



Università Ca' Foscari Venezia

DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E
NANOSISTEMI

Corso di Laurea Magistrale in Chimica

Tesi di Laurea

Determinazione dei parametri di riga di inquinanti
atmosferici mediante spettroscopia infrarossa a diodo
laser e calcoli ab initio

Relatore: Prof. Paolo Stoppa
Correlatore: Dott. Nicola Tasinato

Laureanda: Arianna Turchetto
Matricola: 818470

ANNO ACCADEMICO 2012 - 2013

Alla mia famiglia

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Scopo della tesi	2
2. SPETTROSCOPIA VIBRO-ROTAZIONALE	5
2.1. Le vibrazioni e le rotazioni molecolari	5
2.2. Profili di riga	14
2.3 Energia di dissociazione di dimeri molecolari	21
3. CALCOLI QUANTOMECCANICI AB INITIO	27
3.1. Introduzione	27
3.2. Equazione di Schrödinger	27
3.3. PES	28
3.4. Metodo Hartree-Fock	29
3.5. Basis set	32
3.6. Teoria DFT	35
3.7. Calcolo delle frequenze armoniche	39
4. PARTE SPERIMENTALE	41
4.1. Analisi dei profili di riga	41
4.2. CH ₂ F ₂ : raccolta e discussione dei risultati	52
4.3. SO ₂ : raccolta e discussione dei risultati	65
5. CONCLUSIONI	79
6. BIBLIOGRAFIA	81

1. INTRODUZIONE

La spettroscopia molecolare nella regione infrarossa negli ultimi decenni è diventata parte integrante sia dello studio dell'atmosfera terrestre che degli spazi interstellari [1-8]; oggi le misure di *remote sensing*, cioè le tecniche di indagine a distanza mediante spettrometri installati su satelliti, palloni sonda, aeroplani o osservatori al suolo, sono strumenti fondamentali per il monitoraggio e della composizione dell'atmosfera terrestre e per l'indagine delle nubi interstellari e delle atmosfere dei corpi celesti del nostro sistema solare, ma anche dei cosiddetti esopianeti, ossia pianeti in sistemi solari diversi dal nostro [9]. Relativamente all'atmosfera terrestre, le misure di *remote sensing* ricoprono un importante ruolo in ambito della salvaguardia ambientale: esse infatti consentono di monitorare la concentrazione di costituenti atmosferici nonché di identificare e quantificare gli inquinanti atmosferici. Infatti, generalmente tali molecole mostrano intense bande vibrazionali nella regione infrarossa [10]. Il continuo monitoraggio dei costituenti e degli inquinanti è di fondamentale importanza non solo dal punto di vista ambientale e perché permette una migliore comprensione delle reazioni chimiche e dei processi chimico fisici che avvengono nella nostra atmosfera, ma anche per lo sviluppo di modelli che consentono di predirne l'evoluzione anche in relazione ai cambiamenti climatici. Come già accennato, molti inquinanti atmosferici presentano infatti intensi assorbimenti nella regione della finestra atmosferica tra 8 e 13 μm , cioè una regione spettrale in cui i costituenti atmosferici non assorbono la radiazione IR. Assorbendo la radiazione di tali lunghezze d'onda, che altrimenti sarebbe dispersa nello spazio, gli inquinanti atmosferici, in particolar modo gli inquinanti organici alogenati, alterano il naturale bilancio radiativo terrestre contribuendo all'effetto serra e pertanto ai cambiamenti climatici.

Per quel che riguarda l'indagine delle atmosfere dei corpi celesti e degli spazi interstellari l'analisi degli spettri acquisiti degli spettrometri interstellari sui satelliti consente di individuare le specie chimiche presenti in tali ambienti e determinano aspetti quali le temperature diurne e notturne [11,12]. Recentemente, misure di *remote sensing* nella regione IR hanno consentito di rilevare la presenza di metano e vapore acqueo nell'atmosfera di HD189733b, un esopianeta di tipo "Hot Jupiter" [5,6]. HD 189733b è un pianeta avente circa le dimensioni di Giove che orbita attorno ad una stella nella costellazione della Volpe a circa 63 anni luce di distanza dalla Terra; inoltre, sempre mediante le misure infrarosse compiute nel 2007 dal *Spitzer Space Telescope* è stato possibile eseguire per la prima volta una mappatura completa della temperatura del pianeta; la temperatura che è stata estrapolata varia da 930 a 650 °C [13]. Con queste premesse appare evidente il ruolo principe delle tecniche spettroscopiche di indagine remota in diversi ambiti, tra i quali figurano lo studio dell'atmosfera e dei cambiamenti climatici, lo sviluppo di sensoristica per gas e l'astronomia. Tuttavia, l'efficacia delle metodologie di *remote sensing* è subordinata alla

conoscenza di accurati parametri spettroscopici di riga. Tali parametri, ottenuti accoppiando misure sperimentali di laboratorio con opportuni modelli teorici, comprendono la frequenza delle transizioni spettroscopiche rilevate, la loro intensità, i coefficienti di allargamento e gli spostamenti da pressione [14,15]. I parametri spettroscopici appena descritti sono raccolti in una serie di database come HITRAN [16], GEISA [17], JPL [18] i quali vengono costantemente aggiornati. L'analisi dei parametri di riga delle transizioni spettroscopiche di una molecola, oltre a fornire le informazioni sopra elencate fondamentali ai fini del *remote sensing*, costituisce la chiave per lo studio delle dei fenomeni collisionali e delle interazioni intermolecolari [19-30].

1.1. Scopo della tesi

Lo scopo del presente lavoro di Tesi Magistrale è l'analisi dei profili di riga di SO₂ e CH₂F₂ rispettivamente nelle regioni in prossimità di 9.1 μm e 8.3 μm mediante spettroscopia IR TDL al fine di ricavare importanti informazioni di interesse astrochimico e atmosferico impiegabili nelle applicazioni di *remote sensing*: a questo saranno eseguite misure di *self-broadening* e *foreign-broadening*. Dai parametri di riga così determinati inoltre saranno determinate le energie di dissociazione sperimentali dei dimeri (SO₂)₂ e (CH₂F₂)₂ e queste sono state confrontate con i risultati ottenuti da calcoli *ab initio* eseguiti a livello DFT. I parametri spettroscopici ottenuti da tali calcoli *ab initio* saranno anche confrontati con i dati sperimentali di letteratura. E' da notare che le misure di *self-broadening* e quelle effettuate perturbando le molecole di CH₂F₂ ed SO₂ con N₂ e con O₂ forniranno parametri di rilevanza nelle indagini della nostra atmosfera, mentre le misure condotte per SO₂ in collisione con He sono di interesse in ambito astrochimico. I parametri di riga ottenuti da tutte le misure di *foreign-broadening* (utilizzando i partner collisionali: O₂, N₂, He, Ne, Ar) rappresentano il mezzo attraverso cui verrà ricavata l'energia di dissociazione di (CH₂F₂)₂ ed (SO₂)₂.

1.1.1. Difluorometano

L'atmosfera terrestre è composta principalmente da azoto ed ossigeno unitamente a piccole quantità di molteplici specie di origine naturale o antropica; lo strato di ozono è una componente dell'atmosfera terrestre, precisamente della stratosfera, che svolge l'importantissimo ruolo di assorbire la maggior parte delle radiazioni ultraviolette provenienti dal Sole, costituendo una barriera protettiva per il pianeta. Alcuni inquinanti come i CFC possono tuttavia abbassare la concentrazione dell'ozono stratosferico: una volta raggiunta la stratosfera i CFC subiscono la fotolisi ad opera della radiazione ultravioletta liberando atomi di Cl, i quali partecipano cataliticamente alla decomposizione delle molecole di ozono [31]. I CFC sono stati impiegati per

molti anni come propellenti, fluidi refrigeranti e come agenti estinguenti; il loro massivo impiego ha determinato però l'aggravarsi del fenomeno della degradazione dello strato di ozono ed anche l'intensificarsi dell'effetto serra, causa del riscaldamento globale. Questo fenomeno è dovuto al fatto che i CFC assorbono fortemente la radiazione elettromagnetica nella regione spettrale di lunghezza d'onda compresa tra 8-12 μm e al fatto che sono caratterizzati da un tempo di vita piuttosto lungo nella stratosfera favorendone così l'accumulo. Nel 1996 attraverso il Protocollo di Montreal i CFC, a causa delle problematiche ambientali emerse, sono stati banditi [32]. Come composti alternativi ai CFC sono stati proposti gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e gli idrofluorocarburi (HFC), i quali hanno caratteristiche chimiche e fisiche analoghe ai CFC. In particolare i HFC, non avendo cloro, non possono contribuire alla degradazione dello strato di ozono; inoltre hanno tempi di vita più brevi rispetto ai CFC poiché già nella stratosfera il legame C-H è soggetto all'attacco dei radicali $\text{OH}\cdot$. Tuttavia gli HFC possono contribuire al riscaldamento globale poiché la presenza dei gruppi C-F li rende gas serra capaci di assorbire la radiazione IR in prossimità dei 9 μm . Il difluorometano (CH_2F_2 , HCF-32) rappresenta ad oggi una delle migliori alternative sia ai CFC che ai HCFC, in particolare in miscela con CF_3CH_3 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ e CF_3CHF_2 è molto usato come refrigerante. Inoltre, in virtù dell'elevato momento di dipolo (1.9785 D [33]), il CH_2F_2 ed il suo isotopomero ^{13}C , sono stati studiati come sorgenti di radiazione laser nella regione del lontano IR previo pompaggio mediante laser e CO_2 [34,35]. Recentemente ne è stata valutata anche l'applicazione in ambito biochimico, precisamente è stato dimostrato che il CH_2F_2 inibisce, a basse concentrazioni (0.03 kPa), l'ossidazione del metano (metanotrofia) ad opera dei batteri del terreno, mentre ad alte concentrazioni (0.1 kPa), inibisce il processo inverso, cioè la metanogenesi. Nello stesso studio è stato inoltre dimostrato il ruolo inibitore del CH_2F_2 del processo di nitrificazione e produzione di N_2O da parte del terreno [36].

1.1.2. Anidride solforosa

L'anidride solforosa (SO_2) è una molecola che gioca un ruolo chiave in molti campi, come la chimica, la biologia e l'industria [37]. Il suo studio è di notevole importanza sia dal punto di vista ambientale, infatti entra attivamente nel ciclo dello zolfo, sia dal punto di vista astrofisico, in quanto ne è stata rilevata la presenza nelle regioni dello spazio in cui iniziano a formarsi le stelle [38,39] e nelle atmosfere di Io [40] e Venere [41]. Nell'atmosfera terrestre le fonti di SO_2 possono essere sia di origine naturale che antropogenica: nel primo caso essa viene prodotta dalla combustione delle biomasse e dalle eruzioni vulcaniche, nel secondo caso dalla combustione di combustibili fossili e da alcuni processi industriali. È stata valutata da un recente studio italiano l'entità di tali emissioni nella zona del Sud Italia, precisamente alle pendici dell'Etna, dello Stromboli e di Vulcano. Lo studio ha evidenziato che la concentrazione media di SO_2 emessa da questi vulcani in un periodo di

circa un mese è stata inferiore ai $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (~ 0.2 ppm) [42] ; benché questo valore sia molto alto, resta comunque di gran lunga inferiore al valore medio di emissione giornaliera di SO_2 registrato nelle grandi città industrializzate europee, tale valore può addirittura raggiungere i $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [43] . Questo confronto ha lo scopo di mostrare come le fonti naturali di SO_2 , pur riversando una gran quantità di gas nell'atmosfera, comportano solo variazioni locali e sporadiche della concentrazione del gas [44,45], mentre le fonti antropogeniche hanno impatto nettamente superiore, infatti dei 130 milioni di tonnellate di SO_2 emesse nell'aria il 70% derivano dalla combustione di carburanti fossili [43]. L'anidride solforosa è un gas fortemente irritante che, se inalato ad una concentrazione compresa tra i 30 e 40 ppm può comportare a gravi collassi respiratori [42]; oltre alle conseguenze sulla salute umana, SO_2 è un gas che interviene nel fenomeno delle piogge acide che porta gravi danni ai bacini idrici e alla vegetazione.

2. SPETTROSCOPIA VIBRO-ROTAZIONALE

Nel presente capitolo verranno esposti inizialmente i concetti teorici fondamentali riguardanti le vibrazioni, rotazioni e vibro-rotazioni molecolari nella spettroscopia infrarossa, in seguito si focalizzerà l'attenzione sulla teoria relativa all'analisi dei profili di riga e alla sua applicazione nel calcolo dell'energia di dissociazione di dimeri molecolari.

2.1. Le vibrazioni e le rotazioni molecolari

Il numero totale di coordinate necessarie per specificare la posizione di N atomi costituenti una molecola è $3N$, in quanto ogni atomo può modificare la propria posizione variando ciascuna delle proprie coordinate (x , y e z); si può dire, pertanto, che il numero totale degli spostamenti accessibili alla molecola ossia, i suoi gradi di libertà, è $3N$. In questi $3N$ gradi di libertà si devono considerare le traslazioni che la molecola compie; queste ultime vengono descritte da tre coordinate, cioè le tre coordinate che definiscono la variazione della posizione del suo centro di massa; i restanti $3N-3$ gradi di libertà della molecola coincidono, quindi, con i suoi modi interni. La molecola può anche ruotare, pertanto deve essere specificata anche la sua orientazione nello spazio; se la molecola è lineare sono sufficienti solo due angoli (latitudine e longitudine), se la molecola non è lineare invece sono necessari tre angoli per descriverne la rotazione. Quest'ultima osservazione comporta il fatto che rimangono $3N-5$ (per una molecola lineare) o $3N-6$ (per una molecola non lineare) spostamenti che ciascun atomo può compiere rispetto ad un altro; tali gradi di libertà coincidono con i modi vibrazionali della molecola.

Il difluorometano e l'anidride solforosa hanno, per quanto riportato sopra, rispettivamente 9 e 3 modi vibrazionali.

2.1.1. Le vibrazioni molecolari

2.1.1.1. L'oscillatore armonico

L'espressione dei livelli energetici associati ad una transizione vibrazionale si può ottenere impiegando i risultati ricavati dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger relativa ad un oscillatore armonico di massa ridotta μ , costante di forza k e frequenza di vibrazione ν ; l'energia di ciascun livello energetico risulta essere :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad (2.1) \quad \text{con } v = 0, 1, 2 \dots \quad \text{e} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad (2.2)$$

dove h è la costante di Planck. Il modello dell'oscillatore armonico rappresenta un'approssimazione, ossia non è adeguato per descrivere correttamente il comportamento delle molecole in moto vibrazionale; l'energia potenziale di un oscillatore armonico rispetto alla distanza tra i corpi interagenti infatti ha un andamento parabolico che non può essere applicato al comportamento di un legame chimico che vibra in quanto, all'aumentare della distanza tra gli

atomi, l'energia dovrebbe aumentare ad incrementi via via più piccoli, fino alla rottura del legame stesso e non aumentare, come invece prevede l'approssimazione armonica. Risulta pertanto necessario introdurre delle correzioni nel modello appena descritto, precisamente è necessario introdurre un contributo anarmonico.

2.1.1.2. L'anarmonicità

Il contributo anarmonico necessario a descrivere più correttamente la vibrazione di un legame chimico è dato dall'introduzione nell'equazione di Schrödinger dell'energia potenziale di Morse:

$$V = hcD_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (2.3) \quad \text{con:} \quad a = \left(\frac{\mu \cdot \omega^2}{2hcD_e} \right)^{1/2} \quad (2.4) \quad \text{e} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

in cui si intende con c la velocità della luce nel vuoto e con D_e l'energia di dissociazione del legame relativa al minimo valore dell'energia potenziale. L'energia dei livelli vibrazionali corretta con il contributo anarmonico risulta quindi essere:

$$E_v(v) = h\nu \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

in cui si intende con x_e la costante di anarmonicità.

2.1.1.3. Regole di selezione

La regola generale che permette di stabilire se una transizione vibrazionale sia attiva o meno nell'infrarosso è che vi sia una variazione del momento di dipolo della molecola durante la vibrazione. Tale regola trova giustificazione formale nell'espressione del momento di transizione $R^{v''v'}$:

$$R^{v''v'} = \int \psi_{v'}^* \boldsymbol{\mu} \psi_{v''} d\tau \quad (2.7)$$

dove si intende con $\psi_{v'}^*$ la complessa coniugata della funzione d'onda vibrazionale dello stato energetico superiore, con $\psi_{v''}$ la funzione d'onda dello stato inferiore, con $\boldsymbol{\mu}$ l'operatore corrispondente al momento di dipolo elettrico. L'integrale risulta diverso da zero solo se $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$; quest'ultima espressione costituisce pertanto la regola di selezione specifica

vibrazionale.

2.1.1.4. Tipi di transizioni

Ogni molecola non lineare, come precedentemente descritto, possiede $3N-6$ modi di vibrazione; per ogni vibrazione attiva corrisponde una transizione fondamentale, ossia una transizione che parte dallo stato fondamentale, caratterizzato da $v_i = 0$, ed arriva al primo stato eccitato, stato caratterizzato da $v_i = 1$ ($1 \leftarrow 0$). Oltre alle transizioni fondamentali v_i sono altri tipi di transizioni, come:

- le armoniche, ossia transizioni tra lo stato fondamentale e stati eccitati superiori al primo, ad esempio la transizione $2 \leftarrow 0$ (seconda armonica), $3 \leftarrow 0$ (terza armonica); le bande corrispondenti vengono chiamate sovratoni e, in riferimento all'esempio precedente, si avranno rispettivamente il primo sovratono ($2 \leftarrow 0$) e il secondo sovratono ($3 \leftarrow 0$);
- le transizioni di combinazione, cioè transizioni che avvengono tra lo stato fondamentale ed uno stato con più modi eccitati; le bande corrispondenti si definiscono bande di combinazione;
- le transizioni calde, ossia transizioni tra stati vibrazionali eccitati.

Le tipologie di transizioni appena descritte sono riportate nello schema che segue.

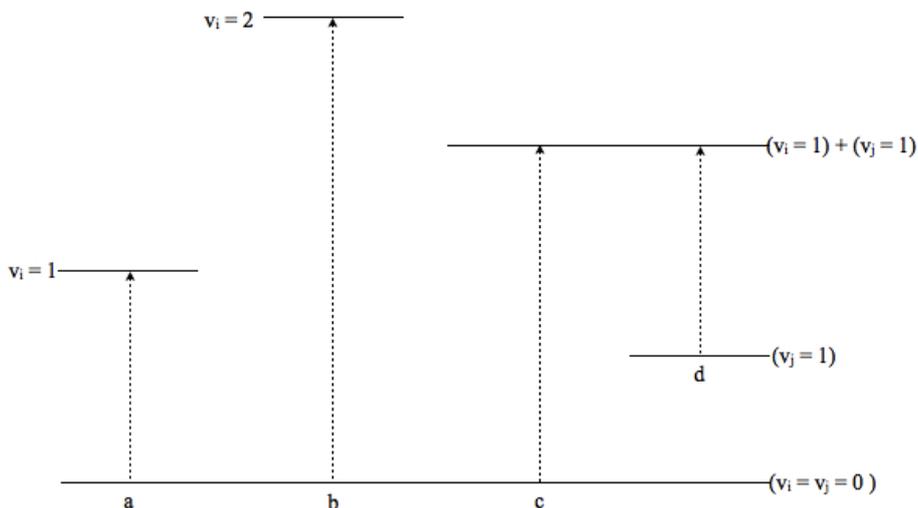


Fig. 2.1 Rappresentazione schematica delle transizioni vibrazionali: (a) fondamentale, (b) armonica, (c) di combinazione, (d) calda.

2.1.2. Le rotazioni molecolari

2.1.2.1 Il momento d'inerzia

La trattazione del moto rotazionale di un corpo porta ad imbattersi in una grandezza fondamentale che caratterizza ciascun oggetto in rotazione e che ne permette la separazione in categorie; tale parametro è il momento di inerzia. Se si considera un sistema di riferimento cartesiano che ha origine nel baricentro di un sistema rigido di particelle che ruota nello spazio, si ha che il momento angolare del sistema \mathbf{J} è il prodotto del tensore di inerzia \mathbf{I} e del vettore della velocità angolare $\boldsymbol{\omega}$:

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (2.8)$$

Esplicitando le singole componenti delle grandezze in esame nel sistema di riferimento, si ottiene:

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

Le singole componenti che costituiscono il tensore di inerzia possono essere ulteriormente esplicitate nelle espressioni seguenti in cui si indica con m_i la massa dell' i -esima particella e con x_i , y_i , z_i le sue coordinate:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & I_{xy} &= -\sum_i m_i x_i y_i \\ I_{yy} &= \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & I_{yz} &= -\sum_i m_i y_i z_i \\ I_{zz} &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) & I_{xz} &= -\sum_i m_i x_i z_i \end{aligned}$$

La matrice rappresentativa del tensore di inerzia è una matrice simmetrica reale; tra le infinite terne di assi cartesiani che possono passare per il baricentro di una molecola, esiste una terna rispetto la quale il tensore di inerzia risulta essere diagonale:

$$I = \begin{bmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Questi particolari assi vengono chiamati assi principali d'inerzia ed i rispettivi momenti sono detti momenti principali di inerzia. In spettroscopia è pratica comune sostituire gli indici x, y, z con gli indici a, b, c , relativamente ai momenti principali d'inerzia; si deve tener presente però il fatto che non vi è una corrispondenza diretta tra gli indici dell'una e dell'altra nomenclatura. Vi sono sei modi per identificare gli assi x, y e z con i principali assi di inerzia A, B e C ; questi sono elencati in tabella 2.1 in accordo con la notazione di King, Hainer e Cross [46]. La rappresentazione che, in generale, è maggiormente impiegata è la rappresentazione I^r .

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	B	C	A	C	A	B
y	C	A	B	B	C	A
z	A	B	C	A	B	C

Tab. 2.1 Notazione di King, Hainer e Cross; r ed l indicano un sistema rispettivamente destro-giro e levo-giro.

La regola generale che si impiega per definire ciascun momento principale d'inerzia in una molecola è che $I_a \leq I_b \leq I_c$. Considerando le molecole come rotatori rigidi, ossia un sistema di particelle che non si deforma in seguito al proprio moto rotazionale, è possibile classificarle esclusivamente in base ai valori assunti dai momenti principali di inerzia in quattro classi di rotatori:

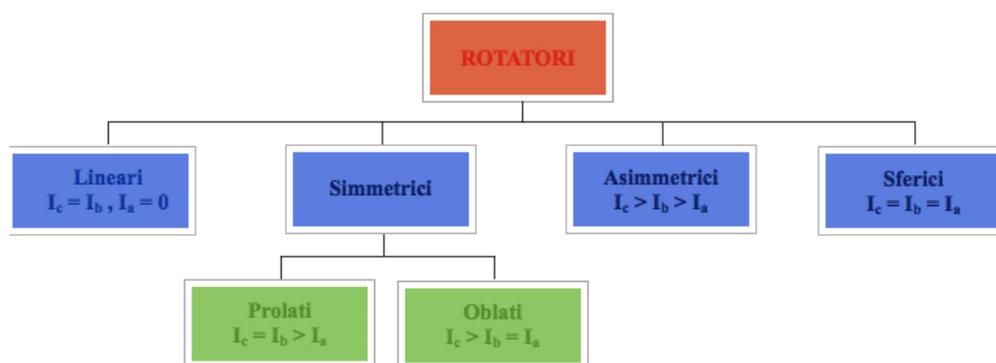


Fig. 2.2 Classificazione dei rotatori in base al valore assunto dal momento principale di inerzia.

Per quanto concerne le molecole studiate nel presente lavoro, CH_2F_2 ed SO_2 , esse appartengono alla classe dei rotatori asimmetrici.

2.1.2.2. I rotatori asimmetrici

La maggior parte delle molecole in chimica appartiene alla categoria dei rotatori asimmetrici; all'interno della medesima è possibile fare delle distinzioni mediante un parametro definito parametro di asimmetria κ :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.11)$$

con A, B e C si intendono le costanti rotazionali relative, rispettivamente, ai momenti principali di inerzia giacenti sugli assi a, b e c; esse sono definibile come segue:

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} \quad (2.12)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} \quad (2.13)$$

$$C = \frac{\hbar}{4\pi c I_c} \quad (2.13)$$

I valori limite che κ può assumere sono +1 e -1, questo si può facilmente desumere considerando rispettivamente il caso in cui si abbia $I_a = I_b$, condizione relativa ad un rotatore simmetrico oblato, e $I_c = I_b$, condizione relativa ad un rotatore simmetrico prolato. Pertanto è possibile distinguere i rotatori asimmetrici in rotatori asimmetrici quasi oblato se hanno un parametro di asimmetria che si avvicina a +1 oppure in rotatori asimmetrici quasi prolato se hanno κ prossimo a -1. Il difluorometano, con $\kappa = -0.9333$ e l'anidride solforosa, con $\kappa = -0.9416$, possono quindi essere definiti rotatori asimmetrici quasi prolato. Gli stati rotazionali di un rotatore asimmetrico sono caratterizzati dal numero quantico J e dai numeri pseudoquantici K_a e K_c . Questi numeri possono assumere i seguenti valori: $J = 0, 1, 2, \dots$, $K_a = 0, 1, 2, \dots J$, $K_c = 0, 1, 2, \dots J$; deve essere rispettata però anche la condizione per cui: $K_a + K_c = J$ o $K_a + K_c = J + 1$.

2.1.3. Le vibro-rotazioni

Nella spettroscopia vibro-rotazionale è possibile osservare transizioni rotazionali all'interno di una transizione vibrazionale; questo tipo di tecnica richiede che il campione sia in fase gas e che la risoluzione strumentale sia sia adeguata. Lo spettro vibro-rotazionale di una sostanza è caratterizzato da un'insieme di bande, le quali sono costituite a loro volta da un'insieme di righe piuttosto strette; questa struttura rappresenta perfettamente il concetto espresso in precedenza: internamente ad una transizione vibrazionale, rappresentata nello spettro dalle bande, risiedono le transizioni rotazionali, rappresentate invece dalle singole righe. L'espressione dei livelli energetici

per una transizione vibro-rotazionale si può ricavare dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger crono-indipendente relativa alla funzione d'onda vibro-rotazionale $\psi_{v,r}$; quest'ultima si può separare nei due contributi che la compongono: ψ_r funzione d'onda rotazionale, e ψ_v , funzione d'onda vibrazionale. Soffermandosi solo al primo contributo, è possibile rappresentare l'equazione di Schrödinger di un rotatore rigido come:

$$\hat{H}_r^{\circ} \psi_r = E_r \psi_r \quad (2.14)$$

in cui \hat{H}_r° , hamiltoniano rotazionale, ha la seguente espressione:

$$\hat{H}_r^{\circ} = A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2 \quad (2.15)$$

con A, B, C, costanti rotazionali e $\hat{J}_a, \hat{J}_b, \hat{J}_c$, operatori corrispondenti alla proiezione del momento angolare rispetto agli assi.

Diagonalizzando la matrice che rappresenta l'operatore hamiltoniano si possono ottenere le energie rotazionali relative ad un rotatore rigido. Il modello del rotatore rigido però non è adeguato a descrivere la reale rotazione di una molecola, pertanto risulta necessario introdurre dei termini correttivi che tengano conto, ad esempio, della distorsione centrifuga; ciò si può ottenere impiegando la teoria delle perturbazioni. L'operatore hamiltoniano relativo ad un rotatore non rigido, si può pertanto scrivere come segue:

$$\hat{H}_r = \hat{H}_r^{\circ} + \hat{H}_d' + \hat{H}_d'' + \dots \quad (2.16)$$

in cui: \hat{H}_r° = Hamiltoniano del rotatore rigido,
 \hat{H}_d' = Perturbazione del I ordine,
 \hat{H}_d'' = Perturbazione del II ordine.

Un Hamiltoniano rotazionale (\hat{H}_r°) molto utilizzato è l'operatore di Watson nella riduzione A (adatto per molecole completamente asimmetriche) o nella riduzione S (adatto a molecole avente una scarsa asimmetria); l'operatore di Watson nella riduzione A e nella rappresentazione I^r ha la seguente espressione:

$$\hat{H}_r^{(A)} = A^{(A)} \hat{P}_a + B^{(A)} \hat{P}_b + C^{(A)} \hat{P}_c - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_a^2 - \Delta_K \hat{J}^4 - 2\delta_J \hat{J}^2 (J_b^2 - J_c^2) - \delta_k \left[\hat{J}_a^2 (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) + (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) \hat{J}_a^2 \right]$$

$$\begin{aligned}
& +\Phi_J \hat{J}^6 + \Phi_{JK} \hat{J}^4 \hat{J}_a^2 + \Phi_{KJ} \hat{J}^2 \hat{J}_a^4 + \Phi_K \hat{J}^6 + 2\varphi_J \hat{J}^4 (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) \\
& + \varphi_{JK} \hat{J}^2 \left[\hat{J}_a^2 (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) + (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) \hat{J}_a^2 \right] + \varphi_K \left[\hat{J}_a^4 (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) + (\hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2) \hat{J}_a^4 \right]
\end{aligned} \tag{2.17}$$

in cui $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$, sono le costanti di distorsione centrifuga del quarto ordine e $\Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \varphi_J, \varphi_{JK}, \varphi_K$ sono le costanti di distorsione centrifuga del sesto ordine.

La diagonalizzazione della matrice relativa all'operatore di Watson permette quindi di ottenere i livelli energetici di un rotatore non rigido.

2.1.3.1. Tipi di transizioni e regole di selezione di un rotatore asimmetrico

L'identificazione di una transizione vibro-rotazionale si può effettuare in vari modi, in genere però si impiega la seguente terminologia:

$$\Delta K_a \Delta J_{K_a, K_c}^{\pm} (J)$$

in cui:

- ΔJ viene sostituito dalle lettere P, Q, R rispettivamente se : $\Delta J = -1, 0, +1$;
- ΔK_a viene sostituito dalle lettere P, Q, R rispettivamente se : $\Delta K = -1, 0, +1$;
- K_a e K_c vengono sostituiti con i propri valori;
- \pm corrisponde a: più se, per uno stato inferiore, $K_a + K_c = J$, meno se $K_a + K_c = J + 1$.

Le regole di selezione vibro-rotazionali si possono considerare come l'insieme delle regole di selezione vibrazionali e rotazionali. Per quanto concerne il contributo vibrazionale si ha che, una transizione vibro-rotazionale in assorbimento può avvenire se $\Delta v = +1, +2, \dots$; per quanto riguarda invece il contributo rotazionale si deve valutare l'orientazione del momento dipolare di transizione rispetto agli assi di inerzia a, b, c. In corrispondenza a questi ultimi si possono avere tre tipi di bande classificabili come segue:

- I. banda di tipo A, in cui il momento di transizione giace lungo l'asse a; le regole di selezione rotazionali sono:

$$\Delta J = \pm 1; \quad \Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \text{per } K_a = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \text{per } K_a \neq 0.$$

Questo tipo di banda è caratterizzata da un ramo Q centrale pronunciato e da due rami P ed

R ben definiti.

II. banda di tipo B, in cui il momento di transizione giace lungo l'asse b; le regole di selezione rotazionali sono:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$$

La banda di tipo B mostra due rami Q molto deboli che spesso si fondono con i rami P ed R.

III. banda di tipo C, in cui il momento di transizione giace sull'asse c; le regole di selezione rotazionali sono:

$$\Delta J = \pm 1; \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \text{per } K_c = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \text{per } K_c \neq 0.$$

Questo tipo di banda mostra un ramo Q molto intenso e stretto e due rami P ed R piuttosto deboli .

Quando il momento di transizione non è parallelo ad uno specifico asse di inerzia, vi possono essere anche bande ibride A/B, A/C, B/C e A/B/C. Per quanto riguarda il CH_2F_2 ed SO_2 sono possibili solo le bande di tipo A, B, C.

2.2. Profili di riga

L'effetto delle complesse interazioni tra le molecole allo stato gassoso e la radiazione elettromagnetica si palesa, nella spettroscopia IR ad alta risoluzione, con la presenza delle righe spettrali vibro-rotazionali. La tipologia di tali interazioni è governata dai livelli energetici interni della molecola e dai momenti di transizione, i quali sono caratteristiche intrinseche delle molecole indipendentemente da ciò che le circonda. Tuttavia le molecole non sono oggetti isolati nello spazio, ma corpi che interagiscono con l'ambiente circostante tramite collisioni; ne consegue che la forma di una riga spettrale dipenda fortemente dalle collisioni della specie radiante (anche detta otticamente attiva) con le particelle che la circondano (*perturbers*). Tali eventi collisionali sono intimamente legati al potenziale intermolecolare con cui le specie interagiscono. Pertanto una completa caratterizzazione spettroscopica di una molecola deve comprendere non solo la determinazione delle grandezze intrinseche delle molecole isolate, ma anche degli effetti associati alle sue interazioni con l'ambiente; sono questi ultimi che dettano la forma delle righe osservate sperimentalmente.

2.2.1. Aspetti generali

La relazione fondamentale che lega l'energia di una transizione spettroscopica tra uno stato E_i ad

energia inferiore ed uno stato E_j ad energia superiore, con la frequenza ν_0 (o con il numero d'onda $\tilde{\nu}_0$) della radiazione assorbita o emessa dal campione è data da:

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu_0 = hc\tilde{\nu}_0 \quad (2.18).$$

Si consideri una transizione in assorbimento in cui una radiazione avente frequenza ν_0 intensità I_0 attraversa una cella di lunghezza (cammino ottico) l contenente il campione ad una concentrazione $[c]$; se la radiazione, dopo aver attraversato il campione, esce dalla cella con intensità I , allora si può definire la trasmittanza (T) come il rapporto tra I / I_0 e l'assorbanza (A) come:

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.19)$$

E' stato constatato che l'intensità trasmessa I varia con il cammino ottico l e con la concentrazione $[c]$ del campione; tale osservazione è espressa dalla legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\kappa(\nu)nl} = I_0 10^{-\epsilon(\nu)[c]l} \quad (2.20)$$

dove $\kappa(\nu)$ (ed il suo analogo $\epsilon(\nu)$) si definisce coefficiente di assorbimento ed n indica la densità elettronica. Impiegando direttamente l'assorbanza, la legge di Lambert-Beer si semplifica molto, riducendosi di fatto all'espressione che segue:

$$A = \epsilon(\nu)[c]l \quad (2.21)$$

Il coefficiente di assorbimento integrato S_{ij} , che definisce l'intensità della riga spettrale associata alla transizione $j \leftarrow i$, si ottiene integrando $\kappa(\nu)$ come segue:

$$S_{ij} = \int_{\text{riga}} \kappa(\nu) d\nu \quad (2.22)$$

La funzione che descrive la forma di una riga spettrale può essere introdotta esprimendoo $\kappa(\nu)$ in funzione di S_{ij} , mediante la seguente relazione:

$$\kappa(\nu) = S_{ij} f(\nu - \nu_0) \quad (2.23)$$

dove $f(\nu - \nu_0)$ è una funzione di forma normalizzata e con ν_0 la frequenza del centro della riga.

2.2.2. Intensità delle righe spettrali

In riferimento alla transizione spettroscopica $j \leftarrow i$ in assorbimento, considerata nel paragrafo precedente, è doveroso ampliare il discorso in merito all'intensità della riga spettrale. In condizioni di equilibrio le popolazioni degli stati j ed i , rispettivamente N_j ed N_i (cioè il numero di atomi o molecole con energia E_j e E_i), sono legate tra loro dalla distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_i} = \left(\frac{g_j}{g_i} \right) e^{(-\Delta E/k_B T)} \quad (2.24)$$

dove ΔE è data dall'equazione 2.18, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta e g_j e g_i sono, rispettivamente, la degenerazione dei livelli j ed i . La frazione di molecole che si trovano nello stato i è data da:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}} = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{Q} \quad (2.25)$$

dove Q è la funzione di partizione molecolare; tale funzione indica il numero di stati termicamente accessibili alla molecola alla temperatura T . La funzione di partizione molecolare consta generalmente di quattro contributi: traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronico, ognuno descritto da una ben precisa espressione matematica. Questo lungo preambolo in merito alla distribuzione di Boltzmann è stato necessario in quanto l'intensità di una transizione spettroscopica è proprio legata alla funzione Q .

Oltre che dalla funzione di partizione Q , l'intensità di una riga spettrale è legata al momento dipolare di transizione mediante la seguente relazione:

$$S_{ij} = \frac{8\pi^3 N}{3hc} \frac{\tilde{\nu}_{ij}^0}{Q} e^{-E_i/k_B T} \left(1 - e^{-hc\tilde{\nu}_{ij}^0/k_B T} \right) \langle i | \boldsymbol{\mu} | j \rangle^2 \quad (2.26)$$

dove N è il numero totale di molecole eccitate dalla radiazione per unità di volume e pressione, E_i è l'energia dello stato di partenza $\tilde{\nu}_{ij}^0$ è il numero d'onda della transizione e l'espressione $\langle i | \boldsymbol{\mu} | j \rangle$ è il momento di transizione di dipolo descritto con la notazione ket e bra.

2.2.3. La larghezza delle righe spettrali

La larghezza delle righe in uno spettro è il risultato dell'azione concomitante di un'insieme fattori; alcuni di questi si possono variare andando a modificare le condizioni sperimentali, altri invece non sono mutabili e, spesso, costituiscono un limite intrinseco del tipo di transizioni. I fattori più importanti che apportano un contributo alla larghezza di una generica riga spettrale sono:

1. allargamento naturale,
2. allargamento Doppler,
3. allargamento collisionale.

2.2.3.1. Allargamento naturale

Secondo la trattazione quantomeccanica cronodipendente risulta che è impossibile specificare con esattezza l'energia degli stati eccitati di una molecola. In termini matematici risulta che:

$$\Delta E \simeq \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.27)$$

dove ΔE è l'incertezza energetica dello stato e τ è il tempo che la molecola permane in tale stato. In termini di frequenza, l'equazione precedente può essere così riscritta:

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.28)$$

da tale espressione ne deriva che l'energia di uno stato è esattamente definita ($\Delta E = 0$) solo nel caso in cui $\tau = \infty$. Dato che gli stati eccitati non possono avere una durata infinita ne consegue che la frequenza della radiazione assorbita coprirà un certo intervallo $\Delta \nu$ e la riga corrispondente apparirà allargata. Dalla relazione 2.28 appare chiaro che tanto più breve è la durata degli stati coinvolti in una transizione e tanto più larga è la riga corrispondente. Ci sono due processi che limitano la durata degli stati eccitati delle molecole e sono gli urti con le altre molecole e l'emissione spontanea. L'emissione spontanea è un qualcosa di intrinseco delle transizioni e non può essere in nessun modo cambiato, per questo motivo l'allargamento causato da questo fenomeno viene chiamato allargamento naturale. Einstein dimostrò che l'emissione spontanea diminuisce fortemente con la riduzione della frequenza della radiazione emessa; in pratica si ha che l'allargamento naturale per le transizioni rotazionali e vibro-rotazionali può solitamente essere trascurato rispetto

all'allargamento collisionale o Doppler.

2.2.3.2. Allargamento Doppler

Nei campioni allo stato gassoso un importante processo di allargamento discende dall'effetto Doppler; esso consiste nel fatto che la frequenza della radiazione percepita dalla molecola in movimento è diversa dalla frequenza della radiazione emessa dalla sorgente. Se una molecola si allontana dalla sorgente con una velocità v , la frequenza ν_{ij} rivelata dalle molecole è legata dalla frequenza della radiazione emessa dalla sorgente ν_0 dalla seguente relazione:

$$\nu_{i,j} = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c} \right) \quad (2.29)$$

dove c è la velocità della luce. In un gas le molecole si muovono a velocità elevate ed in tutte le direzioni, ma è comunque possibile definire una distribuzione delle velocità. Il risultato dell'influenza dell'effetto Doppler sulla larghezza di riga, più precisamente sulla larghezza a mezza altezza (HWHM: *half width at half maximum*) γ_D [cm^{-1}] è riassunto dall'espressione che segue:

$$\gamma_D = \frac{\nu_{ij}}{c} \left(\frac{2K_B N_A T \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

dove m è la massa [kg mol^{-1}] della molecola ed N_A è la costante di Avogadro. I valori tipici di γ_D nella regione infrarossa sono intorno a 10^{-3} cm^{-1} a temperatura ambiente.

L'equazione 2.30 mostra come l'effetto Doppler influisca maggiormente sulla larghezza di riga quando la molecola in esame è leggera, mentre influisca poco nel caso di molecole pesanti; inoltre il suo contributo aumenta con la temperatura del sistema. Infine, la forma della riga dovuta al solo effetto Doppler, è descritta dall'equazione normalizzata [48]:

$$f_D(\nu) = \frac{1}{\Delta \nu_D \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\nu_{ij} - \nu_0}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

in cui si intende con ν_0 la frequenza del centro di riga e con $\Delta \nu_D$ [s^{-1}]:

$$\Delta \nu_D = \frac{c \gamma_D}{\sqrt{\ln 2}} \quad (2.32)$$

La forma della funzione definita nell'equazione 2.31 è rappresentabile mediante un andamento gaussiano. Il contributo Doppler alla larghezza della riga non può essere trascurato, soprattutto in presenza di pressioni molto basse, in cui gli effetti delle collisioni si possono considerare poco rilevanti, mentre risultano preponderanti gli effetti dovuti al moto termico della molecola.

2.2.3.3. Allargamento collisionale: profilo di Lorentz

Nel paragrafo 2.2.3.1. è stato detto che un processo che limita la durata degli stati eccitati delle molecole sono gli urti con altre molecole; l'allargamento delle righe causato da tale fenomeno viene definito "collisionale". Se indichiamo con τ_{col} il tempo che trascorre tra una collisione e l'altra allora, in base all'equazione 2.28, l'allargamento collisionale è dato da:

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau_{col}} \quad (2.33)$$

Questo tipo di allargamento aumenta con l'incremento della pressione, in quanto diminuisce τ_{col} . In termini di numero d'onda l'equazione 2.33 può essere così riscritta:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c \tau_{col}} \quad (2.34)$$

dove γ è l'allargamento della riga in cm^{-1} e c è la velocità della luce. La forma assunta da una riga spettrale che risente del solo contributo collisionale è data dal profilo di Lorentz che, nella forma normalizzata, è dato dalla seguente equazione:

$$f_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{((\nu_{ij} - \nu_0 - \delta)^2 + \gamma^2)} \quad (2.35)$$

dove δ è lo spostamento collisionale; sia δ che γ dipendono dalla pressione del sistema secondo il seguente andamento:

$$\gamma = \gamma_{self}^0 P_{radiator} + \sum_i \gamma_{ri}^0 P_i \quad (2.36)$$

$$\delta = \delta_{self}^0 P_{radiator} + \sum_i \delta_{ri}^0 P_i \quad (2.37)$$

dove con γ_{self}^0 e con δ_{self}^0 si intendono rispettivamente il coefficiente di *self-broadening* ed il

coefficiente di *self-shifting*. Inoltre con γ_{ii}^0 e con δ_{ii}^0 vengono indicati i coefficienti di *foreing-broadening* e *foreing-shifting* relativi al *radiator*, ossia la molecola attiva nell'infrarosso e che assorbe la radiazione e al *perturber*, molecola che collide con il *radiator*; infine viene indicata con P_{radiator} la pressione parziale della molecola in esame e con P_i la pressione parziale del *perturber*. E' opportuno precisare che tale formulazione dell'effetto delle collisioni sulla forma delle righe spettrali è valida sotto le condizioni definite dall'approssimazione di impatto: essa assume che avvengano solamente collisioni binarie e che la durata di una collisione sia trascurabile rispetto al tempo richiesto per compiere la transizione $j \leftarrow i$.

2.2.3.4. Profilo di Voigt

E' stato fino ad ora evidenziato il singolo contributo che ciascun fenomeno nominato, allargamento naturale, effetto Doppler e allargamento collisionale, ha sull'allargamento di una riga spettrale; come già accennato, se si opera in condizione di bassa pressione (~0.2 mbar) si può limitare il contributo collisionale ma non si può trascurare l'effetto Doppler, viceversa, ad alte pressioni (> 0.5 mbar) risulta preponderante l'allargamento collisionale e di minor rilevanza l'effetto Doppler. Considerando però il caso generico in cui la pressione del campione sia intermedia, entrambi gli effetti contribuiscono a definire la forma della riga osservata sperimentalmente; è necessario pertanto considerare l'effetto simultaneo di ciascun fenomeno e definire un'unica funzione di forma che li comprenda. A tale scopo si esegue un'operazione di convoluzione delle funzioni Doppler (equazione 2.31) e di Lorentz (equazione 2.35), ottenendo la funzione di Voigt, che nella forma normalizzata è data dalla seguente espressione:

$$f(x-s, y) = \frac{y}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{[(x-s)-t]^2 + y^2} dt \quad (2.38)$$

in cui si intendono con x, y, s i seguenti parametri adimensionali [49]:

$$x = \frac{v - v_0}{\Delta v_D} \quad (2.39) \quad y = \frac{\gamma}{\Delta v_D} \quad (2.40) \quad s = \frac{\delta}{\Delta v_D} \quad (2.41).$$

In conclusione, si riporta un grafico dei profili Doppler, di Lorentz e di Voigt al fine di dare una rappresentazione che possa essere significativa di ciascun andamento e che, nel contempo, permetta di confrontarli [48]:

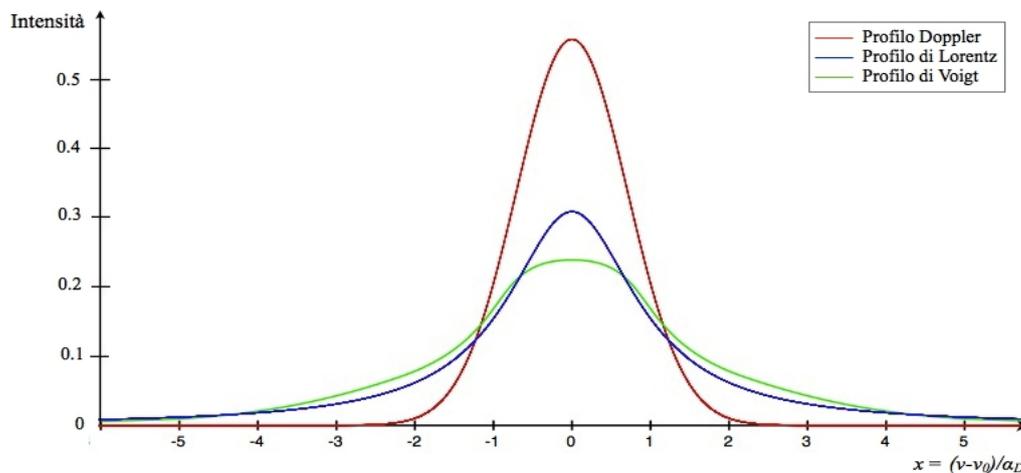


Fig. 2.3 Confronto tra i profili Doppler (curva rossa), di Lorentz (curva blu) e di Voigt (curva verde); si intende con $\alpha_D = \Delta\nu_D/c = 1$.

2.3 Energia di dissociazione di dimeri molecolari

Nel presente paragrafo verrà descritto il fondamento teorico che costituisce la base per il calcolo dell'energia di dissociazione di dimeri a partire dai coefficienti di allargamento collisionale che si ricavano dall'analisi dei profili di riga; nel caso specifico di questo lavoro di tesi, verrà calcolata l'energia relativa alle specie $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ ed $(\text{SO}_2)_2$. Al fine di introdurre i concetti di velocità relativa delle molecole coinvolte in una collisione e di presentare un contesto estremamente semplificato che descriva la dinamica delle molecole in fase gas può essere utile richiamare alcuni concetti che discendono dal modello cinetico dei gas.

2.3.1. Il moto molecolare nei gas: il modello cinetico

La definizione del moto delle molecole in fase gassosa richiede una descrizione piuttosto complessa. Tale approssimazione assume che l'unico contributo energetico al sistema gassoso sia dato dalla sua energia cinetica e si fonda su tre presupposti fondamentali:

1. il gas deve essere costituito da molecole dotate di una certa massa (m) in moto caotico ed incessante;
2. le dimensioni delle molecole sono trascurabili, cioè il loro diametro deve essere molto più piccolo della distanza mediamente percorsa tra un urto ed il successivo;
3. le molecole interagiscono soltanto con brevi e rari urti elastici.

A partire da queste premesse si può dimostrare che la pressione (p) ed il volume (V) sono legati alla

velocità media delle molecole $\langle v^2 \rangle$:

$$pV = \frac{1}{3} nM \langle v^2 \rangle \quad (2.42)$$

dove con M si intende la massa molare delle molecole e con n il numero di moli; l'espressione $\langle v \rangle$ rappresenta infine la media delle velocità v di ciascuna molecola; nell'ipotesi che il gas che si consideri abbia un comportamento ideale, si può introdurre nell'equazione 2.42 la legge dei gas ideali ed ottenere:

$$\frac{1}{3} M \langle v^2 \rangle = RT \quad (2.43)$$

e da quest'ultima è possibile ricavare un'espressione per $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2.44)$$

Analizzando quest'ultima equazione si può affermare che la velocità media delle molecole di gas è direttamente proporzionale alla temperatura, ma è inversamente proporzionale alla massa molecolare; ciò comporta che, più alta è la temperatura, tanto più rapidamente si muovono le molecole e che, alla medesima temperatura, le molecole pesanti viaggiano più lentamente delle molecole leggere. I gas, però, solo in condizioni particolari possono essere considerati ideali, infatti nella maggior parte dei casi il loro comportamento devia dalla idealità. Nel caso in cui, quindi, si prenda in considerazione un gas reale l'equazione 2.44 deve essere modificata. In un gas reale la velocità delle singole molecole si distribuisce in un intervallo molto ampio e a causare questa dispersione delle velocità contribuiscono le collisioni e le interazioni inter-molecolari. In seguito ad un urto, una molecola può venire fortemente accelerata o, viceversa, rallentata pertanto, in una continua successione di urti il *range* di velocità assunte dalla molecola può risultare piuttosto vario. La frazione delle molecole dotate di velocità compresa nell'intervallo $v+dv$ è data da $f(v)dv$ dove $f(v)$ rappresenta la funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell ad una certa temperatura T :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (2.45)$$

Dall'equazione 2.45 è possibile ricavare l'espressione che descrive la velocità media molecole del gas $\langle v \rangle$ e la velocità media relativa $\langle v_{rel} \rangle$, cioè la velocità con cui mediamente una molecola si avvicina ad un'altra:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (2.46), \quad \langle v_{rel} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle = \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (2.47)$$

Se si considera il caso in cui le molecole che compongono il gas siano diverse, ad esempio abbiano due masse molecolari m_A ed m_B , allora la velocità media relativa si può esprimere come segue:

$$\langle v_{rel} \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

dove con μ si intende la massa ridotta delle molecole. Infine è possibile determinare, con l'ausilio del modello cinetico e della funzione di distribuzione delle velocità, la frequenza con cui si verificano gli urti (z) e la distanza media percorsa da una molecola tra un urto e l'altro, cioè il cammino libero medio (λ):

$$z = \frac{\sigma \langle v_{rel} \rangle p}{K_B T} \quad (2.49) \quad \lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \sigma p} \quad (2.50)$$

dove con σ è la sezione d'urto collisionale.

2.3.2. L'energia di dissociazione e le transizioni quantistiche indotte dalle collisioni

Si consideri un processo in cui una specie eccitata A^* sia trasformata in un prodotto B a seguito della collisione con un gas inerte M:



Tale situazione rappresenta un modello di partenza per molti fenomeni mediati da eventi collisionali, tra i quali possono essere citati predissociazione, salti quantici elettronici e vibrazionali, transizioni vibro-rotazionali. In questi ultimi casi le specie A^* e B rappresentano gli stati (elettronici, vibrazionali e vibro-rotazionali) iniziale e finale di una transizione mediata da una collisione in cui avviene un trasferimento di energia tra le specie A^* e M. Nell'ambito delle

transizioni vibro-rotazionali, in particolare, l'energia traslazionale viene trasformata in energia interna (rotazionale) di A e viceversa. In tale contesto la specie M si comporta alla stregua di un serbatoio termico. Ipotizzando che la reazione schematizzata nell'espressione 2.51 avvenga mediante formazione di un intermedio collisionale A*-M:



è possibile ricavare un'espressione che mette in relazione l'energia di dissociazione (o meglio l'energia di equilibrio) del dimero A₂ con il coefficiente di allargamento γ^0_{A-M} , associato alle collisioni tra la specie otticamente attiva A ed il *gas buffer* M. Poiché il processo che porta alla formazione di B avviene secondo un meccanismo bimolecolare, la legge cinetica associata all'espressione 2.51 è:

$$\frac{-d[A^*]}{dt} = k_M [A^*][M] \quad (2.53)$$

dove k_M è la costante cinetica associata all'intero processo. Poiché la reazione avviene con formazione del complesso A*-M, assumendo che sussista un equilibrio governato dalla costante K_{eq} tra l'intermedio collisionale e i "reagenti" A* e M secondo lo schema seguente:



è possibile riscrivere la legge cinetica nella seguente forma:

$$\frac{-d[A^*]}{dt} = k_d [A^* - M] = k_d K_{eq} [A^*][M] \quad (2.55)$$

e di conseguenza dal confronto con 2.53 e 2.54 definire:

$$k_M = k_d K_{eq} \quad (2.56).$$

Esprimendo la costante di equilibrio in termini delle funzioni di partizione delle specie A*-M, A* ed M e, considerando che la costante cinetica k_m e la sezione d'urto collisionale sono legate dalla relazione:

$$k_M = \sigma_m \langle v_{rel} \rangle \quad (2.57)$$

è possibile ricavare un'espressione della seguente forma che lega la sezione d'urto collisionale all'energia del complesso collisionale A*-M:

$$\sigma_M = C e^{(\varepsilon'_{AM}/k_B)} \quad (2.58)$$

dove C è una costante reale e ε'_{A^*-M} è proporzionale all'energia di dissociazione di A*-M. Assumendo che tale energia sia esprimibile come la media geometrica delle energie di dissociazione di A₂ e M₂:

$$\varepsilon_{AM} = (\varepsilon_{AA} \varepsilon_{MM})^{1/2} \quad (2.59).$$

L'equazione 2.58 può essere riformulata nella seguente forma:

$$\sigma_M = C e^{[\beta(\varepsilon_{MM}/k_B)^{1/2}]} \quad (2.60)$$

dove con β si intende:

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon_{AA}}{K_B T^2} \right)^{1/2} \quad (2.61).$$

In una serie di esperimenti, come quelli di *foreign broadening*, in cui la medesima specie radiante A è perturbata da diversi gas buffer M, il fattore β diviene una costante (purché resto costante la temperatura). Per concludere il seguente paragrafo è necessario fare alcune considerazioni sull'applicabilità delle equazioni 2.60 e 2.61; a rigore, infatti, devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

1. le interazioni collisionali che inducono la transizione tra gli stati eccitati A* e B devono essere prevalentemente attrattive,
2. non devono essere presenti fenomeni di risonanza specifici solo a determinati partner collisionali.

2.3.3. Energie di dissociazione e coefficiente di allargamento

In questo paragrafo sarà esplicitata la relazione esistente tra l'energia di dissociazione del dimero di

una specie radiante ed i coefficienti di *foreign-broadening* della medesima specie perturbata da diversi gas buffer. Si è già visto nell'equazione 2.60 e 2.61 del paragrafo precedente la relazione che sussiste tra la sezione d'urto collisionale e l'energia di dissociazione del dimero della specie radiante A. Linearizzando tale espressione, estraendo cioè il logaritmo naturale di ambedue i membri, si ottiene una relazione lineare tra $\ln \sigma_M$ e l'energia di dissociazione ϵ_{AA} :

$$\ln \sigma_M = \ln C + \frac{1}{T} \left(\frac{\epsilon_{AA}}{k_B} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\epsilon_{MM}}{k_B} \right)^{1/2} \quad (2.62)$$

che può essere riscritta nella seguente forma:

$$\ln \sigma_M = \ln C + \beta \cdot \left(\frac{\epsilon_{MM}}{k_B} \right)^{1/2} \quad (2.63)$$

in cui si definisce :

$$\beta = \frac{1}{T} \left(\frac{\epsilon_{AA}}{k_B} \right)^{1/2} \quad (2.64)$$

La sezione d'urto collisionale σ_M ed il coefficiente di allargamento γ_{A-M}^0 sono legati dalla seguente relazione di proporzionalità diretta:

$$\sigma_M = \frac{2 \pi k_B T \gamma_M^0}{\langle v_{rel} \rangle} \quad (2.65)$$

è evidente come una volta misurato γ_{A-M}^0 per una la specie radiante A in collisione diversi partner collisionali M, sia possibile ricavare i corrispondenti valori di σ_M ; poiché i valori di ϵ_{MM} dei gas buffer impiegati in tale lavoro sono tabulati [55] dalla regressione lineare dei dati ottenuti è possibile ricavare l'energia di dissociazione delle specie radianti.⁽¹⁾

⁽¹⁾ La stesura di questo capitolo ha richiesto la consultazione dei seguenti riferimenti [1, 31, 46-56].

3. CALCOLI QUANTOMECCANICI AB INITIO

3.1. Introduzione

Per poter calcolare le proprietà di una molecola, come ad esempio la geometria e l'energia occorre risolvere la relativa equazione di Schrödinger e per far questo è necessario ricorrere a metodi di approssimazione: infatti l'equazione d'onda non può essere risolta in modo esatto per sistemi più complessi dell'atomo di idrogeno. Esistono due approcci per affrontare questi calcoli e sono i metodi semiempirici e i metodi ab initio. I primi utilizzano anche dati sperimentali che solitamente sono di tipo spettroscopico mentre i secondi fanno ricorso unicamente ai principi primi. Attualmente per i calcoli della struttura delle molecole e delle sue proprietà si fa ricorso quasi esclusivamente ai metodi ab initio. Per compiere questi calcoli sono disponibili in commercio diversi programmi di chimica quantistica computazionale tra cui il più famoso è Gaussian [57] sviluppato nel 1970 da John Pople e dai suoi collaboratori e costantemente aggiornato. Il tempo richiesto per l'elaborazione dei calcoli aumenta con la complessità del sistema e con il grado di accuratezza desiderato; grazie allo sviluppo di computer sempre più potenti e algoritmi matematici sempre più raffinati è possibile al giorno d'oggi ottenere risultati quasi coincidenti con i dati sperimentali. In questo capitolo verranno presentati i metodi ab initio utilizzati in questo lavoro di tesi. La chimica computazionale è entrata nel tempo a far parte di ciascuno dei suddetti ambiti come supporto, confronto e convalida dei risultati sperimentali ottenuti; attraverso di essa è possibile simulare la termodinamica, la cinetica, la reattività di una molecola o di un sistema di molecole interagenti permettendo di fatto ai chimici di avvalersi di un nuovo e potente strumento di indagine.

3.2. Equazione di Schrödinger

3.2.1 L'equazione di Schrödinger elettronica

Lo scopo fondamentale dei calcoli sulla struttura elettronica delle molecole in chimica computazionale è la soluzione dell'equazione di Schrödinger elettronica [58]:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (3.1)$$

dove con ψ_{el} si intende la funzione d'onda elettronica, con E_{el} l'energia elettronica e con \hat{H}_{el} si identifica invece l'operatore hamiltoniano elettronico; tale equazione è stata ottenuta considerando

l'approssimazione di Born-Oppenheimer. L'applicazione dell'approssimazione di Born-Oppenheimer permette di considerare il moto elettronico indipendente dal moto nucleare in virtù della differenza di massa tra nuclei ed elettroni. La funzione d'onda totale può essere pertanto separata nella funzione d'onda elettronica ψ_{el} (che dipende comunque dalle coordinate nucleari, ma in modo parametrico essendo fissa la posizione dei nuclei) e nella funzione d'onda nucleare. L'operatore hamiltoniano elettronico \hat{H}_{el} , che si ottiene ha la seguente forma:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.2)$$

in cui gli indici i e j riguardano gli elettroni, k i nuclei, m_e è la massa dell'elettrone e ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto; inoltre e rappresenta la carica dell'elettrone, mentre Z_k è il numero atomico del nucleo k -esimo ed infine r rappresenta la distanza tra le particelle. Le componenti dell'operatore rappresentano, in ordine, l'energia cinetica degli elettroni, il potenziale attrattivo nucleo-elettrone ed infine la repulsione inter-elettronica. A causa di quest'ultimo termine è impossibile pervenire ad una soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger.

3.3 Superficie di energia potenziale (PES)

3.3.1. Definizione

L'applicazione dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, come accennato nel paragrafo precedente, permette di separare il moto elettronico dal moto nucleare; in conseguenza di ciò è possibile considerare l'energia potenziale totale del sistema $E(\mathbf{q})$ come la somma del potenziale repulsivo tra i nuclei V_N e l'energia elettronica E_{el} :

$$E(\mathbf{q}) = E_{el} + V(\mathbf{q}) \quad (3.3)$$

dove \mathbf{q} indica il vettore le cui componenti specificano la posizione dei nuclei. Più precisamente:

$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_n) \quad \text{con } n = 3N - 3 \quad \text{nel caso di coordinate cartesiane} \quad (3.4)$$

$$\quad \quad \quad \text{con } n = 3N - 6 \quad \text{nel caso di coordinate interne}$$

dove N indica il numero di atomi che costituiscono la molecola e per coordinate interne si intendono le variazioni degli angoli e delle lunghezze di legame. $E(\mathbf{q})$ rappresenta quindi una

superficie di energia potenziale le cui dimensioni saranno pertanto $3N-2$ o $3N-5$, dato che una coordinata deve essere assegnata all'energia. In chimica computazionale si pone l'attenzione soprattutto su due tipi di punti che si possono trovare nella PES, ossia i punti di minimo locale ed i punti di sella; entrambi questi punti sono identificabili osservando quando la derivata prima dell'energia potenziale rispetto a ciascuna coordinata va a zero:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_n} = 0 \quad (3.5)$$

Un punto di minimo locale corrisponde ad una geometria molecolare stabile, mentre ad un punto di sella del primo ordine viene fatto corrispondere uno stato di transizione, ossia un percorso a minima energia tra due stati stabili.

3.3.2. Ottimizzazione geometrica

Con ottimizzazione geometrica si intende l'operazione compiuta dal software atta a ricercare il punto di minima energia sulla superficie di energia potenziale in funzione del vettore delle coordinate \mathbf{q} della molecola in esame. Tra gli algoritmi di minimizzazione più impiegati appartenenti al primo gruppo vi è il metodo Newton-Raphson; esso, oltre a calcolare le derivate prime della funzione e quindi a valutare il gradiente della funzione, calcola anche le derivate seconde, le quali danno un'informazione importante sulla curvatura della funzione.

L'ottimizzazione geometrica è una procedura che viene ampiamente impiegata in chimica computazionale in quanto costituisce il punto di partenza per successivi calcoli, come l'analisi dei modi vibrazionali di una molecola.

3.4. Metodo Hartree-Fock

3.4.1 Il determinante di Slater

La funzione d'onda elettronica per una molecola multi-elettronica è una funzione della posizione di tutti gli elettroni, ovvero $\psi_{el} = \psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, con $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ i vettori delle coordinate dei singoli elettroni. Vi è però la necessità di considerare il ruolo che ricopre lo spin elettronico nella funzione d'onda; in prima approssimazione gli spin elettronici possono essere inglobati nelle soluzioni dell'equazione di Schrödinger considerando ogni funzione d'onda monoelettronica come il prodotto della funzione orbitalica, cioè la funzione dipendente dalle coordinate dell'elettrone che rappresenta la distribuzione della densità elettronica, ed una funzione che dipende esclusivamente dallo spin

che, per ciascun elettrone, può coincidere con lo stato α o con lo stato β . Un semplice prodotto tra i suddetti contributi però non sarebbe formalmente corretto, in quanto verrebbe trascurata la condizione imposta dal principio di Pauli in merito all'antisimmetria della funzione d'onda. Tale condizione viene rispettata se si definisce la funzione d'onda elettronica tramite il determinante di Slater:

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

dove n rappresenta il numero di elettroni, $\chi_i(e)$ la funzione di spin-orbitale χ_i occupata dall'elettrone e , tale che :

$$\chi_i(e) = \psi_i(e) \cdot \sigma(e) \quad (3.7)$$

in cui con $\sigma(e)$ si intende lo stato di spin.

3.4.2 Il metodo Hartree-Fock

L'equazione di Schrödinger espressa nell'equazione 3.1 pur considerando l'approssimazione di Born-Oppenheimer, non può essere risolta in modo esatto a causa del termine repulsivo tra gli elettroni. Quindi è necessario ricorrere ad ulteriori approssimazioni; una delle prime ad essere state impiegate è il metodo Hartree-Fock (HF). Secondo questa approssimazione ogni elettrone di un atomo o di una molecola risente del potenziale repulsivo medio creato dagli altri elettroni; la funzione d'onda viene poi espressa come il prodotto di singole funzioni monoelettroniche ad ognuna delle quali viene associato un operatore detto "di Fock" a cui corrisponde l'energia ϵ_i .

$$\hat{f}_1 \chi_i(1) = \epsilon_i \chi_i(1) \quad (3.8)$$

dove con $\chi_i(1)$ è la funzione spin-orbitale i -esima occupata dall'elettrone 1. L'operatore di Fock \hat{f}_1 oltre al potenziale repulsivo medio considera l'energia cinetica dell'elettrone, il potenziale attrattivo nucleo-elettrone e la cosiddetta "energia di scambio". Quest'ultima è l'energia che riduce la

repulsione elettrostatica tra due elettroni presenti in orbitali diversi, ma con il medesimo spin. Benché con l'approssimazione HF si possa considerare l'effetto medio della repulsione inter-elettronica, comunque viene a mancare l'interazione puntuale tra gli elettroni, ovvero si perde l'informazione riguardante l'energia di correlazione elettronica. Poiché l'operatore dipende dalle funzioni spin-orbita di tutti gli elettroni escluso quello di riferimento, è necessario adottare una procedura iterativa per risolvere le equazioni definite nell'equazione 3.8. Questo metodo proposto dallo stesso Hartree è noto come metodo del campo auto coerente (*self consistent field*: SCF); il metodo consiste nell'utilizzo di una funzione d'onda iniziale arbitraria $\chi_i^{(0)}$ con la quale poter ricavare il relativo operatore di Fock dal quale infine ottenere una nuova funzione d'onda $\chi_i^{(k)}$ e la relativa energia; dalla nuova funzione d'onda poi si ricava nuovamente l'operatore che definisce una nuova funzione d'onda fino al raggiungimento della convergenza, quando cioè si ottiene una differenza in energia minima tra le funzioni d'onda degli ultimi due cicli. In figura 3.1 si riporta uno schema rappresentante la procedura di SCF.

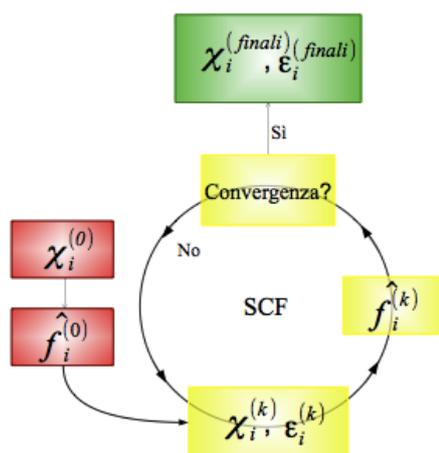


Fig. 3.1 Schema generale della procedura SCF.

3.4.3. Applicazione delle combinazioni lineari di orbitali atomici (LCAO) nel metodo HF

C.C.J. Roothaan e G.G. Hall nel 1951 integrarono il metodo delle combinazioni lineari di orbitali atomici (LCAO) con il metodo HF, cioè considerarono gli orbitali molecolari (ψ) come combinazioni lineari di orbitali atomici:

$$\psi_i = \sum_{m=1}^k c_{mi} \phi_m \quad (3.9)$$

dove c_{mi} è un coefficiente reale mentre ϕ_m rappresenta l'orbitale atomico m-esimo e, più in generale,

viene definita funzione di base (*basis function*); l'insieme delle *basis functions* viene definito inoltre *basis set*. Considerando l'equazione 3.9 e le equazioni di Fock, di cui si è riportato un esempio nell'equazione 3.8, è possibile ricavare un insieme di espressioni chiamate equazioni di Roothan-Hall, che si possono riassumere in forma matriciale come segue:

$$\mathbf{F} \mathbf{c} = \mathbf{S} \mathbf{c} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.10)$$

dove con \mathbf{F} si intende la matrice i cui elementi sono gli integrali di Fock, con \mathbf{S} si definisce la matrice i cui elementi sono gli integrali di sovrapposizione, con \mathbf{c} si rappresenta la matrice di tutti i coefficienti ed infine con $\boldsymbol{\varepsilon}$ si indica la matrice delle energie orbitaliche.

Riscrivendo l'equazione di Roothan-Hall è possibile ricavare le energie orbitaliche attraverso le quali poi costruire le matrici dei coefficienti per risolvere le equazioni di Roothan-Hall. Questo metodo si inserisce perfettamente nel meccanismo SCF infatti, definendo arbitrariamente la forma della funzione d'onda ψ_i è possibile calcolare l'integrale di sovrapposizione \mathbf{S} , mentre definendo arbitrariamente un set iniziale di coefficienti e *basis function*, è possibile determinare la matrice di Fock \mathbf{F} ; mediante una serie di iterazioni è possibile ricavare il set ottimale di coefficienti \mathbf{c}_m e di energie $\boldsymbol{\varepsilon}_m$ da cui ricavare la funzione d'onda minimizzata $\psi_i^{(finale)}$.

3.5. Basis set

3.5.1 Slater type orbitals e Gaussian type orbitals

Nel precedente paragrafo è stato introdotto il concetto di *basis set*, ovvero l'insieme di funzioni matematiche, dette *basis functions*, mediante le quali viene costruita una funzione d'onda. In chimica computazionale la scelta dell'opportuno *basis set* è fondamentale in quanto esso, unitamente alla scelta del metodo di calcolo (che si affronterà nei paragrafi successivi), determina la bontà dei risultati. Un orbitale molecolare ψ_i , come già visto, può essere rappresentato come una combinazione lineare di orbitali atomici ϕ_i pesati con opportuni coefficienti (3.9); le espressioni matematiche con cui descrivere tali orbitali atomici possono essere molte, ma il modo più semplice per rappresentarle è quello che vede l'impiego di funzioni gaussiane, dette *Gaussian type orbitals* (GTO), anche se le funzioni di Slater, gli *Slater type orbitals* (STO), rappresenterebbero più fedelmente la dipendenza degli orbitali atomici dalla distanza dal nucleo, ma sono computazionalmente troppo dispendiose. La forma cartesiana delle funzioni gaussiane centrate sui nuclei degli atomi si può rappresentare come segue:

$$g^{ijk\alpha} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (3.11)$$

dove N è una costante di normalizzazione, (x,y,z) sono le coordinate cartesiane di un elettrone a distanza r dal nucleo, (i,j,k) sono un set di numeri interi non negativi e α è una costante positiva che definisce l'andamento della funzione rispetto ad r . L'ordine delle funzioni gaussiane è determinato dal valore assunto dalle potenze presentate nell'equazione (3.11); se $i + j + k = 0$ la funzione è di ordine zero ed è detta funzione gaussiana di tipo s (*s-type Gaussian*), se $i + j + k = 1$ la funzione è di primo ordine e si definisce funzione gaussiana di tipo p (*p-type Gaussian*), infine se $i + j + k = 2$ la funzione è di secondo ordine e si definisce funzione gaussiana di tipo d (*d-type Gaussian*). I GTO sono matematicamente e computazionalmente più agevoli da trattare degli STO, ma un GTO non ha lo stesso andamento di uno STO, soprattutto in prossimità del nucleo però, si può dimostrare che la combinazione lineare di più funzioni gaussiane approssima bene l'andamento globale di un orbitale atomico. Pertanto è possibile rappresentare ogni orbitale come una combinazione lineare di funzioni gaussiane avente la forma seguente:

$$\phi_i = \sum_{u=1}^L d_{ui} g_u^\alpha \quad (3.12)$$

dove d_{ui} sono i coefficienti di espansione di g_u^α le quali sono le funzioni gaussiane primitive centrate sullo stesso atomo ed aventi gli stessi i,j,k , ma differente α ; un *basis set* costituito da *basis functions* che sono combinazioni lineari di funzioni gaussiane è detto contratto (CGTF: *contracted gaussian type functions*), mentre le singole funzioni gaussiane utilizzate in tale combinazione si dicono primitive. Un esempio semplice di *basis set* contratto è lo STO-3G in cui ogni orbitale è dato dalla contrazione di tre funzioni gaussiane.

3.5.2. Single- ζ e multiple- ζ basis set

Un *basis set* come STO-3G o, più in generale del tipo STO-NG, si definisce comunemente *single- ζ* (SZ); è possibile migliorare sensibilmente i risultati facendo corrispondere ad ogni orbitale atomico più di una contrazione di funzioni gaussiane; tali *basis set* si definiscono *multiple- ζ* . I *basis set* *duple- ζ* (DZ), *triple- ζ* (TZ) e *quadrupole- ζ* (QZ) sono rispettivamente caratterizzati dalla presenza di due, tre o quattro sommatorie di GTO per ciascun orbitale atomico, cioè di due, tre o quattro diverse *basis function*. Al fine di limitare l'eccessivo aumento dei tempi di calcolo causato dall'impiego di *basis set multiple- ζ* , sono stati sviluppati i *basis set* definiti *split-valence*, ovvero *basis set* in cui è possibile impiegare un numero diverso di contrazioni per gli orbitali di valenza e

di *core*. Prendendo come esempio l'ossigeno il *basis set* 6-31G prevede l'impiego di una contrazione di sei funzioni gaussiane per l'orbitale 1s (orbitale di *core*), mentre per gli orbitali di valenza (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) si impiega la contrazione tre gaussiane più un'ulteriore funzione gaussiane. Questo è dunque un esempio di *split-valence basis set single- ζ* per quanto riguarda gli orbitali di core e *double- ζ* per gli orbitali di valenza; una notazione alternativa per identificare gli *split-valence basis set* è l'introduzione della lettera V nell'acronimo, ad esempio la sigla TZV rappresenta un *basis set split-valence (V) triple- ζ* (TZ).

Un esempio di *basis set* ancor più complesso è il 6-311 in cui, in riferimento all'esempio della molecola di acqua, si impiega un'ulteriore funzione gaussiane per gli orbitali di valenza.

3.5.3. Funzioni polarizzanti e funzioni diffuse

La struttura dei *basis set* si è arricchita nel tempo di nuovi elementi che tenessero conto, ad esempio, della diversità nella distribuzione elettronica considerando un atomo isolato o un atomo all'interno di una molecola; per far ciò vengono introdotte nel *basis set* delle funzioni polarizzanti, ovvero funzioni aventi numeri quantici più grandi del numero quantico più alto caratterizzante l'orbitale occupato nell'atomo libero. Tali funzioni polarizzanti corrispondono agli orbitali p per l'atomo di idrogeno e gli orbitali d per gli elementi del primo e secondo periodo della tavola periodica. La notazione impiegata per specificare la presenza delle funzioni polarizzanti nel *basis set* prevede l'uso di un singolo asterisco (*) o della lettera d per gli orbitali d aggiuntivi e di due asterischi (**) o della lettera p nel caso in cui si considerino anche gli orbitali p aggiuntivi dell'idrogeno; le scritture 6-31G** e 6-31G(d,p) hanno pertanto lo stesso significato. E' disponibile inoltre un altro tipo di funzioni polarizzanti, le funzioni identificate della lettera d', che sono delle funzioni d aggiuntive però leggermente più strette; queste funzioni sono state impiegate nei calcoli relativi al difluorometano. Nei *basis set* trattati fin d'ora la costruzione dei *basis set* contratti di tipo gaussiano comincia dalla combinazione lineare delle funzioni gaussiane e dei loro esponenti allo scopo di ottenere l'andamento che più si avvicina alla rispettiva funzione di Slater. I *basis set correlation-consistent* sviluppati da Dunning [59] e nello specifico, i *basis set split-valence*, sono costruiti sfruttando i risultati ottenuti dal SCF, cioè minimizzando l'energia degli atomi a livello HF rendendo quindi massima l'energia di correlazione elettronica per ogni atomo. Questi *basis set* sono descritti mediante la notazione cc-pVNZ in cui con cc si intende *correlation-consistent*, con p *polarized* e con VNZ un *basis set split-valence double, triple, quadrupole zeta* rispettivamente con N= D, T, Q. Oltre alle funzioni polarizzanti è possibile simulare l'effetto sulla distribuzione elettronica nel caso in cui le specie in esame siano, ad esempio, specie anioniche o specie con doppietti non condivisi; in tal caso vengono impiegate delle funzioni diffuse, ovvero un orbitale s

aggiuntivo nel caso idrogeno ed elio e funzioni sp dal litio in poi. La presenza di tali funzioni è rappresentata nella sigla del *basis set* introducendovi un solo (+) nel caso delle funzioni sp dal litio in poi e con due (++) nel caso in cui si considerino anche le funzioni s per idrogeno ed elio; in riferimento al *basis set* 6-31G, questo potrà essere rispettivamente 6-31+G o 6-31++G. Infine, la presenza di funzioni diffuse nei *basis set correlation-consistent* è descritta nella notazione del *basis set* mediante l'aggiunta del prefisso *aug* (=augmented).

3.6. Teoria DFT

3.6.1 Introduzione

L'utilizzo dell'approccio HF unitamente all'impiego di *basis set* comporta la risoluzione di un elevatissimo numero di integrali al fine di ricercare la funzione d'onda che meglio descrive una molecola; nei metodi *ab initio* i soli dati che vengono introdotti per la loro soluzione sono i valori delle costanti fondamentali; una tecnica che ha preso piede recentemente e che trova largo impiego nel calcolo della struttura molecolare è la teoria del funzionale di densità (*density functional theory*: DFT). La teoria DFT ha il vantaggio di dare buoni risultati mantenendo un tempo di calcolo accettabile.

3.6.2. Equazioni di Kohn-Sham

L'argomento centrale dei metodi DFT non è la funzione d'onda, ma la densità di probabilità elettronica ρ ; l'energia di una molecola è una funzione della densità elettronica e a sua volta la densità elettronica è una funzione della posizione degli elettroni, ovvero: $\rho(\mathbf{r})$. In matematica si definisce funzionale una funzione di funzione e, calando tale definizione nel caso in esame, è possibile affermare che l'energia è un funzionale della densità elettronica: $E[\rho(\mathbf{r})]$. L'approccio DFT trae origine dai teoremi di Hohenberg-Kohn; il primo teorema afferma che l'energia (E_0) allo stato fondamentale di un sistema polielettronico è un funzionale della densità di probabilità elettronica $\rho(\mathbf{r})$ e che tale funzionale esiste ed è unico. Il teorema garantisce l'esistenza e l'unicità di $E_0[\rho(\mathbf{r})]$, ma non fornisce alcuna informazione sulla forma di tale funzionale. Kohn e Sham nel 1965 dimostrarono che l'energia elettronica dello stato fondamentale di un sistema costituito da N elettroni può essere espressa come segue:

$$E_0 = E_T + E_J[\rho(\mathbf{r})] + E_V[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.13)$$

dove E_T rappresenta l'energia cinetica degli elettroni, $E_J[\rho(\mathbf{r})]$ la repulsione coulombiana inter-

elettronica e $E_V[\rho(\mathbf{r})]$ dell'attrazione nucleo-elettrone; infine $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ rappresenta l'energia di correlazione e di scambio elettronica a cui possono essere associati rispettivamente gli operatori V_C e V_X . La densità elettronica esatta dello stato fondamentale $\rho(\mathbf{r})$ può essere inoltre espressa come segue:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{u=1}^N |\psi_u(\mathbf{r})|^2 \quad (3.14)$$

dove le funzioni mono-elettroniche $\psi_u(\mathbf{r})$ ($u=1,2,\dots,N$) rappresentano gli orbitali di Kohn-Sham; la teoria DFT richiede dunque che venga definita la forma del funzionale di scambio-correlazione. Il teorema di Hohenberg-Kohn il quale afferma che, data una qualsiasi densità elettronica di prova ρ^{prova} che, integrata nello spazio restituisca il numero di elettroni presenti nel sistema, l'energia corrispondente è maggiore o tutt'al più uguale all'energia vera del sistema. Suddetto teorema si può considerare come il principio variazionale della teoria DFT ed è fondamentale in quanto permette l'integrazione ai metodi DFT della procedura iterativa di SCF, nel senso che, gli orbitali di Kohn-Sham che vengono calcolati ad ogni iterazione possono così avere un valore di densità elettronica che minimizzi via via l'energia elettronica E_0 .

3.6.3. Approssimazioni LDA, GGA, MGGA

La classificazione dei metodi DFT viene compiuta in base alla diversa forma che viene assegnata ai funzionali; i funzionali relativi all'energia cinetica elettronica, all'attrazione nucleo-elettrone e alla repulsione inter-elettronica vengono universalmente impiegati in ogni metodo DFT, mentre la forma del funzionale di scambio-correlazione è specifica per ogni singolo metodo DFT. L'approssimazione della densità locale di spin (*local spin density approximation*: LSDA) sono i primi modi con cui si è cercato di esplicitare la forma del funzionale di correlazione-scambio; l'approccio LSDA prevede che, sia il funzionale relativo all'energia di scambio \hat{V}_X che all'energia di correlazione \hat{V}_C definite in un punto \mathbf{r} dipendano proprio dalla densità elettronica in quel punto, ovvero:

$$\hat{V}_C = \hat{V}_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.15)$$

$$\hat{V}_X = \hat{V}_X[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.16)$$

L'approssimazione GGA (*generalized gradient approximation*) considera anche la variazione della densità elettronica nello spazio. I metodi che adottano l'approccio GGA sono, ad esempio, il BLYP in cui l'energia di scambio è espressa dal funzionale sviluppato da Becke [60] mentre l'energia di

correlazione dal funzionale di Lee Young Parr [61]. Infine vi sono metodi DFT che sono caratterizzati da funzionali appartenenti alla categoria dei MGGA (*meta generalized gradient approximation*), ossia quei funzionali che fanno dipendere il potenziale di scambio e correlazione dalla derivata seconda della densità elettronica. Fino ad ora i funzionali che sono stati descritti (LSDA, GGA, MGGA) appartengono alla categoria dei funzionali puri; nel tempo sono stati sviluppati nuovi tipi di funzionali, definiti ibridi (*hybrid*), che hanno preso rapidamente piede nell'ambito della simulazione molecolare. I funzionali ibridi sono così definiti in quanto comprendono i contributi derivanti dall'approccio LSDA, GGA e HF.

3.6.3.1. I funzionali DFT

I funzionali DFT impiegati in questo lavoro di Tesi Magistrale sono stati il B3LYP, CAM-B3LYP, M05-2X ed il B97-D; il funzionale B3LYP [60] è il funzionale più diffuso per le applicazioni di base, pertanto è stato impiegato come confronto con gli altri funzionali i quali, a differenza del B3LYP, sono stati sviluppati per descrivere meglio i sistemi caratterizzati da interazioni deboli e a lungo raggio, come le interazioni che si stabiliscono nei dimeri di difluorometano e anidride solforosa; nel B3LYP il funzionale di scambio \hat{V}_X^{B3LYP} è costituito percentualmente da:

$$\hat{V}_X^{B3LYP} = 20\% \hat{V}_X^{HF} + 8\% \hat{V}_X^S + 72\% \hat{V}_X^B \quad (3.17)$$

in cui si intende con \hat{V}_X^{HF} il contributo di scambio sviluppato nel metodo HF inoltre con \hat{V}_X^S e \hat{V}_X^B rispettivamente i contributi dati dal funzionale di Slater nell'approssimazione LSDA e di Becke nell'approccio GGA. Il funzionale di correlazione \hat{V}_C^{B3LYP} invece è composto in termini percentuali da:

$$\hat{V}_C^{B3LYP} = 19\% \hat{V}_C^{WVN} + 81\% \hat{V}_C^{LYP} \quad (3.18)$$

in cui con \hat{V}_C^{WVN} e \hat{V}_C^{LYP} si intendono rispettivamente il funzionale di correlazione sviluppato da Vosko, Wilk e Nusair (approssimazione LSDA) e di Lee Yang e Parr (approssimazione GGA).

Il metodo CAM-B3LYP [62] è un funzionale ibrido sviluppato da Yanai, Tew e Handy nel 2004, in cui sono stati introdotti i contributi relativi alle interazioni a lungo raggio. Il CAM-B3LYP (CAM: *Coulomb attenuating method*) è caratterizzato da una diversa distribuzione dei contributi DFT ed

HF descriventi il funzionale di scambio rispetto al più semplice B3LYP, quest'ultimo infatti è stato sviluppato in modo tale che sia le interazioni a corto raggio che le interazioni a lungo raggio siano descritte da un funzionale i cui contributi HF e DFT restino immutati; il funzionale CAM-B3LYP invece ha la peculiarità di avere un andamento variabile dei contributi HF e DFT a seconda delle distanze considerate. Per quanto riguarda le interazioni a corto raggio il funzionale di scambio

$\hat{V}_X^{CAMB3LYP}$ comprende la seguente distribuzione di contenuto HF (\hat{V}_X^{HF}) e DFT (\hat{V}_X^B) :

$$\hat{V}_X^{CAMB3LYP} = 19\% \hat{V}_X^{HF} + 81\% \hat{V}_X^B \quad (3.19)$$

per quanto concerne invece le interazioni a lungo raggio il funzionale di scambio è composto da:

$$\hat{V}_X^{CAMB3LYP} = 65\% \hat{V}_X^{HF} + 35\% \hat{V}_X^B \quad (3.20)$$

Infine il funzionale di correlazione del CAM-B3LYP coincide con il funzionale di correlazione implementato nel B3LYP ed espresso dall'equazione 3.18 [62].

Il funzionale M05-2X è un funzionale ibrido (sviluppato da Zhao, Schultz e Truhlar presso l'Università del Minnesota) [63] che si è affacciato sul panorama mondiale nel 2005 con il fine di rappresentare un approccio più efficace rispetto ai precedenti nel simulare le interazioni non covalenti, come le interazioni deboli, i legami idrogeno e le energie di dissociazione di singoli legami. Il funzionale M05-2X appartiene all'insieme dei funzionali MGGA ibridi, cioè funzionali di tipo MGGA in cui nell'energia di scambio è incluso un contributo a livello HF.

Il B97-D è un funzionale di tipo GGA sviluppato nel 2006 da Grimme [64] con lo scopo di modellare sistemi in cui le forze di dispersione ricoprono un ruolo chiave. L'energia totale (E_{B97-D}) di un sistema simulato mediante il funzionale B97D è data da:

$$E_{B97-D} = E_{B97} + E_{disp} \quad (3.21)$$

dove con E_{B97} si intende l'energia calcolata attraverso il funzionale di B97, ossia il funzionale di correlazione-scambio di tipo GGA elaborato nel 1997 da Becke [65]. E_{disp} è legato alle distanze interatomiche e a un coefficiente di dispersione, calcolato sulla base dei potenziali di ionizzazione atomici e dei coefficienti di polarizzabilità.

3.7. Calcolo delle frequenze armoniche

Nell'ambito dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, il moto dei nuclei in una molecola è descritto dalla seguente equazione di Schrödinger:

$$\left[\sum_{\alpha=1}^M \frac{-\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \right] \Psi_{vib} = E_{vib} \Psi_{vib} \quad (3.22)$$

dove la sommatoria è estesa a tutti gli M nuclei che costituiscono la molecola; V è l'energia potenziale, individuata sulla PES quando gli M nuclei occupano le posizioni da \mathbf{R}_1 a \mathbf{R}_M ; Ψ_{vib} e E_{vib} sono, rispettivamente, le funzioni d'onda e l'energia vibrazionale. In tale contesto, l'energia potenziale V può essere espansa in serie di Taylor in funzione delle coordinate nucleari in prossimità della configurazione nucleare di equilibrio (o più in generale un punto stazionario sulla PES). Adottando l'approssimazione armonica tale serie è troncata al secondo ordine e poiché si considera una configurazione di equilibrio, è possibile esprimere V in funzione delle derivate seconde della PES, rispetto alle coordinate nucleari calcolate in corrispondenza della geometria di equilibrio:

$$V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3M} F_{ij} \Delta x_i \Delta x_j \quad (3.23)$$

dove Δx_i e Δx_j rappresentano spostamenti delle diverse coordinate nucleari dalla posizione di equilibrio, mentre F_{ij} assume il ruolo di costante di forza:

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{equilibrio} \quad (3.24)$$

Nel capitolo 2 si è visto che le frequenze armoniche di vibrazione sono in relazione proprio alle costanti di forza che compaiono nel modello dell'oscillatore armonico (equazione 2.1). Pertanto, l'informazione relativa alle frequenze armoniche di vibrazione di una molecola poliatomiche è contenuta nella matrice che raccoglie le derivate seconde F_{ij} , cioè la matrice Hessiana.

L'energia potenziale relativa ad un punto di minimo calcolata durante l'ottimizzazione geometrica non è esattamente l'energia del sistema, in quanto non viene considerato il contributo energetico vibrazionale che la molecola mantiene anche a temperature prossime allo zero assoluto. L'energia

associata a questo moto vibrazionale si definisce energia vibrazionale al punto zero (*zero-point vibrational energy*: ZPVE) ed è l'energia corrispondente al livello vibrazionale dello stato fondamentale (equazione 2.1) nell'ambito dell'approssimazione armonica; la ZPVE costituisce quindi la correzione all'energia elettronica che tiene conto degli effetti delle vibrazioni molecolari che persistono pur avvicinandosi allo zero assoluto⁽¹⁾.

⁽¹⁾ La stesura di questo capitolo ha richiesto la consultazione dei seguenti riferimenti [58, 66-68].

4. PARTE SPERIMENTALE

In questo capitolo verranno presentati i risultati ottenuti dall'analisi dei profili di riga delle transizioni vibro-rotazionali di CH_2F_2 ed SO_2 sia per quel che riguarda la determinazione dei parametri di riga ai fini del *remote sensing*, sia per quanto concerne l'energia di dissociazione dei dimeri $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ ed $(\text{SO}_2)_2$. Per quel che riguarda la parte prettamente sperimentale di acquisizione degli spettri, verrà innanzitutto descritta la strumentazione utilizzata e la procedura sperimentale adottata. Dopo aver illustrato la trattazione dei dati e la metodologia di analisi verranno presentati i risultati ottenuti in merito ai parametri di riga (frequenza di transizione, coefficiente di allargamento e coefficiente di assorbimento integrato). A questo punto l'attenzione verrà spostata sullo studio integrato sperimentale e teorico dei dimeri $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ ed $(\text{SO}_2)_2$. Dai coefficienti di allargamento ottenuti dall'analisi dei profili di riga saranno ricavate le energie di dissociazione dei due dimeri e confrontate con le energie di dissociazione ottenute ab initio adottando l'approccio DFT. Inoltre, i parametri spettroscopici calcolati *ab initio* saranno presentati e, ove possibile, confrontati con i dati disponibili in letteratura.

4.1. ANALISI DEI PROFILI DI RIGA

4.1.1. Strumentazione e procedura sperimentale

Il presente lavoro di tesi ha visto l'impiego dello spettrometro a diodo laser modulabile (Laser Components, modello SP-5000) presente nel laboratorio di spettroscopia IR ad alta risoluzione del gruppo di Spettroscopia Molecolare e Computazionale (SMC) di questo dipartimento. La schematica rappresentazione è presentata in Fig. 4.1 nella configurazione a tre raggi. La radiazione prodotta dalla sorgente, dopo essere stata collimata, si divide in tre raggi, uno diretto ad un etalon di germanio necessario per la calibrazione relativa degli spettri, un secondo invitato ad una cella contenente il gas di riferimento e l'ultimo che attraversa la cella contenente il gas campione; la separazione della radiazione nei tre fasci è effettuata da due *beam splitters* (BS) in KBr. La radiazione uscente da ciascuna delle celle e quella prodotta dall'etalon raggiunge i rispettivi rivelatori (R), i quali la trasmettono ad un computer in cui vengono registrati gli spettri.

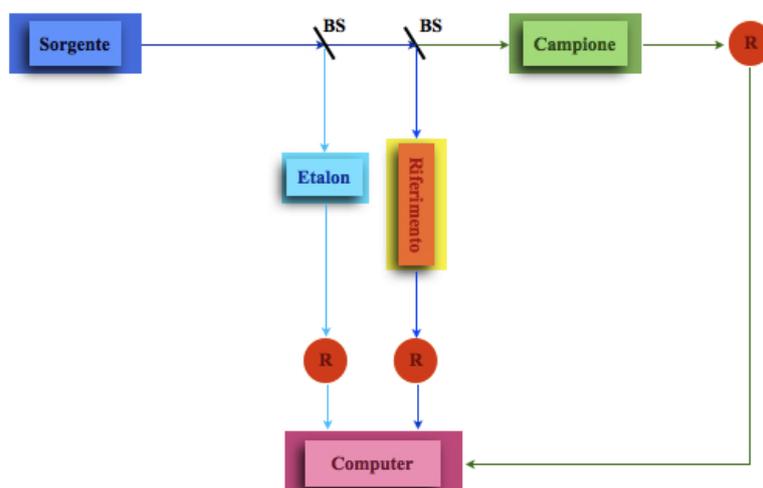


Fig 4.1 Rappresentazione schematica dello spettrometro a diodo laser impiegato.

Si propone ora una breve descrizione dei componenti più importanti costituenti lo strumento.

4.1.1.1 Sorgente

La sorgente dello spettrometro TDL è un laser a semiconduttore; il laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) in generale è una sorgente di radiazione coerente, cioè un forte raggio unidirezionale costituito da un insieme di onde tutte in fase [69]; i semiconduttori

possiedono una separazione energetica tra la banda di conduzione e la banda di valenza di valore intermedio tra i materiali conduttori e gli isolanti. E' possibile aumentare la conducibilità di un cristallo semiconduttore attraverso la procedura di drogaggio, ossia l'introduzione nella struttura cristallina di una piccola e precisa quantità di impurezze. Quando un semiconduttore viene drogato con atomi aventi elettroni di non legame, tale semiconduttore si definisce di tipo n (negativo) ed i portatori di carica principale sono gli elettroni, mentre le lacune costituiscono i portatori di carica (positiva) secondari; viceversa, se vengono introdotti atomi in cui gli elettroni sono tutti di legame, i portatori principali di carica sono le lacune e quelli secondari sono gli elettroni, pertanto tali semiconduttori si dicono di tipo p. Un diodo è un dispositivo che si ottiene mettendo in contatto la regione del semiconduttore di tipo p con la regione di tipo n; l'interfaccia tra queste due regioni si definisce giunzione p-n ed è attraverso di essa che avviene la diffusione dei trasportatori di carica; l'applicazione contemporanea di un potenziale negativo e di un potenziale positivo sulle facce opposte del cristallo permette il flusso continuo di elettroni nel semiconduttore.

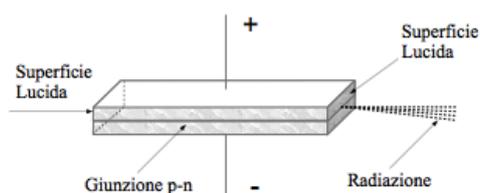


Fig. 4.2 Rappresentazione schematica di un diodo.

La fase di applicazione del potenziale positivo si può considerare come il momento in cui gli elettroni, presenti nella banda di valenza, vengono eccitati e raggiungono la banda di conduzione del semiconduttore; taluni di questi elettroni rilassano e, in seguito a ciò, liberano una quantità di energia sotto forma di radiazione di lunghezza d'onda proporzionale al band gap [70]. La frequenza della radiazione emessa, non dipende però solo dal tipo di conduttore, ma anche dalla corrente che viene applicata e dalla temperatura; la temperatura ha un ruolo importante in quanto la sua variazione può comportare la modifica dell'indice di rifrazione del materiale e di conseguenza il suo cammino ottico [71]. Durante le esperienze effettuate in laboratorio la temperatura interna del sistema è stata mantenuta tra i 90 ed i 100 K impiegando azoto liquido come refrigerante per evitare il surriscaldamento del diodo in seguito all'applicazione della corrente. Per quanto riguarda, in conclusione, la regione dell'infrarosso le giunzioni p-n che possono essere impiegate, sono quelle prodotte con sali di $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Pb_{1-x}Sn_xSe$, le quali coprono l'intervallo tra 4 e 32 μm [1,72].

4.1.1.2. Rivelatore

I *detectors* in dotazione allo strumento sono rivelatori fotovoltaici di HgCdTe raffreddati con azoto liquido; essi convertono la radiazione infrarossa in corrente elettrica visualizzabile mediante un oscilloscopio (Tektronix TDS 3014) o un personal computer.

4.1.1.3. Celle

La registrazione degli spettri di CH₂F₂ è stata effettuata impiegando una cella in vetro avente un cammino ottico (l) di 68.1 (± 0.1) cm, mentre per il gas di riferimento si è utilizzata una cella di 92.3 (± 0.2) cm; per quanto riguarda le misure relative ad SO₂ si è impiegata la cella avente cammino ottico di 92.3 (± 0.2) cm e per il riferimento la cella di 68.1 (± 0.1) cm; entrambe le celle utilizzate possiedono finestre in KBr.

4.1.1.4. Procedura sperimentale

La procedura sperimentale che è stata seguita è composta di una serie di stadi. Per quanto riguarda le misure effettuate per il calcolo del coefficiente di *self-broadening* di CH₂F₂ ed SO₂ il range di pressioni di gas campione introdotte in cella è compreso tra 0.2 e 5 mbar; al termine di ogni misura la cella del campione è stata svuotata e poi è stata riempita nuovamente fino al raggiungimento della pressione relativa alla successiva misura. Per quanto concerne invece le misure di *foreign-broadening* è stata introdotta una pressione di campione intorno a ~1.5 mbar ed aliquote successive di gas buffer fino al raggiungimento di una pressione totale di gas in cella di circa 40 mbar. Sia nel caso delle misure di *self-broadening* che di *foreign-broadening* si è atteso un periodo di circa 5 minuti tra l'introduzione del gas in cella e l'acquisizione dello spettro, al fine di favorire l'omogenizzazione del gas. L'introduzione del campione e del gas di riferimento in cella e l'evacuazione della stessa è stata effettuata mediante una linea da vuoto in acciaio costituita da due pompe, una rotativa, che ha permesso il raggiungimento di un vuoto stabile di 10⁻³ mbar, ed una pompa diffusiva, la quale ha permesso la realizzazione di un vuoto intorno a 10⁻⁶ mbar. Il gas di riferimento adottato per la calibrazione degli spettri è l'anidride solforosa; la pressione del gas di riferimento è stata mantenuta intorno a 1.2 mbar. Ogni spettro è il risultato della media di 1024 scansioni indipendenti; la temperatura media a cui sono stati registrati gli spettri è di 295 (±1)K.

4.1.1.4. Campioni

Nel corso della procedura sperimentale sono stati impiegati CH₂F₂ ed SO₂ ad elevato grado di purezza (> 99,9% Sigma Aldrich).

4.1.2 Elaborazione dati

Una volta registrati gli spettri di CH₂F₂ ed SO₂ rispettivamente nelle regioni intorno a 8.3 μm e 9.1 μm, è stato necessario compiere una complessa procedura di elaborazione dei dati sperimentali, la quale ha portato alla determinazione dei parametri delle righe vibro-rotazionali dei gas di interesse nelle regioni spettrali sopra citate. Per la determinazione dei parametri di riga è stata seguita, per entrambi i gas, la seguente procedura:

- a) calibrazione degli spettri,
- b) definizione della linea di base e trasformazione in assorbanza,
- c) determinazione dei parametri di riga.

4.1.2.1 Calibrazione degli spettri

Gli spettri acquisiti dallo strumento sono tre per ciascuna misura, in quanto vengono registrati contemporaneamente i segnali provenienti dai rivelatori collegati alle due celle e all'etalon; gli spettri "grezzi" contengono già l'informazione d'interesse, ma devono essere elaborati per poterla estrarre. Le intensità dei tre segnali sono registrate dal sistema di acquisizione come un segnale in cui l'intensità, espressa in volts, varia in funzione del tempo il quale a sua volta, è legato alla rampa di corrente impiegata per alimentare il laser; la procedura di calibrazione è necessaria per ottenere uno spettro in funzione del numero d'onda. A tale scopo si impiegano le frequenze delle righe più intense del gas di riferimento (SO₂) ottenute mediante uno spettro FT-IR ad alta risoluzione e la separazione costante tra le frange di interferenza prodotte dall'etalon (0.48288 cm⁻¹); quest'ultima consente una calibrazione relativa dello spettro, mentre la conoscenza delle frequenze delle transizioni del riferimento ne permettono la calibrazione assoluta. La procedura di calibrazione è stata eseguita mediante un set di programmi appositamente sviluppato dal gruppo SCM di questo dipartimento. L'accuratezza della posizione delle righe spettrali registrate è 1.21·10⁻⁴ e 5·10⁻⁴ cm⁻¹ per CH₂F₂ ed SO₂ rispettivamente. Si riporta infine in figura 4.3 un esempio del processo di calibrazione.

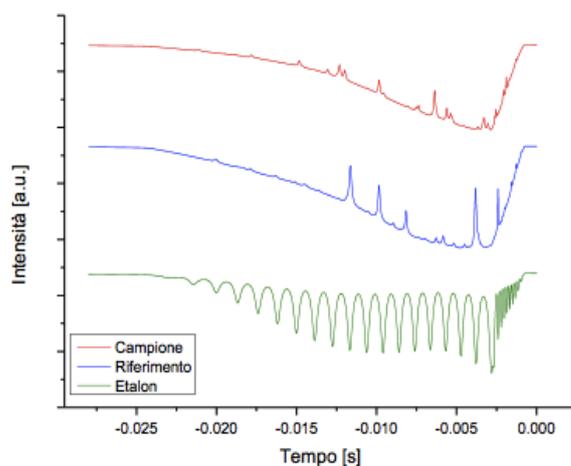


Fig. 4.3 Rappresentazione degli spettri di CH_2F_2 (in rosso) del gas di riferimento (SO_2 in blu) e dell'etalon (in verde) durante la fase di calibrazione in funzione del tempo (misurato rispetto ad un riferimento dato dal sistema di acquisizione).

4.1.2.2. Definizione della linea di base e trasformazione in assorbanza

Lo spettro ottenuto nella fase di calibrazione subisce un'ulteriore elaborazione; essa consiste nella definizione della linea di base dei singoli spettri allo scopo di convertire il segnale registrato in assorbanza. A tal fine, una volta definita la linea di base (I_0) lo spettro in trasmittanza può essere ottenuto dalla legge di Lambert-Beer (2.20). I primi punti dello spettro coincidono con il livello avente trasmittanza pari a zero e, al fine di definire tale livello, sono stati interpolati con una retta (linea blu in figura 4.4). La linea di base delle righe spettrali è stata ottenuta effettuando un *fit* dello spettro con una funzione polinomiale (curva rossa in figura 4.4), definendo così il livello di completa trasmissione della radiazione (trasmittanza=1). Impiegando i due livelli così definiti è stato possibile convertire le intensità degli spettri da tensione a trasmittanza.

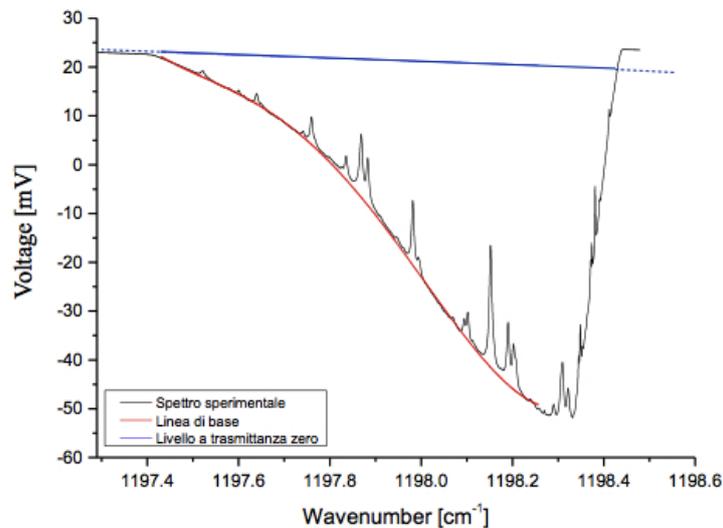


Fig. 4.4 Rappresentazione di uno spettro nella fase di definizione della linea di base; lo spettro riportato è relativo all'analisi dei profili di riga di self-broadening di CH_2F_2 ed è stato registrato nelle seguenti condizioni: $P_{\text{CH}_2\text{F}_2} = 401.7$ Pa, $T = 295$ K e $l = 68.1$ cm..

4.1.2.3. Determinazione dei parametri di riga: VLSFP

La determinazione dei parametri di riga di difluorometano e anidride solforosa costituisce la parte più lunga dell'intero processo di analisi degli spettri; il programma impiegato a tale scopo è un programma sviluppato dal gruppo di ricerca in cui si è svolto questo lavoro di tesi, ed è chiamato *Visual Line-Shape Fitting* (VLSF). Quest'ultimo, a differenza dei programmi in commercio, può effettuare *fit* di più righe contemporaneamente, utilizzando diverse funzioni di forma [73]. La funzione del programma è quella di lavorare in modo iterativo rispettando l'algoritmo di Levenberg-Marquardt, che a sua volta si basa sul metodo dei minimi quadrati; data una funzione di riga teorica il programma cerca di estrapolare, per ciascuna riga dello spettro, la funzione che meglio le rappresenta e calcola inoltre la differenza tra la riga simulata e quella osservata, dando quindi anche una rappresentazione dell'andamento dei residui.

Le funzioni di forma di cui si è fatto uso nella determinazione dei parametri di riga sono, come spiegato nella relativa sezione del capitolo 2, la funzione Doppler, la funzione di Lorentz e la funzione di Voigt; esse sono implementate nel programma secondo le equazioni (2.31), (2.35) e (2.38).

4.1.2.4. Determinazione dei parametri di riga: procedura generale

La determinazione dei parametri di riga di CH_2F_2 ed SO_2 ha richiesto l'applicazione di un metodo rigoroso e costituito da una serie di fasi riassunte in fig. 4.5.

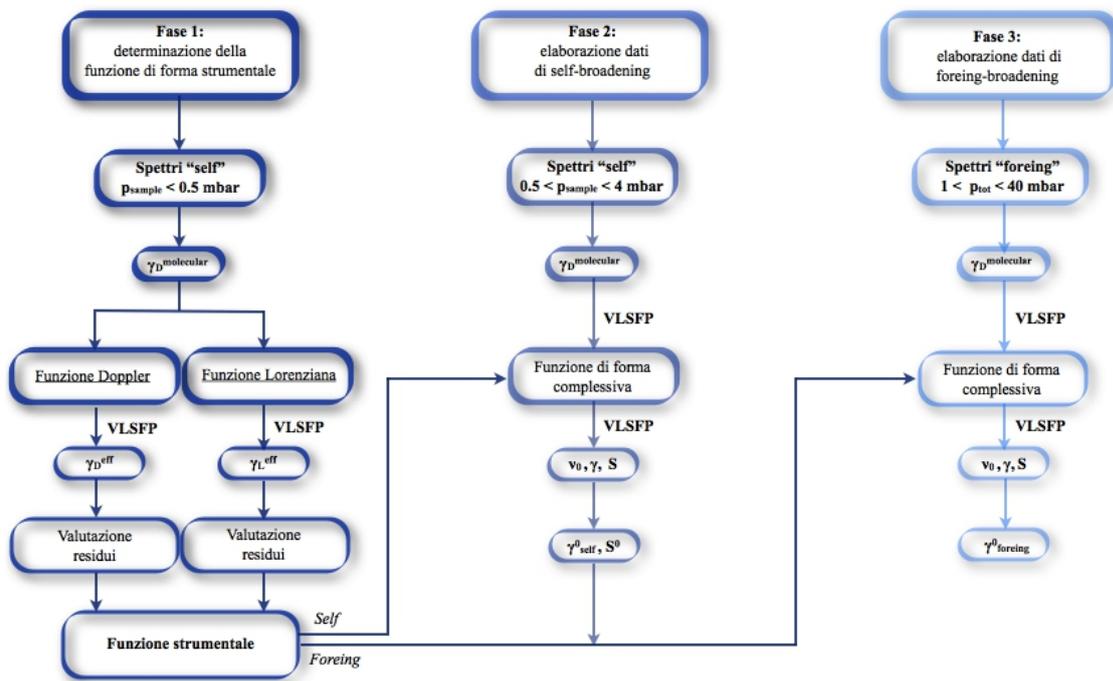


Fig. 4.5 Schema della procedura seguita per la determinazione dei parametri di riga di CH_2F_2 ed SO_2 .

Fase 1

La prima fase consiste nella definizione della funzione di forma strumentale; il profilo di emissione e la larghezza di riga della radiazione di un laser dipendono dalla sua composizione, dalla potenza istantanea del laser e dal rumore dovuto al passaggio corrente; in generale, però, si può descrivere mediante una funzione lorentziana. Vi sono però delle evidenze sperimentali che impediscono l'immediata scelta della funzione lorentziana come funzione di forma strumentale, infatti è possibile che tale funzione devii verso un andamento gaussiano; ciò accade soprattutto a causa del rumore bianco dello strumento [74]. La forma delle righe spettrali osservate sperimentalmente è dovuta non solo al contributo strumentale, ma anche ad un contributo molecolare. Al fine di valutare l'effetto complessivo dei due contributi è necessario considerare il risultato della convoluzione delle relative funzioni di forma. La convoluzione di due funzioni lorentziane genera ancora una funzione di Lorentz; la convoluzione di due funzioni gaussiane è ancora una funzione gaussiana, infine la convoluzione di una funzione gaussiana e di una lorentziana ha per risultato la funzione di Voigt. Sia per CH_2F_2 che per SO_2 si è proceduto considerando, in prima ipotesi, che la funzione di forma strumentale fosse rappresentata da un profilo gaussiano; in seconda battuta invece, che la funzione di forma strumentale fosse una funzione lorentziana. In entrambi i casi sono stati analizzati gli spettri dei gas puri a pressioni inferiori a 0.5 mbar in modo tale da rendere trascurabile il fenomeno dell'allargamento da pressione; a basse pressioni, come messo in evidenza già nella sezione 2.2 del

presente lavoro di tesi, il contributo preponderante sull'allargamento di riga è dovuto all'effetto Doppler. A partire da queste considerazioni sono stati eseguiti i *fit.*, nel caso di una funzione di forma strumentale gaussiana, impiegando un profilo Doppler per simulare le righe spettrali; nel caso di una funzione di forma strumentale lorentziana, invece è stata utilizzata una funzione di Voigt. Nel primo caso, la larghezza effettiva gaussiana (γ_D^{eff}) è data dalla seguente espressione:

$$\gamma_D^{eff} = \sqrt{(\gamma_D^{molecular})^2 + (\gamma_D^{TDL})^2} \quad (4.1)$$

dove con γ_D^{TDL} si indica la larghezza strumentale gaussiana e con $\gamma_D^{molecular}$ la larghezza gaussiana molecolare; quest'ultima è stata ottenuta impiegando l'equazione 2.30 e sono stati ricavati per CH₂F₂ e per SO₂ rispettivamente i valori di $1.022 \cdot 10^{-3}$ [cm⁻¹] e $8.475 \cdot 10^{-4}$ [cm⁻¹]. Se la funzione di forma strumentale è descrivibile mediante un profilo lorentziano, la larghezza effettiva lorentziana (γ_L^{eff}) è data da:

$$\gamma_L^{eff} = \gamma_L + \gamma_L^{TDL} \quad (4.2)$$

in cui γ_L^{TDL} indica il contributo strumentale, mentre γ_L corrisponde all'effetto dell'allargamento da pressione che però, a basse pressioni, si può considerare trascurabile.

Allo scopo di determinare quale fosse la funzione di forma strumentale più adatta è stato valutato l'andamento medio dei residui ottenuti dalla simulazione degli spettri sperimentali; in conclusione si è stabilito che la funzione di forma che meglio approssima la funzione strumentale per il CH₂F₂ è la funzione di Lorentz, mentre per SO₂ è il profilo Doppler. Tale fatto è consistente con il fatto che per registrare gli spettri relativi alle due molecole sono stati impiegati due laser diversi.

Fase 2

Definita la funzione di forma strumentale è possibile procedere con l'analisi degli spettri relativi alle misure di *self-broadening* sia per il CH₂F₂ che per SO₂ le righe osservate sperimentalmente sono state interpolate mediante le funzioni di Voigt. A causa del diverso contributo dato dalle funzioni di forma strumentale (lorentziano per il CH₂F₂ e gaussiano per SO₂), durante i fit la larghezza Doppler è stata fissata al solo valore molecolare $\gamma_D^{CH_2F_2}$ nel caso del CH₂F₂; per quanto riguarda SO₂ la larghezza Doppler di ogni riga è stata fissata al corrispondente valore effettivo, γ_D^{eff} ottenuto nella fase 1. Questa fase dell'analisi dei dati risulta piuttosto lunga, in quanto in ogni spettro ogni singola riga deve essere identificata ed analizzata secondo un processo iterativo che consiste in

ottimizzazioni successive al fine di giungere ad uno spettro simulato che ricalchi al meglio i dati sperimentali. Una volta ottenuti i valori di ν_0 , γ , S per ciascuna riga sono stati ricavati i coefficienti di *self-broadening* (γ^0_{self}) e l'intensità integrata (S^0) mediante un'operazione di regressione lineare sui punti ottenuti alle diverse pressioni; i coefficienti angolari delle rette estrapolate sono, a meno di una costante moltiplicativa, γ^0_{self} e S^0 . In figura 4.6 viene riportata una porzione dello spettro di CH₂F₂ come esempio di questa fase di elaborazione dei dati.

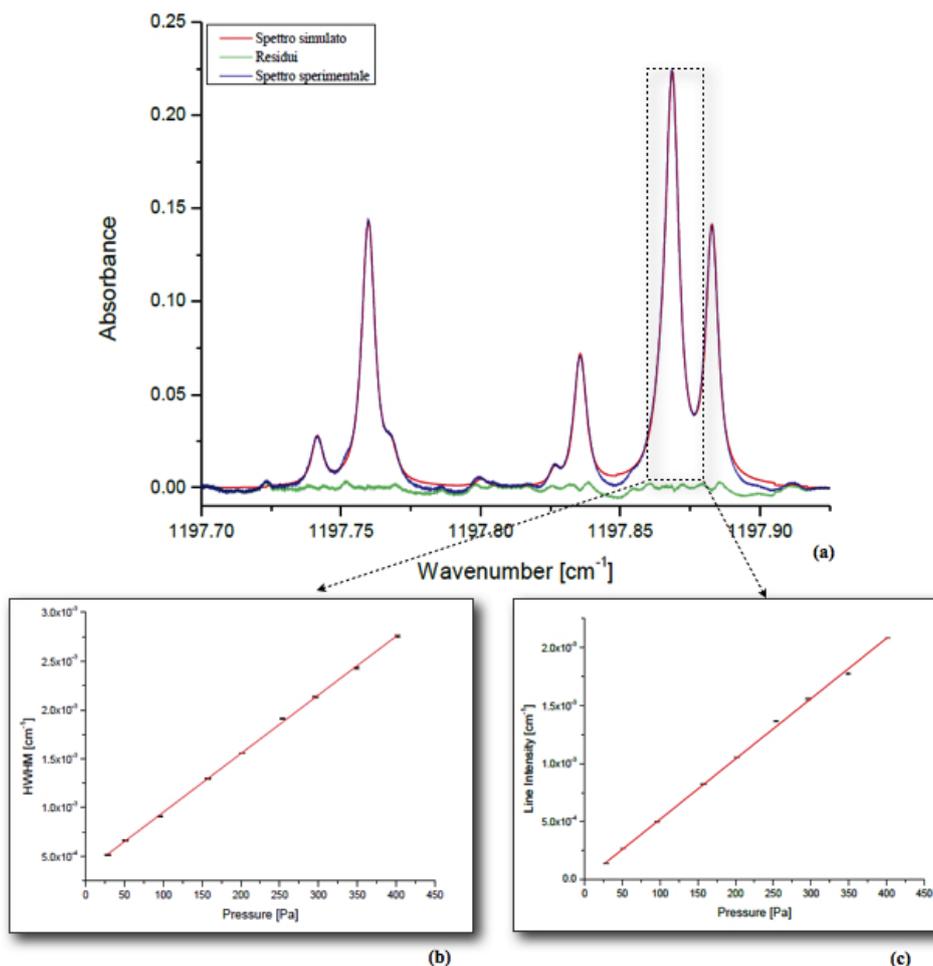


Fig. 4.6 (a) Spettro di CH₂F₂ sperimentale (—) nella regione 1197.70 e 1197.95 cm⁻¹ ($P_{\text{CH}_2\text{F}_2} = 349.1$ Pa, $T = 295$ K, $l = 68.1$ cm); spettro simulato (—) ottenuto dal *fit* dello spettro sperimentale con una funzione di Voigt e relativi residui (—). (b) e (c) esempi di regressione lineare compiuta rispettivamente sulla larghezza di riga (HWHM: *half width at half maximum*) e sull'intensità (*line intensity*) in funzione della pressione per la riga 9.

Fase 3

La terza fase dell'analisi vede ancora l'impiego del programma VLSF per la determinazione dei parametri di riga di CH₂F₂ ed SO₂ in presenza di gas buffer; la procedura seguita nella fase 2 viene qui ripetuta per ogni spettro relativo ad ogni gas buffer impiegato. La differenza sostanziale tra

questa fase e la precedente è che, se negli spettri relativi alle misure di *self-broadening* le righe divengono sempre più intense e definite all'aumentare della pressione, nelle misure di *foreign-broadening* le righe, pur mantenendo invariata l'intensità (area sottesa dalla riga), manifestano un'elevato grado di allargamento, che rende assai difficile la procedura di elaborazione dello spettro sperimentale e la relativa analisi. Le righe, infatti, all'aumentare della pressione totale di gas introdotto nella cella del campione, subiscono un progressivo allargamento con diminuzione dell'intensità di picco e pertanto una perdita nel rapporto segnale/rumore che può rendere più problematica la realizzazione del *best fit* e, di conseguenza, dell'estrazione dei relativi parametri di riga. Una volta ricavati dalla simulazione ν_0 , γ , S per ciascuna riga, si ricavano i coefficienti di *foreign-broadening* ($\gamma_{foreign}^0$) per ogni *gas buffer* mediante la regressione lineare sui punti in funzione della pressione parziale di gas buffer.

4.1.2.5. Sezione d'urto collisionale ed energia di dissociazione dei dimeri

Il calcolo della sezione d'urto collisionale relativa a ciascun gas buffer ed il successivo calcolo dell'energia di dissociazione dei dimeri (CH₂F₂)₂ ed (SO₂)₂ è stata effettuata a partire dai parametri di riga ottenuti dall'analisi degli spettri infrarossi delle specie otticamente attive in presenza di gas buffer. Al fine di chiarire la strategia di lavoro che è stata adottata a tale scopo, si ritiene più agevole dividerla in tre fasi:

1. calcolo della sezione d'urto collisionale (*collisional cross section*) σ_M relativa alla specie M (gas buffer) mediante l'equazione 2.65;
2. determinazione del logaritmo di σ_M dal quale poi poter esplicitare i termini energetici ϵ_{AA} e ϵ_{MM} (i valori di ϵ_{MM} sono stati ottenuti dalla consultazione della letteratura [55]);
3. estrapolazione del valore di ϵ_{AA} dal coefficiente angolare della retta del $\ln\sigma_M$ in funzione di $(\epsilon_{MM}/k_B)^{1/2}$.

4.1.3. Determinazione computazionale dell'energia di dissociazione dei dimeri

I calcoli compiuti al fine di determinare le energie di dissociazione dei dimeri di CH₂F₂ ed SO₂ in funzione dei diversi livelli di teoria DFT, sono stati eseguiti con l'ausilio del programma di simulazione molecolare Gaussian '09 [57]. Per ogni livello di teoria è stata eseguita l'ottimizzazione geometrica, sia per il dimero che per il monomero, cui è seguito il calcolo delle frequenze armoniche. Inoltre, è stata calcolata la correzione per il BSSE (*Basis set superposition error*) il quale è generato del fatto che le energie del dimero e del monomero sono calcolate impiegando un numero diverso di *basis functions*. Tale errore è stato corretto adottando la procedura di *counterpoise correction* (CP) proposta da Boys e Bernardi nel 1970 [75] così come implementata in

Gaussian '09.

4.2. CH₂F₂: raccolta e discussione dei risultati

4.2.1. Determinazione dei parametri di *self-broadening* e *foreign-broadening*

Le misure relative alla determinazione dei parametri di *self-broadening* di CH₂F₂ nella regione prossima agli 8.3 μm sono state effettuate impiegando un range di pressioni di gas puro comprese tra 0.2÷4.5 mbar; gli spettri registrati in tale regione vengono riportati in figura 4.7.

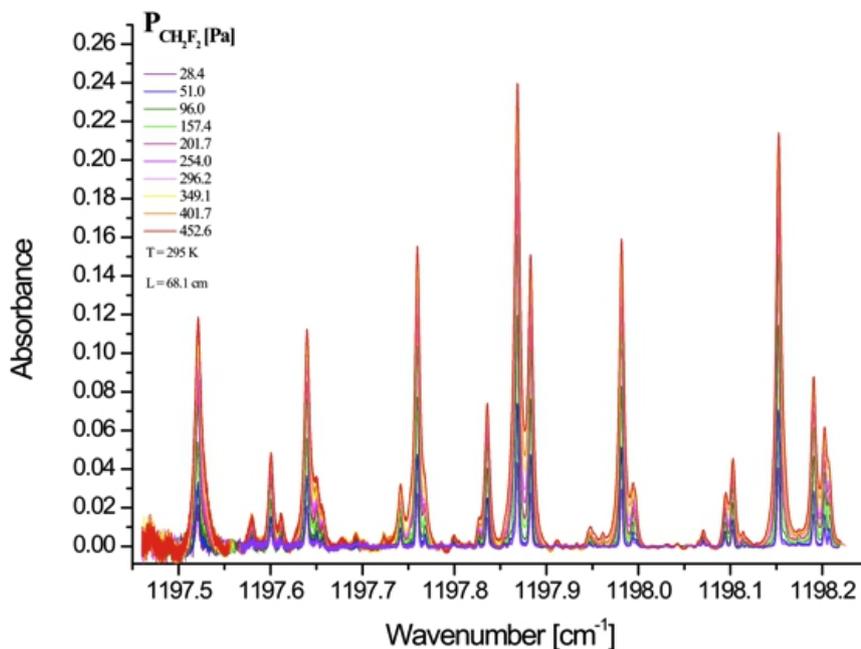


Fig. 4.7 Rappresentazione degli spettri registrati a differenti pressioni di CH₂F₂ nella regione compresa tra 1197.46 e 1198.28 cm^{-1} ($T = 295 \text{ K}$, $l = 68.1 \text{ cm}$).

Le transizioni vibro-rotazionali osservate nel caso del difluorometano nella regione in esame, appartengono alla transizione fondamentale ν_7 (CH₂ rocking [32]); i parametri di riga, le assegnazioni delle transizioni ed i parametri di *self-broadening* vengono riportati in tabella 4.1.

Line n°	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	$\nu_0^{(a)}$	$\gamma_{self}^{(b)}$	$S^{(c)}$
1	10	5	5	9	4	5	1197.5211(3)	0.52(2)	4.40(5)
2	38	8	30	38	7	32	1197.5289(5)	0.679(5)	0.46(2)
3	15	4	11	14	3	11	1197.6396(2)	0.535(9)	3.65(4)
4	19	1	18	18	0	18	1197.6004(2)	0.46(2)	1.41(3)
5	37	8	30	37	7	30	1197.6117(2)	0.46(5)	0.25(1)
6	37	8	29	37	7	31	1197.6503(2)	0.48(1)	0.90(1)
8	20	12	8	21	11	10	1197.578(2)	0.41(4)	0.46(1)
9	6	6	0	5	5	0	1197.86855(9)	0.609(5)	7.17(5)
10	21	3	18	20	2	18	1197.7596(1)	0.61(1)	4.84(4)
11	18	3	16	17	2	16	1197.88284(7)	0.51(1)	4.07(5)
12	15	4	12	14	3	12	1197.83558(8)	0.493(7)	2.18(3)
13	36	8	29	36	7	29	1197.7413(1)	0.40(1)	0.65(1)
14	36	8	28	36	7	30	1197.7679(1)	0.53(3)	0.44(2)
17	21	2	19	20	1	19	1197.9818(1)	0.557(5)	4.66(3)
18	34	8	26	34	7	28	1197.9940(1)	0.40(2)	0.566(4)
21	11	5	6	10	4	6	1198.1521(1)	0.571(6)	6.62(6)
22	16	4	12	15	3	12	1198.1905(1)	0.57(1)	2.66(4)
23	32	8	25	32	7	25	1198.2023(1)	0.557(6)	1.511(6)
24	32	8	24	32	7	26	1198.2077(2)	0.661(3)	0.88(1)
25	33	8	26	33	7	26	1198.09423(4)	0.49(1)	0.611(8)
26	33	8	25	33	7	27	1198.10235(6)	0.545(7)	1.201(8)

Tab. 4.1 Assegnazioni delle transizioni vibro-rotazionali della banda ν_7 del CH_2F_2 e parametri di self-broadening; tra parentesi è riportata l'incertezza sull'ultima cifra. I numeri quantici (J, K_a , K_c) con singolo e doppio apice si riferiscono rispettivamente allo stato vibrazionale eccitato e fondamentale.

^(a) La frequenza del centro di riga ν_0 è espressa in cm^{-1} ;

^(b) Il coefficiente di *self-broadening* è espressa in $\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$.

^(c) Il coefficiente di intensità integrato è espresso in $10^{-22} \text{ cm}^2\cdot\text{molecola}^{-1}$.

Per quanto riguarda la determinazione dei parametri di *foreign-broadening* del CH_2F_2 , la registrazione degli spettri compiuta non è sempre stata possibile nello stesso range spettrale acquisito per le misure di *self-broadening*, a causa dello spostamento della frequenza di emissione del laser. Per quanto concerne la determinazione dei parametri di riga di CH_2F_2 in presenza di azoto ed ossigeno si è lavorato nello stesso intervallo spettrale delle misure compiute per il *self-broadening*, invece per quanto concerne le misure compiute in presenza di elio, neon ed argon si è riusciti a ricoprire l'intervallo compreso tra 1197.89 e 1198.28 cm^{-1} . La pressione di CH_2F_2 impiegata nel corso delle misure è di circa 1 mbar; la pressione totale di gas che è stata raggiunta nella cella del campione in seguito all'introduzione del gas buffer è di circa 40 mbar. Si riportano in tabella 4.2 i parametri di *foreign-broadening* relativi ad azoto, ossigeno e aria; il coefficiente γ_{aria}^0 è stato calcolato mediante la seguente formula [76]:

$$\gamma_{\text{radiator-aria}}^0 = 0.79 \cdot \gamma_{\text{radiator-N}_2}^0 + 0.21 \cdot \gamma_{\text{radiator-O}_2}^0 \quad (4.3)$$

Nel caso delle misure di *foreing-broadening* il numero di righe per le quali è stato possibile determinare i coefficienti di allargamento è inferiore rispetto a quello delle misure di *self-broadening*. Ciò è dovuto al fatto che negli esperimenti di *foreing-broadening* si è dovuta utilizzare una pressione inferiore di CH₂F₂ che, unitamente alla maggiore difficoltà intrinseca di questo tipo di misure, ha limitato il numero di righe che è stato possibile osservare rispetto a quelle acquisite impiegando il puro CH₂F₂. In tabella 4.3 vengono invece raccolti i parametri di riga relativi ad elio, neon ed argon.

Line n°	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	ν_0	$\gamma_{\text{N}_2}^0$	$\gamma_{\text{O}_2}^0$	γ_{Aria}^0
1	10	5	5	9	4	5	1197.519(1)	0.073(1)	0.058(1)	0.070(1)
2	38	8	30	38	7	32	1197.527(1)	0.07(1)	0.072(4)	0.076(1)
3	15	4	11	14	3	11	1197.6394(2)	0.087(3)	0.062(4)	0.081(3)
4	19	1	18	18	0	18	1197.6005(2)	0.061(5)	0.047(2)	0.058(4)
6	37	8	29	37	7	31	1197.6498(7)	0.077(4)	0.068(3)	0.075(4)
9	6	6	0	5	5	0	1197.8684(1)	0.095(3)	0.078(2)	0.092(3)
10	21	3	18	20	2	18	1197.7595(1)	0.109(1)	0.078(1)	0.103(1)
11	18	3	16	17	2	16	1197.8826(1)	0.079(3)	0.061(2)	0.075(2)
12	15	4	12	14	3	12	1197.8353(2)	0.061(2)	0.050(2)	0.059(1)
13	36	8	29	36	7	29	1197.7412(2)	0.073(2)	0.057(2)	0.067(2)
14	36	8	28	36	7	30	1197.7676(4)	0.0533(6)	0.045(2)	0.0516(9)
17	21	2	19	20	1	19	1197.98174(6)	0.090(2)	0.0651(1)	0.084(2)
18	34	8	26	34	7	28	1197.9937(7)	0.079(2)	0.056(1)	0.074(2)
21	11	5	6	10	4	6	1198.1522(2)	0.105(3)	0.076(2)	0.099(3)
22	16	4	12	15	3	12	1198.1905(2)	0.131(1)	0.0861(6)	0.122(1)
23	32	8	25	32	7	25	1198.2022(2)	0.079(3)	0.079(2)	0.079(2)
24	32	8	24	32	7	26	1198.2077(3)	0.078(3)	0.065(2)	0.075(3)
25	33	8	26	33	7	26	1198.0945(3)	0.073(2)	0.057(4)	0.069(3)
26	33	8	25	33	7	27	1198.1023(2)	0.0532(6)	0.057(1)	0.0538(8)

Tab. 4.2 Assegnazioni delle transizioni vibro-rotazionali della banda ν_7 del CH₂F₂ e coefficienti di allargamento di *foreing-broadening* relativi ad azoto, ossigeno ed aria; tra parentesi è riportata l'incertezza sull'ultima cifra. Le frequenze sono espresse in cm⁻¹ ed il coefficiente di allargamento in cm⁻¹·atm⁻¹.

Line n°	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	ν_0	γ_{He}°	γ_{Ne}°	γ_{Ar}°
9	6	6	0	5	5	0	1197.8683(2)	0.070(2)	0.047(1)	0.076(3)
11	18	3	16	17	2	16	1197.8827(1)	0.0523(8)	0.045(1)	0.069(2)
12	15	4	12	14	3	12	1197.8356(2)	0.050(1)	0.050(4)	0.040(4)
17	21	2	19	20	1	19	1197.98166(5)	0.057(2)	0.051(1)	0.071(3)
18	34	8	26	34	7	28	1197.9938(3)	0.052(2)	0.044(3)	0.074(4)
21	11	5	6	10	4	6	1198.1522(2)	0.056(2)	0.048(2)	0.074(3)
22	16	4	12	15	3	12	1198.1904(1)	0.041(5)	0.043(2)	0.066(3)
23	32	8	25	32	7	25	1198.2021(1)	0.054(7)	0.089(4)	0.078(5)
24	32	8	24	32	7	26	1198.2071(3)	0.067(3)	0.022(1)	0.060(6)
25	33	8	26	33	7	26	1198.0943(3)	0.054(2)	0.078(4)	0.046(5)
26	33	8	25	33	7	27	1198.1023(2)	0.0446(7)	0.062(8)	0.048(2)

Tab. 4.3 Assegnazioni delle transizioni vibro-rotazionali della banda ν_7 del CH_2F_2 e coefficienti di allargamento di *foreign-broadening* relativi ad elio, neon ed argon; tra parentesi è riportata l'incertezza sull'ultima cifra. Le frequenze sono espresse in cm^{-1} ed il coefficiente di allargamento in $\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$.

Osservando i dati ottenuti, è possibile notare che l'efficacia che ciascun partner collisionale ha sull'allargamento della riga spettrale decresce secondo l'ordine $\text{CH}_2\text{F}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2 > \approx$ gas nobili. Questo andamento si può spiegare dal punto di vista delle interazioni elettrostatiche che si stabiliscono tra le coppie di partner collisionali; le collisioni $\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{CH}_2\text{F}_2$ sono governate da forti interazioni dipolo-dipolo, le quali hanno una notevole efficacia nell'indurre transizioni vibro-rotazionali. L'intervallo in cui sono distribuiti i valori di *self-broadening* è un intervallo molto ristretto, compreso tra 0.40 e 0.68 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$. Le collisioni $\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{N}_2$ sono governate da un'interazione dipolo-quadrupolo, che comportano una distribuzione dei coefficienti di allargamento che varia tra 0.05 e 0.13 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$; infine le collisioni $\text{CH}_2\text{F}_2 - \text{O}_2$ e $\text{CH}_2\text{F}_2 -$ gas nobili, come nel caso dell'azoto, sono determinate da forti interazioni dipolo-quadrupolo, ma i momenti di quadrupolo di O_2 e dei gas nobili sono inferiori rispetto a quello dell'azoto. Infine, osservando i dati relativi al Ne è possibile notare che le righe 23 e 24, corrispondenti alle transizioni $32_{8,25} \leftarrow 32_{7,25}$ $32_{8,24} \leftarrow 32_{7,26}$ (la notazione riportata precedentemente è la seguente $J'_{K_a',K_c'} \leftarrow J''_{K_a'',K_c''}$) presentano, rispettivamente un coefficiente di allargamento molto elevato o molto basso rispetto alle altre transizioni. Tale andamento può essere imputabile ad una imprecisa localizzazione della riga di base: un errore del solo 1% nella sua definizione può portare ad errori rispettivamente del 6% e del 12% nella determinazione dell'intensità e della larghezza collisionale.

4.2.3. Determinazione della sezione d'urto collisionale

Le sezioni d'urto collisionali relative al CH_2F_2 in collisione con i diversi gas buffer impiegati, sono state calcolate per le righe più intense le quali, in genere, presentano un miglior rapporto segnale rumore; il calcolo delle sezioni d'urto è stato effettuato impiegando l'equazione (2.48). In tabella 4.4

vengono riportati i valori della sezione d'urto collisionale (σ_M) di ciascun gas buffer calcolate per le transizioni selezionate.

Line n°	ν_0	σ_{He}	σ_{N_2}	σ_{O_2}	σ_{Ne}	σ_{Ar}
9	1197.8683(2)	4.1(1)	9.6(3)	8.3(3)	5.4(2)	11.0(5)
11	1197.8827(1)	3.06(6)	7.9(3)	6.5(2)	5.3(2)	10.0(3)
17	1197.98166(5)	3.5(1)	9.1(2)	6.9(1)	5.9(1)	10.2(4)
21	1198.1522(2)	3.5(1)	10.6(4)	8.1(2)	5.5(3)	10.7(5)

Tab. 4.4 Sezioni d'urto collisionali; le incertezze sull'ultima cifra sono riportate tra parentesi. La frequenza della transizione osservata è espressa in cm^{-1} ; le sezioni d'urto sono espresse in 10^{-19}m^2 . La temperatura media a cui sono riportate le misure è di 295.3 ± 1.2 K.

4.2.4. Determinazione dell'energia dissociazione sperimentale di $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$

A partire dai risultati ottenuti dal calcolo delle sezioni d'urto collisionali è stato possibile determinare l'energia di dissociazione sperimentale del dimero $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, come descritto nella sezione 2.3 di questo lavoro di tesi. Le energie di dissociazione dei dimeri di ciascun gas buffer [55] sono state tratte dalla letteratura e sono riportate nella tabella 4.5:

<i>Perturber</i>	$(\epsilon_{MM}/k_B)^{1/2}$
He	3.2
N_2	5.9
O_2	9.7
Ne	10.8
Ar	11

Tab. 4.5 Energie di dissociazione dei dimeri di ciascun gas buffer; i valori sono espressi in $\text{K}^{1/2}$.

La figura 4.8 illustra il grafico $\ln(\sigma_M)$ in funzione delle energie di dissociazione dei diversi gas buffer impiegati per le quattro diverse transizioni vibro-rotazionali elencate nella tabella 4.4. A titolo di esempio, nella stessa figura, è riportata la regressione lineare compiuta sui dati relativi alla riga 9 (transizione $6_{6,0} \leftarrow 5_{5,0}$).

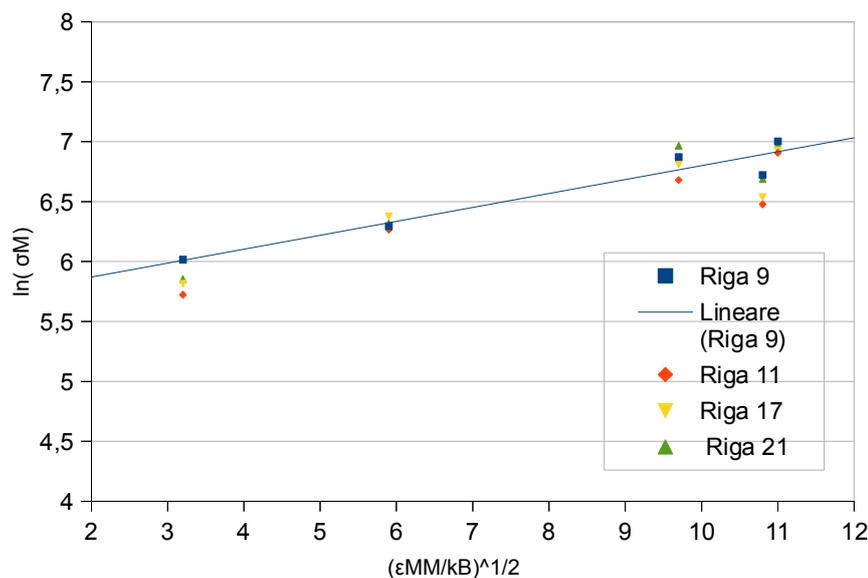


Fig. 4.8 Andamento delle sezioni d'urto collisionali ($\ln(\sigma_M)$) in funzione dell'energia di dissociazione dei dimeri di He, Ne, Ar, N₂, O₂; la linea blu corrisponde al risultato della regressione lineare compiuta sui dati relativi alla riga 9; la sezione d'urto collisionale è espressa in Å², mentre le energie in K^{1/2}.

Come è possibile osservare nella figura 4.8, i dati impiegati per la determinazione delle energie di dissociazione del dimero di CH₂F₂ hanno il medesimo andamento in funzione dei valori di $(\epsilon_{MM}/k_B)^{1/2}$ per ciascun gas buffer: essi infatti giacciono su una retta, il cui coefficiente angolare è l'energia di dissociazione del (CH₂F₂)₂, dimostrando l'adeguatezza del metodo impiegato e la possibilità di ricavare le energie di dissociazione dei dimeri di Van der Waals mediante lo studio dei coefficienti di allargamento del monomero perturbato da collisioni con diversi gas buffer. L'energia di dissociazione ottenuta dalla media dei valori ottenuti dalle quattro righe è 2.56 kcal/mol con una deviazione standard di 0.31.

4.2.5. Determinazione dell'energia di dissociazione di (CH₂F₂)₂ mediante calcoli DFT

La determinazione dell'energia di dissociazione del dimero del difluorometano mediante calcoli DFT è stata compiuta sulla struttura più stabile che esso possa avere, ovvero sulla geometria che prevede tre legami idrogeno intermolecolari tra i monomeri: tale struttura, per brevità denotata con THB (*triple hydrogen bond*) è illustrata nella figura 4.9.

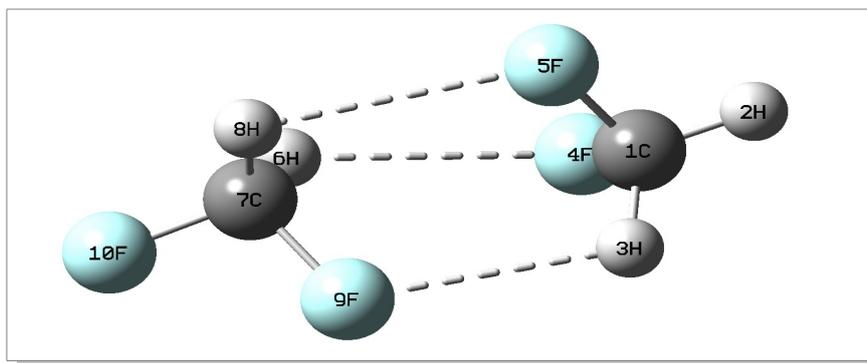


Fig. 4.9 Dimero del difluorometano nella struttura THB.

I calcoli sono stati eseguiti su tale struttura a diversi livelli di teoria, impiegando i funzionali B3LYP, M05-2X, B97-D e CAM-B3LYP in combinazione con diversi basis set, secondo quanto riportato nella tabella 4.6. Sebbene dal punto di vista formale la geometria prodotta per il dimero appartenga al gruppo puntuale C_1 , la struttura risulta molto prossima ad avere simmetria C_s , in cui il piano di simmetria passa per gli atomi indicati nella figura 4.9 con le etichette 1C, 7C, 10F, 2H. Tale risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura [77, 78], infatti le costanti rotazionali del complesso sono state determinate sperimentalmente mediante spettroscopia microonde, assumendo che esso appartenesse al gruppo puntuale C_s .

Ad ogni livello di teoria l'energia di dissociazione è stata calcolata come la differenza tra l'energia elettronica del dimero e il doppio di quelle del monomero; le energie elettroniche del monomero e del dimero sono state corrette con il contributo ZPVE ed inoltre è stata considerata la correzione per il BSSE. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4.6, nella quale ΔD_0 e $\Delta D_0(\text{CP})$ indicano le energie di dissociazione ottenute dall'energia elettronica aumentata della ZPVE, rispettivamente non considerando o includendo il termine correttivo per il BSSE. Inoltre si riporta affianco ad ogni valore l'errore relativo percentuale rispetto all'energia di dissociazione sperimentale. Infine, in fig. 4.10 si riporta l'andamento delle energie di dissociazione calcolate in funzione del metodo impiegato.

Livello di Teoria	ΔD_0 (CP)	E_{rel} (%)	ΔD_0	E_{rel} (%)
B3LYP/6-31++G(d,p)	1.209	52.73	1.380	46.01
B3LYP/6-31++G(d'.p)	1.233	51.77	1.504	41.15
B3LYP/6-311++G(d,p)	1.216	52.44	1.613	36.93
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0.953	62.72	1.099	57.03
M05-2X/6-31++G(d,p)	2.801	9.527	3.020	18.10
M05-2X/6-31++G(d'.p)	2.894	13.19	3.278	28.19
M05-2X/6-311++G(d,p)	2.965	15.93	3.510	37.27
M05-2X/aug-cc-pVTZ	2.54	0.668	2.957	15.63
B97-D/6-31++G(d,p)	2.475	3.210	2.719	6.352
B97-D/6-31++G(d'.p)	2.531	1.020	2.895	13.20
B97-D/6-311++G(d,p)	2.477	3.122	2.985	16.77
B97-D/aug-cc-pVTZ	2.187	14.48	2.385	6.728
B97-D/TZVP	2.262	11.54	2.792	9.174
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	1.922	24.83	2.119	17.11
CAM-B3LYP/6-31++G(d'.p)	1.946	23.89	2.255	11.81
CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)	1.924	24.77	2.376	7.071
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.599	37.46	1.779	30.43

Tab. 4.6 Energie di dissociazione del dimero $(CH_2F_2)_2$ THB in funzione del livello di teoria impiegato; le energie sono espresse in kcal·mol⁻¹ e gli errori relativi sono in valore assoluto.

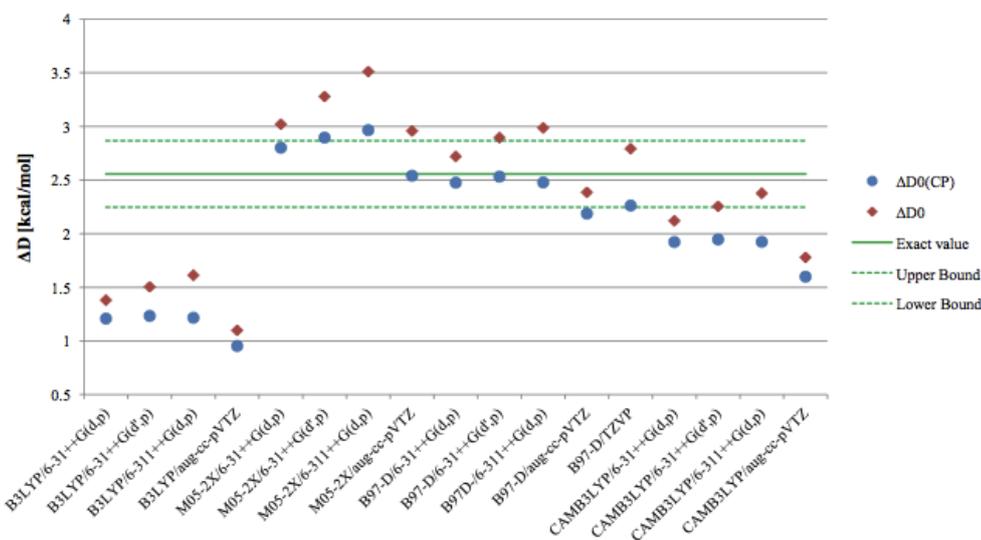


Fig. 4.10 Andamento dell'energia calcolata in funzione del livello di teoria utilizzato. I valori dell'energia ΔD_0 (CP) sono rappresentati in blu, i valori dell'energia ΔD_0 in rosso, l'energia calcolata sperimentalmente è rappresentata dalla linea continua verde, mentre la sua deviazione standard è rappresentata con una linea tratteggiata verde; tutti i valori sono espressi in kcal·mol⁻¹.

Come si può notare dai risultati riportati nella tabella 4.6 e nella figura 4.10 i calcoli condotti a livello M05-2X/augccpVTZ e B97-D/6-31++G(d'.p) e corretti per il BSSE predicono perfettamente il valore sperimentale dell'energia di dissociazione con gli errori relativi di solamente 0.66% e

1.02%, rispettivamente. I risultati peggiori sono stati ottenuti a livello B3LYP: nonostante tale funzionale si sia imposto negli ultimi anni come metodo di utilizzo ampio e generale, quanto ottenuto per il CH_2F_2 conferma che esso non è in grado di dare previsioni attendibili nel caso dei complessi di Van der Waals. Dall'analisi delle energie calcolate, appare altresì evidente che l'efficacia del funzionale M05-2X è subordinato all'utilizzo della correzione per il BSSE. Discorso diverso vale invece per il funzioanel CAM-B3LYP, il quale conduce ad un miglior accordo con il valore sperimentale se il contributo BSSE non viene considerato: a tale proposito è da notare come nel caso dei calcoli effettuati a livello CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) l'errore si riduca dal 24.8% al 7.1% se la correzione per il BSSE non viene applicata. Il funzionale B97-D mostra invece un duplice comportamento: la non applicazione della correzione per il BSSE deteriora l'accordo tra esperimento e teoria nel caso dei basis set di Pople (6-31 e 6-311), mentre si ottengono energie più prossime al valore sperimentale nel caso dei basis set augccpVTZ e TZVP. Tale fatto può essere spiegato considerando che, nel caso del funzionale B97-D, l'applicazione delle correzioni dovute al *basis set superposition error* può portare ad un conteggio doppio di tale effetto [64].

4.2.5. Simulazioni DFT delle proprietà rotazionali e vibrazionali di $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$

Il confronto delle costanti rotazionali del dimero $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, calcolate ai diversi livelli di teoria usati in questo lavoro e riferite allo stato vibrazionale fondamentale, con i corrispondenti valori sperimentali [78] è illustrato nella tabella 4.7 e presentato graficamente nelle Figure 4.11 e 4.12. In particolare, la prima presenta gli errori relativi percentuali per le tre costanti rotazionali e la seconda l'errore relativo, in valore assoluto, tra valori sperimentali calcolati mediato sulle tre costanti rotazionali A, B, C del dimero $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$.

	A	B	C
Sperimentale	6465.3845	1290.36829	1234.3441
B3LYP/6-31G++(d,p)	5914.151	1182.101	1150.333
B3LYP/6-31G++(d',p)	6321.91	1192.77	1141.647
B3LYP/6-311G++(d,p)	6363.151	1203.811	1145.131
B3LYP/aug-cc-pVTZ	6374.63	1196.13	1150.22
M05-2X/6-31++G(d,p)	6049.69	1497.61	1424.307
M05-2X/6-31++G(d',p)	6899.461	1436.266	1355.114
M05-2X/6-311++G(d,p)	7064.84	1266.407	1214.661
M05-2X/aug-cc-pVTZ	6473.15	1381.52	1316.48
B97-D/6-31G++(d,p)	5989.77	1270.47	1224.84
B97-D/6-31G++(d',p)	6048.55	1280.03	1234.17
B97-D/6-311G++(d,p)	6048.72	1286.38	1240.02
B97-D/aug-cc-pVTZ	6458.8	1269.07	1223.68
B97-D/TZVP	6058.92	1293.9	1242.38
CAM-B3LYP/6-31G++(d,p)	6345.347	1293.742	1231.111
CAM-B3LYP/6-31G++(d',p)	6432.455	1288.984	1225.012
CAM-B3LYP/6-311G++(d,p)	6383.537	1287.201	1229.185
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	6045.88	1269.07	1223.368

Tab. 4.7 Costanti rotazionali del dimero $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, calcolate ai diversi livelli di teoria (riferite allo stato vibrazionale fondamentale) e i corrispondenti valori sperimentali [78]; i valori sono espressi in MHz.

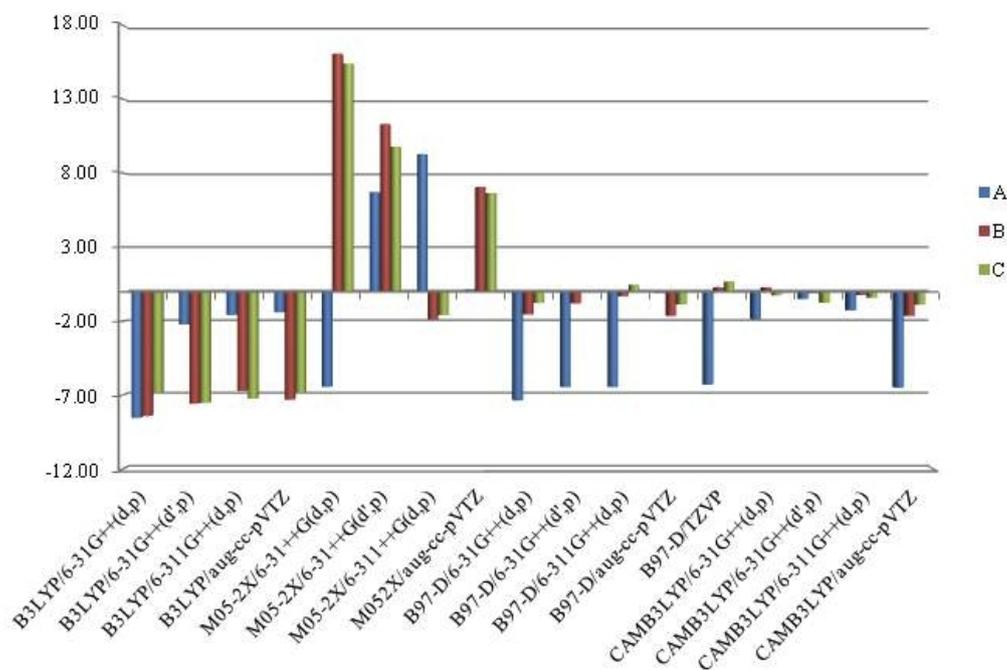


Fig. 4.11 Rappresentazione degli errori relativi percentuali per le tre costanti rotazionali rispetto ai valori di letteratura [78].

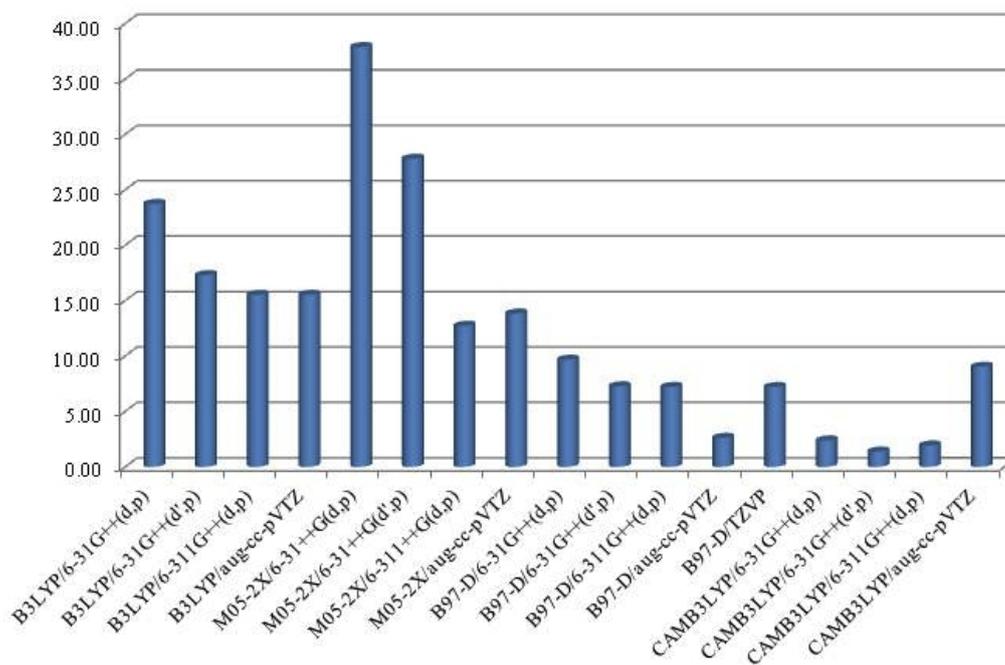


Fig. 4.12 Rappresentazione dell'errore relativo, in valore assoluto, tra valori sperimentali calcolati mediato sulle tre costanti rotazionali A, B, C del dimero (CH_2F_2)₂.

Il livello di teoria DFT con cui sono stati ottenuti risultati più vicini ai valori sperimentali per quanto concerne le costanti rotazionali è il CAMB3LYP/6-31++G(d',p). Benché l'impiego di quest'ultimo non abbia portato a dei buoni risultati nel calcolo dell'energia di dissociazione del dimero del difluorometano, esso si è dimostrato adatto alla determinazione dei parametri spettroscopici, tanto da presentare un errore relativo percentuale rispetto al valore sperimentale del 1.38%; tale valore è molto più basso rispetto agli analoghi ottenuti a livello M052X/aug-cc-pVTZ e B97D/6-31++G(d,p), rispettivamente di 13.83% e 9.67%. Contrariamente alle aspettative, infatti, le coppie M052X/aug-cc-pVTZ e B97D/6-31++G(d,p), che hanno dato ottimi risultati nel calcolo dell'energia di dissociazione del dimero, nella determinazione delle costanti rotazionali non si sono dimostrati altrettanto adeguati. Infine, come nel caso del calcolo dell'energia di dissociazione, anche nella determinazione delle costanti rotazionali il funzionale B3LYP non ha dato buoni risultati.

Oltre ai valori delle costanti rotazionali del dimero ottenute dai calcoli DFT a vari livelli di teoria sono state calcolate le frequenze armoniche dei modi vibrazionali e le distanze di legame tra gli atomi. I valori delle distanze di legame sono stati ottenuti dell'ottimizzazione geometrica compiuta sul dimero (CH_2F_2)₂ THB a diversi livelli di teoria; il calcolo delle frequenze armonico è stato compiuto sulla struttura molecolare ottimizzata. A partire dai risultati ottenuti è stato possibile

confrontare le lunghezze di legame e le frequenze armoniche tra monomero e dimero; tale confronto è stato compiuto sottraendo ai valori relativi al dimero i valori del monomero. Si è scelto di confrontare le distanze di legame C-H direttamente coinvolte nell'interazione tra i due monomeri ovvero, in riferimento alla figura 4.9, le distanze r_{C1-H3} , r_{C7-H6} , r_{C7-H8} con la distanza tra carbonio ed idrogeno del monomero (r_{C-H}), al fine di valutare l'effetto che tale interazione ha sui legami molecolari; le distanze di legame ottenute dai calcoli DFT a vari livelli di teoria sono riportati in tabella 4.8; la discrepanza tra dimero e monomero, che è rappresentata nelle ultime tre colonne di tale tabella, è stata ricavata dalla differenza tra i valori delle lunghezze di legame ottenute dall'ottimizzazione geometrica del dimero rispetto al monomero. Per quanto concerne le frequenze armoniche, si è scelto di confrontare le frequenze delle transizioni vibrazionali fondamentali ν_1 e ν_6 , coincidenti rispettivamente con lo stretching simmetrico ed asimmetrico dei CH_2 , tra dimero e monomero; come nel caso delle lunghezze di legame, anche nel caso delle frequenze armoniche, si vuole indagare l'effetto che comportano le interazioni inter-molecolari sulle transizioni vibrazionali. In tabella 4.9 vengono riportate le differenze tra le frequenze ν_1 e ν_6 calcolate per il dimero ed il monomero in funzione dei diversi livelli di teoria DFT.

Livello di teoria	r_{C1-H3}	r_{C7-H6}	r_{C7-H8}	r_{C-H}	Δr_{C1-H3}	Δr_{C7-H6}	Δr_{C7-H8}
B3LYP/6-31G++(d,p)	1.0912	1.0917	1.0917	1.0930	-0.0018	-0.0013	-0.0013
B3LYP/6-31G++(d',p)	1.0934	1.0939	1.0939	1.0952	-0.0018	-0.0012	-0.0012
B3LYP/6-311G++(d,p)	1.0894	1.0900	1.0900	1.0913	-0.0019	-0.0013	-0.0013
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.0883	1.0888	1.0888	1.0899	-0.0016	-0.0011	-0.0011
M05-2X/6-31++G(d,p)	1.0854	1.086	1.0860	1.0872	-0.0018	-0.0012	-0.0012
M05-2X/6-31++G(d',p)	1.0876	1.088	1.0882	1.0895	-0.0019	-0.0012	-0.0013
M05-2X/6-311++G(d,p)	1.0839	1.085	1.0848	1.0861	-0.0022	-0.0014	-0.0013
M05-2X/aug-cc-pVTZ	1.0823	1.083	1.0830	1.0842	-0.0019	-0.0013	-0.0012
B97-D/6-31G++(d,p)	1.0978	1.098	1.0985	1.1004	-0.0026	-0.0022	-0.0019
B97-D/6-31G++(d',p)	1.0999	1.100	1.0030	1.1024	-0.0025	-0.0021	-0.0994
B97-D/6-311G++(d,p)	1.0964	1.097	1.0970	1.0992	-0.0028	-0.0022	-0.0022
B97-D/aug-cc-pVTZ	1.0958	1.096	1.0964	1.0982	-0.0024	-0.0021	-0.0018
B97-D/TZVP	1.0967	1.097	1.0976	1.0995	-0.0028	-0.0024	-0.0019
CAM-B3LYP/6-31G++(d,p)	1.0902	1.0908	1.0908	1.0921	-0.0019	-0.0013	-0.0013
CAM-B3LYP/6-31G++(d',p)	1.0925	1.0929	1.0929	1.0942	-0.0016	-0.0013	-0.0013
CAM-B3LYP/6-311G++(d,p)	1.0883	1.0891	1.0891	1.0904	-0.0021	-0.0013	-0.0014
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.0873	1.0879	1.0879	1.0892	-0.0019	-0.0013	-0.0013

Tab. 4.8 Lunghezze di legame C-H (in riferimento alla figura 4.9) del dimero (r_{C1-H3} , r_{C7-H6} , r_{C7-H8}) e del monomero (r_{C-H}) del difluorometano e loro differenza in funzione dei livelli di teoria DFT impiegati; i valori sono tutti espressi in Å.

Metodo	Δv_1	Δv_6
B3LYP/6-31G++(d,p)	14.58	20.26
B3LYP/6-31G++(d',p)	15.00	21.02
B3LYP/6-311G++(d,p)	14.88	20.97
B3LYP/aug-cc-pVTZ	13.12	18.24
M05-2X/6-31++G(d,p)	16.59	23.27
M05-2X/6-31++G(d',p)	17.20	24.24
M05-2X/6-311++G(d,p)	16.65	23.51
M05-2X/aug-cc-pVTZ	15.28	21.39
B97-D/6-31G++(d,p)	21.71	29.35
B97-D/6-31G++(d',p)	22.15	30.13
B97-D/6-311G++(d,p)	23.37	30.14
B97-D/aug-cc-pVTZ	22.10	31.96
B97-D/TZVP	22.65	31.64
CAM-B3LYP/6-31G++(d,p)	15.71	21.89
CAM-B3LYP/6-31G++(d',p)	16.23	22.71
CAM-B3LYP/6-311G++(d,p)	16.94	23.69
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	14.76	20.49

Tab. 4.9 Differenza tra le frequenze di stretching simmetrico (Δv_1) ed asimmetrico (Δv_6) calcolate tra il dimero ed il monomero del difluorometano; i valori sono espressi in cm^{-1} .

Osservando i risultati ottenuti e raccolti in tabella 4.8, è possibile notare che le lunghezze di legame del $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ subiscono una lieve contrazione rispetto al legame C-H del monomero; contrariamente a quanto ci si aspetterebbe in presenza di un legame idrogeno, ovvero l'allungamento dei legami coinvolti nell'interazione, in questo caso si presenta il fenomeno opposto. Le interazioni che caratterizzano il dimero del difluorometano, in virtù di questo fenomeno, possono essere definite legami anti-idrogeno [77]; questo tipo di legami è caratterizzato da uno spostamento delle frequenze di vibrazione verso il blu [79], il che è perfettamente coerente con i valori positivi ottenuti dalle differenze tra le frequenze di stretching di dimero e monomero. Per quanto concerne il ruolo del metodo DFT impiegato, si evince dai risultati che il B3LYP/aug-cc-pVTZ è il metodo che determina una variazione di lunghezze di legame e di frequenze di stretching minore rispetto agli altri livelli di teoria, ciò è imputabile all'inadeguatezza del funzionale nel trattare le interazioni *long-range*. I risultati relativi al livello M052X/aug-cc-pVTZ, sia nel caso delle lunghezze di legame che nel caso degli spostamenti delle frequenze di vibrazione, sono nella media dei risultati ottenuti per gli altri livelli di teoria, cosa che invece non accade al B97D/6-31++G(d,p), il quale

presenta valori più elevati.

4.3. SO₂: raccolta e discussione dei risultati

4.3.1. Determinazione dei parametri di *self-broadening* e *foreign-broadening*

Le misure relative alla determinazione dei parametri di *self-broadening* di SO₂ nella regione 9.1 μm sono state eseguite impiegando un range di pressioni di gas puro comprese tra 0.2÷3 mbar; gli spettri registrati in tale regione vengono riportati in figura 4.13.

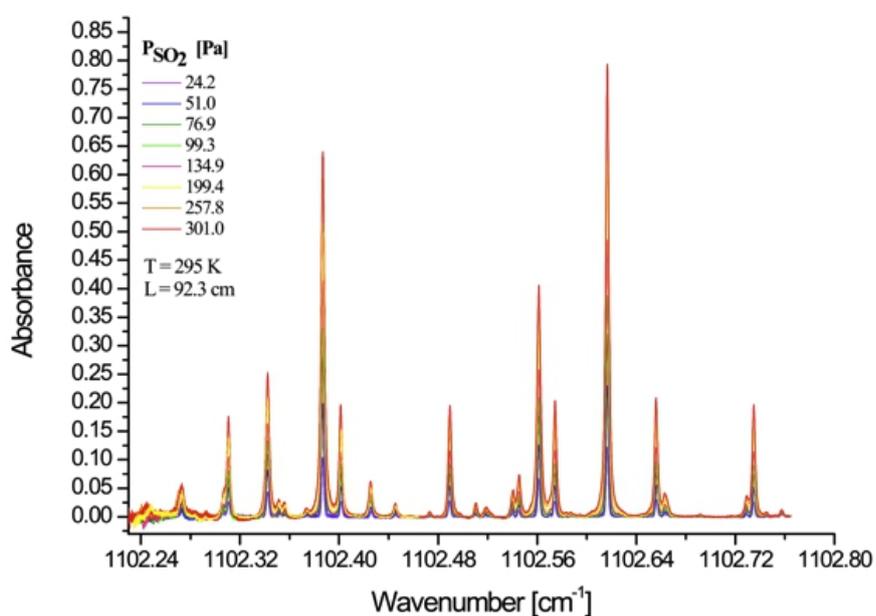


Fig. 4.13 Rappresentazione degli spettri registrati a differenti pressioni di SO₂ nella regione compresa tra 1102.23 e 1102.73 cm⁻¹ (T = 295 K, l = 92.3 cm).

I parametri di riga, le assegnazioni delle transizioni ed i parametri di *self-broadening* vengono riportati in tabella 4.10.

Line n°	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	$\nu_0^{(a)}$	$\gamma_{\text{self}}^{(b)}$	S° ^(c)
1	28	14	14	28	15	13	1102.31070(5)	0.17(4)	2.2(3)
2	34	7	27	35	8	28	1102.34226(8)	0.29(7)	4.0(2)
3	20	10	10	21	11	11	1102.38694(8)	0.34(2)	10.01(3)
4	27	14	14	27	15	13	1102.4015(3)	0.24(3)	2.43(8)
5	19	9	11	20	10	10	1102.4257(2)	0.43(5)	0.96(8)
8	30	1	29	31	4	28	1102.3516(4)	0.56(8)	0.57(1)
9	53	13	41	53	14	40	1102.3562(4)	0.28(3)	0.21(2)
10	25	7	19	26	8	18	1102.4455(3)	0.44(7)	0.32(4)
11	26	14	12	26	15	11	1102.4893(2)	0.286(14)	2.55(4)
12	29	8	22	30	9	21	1102.56127(14)	0.389(9)	6.65(11)
13	25	14	12	25	15	11	1102.57425(13)	0.28(2)	2.88(6)
14	15	11	5	16	12	4	1102.61653(9)	0.311(11)	11.6(2)
15	24	14	10	24	15	9	1102.6562(2)	0.250(14)	2.71(3)
16	23	14	10	23	15	9	1102.7348(2)	0.258(8)	2.59(2)
17	11	10	2	12	11	1	1102.5402(2)	0.24(3)	0.55(3)
18	14	10	4	15	11	5	1102.5452(2)	0.33(2)	1.00(4)
19	51	13	39	51	14	38	1102.6632(2)	0.579(6)	0.97(8)
20	20	8	12	21	9	13	1102.7290(2)	0.41(2)	0.544(13)
21	52	13	39	52	14	38	1102.5104(2)	0.170(7)	0.237(7)
22	26	2	24	27	5	23	1102.5188(3)	0.46(8)	0.38(2)

Tab. 4.10 Assegnazioni delle transizioni vibro-rotazionali della ν_1 di SO₂ e parametri di self-broadening; tra parentesi è riportata l'incertezza sull'ultima cifra.

^(a) La frequenza del centro di riga ν_0 è espressa in cm⁻¹;

^(b) Il coefficiente di *self-broadening* è espressa in cm⁻¹·atm⁻¹.

^(c) Il coefficiente di intensità integrato è espresso in 1·10⁻²² cm·molecola⁻¹.

Per quanto concerne le misure di *foreign-broadening* è stato impiegato una pressione di SO₂ di circa 1 mbar; la pressione totale di gas che è stata raggiunta nella cella del campione in seguito all'introduzione del gas buffer è di circa 43 mbar. Si riportano in tabella 4.11 i parametri di *foreign-broadening* relativi ad azoto, ossigeno ed elio mentre in tabella 4.12 i parametri relativi a neon ed argon.

Line n°	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	ν_0	$\gamma_{N_2}^\circ$	$\gamma_{O_2}^\circ$	γ_{He}°
1	28	14	14	28	15	13	1102.31112(12)	0.097(2)	0.083(2)	0.072(5)
2	34	7	27	35	8	28	1102.345(2)	0.087(20)	0.065(4)	0.069(2)
4	27	14	14	27	15	13	1102.4014(2)	0.101(3)	0.075(3)	0.0567(10)
8	30	1	29	31	4	28	1102.3517(2)	0.076(9)	0.107(3)	0.0374(14)
10	25	7	19	26	8	18	1102.4457(2)	0.092(6)	0.067(2)	0.028(3)
11	26	14	12	26	15	11	1102.4895(2)	0.093(2)	0.0702(12)	0.064(2)
12	29	8	22	30	9	21	1102.56128(11)	0.097(2)	0.0722(11)	0.0733(10)
13	25	14	12	25	15	11	1102.57424(11)	0.067(2)	0.0803(10)	0.067(2)
14	15	11	5	16	12	4	1102.61641(7)	0.103(2)	0.0783(11)	0.0702(7)
15	24	14	10	24	15	9	1102.6561(2)	0.112(2)	0.0840(3)	0.072(2)
16	23	14	10	23	15	9	1102.73508(9)	0.092(5)	0.0757(14)	0.062(2)
17	11	10	2	12	11	1	1102.54036(14)	0.050(2)	0.056(4)	0.054(5)
18	14	10	4	15	11	5	1102.54526(11)	0.0738(13)	0.074(3)	0.067(4)
19	52	13	39	52	14	38	1102.6635(2)	0.071(5)	0.061(3)	0.032(6)
22	26	2	24	27	5	23	1102.5187(2)	0.098(9)	0.052(6)	0.032(7)

Tab. 4.11 Assegnazioni delle transizioni vibro-rotazionali della ν_1 di SO_2 e coefficienti di allargamento di *foreign-broadening* relativi ad azoto, ossigeno ed elio; tra parentesi è riportata l'incertezza sull'ultima cifra. Le frequenze sono espresse in cm^{-1} ed il coefficiente di allargamento in $cm^{-1}\cdot atm^{-1}$.

Line n°	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	ν_0	γ_{Ne}°	γ_{Ar}°
1	28	14	14	28	15	13	1102.31096(8)	0.0584(7)	0.072(6)
2	34	7	27	35	8	28	1102.3423(2)	0.044(5)	0.060(3)
4	27	14	14	27	15	13	1102.4012(2)	0.0541(8)	0.072(3)
10	25	7	19	26	8	18	1102.4451(3)	0.054(7)	0.075(10)
11	26	14	12	26	15	11	1102.4892(2)	0.0537(14)	0.064(3)
12	29	8	22	30	9	21	1102.56125(9)	0.0554(4)	0.0658(5)
13	25	14	12	25	15	11	1102.57418(9)	0.059(2)	0.0657(13)
14	15	11	5	16	12	4	1102.61644(8)	0.0620(3)	0.0738(12)
15	24	14	10	24	15	9	1102.6561(2)	0.059(2)	0.0722(11)
16	23	14	10	23	15	9	1102.7350(2)	0.0503(13)	0.0687(10)
17	11	10	2	12	11	1	1102.5400(2)	0.0403(13)	0.042(3)
18	14	10	4	15	11	5	1102.54502(13)	0.0497(7)	0.060(2)

Tab. 4.12 Assegnazioni delle transizioni vibro-rotazionali della ν_1 di SO_2 e coefficienti di allargamento di *foreign-broadening* relativi ad neon ed argon; tra parentesi è riportata l'incertezza sull'ultima cifra. Le frequenze sono espresse in cm^{-1} ed il coefficiente di allargamento in $cm^{-1}\cdot atm^{-1}$.

L'allargamento della riga spettrale nel caso di SO_2 decresce con il medesimo riscontro nel caso di CH_2F_2 , ovvero decresce nell'ordine $CH_2F_2 > N_2 > O_2 > \approx$ gas nobili, in virtù delle diverse interazioni elettrostatiche che si instaurano tra i partner collisionali che sono state già descritte nella sezione riguardante in difluorometano; anche in questo caso, come per il difluorometano, l'intervallo in cui si distribuiscono i coefficienti di allargamento è molto ristretto, compreso tra 0.17 e 0.56 $cm^{-1}\cdot atm^{-1}$.

4.3.3. Determinazione della sezione d'urto collisionale

Le sezioni d'urto collisionali dei gas buffer impiegati sono state calcolate anche nel caso di SO_2

rispetto alle righe più intense poiché queste presentano un più elevato rapporto segnale/rumore. In particolare, sono state considerate le seguenti transizioni vibro-rotazionali, tutte appartenenti alla banda fondamentale ν_1 : $26_{14,12} \leftarrow 26_{15,11}$ (1102.4893 cm^{-1}); $29_{8,22} \leftarrow 30_{9,21}$ (1102.56125 cm^{-1}); $25_{14,12} \leftarrow 25_{15,11}$ (1102.57411 cm^{-1}); $15_{11,5} \leftarrow 16_{12,4}$ (1102.61645 cm^{-1}); $24_{14,10} \leftarrow 24_{15,9}$ (1102.65599 cm^{-1}); $23_{14,10} \leftarrow 23_{15,9}$ (1102.73486 cm^{-1}). I valori delle sezioni d'urto collisionali, σ_M , ricavati dai coefficienti di allargamento impiegando l'equazione (2.48) sono presentati, per ognuna delle transizioni considerate e per ogni gas buffer, nella Tabella 4.13

Line n°	ν_0	σ_{He}	σ_{N_2}	σ_{O_2}	σ_{Ne}	σ_{Ar}
11	1102.4892(2)	3.7(1)	12.4(5)	9.8(2)	6.3(2)	9.6(5)
12	1102.56125(9)	4.30(8)	12.9(3)	10.2(2)	6.56(8)	9.9(1)
13	1102.57418(9)	3.9(1)	8.9(3)	11.2(2)	6.9(3)	9.9(3)
14	1102.61644(8)	4.12(7)	13.8(2)	10.9(2)	7.35(8)	11.1(2)
15	1102.6561(2)	4.3(1)	14.9(1)	11.7(1)	6.9(2)	10.8(2)
16	1102.7350(2)	3.6(1)	12.3(3)	10.6(2)	5.9(2)	10.3(2)

Tab. 4.13 Sezioni d'urto collisionali; le incertezze sull'ultima cifra sono riportate tra parentesi. La frequenza della transizione osservata è espressa in cm^{-1} ; le sezioni d'urto sono espresse in $1 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$. La temperatura media a cui sono riportate le misure è di $294 \pm 1 \text{ K}$.

4.3.4. Determinazione dell'energia dissociazione sperimentale di $(\text{SO}_2)_2$

La determinazione sperimentale dell'energia di dissociazione del dimero $(\text{SO}_2)_2$ ha ricalcato la stessa procedura adottata per il dimero del CH_2F_2 , ed anche in questo caso sono stati considerati i coefficienti di *foreign-broadening* delle righe più intense. I coefficienti di allargamento delle transizioni dell' SO_2 in presenza di N_2 , O_2 ed He ottenuti in questo lavoro sono riassunti nella Tabella 4.11 mentre i coefficienti di allargamento dovuti ai due rimanenti gas nobili sono presentati nella Tabella 4.12. In figura 4.14 viene riportato l'andamento delle sezioni d'urto collisionali delle righe 11, 12, 13, 14 ($\ln(\sigma_M)$) in funzione dell'energia di dissociazione dei dimeri di He, Ne, Ar, N_2 , O_2 ed il risultato della regressione lineare compiuta sulla riga 11.

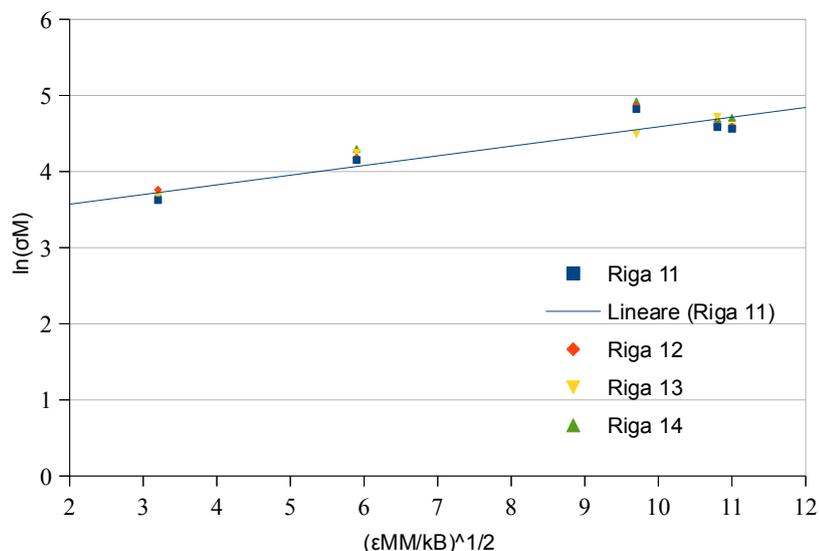


Fig. 4.14 Distribuzione dei dati relativi a ciascuna riga; la linea blu corrisponde al risultato della regressione lineare compiuta sui dati relativi alla riga 11; la sezione d'urto collisionale è espressa in \AA^2 , mentre le energie in $\text{K}^{1/2}$.

Come si può notare dalla figura 4.14 il coefficienti di allargamento $\text{SO}_2 - \text{N}_2$ tende a discostarsi dalla retta interpolante: tale comportamento, che a prima vista può apparire anomalo, è già stato osservato in letteratura [80]. A tal proposito è da considerare che l'approccio adottato per la determinazione sperimentale delle energie di dissociazione dei dimeri sarebbe da applicare a specie collidenti che interagiscono mediante la stessa tipologia di potenziale intermolecolare. Tra SO_2 ed N_2 si esplica una maggiore interazione attrattiva rispetto ai rimanenti gas buffer impiegati, poiché in questo caso l'interazione dipolo - quadrupolo è più intensa, come evidenziato dai più elevati coefficienti di allargamento $\text{SO}_2 - \text{N}_2$. In effetti, ci si attende che coppie collisionali interagenti mediate un potenziale dominato dalla più forte attrazione dipolo - dipolo, risultino in rette interpolanti aventi la stessa pendenza (vale a dire conducano alla stessa energia di dissociazione del dimero della specie radiante), ma una diversa intercetta. L'energia di dissociazione di $(\text{SO}_2)_2$ ottenuta considerando la media dei sei valori ottenuti risulta di $2.48 \pm 0.18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.3.5. Determinazione dell'energia di dissociazione di $(\text{SO}_2)_2$ mediante calcoli DFT

Il calcolo teorico dell'energia di dissociazione del dimero $(\text{SO}_2)_2$ si è rivelato più complicato rispetto a quello di $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, e ciò perché la superficie di energia potenziale in prossimità del minimo appare molto piana [81]. In effetti, la determinazione della struttura di equilibrio per tale complesso è stata oggetto di diversi studi sia sperimentali che teorici [81], e dal punto della chimica computazionale essa è stata subordinata alla disponibilità di dati spettroscopici che potessero

guidare nell'interpretazioni dei risultati ottenuti sia a livello HF che MP2. Come nel caso del dimero $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, struttura, energia e proprietà spettroscopiche di $(\text{SO}_2)_2$ sono state calcolate adottando tre funzionali (B3LYP, M05-2X, B97-D e CAM-B3LYP) ognuno accoppiato a diversi basis set. Diversamente da quanto accade con il dimero $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$, il fatto che la PES di $(\text{SO}_2)_2$ sia piuttosto piana porta ad avere una varietà di punti stazionari, e anche partendo dalla medesima geometria di input, la struttura raggiunta nel corso di una ottimizzazione geometrica è estremamente influenzata dal livello di teoria adottato. La geometria di input impiegata è riportata nella Figura 4.15 e i calcoli effettuati hanno infatti portato all'identificazione di cinque possibili punti di minimo. I cinque diversi conformeri ottenuti sono illustrati nella Figura 4.16, nella quale sono anche elencati i livelli di teoria ai quali sono state ottenute.

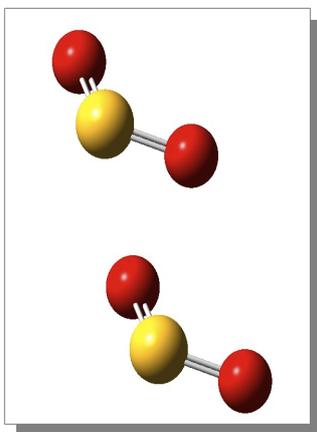


Fig. 4.15 Geometria di input utilizzata nei calcoli ab initio condotti sul dimero $(\text{SO}_2)_2$.

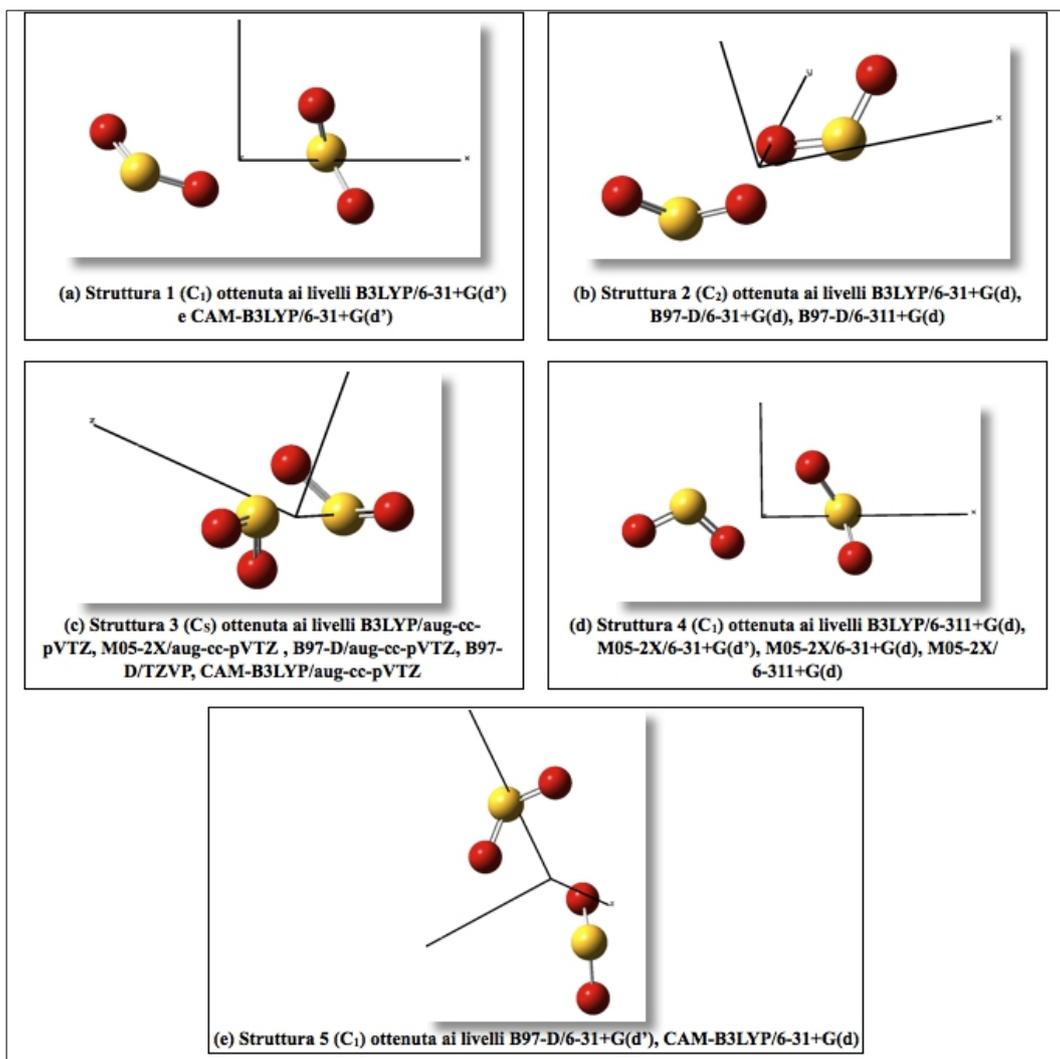


Fig. 4.16 Geometrie ottenute per il dimero (SO_2)₂ ai diversi livelli di teoria.

Le strutture 1, 4 e 5 appartenendo al gruppo al puntuale C_1 , sono quelle meno simmetriche mentre le geometrie 2 e 3 appartengono rispettivamente ai gruppi puntuali C_2 e C_s . Come mostrato nella Figura 4.16(b), nella struttura 2 l'asse di simmetria C_2 coincide l'asse z, perpendicolare all'asse y che passa per i due atomi di ossigeno affacciati. Relativamente alla geometria C_s , il piano di simmetria contiene una molecola di SO_2 e biseca l'angolo OSO della seconda. E' da notare che tali geometrie a maggiore simmetria possono subire, a seconda della combinazione funzionale di densità/*basis set*, delle leggere distorsioni che riducono il gruppo puntuale di simmetria a C_1 , pur mantenendo inalterata l'orientazione relativa dei due monomeri costituenti il complesso di Van der Waals. Le energie di dissociazione calcolate ai diversi livelli di teoria secondo la procedura descritta in precedenza sono riportate nella Tabella 4.14, nella quale sono elencate le energie di dissociazione

ottenute prima (ΔD_0) e dopo l'applicazione della correzione per il BSSE ($\Delta D_0(\text{CP})$). Affianco ad ogni valore viene anche riportato l'errore relativo percentuale rispetto al valore sperimentale [80].

Livello di teoria	ΔD_0 (CP)	E_{rel} (%)	ΔD_0	E_{rel} (%)
B3LYP/6-31+G(d')	1.268	48.86	1.979	20.18
B3LYP/6-31+G(d)	0.958	61.33	1.580	36.25
B3LYP/6-311+G(d)	1.401	43.48	2.088	15.75
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.088	56.12	1.173	52.66
M05-2X/6-31+G(d')	2.735	10.34	3.712	49.77
M05-2X/6-31+G(d)	2.586	4.330	3.426	38.20
M05-2X/6-311+G(d)	2.943	18.73	3.992	61.07
M05-2X/aug-cc-pVTZ	2.913	17.51	3.123	26.00
B97-D/6-31+G(d')	1.772	28.49	2.342	5.490
B97-D/6-31+G(d)	1.452	41.42	2.014	18.76
B97-D/6-311+G(d)	1.476	40.46	2.225	10.33
B97-D/aug-cc-pVTZ	1.593	35.73	1.712	30.91
B97-D/TZVP	1.897	23.45	2.448	1.239
CAM-B3LYP/6-31+G(d')	1.894	23.59	2.803	13.09
CAM-B3LYP/6-31+G(d)	1.844	25.60	2.558	3.192
CAM-B3LYP/6-311+G(d)	1.771	28.56	2.786	12.41
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.687	31.95	1.780	28.20

Tab. 4.14 Energie di dissociazione del dimero (SO_2)₂ in funzione del livello di teoria impiegato; le energie sono espresse in kcal·mol⁻¹ e gli errori relativi sono in valore assoluto.

Il confronto immediato tra il dato sperimentale e quello teorico è illustrato dalla Figura 4.17 nella quale il valore sperimentale dell'energia di dissociazione, comprensivo di limiti superiore e inferiore dovuti all'incertezza, è rappresentato mediante tre righe continue di colore verde.

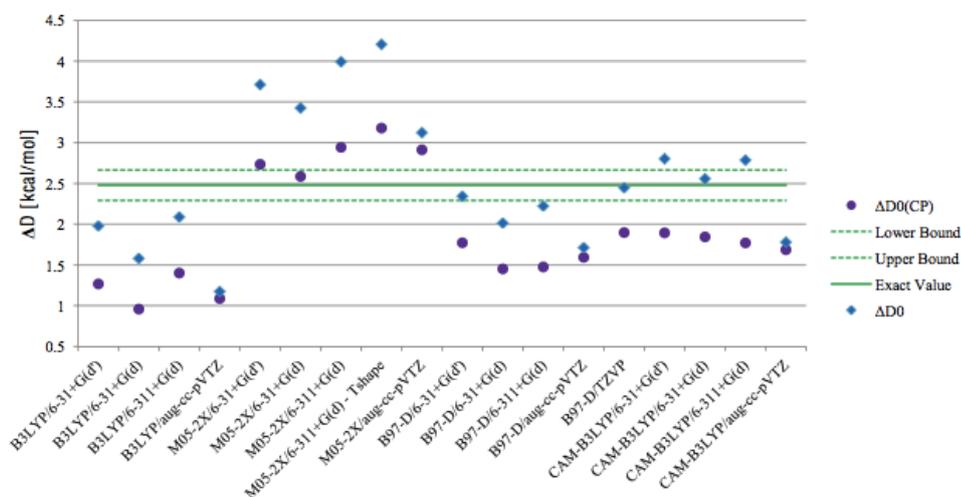


Fig. 4.17 Andamento dell'energia calcolata in funzione del livello di teoria utilizzato. I valori dell'energia $\Delta D_0(\text{CP})$ sono rappresentati in viola, i valori dell'energia ΔD_0 blu e l'energia calcolata sperimentalmente è rappresentata dalla linea continua verde; tutti i valori sono espressi in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Come si può notare, prendendo in considerazione la correzione dovuta al BSSE, solamente il calcolo condotto impiegando il funzionale M05-2X in combinazione con 6-31+G(d), con un errore del 4%, è in grado di predire l'energia di dissociazione del dimero (SO_2)₂ entro l'errore della misura sperimentale. Tuttavia, è interessante far notare, che le predizioni dei funzionali B97-D e CAM-B3LYP migliorano nettamente se non viene applicata la correzione per il BSSE: in questo caso le energie di dissociazione predette a livello B97-D/TZVP e CAM-B3LYP/6-31+G(d) mostrano rispettivamente delle deviazioni di 0.03 e 0.08 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ rispetto al valore sperimentale, che corrispondono ad errori relativi dell'1.2% e 3.2%, rispettivamente. Tale risultato è dovuto al fatto che nel caso di funzionali inglobanti contributi che permettano di considerare interazioni a lungo raggio, l'applicazione della correzione BSSE può portare ad un conteggio doppio di tale contributo [64]. Come accaduto nel caso del dimero del CH_2F_2 , il funzionale ibrido B3LYP, noto per essere di utilizzo ampio e generale, dimostra di non essere dare previsioni accurate nel caso di questo secondo complesso di Van der Waals: esso sottostima il valore sperimentale dell'energia di dissociazione dal 40 al 60%; la situazione migliora se il contributo del BSSE non è tenuto in considerazione: in questo caso il valore sperimentale è sottostimato dal 15 al 50% a seconda del basis set utilizzato. Per contro, trascurare la correzione dovuta al BSSE nel caso del funzionale M05-2X ne deteriora enormemente la capacità di simulare il dimero (SO_2)₂ con deviazioni dal valore sperimentale che passano dal 4 -28% al 40 - 60% al variare del basis set. A questo punto è da notare come i livelli di teoria che meglio si accordano con l'energia di dissociazione ottenuta sperimentalmente conducano in realtà a tre diverse geometrie. Infatti a livello M05-2X/6-31+G(d) è

stata ottenuta la struttura 4 riportata nella Figura 4.16, mentre i calcoli B97-D/TZVP e CAM-B3LYP/6-31+G(d) sono arrivati a convergere, rispettivamente, sulle strutture 3 e 1 della medesima figura.

4.3.5. Simulazioni DFT delle proprietà rotazionali e vibrazionali di (SO₂)₂

Il confronto delle costanti rotazionali del dimero (SO₂)₂, predette ai diversi livelli di teoria impiegati in questo lavoro e riferite allo stato vibrazionale fondamentale, con i corrispondenti valori sperimentali [82] è illustrato nella Tabella 4.15 e presentato graficamente nelle Figure 4.18 e 4.19 . In particolare, la prima presenta gli errori relativi percentuali per le tre costanti rotazionali.

	A	B	C
Sperimentale	6928.293	949.124	904.451
B3LYP/6-31+G(d')	6510.997	819.597	766.766
B3LYP/6-31+G(d)	8643.006	778.942	755.570
B3LYP/6-311+G(d)	6866.066	815.332	766.037
B3LYP/aug-cc-pVTZ	7435.981	764.172	727.477
M05-2X/6-31+G(d')	7106.861	968.534	912.692
M05-2X/6-31+G(d)	7575.597	922.385	864.352
M05-2X/6-311+G(d)	6404.037	1001.397	958.545
M05-2X/aug-cc-pVTZ	6708.662	1021.476	977.423
B97-D/6-31+G(d')	6650.528	881.153	834.156
B97-D/6-31+G(d)	7876.049	796.578	781.302
B97-D/6-311+G(d)	7568.378	776.616	752.786
B97-D/aug-cc-pVTZ	6505.595	877.789	840.902
B97-D/TZVP	6450.524	897.328	855.247
CAM-B3LYP/6-31+G(d')	6773.366	867.161	809.918
CAM-B3LYP/6-31+G(d)	7604.730	891.985	843.476
CAM-B3LYP/6-311+G(d)	8541.996	827.624	802.648
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	7402.902	851.127	808.288

Tab. 4.15 Costanti rotazionali del dimero (SO₂)₂, calcolate ai diversi livelli di teoria (riferite allo stato vibrazionale fondamentale) e i corrispondenti valori sperimentali [82]; i valori sono espressi in MHz.

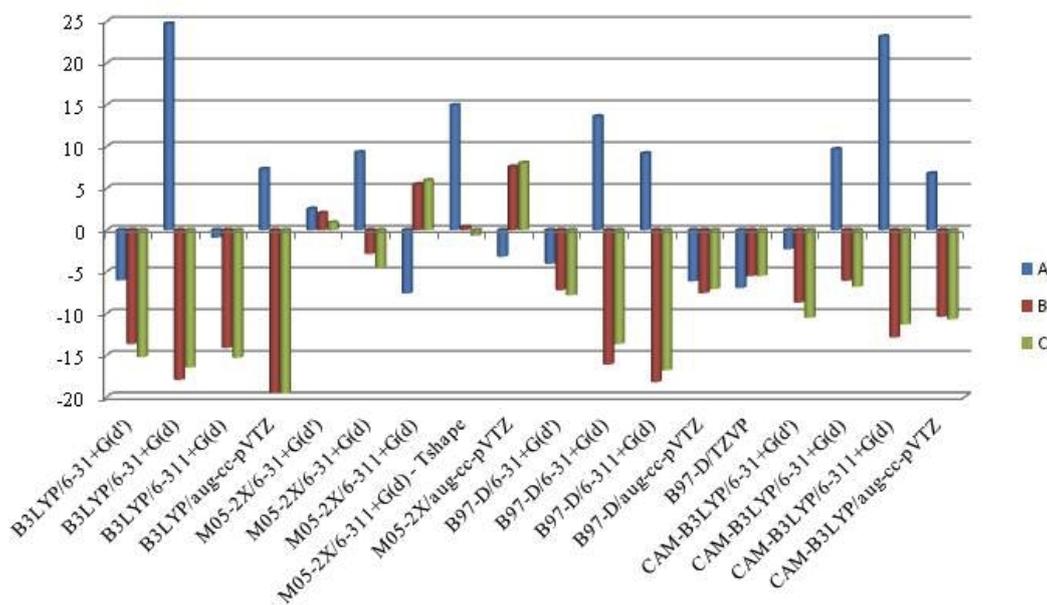


Fig. 4.18 Rappresentazione degli errori relativi percentuali per le tre costanti rotazionali rispetto ai valori di letteratura [82].

Da tali figure è evidente che in merito alla costante rotazionale A, le deviazioni dai valori sperimentali più marcate sono ottenute ai livelli B3LYP/6-31+G(d) e CAM-B3LYP/6-311+G(d) e sono rispettivamente del 24.7% e 23.2%. Relativamente alle costanti rotazionali B e C le previsioni B3LYP/avg-cc-pVTZ sono quelle che, con un errore di -19.5%, più si discostano dalle misure sperimentali. Per contro, sempre in relazione alle costanti rotazionali, l'accordo migliore è stato ottenuto a livello B3LYP/6-311+G(d) per quanto riguarda la costante A (errore relativo del -0.91%), che tuttavia mostra errori intorno al -15% per le altre due costanti rotazionali. Queste risultano meglio riprodotte dal calcolo effettuato sulla struttura 3 impiegando il funzionale M05-2X unitamente al *basis set* 6-311+G(d'): gli errori relativi sono 0.37% e 0.69% rispettivamente per B e C. Al fine di considerare simultaneamente l'accordo complessivo delle tre costanti rotazionali, per ogni calcolo effettuato è stata calcolata la media degli errori relativi, in valore assoluto, ottenuti per A, B, C. I risultati sono illustrati in figura 4.19.

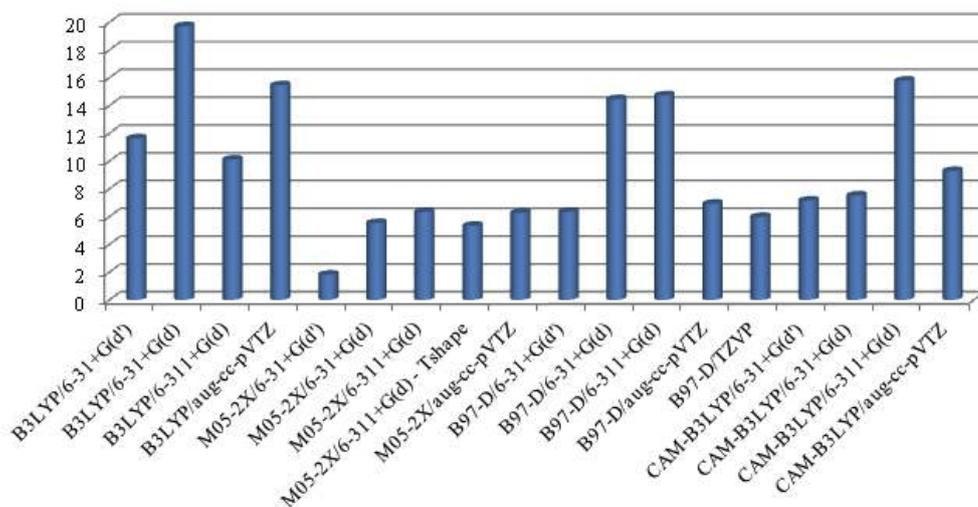


Fig. 4.19 Rappresentazione dell'errore relativo, in valore assoluto, tra valori sperimentali calcolati mediato sulle tre costanti rotazionali A, B, C del dimero (SO_2).

Da tale Figura appare chiaro che quando le costanti rotazionali sono considerate simultaneamente le previsioni del funzionale B3LYP sono, in generale, quelli che più si discostano dai valori sperimentali, unitamente all'accoppiata CAM-B3LYP/6-311+G(d). In generale i risultati più soddisfacenti, sempre inferiori al 7% indipendentemente dal basis set utilizzato, sono ottenuti impiegando il funzionale M05-2X, unitamente alle previsioni ottenute utilizzando il funzionale B97-D accoppiato ai *basis set* aug-cc-pVTZ e TZVP. A questo punto, tendendo in considerazione i risultati ottenuti per le energie di dissociazione, che premiano i livelli teoria M05-2X/6-31+G(d), B97-D/TZVP e CAM-B3LYP/6-31+G(d), e per le costanti rotazionali, è possibile concludere la descrizione più soddisfacente del dimero (SO_2)₂ è offerta dai livelli di teoria M05-2X/6-31+G(d) e B97-D/TZVP. Quest'ultimo inoltre, predice correttamente l'orientazione relativa delle due molecole di SO_2 all'interno del complesso di van der Waals e pertanto tra tutti i modelli sviluppati in questa tesi per simulare il dimero (SO_2)₂ quello che si dimostra più efficace è il B97-D/TZVP. Per concludere la Tabella 4.16 riporta gli spostamenti che si hanno nelle frequenze fondamentali (armoniche) dell' SO_2 a seguito della formazione del dimero.

	$\Delta\nu_1^A$	$\Delta\nu_1^B$	$\Delta\nu_2^A$	$\Delta\nu_2^B$	$\Delta\nu_3^A$	$\Delta\nu_3^B$
B3LYP/6-31+G(d')	2.13	0.107	3.99	-0.147	-4.40	-6.08
B3LYP/6-31+G(d)	0.852	-1.08	2.83	1.21	-2.91	-8.73
B3LYP/6-311+G(d)	1.95	-0.004	3.69	-0.138	-5.08	-6.13
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.48	-0.599	4.17	1.26	-4.74	-4.94
M05-2X/6-31+G(d')	0.528	-5.00	4.99	3.53	-7.90	-12.2
M05-2X/6-31+G(d)	1.21	-4.83	6.24	3.79	-6.76	-11.7
M05-2X/6-311+G(d)	0.089	-6.06	5.15	3.67	-8.79	-14.2
M05-2X/aug-cc-pVTZ	0.188	-5.57	9.48	0.901	-10.7	-11.3
B97-D/6-31+G(d')	2.39	0.274	5.40	0.062	-3.79	-4.65
B97-D/6-31+G(d)	1.55	0.188	2.33	1.36	-1.70	-6.20
B97-D/6-311+G(d)	1.78	0.426	3.38	1.76	-1.71	-6.80
B97-D/aug-cc-pVTZ	1.90	-0.876	5.61	1.27	-3.74	-4.95
B97-D/TZVP	2.88	-0.454	6.57	0.668	-2.28	-4.85
CAM-B3LYP/6-31+G(d')	1.97	-0.630	4.75	-0.091	-5.98	-7.86
CAM-B3LYP/6-31+G(d)	1.65	-1.84	6.21	1.13	-6.70	-8.39
CAM-B3LYP/6-311+G(d)	0.380	-2.63	4.73	1.69	-5.45	-12.8
CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ	1.53	-1.48	5.99	1.81	-6.29	-6.51

Tab. 4.16 Differenza tra le frequenze armoniche calcolate tra il dimero ed il monomero di SO₂. Il numero a pedice di $\Delta\nu$ indica il numero del modo vibrazionale del monomero, mentre gli apici A e B indicano le due unità del dimero; i valori sono espressi in cm⁻¹.

Come si può vedere, gli spostamenti sono in genere di lieve entità, essendo al massimo di 10 - 15 cm⁻¹, relativamente alla vibrazione di stretching asimmetrico S=O. Per le vibrazioni di stretching simmetrico S=O e di bending OSO gli spostamenti tra SO₂ monomero ed SO₂ nel dimero si riducono ulteriormente a solo alcuni cm⁻¹. Tali previsioni sono comuni a tutti i livelli di teoria impiegati, e pertanto è possibile concludere che nel complesso di van der Waals la geometria delle due unità SO₂ non si distorce di molto rispetto a quella della molecola isolata. A tal fine la Tabella 4.17 confronta i parametri strutturali delle due unità SO₂ all'interno del dimero, riportato nella Figura 4.20, con le rispettive coordinate interne del monomero ottenuti a livello B97-D/TZVP.

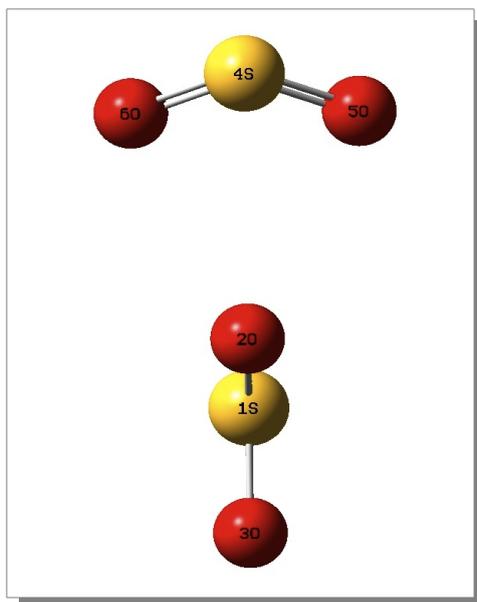


Fig. 4.20 Geometria di $(\text{SO}_2)_2$ ottenuta a livello B97-D/TZVP.

Dimero $(\text{SO}_2)_2$ ^a		Δ ^b
S1=O2	1.4882	0.0025(0.17%)
S1=O3	1.4846	-0.0011(0.07%)
O2S1O3	117.4127	-0.5704(0.5%)
S4=O5	1.4859	0.002(0.01%)
S4=O6	1.4859	0.002(0.01%)
O5S4O6	117.4837	-0.4994(0.4%)
Monomero SO_2		
S=O	1.4857	–
OSO	117.9831	–

Tab. 4.17 Variazioni strutturali dell' SO_2 del dimero rispetto alla molecola isolata; le lunghezze e angoli di legame espressi rispettivamente in Å e °.

^a Etichette degli atomi come in Fig. 4.20.

^b Δ indica la differenza tra i valori relativi al dimero rispetto al monomero.

Come si può notare dai valori riportati nella Tabella le lunghezze di legame S=O restano praticamente immutate rispetto a quelle della molecola isolata, e vi è una variazione nell'angolo OSO di soli -0.5° .

5. CONCLUSIONI

L'osservazione dell'atmosfera terrestre e l'indagine del mezzo interstellare mediante tecniche spettroscopiche di indagine remota è oggi una delle principali applicazioni della spettroscopia ad alta risoluzione. I satelliti utilizzati per il monitoraggio dell'atmosfera terrestre (AIRS SCISAT-1) e per l'esplorazione del sistema solare (Voyager, Cassini-Huygens, ISO) sono dotati di spettrometri in grado di registrare spettri di qualità sempre crescente in termini di range spettrale, risoluzione e rapporto segnale-rumore. Per sfruttare appieno le capacità di tali sistemi di misura è però necessario disporre di parametri spettroscopici accurati per un numero sempre crescente di specie, non solo quelle di interesse, ma anche di potenziali interferenti. Tali parametri spettroscopici di riga comprendono le frequenze di transizione, i coefficienti di assorbimento integrato ed i coefficienti di "pressure broadening" e "pressure stiff".

In questo lavoro di Tesi Magistrale i parametri spettroscopici di riga di due inquinanti atmosferici, difluorometano ed anidride solforosa, sono stati determinati mediante spettroscopia infrarossa ad alta risoluzione impiegando uno spettrometro a diodo laser modulabile (TDL). Le misure sono state effettuate tra 8 e 9 μm , nella regione della finestra atmosferica: tale regione è la più importante dal punto di vista ambientale poiché priva di assorbimenti da parte dei costituenti atmosferici. I parametri di riga sono stati determinati non solo per i due gas puri ma anche per le due molecole in collisione con diversi partner collisionali di natura sia atomica (He, Ne, Ar) che molecolare (N_2 , O_2). Tra questi N_2 ed O_2 hanno rilevanza atmosferica mentre il sistema SO_2 - He è importante dal punto di vista astrofisico. Oltre a rappresentare informazioni essenziali per l'efficacia delle misure di *remote sensing*, i coefficienti di allargamento permettono di ottenere importanti informazioni sui fenomeni di rilassamento e sulle interazioni intermolecolari. Impiegando i coefficienti di allargamento determinati dall'analisi dei profili di riga degli spettri registrati in laboratorio, sono state ricavate le energie di dissociazione dei dimeri $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ e $(\text{SO}_2)_2$. I risultati sperimentali sono stati confrontati con quelli ottenuti mediante calcoli quantomeccanici *ab initio* condotti adottando la teoria DFT. In particolare i dimeri $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ e $(\text{SO}_2)_2$ sono stati simulati impiegando i funzionali B3LYP, M05-2X, B97-D e CAM-B3LYP. Dai risultati ottenuti emerge l'inadeguatezza del funzionale B3LYP nella previsione delle energie di dissociazione dei complessi di Van der Waals e la necessità di modelli che permettono di simulare le interazioni a lungo raggio e le forze di dispersione: sotto tale punto di vista il funzionale CAM-B3LYP porta ad un parziale miglioramento rispetto al B3LYP, mentre i funzionali M05-2X e B97-D permettono di ottenere risultati in notevole accordo con il dato sperimentale con tempi di calcolo e risorse hardware

contenuti.

Possibili sviluppi di tale lavoro riguardano l'estensione della regione spettrale investigata in modo da ampliare il numero di transizioni studiate, così da ottenere indicazioni sulla dipendenza dei parametri di riga dai numeri quantici, fino ad arrivare alla compilazione di un database completo di parametri spettroscopici nella regione della finestra atmosferica.

La dimostrazione che l'energia di dissociazione dei dimeri possa essere ricavata sperimentalmente dallo studio dei coefficienti di *pressure broadening* apre la strada ad una proficua applicazione dell'analisi dei profili di riga: sotto tale aspetto l'interazione tra esperimento e teoria permette la simulazione dei complessi e la valutazione delle prestazioni dei diversi modelli teorici nel riprodurre le forze di dispersione, le quali sono di fondamentale importanza nella descrizione dei sistemi biologici mediante tecniche di chimica computazionale.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Duxbury G. Infrared vibration-rotation spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons; 2000.
- [2] Demaison J, Sarka K, Cohen EA. Spectroscopy from space. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 2000.
- [3] Hay KG, Wright S, Duxbury G, Langford N. In-flight measurements of ambient methane, nitrous oxide and water using a quantum cascade laser based spectrometer. *Appl Phys B* 2008;90:329-37.
- [4] Duxbury G., Langford N., Hay K, Tasinato N. Quantum cascade laser spectroscopy: diagnostics to non-linear optics. *J Mod Opt* 2009;56:2034–48.
- [5] Swain MR, Vasisht G., Tinetti G. The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet. *Nature* 2008;452:329–31.
- [6] Tinetti G., Vidal-Madjar A., Liang MC, Beaulieu JP, Yung Y., Carey S., et al. Water vapour in the atmosphere of a transit extrasolar planet. *Nature* 2007;448:169–71.
- [7] Goldman A., Rinsland CP, Perrin A., Flaud JM, Barbe A., Camy-Peyret C., et al. Weak ozone isotopic absorption in the 5 μm region from high resolution FTIR solar spectra. *JQSRT* 2002;74:133–38.
- [8] Brown AT, Chipperfield MP, Boone C, Wilson C, Walker KA, Bernath PF. Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004. *JQSRT* 2011;112:2552–66.
- [9] Kaltenegger, L., Spectral evolution of a rocky planet - How the right spectral lines can change a planet, **C2**, 21st Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Castellammare di Stabia, Italy, 2009.
- [10] Flaud, J.-M., Infrared spectroscopy in the atmosphere, Spectroscopy from space, Demaison, J.; Sarka, K.; Cohen, E. A. eds., NATO science series, Kluwer Academic Publisher, London, 2001, pp. 187 – 200.
- [11] Tinetti, G., Spectral retrieval of exoplanet atmospheres, **C3**, 21st Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Castellammare di Stabia, Italy, 2009.
- [12] Swain, M. R., Probing exoplanet atmospheres with infrared molecular spectroscopy, **C1**, 21st Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Castellammare di Stabia, Italy, 2009.
- [13] <http://apod.nasa.gov/apod/ap070512.html> (periodo consultazione: maggio 2013).
- [14] Birk, M.; Hausamann, D.; Schreier, F.; Wagner, G., High resolution infrared laboratory spectroscopy of atmospheric constituents at DLR, Spectroscopy from space, Demaison, J.; Sarka, K.; Cohen, E. A., Eds., NATO science series, Kluwer Academic Publisher, London, 2001 pp. 219 – 233.

- [15] Herman, M.; Hurtmans, D.; Vander Auwera, J., High resolution molecular spectroscopy, Spectroscopy from space, Demaison, J.; Sarka, K.; Cohen, E. A., Eds., NATO science series, Kluwer Academic Publisher, London, 2001 pp. 201 – 218.
- [16] Rothman, L. S.; Jacquemart, D.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Birk, M.; Brown, L. R.; Carleer, M. R.; Chackerian, C., Jr.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Hartmann, J.-M.; Jucks, K. W.; Maki, A. G.; Mandin, J.-Y.; Massie, S. T.; Orphal, J.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Smith, M. A. H.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Toth, R. A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Wagner, G., The *HITRAN* 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**, 2005, pp. 139 – 204.
- [17] Jacquinet-Husson, N.; Scott, N. A.; Chédin, A.; Garceran, K.; Armante, R.; Chursin, A. A.; Barbe, A.; Birk, M.; Brown, L. R.; Camy-Peyret, C.; Claveau, C.; Clerbaux, C.; Coheur, P. F.; Dana, V.; Daumont, L.; Debacker-Barilly, M. R.; Flaud, J.-M.; Goldamn, A.; Hamdouni, A.; Hess, M.; Jacquemart, D.; Köpke, P.; Mandin, J. Y.; Massie, S.; Mikhailenko, S.; Nemtchinov, V.; Nikitin, A.; Newnham, D.; Perrin, A.; Perevalov, V. I.; Régalia-Jarlot, L.; Rublev, A.; Schreier, F.; Schult, I.; Smith, K. M.; Tashkun, S. A.; Teffo, J. L.; Toth, R. A.; Tyuterev, V. G.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Wagner, G., The 2003 edition of the GEISA/IASI spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **95**, 2005, pp. 429 – 467.
- [18] Pickett, H. M.; Poynter, R. L.; Cohen, E. A.; Delitsky, M. L.; Perason, J. C.; Muller, H. S. P., Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalogue, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **60**, 1998, pp. 883 – 890.
- [19] Hartmann JM, Boulet C, Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Amsterdam:Elsevier; 2008.
- [20] Thibault F, Corretja B, Viel A, Bermejo D, Martínez RZ, Bussery-Honvault B. Linewidths of C₂H₂ perturbed by H₂: experiments and calculations from *ab initio* potential. *PCCP* 2008;10:5419-28.
- [21] Rohart F. Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: studies on CH₃F by millimeter wave coherent transients. *J Chem Phys* 1994;101:6475-86.
- [22] Köhler T, Mäder H. Measurement of speed dependent rotational relaxation rates using a microwave spectrometer with circular waveguide studies on nitrous oxide. *Mol Phys* 1995;86:287-300.
- [23] Cazzoli G, Cludi L, Cotti G, Degli Esposti C, Buffa G, Tarrini O. Self-collisional coupling and broadening in the asymmetric rotor CHF₂Cl. *J Chem Phys* 1995;102:1149-56.
- [24] Hartman JM, Bouanich JP, Jucks KW, Blanquet G, Walrand J, Bermejo D, Domenech JL, Lacombe N. Line-mixing effects in N₂O Q branches: model, laboratory and atmospheric spectra. *J Chem Phys* 1999;110:1959-68.
- [25] Shapiro DA, Ciuryáo R, Drummond JR, May AD. Solving the line-shape problem with speed-dependent broadening and shifting and with Dicke narrowing. I. Formalism. *Phys Rev A* 2001;65:012501. Ciuryáo R, Shapiro DA, Drummond JR, May AD. Solving the line-shape problem with speed-dependent broadening and shifting and with Dicke narrowing. II. Application. *Phys Rev A* 2001;65:012502.

- [26] D'Eu JF, Lemoine B, Rohart F. Infrared HCN lineshapes as a test of Galatry and speed-dependent Voigt profiles. *J Mol Spectrosc* 2002;212:96-110.
- [27] Buffa G, Dore L, Tinti F, M. Meuwly. Experimental and theoretical study of helium broadening and shift coefficients of HCO⁺ rotational lines. *ChemPhysChem* 2008;9:2237-44.
- [28] Rohart F, Wlodarczak G, Colmont JM, Cazzoli G, Dore L, Puzzarini C. Galatry versus speed-dependent Voigt profiles for millimeter lines of O₃ in collision with N₂ and O₂. *J Mol Spectrosc* 2008;251:282-92.
- [29] Tasinato N, Duxbury G, Langford N, Hay KG. An investigation of collisional processes in a Dicke narrowed transition of water vapor in the 7.8 Pm spectral region by frequency down-chirped quantum cascade laser spectroscopy. *J Chem Phys* 2010;132:044316.
- [30] Tasinato N, Hay KG, Langford N, Duxbury G, Wilson D. Time dependent measurements of nitrous oxide and carbon dioxide collisional relaxation processes by a frequency down-chirped quantum cascade laser: rapid passage signals and the time dependence of collisional processes. *J Chem Phys* 2010;132:164301.
- [31] Atkins, P. W.; De Paula J., *Chimica Fisica*, quarta edizione italiana, Zanichelli, 2004.
- [32] Tasinato N.; Regini G.; Stoppa P.; Pietropolli Charmet A.; Gambi A., *J. Chem. Phys.* **136**, 2012.
- [33] Deroche J. C.; Benichou E. K.; Guelachvili G., *Int. J. Infrared Millim. Waves* **7**, 1653, 1986.
- [34] Petersen J. C.; Igner D.; Duxbury G., *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 396, 1986.
- [35] Zerbetto S. C.; Vasconcellos E. C. C.; Zink L. R.; Evenson K. M., *Int. J. Infrared Mill. Waves* **18**, 2301, 1997.
- [36] Miller L. G.; Sasson C.; Oremland R. S., *Appl. Environ. Microbiol.* **64**(11):4357, 1998.
- [37] Tasinato N.; Pietropolli Charmet A.; Stoppa P.; Giorgianni S.; Buffa G., *J. Chem. Phys.* **132**, 2010.
- [38] Nummelin A.; Bergman P.; Hjalmarsen Å.; Friberg P., Irvine W. M.; Millar T. J; Ohishi M.; Saito S., *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **128**, 213 (2000).
- [39] P. Schilke, D. J. Benford, T. R. Hunter, D. C. Lis, and T. G. Phillips, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **132**, 281 (2001).
- [40] R. M. Nelson, A. L. Lane, D. L. Matson, F. P. Fanale, D. B. Nash, and T. V. Johnson, *Science* **210**, 784 (1980).
- [41] B. Bruno, C. de Bergh, B. Fegley, J.-P. Maillard, D. Crisp, T. Owen, J. B. Pollak, and D. Grinspoon, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1587 (1993).
- [42] D'Alessandro W.; Aiuppa A.; Bellomo S.; Brusca L.; Calabrese S.; Kyriakopoulos K.; Liotta

M.; Longo M., *J. Geo. Explo.*, **131**, 1-13, 2013.

[43] <http://www.minambiente.it>. (periodo consultazione: maggio 2013).

[44] W. G. Mankin, M. T. Coffey, and A. Goldman, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 179 (1992)

[45] A. Goldman, F. J. Murcray, C. P. Rinsland, R. D. Blatherwick, S. J. David, F. H. Murcray, and D. G. Murcray, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 183 (1992).

[46] King, G. W.; Hainer, R. M.; Cross, C. P., The asymmetric rotor. I. Calculation and symmetry classification of energy levels, *The Journal of Chemical Physics*, **11**, 1943, pp. 27 – 42.

[47] Hollas J. M., *High Resolution Spectroscopy*, Wiley, 2^a Edizione (1998).

[48] Xianglei H.; Yung Y. L., *Journal of the atmospheric science*, **61**, 2003, pp. 1630-1632.

[49] Varghese, P. L.; Hanson, R. K., Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution, *Applied Optics*, **23**, 1984, pp. 2376 – 2385.

[50] Hartmann, J.-M.; Boulet, C.; Robert, D., *Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments and models, consequences for applications*, Elsevier, New York 2008.

[51] Schoemaeker, R. L., *Coherent transient infrared spectroscopy*, *Laser and coherence spectroscopy*, Steinfeld, J. I. ed., Plenum Press., 1978, pp. 197 – 371.

[52] Smith, M. A. H.; Rinsland, C. P.; Fridovich, B.; Rao, K. N., Intensities and collision broadening parameters from infrared spectra, *Molecular spectroscopy: Modern research*, vol. III, Rao, K. N., Ed., Academic Press, Inc., London, 1985, pp. 111 – 248.

[53] Rautian, S. G.; Sobel'man, I. I., The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines, *Soviet Physics Uspekhi (English translation)*, **9**, 1967, pp. 701 – 716.

[54] Dicke, R. H., The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines, *Physical Review*, **89**, 1953, pp. 472 – 473.

[55] Lin, H.M.; Seaver, M.; Tang, K.Y.; Knight, A.E.W; Parmenter, S. C., *J. Chem. Phys.* **70** (12), (1979).

[56] Ciaffoni, L.; Cummings, B. L.; Denzer, W.; Peverall R.; Procter, S.R.; Ritchie, G.A.D., *Appl. Phys B*(2008) 92:627-633.

[57] Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B.

Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[58] Atkins, P.W.; De Paula, J.; Freidman, R., *Quanta Matter and Charge: a molecular approach to physical chemistry*, Oxford University Press (2008).

[59] Dunning, T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 1989, pp. 1007 – 1023.

[60] Becke, A. D., *J. Chem Phys* 1993, 98 5648.

[61] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys Rev B* 1988,37,785.

[62] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N.C., *Chemical Physics Letters* 393(2004) 51-57.

[63] Zhao, Y. ; Nathan, E. S.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* 2006, 2, 363-382.

[64] Grimme, S.; *J. Comput. Chem.* 27:1787-1799, 2006.

[65] Becke, A. D., *J. Chem Phys* 1997, 107, 8554.

[66] Bortoluzzi, M.; *Approccio qualitativo alla chimica computazionale*, Aracne Editrice (2009).

[67] Foresman, J. B.; Frisch, A, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian, Inc. 2^a Edizione (1996).

[68] Leach, A. R., *Molecular modelling: principles and applications*, Pearson Prentice, 2^a Edizione (2001).

[69] Mortimer, R. G., *Physical Chemistry*, 3^a Edizione, Elsevier Accademic Press, (2010).

[70] Holler, J. F.; Skoog, D. A.; Crunch, S. R., *Chimica analitica strumentale*, 2^a Edizione (2009).

[71] Tasinato, N., *Infrared Spectroscopy of Atmospherical and Astrophysical relevant Molecules: Spectral analysis, Line parameter retrievals and Study of collisional decay processes*, Tesi di Dottorato (2010).

[72] Demtröder, W., *Laser Spectroscopy, Vol. 1: Basic principles*, 4th edition, Springer, Berlin, 2008.

[73] Tasinato, N., *Molecular Physics* Vol 108, No 6, 20 March 2010, 677-685.

[74] Sauke, T. B.; Becker, J. F., *Modelling, measuring, and minimizing the instrument response function of a tunable diode laser spectrometer*, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **91**, 2005, pp. 453 – 484.

[75] Boys, S. F.; Bernardi, F., *Mol. Phys.* 1970, Vol. 19, No 4, 553-566.

[76] Tasinato N. et al., *N₂, O₂ and He collision-induced broadeninof sulfure dioxide ro-vibrational*

lines in the 9.2 μm atmospheric window; (articolo in corso di stampa).

[77] Caminati, W.; Melandri, S.; Moreschini, P.; Favero, P. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, No 19.

[78] Blanco, S.; Lopez, J. C.; Lesarri, A.; Alonso, J. L., *J. Mol. Struct.* 612 (2002) 255-260.

[79] Hobza, P.; Spirko, V.; Selzle, H. L.; Schlang, E.W., *J. Phys. Chem. A*, 102, No 15, (1998).

[80] Barry et al. *PCCP* 5, 2003 p. 3106.

[81] Bone et al. *J. Chem. Phys.* 96, 1992, p. 8390.

[82] Taleb-Bendiab, *J. Chem. Phys.* 94, 1991, p. 6956.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Prof. Stoppa Paolo, il Dott. Tasinato Nicola e l'intero gruppo di Spettroscopia Molecolare e Computazionale del DSMN dell'Università Ca' Foscari di Venezia per avermi concesso la possibilità di partecipare a questo progetto di ricerca e per avermi seguito ed aiutato nel corso di questo lungo periodo. Un sentito ringraziamento va inoltre a Stark, Jarvis, Capitan America, la Vedova Nera e Lanterna Verde per il supporto tecnologico-computazionale. Porgo un caro ringraziamento alla mia famiglia che mi è stata vicina in tutti i momenti lieti, ma soprattutto nei momenti più difficili di questo lungo percorso universitario che si sta concludendo. Ringrazio infine Daniele per avermi sempre supportato e sopportato con pazienza ed affetto!