttavia la facilità con cui è possibile eseguire spettri di assorbimento UV-Visibile e la forte caratterizzazione che essi a volte possono dare, fanno di questa spettroscopia una delle più diffuse a livello applicativo.

Contrariamente a quanto avveniva per la spettroscopia infrarossa, uno dei parametri più importanti nella caratterizzazione degli spettri oltre alla frequenza di assorbimento è dato dall'intensità dell'assorbimento stesso.

Tale intensità di assorbimento si esprime in termini della legge di Lambert Beer che si esprime tramite la seguente formula

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{(\nu)} l C_m \quad 6.1$$

in cui  $l$  è la lunghezza del cammino che percorre la radiazione all'interno della soluzione in esame,  $C_m$  è la concentrazione molare della soluzione stessa,  $I_0$  è l'intensità della radiazione incidente ed  $I$  è l'intensità della radiazione dopo aver attraversato il campione il coefficiente di proporzionalità  $\varepsilon$  è una quantità caratteristica della molecola in esame che dipende dalla frequenza  $\nu$  e che si chiama coefficiente di estinzione (o di assorbimento) molare.

La precedente espressione deriva dall'integrazione della seguente formula differenziale

$$-dI = \varepsilon_{(\nu)} I C_m dl \quad 6.2$$

in cui si esprime la variazione dell'intensità della radiazione che attraversa il campione di superficie unitaria in funzione della lunghezza del cammino percorso all'interno della soluzione stessa. e ponendo  $I=I_0$  per  $dl=0$ .

Abbiamo visto precedentemente (rotaz.12) che il prodotto

$$B_{fi}w = \frac{|a_f(t)|^2}{t} \quad 6.3$$

in cui  $B_{fi}$  è il coefficiente di assorbimento di Einstein,  $w$  è la densità di energia elettromagnetica,  $t$  il tempo ed  $|a_f(t)|$  è la probabilità di transizione dallo stato iniziale allo stato finale, rappresenta la probabilità per unità di tempo che il sistema passi dallo stato iniziale  $i$  allo stato finale  $f$ .

Consideriamo ora un elemento di volume costituito da una superficie unitaria ( $1 \text{ cm}^2$ ) per uno spessore  $dl$ , cioè l'elemento di volume  $1dl$  in cui sia  $N_i'$  il numero di

molecole per unità di volume, avremo allora che il numero di molecole che verranno eccitate nell'unità di tempo per tale volume sarà

$$N_{ec} = B_{fi}wN_i' dl \quad 6.4$$

se ogni molecola assorbe un quanto di energia  $h\nu_{fi}$  avremo allora che l'energia assorbita nel precedente processo sarà

$$-dE_{fi} = N_{ec}h\nu_{fi} = B_{fi}wh\nu_{fi}N_i' dl = B_{fi} \frac{I}{c} h\nu_{fi}N_i' dl. \quad 6.5$$

La banda di assorbimento si estende per un certo intervallo di frequenze, quindi si definisce un coefficiente di assorbimento integrale che è l'area della banda

$$A = \int_{\text{banda}} \varepsilon_{(\nu)} d\nu$$

sostituendo quindi  $A$  al posto di  $\varepsilon_{(\nu)}$  nella 6.2 si ha che la diminuzione di energia totale sarà

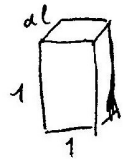
$$-dI = AIC_m dl. \quad 6.6$$

Poichè l'energia è l'intensità che fluisce nell'unità di tempo e tenendo conto che la concentrazione molare  $C_m$  è data dal numero di molecole per centimetro cubo moltiplicato per 1000 cc e diviso il numero di Avogadro  $N_A$  possiamo uguagliare la 6.5 con la 6.6 per cui avremo che

$$A = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{N_A}{1000} \nu_{fi} |R_{fi}|^2 \quad 6.7$$

in cui abbiamo sostituito a  $B_{fi}$  il suo valore.

Questa espressione quindi mette in relazione l'assorbimento di una banda con il momento di dipolo di transizione



$$R_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau . \quad 6.8$$

Il modulo ( cioè la lunghezza ) di  $R_{fi}$  che è dato da  $|R_{fi}|$  misura nel caso di una transizione elettrica l'entità dello spostamento medio della carica (elettrone) durante la transizione. Se al posto di  $\psi_f$  nella precedente formula ci fosse  $\psi_i$  essa darebbe il dipolo della molecola. L'assorbimento di radiazione elettromagnetica da parte di una molecola ha luogo solo se esso comporta una variazione del momento di dipolo elettrico della molecola stessa.

## 6.2 Regole di selezione.

Come si può notare dalla precedente espressione, anche per il caso dell'assorbimento elettronico, condizione necessaria per cui esso avvenga è che sia diverso da zero il corrispondente momento di dipolo di transizione e cioè  $R_{fi} \neq 0$ .

Affinchè questo avvenga dobbiamo conoscere quali sono le condizioni a cui debbono soddisfare le autofunzioni degli stati elettronici ed il momento di dipolo  $\mu$  cioè dobbiamo conoscere quali sono le regole di selezione.

Potremo constatare in seguito che contrariamente a quanto avviene per la spettroscopia vibrazionale e rotazionale, il numero di transizioni che avvengono nello spettro di assorbimento elettronico è elevatissimo per cui tali spettri non sono di facile interpretazione o più propriamente il numero di informazioni che da essi possiamo trarre è piuttosto limitato e questo anche perchè le regole di selezione non sono così stringenti come nel caso vibrazionale o rotazionale.

Analogamente a quanto visto per gli altri tipi di spettroscopia la prima condizione che deve essere soddisfatta oltre a che  $R_{fi} \neq 0$  è che tale momento di transizione , poichè il suo quadrato è una quantità osservabile non deve dipendere da una variazione del sistema di coordinate , questo vuol dire che l'integrando

$$\psi_f^* \mu \psi_i \quad 6.9$$

deve essere totalsimmetrico.



Poichè anche per l'assorbimento elettronico la  $\psi_i$  è l'autofunzione dello stato fondamentale, essendo gli altri stati completamente depopolati a temperature ordinarie, ne consegue che essa è totalsimmetrica, per cui deve essere totalsimmetrico il prodotto  $\psi_f^* \mu$ . Questo vuol dire che  $\psi_f^*$  deve appartenere alla stessa specie di simmetria di una delle componenti del momento di dipolo  $\mu$  ( $\mu_x$  o  $\mu_y$  o  $\mu_z$ ).

Trascuriamo a questo punto completamente la parte rotazionale e fissiamo la nostra attenzione sugli stati elettronici e vibrazionali.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer ci permette di considerare i nuclei fissi durante la transizione elettronica per cui possiamo scrivere

$$\psi_f = \psi_{ev} = \psi_e(q, Q) \psi_v(Q) \quad 6.10$$

in cui abbiamo espresso con  $Q$  e  $q$  le coordinate dei nuclei e degli elettroni rispettivamente.

Nello scrivere questa relazione abbiamo trascurato le interazioni fini tra i movimenti elettronici e le vibrazioni, ma abbiamo tenuto conto che le autofunzioni elettroniche variano con le posizioni dei nuclei e cioè che  $\psi_e$  varia con  $Q$ .

Il momento di dipolo  $\mu$  può essere diviso in due parti, una elettronica ed una nucleare

$$\mu = \mu_e + \mu_n \quad 6.11$$

per cui sostituendo nella 6.8 abbiamo

$$\begin{aligned} R_{e''v''e'v'} &= \int \psi_{e''v''}^* \mu \psi_{e'v'} d\tau_{ev} = \\ &= \int \psi_{v''}^* \psi_v d\tau_v \int \psi_{e''}^* \mu_e \psi_{e'} d\tau_e + \int \psi_{v''}^* \mu_n \psi_{e'} d\tau_v \int \psi_{e''}^* \psi_{e'} d\tau_e \end{aligned} \quad 6.12$$

in cui gli stati iniziali e finali sono stati indicati con gli indici  $e'v'$  ed  $e''v''$  dove ovviamente la lettera  $e$  sta per indicare lo stato elettronico mentre la lettera  $v$  sta ad indicare lo stato vibrazionale.

La 6.12 è stata ottenuta in base alla considerazione che i momenti di dipolo elettronico  $\mu_e$  e vibrazionale  $\mu_v$  agiscono esclusivamente sulle autofunzioni elettroniche e vibrazionali rispettivamente.

Una diretta conseguenza dell'approssimazione di Born-Oppenheimer è che per una certa posizione dei nuclei le autofunzioni elettroniche sono ortogonali tra di loro per cui sparisce la seconda parte del secondo membro della 6.12 per cui avremo che

$$R_{e''v''e'v'} = R_{e''e'}(Q) \int \psi_{v''}^* \psi_{v'} d\tau_v \quad 6.13$$

in cui

$$R_{e''e'}(Q) = \int \psi_{e''}^*(q, Q) \mu_e \psi_{e'}(q, Q) d\tau_e \quad 6.14$$

l'elemento di matrice del momento di dipolo elettrico per una certa configurazione nucleare (Q) e varia solo debolmente con Q.

Se trascuriamo anche la dipendenza di  $\psi_e$  dalle coordinate nucleari Q allora possiamo valutare la 6.14 alla posizione  $Q_0$  cioè alla posizione di equilibrio di uno dei due stati elettronici, ad esempio di quello fondamentale, per cui la 6.13 sarà data da

$$R_{e''v''e'v'} = R_{e''e'}(Q_0) \int \psi_{v''}^* \psi_{v'} d\tau_v \quad 6.15$$

cioè la probabilità di transizione che è data da  $|R|^2$  può essere espressa come prodotto di due fattori che dipendono dalle autofunzioni elettroniche e dalle autofunzioni nucleari.

Come abbiamo detto il  $\mu_e$  che compare nella 6.14 è il momento di dipolo elettronico che è dato dalla sommatoria di tutti i dipoli di tutti gli elettroni molecolari

$$\mu_e = \sum_j \mu_{ej} = \sum_{j=1}^n e r_j \quad 6.16$$

in cui  $r_j$  sono le distanze ed  $e$  è la carica dell'elettrone.

La prima regola di selezione è che sono permesse solo quelle transizioni in cui si ha l'eccitazione di un solo elettrone.

Questa regola è abbastanza plausibile dato che un assorbimento che coinvolge due elettroni sarebbe in ogni caso estremamente improbabile quindi possiamo considerare il momento di dipolo elettrico di un solo elettrone della molecola o meglio le sue componenti

$$e_i x_i, e_i y_i \text{ ed } e_i z_i. \quad 6.17$$

Un'altra regola di selezione è che sono proibite le transizioni che hanno luogo tra stati di molteplicità differente cioè non ci deve essere variazione del numero quantico di spin ( $\Delta S=0$ ), anche questa condizione è abbastanza plausibile infatti il campo elettrico in genere agisce solo debolmente sullo spin elettronico per cui l'autofunzione elettronica globale può essere espressa ancora una volta come il prodotto di una autofunzione di spin per la parte restante dell'autofunzione elettronica, e considerando il fatto che le autofunzioni di spin sono tra loro ortogonali ne deriva la conseguenza che

$$\int S_1 S_2 d\tau_S = 0 \quad 6.18$$

per cui sono possibili solo transizioni tra due stati di singoletto o tra due stati di tripletto.

Vediamo a questo punto quali sono le regole di selezione che riguardano più specificamente la simmetria delle autofunzioni; prendiamo in considerazione l'espressione già vista

$$R_{e''v''e'v'} = R_{e''e'}(Q_0) \int \psi_v^* \psi_v d\tau_v \quad 6.19$$

Una prima possibilità si verifica quando il termine

$$R_{e''e'}(Q_0) \neq 0. \quad 6.20$$

In questo caso siamo in presenza di una transizione che si dice permessa e quindi avremo delle bande di assorbimento molto intense.

Come abbiamo visto la condizione che deve essere rispettata in questo caso è che il prodotto  $\psi_e^* \mu_e$  deve essere totalsimmetrico. Poichè le componenti di  $\mu_e$  cioè  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  si trasformano sotto le varie operazioni di simmetria come le traslazioni  $T_x, T_y$  e  $T_z$  questo significa che l'autofunzione elettronica finale deve appartenere alla stessa specie di simmetria a cui appartiene una delle componenti, diversa da zero, del momento di dipolo.

Ne consegue che con gli spettri di assorbimento è possibile osservare solo transizioni a stati elettronici di simmetria u cioè non totalsimmetrici.

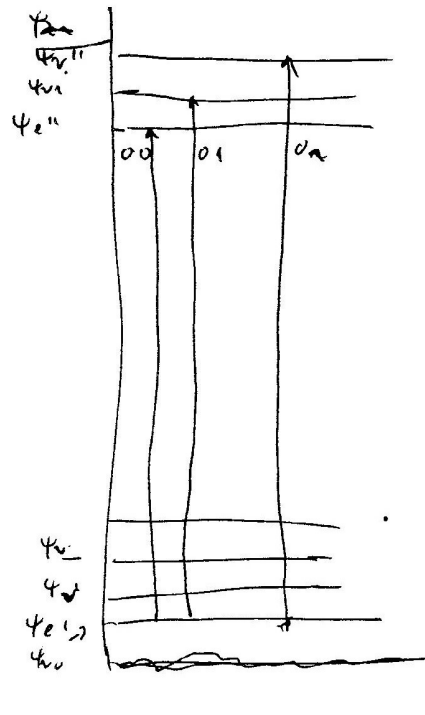
Dalla tabella dei caratteri è possibile trovare quali sono le transizioni permesse per simmetria.

Nella precedente espressione vi è un altro termine che è importante e cioè quello che riguarda le autofunzioni vibrazionali. Questo significa che in uno spettro di assorbimento elettronico non è in genere possibile osservare transizioni tra stati elettronici puri (cioè in cui il numero quantico vibrazionale sia zero in entrambi i livelli) ma essa sarà sempre accompagnata da transizioni anche tra stati vibrazionali, cioè ci saranno sempre transizioni tra stati vibronici in cui con tale termine si indicano stati che hanno un carattere vibrazionale ed elettronico insieme.

Vediamo allora nel caso di cui stiamo parlando quali sono le caratteristiche che debbono avere tali stati vibrazionali.

Poichè l'autofunzione finale  $\psi_f = \psi_e \psi_v$  deve essere di specie  $u$  e l'autofunzione elettronica è di specie  $u$  ne consegue che l'autofunzione vibrazionale deve essere di specie  $g$ . Per cui la struttura vibrazionale che è eventualmente possibile osservare negli spettri di assorbimento elettronico è costituita da vibrazioni della specie di simmetria totalsimmetrica.

Un'altra considerazione molto importante è che in questo caso non è più valida la regola di selezione trovata per gli spettri IR per cui erano possibili solo transizioni in cui la variazione del numero quantico vibrazionale  $v$  era uguale ad uno. Infatti l'unica restrizione riguarda la simmetria dell'autofunzione vibrazionale nello stato elettronico eccitato, poichè per  $v=1$  essa è totalsimmetrica, significa che saranno totalsimmetriche anche le armoniche pari e dispari di tale vibrazione per cui negli spettri UV-Visibile è possibile osservare transizioni del tipo  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 2$ ,  $0 \rightarrow 3$  ecc. in cui il numero a sinistra identifica lo stato quantico vibrazionale del livello elettronico iniziale e quello a destra lo stato quantico vibrazionale del livello elettronico eccitato.



Se la transizione parte da un livello vibrazionale eccitato dello stato elettronico fondamentale allora è possibile osservare anche progressioni dovute a vibrazioni non totalsimmetriche purchè sia  $\Delta v = (0,2,4\dots)$  cioè ad esempio transizioni di tipo  $1 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 5$  ecc. in modo che il momento di transizione globale sia totalsimmetrico.

Un altro caso che si può incontrare è quando

$$R_{e''e'}(Q_0) = 0 \quad 6.21$$

In queste condizioni non si dovrebbe osservare nessun assorbimento in quanto la transizione dovrebbe essere proibita per simmetria, tuttavia può accadere che ciò non sia vero ossia che si osservino degli assorbimenti anche se di intensità molto minori di quelli osservati nel caso precedente: queste transizioni vengono chiamate proibite e si distinguono dalle altre proprio per i bassi valori dei coefficienti di estinzione.

La ragione di quanto sopra deriva dalla mancanza di validità dell'approssimazione di Born-Oppenheimer in quanto i moti elettronici ed i moti nucleari non sono completamente separabili ma sono in qualche modo accoppiati per cui si ha una variazione delle autofunzioni proprio a causa di detti accoppiamenti.

Questo comporta una rottura delle regole di selezione per cui si ha in realtà che  $R_{e''e'}(Q_0)$  è diverso da zero.

Tali transizioni si dicono vibronicamente permesse e le progressioni vibrazionali che si osservano in esse sono dovute a vibrazioni non totalsimmetriche per le ragioni che conosciamo.

Come si può facilmente intuire la validità delle precedenti regole di selezione di simmetria partono dal presupposto che la simmetria della molecola allo stato elettronico fondamentale ed allo stato elettronico eccitato sia sostanzialmente la stessa. Solo in questo caso infatti si può presupporre che le autofunzioni dello stato fondamentale e quelle dello stato eccitato non siano sostanzialmente diverse e che quindi la loro mutua ortogonalità sia conservata durante la transizione.

Se invece come spesso accade si ha una variazione di simmetria a causa della transizione questo comporta che le nuove autofunzioni sono una combinazione lineare delle vecchie per cui cadono tutte le regole di selezione prima enunciate e si osservano spettri con bande larghe e non risolte dovute alla molteplicità delle transizioni vibroniche permesse.

E' questo in molti caso il fattore limitante della spettroscopia elettronica.

### 6.3 Struttura delle bande di assorbimento: il principio di Franck-Condon.

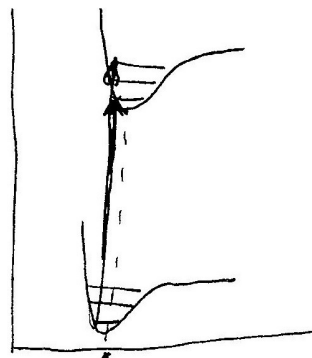
Le regole di selezione che abbiamo esaminato ci hanno permesso di determinare quali transizioni vibroniche sono permesse in uno spettro di assorbimento, sappiamo altresì che il coefficiente di assorbimento globale è determinato al quadrato del momento di transizione ma ancora non sappiamo nulla sulla intensità relativa della varie transizioni vibroniche, cioè sulla forma della banda di assorbimento.

Un fattore determinante a tal fine è costituito dal principio di Franck-Condon; esso è direttamente collegato alla approssimazione di Born-Oppenheimer sulla separazione dei moti elettronici da quelli vibrazionali ed è di fondamentale

importanza per l'interpretazione degli spettri di assorbimento elettronici e di fluorescenza.

Tale principio afferma che le transizioni elettroniche sono verticali, cioè a causa della enorme differenza di velocità a cui avvengono i movimenti dei nuclei rispetto a quelli degli elettroni si può considerare che durante una transizione elettronica i nuclei rimangano praticamente fermi per cui se in un grafico riportiamo l'energia di

una molecola in funzione della distanza tra gli atomi avremo che il passaggio da uno stato ad energia più ad uno stato ad energia più alta avverrà in modo verticale, cioè senza cambiamento del valore dell'ascissa.



Per illustrare tale principio partiamo dalla considerazione che le regole di selezione precedentemente enunciate siano valide per cui la simmetria della molecola nello stato elettronico fondamentale e nello stato elettronico eccitato sia la stessa.

Consideriamo inoltre una molecola biatomica, cioè una molecola in cui nello stato elettronico fondamentale e nello stato elettronico eccitato ci sia un unico modo normale di vibrazione per cui nello spettro di assorbimento osserveremo solo una progressione dovuta a quel singolo modo normale.

Se la molecola è poliatomica e cioè con  $3N-6$  modi normali di vibrazione dovremmo considerare un unico modo alla volta e ripetere il discorso che faremo di seguito per  $3N-6$  volte.

Possiamo a questo punto ipotizzare due casi limite:

A) Il primo caso ( che in realtà è puramente ipotetico ) è che le autofunzioni vibrazionali siano perfettamente le stesse nello stato elettronico fondamentale e nello stato elettronico eccitato. Questo in realtà è impossibile perché una transizione elettronica implica in genere che la molecola passa da uno stato di legame ad uno stato di non legame o di antilegame per cui la distanza internucleare non può

rimanere rigorosamente la stessa nei due casi e quindi avremo anche una variazione delle autofunzioni vibrazionali. Tuttavia in questo caso avremo che le autofunzioni vibrazionali dello stato elettronico fondamentale sono ortogonali a quelle dello stato elettronico eccitato per cui il termine

$$\int \psi_{v'}^* \psi_{v''} d\tau_v \quad 6.22$$

che si chiama integrale di sovrapposizione è zero a meno che i numeri quantici di  $v'$  e  $v''$  siano uguali.

Ne consegue quindi che avremo transizioni di tipo  $0 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 2$  ecc.

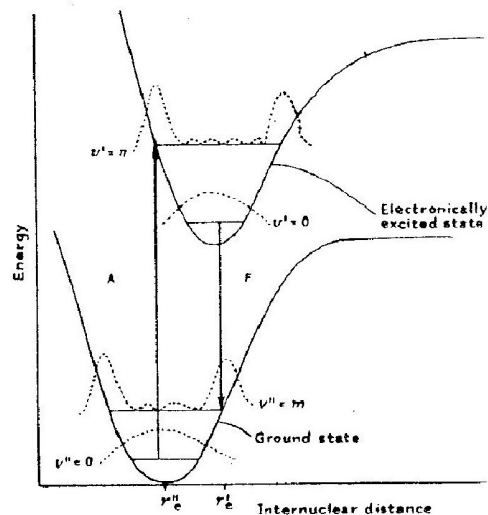
Ma poiché si hanno per ipotesi le stesse curve di energia potenziale nei due stati elettronici ne consegue che i livelli vibrazionali sono ugualmente spazati e che quindi tali transizioni avvengono tutte alla stessa energia.

Lo spettro di assorbimento che osserveremmo in tal caso sarebbe costituito da un'unica banda relativamente stretta alla frequenza elettronica pura (transizione  $0 \rightarrow 0$ ).

B) il secondo caso molto più generale del primo si ha quando allo stato elettronico eccitato si ha una variazione della distanza di legame come è logico aspettarsi ma non una variazione della simmetria (come si osserva per molecole rigide come ad esempio Benzene, antracene, perilene ecc.).

Questo significa che le due funzioni di potenziale sono leggermente spostate e quella a più alta energia è in genere leggermente più schiacciata cioè i livelli vibrazionali sono leggermente meno distanziati.

In queste condizioni osserveremo che si avrà il massimo di intensità per quelle transizioni vibroniche per cui





sarà massimo l'integrale di sovrapposizione delle relative autofunzioni vibrazionali cioè

$$I_{e''v''e'v'} \propto \left| \int \psi_{v''}^* \psi_{v'} d\tau_{v'} \right|^2 \quad 6.23$$

in cui il termine di destra viene chiamato fattore di Franck-Condon.

Ne risulta quindi che la forma degli spettri di assorbimento (e come vedremo in seguito anche di quelli di fluorescenza) dipende dallo spostamento dei minimi delle funzioni di potenziale.

E' da notare anche che nello spettro di assorbimento la distanza fra le bande vibroniche della progressione è determinata dalla forma della curva di potenziale allo stato eccitato.

Nelle figure seguenti sono riportati due situazioni diverse dello spostamento della funzione di potenziale ed uno spettro di assorbimento.

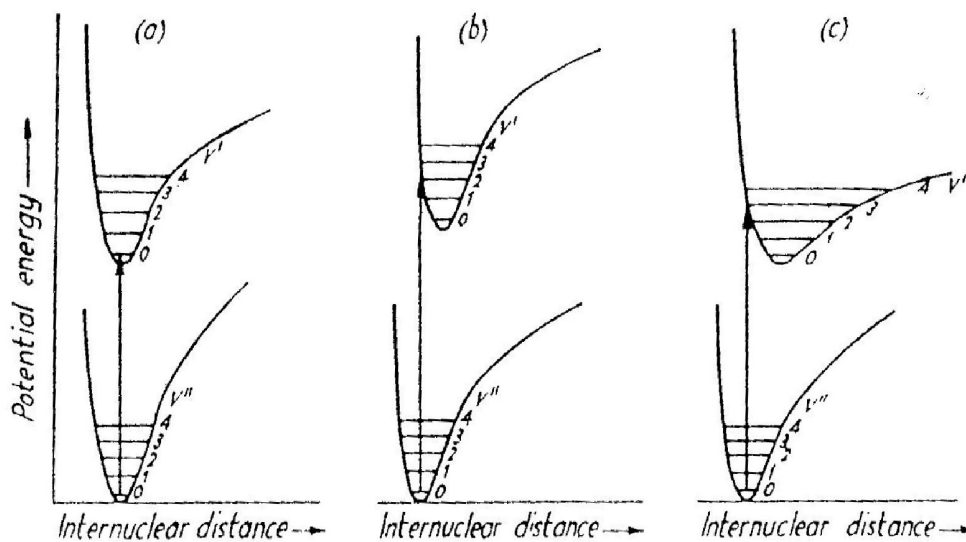
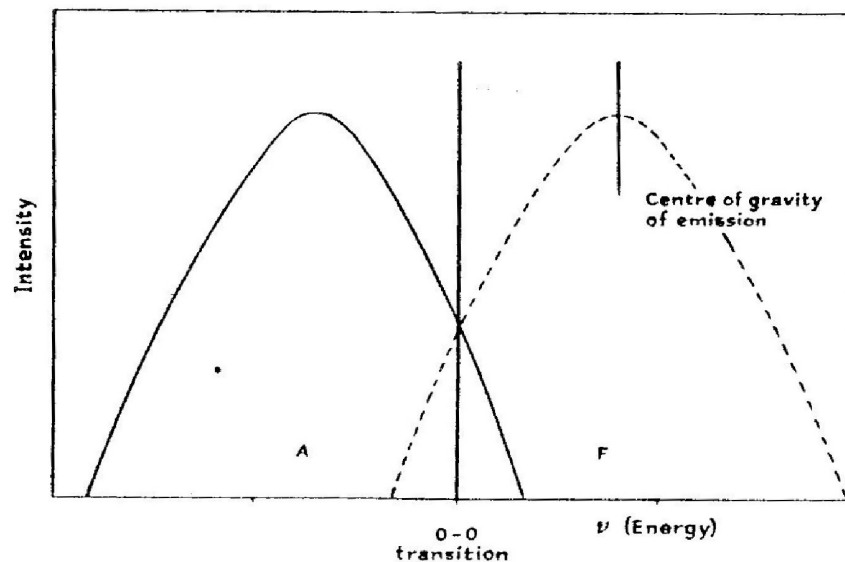


Fig. 2.1 Absorption transitions from the lowest vibrational level in the ground electronic state of the molecule.

c) E' il caso in cui vi è una variazione di simmetria dallo stato fondamentale a quello eccitato per cui si ha un forte mescolamento delle autofunzioni vibrazionali il

che implica che non ci sono più strette regole di selezione e che quindi sono possibili molte transizioni vibroniche quindi sia in assorbimento che in fluorescenza si ottengono bande larghe non risolvibili.



#### 6.4 Spettri di fluorescenza

In precedenza abbiamo accennato al fenomeno della fluorescenza questo tipo di spettroscopia è una spettroscopia di emissione che avviene da livelli elettronici eccitati o tramite assorbimento di luce o tramite altri mezzi quali ad esempio riscaldamento, urto con scariche di elettroni ecc.

Il fenomeno della fluorescenza può essere descritto nel modo seguente: in seguito all'assorbimento elettronico la molecola si trova in uno stato vibronico eccitato, tale stato è molto instabile e la molecola tende a cedere energia per portarsi in stati ad energia minore e quindi più stabili.

Ci sono due processi principali attraverso cui l'energia della molecola viene ceduta all'ambiente circostante: il primo che si chiama conversione interna provoca il rilassamento della energia vibrazionale in eccesso nel livello elettronico eccitato questo processo è molto veloce e trae origine dal fatto che essendo la transizione di assorbimento di tipo verticale secondo il principio di Franck-Condon gli atomi che

rimangono praticamente fermi vengono a trovarsi nel campo di potenziale dello stato elettronico eccitato che è diverso da quello di partenza per cui gli atomi tendono a tornare allo stato di equilibrio cioè allo stato vibrazionale zero dello stato elettronico eccitato cedendo l'energia in eccesso sotto forma di energia termica.

A questo punto se non avvengono processi di disattivazione non radiativa molto efficaci per cui l'energia viene ceduta in forma di calore, si ha l'emissione di fluorescenza che è un decadimento radiativo verso lo stato elettronico fondamentale.

Questo processo è in genere osservabile in molecole rigide quali antracene perilene ecc in cui sono assenti modi di vibrazione torsionali che sono i più efficaci per processi non radiativi.

Il momento di dipolo di transizione per la transizione di fluorescenza è perfettamente uguale a quello trovato per l'assorbimento inclusi gli integrali di sovrapposizione (ed i fattori di Franck-Condon che sono il loro quadrato). La conseguenza di questo fatto è che lo spettro di fluorescenza costituisce l'immagine speculare dello spettro di assorbimento, in realtà questo non è del tutto vero perché in pratica ci sono delle piccole differenze tra lo spettro di assorbimento e quello di fluorescenza tuttavia possiamo dire che essi sono sostanzialmente simili come si può notare nella seguente figura.

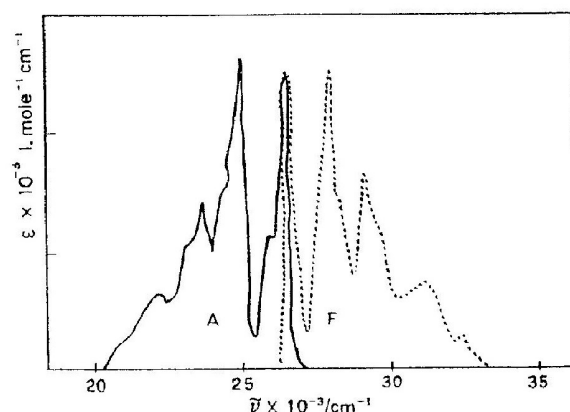


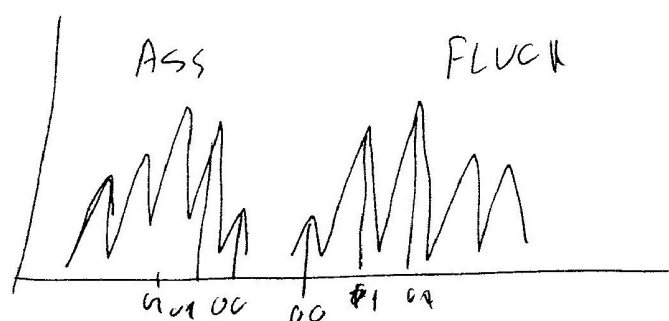
Fig. 5.5 Mirror image relationship for anthracene fluorescence (F) and absorption (A) spectra in solution.

Ci sono casi in cui il massimo di sovrapposizione tra le autofunzioni vibrazionali dello stato elettronico fondamentale e di quello eccitato si ha per le transizioni di

tipo  $0 \rightarrow 2$ ,  $0 \rightarrow 3$  ecc. in tal caso la banda di assorbimento e quella di fluorescenza assumono un andamento più simmetrico rispetto al caso precedente.

Una cosa molto importante da notare è che la distanza tra i picchi osservata nello spettro di assorbimento è diversa da quella osservata per le corrispondenti transizioni nello spettro di fluorescenza.

La ragione di questo è che la funzione di potenziale dello stato fondamentale è diversa da quello dello stato elettronico eccitato per cui sarà diversa anche la spaziatura tra i vari livelli vibrazionali.



Si parla di shift di Stokes quando la transizione 0-0 dello spettro di assorbimento non coincide con quella dello spettro di fluorescenza.

La causa di questo è strettamente collegata con il principio di Franck-Condon e si osserva in genere negli spettri in soluzione.

Quando una molecola si trova in un certo stato energetico per esempio allo stato elettronico fondamentale, essa tende a portarsi sempre in un minimo di energia potenziale cioè l'interazione con le circostanti molecole di solvente sono tali per cui esse raggiungono insieme un minimo di energia interna.

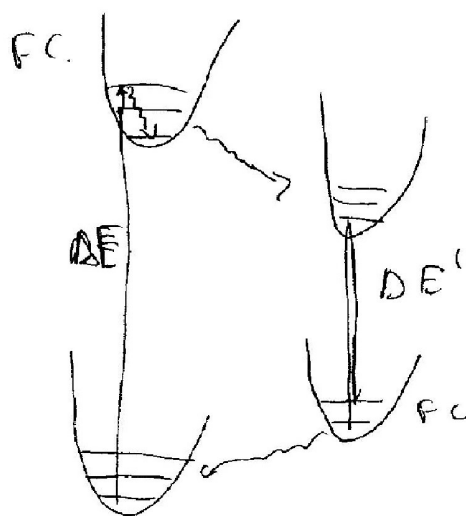
In seguito ad una transizione elettronica, accade che la polarità della molecola in genere cambia a causa di una diversa disposizione della nuvola elettronica.

Questa variazione di polarità avviene nel tempo in cui avviene la transizione elettronica per cui le molecole di solvente che erano disposte in modo tale da minimizzare l'energia si trovano istantaneamente in una situazione alterata e ad una energia maggiore di quella di equilibrio proprio a causa del fatto che vi è una variazione del momento di dipolo ( questo stato in cui si trovano le molecole si

chiama stato di Franck-Condon). Come conseguenza si ha in tempi che sono dell'ordine delle frazioni di picosecondo un riarrangiamento delle molecole di solvente e del soluto in modo da raggiungere una configurazione stabile compatibilmente con la nuova situazione energetica.

Poichè i tempi di fluorescenza sono più lunghi di quelli di riorientazione del solvente avremo che la transizione radiativa parte dalla nuova posizione di equilibrio che è ad energia minore di quella dello stato di Franck-Condon, per cui la frequenza della transizione di tipo  $0 \rightarrow 0$  è minore di quella osservata in assorbimento.

Discorso analogo si ripete allo stato elettronico fondamentale dove la molecola ha la configurazione elettronica di partenza mentre le molecole del solvente sono orientate come nello stato elettronico eccitato per cui anche in questo caso lo stato di Franck-Condon ha una energia di quella di equilibrio.



La figura precedente schematizza il processo che avviene. Lo shift è dato da  $\Delta E - \Delta E'$  e dipende naturalmente dal tipo di solvente e dalla natura della transizione.

Per esempio per la transizione  $n \rightarrow \pi^*$  di chetoni è stato trovata una diminuzione del momento di dipolo della molecola allo stato eccitato questo naturalmente comporta uno shift diverso a seconda della polarità del solvente usato.