



Università Ca' Foscari Venezia

DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E
NANOSISTEMI

Corso di Laurea Magistrale in Chimica

Tesi di Laurea

Riflettanza Diffusa nell'IR (DRIFT) applicata
all'adsorbimento di inquinanti atmosferici su TiO_2

Relatore: Prof. Paolo Stoppa

Correlatori: Dott. Andrea Pietropolli Charmet

Dott. Nicola Tasinato

Laureando: Daniele Moro

Matricola: 815714

ANNO ACCADEMICO 2012 - 2013

Audentes fortuna iuvat

Virgilio (Eneide, X, 284)

INDICE

Introduzione	1
Scopo	2

PARTE I: TEORIA

1 CLOROTRIFLUOROETILENE E TRIFLUOROETILENE	3
1.1 Generalità sulle molecole	3
1.2 Chimica atmosferica	5
1.3 Effetti sulla salute	5
2 ANIDRIDE SOLFOROSA	7
2.1 Generalità sulla molecola	7
2.2 Sorgenti di SO ₂	8
2.3 Chimica atmosferica	8
2.4 Effetti sulla salute	9
3 OSSIDO NITROSO	12
3.1 Generalità sulla molecola	12
3.2 Sorgenti di N ₂ O	13
3.3 Chimica atmosferica	13
3.4 Effetti sulla salute	14
4 VIBRAZIONI MOLECOLARI	16
4.1 Approssimazione armonica	16
4.2 Anarmonicità	18
4.3 Risonanza di Fermi	20
4.4 Applicazioni alla catalisi eterogenea	21
5 ADSORBIMENTO GAS-SOLIDO	23
5.1 Superfici dei solidi	23
5.2 Adsorbimento	25
5.3 Biossido di Titanio TiO ₂	26
5.4 Chimica Superficiale	27
5.5 Applicazioni TiO ₂	29
6 SIMULAZIONE COMPUTAZIONALE	33
6.1 Equazione di Schrödinger	33
6.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer	34
6.3 Teoria Hartree-Fock	35
6.4 Teoria del Funzionale di Densità	39
6.5 Sistemi Periodici	43
6.6 Basis Set	46
6.7 BSSE	47
6.8 Ottimizzazione Geometrica e Calcolo delle Frequenze	47
6.9 Approcci all'Adsorbimento	49

PARTE II: LAVORO SPERIMENTALE

7	STRUMENTAZIONE E PROCEDURA SPERIMENTALE	52
7.1	Spettroscopia in Trasformata di Fourier (FTS) nell'infrarosso	52
7.2	Riflettanza Diffusa (DR)	56
7.3	Configurazione Strumentale	57
7.4	Procedura Sperimentale	61
7.5	Validazione metodo	64
7.6	Prodotti Utilizzati	74
8	ADSORBIMENTO C₂F₃Cl	76
9	ADSORBIMENTO C₂F₃H	85
10	ADSORBIMENTO SO₂	96
11	ADSORBIMENTO N₂O	108
	Conclusioni	117

INTRODUZIONE

La consapevolezza della fragilità degli ecosistemi nei confronti delle attività umane e la rinnovata sensibilizzazione per il rapporto uomo - pianeta terra hanno dato notevole impulso allo sviluppo ed alla ricerca di tecnologie nella direzione dell'integrazione delle attività antropiche nell'ecosistema naturale. In un tale contesto, la crescente preoccupazione delle comunità scientifiche e delle strutture governative internazionali, in merito ai cambiamenti climatici causati in larga misura dal depauperamento ambientale indotto dalla moderna industrializzazione, hanno condizionato la necessità di una più accurata conoscenza della chimica e della chimica-fisica dell'atmosfera e di uno sviluppo di tecnologie ecosostenibili che permettano di limitare l'impatto ambientale provocato dall'uomo. Tra queste figura la fotocatalisi in fase eterogenea e più nello specifico la realizzazione di reazioni su superfici catalitiche promossa dalla radiazione solare finalizzata alla rimozione di inquinanti atmosferici per ossidazione. Il biossido di titanio TiO_2 , come fotocatalizzatore e mezzo di supporto per catalizzatori, rappresenta la scelta che meglio interpreta le necessità di questo nuovo millennio: nessuna pericolosità per l'uomo e relativa abbondanza sulla crosta terrestre. Per tali motivi e grazie alle sue proprietà fotoelettriche e fotochimiche, uno dei maggiori ambiti di ricerca e dei più promettenti ed efficaci impieghi del TiO_2 riguarda la sua capacità di promuovere la fotodegradazione degli inquinanti atmosferici con particolare enfasi ai composti organici. Come verrà illustrato più dettagliatamente nei capitoli seguenti, l'irraggiamento del TiO_2 ad opera della luce solare può provocare la formazione di portatori di carica che, migrando sulla superficie, attaccano le specie adsorbite e possono portare alla completa degradazione dei composti organici in CO_2 ed H_2O . In questo contesto si inserisce l'analisi delle superfici, con lo scopo di comprendere il comportamento di gas lesivi per l'ecosistema in presenza di questo materiale. L'arsenale di metodi strumentali a disposizione è variegato, ma questo lavoro di tesi è focalizzato sulle possibilità offerte dalla spettroscopia in riflettanza diffusa nel medio infrarosso, meglio nota con l'acronimo DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Dal confronto e dall'integrazione del dato sperimentale con la simulazione dell'interazione molecola-superficie mediante tecniche di chimica quantistica computazionale, sia molecolari che periodiche, è possibile sviluppare dei modelli che permettono di interpretare in modo coerente le osservazioni sperimentali. I modelli che trovano riscontro con il dato sperimentale consentono quindi di esplorare la dimensione microscopica delle molecole, conducendo alla formulazione di un meccanismo di adsorbimento, il quale, in ultima analisi rappresenta il primo stadio reattivo nel processo di degradazione fotocatalitica. Da quanto detto emerge che la comprensione delle modalità con cui avvengono queste interazioni rappresenta la conditio sine qua non per estendere l'impiego della tecnologia fotocatalitica ed è quindi fondamentale per il progresso verso la salvaguardia ambientale.

SCOPO

Come già accennato, lo scopo di questa Tesi di Laurea Magistrale è lo studio dell'adsorbimento di inquinanti atmosferici sulla superficie del biossido di titanio.

Le indagini sperimentali saranno condotte mediante la spettroscopia DRIFTS impiegando la strumentazione installata presso i laboratori del Gruppo di Spettroscopia Molecolare e Computazionale di questo Dipartimento. A tal fine sarà messa a punto e validata la procedura sperimentale per lo studio dell'interazione molecola-superficie mediante l'accessorio DRIFT e la relativa camera ambientale di recente acquisto. I risultati ottenuti dall'analisi degli spettri acquisiti in laboratorio saranno confrontati ed interpretati sulla base di calcoli quantomeccanici ab initio condotti adottando sia l'approccio periodico che l'approccio a cluster.

In particolare, le molecole che saranno oggetto di studio sono trifluoroetilene, clorotrifluoroetilene, anidride solforosa e protossido d'azoto.

PARTE I

TEORIA

1

CLOROTRIFLUOROETILENE

E

TRIFLUOROETILENE

1.1 Generalità sulle molecole

Il trifluoroetilene ed il clorotrifluoroetilene sono due molecole organiche appartenenti alla classe delle olefine ed a temperatura e pressione ambiente sono in forma gassosa. La loro formula di struttura è data in figura 1:



Figura 1: formule di Lewis di trifluoroetilene e clorotrifluoroetilene rispettivamente

I parametri strutturali relativi a queste olefine alogenate sono esposti nelle tabelle 1 e 2 [1,2]:

C_2F_3H	
Lunghezze di legame (Å)	
$C_1 - F^a$	$1,316 \pm 0,011$
$C_2 - F_3$	$1,342 \pm 0,024$
$C_1 = C_2$	$1,341 \pm 0,012$
$C_2 - H$	$1,100 \pm 0,020$
Angoli di legame (°)	
$C_2 - C_1 - F_1$	$123,1 \pm 1,5^\circ$
$C_2 - C_1 - F_2$	$124,0 \pm 0,6^\circ$
$C_1 - C_2 - F_3$	$120,0 \pm 0,7^\circ$
$C_1 - C_2 - H$	$124,0 \pm 1,7^\circ$

Tabella 1: parametri strutturali di C_2F_3H [1]; ^ale lunghezze dei legami geminali sono assunte equivalenti

**Lunghezze di legame ($\pm 0,05 \text{ \AA}$)**

$\text{C}_1 - \text{F}_1$	1,323
$\text{C}_1 - \text{F}_2$	1,328
$\text{C}_2 - \text{F}_3$	1,328
$\text{C}_1 = \text{C}_2$	1,310
$\text{C}_2 - \text{Cl}$	1,700

Angoli di legame ($\pm 0,2^\circ$)

$\text{C}_2 - \text{C}_1 - \text{F}_1$	125,0
$\text{C}_2 - \text{C}_1 - \text{F}_2$	123,6
$\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{F}_3$	124,5
$\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{Cl}$	123,3

Tabella 2: parametri strutturali di $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ [2]

Di seguito vengono riportati alcuni dati chimico-fisici di interesse [3,4,5]:



Grandezza	Valore
Temperatura di Ebollizione (T_{boil})	216 K
Temperatura di Fusione (T_{fus})	195 K
Entalpia di formazione standard ($\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$)	-474 kJ mol ⁻¹

Tabella 3: dati chimico-fisici rilevanti per $\text{C}_2\text{F}_3\text{H}$ [3, 4];

Grandezza	Valore
Temperatura di Ebollizione (T_{boil})	245 K
Temperatura di Fusione (T_{fus})	115 K
Entalpia di formazione standard ($\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$)	-510 kJ mol ⁻¹

Tabella 4: dati chimico-fisici rilevanti per $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ [3, 5];

Entrambe queste molecole trovano impiego in ambito industriale come monomeri per la sintesi di polimeri fluorurati, che vengono poi impiegati per la produzione di plastiche e guarnizioni. Il trifluoroetilene è impiegato per la sintesi del copolimero poli(vinilidene trifluoroetilene), che ha la particolare caratteristica di essere elettroattivo (EAP, electroactive polymers), perciò trova impiego nel campo della scienza medica, per attuatori elettromeccanici e per sensori robotici [6]. Questa molecola infine viene utilizzata come reagente in sintesi organica [7]:

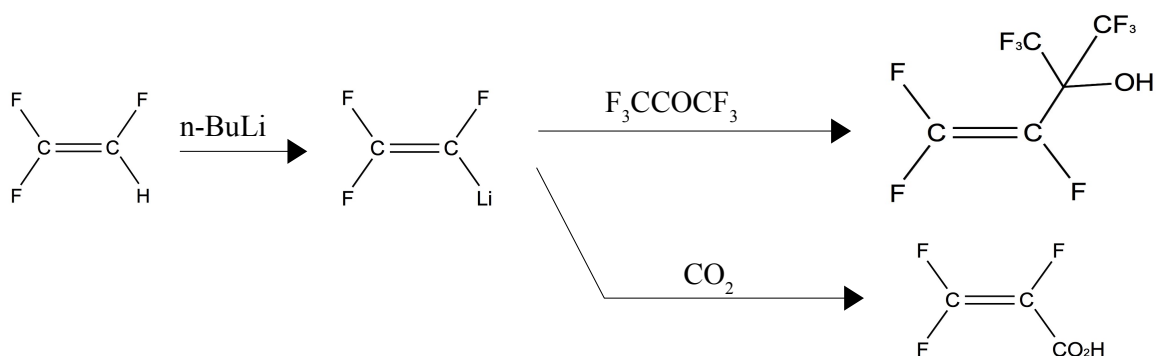


Figura 2: schema della reattività di C_2F_3H [7];

Il clorotrifluoroetilene è impiegato per la sintesi di poli(clorotrifluoroetilene) (PCTFE), materiale polimerico dalle caratteristiche meccaniche, chimiche e termiche uniche; commercialmente è noto con il nome di Kel-F. La sua bassissima permeabilità a gas e liquidi fa sì che venga utilizzato per guarnizioni, valvole, pompe e compressori. Storicamente ha avuto un ruolo rilevante, in quanto, fu impiegato dagli scienziati del Progetto “Manhattan” per contenere l'altamente corrosivo UF_6 utilizzato negli impianti per l'arricchimento del ^{235}U [8].

1.2 Chimica atmosferica

Il principale contributo del clorotrifluoroetilene e del trifluoroetilene alla chimica dell'atmosfera è dato dalla termolisi dei polimeri che li contengono. Come già affermato, essi vengono impiegati in ambienti ad elevate temperature e ciò porta al rilascio di radicali, massimamente di difluorocarbeni e loro concatenazioni. Attraverso una successiva serie di reazioni nella troposfera, coinvolgenti radicali H ed OH, si ottengono come prodotto acido trifluoroacetico ed acidi carbossilici policlorofluoro e polifluoro a lunga catena. Queste molecole vengono restituite all'ambiente tramite le precipitazioni, portando a possibili impatti sull'ambiente e sulla salute dell'uomo [9].

1.3 Effetti sulla salute

Il trifluoroetilene non presenta rischi cronici riconosciuti, tuttavia una sovraesposizione ha effetto anestetico e diminuisce la lucidità mentale; non sono noti gli effetti cronici [10]. Il clorotrifluoroetilene provoca danni ai reni ed al fegato, è irritante per gli occhi ed i tessuti cutanei ed ad alti livelli di esposizione provoca aritmia cardiaca [5].

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Journal of Molecular Structure, V. Mom et al., 1980, pp 95-103, 62]
- [2] [Chemical Physics, N. Tassinato et al., 2012, pp 55-64, 397]
- [3] [NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2013]
- [4] [http://www.halocarbon.com/halocarbon_media/Trifluoroethylene_232.pdf]
- [5] [<http://www.honeywell.com/sites/servlet/com.merx.npoint.servlets.DocumentServlet?docid=D83C56B7E-4E8F-B44C-462F-0900F7C4E9E1>]
- [6] [Sensors and actuators A, Z.-Y. Cheng, 2001, pp 138-147, 90]
- [7] [Journal of Organic Chemistry, F. G. Drakesmith, 1968, p 286, 33]
- [8] [Chemical Physics, N. Tassinato, 2012, pp 55-64, 397]
- [9] [Nature, D. A. Ellis, 2001, pp 321-324, 412]
- [10] [http://www.halocarbon.com/halocarbon_media/Trifluoroethylene_190.pdf]

ANIDRIDE SOLFOROSA

2.1 Generalità sulla molecola

L'anidride solforosa è un gas (a temperatura e pressione ambiente) dall'odore pungente, tossico per inalazione ed ha la capacità di provocare ustioni. Lo zolfo è nello stato di ossidazione +IV e la molecola ha a disposizione doppietti liberi che possono agire da base di Lewis e può formare complessi con un gran numero di metalli legandosi in modi differenti. Con i metalli di transizione agisce prevalentemente da base di Lewis, legando lo zolfo al centro metallico [1]. Viene utilizzata in molte produzioni industriali, inoltre trova impiego come riducente, decolorante e refrigerante. La figura 1 mostra la formula di struttura di Lewis dell'anidride solforosa:

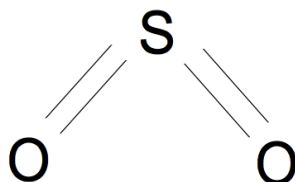


Figura 1: formula di Lewis di SO₂

I parametri strutturali sono riportati in tabella 1 [2]:

Lunghezze di legame (Å)	
S – O ^a	1,4343 ± 0,0003
Angolo di legame (°)	
O – S – O	119,5 ± 0,3 °

Tabella 1: parametri strutturali SO₂ [2]; ^a a causa della simmetria i legami S – O sono equivalenti;

In forma liquida è un buon solvente, nonostante induca debolmente la ionizzazione, dissolvendo molte sostanze organiche ed inorganiche. In presenza di umidità dà luogo a soluzioni ossidanti che agiscono sul contenitore metallico in cui è contenuta liberando idrogeno, estremamente infiammabile. Si presentano in tabella 1 le principali caratteristiche chimico fisiche [3,4]:

Grandezza	Valore
Temperatura di Ebollizione (T_{boil})	263.15 K
Temperatura di Fusione (T_{fus})	200.75 K
Temperatura Critica (T_c)	430.34 K
Entalpia di formazione standard ($\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$)	-296.84 kJ mol ⁻¹
Temperatura al punti triplo (T_{tr})	197.64 K
Pressione al punto triplo (P_{tr})	0.0167 bar

Tabella 2: dati chimico-fisici rilevanti per SO₂ [3,4];

2.2 Sorgenti di SO₂ [5]

L'emissione di anidride solforosa nell'ambiente può essere classificata sulla base del genere di emissione: antropica o naturale.

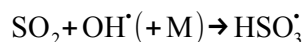
Le sorgenti naturali di SO₂ sono i camini vulcanici, il materiale organico in decomposizione e l'ossidazione di dimetilsolfuro emesso dall'oceano. Sebbene le eruzioni vulcaniche non siano particolarmente frequenti, esse rimangono una delle fonti naturali principali di SO₂. Per quanto concerne il materiale organico, esso è una sorgente di anidride solforosa indiretto: la decomposizione sul terreno od in mare porta al rilascio di H₂S che dopo poche ore viene ossidato e porta alla formazione di SO₂.

Le sorgenti antropiche contribuiscono all'emissione tanto quanto quelle naturali e sono identificate nella combustione di carburanti fossili (per il 75-85% del totale), nel refining petrolifero e nelle fusioni metallurgiche. Si stima che il 93% dell'emissione antropica di SO₂ sia da imputare all'emisfero boreale.

2.3 Chimica Atmosferica [5]

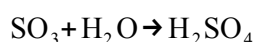
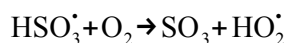
Dopo che l'anidride solforosa è stata rilasciata nell'ambiente vari processi prendono piede, portandone alla conversione e/o rimozione dall'atmosfera: ossidazione, wet-dry deposition ed adsorbimento da parte del suolo e di vegetali. È stato stimato che il 10% del gas emesso viene rimosso per mezzo di ossidazione a solfato ed acido solforico, mentre i meccanismi predominanti sono la wet o dry deposition e l'adsorbimento.

Il processo di ossidazione può avere luogo in modo omogeneo in fase gassosa e liquida, oppure eterogeneamente sulla superficie di particolato, tuttavia è possibile una commistione di queste tre modalità. L'ossidazione in fase gassosa può avvenire tramite tre diversi meccanismi. Il primo vede coinvolti intermedi reattivi generati fotochimicamente, il più importante dei quali è il radicale idrossilico, secondo la seguente reazione:



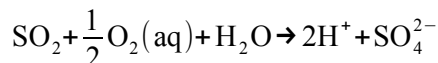
Equazione 1: meccanismo di ossidazione di SO₂ in fase gassosa

in cui M rappresenta un'altra molecola, per esempio N₂, O₂ o H₂O presenti in aria. Il radicale così formato può reagire ulteriormente seguendo molti cammini di reazione diversi, dove il più rilevante è costituito da:



Equazione 2: reattività del radicale formatosi in equazione 1

Il secondo prevede l'impiego di specie reattive generate termicamente, quali alcheni, N₂O₅ e NO₃. Nel caso delle olefine si considera che tale processo sia favorito in ambienti urbani o industriali nei quali la loro concentrazione è sufficiente per il decorso della reazione; gli ossidi di azoto invece sono meno efficaci. Il terzo ed ultimo processo riguarda l'ossidazione diretta di anidride solforosa eccitata dalla radiazione solare con O₂ per dare SO₃, che reagisce poi con il vapore acqueo e viene trasformata in H₂SO₄. In fase liquida l'SO₂ viene ossidata cataliticamente nelle gocce di acqua presenti nelle nubi, nelle nebbie e sulla superficie dei corpi d'acqua dalla seguente reazione:



Equazione 3: meccanismo di ossidazione di SO₂ in fase liquida

Il catalizzatore può essere rappresentato da NH₄⁺ o da uno ione di certi metalli di transizione oppure da una particella di particolato atmosferico sul quale può condensare una goccia. Questo tipo di reazioni è fortemente influenzato da pH, forza ionica e temperatura.

La wet deposition è un processo che rimuove l'anidride solforosa direttamente all'interno delle nuvole oppure per dilavamento per precipitazioni. La rimozione ad opera del corpo nuvoloso prevede la formazione di specie solfato come nuclei di condensazione e la successiva coagulazione, mentre nel dilavamento le gocce di pioggia intercettano le particelle recanti l'SO₂. La dry deposition, infine, rappresenta la raccolta di anidride solforosa gassosa ed adsorbita sul particolato direttamente sul suolo o sulle superfici acquose per sedimentazione gravitazionale.

2.4 Effetti sulla Salute

L'inalazione di SO₂ presenta la sua massima pericolosità attraverso la bocca, in quanto il naso agisce da "adsorbente", rimuovendola dall'aria inalata ed impedendone la penetrazione attraverso le vie aeree: studi riportano che una volta giunta nei polmoni è in grado di permanere per almeno una

settimana [5]. L' SO_2 è quindi disciolta sulle superfici acquose del sistema respiratorio come solfito e bisolfito, quindi trasportata in tutto il corpo attraverso il sistema sanguigno. I suoi effetti acuti sono broncocostrizioni, resistenza al flusso respiratorio e aumento della produzione di muco. Gli effetti cronici comprendono rigonfiamento della mucosa, significativa compromissione delle funzioni polmonari e danneggiamento delle vie respiratorie [5]. Il suo valore limite di soglia per l'esposizione individuale è di 2 ppm [4].

BIBLIOGRAFIA

[1] [Advanced Inorganic Chemistry, F. A. Cotton et G. Wilkinson, 1972 3[^]Ed, John Wiley & Sons]

[2] [Journal of Chemical Physics, C.H. Holder et al., 1981, pp 5323-5325, 75]

[3] [NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2010]

[4] [Scheda di Sicurezza SIAD, http://www.siad.com/docs_siad_ita/MS113.pdf, 2006]

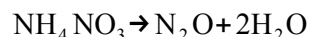
[5] [Sulphur Dioxide: environmental effects, fate and behaviour,
<http://environment.gov.ab.ca/info/library/6615.pdf>]

3

OSSIDO NITROSO

3.1 Generalità sulla molecola

L'ossido nitroso N_2O , noto anche come protossido d'azoto, è un gas incolore dall'odore leggermente dolce che può essere preparato con la seguente reazione:



Equazione 1: reazione di preparazione di N_2O

decomponendo cioè il sale fuso di nitrato d'ammonio a $280^\circ C$ (attenzione poiché la fusione avviene a $169^\circ C$ [1], ma per forte riscaldamento oltre i $300^\circ C$ si ha il rischio di esplosione [2]). Un sottoprodotto è l'ossido nitrico NO , che può essere rimosso per passaggio su solfato ferroso $FeSO_4$. La figura 1 riporta le formule di Lewis di risonanza per l' N_2O :

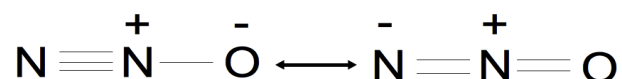


Figura 1: formule di Lewis di N_2O

In tabella 1 sono mostrati i parametri strutturali per l'ossido nitroso [3]:

Lunghezze di legame (Å)	
N – N	1,1310
N – O	1,1918

Tabella 1: parametri strutturali per N_2O [3]

L' N_2O è lineare e l'azoto è nello stato di ossidazione +I. La molecola è relativamente poco reattiva a temperatura e pressione ambientali: in queste condizioni è inerte nei confronti di alogeni, metalli alcalini ed ozono. L'ossido nitroso è impiegato nella produzione della sodio azide NaN_3 , sostanza che gonfia gli airbag delle automobili, con la reazione:



Equazione 2: reazione di sintesi di NaN_3

Gli impieghi principali sono quello di propellente per le bombolette di panna montata, per la sua inerzia chimica, e quello di anestetico in ambito dentistico; esso provoca euforia perciò è anche chiamato gas esilarante. In tabella 2 sono presentati i dati chimico-fisici più importanti per l'ossido nitroso [4,5]:

Grandezza	Valore
Temperatura di Ebollizione (T_{boil})	185 K
Temperatura di Fusione (T_{fus})	183 K
Temperatura Critica (T_c)	309 K
Entalpia di formazione standard ($\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$)	82,05 kJ mol ⁻¹

Tabella 2: dati chimico-fisici rilevanti per N₂O [4,5];

Ad elevata temperatura la molecola si decompone in N₂ ed O₂ e questa reazione viene sfruttata nella sovralimentazione chimica dei motori a scoppio. L'aria è costituita dal 20% in peso di ossigeno, mentre il protossido di azoto dal 36%: l'N₂O immesso nel motore fornisce il 16% in peso di ossigeno in più per la combustione, portando ad un incremento di cavalli fino al 50-60%. Questo accorgimento fu escogitato durante la seconda guerra mondiale per i motori degli aeroplani da combattimento [6].

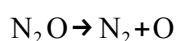
3.2 Sorgenti di N₂O [7]

L'emissione di N₂O nell'atmosfera è classificabile sulla base della sua origine, antropica o naturale. Il contributo antropico all'ossido nitroso proviene da diverse fonti: la combustione di carburanti fossili dà come prodotto proprio questo gas, anche se il volume emesso dipende dal tipo di combustibile coinvolto; le marmitte catalitiche possono promuoverne la formazione, ma recenti sviluppi stanno invertendo tale tendenza. L'ossidazione catalitica di NH₃ nella produzione di acido nitrico dà come sottoprodotto N₂O, che viene allontanato e rilasciato; il protossido d'azoto è scarto anche della sintesi di acido adipico, utilizzato per produrre nylon e svariati altri materiali.

Il contributo naturale è dato dal ciclo dell'azoto che coinvolge le principali sostanze azotate del pianeta: il protossido di azoto viene prodotto come parte di questo processo nelle fasi di nitrificazione e denitrificazione ad opera dei batteri. I composti azotati provengono dal letame e dalle urine degli allevamenti animali, dalle piante e dagli oceani.

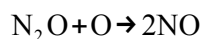
3.3 Chimica atmosferica [8]

Il protossido di azoto è pressoché inerte nella bassa atmosfera, ma una volta raggiunta la stratosfera (da 12 a 50 Km di quota) è decomposto per fotolisi:



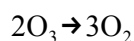
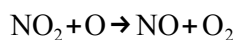
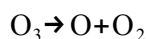
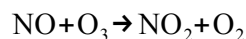
Equazione 3: reazione di decomposizione per fotolisi di N₂O nella stratosfera

questa reazione coinvolge l'80% dell'ossido nitroso. Il restante 20% reagisce con l'O prodotto:



Equazione 4: reazione di N_2O con O prodotto in equazione 2

L'effetto totale è la trasformazione completa di tutto l'ossido nitroso giunto fino alla stratosfera. L'ossido nitrico prodotto a partire da N_2O reagisce quindi con O_3 distruggendolo con una serie di reazioni:



Equazione 5: serie di reazioni con cui N_2O distrugge l'ozono

Il tempo di residenza medio di NO nella troposfera è troppo basso affinché possa raggiungere la stratosfera e contribuire alla conversione dell'ozono, pertanto esso proviene tutto dal protossido di azoto. L'ipozotite NO_2 viene poi eventualmente rimosso per reazione con l'idrossile OH e dare acido nitrico.

3.4 Effetti sulla salute [4]

L' N_2O non presenta rischi acuti per la salute, in caso contrario non potrebbe trovare gli impieghi succitati, ma manifesta rischi cronici. Un'elevata esposizione (superiore alle 3000 ore) porta a danni a fegato e reni ed a danni neurologici che si manifestano con sonnolenza e formicolio alle estremità, debolezza e depressione. L'ossido nitroso disattiva la vitamina B12, cofattore essenziale per molti enzimi ed alla sua esposizione è associata l'aumentata incidenza degli aborti spontanei.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Scheda di sicurezza, <http://www.zetalab.it/schede/x131135.pdf>]
- [2] [Chimica Inorganica, J.D. Lee]
- [3] [Journal of Chemical Physics, B.R. Miller et al., 1985, pp 939-944, 89]
- [4] [<http://www.premusa.com/Downloadablefiles/medical/iSi%20N2O%20MSDS%20-%20UN%202037.pdf>]
- [5] [NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2010]
- [6] [<http://www.wroar.net/pages/sovralimentazione-motori-1.html>]
- [7] [<http://www.bcise.com/CurrentIssuePapers/Nitrous-Oxide.pdf>]
- [8] [Ozone, <http://www.biology.ualberta.ca/courses.hp/biol340/ozone.pdf>]

VIBRAZIONI MOLECOLARI

La spettroscopia vibrazionale ha come pilastro fondamentale l'osservazione e l'analisi delle transizioni tra stati vibrazionali molecolari; affinché ciò sia possibile è necessario conoscere il modo in cui i livelli energetici sono organizzati e quali sono le transizioni permesse. Questo insieme di informazioni è ottenuto con un approccio quanto meccanico e con l'introduzione di alcune approssimazioni.

4.1 Approssimazione Armonica [1,2]

Per poter descrivere fisicamente lo stato energetico di una molecola in vibrazione bisogna innanzitutto impostarne la corretta equazione di Schrödinger dello stato stazionario e perfezionarne l'integrazione, ottenendo le autofunzioni e la corretta espressione per gli autovalori. Si consideri come modello la molecola biatomica, per la quale l'energia potenziale è rappresentata dalla seguente curva in nero:

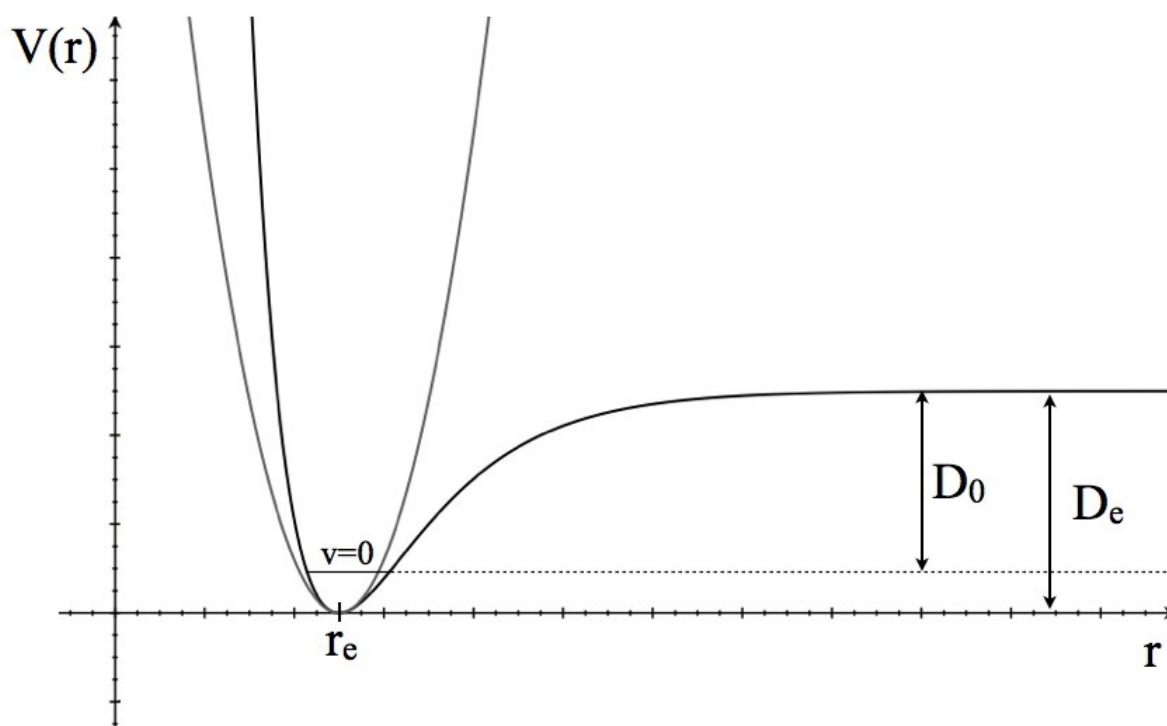


Figura 1: curva di energia potenziale vera (in nero) contro l'approssimazione armonica (in grigio); sono evidenziate anche le energie di dissociazione D_e e D_0

L'espressione da impiegare per l'energia potenziale nel relativo operatore può essere ottenuta considerando l'espansione in serie di Taylor della curva sopra riportata centrata nel punto di minimo:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 \quad \text{Con } x = r - r_e$$

Equazione 1: espansione in serie di Taylor dell'energia potenziale

dove r_e è la lunghezza di legame di equilibrio e corrisponde al minimo valore di energia potenziale della molecola. Il primo termine del membro di destra può essere arbitrariamente posto uguale a zero ed il secondo è nullo poiché trattasi di punto estremo (di minimo). Il termine rimanente viene interpretato come una costante di forza, dando origine all'approssimazione armonica:

$$V(r) = \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{con } k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0$$

Equazione 2: approssimazione armonica dell'energia potenziale

L'effetto di questa asserzione è che la curva di energia potenziale viene approssimata da una parabola centrata nel punto di minimo, pertanto l'accordo con il valore effettivo sarà tanto maggiore quanto più gli spostamenti da tale punto sono piccoli. L'introduzione di tale espressione per l'operatore di energia potenziale nell'equazione di Schrödinger porta a:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi$$

Equazione 3: equazione di Schrödinger per la molecola biatomica in moto vibrazionale

In questa espressione la lettera greca μ indica la massa ridotta tra i due nuclei. Questa equazione differenziale ordinaria del secondo ordine può essere risolta, ottenendo in entrambi i casi per i livelli energetici la seguente espressione, in termini di numero d'onda $\tilde{\nu}$:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} \quad \text{con } \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad \text{e } \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Equazione 4: livelli energetici vibrazionali espressi come numero d'onda

Il numero quantico vibrazionale v può assumere tutti i valori interi positivi compreso lo zero. Ora non resta che determinare le transizioni permesse tra gli stati vibrazionali dati dall'espressione appena esplicitata: per fare ciò è necessario il momento dipolare di transizione. Per comprenderne il significato è possibile fare il seguente ragionamento classico: affinché la radiazione elettromagnetica sia assorbita e dia luogo ad una transizione, è necessario che il momento dipolare molecolare sia variabile; in tal modo radiazione elettromagnetica e momento dipolare possono interagire reciprocamente. La traduzione quantomeccanica di tale affermazione risiede nel momento dipolare di transizione, che è un vettore nello spazio tridimensionale: affinché la transizione possa avvenire esso deve essere non nullo in almeno una delle sue componenti. La conseguenza di quanto affermato è la seguente:

$$\mu = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad \rightarrow \quad \Delta v = \pm 1$$

Equazione 5: momento dipolare di transizione e regole di selezione; ψ_f^* è la funzione d'onda dello stato finale della transizione; ψ_i è la funzione d'onda dello stato iniziale della transizione

Le transizioni permesse, in assorbimento od emissione, sono solo quelle che coinvolgono una variazione unitaria del numero quantico vibrazionale. Poiché a temperatura ambiente la maggior parte delle molecole è nel proprio stato fondamentale, la transizione dominante sarà $v_f=1 \leftarrow v_i=0$, detta *fondamentale*; per le transizioni aventi v_i diverso da zero parla invece di *bande calde*.

4.2 Anarmonicità [2]

L'accordo tra la curva di energia potenziale reale e quella approssimata armonicamente è consistente fintantoché la distanza tra i due nuclei è prossima a quella di equilibrio, ma a mano a mano che ci si discosta da questa posizione emergono delle incongruenze: per r prossimo a zero l'energia potenziale va ad infinito troppo poco ripidamente, mentre per r tendente ad infinito la parabola non rappresenta la dissociazione di legame, presentando un potenziale ancora in crescita. Al fine di migliorare tale risultato è necessario prendere in considerazione nello sviluppo di Taylor dell'energia potenziale termini superiori al secondo, introducendo così l'anarmonicità; tali termini indicano che la forza di richiamo non è più proporzionale allo spostamento. Un modo per tenere conto di queste caratteristiche ed avvicinarsi ad una espressione dei livelli energetici più realistica è quello di utilizzare un'espressione per l'energia potenziale che meglio interpreti le criticità sopra evidenziate. Una funzione che risponde a queste caratteristiche è quella di Morse:

$$V = hcD_e (1 - e^{-ax})^2 \quad \text{con } a = \left(\frac{\mu \omega^2}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Equazione 6: equazione di Morse per l'energia potenziale della molecola biatomica

dove x ha lo stesso significato visto sopra. Dopo essere stata introdotta nell'equazione di Schrödinger, si ottiene come risultato per i livelli energetici la seguente espressione:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e \tilde{\nu} \quad \text{con } x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu \omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}$$

Equazione 7: livelli energetici vibrazionali espressi come numero d'onda

nella quale x_e assume il significato di *prima costante di anarmonicità*; anche in questo caso il numero quantico vibrazionale v assume tutti i valori interi positivi compreso lo zero. L'intervallo tra i livelli energetici non è costante come per l'approssimazione armonica ed al limite della dissociazione essi raggiungono un continuo. L'espressione dei livelli energetici ottenuta con il potenziale di Morse dà risultati corretti, ma per poter coinvolgere l'anarmonicità è più conveniente

considerare questa espressione come un'espansione in serie di potenze, ottenendo:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{v} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{v} + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y_e \tilde{v} + \dots$$

Equazione 8: livelli energetici vibrazionali espressi in numero d'onda come serie di potenze

per la quale y_e assume il significato di *seconda costante di anarmonicità*. La presenza dell'anarmonicità rende possibili delle transizioni altrimenti vietate, caratterizzate da $\Delta v > 1$, dette *armoniche superiori* e le bande corrispondenti, molto più deboli delle fondamentali sono chiamate *sovratoni*.

Quanto detto finora fa riferimento al modello di una molecola biatomica, per la quale è possibile un solo modo vibrazionale (lo stretching del legame); in generale per molecole con un numero N di atomi esistono $3N-6$ modi vibrazionali, ridotti a $3N-5$ se la molecola è lineare. In questa circostanza l'energia potenziale non è più rappresentabile da una curva, ma da un'ipersuperficie in uno spazio avente $3N-5$ (o $3N-4$) dimensioni. Si tratta quindi di un campo scalare il cui dominio è dato dall'insieme delle coordinate interne¹ di vibrazione R_i che, tenendo conto dell'anarmonicità, può essere rappresentato dalla seguente espressione:

$$V = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} f_{i,j} R_i R_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} f_{i,j,k} R_i R_j R_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} f_{i,j,k,l} R_i R_j R_k R_l + \dots$$

Equazione 9: energia potenziale per una generica molecola poliatomiche

nella quale f rappresenta la costante di forza. Il termine quadratico è il contributo del campo di forza armonico, mentre i restanti sono i contributi del terzo e quarto ordine. La soluzione dell'equazione di Schrödinger con questa espressione per il potenziale dà:

$$\sum_i G(v_i) = \sum_i \tilde{v} \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_{i < j} x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \left(v_j + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

Equazione 10: livelli energetici per molecole poliatomiche

dove le x_{ij} assumono il significato delle costanti di anarmonicità. Questa forma dei livelli energetici è valevole per quelle molecole in cui tutte le vibrazioni non sono degeneri; in caso contrario la struttura va modificata introducendo il grado di degenerazione. Per le molecole poliatomiche è necessario considerare un'ulteriore tipologia di transizioni, definite *transizioni di combinazione*, ossia transizioni tra lo stato fondamentale ed uno stato con più modi eccitati: le *bande di combinazione* si manifestano a numeri d'onda corrispondenti alla somma o differenza di due o più numeri d'onda di transizioni fondamentali.

¹ Le coordinate interne sono rappresentate da distanze ed angoli di legame e da angoli diedri

4.3 Risonanza di Fermi [2,3,4]

Nelle molecole poliatomiche è possibile che stati vibrazionali vicini tra loro subiscano l'effetto di un'interazione, che ne modifica l'energia e altera l'intensità delle bande corrispondenti. Tale interazione, che fa parte di quella classe nota come risonanza anarmonica, è chiamata risonanza di Fermi, dopo che il fisico Italiano Enrico Fermi ne scoprì l'esistenza nello spettro vibrazionale della CO₂. La risonanza di Fermi è classificabile in due categorie: quella di *Tipo 1* vede coinvolti una vibrazione fondamentale ed un sovratono e quella di *Tipo 2* che interessa una fondamentale ed una banda di combinazione. L'entità dell'interazione è espressa da:

$$W_{i,j} = \int \psi_i^0 \hat{W} \psi_j^{0*} d\tau$$

Equazione 11: termine di interazione per la risonanza di Fermi

nella quale \hat{W} è l'operatore di perturbazione anarmonica, mentre ψ_i^0 e ψ_j^0 sono le funzioni d'onda degli stati vibrazionali non perturbati; $W_{i,j}$ ha valore non nullo solo se i livelli vibrazionali hanno la stessa specie di simmetria. Applicando la teoria delle perturbazioni del primo ordine è possibile stabilire lo scostamento degli stati a seguito della risonanza ed il grado di mescolamento delle funzioni d'onda diagonalizzando la seguente matrice:

$$\begin{bmatrix} E_i^0 & W_{ij} \\ W_{ij} & E_i^0 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} E_i^{pert} & 0 \\ 0 & E_i^{pert} \end{bmatrix}$$

Equazione 12: applicazione della teoria delle perturbazioni alla risonanza di Fermi; la freccia indica autovalori ed autovettori dove E_i^{pert} indica il valore assunto dall'energia a causa dell'interazione ed i coefficienti a e b modificano le funzioni d'onda in una combinazione lineare:

$$\begin{aligned} \psi_i^{pert} &= a \psi_i^0 - b \psi_j^0 \\ \psi_j^{pert} &= b \psi_i^0 + a \psi_j^0 \end{aligned}$$

Equazione 13: mescolamento delle funzioni d'onda a seguito della perturbazione di risonanza

L'effetto è tanto più marcato quanto più gli stati interagenti sono vicini in energia. Infine l'effetto sull'intensità può essere spiegato considerando il mescolamento delle funzioni d'onda. Le bande di combinazione ed i sovratoni generalmente hanno intensità molto inferiore rispetto alla fondamentale, perciò, ipotizzando che sia ψ_j^0 a rappresentare lo stato eccitato della fondamentale, la sua forma perturbata reca un importante contributo $c_{j1}\psi_i^0$: è quest'ultimo a pesare nel calcolo del momento dipolare di transizione, che si ripercuote sull'intensità. La banda fondamentale risulta pertanto avere intensità ridotta rispetto a quanto previsto in assenza della risonanza di Fermi, l'opposto accade con il sovratono o la banda di combinazione. L'effetto macroscopico di tale interazione si manifesta negli spettri in questo modo:

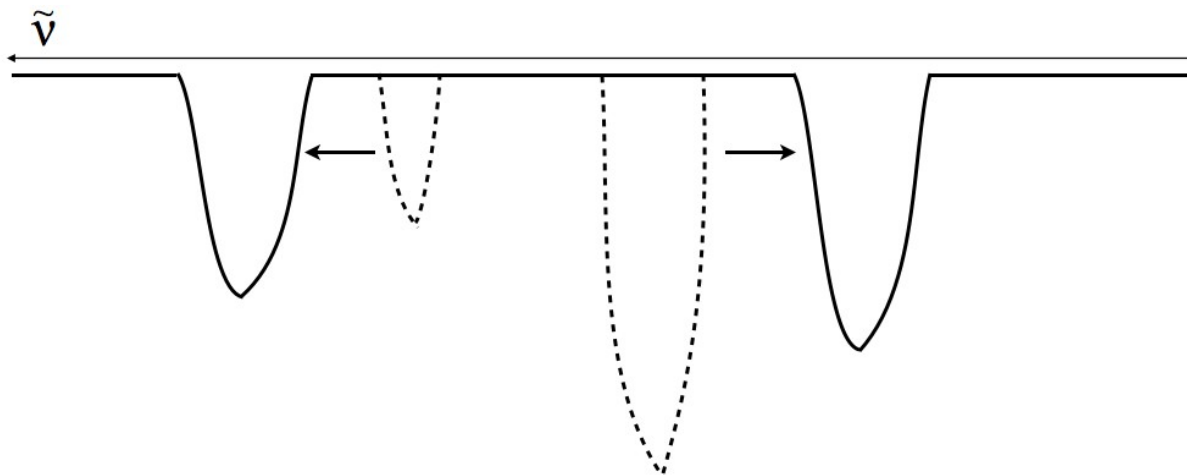


Figura 2: rappresentazione schematica della risonanza di Fermi che evidenzia l'effetto sui livelli energetici e sull'intensità; il segno tratteggiato rappresenta le bande che si osserverebbero in assenza di risonanza, il tratto continuo ciò che si osserva sperimentalmente le bande osservate sperimentalmente (tratto continuo) sono maggiormente separate l'una dall'altra rispetto a quelle che si osserverebbero in assenza di risonanza (segno tratteggiato) e le intensità ne risultano inversamente alterate.

4.4 Applicazioni alla catalisi eterogena

Nell'analisi delle superfici catalitiche, come TiO_2 , si utilizza la spettroscopia IR per evidenziare il comportamento dell'adsorbato nei confronti del substrato. Il composto gassoso che si adsorbe, interagendo con la superficie, subisce una distorsione nella struttura molecolare e può anche dissociarsi dando origine ad uno spettro che differisce anche molto rispetto a quello della molecola libera. L'opportuna interpretazione degli assorbimenti e la variazione delle frequenze vibrazionali confrontate con quelle ottenute da modelli teorici permette di comprendere l'interazione gas-superficie, dando un contributo alla comprensione del meccanismo della reazione catalitica.

BIBLIOGRAFIA

[1] [Chimica Fisica, P. Atkins et J. De Paula, 2004 4^{Ed.}, Zanichelli]

[2] [High Resolution Spectroscopy, J.M. Hollas, 2^{Ed.}, Wiley]

[3] [Chemical applications of Group Theory, F.A. Cotton, 1989 3^{Ed.}]

[4] [Molecular Spectra and Molecular Structure, G. Herzberg, Ed. Krieger, Vol. 2]

ADSORBIMENTO GAS-SOLIDO

Le reazioni che avvengono sulle superficie dei solidi rappresentano un campo di studi di vasto interesse, coadiuvato da una moltitudine di tecniche a disposizione di coloro che effettuano ricerca in questo ambito. Ciò che rende così nevralgica la proprietà dei solidi di promuovere reazioni chimiche è la possibilità di avere cammini di reazione ad energia di attivazione più bassa di quella che si avrebbe in loro assenza, quindi si ha una velocità di reazione molto più elevata.

La superficie può essere sia interna che esterna, se si opera con un solido poroso, quindi divengono di fondamentale importanza anche i fenomeni di diffusione nel determinare la velocità di reazione globale. Nel caso specifico di questa tesi il metodo strumentale impiegato permette di indagare solo alcuni strati superficiali della superficie.

Nell'ambito della catalisi eterogenea è prassi comune classificare gli step fondamentali del processo catalitico, essi vengono brevemente riassunti:

- diffusione dei reagenti verso la superficie;
- adsorbimento sulla superficie;
- reazione superficiale;
- desorbimento dei prodotti della reazione;
- diffusione dei prodotti lontano dalla superficie;

Dalla descrizione appena presentata si evince come il processo che permette di accedere al cammino di reazione superficiale è l'adsorbimento. La molecola che si adsorbe sulla superficie assume la denominazione di adsorbato, mentre il materiale che rende possibile tale processo è il substrato.

5.1 Superfici dei solidi [1,2]

Per poter comprendere la dinamica delle reazioni che avvengono all'interfaccia gas-solido è necessario conoscere la struttura di un solido e come essa venga modificata dalla formazione della superficie.

La struttura tridimensionale di un solido può essere costruita a partire dall'unione di due concetti: il *motivo strutturale* ed il *reticolo spaziale*. Il primo di questi è il più piccolo insieme di atomi o molecole tramite i quali è possibile edificare la struttura cristallina, mentre il secondo è un insieme di punti dello spazio sui quali applicare il motivo strutturale; il reticolo spaziale è una costruzione teorica necessaria per la comprensione delle strutture cristalline e non ha un significato concreto. L'applicazione di un motivo strutturale ad ogni punto del reticolo spaziale (in qualsiasi posizione

relativa internamente ad esso, purché sempre la stessa) espande il cristallo in tutto lo spazio fisico. All'interno di questa disposizione infinita ed ordinata di atomi o molecole è sempre possibile individuare una struttura, dalla forma di parallelepipedo, che traslata infinitamente nelle tre dimensioni si ripete ad intervalli regolari e costruisce il cristallo allo stesso modo con cui i mattoni edificano un muro. Questa struttura, che è per definizione invariante rispetto alle traslazioni, assume il nome di *sistema cristallino* ed è caratterizzata, in generale da sei parametri, detti *parametri di cella*: si tratta delle lunghezze dei tre spigoli del parallelepipedo a_1 , a_2 ed a_3 e degli angoli tra questi α , β e γ ; l'insieme di codesti elementi identifica la *cella unitaria*. Esistono sette sistemi cristallini primitivi, cosiddetti poiché contengono un solo punto di reticolo, ai quali ne vanno addizionati altri sette, non primitivi, per completare tutte le possibili disposizioni spaziali; in totale si ottengono i *14 reticoli di Bravais*. Di questi il biossido di titanio, nella forma allotropica di rutilo ed anatasio, ha reticolo tetragonale primitivo.

Le lunghezze dei tre spigoli del sistema cristallino sono definite mediante i moduli di tre vettori, detti *vettori di base* dello spazio cristallino ed indicati con \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ed \mathbf{a}_3 : essi sono impiegati per identificare le celle nel reticolo; una qualsiasi combinazione lineare di \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ed \mathbf{a}_3 con coefficienti interi dà un vettore \mathbf{g} , detto *vettore del reticolo*, che lega due punti del reticolo, detto:

$$\mathbf{g} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Equazione 1: vettore del reticolo ottenuto come combinazione lineare dei vettori di base

La traslazione della cella unitaria mediante vettori di reticolo permette di espandere il cristallo in tutto lo spazio, come già evidenziato. Per identificare un atomo nella cella unitaria, invece di utilizzare le coordinate cartesiane, si utilizza il vettore \mathbf{r} , ottenuto come combinazione lineare dei vettori di base con coefficienti frazionari:

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$$

Equazione 2: vettore posizione ottenuto come combinazione lineare con coefficienti frazionari dei vettori di base

Ottenuta la struttura di bulk del solido è necessario creare ora una discontinuità, dare cioè terminazione alla periodicità lungo una qualche direzione: per fare questo si indica il piano normale a tale direzione e lo si fa con gli *indici di Miller*. Si tratta di una terna di numeri interi (h k l) racchiusi tra parentesi, ottenuti considerando il reciproco dei punti di intersezione del piano in esame con i vettori di base della cella unitaria. La creazione dell'interfaccia gas-solido implica delle modificazioni sulla superficie, poiché sono stati rotti dei legami e gli atomi esposti hanno valenze libere non saturate: si tratta di una sorta di stato eccitato, che attraverso alcuni processi recupera la stabilità. Il primo di questi è il *rilassamento*, in cui gli atomi superficiali tendono ad allontanarsi dal bulk aumentando la distanza di legame, ma senza modificare la simmetria cristallina; ciò permette di minimizzare l'energia superficiale. Il secondo processo presenta invece un riarrangiamento più

pronunciato, in quanto la periodicità dello strato superficiale è diversa rispetto a quella del bulk: in questo caso si parla di *ricostruzione*. In entrambi i fenomeni la struttura elettronica viene notevolmente modificata rispetto a quella del cristallo ideale, dando così la possibilità di ospitare reazioni superficiali. Infine le superfici reali, per ragioni termodinamiche, presentano dei cosiddetti *difetti*, cioè delle modificazioni rispetto alla struttura superficiale regolare, che contribuiscono anch'essi alla determinazione delle proprietà elettroniche. Essi si manifestano come *gradini* tra strati sovrapposti, detti *terrazze*, ed atomi superficiali sporgenti, detti *adatom*.

5.2 Adsorbimento [1,3]

Una molecola gassosa, che insiste su di una superficie costituita da una disposizione di sfere perfettamente ordinate l'una accanto all'altra, si troverebbe a rimbalzare su di esse perdendo progressivamente energia, con la probabilità di allontanarsi prima di poter instaurare qualsiasi interazione. Una sostanziale variazione si ha in presenza di difetti sulla superficie solida: quando la molecola gassosa collide con la superficie si trova ad interagire con molti più elementi e se l'interazione è sufficientemente forte può rimanere adsorbita.

Il fenomeno dell'adsorbimento viene distinto in due categorie: l'*adsorbimento fisico* (o fisisorbimento) e l'*adsorbimento chimico* (o chemisorbimento). Il fisisorbimento è un'interazione nella quale tra adsorbato e substrato si instaurano forze di tipo Van der Waals (dispersione o interazioni dipolo-dipolo): queste hanno luogo ad elevata distanza e sono molto deboli, infatti valori tipici dell'entalpia di adsorbimento fisico sono di circa -20 kJ mol^{-1} . In virtù della bassa tonalità energetica del processo la molecola che si fisisorbe sulla superficie, pur distorcendosi, mantiene inalterata la sua identità chimica. L'adsorbimento fisico coinvolge qualsiasi molecola esposta ad una superficie, soprattutto se la temperatura è sufficientemente bassa, inoltre non è fortemente dipendente dal sito di interazione. Solamente dopo che si è instaurato il fisisorbimento può aver luogo l'adsorbimento chimico: tale fenomeno consiste nella formazione di un legame chimico tra le molecole gassose ed il substrato, pertanto richiede la corretta sovrapposizione orbitalica di opportuna energia e la compartecipazione elettronica. L'adsorbato tende a raggiungere la massima coordinazione con il substrato e spesso per rispettare le esigenze di valenza delle molecole della superficie solida la molecola gassosa perde integrità, frammentandosi, processo noto come chemisorbimento dissociativo. Il processo di adsorbimento chimico è generalmente esotermico e l'entalpia di adsorbimento chimico ha mediamente un valore di -200 kJ mol^{-1} .

5.3 Biossido di titanio TiO₂

Il biossido di titanio può presentarsi sotto forma di tre diverse forme cristalline, anatasio, rutilo e brookite, ognuna delle quali è presente in natura. Il rutilo è la forma più comunemente rinvenuta ed anche la più stabile termodinamicamente, con energia libera di formazione ($\Delta_f G^\circ$) di -888 kJ mol^{-1} [4]. Per le applicazioni del biossido di titanio in catalisi soltanto anatasio e rutilo giocano un ruolo rilevante, pertanto la brookite non viene considerata né nelle misure sperimentali, né nei calcoli che generalmente si effettuano sulla TiO₂ [5]. Vengono di seguito proposti in tabella 1 i dati chimico-fisici di maggiore importanza per l'applicazione che verrà fatta sul TiO₂ [5].

Grandezza	Valore
Raggio Atomico O	0.066 nm
Raggio Ionico O	0.140 nm
Raggio Atomico Ti	0.146 nm
Raggio Ionico Ti	0.064 nm
Capacità Termica Standard (C ^{°p})	55.06 (Rutilo), 55.52 (Anatasio) J/mol K
Band Gap	3.0 (Rutilo), 3.2 (Anatasio) eV

Tabella 1: dati chimico-fisici rilevanti per il Biossido di Titanio [5];

Sia nell'anatasio che nel rutilo il titanio risulta essere coordinato con simmetria ottaedrica da sei atomi di ossigeno, ma entrambe le forme sono caratterizzate da distorsioni peculiari. Ogni atomo di ossigeno coordina a sua volta tre ioni Ti⁴⁺. Vengono di seguito riportati i parametri di cella per la struttura cristallina di rutilo, anatasio e brookite [5,6]:

Sistema Cristallino	Parametri di cella ^a				
Rutilo ^b	Tetragonale	a=b=0.4584	c=0.2953	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Anatasio ^b	Tetragonale	a=b=0.3733	c=0.937	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Brookite ^c	Ortorombico	a=0,5436	b=0,9166	c=0,5135	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Tabella 2: parametri di cella per Rutilo ed Anatasio; ^a lunghezze in nm ed angoli in °; ^b [5]; ^c [6]

In figura 1 sono mostrate le celle di rutilo, anatasio e brookite [7]:

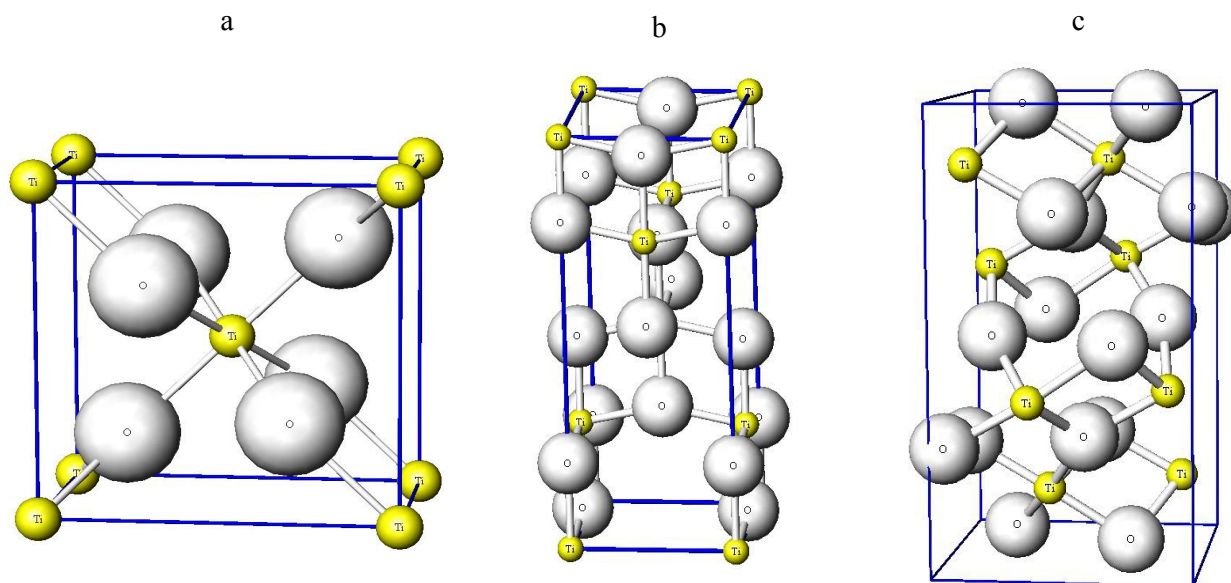
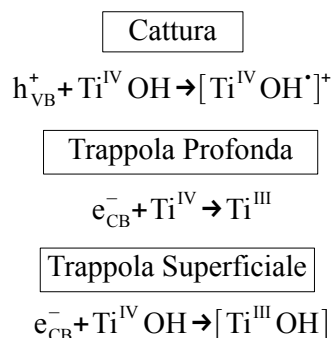


Figura 1: celle di rutilo (a), anatasio (b) e brookite (c) [7]

5.4 Chimica Superficiale

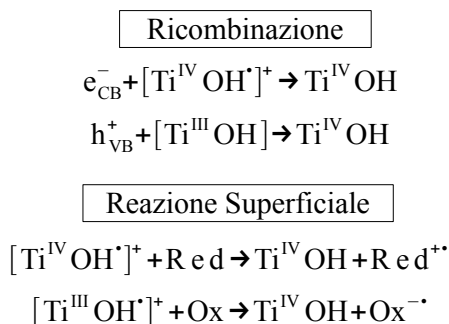
Le reazioni che avvengono sulla superficie del biossido di titanio sono la chiave per la comprensione dei fenomeni di degradazione delle molecole. La struttura elettronica del biossido di titanio è costituita da una banda di valenza separata da quella di conduzione da un gap di 3.2 eV per l'anatasio e 3.0 eV per il rutilo e ciò lo rende un semiconduttore. Nel momento in cui un fotone interagisce con esso, si ha l'assorbimento solo se questo ha energia maggiore od uguale al band gap; si verifica così la promozione di un elettrone alla banda di conduzione (e_{CB}^-), lasciando in quella di valenza una vacanza elettronica (h_{VB}^+).

I portatori di carica appena descritti possono subire un processo di ricombinazione e dissipare l'energia in forma di calore, restare intrappolati in stati superficiali metastabili o reagire con composti elettron attrattori (per e_{CB}^-) ed elettron donatori (per h_{VB}^+) adsorbiti sulla superficie del semiconduttore, come per esempio gruppi ossidrilici provenienti da H₂O chemiadsorbita, dei quali si discuterà successivamente. Se sulla superficie sono presenti dette molecole o difetti superficiali la ricombinazione è inibita e gli elettroni di conduzione assumono il ruolo di agenti riducenti, mentre le vacanze elettroniche sono potenti agenti ossidanti. Le reazioni che avvengono sul TiO₂ sotto l'effetto della luce UV sono brevemente riassunte equazione 3 [8]:



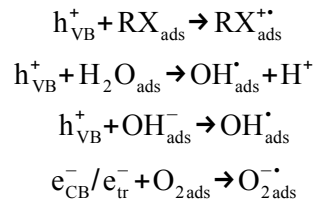
Equazione 3: effetto della luce UV su TiO_2 [8]

L'elettrone di conduzione e la vacanza elettronica, dopo essere stati separati, dal bulk migrano verso la superficie dove vengono intrappolati nei gruppi idrossilici: per la buca elettronica si forma un catione radicale molto reattivo, mentre per l'elettrone di conduzione si ha la parziale riduzione di un centro metallico Ti^{IV} a Ti^{III} . Questo ultimo processo può avvenire sia alla superficie (trappola superficiale), sia appena sotto di essa (trappola più profonda). Le reazioni di figura 2 mostrano come la presenza di gruppi OH sulla superficie sia essenziale per intrappolare i portatori di carica ed evitare la loro ricombinazione immediata (pochi nanosecondi) [8]:



Equazione 4: modello di ricombinazione e reazione superficiale [8]

Nel meccanismo generale riportato si postula che l'intermedio cruciale per il mantenimento della separazione di carica sia un gruppo idrossilico superficiale e ciò è provato per l'ossidazione di molti composti organici: infatti la completa ossidazione non si ottiene se dalla miscela di reazione è sottratta l'acqua (responsabile della formazione di gruppi OH sulla superficie) e gli intermedi di reazione isolati durante la fotodegradazione risultano essere compatibili con i prodotti degli stessi composti esposti a fonti di radicali OH (5). Nonostante ciò, non è possibile escludere la possibilità che la reazione di ossidazione avvenga direttamente tra la vacanza elettronica ed il substrato, in quanto questo comportamento è ancora oggetto di studio. In presenza di H_2O , O_2 ed il substrato organico (RX) da decomporre si hanno le reazioni [5] esibite in equazione 5:



Equazione 5: modello di reazione per molecola organica sulla superficie; e_{tr}^- indica un elettrone della banda di conduzione intrappolato[5]

Si verifica la formazione di ioni radicali estremamente reattivi che fanno procedere la reazione. I meccanismi che vedono coinvolti perossido di idrogeno ed altri intermedi sono stati proposti per alcune reazioni [10] come per esempio l'ossidazione del toluene a benzaldeide. Ancora non è stato proposto un meccanismo unico per tutte le reazioni che avvengono sulla superficie di TiO_2 . Nella maggior parte dei casi, il ruolo dei radicali OH è cruciale per la decomposizione del substrato e quindi H_2O deve figurare tra i componenti della miscela di reazione. In generale è possibile riassumere l'attività fotocatalitica del TiO_2 come in figura 2 [11].

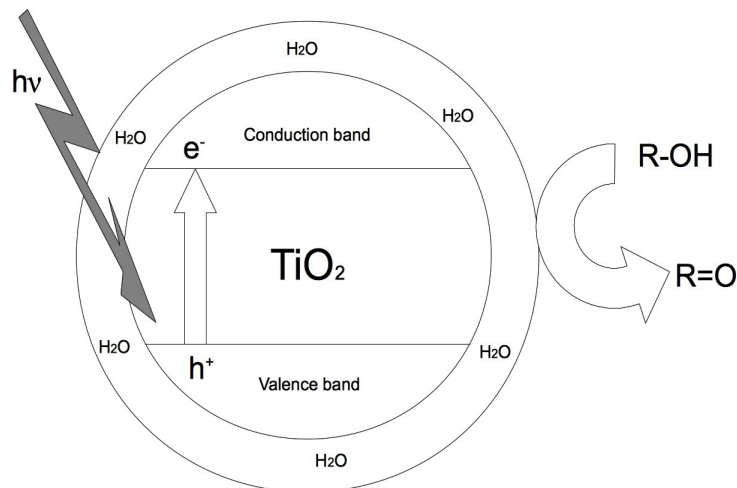


Figura 2: schema riassuntivo sulle reazioni superficiali del Biossido di Titanio [11]

5.5 Applicazioni TiO_2

Le proprietà fotochimiche ed elettrochimiche del biossido di titanio furono oggetto di studio per la prima volta negli anni '70. Una delle prime ricerche su questo materiale avvenne nell'ambito della fotolisi dell'acqua utilizzando radiazioni elettromagnetiche di opportuna lunghezza d'onda su un elettrodo costituito da un film sottile di TiO_2 , accoppiato ad un elettrodo di Pt. Si osservò che l'acqua veniva decomposta in H_2 ed O_2 se si irradiava l'elettrodo di TiO_2 con radiazioni di lunghezza d'onda inferiori a 415 nm e senza applicazione di potenziale elettrico dall'esterno. Gli elettroni

fluiscano dall'elettrodo di TiO_2 a quello di platino dando luogo alle seguenti reazioni sulle superfici degli elettrodi [12]:

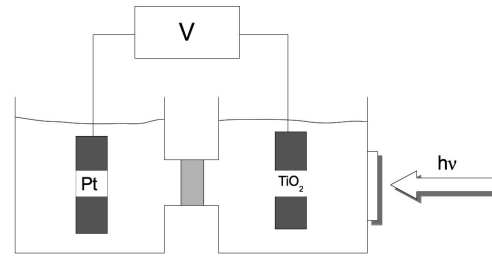
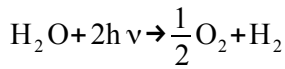
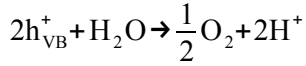
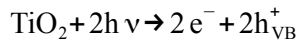


Figura 3: schema esemplificativo della cella elettrochimica [12]

E' degno di nota il fatto che la radiazione di lunghezza d'onda di 415 nm corrisponde ad una energia di 3.0 eV, pari al band gap del biossido di titanio. Da allora il TiO_2 è stato oggetto di ricerche continue volte a delinearne la struttura ed il comportamento della superficie nei confronti di specie gassose e liquide. Le peculiarità che rendono questo semiconduttore così importante sono la possibilità di catalizzare reazioni di ossidazione utilizzando come fonte di energia la luce solare e la completa mancanza di tossicità.

Gli impieghi della "Titania", come comunemente viene chiamato il Biossido di Titanio, si estendono in moltissimi ambiti, dei quali se ne citano solamente alcuni tra i più importanti. Il cemento fotocatalitico ha visto un notevole sviluppo ed è oggetto tuttora di notevole interesse per la proprietà di rimuovere gli inquinanti dall'aria. Si tratta di materiali cementizi rivestiti con TiO_2 , che sfruttano la capacità di ossidare i composti organici fotocataliticamente [13]. Il ricoprimento con film superficiale di TiO_2 è ampiamente sfruttato in edilizia per la produzione di materiali autopulenti, come gli involucri trasparenti dell'illuminazione esterna, finestre, pavimentazione stradale e coperture trasparenti. In Giappone molti edifici sono stati realizzati con questa tecnologia, come le MM Towers a Yokohama, l'edificio Matsushita Denso e la copertura della stazione ferroviaria di Motosumiyoshi [11].

Il Biossido di Titanio in film dà inoltre la possibilità di essere utilizzato come sensore per gas organici: quando questi si chemiadsorbono sulla superficie si ha una variazione nella distribuzione di carica e contemporaneamente di resistività. Ciò porta ad avere una risposta caratteristica per ogni composto organico permettendo di rilevarlo ed identificarlo [14].

Nell'ambito della catalisi eterogenea il Biossido di Titanio è utilizzato per reazioni di ossidazione selettiva miscelato con V_2O_5 (vanadia) e trova inoltre impiego come pigmento bianco per vernici, rivestimenti anticorrosivi ed in elettronica [5]. Infine è da evidenziare che ne è stato proposto l'uso nella cosiddetta cella Grätzel per la conversione della luce solare in energia elettrica [5].

Il TiO_2 è inoltre presente nel particolato atmosferico ed è in grado di interagire con i gas presenti

nell'atmosfera: l'analisi di questa a sud-est di Pechino tra l'autunno 2005 e l'estate 2007 ha riportato la presenza di 250-520 $\mu\text{g m}^{-3}$ di particolato sospeso e di questi 1.58-0.75 $\mu\text{g m}^{-3}$ sono di Biossido di Titanio. Le sue fonti sono riconducibili all'erosione eolica di rocce e da attività industriali umane, come l'industria delle nanotecnologie [11].

Infine è stato dimostrato che il TiO_2 è la prima struttura a condensare in solido nello spazio interstellare, sotto opportune condizioni astrofisiche, pertanto è il principale responsabile nella formazione della polvere cosmica: tale aspetto è di rilevante importanza e ne sarà fatta ulteriore menzione nella parte inerente la simulazione molecolare [15].

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Chimica Fisica, P. Atkins et J. De Paula, 2004 4^{Ed.}, Zanichelli]
- [2] [Reviews in Computational Chemistry Volume 21, K. B. Lipkowitz et al., 2005, Wiley-VCH]
- [3] [Surface Science, K. W. Kolasinski, 2008, Wiley]
- [4] [Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, S. Fischer et al., 1997, pp. 217-225, 83]
- [5] [Surface Science Reports, U. Diebold, 2003, pp. 53-229, 48]
- [6] [<http://www.mindat.org/min-787.html>]
- [7] [http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html]
- [8] [Chemical Review, M. R. Hoffmann et al., 1995, pp. 69-96, 95]
- [9] [Journal of the Japan Petroleum Institute, G. Martra, S. Coluccia, 2004, pp. 359-376, 47]
- [10] [Catalysis Today, P. Davit et al., 1999, pp. 695-702, 53]
- [11] [Chemical Reviews, H. Chen et al., 2012, pp 5919-5948, 112]
- [12] [Nature, A. Fujishima et K. Honda, 1972, pp. 37-38 , 238]
- [13] [Building and Environment, A. M. Ramirez et al., 2010, 45]
- [14] [Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, L. R. Skubal et al., 2002, pp. 103–108, 148]
- [15] [Faraday Discussions, H. P. Gail et al., 1998, 303-319, 109]

6

SIMULAZIONE COMPUTAZIONALE

I metodi computazionali rappresentano oggi la punta di diamante della chimica teorica e stanno assumendo progressivamente carattere sempre più predittivo nei confronti delle problematiche per le quali vengono impiegati. A partire dai principi primi (*ab initio*) della meccanica si sviluppano i vari metodi; questi vengono applicati al calcolo di strutture molecolari od a sistemi periodici.

6.1 Equazione di Schrödinger [1]

La meccanica quantistica è fondata su alcuni postulati fondamentali ed il principale di questi afferma che tutta l'informazione concernente il sistema di particelle elementari considerato è contenuta in una funzione matematica (Ψ), ricavabile risolvendo l'equazione di Schrödinger, che per una particella di massa m può essere così scritta:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{con} \quad \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t) \quad \text{e} \quad \Psi = \Psi(x, y, z, t)$$

Equazione 1: equazione di Schrödinger, significato dell'operatore energia e variabili della funzione d'onda; i unità immaginaria e ∇^2 è l'operatore di Laplace

L'operatore \hat{H} è l'operatore per l'energia, meglio conosciuto come operatore di Hamilton in onore al matematico William Rowan Hamilton, che per primo lo introdusse; inoltre viene esplicitata la dipendenza della funzione d'onda dalle variabili spaziali e dal tempo. Si tratta di un'equazione differenziale alle derivate parziali, ad essa può essere applicata la separazione delle variabili, sotto la condizione che il potenziale V sia indipendente dal tempo: in tal modo si ottengono due equazioni differenziali, una per il moto nello spazio ed una per l'evoluzione temporale della funzione d'onda. La componente temporale può essere trascurata, in quanto, sotto la condizione anzidetta, si traduce in una modulazione di fase della funzione d'onda tramite un'esponenziale di base neperiana complessa. La componente spaziale risulta come nell'equazione 2:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Equazione 2: equazione di Schrödinger dello stato stazionario

dove l'operatore \hat{H} e la funzione ψ hanno lo stesso significato visto sopra, ma non hanno dipendenza dal tempo. L'equazione 2 è un'equazione all'autovalore, E , l'energia del sistema: per conoscere lo stato dell'insieme di particelle elementari che costituiscono la struttura di interesse è essenziale determinarne l'insieme delle autofunzioni (ψ_i) e dei corrispondenti autovalori (E_i). Esistono soluzioni esatte solamente per i sistemi più semplici: i sistemi più complessi necessitano di

approssimazioni per poter essere risolti.

6.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer [1]

L'equazione di Schrödinger viene applicata alla descrizione del comportamento di elettroni e nuclei nelle molecole, costituendo il fondamento della *meccanica quantistica molecolare*. Introducendo n elettroni di massa m_e ed N nuclei di massa M_j la funzione d'onda viene a dipendere dalle coordinate (\mathbf{r}_i) di tutte le particelle $(n+N)$ e l'operatore di Hamilton viene modificato di conseguenza; la forma di operatore e funzione d'onda viene mostrata nell'equazione 3:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_{el}} - \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2}_{\hat{T}_{Nuc}} + V_{Nuc-Nuc} + V_{el-Nuc} + V_{el-el} \quad \psi = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n+N})$$

Equazione 3: forma generale dell'Equazione di Schrödinger per le molecole; $V_{Nuc-Nuc}$, V_{el-Nuc} e V_{el-el} sono i potenziali dovuti rispettivamente alla repulsione tra i nuclei, all'attrazione elettrone-nucleo ed alla repulsione elettronica; m_e è la massa dell'elettrone ed M_j è la massa del nucleo j

dove sono evidenziati gli operatori per l'energia cinetica elettronica e nucleare ai quali vengono sommati i potenziali generati dai nuclei, dall'interazione elettrone – nucleo e dall'interazione elettrone – elettrone. Dall'equazione 3 si evince che nessuna delle particelle considerate è libera di muoversi indipendentemente dalla altre, i loro comportamenti risultano essere interdipendenti; questo rende impossibile la determinazione delle autofunzioni e degli autovalori. La problematica viene parzialmente aggirata introducendo l'*approssimazione di Born – Oppenheimer*. Essa si avvale del fatto che la massa dei nuclei è notevolmente superiore rispetto agli elettroni: a causa di questo è del tutto lecito assumere che gli elettroni rispondano istantaneamente alle dislocazioni dei nuclei e che pertanto rispetto ad essi i nuclei risultino fermi. Ciò permette di considerare un campo di nuclei fissi rispetto agli elettroni che muovono all'interno di esso, rendendo i due moti, elettronico e nucleare, indipendenti. Tenendo in considerazione questi assunti, la funzione d'onda viene espressa come il prodotto della componente elettronica e della componente nucleare: introducendo tale prodotto nell'equazione 3 è possibile scorporare il solo contributo elettronico, ottenendo l'*equazione di Schrödinger elettronica*, data in equazione 4:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \psi_{el} \quad \hat{H}_{el} = \frac{-\hbar^2}{2m_{el}} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{Nuc-el} + V_{el-el}$$

Equazione 4: equazione di Schrödinger elettronica ed Hamiltoniano elettronico (\hat{H}_{el}); ψ_{el} rappresenta la funzione d'onda elettronica ed E_{el} l'energia elettronica

dove viene esplicitato l'Hamiltoniano elettronico \hat{H}_{el} e l'energia elettronica (E_{el}) diventa funzione

delle coordinate nucleari. Questo legame tra le coordinate nucleari e l'energia verrà ripreso nel paragrafo riguardante l'ottimizzazione geometrica, in quanto è di fondamentale importanza in chimica computazionale. La repulsione internucleare ($V_{\text{Nuc-Nuc}}$) non fa parte di \hat{H}_{el} , ma viene addizionata all'autovalore E_{el} al termine del calcolo. La ragione per la quale l'approssimazione di Born-Oppenheimer riveste particolare importanza risiede nel fatto che permette di concentrare il calcolo sugli elettroni, i maggiori responsabili del comportamento delle molecole, trascurando i nuclei, che in seno all'approssimazione non sono considerati particelle quantistiche.

6.3 Teoria Hartree-Fock (HF)

Nonostante i vantaggi introdotti dall'approssimazione di Born-Oppenheimer, l'equazione di Schrödinger elettronica è risolvibile esattamente soltanto per la molecola H_2^+ ed analoghe monoelettroniche; non ci sono soluzioni analitiche esatte di tale equazione per problemi di maggiore complessità, tuttavia è possibile avvicinarsi alle soluzioni esatte introducendo ulteriori approssimazioni.

Prima di illustrare il contenuto della teoria è necessario rendere conto di una caratteristica dell'elettrone che non ha un'equivalente nel mondo fisico macroscopico: lo *spin*. Si tratta di una proprietà quantistica che può essere idealizzata come la rotazione attorno al proprio asse, in un senso oppure nell'altro. Questi due stati sono caratterizzati da due autofunzioni, α e β , e dai rispettivi valori del numero quantico magnetico di spin, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. La funzione d'onda che descrive un elettrone è quindi costituita dal prodotto di una parte spaziale (ψ) ed una di spin (α o β): tale prodotto è chiamato *spinorbitale* (χ). Alla luce di ciò si ha che in una molecola ogni elettrone è rappresentato da una funzione d'onda monoelettronica (spinorbitale) che ne descrive il comportamento ed ha il nome di *orbitale molecolare*. A partire dagli orbitali molecolari si costruisce la funzione d'onda polielettronica (ψ_{el}), come quella mostrata nell'equazione 4, ed essa deve risultare antisimmetrica nei confronti dello scambio di due elettroni, come enunciato dal *Principio di Pauli*.

Quanto detto rappresenta la base da cui costruire la teoria che permette di ottenere le soluzioni quanto più vicine a quelle esatte. La funzione che consente la costruzione di ψ_{el} da n spinorbitali, rispettando il principio di Pauli, è il *determinante di Slater*, dato nell'equazione 5:

$$\psi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Equazione 5: determinante di Slater; ψ_{SD} rappresenta la funzione d'onda polielettronica costruita con il determinante; i numeri in parentesi degli spinorbitali indicano le coordinate dell'elettrone rispetto al quale sono applicati

il fattore moltiplicativo prima del determinante ($1/\sqrt{N!}$) assicura la normalizzazione della funzione d'onda. Ora che è nota un'espressione per la funzione d'onda polielettronica è possibile calcolarne l'energia (E), determinando il suo valore d'attesa come in equazione 6:

$$\langle E \rangle = \int \psi_{SD}^* \hat{H}_{el} \psi_{SD} d\tau$$

Equazione 6: valore d'attesa dell'energia; ψ_{SD}^* indica il complesso coniugato; $d\tau$ indica che l'integrazione è estesa alle coordinate spaziali e di spin

L'equazione 6 è un'espressione per l'energia avente come incognite gli spinorbitali (χ_i): in base al principio variazionale il più piccolo valore che assume per un dato insieme χ_i rappresenta la migliore approssimazione ad E_{el} , pertanto se ne ricerca il minimo, ponendo il vincolo che i χ_i siano ortonormali, condizione espressa nell'equazione 7:

$$\int \chi_j^* \chi_i d\tau = \delta_{i,j}$$

Equazione 7: condizione di ortonormalizzazione; δ_{ij} è il delta di Kronecker ed assume il valore 1 se $i=j$, il valore 0 se $i \neq j$; $d\tau$ indica che l'integrazione è estesa alle coordinate spaziali e di spin

Dalla ricerca del minimo si ottengono le *equazioni di Hartree-Fock*; l'equazione 8 ne mostra la forma generale (a sinistra) e dà il significato dell'*operatore di Fock* (a destra).

$$\hat{f}_1 \chi_i(1) = \epsilon_i \chi_i(1) \quad \text{con} \quad \hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

Equazione 8: forma generale delle equazioni di Hartree-Fock (sulla sinistra) e dell'operatore di Fock (a destra) che in esse compare; $\chi_i(1)$ rappresenta l'orbitale molecolare i -esimo occupato dall'elettrone 1; ϵ_i l'energia dell'orbitale molecolare

Le equazioni di Hartree-Fock permettono, una volta risolte, di determinare gli orbitali molecolari del sistema, che, utilizzando il determinante di Slater, andranno a costruire la migliore approssimazione a ψ_{el} . L'operatore di Fock, che compare nell'equazione 8 a destra, è costituito dai seguenti tre termini:

1. hamiltoniano monoelcttronico

$$\hat{h}_1 = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\sum_k e^2 Z_k}{4\pi \epsilon_0 r_{1k}}$$

Equazione 9: espressione per lo hamiltoniano monoelcttronico; k è l'indice che corre sui nuclei; 1 è l'indice che identifica le coordinate elettroniche su cui si sta operando; e è la carica dell'elettrone; Z_k è il numero atomico del nucleo k ; ϵ_0 permittività elettrica del vuoto

si tratta di un operatore che considera solo l'energia cinetica e l'energia attrattiva sperimentata dall'elettrone sui nuclei;

2. operatore di Coulomb

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_i(1)$$

Equazione 10: espressione per l'operatore di Coulomb; r_{12} distanza tra l'elettrone 1 e l'elettrone 2; $d\tau_2$ indica che l'integrazione è estesa alle coordinate spaziali e di spin dell'elettrone 2

questo termine tratta l'interazione repulsiva media tra gli elettroni. Si può interpretare come la repulsione sperimentata dall'elettrone 1 nell'orbitale molecolare i-esimo nei confronti della distribuzione spaziale media della carica dell'elettrone 2 nell'orbitale molecolare j-esimo;

3. operatore di Scambio

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \chi_i(2) d\tau_2 \right] \chi_j(1)$$

Equazione 11: espressione per l'operatore di Scambio; ϵ_0 , r_{12} e $d\tau_2$ hanno lo stesso significato dell'equazione 10

per questo operatore non ci sono interpretazioni classiche, in quanto tiene conto di una proprietà puramente quanto meccanica, cioè l'*energia di scambio*. Essa ha il seguente effetto: due elettroni presenti in spinorbitali diversi, risentono di una repulsione reciproca minore se hanno lo stesso stato di spin.

Le equazioni di Hartree-Fock non possono essere utilizzate in modo diretto, in quanto, dalla descrizione fatta sull'operatore di Fock, risulta che esse dipendono dalle loro stesse soluzioni (equazioni 10 ed 11): la risoluzione deve essere ricercata per altra via. La strategia consiste nell'esprimere la parte spaziale degli spinorbitali come combinazione lineare di orbitali monoelettronici (funzioni di base), come mostrato in equazione 12.

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \psi_v$$

Equazione 12: espressione della parte spaziale degli spinorbitali come combinazione lineare di orbitali monoelettronici; v è l'indice che corre sui vari orbitali della sommatoria

Generalmente le funzioni di base sono orbitali atomici, in quanto rappresentano la scelta chimicamente più significativa e l'equazione 12 è nota come LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Utilizzando queste combinazioni le equazioni di Hartree-Fock possono essere espresse in forma matriciale, data dall'equazione 13:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon$$

Equazione 13: forma matriciale delle equazioni di Hartree-Fock; il significato delle varie componenti è spiegato di seguito

questa formulazione prende il nome di *equazioni di Roothaan*. Le matrici che costituiscono le equazioni di Roothaan sono quella di Fock (**F**) e la matrice di sovrapposizione (**S**) il cui significato è espresso come segue (equazione 14):

$$F_{ij} = \int \chi_i^*(1) \hat{f}_1 \chi_j(1) d\tau_1 \quad S_{ij} = \int \chi_i^*(1) \chi_j(1) d\tau_1$$

Equazione 14: elementi delle matrici di Fock e di Sovrapposizione

la matrice dei coefficienti (**c**) e la matrice diagonale delle energie orbitaliche (**ε**). Le equazioni 13 ammettono soluzioni non triviali solamente se si annulla il seguente determinante secolare, dato in equazione 15:

$$\det|\mathbf{F} - \epsilon\mathbf{S}| = 0$$

Equazione 15: determinante secolare delle equazioni di Roothaan

questo però non può essere risolto per via diretta poiché dipende dalle sue stesse soluzioni, tramite l'operatore di Fock, pertanto si utilizza un processo iterativo, noto come metodo del *campo autoc coerente* (Self-Consistent Field, SCF). Si tratta di proporre un insieme di funzioni di base iniziali da utilizzare per la costruzione della matrice di Fock e della matrice di sovrapposizione, a seguito della quale il determinante secolare viene risolto, ottenendo le energie orbitaliche e conseguentemente un nuovo insieme coefficienti per LCAO. Questi vengono utilizzati come nuovo set di partenza per costruire le matrici **F** ed **S** e ripetere la sequenza di cui sopra. Il processo ha termine nel momento in cui la variazione tra le energie degli orbitali molecolari di due iterazioni successive è al di sotto di un determinato valore di soglia, condizione nota con il termine di *convergenza*. Il processo SCF è mostrato in figura 1:

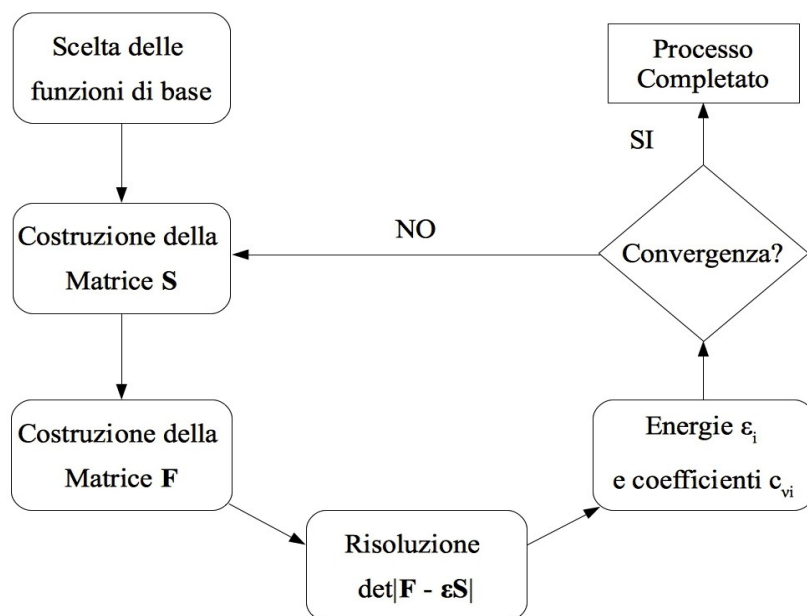


Figura 1: schematizzazione della procedura del campo autoc coerente

Il metodo Hartree-Fock non tiene conto dell'*energia di correlazione*, definita come la differenza tra l'energia esatta non relativistica di un sistema elettronico e quella HF.

6.4 Teoria del Funzionale di Densità

Un approccio del tutto diverso nei confronti della struttura elettronica delle molecole vede protagonista piuttosto che la funzione d'onda polielettronica Ψ_{el} la densità (o meglio probabilità) elettronica, ρ_{el} . Essa è definita come l'integrazione del quadrato del modulo di Ψ_{el} rispetto a tutte le coordinate di spin e tutte le coordinate spaziali, eccetto una, come in equazione 16:

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = \int |\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{s})|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_n d\mathbf{s}$$

Equazione 16: espressione che lega la densità elettronica alla funzione d'onda polielettronica; $d\mathbf{r}_i$ indicano i differenziali delle coordinate elettroniche, $d\mathbf{s}$ quelle di spin

Rispetto alla funzione d'onda, la densità elettronica è una grandezza misurabile (con la diffrazione dei raggi X, per esempio) e come oggetto matematico è molto più semplice da trattare, pertanto la determinazione della struttura elettronica a partire da ρ_{el} ne risulterebbe facilitata e più accurata. La trattazione che segue mostra l'esistenza di un legame tra la densità elettronica e l'energia elettronica del sistema in ciò che viene chiamato un *funzionale*. Un funzionale ($Q[f(x)]$) è una relazione che fa corrispondere ad una funzione ($f(x)$) un numero (c): un esempio è riportato in equazione 17:

$$Q[f(x)] = \int_a^b f(x) dx = c$$

Equazione 17: esempio di funzionale; a e b sono gli estremi di integrazione

a seconda della funzione impiegata, il funzionale Q assume un valore diverso. Analogamente l'energia è un funzionale avente per argomento la densità elettronica:

$$E_{el} = E_{el}[\rho_{el}]$$

Equazione 18: espressione funzionale dell'energia elettronica

I primi tentativi di dare una forma all'equazione 18 provengono dal modello del gas di elettroni uniforme di Thomas – Fermi (il cosiddetto 'jellium'): esso consisteva di un numero infinito di elettroni in un volume altrettanto infinito caratterizzato da una distribuzione uniforme di cariche positive. Sebbene le espressioni ottenute siano teoricamente corrette, non sono adeguate all'applicazione sulle strutture molecolari. Fu merito di Hohenberg e Kohn nel 1964 fornire i teoremi che costituiscono la base della moderna *teoria del funzionale di densità* (Density Functional Theory, DFT); essi sono enunciati come segue:

1. la densità elettronica permette di identificare univocamente l'operatore hamiltoniano elettronico e

conseguentemente tutte le proprietà del sistema: in altre parole esiste un funzionale che lega ρ_{el} ad E_{el} e questa dipendenza è valevole per tutti i sistemi molecolari;

2. sia data una densità elettronica test (ρ_{el}^{test}), che soddisfi la condizione dell'equazione 19, dove n è il numero di elettroni del sistema:

$$n = \int \rho_{el}^{test} d\mathbf{r}$$

Equazione 19: condizione di normalizzazione per la densità elettronica di prova ρ_{el}^{test} ; n è il numero di elettroni

l'energia ottenuta da $E_{el}[\rho_{el}^{test}(\mathbf{r})]$ è sempre maggiore od uguale all'energia elettronica vera E_{el}^0 , equazione 20:

$$E_{el}[\rho_{el}^{test}(\mathbf{r})] \geq E_{el}^0$$

Equazione 20: espressione del secondo teorema di Hohenberg – Kohn

Nel caso in cui ρ_{el}^{test} fosse la densità elettronica effettiva (ρ_{el}^0), l'equazione 20 fornirebbe il valore esatto dell'energia elettronica.

I teoremi di Hohenberg e Kohn, pur fornendo i pilastri su cui costruire l'intera teoria, non dicono nulla riguardo la forma che il funzionale $E_{el}[\rho_{el}(\mathbf{r})]$ dovrebbe assumere. La risposta viene fornita da Kohn e Sham (1965), che danno la seguente espressione approssimata, data in equazione 21:

$$E_{el}[\rho_{el}] = T_{el}[\rho_{el}] + E_{Nuc-el}[\rho_{el}] + E_{el-el}[\rho_{el}] + E_{XC}[\rho_{el}]$$

Equazione 21: espressione delle componenti del funzionale energia elettronica data da Kohn e Sham; il significato di ognuno è spiegato in ciò che segue

la repulsione internucleare ($V_{Nuc-Nuc}$), come per l'equazione di Schrödinger elettronica è una costante e viene addizionata separatamente al termine del calcolo. Il significato dei termini che compaiono nell'equazione 21 è il seguente:

- $T_{el}[\rho_{el}]$ rappresenta il funzionale per l'energia cinetica di un sistema di elettroni non interagenti, che hanno la stessa densità (ρ_{el}) del sistema reale e sono descritti da funzioni d'onda monoelettroniche φ_i ;
- $E_{Nuc-el}[\rho_{el}]$ è il funzionale per l'energia di interazione tra nucleo ed elettrone e viene esplicitato a partire dalla legge di Coulomb della fisica classica;
- $E_{el-el}[\rho_{el}]$ è il funzionale per la repulsione elettrone-elettrone, considerato come l'interazione tra due densità di carica;
- $E_{XC}[\rho_{el}]$ è il funzionale per l'energia di scambio e correlazione e su di esso vengono scaricate tutte le deviazioni rispetto a quanto ottenuto dai precedenti funzionali: T_{el} ed E_{el-el} sono costruiti sulla base di approssimazioni piuttosto pesanti come gli elettroni indipendenti e le densità di carica, pertanto non forniscono energie cinetiche attendibili e non tengono conto delle energie di scambio e correlazione. Le sue componenti sono espresse in equazione 25:

$$E_{XC}[\rho_{el}] = E_{Corr}[\rho_{el}] + E_{Sc}[\rho_{el}] + \Delta T_{el}[\rho_{el}]$$

Equazione 25: componenti del funzionale di scambio – correlazione; E_{Corr} indica il funzionale per l'energia di correlazione, E_{Sc} quello per l'energia di scambio e ΔT_{el} quello per la deviazione dell'energia cinetica elettronica

Per questo funzionale non esiste un'espressione univoca che lo descriva: i vari metodi DFT si distinguono proprio per il tipo di funzionale di scambio – correlazione che possiedono e le loro prestazioni dipendono dalla capacità di tale funzionale di correggere i termini T_{el} , E_{Nuc-el} ed E_{el-el} . Ulteriori caratteristiche dei metodi DFT verranno fornite nel seguito della presente Tesi.

Nel modello di Kohn – Sham la densità elettronica del sistema viene costruita a partire dalla somma dei quadrati dei moduli delle funzioni d'onda monoelettroniche:

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

Equazione 26: costruzione della densità elettronica secondo il modello di Kohn – Sham; l'indice i corre sugli n nuclei

Sulla base di questa espressione (equazione 26) e dell'equazione 21 è possibile costruire delle equazioni monoelettroniche φ_i , note con il nome di *equazioni di Kohn – Sham*:

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

Equazione 27: espressione per le equazioni di Kohn – Sham; i indica l'orbitale; \mathbf{r} fa riferimento alle coordinate elettroniche dove \hat{h}_i^{KS} è l'operatore di Kohn – Sham ed ha la seguente forma:

$$\hat{h}_i^{KS} = \frac{-\nabla^2}{2} - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{1j}} + \int \left(\frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_2 + V_{XC} \quad \text{con} \quad V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Equazione 28: espressione per l'operatore di Kohn – Sham e significato di V_{XC}

V_{XC} è il potenziale di correlazione – scambio ed è ottenuto dalla derivata del funzionale per l'energia di correlazione – scambio; il primo termine rappresenta l'operatore per l'energia cinetica, il secondo quello per il potenziale di attrazione nucleo – elettrone ed il terzo quello per la repulsione elettronica media. Come per le equazioni di Hartree – Fock, l'operatore \hat{h}_i^{KS} dipende dalle sue stesse soluzioni, pertanto si rivela necessario utilizzare una procedura del tutto analoga a quella vista per il campo auto coerente (figura 1).

Rimane ora da analizzare come il funzionale di correlazione – scambio viene descritto nei vari metodi DFT. Il funzionale $E_{XC}[\rho_{el}]$ può essere così espresso:

$$E_{XC}[\rho_{el}] = \int \rho_{el}(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho_{el}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{con} \quad \epsilon_{XC}[\rho_{el}(\mathbf{r})] = \epsilon_X[\rho_{el}(\mathbf{r})] + \epsilon_C[\rho_{el}(\mathbf{r})]$$

Equazione 29: rappresentazione funzionale di E_{XC} rispetto a ρ_{el} ; si evidenziano i contributi di scambio e correlazione della densità di energia

dove la densità di energia è costituita dalla somma di un contributo di scambio e di uno di correlazione. La definizione che viene data a ϵ_{XC} di volta caratterizza un funzionale rispetto ad un altro. Nell'*approssimazione della densità locale* (Local Density Approximation, LDA) si stabilisce che la densità di energia dipenda dal valore assunto da ρ_{el} punto per punto: si tratta del modo più semplice per definire E_{XC} e richiede principalmente che la densità elettronica sia una funzione univoca in ogni posizione. L'approccio LDA ha delle limitazioni, di conseguenza viene migliorato considerando ϵ_{XC} dipendente non solo da ρ_{el} , ma anche dalla sua variazione locale, cioè il gradiente, $\text{grad } \rho_{el}$: questa approssimazione è nota come *corretta dal gradiente* (Generalized Gradient Approximation, GGA). Infine vi sono dei funzionali E_{XC} che sfruttano i vantaggi provenienti dagli approcci LDA, GGA ed anche Hartree-Fock per determinare l'energia di scambio e di correlazione, e vengono definiti pertanto *funzionali ibridi*: essi uniscono i risultati ottenuti dalle varie componenti pesati con opportuni coefficienti.

In questo lavoro di tesi è stato impiegato il funzionale B97-D [2] di tipo GGA, che comprende le correzioni dovute alle cosiddette forze di dispersione: esse sono quelle interazioni deboli a corto raggio tra molecole in cui i momenti di dipolo molecolare (istantaneo, indotto o permanente) risentono l'uno dell'altro. Il contributo di queste interazioni attrattive all'energia potenziale è esprimibile come in equazione 30:

$$V = \frac{-C_6}{R^6}$$

Equazione 30: espressione del contributo delle forze di dispersione al potenziale; R è la distanza tra le molecole interagenti; C_6 è un parametro che dipende dall'identità delle molecole interagenti

dove C_6 è un parametro che dipende dalle molecole coinvolte. L'introduzione delle dispersioni nell'espressione funzionale illustrata come segue. L'energia complessiva del funzionale corretto per le forze di dispersione (E_{DFT-D}) è data da:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$$

Equazione 31: espressione per l'energia complessiva del funzionale corretto per le dispersioni; E_{KS-DFT} è l'energia proveniente dalle equazioni di Kohn – Sham; E_{disp} è la correzione

dove E_{KS-DFT} è l'energia proveniente dal campo auto coerente delle equazioni di Kohn – Sham ed E_{disp}

rappresenta al correzione all'energia per le interazioni di dispersione. Quest'ultima è un'espressione empirica, la cui forma è data in equazione 32:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \right) f_{\text{dmp}}(R_{ij})$$

Equazione 32: espressione empirica per la correzione di dispersione; N è il numero di atomi coinvolti; gli indici i e j corrono sugli atomi; R_{ij} è la distanza interatomica; il significato dei restanti termini è dato di seguito

dove C_6^{ij} rappresenta il coefficiente di dispersione per la coppia atomica ij, s_6 è un fattore di scala specifico del funzionale impiegato ed f_{dmp} è una funzione di smorzamento il cui scopo è quello di controllare il comportamento di E_{disp} per piccoli valori di R_{ij} . La forma assunta da f_{dmp} è data in equazione 33:

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}$$

Equazione 33: forma della funzione di smorzamento; d è un parametro empirico; R_{ij} è la distanza interatomica; R_r è la somma dei raggi atomici di Van der Waals

dove R_r rappresenta la somma dei raggi atomici di Van der Waals. Infine il coefficiente di dispersione C_6^{ij} è ottenuto dalla media geometrica dei coefficienti atomici (C_6^a), i quali sono ottenuti come in equazione 34:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad \text{con} \quad C_6^a = 0,05 N I_p^a \alpha^a$$

Equazione 34: espressione per il coefficiente di dispersione (sinistra) e per i coefficienti atomici (destra); a indica un qualsiasi i o j; N è un parametro empirico; I_p è il potenziale di ionizzazione; α è la polarizzabilità

dove N è un parametro empirico che assume i valori di 2, 10, 18, 36, 54 per gli atomi dei periodi della tavola periodica da 1 a 5 rispettivamente.

6.5 Sistemi Periodici [3]

La simulazione computazionale dei sistemi periodici si avvale dei metodi già esposti in merito alla struttura molecolare, ma deve ulteriormente tener conto della struttura di un solido, che viene descritta come un sistema cristallino virtualmente infinito. Prima di esporre le caratteristiche di questo tipo di calcolo è necessario introdurre lo *spazio reciproco*. Sulla base di quanto affermato nel capitolo 3 riguardo alla struttura cristallina, la cella elementare di un solido è identificata da tre vettori di base, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ed \mathbf{a}_3 , tramite i quali per traslazione è possibile espandere il reticolo in tutto lo spazio. Ogni reticolo nello spazio fisico, d'ora in avanti identificato come *spazio diretto*, ammette una costruzione geometrica che associa ad ogni vettore \mathbf{a}_i un vettore \mathbf{b}_i ottenuto dal seguente prodotto scalare:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Equazione 35: prodotto scalare per generare i vettori dello spazio reciproco; δ_{ij} è il delta di Kronecker e vale 1 se $i=j$, 0 se $i \neq j$ i vettori \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 così ottenuti costituiscono la base del cosiddetto *spazio reciproco* ed espandono conseguentemente il *reticolo reciproco*. Analogamente allo spazio diretto un qualsiasi vettore dello spazio reciproco può essere espresso come combinazione lineare con coefficienti interi dei vettori di base:

$$\mathbf{K} = K_1 \mathbf{b}_1 + K_2 \mathbf{b}_2 + K_3 \mathbf{b}_3$$

Equazione 36: espressione del vettore di reticolo nello spazio reciproco; K_1 , K_2 e K_3 sono i coefficienti interi

Tra le possibili scelte della cella elementare nello spazio reciproco quella a minor volume è di fondamentale importanza ed assume il nome di *Prima Zona di Brillouin*.

L'equazione di Schrödinger elettronica per un cristallo è formulata nel seguente modo:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(\mathbf{r}) = E_{el} \psi_{el}(\mathbf{r})$$

Equazione 37: equazione di Schrödinger elettronica per un cristallo; \mathbf{r} rappresenta un vettore dello spazio diretto ed essa deve essere invariante rispetto alla traslazione di un vettore del reticolo diretto \mathbf{g} , a causa della periodicità del cristallo stesso, come mostrato nell'equazione successiva.

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \psi_{el}(\mathbf{r} - \mathbf{g}) = E_{el} \psi_{el}(\mathbf{r} - \mathbf{g})$$

Equazione 38: invarianza traslazionale dell'equazione di Schrödinger elettronica per un cristallo; \mathbf{g} rappresenta un vettore del reticolo dello spazio diretto

Ciò significa che l'equazione 37 e l'equazione 38 devono presentare le stesse autofunzioni e gli stessi autovalori. Le funzioni d'onda accettabili per le equazioni sopracitate sono quelle che soddisfano il *teorema di Bloch*, ossia verificano la seguente condizione:

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{g}; \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$$

Equazione 39: espressione del teorema di Bloch; \mathbf{r} e \mathbf{g} hanno il significato visto precedentemente; \mathbf{k} è il vettore d'onda; Φ rappresenta la funzione di Bloch

Φ rappresenta la *funzione di Bloch*, che dipende oltre che dalla posizione nello spazio diretto, \mathbf{r} , dal vettore d'onda \mathbf{k} ; quest'ultimo viene interpretato come un vettore posizione nello spazio reciproco. Le funzioni di Bloch presentano un'importante proprietà traslazionale nei confronti dello spazio reciproco: infatti considerando il vettore $\mathbf{h} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, ottenuto per traslazione del vettore d'onda tramite un qualsiasi vettore del reticolo reciproco, al posto del vettore \mathbf{k} nella funzione Φ , si ottiene:

$$\Phi(\mathbf{r}+\mathbf{g}; \mathbf{h})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}}\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{h})$$

Equazione 40: invarianza traslazionale nello spazio reciproco per le funzioni di Bloch

pertanto sia $\Phi(\mathbf{r};\mathbf{h})$ che $\Phi(\mathbf{r};\mathbf{k})$ possono essere riferite allo stesso punto nello spazio reciproco e, in tale punto, sono ambedue autofunzioni accettabili dell'equazione 37; questo ha come conseguenza che è sufficiente l'esplorazione nella sola prima zona di Brillouin. Le funzioni di Bloch possono rappresentate nel modo seguente:

$$\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}; \mathbf{k})$$

Equazione 41: rappresentazione delle funzioni di Bloch

esse sono il prodotto di un'onda piana e di una funzione periodica, $u(\mathbf{r};\mathbf{k})$ avente la stessa periodicità del reticolo. Considerando un insieme di N celle del cristallo la componente periodica viene generata per combinazione lineare di orbitali atomici che sono equivalenti in tutte le N celle del cristallo: a partire da n_f orbitali atomici nella cella zero si ottengono n_f funzioni di Bloch.

La rappresentazione matriciale dell'operatore hamiltoniano, utilizzando come base le funzioni di Bloch, presenta il notevole vantaggio di essere a blocchi diagonali. Ad ogni blocco corrisponde un punto \mathbf{k} nello spazio reciproco come mostrato in figura 2:

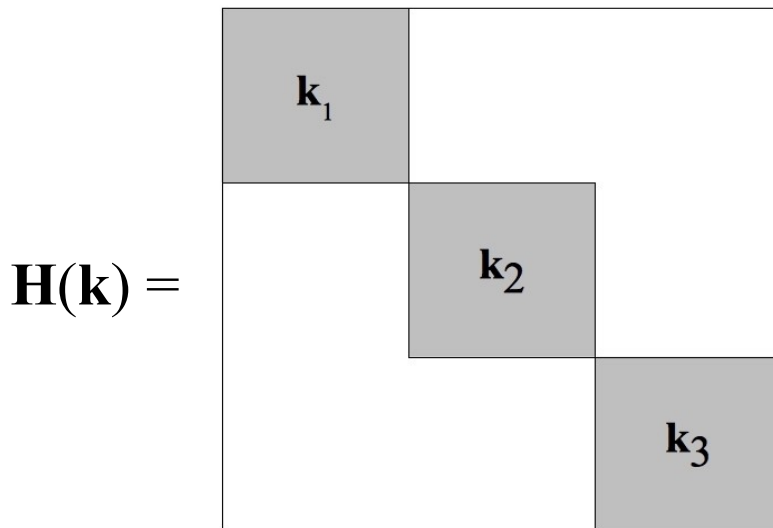


Figura 2: rappresentazione della matrice hamiltoniana a blocchi diagonali

supponendo di avere un insieme di n_f funzioni di Bloch di partenza ogni blocco diagonale è di dimensione $n_f \times n_f$. Ognuno dei blocchi è indipendente dagli altri, perciò può essere trattato separatamente: l'impiego delle funzioni di Bloch ha trasformato il problema originale, di dimensione infinita, in un insieme infinito di problemi di dimensione finita. Tuttavia grazie

all'invarianza traslazionale, esposta nell'equazione 40, è sufficiente campionare la matrice hamiltoniana espressa nello spazio reciproco $\mathbf{H}(\mathbf{k})$, in un numero finito di punti \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin ed ivi risolvere l'equazione di Schrödinger elettronica. Analogamente agli orbitali molecolari, che vengono espressi come combinazione lineare di orbitali atomici, combinazioni lineari di funzioni di Bloch, aventi lo stesso vettore d'onda \mathbf{k} , costituiscono gli *orbitali cristallini*: i coefficienti di questi ultimi sono ottimizzati attraverso la procedura del campo autoc coerente della teoria Hartree-Fock.

6.6 Basis Set

Gli orbitali atomici impiegati per i calcoli delle strutture elettroniche delle molecole necessitano di una rappresentazione matematica, nota come basis set, che ne renda agevole l'uso nel calcolo. Le funzioni d'onda dell'atomo idrogenoide sono ottenute dal prodotto di una componente radiale e di una angolare: non possono essere utilizzate tal quali per rappresentare un atomo polielettronico, poiché non tengono conto dell'effetto di schermo esercitato dagli elettroni più vicini al nucleo. Tuttavia possono diventare delle funzioni accettabili se l'esponente, responsabile della dipendenza radiale, viene aggiustato opportunamente: Slater ne propose una semplice forma analitica dando origine ai cosiddetti Slater Type Orbitals (STO).

$$STO \propto e^{-c_i r}$$

Equazione 42: rappresentazione schematica di uno STO; r è la distanza radiale dal nucleo; c_i è il coefficiente dell'esponente. Questi purtroppo risultano essere piuttosto svantaggiosi da utilizzare, soprattutto quando si devono impiegare negli operatori di Fock, pertanto sono sostituiti da funzioni gaussiane (Gaussian Type Orbitals).

$$GTO \propto e^{-a_i r^2}$$

Equazione 43: rappresentazione schematica di uno GTO; r è la distanza radiale dal nucleo; a_i è il coefficiente dell'esponente. Le funzioni gaussiane sono implementate più facilmente nei processi computazionali, ma approssimano solo parzialmente gli STO, specialmente nella regione più vicina al nucleo. Tale problema viene ovviato sommando più gaussiane ed agendo sui coefficienti delle sommatorie per ottenere il massimo rendimento.

$$STO \approx \sum_i b_i GTO_i$$

Equazione 44: approssimazione di uno STO per somma di funzioni gaussiane; b_i rappresenta i coefficienti della combinazione lineare

La combinazione lineare è chiamata *contrazione*, mentre le funzioni presenti nella somma sono le *primitive*. I basis set in cui ogni orbitale atomico è descritto mediante una sola contrazione sono detti “*single- ζ* ”. Tali basis set hanno il vantaggio di essere estremamente leggeri dal punto di vista computazionale, tuttavia essi sono spesso inadeguati. Per tale ragione sono introdotti i basis set “*multiple- ζ* ” in cui ogni orbitale atomico è descritto da più contrazioni: nei basis set double- ζ e triple- ζ sono associate, rispettivamente, due e tre contrazioni. In questo lavoro di tesi è stato impiegato il basis set di tipo STO3G, che approssima un orbitale di Slater con una contrazione di tre funzioni gaussiane primitive ed il basis set pc-1 [4], un basis set di tipo double- ζ appositamente sviluppato per migliorare le prestazioni dei metodi HF e DFT .

6.7 BSSE

Nel momento in cui si determina la struttura elettronica di due molecole A e B interagenti tra di loro, (A-B), si verifica una situazione che indirettamente porta alla valutazione scorretta dell'energia con cui queste interagiscono. Quando la molecola A si avvicina alla molecola B, il complesso che ne risulta può essere artificialmente sovra stabilizzato dal fatto che A può ora utilizzare le ulteriori funzioni di base provenienti da B per descrivere la sua struttura elettronica e vice versa. Questo non è un errore in sé, ma lo è il fatto che le molecole separate non vengono trattate con la medesimo insieme di funzioni di base di partenza, dando origine al Basis Set Superposition Error (BSSE). Al fine di rimuovere questa fonte di errore è necessario determinare le energie delle molecole separate riconducendo A, B ed A-B al medesimo insieme di funzioni di base. Per fare ciò si stabilisce l'energia della molecola A sulla geometria del complesso A-B, utilizzando tutte le funzioni di base, ma al posto degli atomi della molecola B si pongono delle cariche nucleari puntiformi (ghost atoms). La medesima procedura viene ripetuta per la molecola B ed in tal modo si ottengono le correzioni per determinare correttamente l'energia con cui entrambe interagiscono.

Nel caso del funzionale B97-D questa correzione può risultare in parte implicitamente compresa, pertanto l'energia di interazione verrà valutata con e senza correzione per la BSSE.

6.8 Ottimizzazione Geometrica e Calcolo delle Frequenze

Ad ogni determinato set di coordinate nucleari è associata un'energia potenziale, $U(\mathbf{R})$, che, per il metodo Hartree-Fock, è data dalla somma dell'energia elettronica e dal potenziale repulsivo tra i nuclei. Questo vincolo dà luogo ad un campo scalare, o meglio ad una superficie di energia potenziale (Potential Energy Surface, PES): si tratta di un'ipersuperficie in uno spazio multidimensionale. L'insieme di coordinate nucleari per il quale U raggiunge il proprio valore minimo corrisponde ad una geometria ottimale per la molecola, pertanto il processo di ricerca di tale punto sull'ipersuperficie è detta *ottimizzazione geometrica*. Uno dei metodi più impiegati quello

di *Newton-Raphson*, i cui passaggi principali sono i seguenti:

- partendo da un insieme di coordinate iniziali \mathbf{R}_i si sviluppa $U(\mathbf{R}_i)$ in serie di Taylor fino al termine di secondo ordine, ottenendo un'espressione approssimata:

$$U(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R}_i) + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \mathbf{g}^i + \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \mathbf{H}^i (\mathbf{R} - \mathbf{R}_i)$$

Equazione 45: espressione dell'espansione in serie di Taylor di $U(\mathbf{R})$ con \mathbf{R}_i come punto iniziale

dove \mathbf{g}^i è la matrice delle derivate prime ed \mathbf{H}^i la matrice delle derivate seconde, detta *matrice hessiana*;

- si calcolano le derivate parziali prime di $U(\mathbf{R})$. si pongono tutte uguali a zero identificando così un nuovo punto \mathbf{R}_{i+1} ;

- si utilizza \mathbf{R}_{i+1} come nuovo punto iniziale e si reitera la procedura, che ha termine nel momento in cui la differenza $U(\mathbf{R}_{i+1}) - U(\mathbf{R}_i)$ è al di sotto di un determinato valore di soglia.

Una volta raggiunta una geometria ottimale si può utilizzare la matrice hessiana per determinare le frequenze dei modi normali di vibrazione all'interno dell'approssimazione armonica. Gli elementi di tale matrice sono le derivate seconde della PES, come mostrato in equazione 46:

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_n \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_n \partial R_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_n^2} \end{bmatrix}$$

Equazione 46: matrice hessiana

le derivate seconde dell'energia potenziale in punto di minimo sono interpretate come le costanti di forza (f_{ij}) dei legami coinvolti. Da tale matrice è possibile ricavare i numeri d'onda delle vibrazioni fondamentali, sotto l'approssimazione armonica. Per poter tenere conto anche dell'anarmonicità si moltiplicano i numeri d'onda ottenuti per un fattore noto come *scaling factor*. Gli scaling factors per i calcoli fatti in questa tesi sono stati tratti da [5,6].

6.9 Approcci all'adsorbimento

In questo lavoro di tesi il fenomeno dell'adsorbimento viene trattato secondo due approcci, differenti per il modo con cui simulano la superficie:

- l'approccio a cluster: la superficie è costituita da una porzione “tagliata” dal solido cristallino e poi ottimizzata indipendentemente come una macromolecola;
- l'approccio periodico: la superficie è costruita a partire da un piano, indicato dagli indici di Miller, passante attraverso la struttura cristallina ed utilizzato per creare la discontinuità (vedi Cap.3);

Nell'approccio a cluster la macromolecola e la molecola che su di essa deve adsorbirsi sono trattati separatamente, mentre nell'approccio periodico l'adsorbato viene a far parte della struttura periodica del solido e con esso replicato nello spazio con le modalità già esposte.

I calcoli per l'approccio a cluster sono stati realizzati con Gaussian09 [7] ed in figura 3 è mostrato il cluster utilizzato nei calcoli, composto da 7 unità TiO_2 :

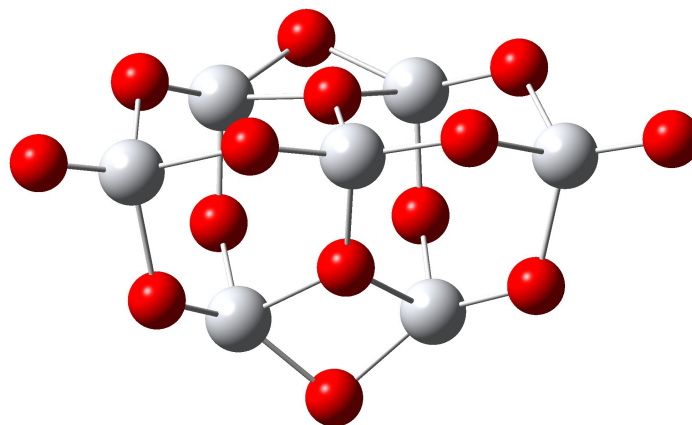


Figura 3: rappresentazione del cluster utilizzato

I calcoli per l'approccio periodico sono stati portati a termine con CRYSTAL06 [8]

BIBLIOGRAFIA

[1] [Molecular Quantum Mechanics, P. Atkins et al., 1997, Oxford University Press]

[2] [Journal of Computational Chemistry, S. Grimme, 2006, pp 1787-1799, 27]

[3] [Reviews in Computational Chemistry Volume 21, K.B. Lipkowitz, 2005]

[4] [Journal of Chemical Physics, F. Jensen, 2001, pp 9113-9124, 115]

[5] [<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>] (Scale factors HF/STO3G)

[6] [Journal of Computational Chemistry, M.L.Laury et al., 2012, pp 2380-2387, 33]

[7] 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.

[8] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06 User's Manual, University of Torino (Torino, 2006).

La stesura di questo capitolo ha richiesto la consultazione dei seguenti riferimenti:

- [Essentials of Computational Chemistry, C.J. Cramer, 2004, 2^a Ed., Wiley]

- [Approccio Qualitativo alla Chimica Computazionale, M. Bortoluzzi, 2009, Aracne]

- [Molecular Modeling Principles and Applications, A.R. Leach, 2001, 2^a Ed., Pearson Prentice Hall]

- [A Chemist's Guide to Density Functional Theory, W. Koch, 2001, Wiley-VCH]

- [N. Tasinato, Infrared Spectroscopy of Atmospheric and Astrophysical Relevant Molecules: Spectral Analysis Line Parameters Retrievals and Study of Collisional Decay Processes, 2010, Tesi di Dottorato]

PARTE II

LAVORO SPERIMENTALE

STRUMENTAZIONE E PROCEDURA SPERIMENTALE

I principi coinvolti nell'acquisizione degli spettri infrarossi in Riflettanza Diffusa sono molteplici, pertanto prima di dare spiegazione del set-up strumentale e della procedura impiegata è necessario illustrarli: anzitutto la moderna spettroscopia in Trasformata di Fourier, poi la Riflettanza Diffusa, che permette l'analisi delle superfici con una tecnica semplice e largamente applicabile.

7.1 Spettroscopia in Trasformata di Fourier (FTS) nell'infrarosso [1]

Alle origini della spettroscopia infrarossa, lo spettro veniva registrato utilizzando un monocromatore per selezionare il numero d'onda desiderato e punto per punto se ne costruiva la rappresentazione grafica. Tale modalità è stata superata per dare spazio alla più vantaggiosa Spettroscopia in Trasformata di Fourier, alla cui base sta l'impiego di un algoritmo matematico che permette l'elaborazione del segnale dal dominio del tempo a quello delle frequenze.

Il cuore della moderna strumentazione infrarossa è basato sull'interferometro ideato nel 1891 da Michelson, che nella sua implementazione nello spettrofotometro infrarosso si presenta come segue:

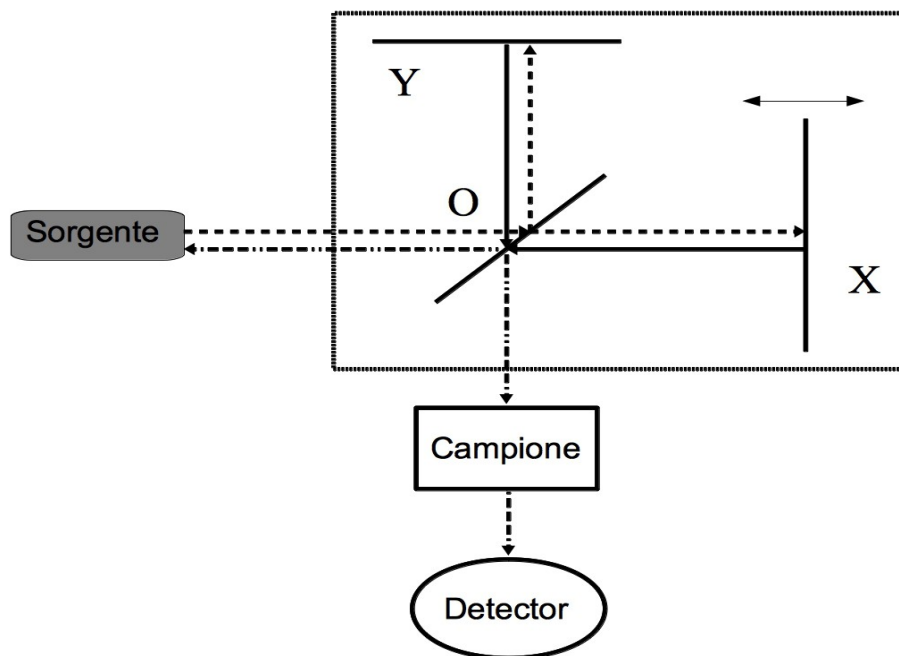


Figura 1: rappresentazione dello spettrometro FTIR e dell'interferometro, all'interno del rettangolo tratteggiato

Si ottiene un segnale in output, verso il campione e poi il detector, modulato nel tempo. I suoi elementi sono:

- una sorgente;
- il partitore di fascio, o beam splitter, che trasmette il 50% della radiazione incidente e ne riflette il restante (O);
- lo specchio fisso Y;
- lo specchio mobile X, in grado di spostarsi a velocità costante lungo l'asse x;
- la cella con il campione;
- il detector;

Il fascio proveniente dalla sorgente incontra il beam splitter, che lo separa in due componenti ortogonali tra loro, una diretta allo specchio fisso Y ed una allo specchio mobile X; questi dirigono nuovamente i due fasci verso il partitore, dove si ricombinano, e della radiazione ricombinata una parte torna alla sorgente, mentre l'altra raggiunge il detector. Entrambi i fasci ricombinati contengono le stesse informazioni, ma generalmente si sfrutta quello ortogonale alla sorgente. Questa è la descrizione del percorso del fascio, ora è necessario verificare le condizioni di interferenza: si supponga, per esigenze di semplicità esplicativa, che la sorgente sia monocromatica ed emetta la radiazione di numero d'onda $\tilde{\nu}_0$ (o lunghezza d'onda λ_0 cm) con intensità $I(\tilde{\nu}_0)$. La *differenza di cammino ottico* (δ)¹ tra il percorso che coinvolge lo specchio fisso e quello che coinvolge lo specchio mobile è data da $2(OX-OY)$; quando specchio fisso e specchio mobile sono equidistanti dal beam splitter si è in *differenza di cammino ottico zero*. Se lo specchio mobile è spostato dal punto di differenza di cammino ottico zero di $0.25\lambda_0$, il ritardo al momento della ricombinazione è di $0.5\lambda_0$ e l'interferenza è distruttiva poiché i due raggi si ricombinano fuori fase; la radiazione non raggiunge il detector. Se invece lo specchio mobile si trova a $0.5\lambda_0$, quando la radiazione ritorna al beam splitter ha un ritardo λ_0 , è perfettamente in fase ed interferisce costruttivamente con il raggio riflesso dallo specchio fisso. Queste sono solo alcune delle condizioni di interferenza che si verificano per uno specchio mobile in moto uniforme, più in generale l'interferenza costruttiva sarà massima quando il ritardo ottico è un numero intero di volte la lunghezza d'onda λ_0 ; quando il ritardo ottico vale invece $(n+1)/2 \lambda_0$, i due raggi interferiscono distruttivamente. L'intensità, $I'(\delta)$, che raggiunge il detector varia in modo (co)-sinusoidale in funzione della differenza di cammino ottico è detta *interferogramma*, è:

$$I'(\delta) = \frac{1}{2} I(\tilde{\nu}_0) (\cos 2\pi \tilde{\nu}_0 \delta)$$

Equazione 1: funzione rappresentativa dell'interferogramma di una sorgente monocromatica

La funzione ha una componente continua ed una oscillante, di queste quella di maggiore importanza per l'applicazione che viene fatta dell'interferometro è la seconda; inoltre bisogna considerare che nella reale applicazione non si dispone di beam splitter che partizionano il fascio al 50% in

¹ Anche chiamato ritardo ottico

riflessione ed al 50% in trasmissione ed il detector non ha risposta uniforme a tutti i numeri d'onda. Questi fattori restano costanti tra uno spettro e l'altro per una determinata configurazione strumentale, mentre varia solamente $I(\tilde{\nu}_0)$, pertanto è possibile considerare una funzione $H(\tilde{\nu}_0)$ per la correzione dai termini dipendenti dal numero d'onda ed una funzione $G(\tilde{\nu}_0)$ per la risposta del detector. Il segnale in uscita dal detector in volt, $S(\delta)$, è:

$$S(\delta) = \frac{1}{2} H(\tilde{\nu}_0) G(\tilde{\nu}_0) I(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi \tilde{\nu}_0 \delta \quad \rightarrow \quad S(\delta) = B(\tilde{\nu}_0) \cos 2\pi \tilde{\nu}_0 \delta$$

$$\text{con } B(\tilde{\nu}_0) = \frac{1}{2} H(\tilde{\nu}_0) G(\tilde{\nu}_0) I(\tilde{\nu}_0)$$

Equazione 2: interferogramma di una sorgente monocromatica corretta per i contributi strumentali

dove la funzione $B(\tilde{\nu}_0)$ è detta *intensità spettrale di singolo raggio*. La funzione $S(\delta)$ è la *Trasformata di Fourier del coseno* di $B(\tilde{\nu}_0)$, pertanto quest'ultima può essere ricostruita effettuando la trasformazione inversa. Ciò può apparire di poco valore per una sorgente monocromatica, ma nel caso di una policromatica, cosa che accade nell'applicazione di tale principio, riveste un ruolo inestimabile. Ponendo l'assunto che interferogramma e intensità spettrale siano ottenute come funzioni continue, esse sono rappresentate da una coppia di trasformate di Fourier:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta \, d\tilde{\nu}$$

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta \, d\delta$$

Equazione 3: interferogramma ed intensità spettrale di una sorgente policromatica

La trasformazione integrale di Fourier permette di passare dall'una all'altra funzione, ognuna delle quali contiene le stesse informazioni. Il grande vantaggio nell'impiego di tale principio sta nel fatto che irradiando il campione con una sorgente policromatica in un dato intervallo spettrale è possibile aumentare notevolmente il rapporto segnale rumore ed incrementare la risoluzione. A questo proposito è importante far notare come la differenza di cammino ottico possa assumere solo valori finiti, a differenza di quanto riportato precedentemente negli integrali, infatti la risoluzione ($\Delta\tilde{\nu}$) dipende proprio dal massimo ritardo ottico (δ_{MAX}):

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{MAX}}$$

Equazione 4: espressione per la risoluzione

L'impossibilità dello specchio mobile di coprire tutte le possibili posizioni ha delle ulteriori conseguenze sul profilo dei picchi e sul potere risolvete. La restrizione sul percorso dello specchio può essere rappresentata mediante l'impiego della seguente funzione di troncamento $D(\delta)$, chiamata *boxcar*:

$$D(\delta)=1 \rightarrow -\delta_{MAX} \leq \delta \leq +\delta_{MAX}$$

$$D(\delta)=0 \rightarrow \delta > |\delta_{MAX}|$$

Equazione 5: funzione di troncamento del ritardo ottico dello specchio mobile

Questa è quindi inserita nell'integrale di Fourier per $B(\tilde{\nu})$:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) D(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\delta$$

Equazione 6: intensità spettrale con funzione di troncamento boxcar

La trasformata di Fourier del prodotto di due funzioni è la convoluzione delle trasformate di Fourier delle due funzioni. Aver moltiplicato $S(\delta)$ per $D(\delta)$ significa che $B(\tilde{\nu})$ sarà data dalla convoluzione della trasformata di Fourier di $S(\delta)$, cioè lo spettro reale, e della trasformata di Fourier della funzione boxcar. Quest'ultima è la funzione *sinc*:

$$f(\tilde{\nu}) = 2\delta_{MAX} \frac{\sin 2\pi \tilde{\nu} \delta_{MAX}}{2\pi \tilde{\nu} \delta_{MAX}}$$

Equazione 7: espressione della funzione sinc

che rappresenta una funzione sinusoidale smorzata, pertanto la presenza della funzione di troncamento nella trasformata di Fourier ha l'effetto di far comparire ai lati della riga spettrale delle oscillazioni fittizie di intensità via via decrescente allontanandosi dal centro della riga. Per ovviare a questo fenomeno si utilizzano delle funzioni diverse per pesare l'interferogramma, che riducono questo problema. L'operazione di soppressione di questi *sidelobes* è chiamata *apodizzazione*, (dal greco "senza piedi"): esistono svariate funzioni di apodizzazione, che riducono l'inconveniente dei sidelobes a scapito però della massima risoluzione spettrale ottenibile. La funzione impiegata in questo lavoro di tesi è la *funzione di apodizzazione triangolare* $A_1(\delta)$:

$$A_1(\delta) = 1 - \left| \frac{\delta}{\delta_{MAX}} \right| \rightarrow -\delta_{MAX} \leq \delta \leq +\delta_{MAX}$$

$$A_1(\delta) = 0 \rightarrow \delta > |\delta_{MAX}|$$

Equazione 8: funzione di apodizzazione triangolare

Un'ultima questione da trattare riguarda il calcolo della trasformata di Fourier, poiché nella registrazione di un interferogramma è campionato un numero finito di punti e non un continuo come gli integrali richiederebbero. La soluzione consiste nel sostituire gli integrali con delle sommatorie ed effettuare la *Trasformata di Fourier Discreta* (DFT); tuttavia tale approccio non è efficace: se il numero di punti dell'interferogramma è N , sono necessarie N^2 operazioni per ottenere la trasformazione. Tale mole di calcolo ha trattenuto lo sviluppo di questo tipo di spettroscopia per

molto tempo, in quanto non erano disponibili calcolatori in grado di dare risposte in tempi ragionevoli. Nel 1966 J.W. Cooley e J. Tukey svilupparono l'algoritmo della trasformata di Fourier veloce (FFT) che permette di ridurre notevolmente le operazioni ed i tempi di calcolo. L'avvento dell'FFT ha reso possibile la registrazione rapida di spettri risolti e l'applicazione della trasformata di Fourier in vasti campi della scienza.

7.2 Riflettanza Diffusa (DR) [2]

La spettroscopia in riflettanza diffusa nell'infrarosso (DRIFTS) è una tecnica spettroscopica di ampio impiego che permette l'analisi di solidi sotto forma di polveri e superfici con una preparativa del campione minima. Questa caratteristica la rende particolarmente idonea per studi *in situ* di catalizzatori eterogenei in atmosfera reattiva, portando a notevoli vantaggi rispetto alla trasmissione, come verrà in seguito esplicitato. Essa si basa sulla diffusione da parte di una superficie della radiazione incidente su di essa. Un fascio collimato viene diretto con un angolo acuto sul campione ed a seguito di ciò avviene una commistione dei processi di riflessione ed assorbimento che porta alla diffusione e distribuzione della radiazione su tutta l'emisfera sovrastante.

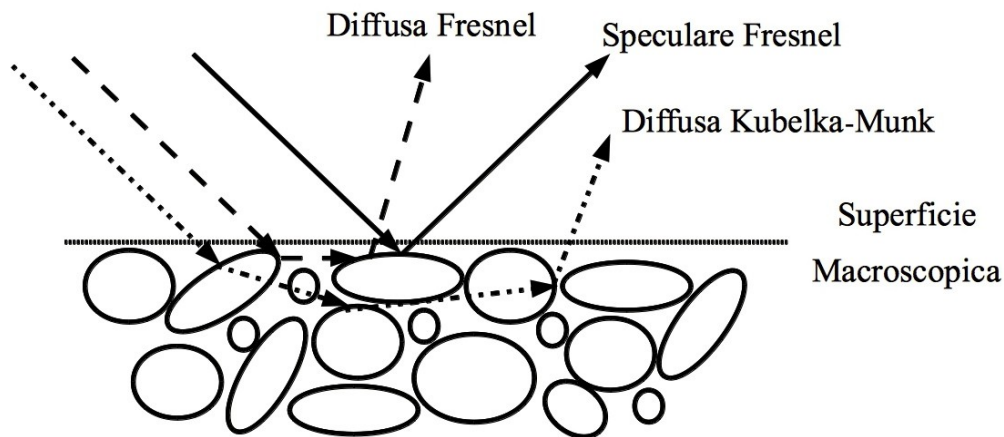


Figura 2: diffusione della radiazione da parte di una superficie

Questi processi possono essere razionalizzati in tre categorie. La prima è la *riflessione di Fresnel*: si tratta della riflessione speculare, in cui l'angolo di incidenza e quello di riflessione sono i medesimi; il raggio incidente viene riflesso dalle particelle del campione orientate parallelamente alla superficie macroscopica. La seconda è la *diffusione di Fresnel*, che avviene nel momento in cui hanno luogo riflessioni multiple da parte di particelle che non sono orientate parallelamente alla superficie macroscopica. La terza è la *diffusione di Kubelka-Munk*, nella quale oltre alle riflessioni multiple si aggiunge l'assorbimento da parte del campione: questa porzione di radiazione contiene l'informazione di interesse, pertanto è necessario cercare di eliminare (o minimizzare il più

possibile) le altre componenti. Il raggiungimento di questo obiettivo è ottenuto con un'opportuna geometria del sistema di misurazione per limitare la riflessione di Fresnel e diluendo il campione in una matrice inerte e trasparente nella regione spettrale di interesse per ovviare alla diffusione di Fresnel. Le informazioni contenute in uno spettro DRIFT sono le stesse di quelle in trasmissione, eccetto l'intensità delle bande. Bande con coefficienti di assorbimento integrato piccoli appaiono più pronunciati in misurazioni di riflettanza diffusa rispetto a quanto si otterrebbe in trasmissione. In uno spettro DRIFT i numeri d'onda vengono messi in grafico rispetto alla *riflettanza* (R_∞), cioè al rapporto tra l'intensità riflessa diffusivamente e quella incidente:

$$R_\infty = \frac{I}{I_0}$$

Equazione 9: definizione di riflettanza

in cui il pedice ∞ sta ad indicare che si considera che il campione abbia spessore infinito, cosa che risulta certamente verificata per spessori superiori ad 0,5 cm. La spettroscopia in riflettanza diffusa nell'infrarosso può essere utilizzata anche per misure quantitative, infatti sebbene la riflettanza non abbia dipendenza lineare rispetto alla concentrazione è possibile comunque stabilire una proporzionalità diretta utilizzando la *trasformazione di Kubelka-Munk*, $f(R_\infty)$:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \propto C$$

Equazione 10: trasformazione di Kubelka-Munk e proporzionalità con la concentrazione

dove C rappresenta la concentrazione, di solito espressa come percentuale in peso (%wt).

La spettroscopia in riflettanza diffusa si distingue dalle misurazioni in trasmittanza in quanto non richiede la compressione del campione in una pastiglia, che potrebbe comportare problemi di diffusione gassosa ed uniformità, e non dipende dallo spessore della stessa. In caso di diluizione del campione in una matrice non assorbente nella regione di interesse, questa potrebbe interagire durante la fase di preparazione della pastiglia e modificarne la forma cristallina, con conseguenti errori di interpretazione dei dati.

7.3 Configurazione Strumentale

La registrazione degli spettri in riflettanza diffusa per portare a termine gli studi di adsorbimento ha richiesto la partecipazione di vari tipi di strumentazione. Le interconnessioni tra le varie unità impiegate sono schematizzate nella figura 3:

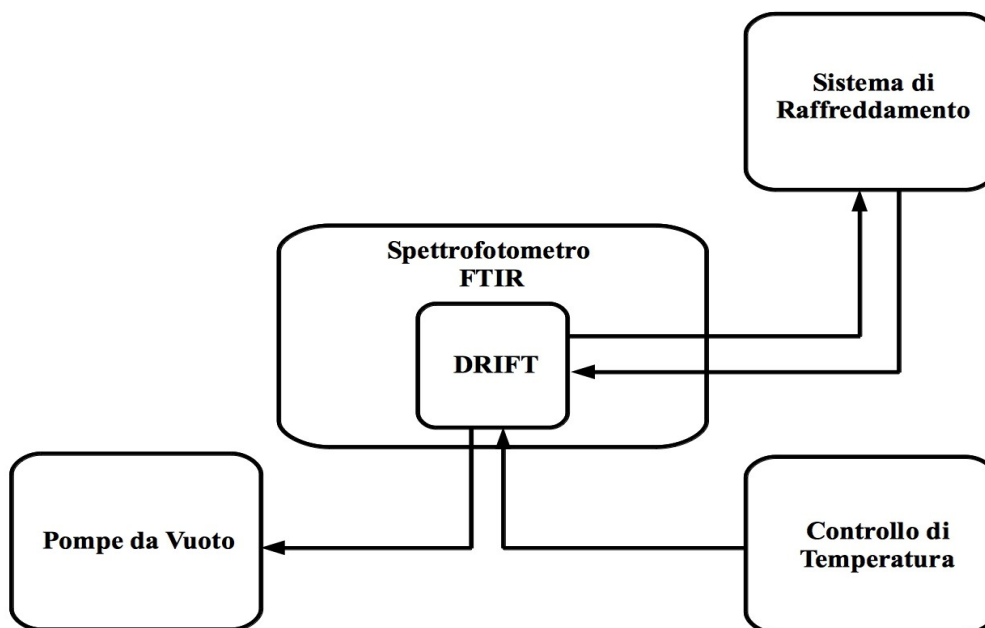


Figura 3: diagramma a blocchi delle unità strumentali

Lo spettrofotometro FTIR è gestito da un computer, che non compare nello schema, in quanto parte integrante ed essenziale di tale unità strumentale. Segue ora una breve descrizione di ogni componente.

- Spettrofotometro FTIR

Lo spettrofotometro utilizzato è un Bruker Vertex 70: esso utilizza un interferometro del tipo di Michelson descritto in precedenza. Nello specifico esso impiega un beamsplitter, costituito da un cristallo di KBr rivestito di Germanio, e la sorgente per il medio infrarosso ($400-4000\text{cm}^{-1}$) è un Globar: un tubicino avente la forma di una U costituito da carburo di silicio e riscaldato ad una temperatura di 1300-1500 K. Durante la fase di messa a punto e validazione della procedura per l'esecuzione degli esperimenti di adsorbimento sono stati utilizzati due diversi rivelatori: un rivelatore di tipo DLaTGS (Deuterated L-alanine TriGlicine Sulfate) ed uno di tipo MCT. Il primo si basa su di un cristallo piroelettrico di L-alanina drogato con triglicina solfato, mentre il rivelatore di tipo MCT, è basato su una lega di HgTe e CdTe (da cui il nome), che reagisce all'irraggiamento con fotoni di radiazione infrarossa generando una coppia elettrone- vacanza elettronica, che viene successivamente trasformata in impulso elettrico. Le misure sono poi state eseguite impiegando quest'ultimo detector poiché esso è caratterizzato da elevata velocità di risposta e sensibilità.

- DRIFT

L'apparecchiatura è costituita dal modello Praying Mantis™ della Harrick, accessoriatto con camera ambientale. Si tratta di un box, contenente al suo interno un complesso sistema di specchi, alloggiato nel comparto campione dello spettrofotometro. Al suo interno si presenta come mostrato in figura 4 [3]: le frecce mostrano il percorso del fascio proveniente dalla sorgente (a destra della figura); la manopola 1 è utilizzata per regolare l'altezza degli specchi ellissoidali 6 e 7, mentre la manopola 2 serve per l'aggancio della base del portacampioni 3. Gli specchi 4 e 9 sono fissi, invece quelli 5 e 8 sono regolabili in orientazione assiale longitudinale per consentire

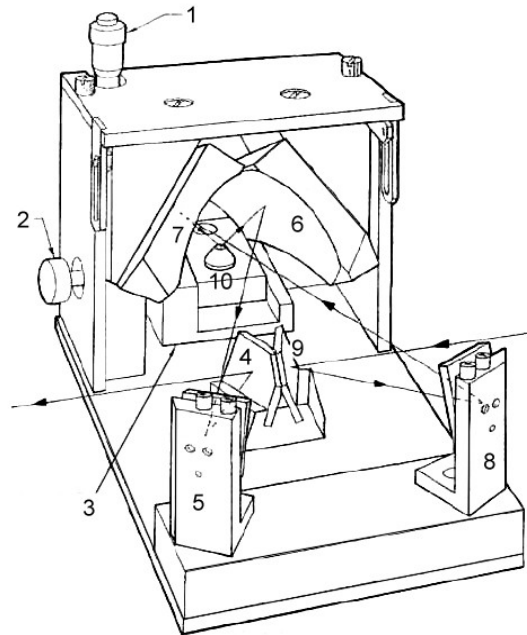


Figura 4: schema dell'interno del DRIFT [3]

focalizzazione del raggio proveniente dalla sorgente sul campione; il campione solido, sottoforma di polvere, va alloggiato nel portacampioni 10. Al fine di montare la camera ambientale all'interno 3 e 10 vengono rimossi e rimpiazzati con questa. I due specchi ellissoidali 6 e 7 campionano il 20% della radiazione riflessa diffusivamente e per la loro forma ricordano le zampe anteriori di una mantide religiosa, da cui il nome Praying Mantis™. Nella figura non sono mostrati due tubi telescopici coassiali con i raggi in entrata ed in uscita, che vengono estesi all'atto dell'alloggiamento nel comparto campione e vanno ad isolare i due tratti esposti all'atmosfera. La camera ambientale è rappresentata in figura 5 [4]: è

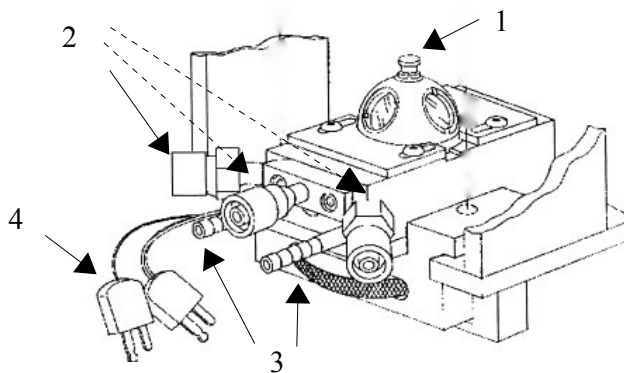


Figura 5: camera ambientale, immagine tratta e modificata da [4]

costituita da una cupola (1) con due finestre in KBr ed una in quarzo, per consentire l'irraggiamento con lampada UV, tre connessioni per la linea da vuoto (2), gli attacchi per il sistema di raffreddamento (3) ed il controllo di temperatura (4).

- Sistema di raffreddamento

Il sistema di raffreddamento è costituito da un flusso continuo di H₂O nella camiciatura della camera ambientale, per mantenere l'isolamento termico con il resto del comparto e consentire il ritorno a temperatura di equilibrio una volta disattivato il riscaldamento.

- Controllo di temperatura

Il controller è un ATC-024-2 della Harrick, impiegato per range di temperatura da 25°C a 400°C, con sistema di controllo PID (Proportional Integral Derivative) per le rampe di temperatura.

- Linea da vuoto

La linea da vuoto è montata in un carrello facilmente trasportabile, che alloggia una pompa diffusiva e due pompe rotative. Una delle pompe rotative è direttamente collegata alla linea da vuoto, mentre l'altra è utilizzata per dare lo stadio di vuoto iniziale necessario all'impiego della pompa diffusiva. I misuratori di pressione sono di tipo capacitivo: il vuoto raggiungibile con la configurazione sperimentale illustrata è di 10⁻³ mbar con la sola pompa rotativa e di 10⁻⁶ mbar stabile con la pompa diffusiva.

La configurazione strumentale finale appare come nella figura 6, dove si nota a sinistra il carrello da vuoto con il sistema di pompe (A), al centro lo spettrofotometro (B) ed a destra il controllo di temperatura (C). Il sistema di raffreddamento è rappresentato dai tubi trasparenti uscenti dall'apparato DRIFT che passano sotto il banco ottico (D).

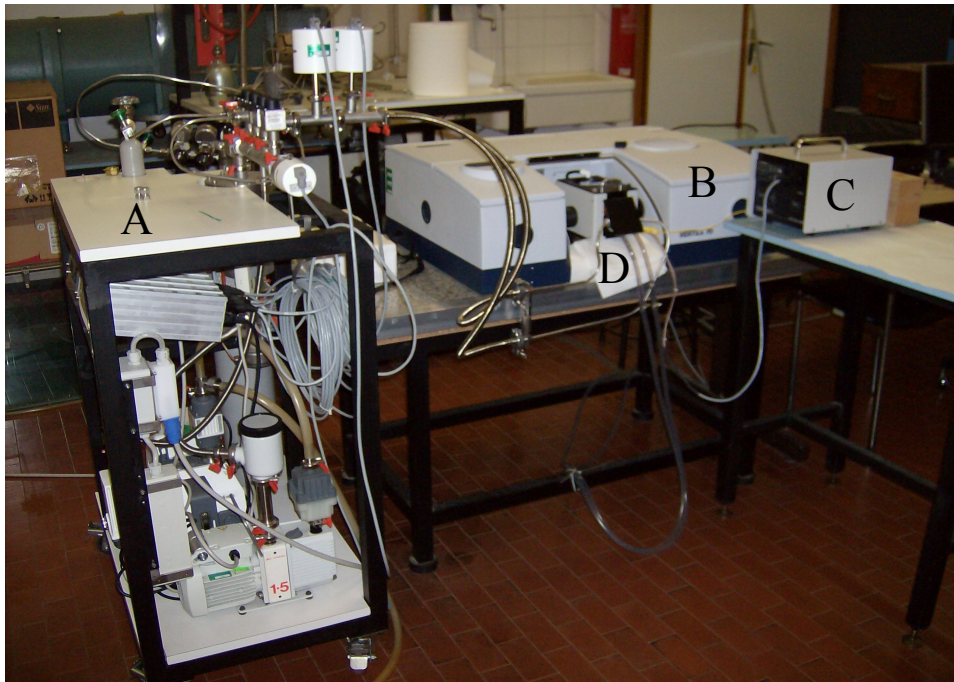


Figura 6: configurazione strumentale globale

In figura 7 è mostrato il particolare dell'alloggiamento del Praying Mantis™ dove è possibile notare il sistema di introduzione del gas, il raffreddamento ed il collegamento al controllo di temperatura.

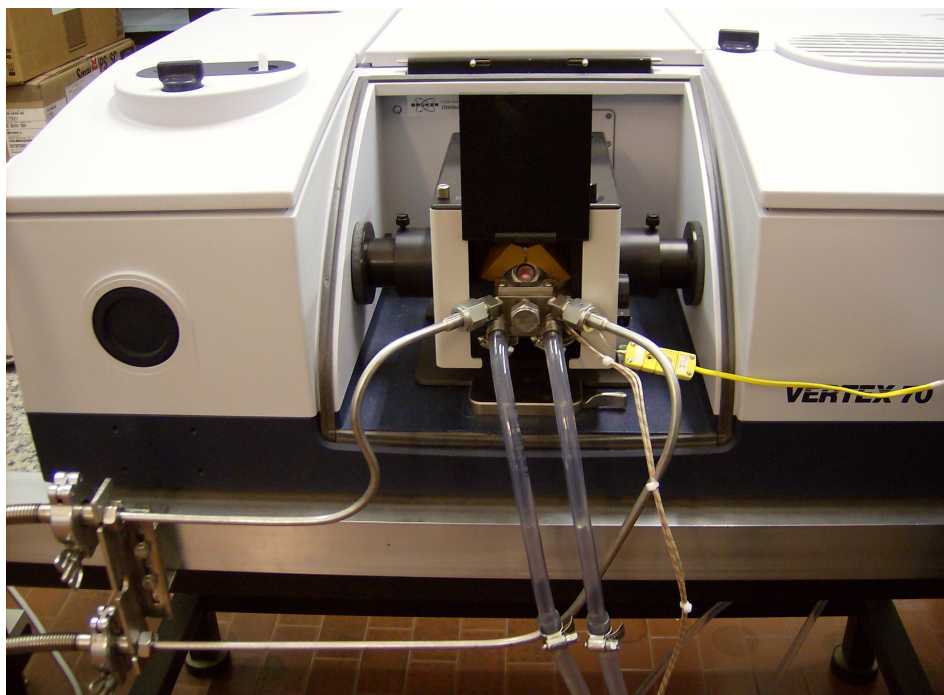


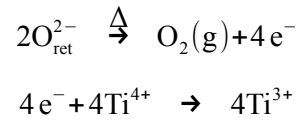
Figura 7: alloggiamento del sistema DRIFT nello spettrofotometro FTIR

7.4 Procedura Sperimentale

Prima di illustrare la procedura seguita per la registrazione degli spettri di assorbimento è fondamentale enunciare alcune caratteristiche del biossido di titanio, in quanto ne condizionano la manipolazione.

La TiO_2 come tale non può essere utilizzata per l'adsorbimento in quanto, nelle condizioni ambientali, essa è ricoperta da uno strato di molecole di H_2O che saturano i siti disponibili per l'adsorbimento; inoltre la superficie può avere delle impurità, adsorbite durante l'esposizione all'atmosfera, che ne possono inficiare la reattività. Per evitare ciò essa viene riscaldata ad una temperatura di 673 K (400°C) al fine di eliminare l' H_2O adsorbita sulla superficie (sia fisicamente che chimicamente). La procedura viene condotta in vuoto dinamico con l'ausilio della pompa diffusiva, messa in opera dalla pompa rotativa ad essa collegata. Prima di disattivare il riscaldamento, la camera ambientale è isolata e sono introdotti 50-60 mbar di N_2/O_2 (80% in N_2) e mantenuti all'interno per 1 ora, al termine della quale la temperatura è portata a 25°C : solo dopo questa operazione si effettua la completa evacuazione del sistema. Ciò ha lo scopo di riossidare la superficie, che a causa del calore è stata ridotta, come verrà spiegato in seguito. Durante queste operazioni la TiO_2 subisce delle trasformazioni che vanno a modificarne la struttura, pertanto al momento dell'adsorbimento il gas entrerà in contatto con una superficie estremamente irregolare e ricca di difetti. L'incremento di temperatura non va a modificare considerevolmente l'area

superficiale, che si mantiene sempre attorno ad un valore di $49 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ e nemmeno la percentuale di rutilo, che inizia ad incrementare solamente ad una temperatura superiore a 873 K [5]. Ciò che modifica la composizione è la perdita di ossigeno reticolare, che abbandona la superficie sotto forma di O_2 . La reazione che avviene è mostrata nell'equazione 10 [6]:



Equazione 11: reazione di riduzione termica di TiO_2

Sia gli spettri EPR che UV-Vis dimostrano la presenza di uno stato parzialmente ridotto del titanio, in cui la transizione d-d fa assumere alla pastiglia una colorazione caratteristica blu-grigio. Raggiunto questo stato di riduzione, la superficie risulta essere “carica negativamente” ovvero “elettron ricca” [7], quindi non idonea all'adsorbimento di molecole sulla sua superficie. La struttura del semiconduttore, parzialmente ridotto, è ora espressa dalla formula seguente: TiO_{2-x} con $x \leq 10^{-3}$. Un ulteriore effetto del trattamento termico è l'accumulo di ioni Ti^{n+} ($n \leq 3$), ora in eccesso, in posizioni interstiziali del reticolo, all'interno del bulk. Ad elevate temperature questi cationi ad elevate temperature presentano una buona mobilità, perciò in presenza di ossigeno, che si adsorbe in modo dissociativo, vengono richiamati sulla superficie; il processo di diffusione è favorito da temperature elevate ($T > 573 \text{ K}$). A temperature minori invece, la presenza di un eccesso di ossigeno adsorbito sulla superficie porta ad ottenere una driving force che permette agli ioni più superficiali di muoversi; instaurato così un gradiente di concentrazione ha luogo la diffusione. Il processo di riossidazione avviene perciò pure a basse temperature, seppure richieda un tempo più lungo. Una volta che gli ioni parzialmente ridotti hanno raggiunto la superficie, a contatto con ossigeno formano dapprima una struttura tipo Ti_2O_3 (“added row”), per poi ossidarsi e diventare TiO_2 . Risulta perciò evidente come l' O_2 introdotto non vada a ricoprire le vacanze lasciate da quello reticolare, ma si combini con ioni metallici a basso stato di ossidazione per formare bordi, colline e isole sulla superficie, aumentandone così l'irregolarità. Il processo di pretrattamento gioca un ruolo importante nel determinarne la reattività ed è perciò essenziale conoscerne accuratamente la storia prima di sottoporla all'adsorbimento di una molecola, in quanto la sua superficie può differire molto dalla condizione iniziale [8,9,10].

Un ultimo problema da affrontare riguarda le proprietà spettroscopiche del biossido di titanio, che assorbe fortemente nell'infrarosso al di sotto dei 1000 cm^{-1} a causa degli stretching Ti-O. Per tale motivo e per minimizzare la diffusione di Fresnel, come già precedentemente esplicitato, è necessario diluire il campione in KBr: la diluizione è quantificata con la percentuale in peso (%wt). Una diluizione eccessiva porta ad avere una quantità di biossido di titanio troppo esigua perché si possano instaurare interazioni gas - solido apprezzabili, ma vi è un netto guadagno in termini di

rapporto segnale rumore, che vede una finestra spettrale espansa fino a 950 cm^{-1} alla diluizione dell'1%: gli stretching Ti-O pur presenti danno luogo ad assorbimenti sufficientemente deboli. L'impiego del campione puro (100% wt) permette di rilevare molteplici segnali di molecole interagenti con la superficie, ma restringe la finestra spettrale utile al di sopra di 1070 cm^{-1} , in quanto la coda delle bande del biossido di titanio è ora molto intensa e copre qualsiasi altro segnale presente. Alla luce di tutto ciò si rende perciò necessario ottimizzare la composizione del substrato e quindi registrare gli spettri non solo a diverse pressioni del gas coinvolto, ma anche con diverse percentuali di TiO_2 .

Dal punto di vista generale, la procedura adottata è illustrata nella figura 8:

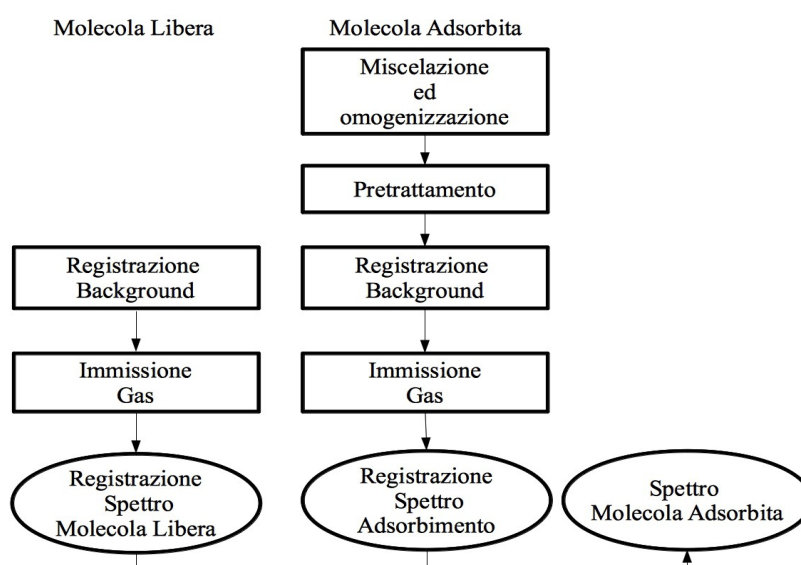


Figura 8: schema della procedura operativa

L'omogenizzazione è effettuata con mortaio, al fine di ridurre il più possibile la dimensione delle particelle, il pretrattamento è eseguito come esposto precedentemente ed il background viene registrato in condizioni di vuoto dinamico. Questa sequenza di operazioni viene ripetuta per ogni gas analizzato: i parametri che vengono modificati di volta in volta sono la percentuale in peso di biossido di titanio e per ognuna di queste la pressione del gas. Tutti gli spettri sono stati registrati con risoluzione 4 cm^{-1} e 128 scansioni. Al fine di avere un confronto tra dati sperimentali si registra inoltre uno spettro del solo gas utilizzando come superficie il KBr: la procedura è la medesima soltanto che ciò che si osserva è solamente la fase gassosa sovrastante la superficie riflettente. Ciò serve ad isolare/identificare gli assorbimenti del solo gas adsorbito, come verrà illustrato nei prossimi paragrafi.

7.5 Validazione metodo

Prima di procedere con lo studio dell'adsorbimento di C_2F_3Cl , C_2F_3H , SO_2 ed N_2O sulla superficie di TiO_2 , la procedura sperimentale di acquisizione degli spettri in riflettanza diffusa e di analisi degli stessi è stata messa a punto impiegando come sistemi di prova le molecole di CO e CH_2F_2 in interazione con il biossido di titanio. Al fine di garantirne la correttezza e la riproducibilità, il metodo sperimentale e di analisi è stato validato impiegando questi due gas poiché per essi sono note le modificazioni indotte nello spettro IR dell'adsorbimento su TiO_2 . Allo scopo di illustrare la correttezza della procedura delineata, in questo paragrafo ci si servirà dei dati riportati in letteratura e li si confronterà con quelli ottenuti sperimentalmente, definendo inoltre la modalità di elaborazione ed analisi degli spettri acquisiti.

- CO

Lo spettro del CO registrato impiegando come substrato il solo KBr è presentato nella figura 9. Esso coincide con lo spettro della molecola libera poiché il KBr si comporta come una matrice inerte, non interagente e trasparente alla radiazione. Tale fatto è stato appurato confrontando lo spettro di CO e CH_2F_2 ottenuti in precedenza in KBr con i corrispondenti spettri dei soli gas. La pressione è pressoché la medesima pertanto è possibile osservare la notevole variazione che subisce lo spettro in presenza di adsorbimento. In figura 9 viene esibito lo spettro inerente la superficie di KBr :

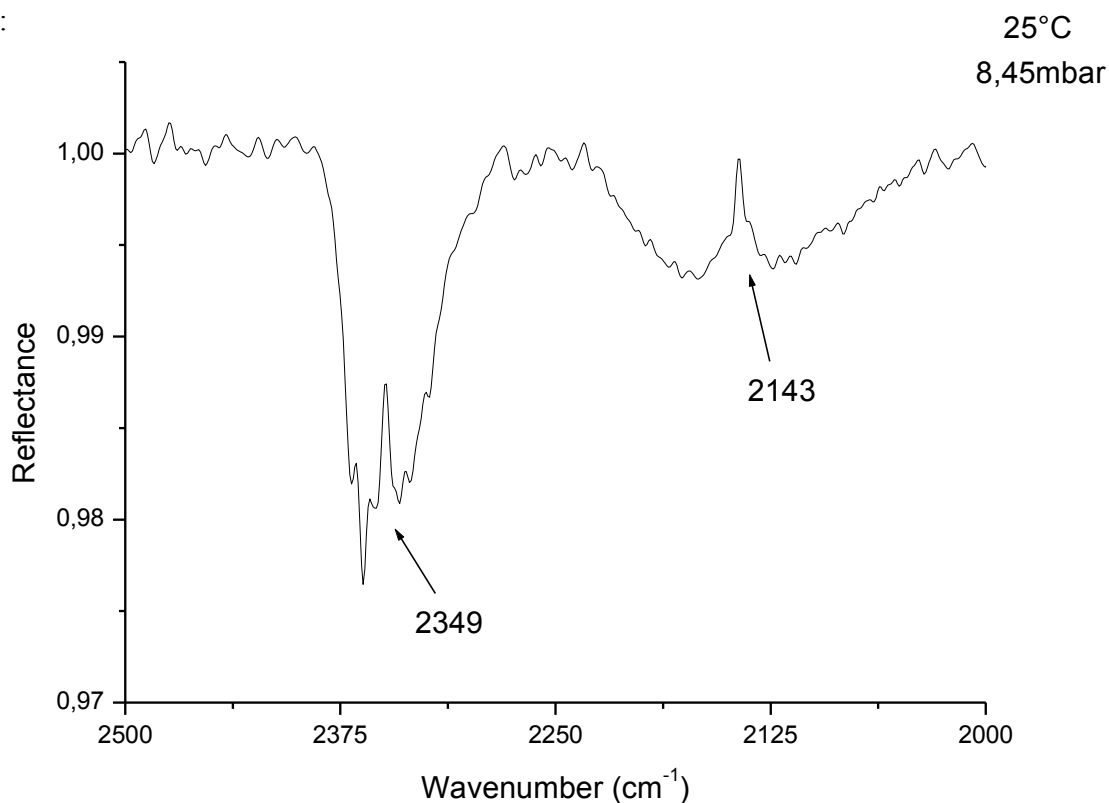


Figura 9: spettro di CO in presenza di solo KBr

Relativamente alla figura 9, la banda a 2349 cm^{-1} è attribuibile alla CO_2 atmosferica residua che non è stata eliminata con il background, mentre la banda a 2143 cm^{-1} corrisponde allo stretching C-O del monossido di carbonio gassoso che sovrasta la superficie. La CO_2 è presente in quanto essa permea tutto il volume del comparto strumento al di fuori della camera ambientale, pertanto si trova anche nel cammino ottico dello strumento. Lo spettro vibrazionale del CO interagente con una superficie di puro TiO_2 è illustrato nella figura 10: come si può notare ha caratteristiche del tutto diverse.

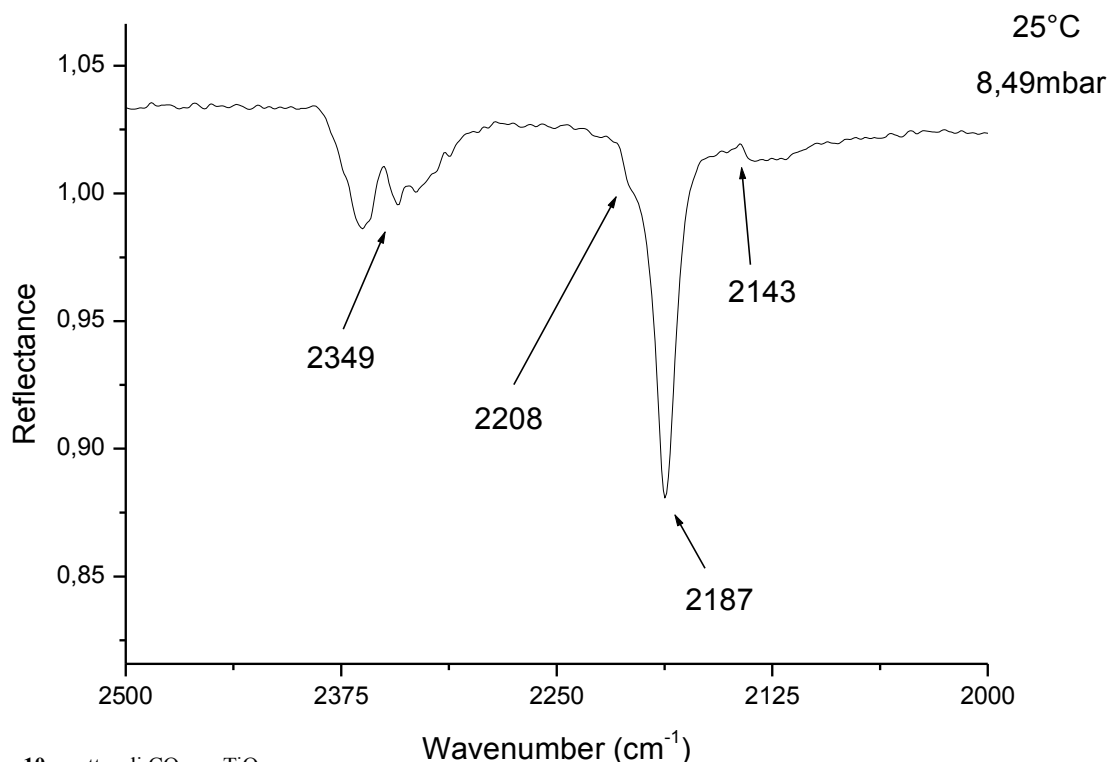


Figura 10: spettro di CO con TiO_2 pura

A 2349 cm^{-1} si osserva ancora la CO_2 , mentre a 2143 cm^{-1} lo stretching CO della molecola libera si presenta come un assorbimento debole e dal contorno mal definito. I segnali a 2187 cm^{-1} ed a 2208 cm^{-1} appartengono al CO adsorbito: il motivo della presenza della spalla a 2208 cm^{-1} è da attribuirsi all'interazione del CO con centri Ti^{4+} aventi diversa entalpia di adsorbimento, in quanto morfologicamente non equivalenti a causa dei fenomeni di ricostruzione della superficie già esposti. Al di sotto dei 2143 cm^{-1} è possibile osservare il ramo P della banda del CO, mentre il ramo R è completamente coperto dall'intensa banda del CO adsorbito. Il confronto con i valori di K. Hadjiivanov et al. [11] è schematizzato in tabella 1:

K. Hadjiivanov et al. [11]	Sperimentale
Banda $2206 - 2208\text{ cm}^{-1}$	Spalla 2208 cm^{-1}
Banda 2186 cm^{-1}	Banda 2187 cm^{-1}

Tabella 1: confronto dati K. Hadjiivanov et al. con Spettro figura 10

come si può notare i dati sono in perfetto accordo e, in virtù della risoluzione impiegata in entrambi i lavori (4 cm⁻¹), essi sono equivalenti entro l'errore sperimentale.

-CH₂F₂

Il difluorometano presenta uno spettro vibrazionale molto più ricco, in accordo con la maggiore complessità della molecola, pertanto gli spettri richiederanno un'elaborazione sistematica. Risulta infatti necessario poter discernere tra lo spettro della molecola in fase gas e quella adsorbita, presenti contemporaneamente nello spettro di adsorbimento, in quanto le due specie coesistono nella camera ambientale. La procedura utilizza gli spettri di gas (S_{GAS}) ed adsorbimento (S_{GAS+ADS}) ed attraverso una sottrazione pesata sulla pressione estrapola lo spettro dovuto prevalentemente solo gas adsorbito sulla superficie (S_{ADS}). Il confronto degli spettri del solo adsorbato con il gas permette di interpretare i dati ottenuti.

L'estrapolazione consta dei seguenti step:

1. ponderazione di ogni spettro (gas od adsorbito) sulla pressione (mbar) con la quale è stato registrato:

$$S_i^p = \frac{S_i}{p(\text{mbar})} \quad \text{con } i = \text{GAS o ADS+GAS}$$

Equazione 12: ponderazione degli spettri sulla pressione

dove i indica sia uno spettro in fase gas che di adsorbimento, p la pressione, S_i lo spettro non elaborato ed S_i^p lo spettro pesato;

2. mediazione degli spettri del solo gas alle varie pressioni per ottenerne uno medio unico (S^M_{GAS}):

$$S_{\text{GAS}}^M = \frac{1}{N} \sum_1^N S_{\text{GAS},i}^p$$

Equazione 13: mediazione degli spettri del gas

dove S^p_{GAS,i} indica i vari spettri del gas precedentemente pesati sulla pressione;

3. sottrazione punto per punto di ogni spettro di adsorbimento alle varie pressioni di gas e percentuali di TiO₂ (S^p_{ADS+GAS,i}) con la media ottenuta precedentemente (S^M_{GAS}) per avere gli spettri del solo adsorbimento (S^p_{ADS,i}):

$$S_{\text{ADS},i}^p = S_{\text{ADS+GAS},i}^p - S_{\text{GAS}}^M$$

Equazione 14: sottrazione punto per punto della media di gas con gli spettri di adsorbimento

4. mediazione degli spettri del solo adsorbimento per ottenerne uno medio unico ($S_{\text{ADS}}^{\text{M}}$):

$$S_{\text{ADS}}^{\text{M}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{\text{ADS},i}^{\text{P}}$$

Equazione 15: mediazione degli spettri di solo adsorbimento

dove n rappresenta il numero di spettri di adsorbimento registrati. Lo spettro $S_{\text{ADS}}^{\text{M}}$ contiene tutte le informazioni provenienti dalle diverse pressioni e dalle varie percentuali di biossido di titanio e le esibisce in un grafico unico: la mediazione di un congruo numero di spettri in condizioni diverse assicura che i dati presentati siano riproducibili e non frutto di artefatti strumentali, come potrebbe accadere nello spettro singolo. Lo spettro $S_{\text{ADS}}^{\text{M}}$ viene definito *spettro differenziale*.

Innanzitutto viene analizzato lo spettro del difluorometano in fase gas, impiegando la superficie di KBr. Le bande fondamentali di CH_2F_2 sono esibite nello spettro di figura 11:

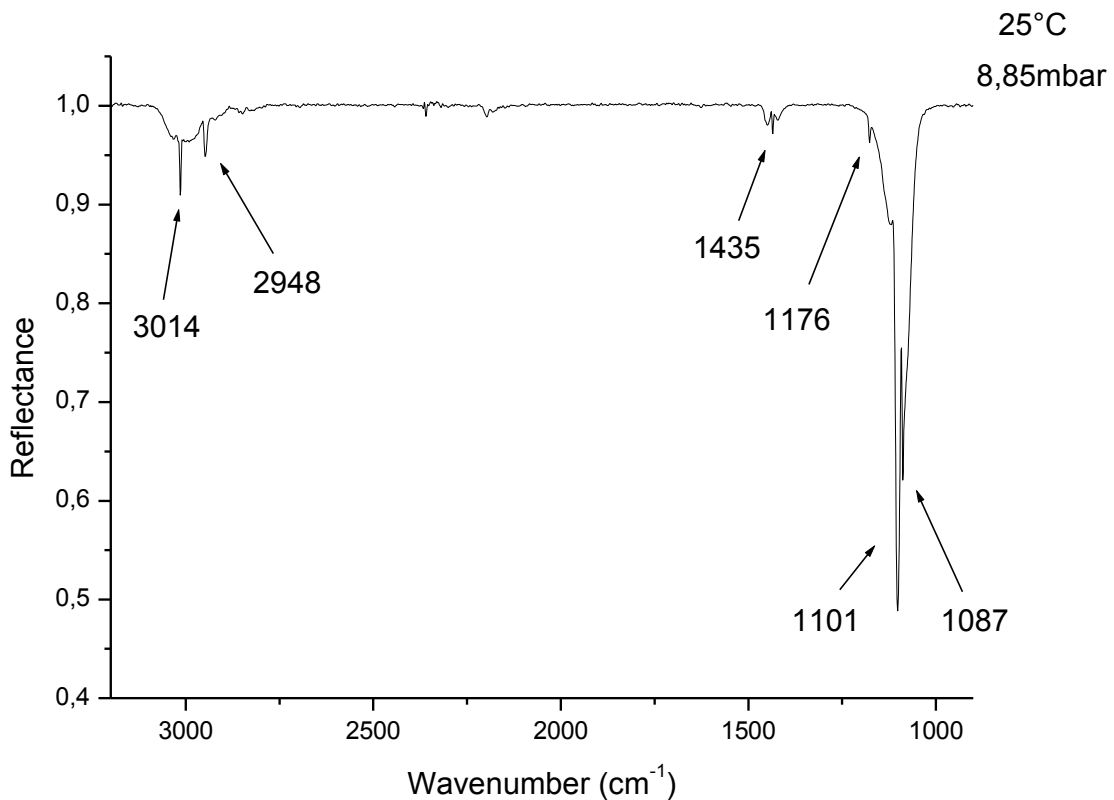


Figura 11: spettro di CH_2F_2 su KBr

Le assegnazioni delle bande fondamentali dello spettro di cui sopra sono riportate in tabella 2 [12]:

Vibrazione	Descrizione	Numero d'onda $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
ν_6	CH ₂ stretching asimmetrico	3014
ν_1	CH ₂ stretching simmetrico	2948
ν_8	CH ₂ wagging	1435
ν_7	CH ₂ rocking	1176
ν_3	CF ₂ stretching simmetrico	1101
ν_9	CF ₂ stretching asimmetrico	1087

Tabella 2: assegnazioni di CH₂F₂ [12]

Gli spettri che seguiranno mostrano l'adsorbimento del difluorometano per varie percentuali di biossido di titanio in KBr e diverse pressioni di gas: essi contengono sia i segnali dovuti all'interazione con la superficie, sia quelli dovuti al gas che insiste su di essa. Di questi se ne mostrano alcuni, al fine di sottolineare le difficoltà nella loro interpretazione senza ricorrere ad uno spettro differenziale. La figura 12 rappresenta lo spettro di adsorbimento di CH₂F₂ alla pressione di 8,58 mbar su TiO₂ al 30%:

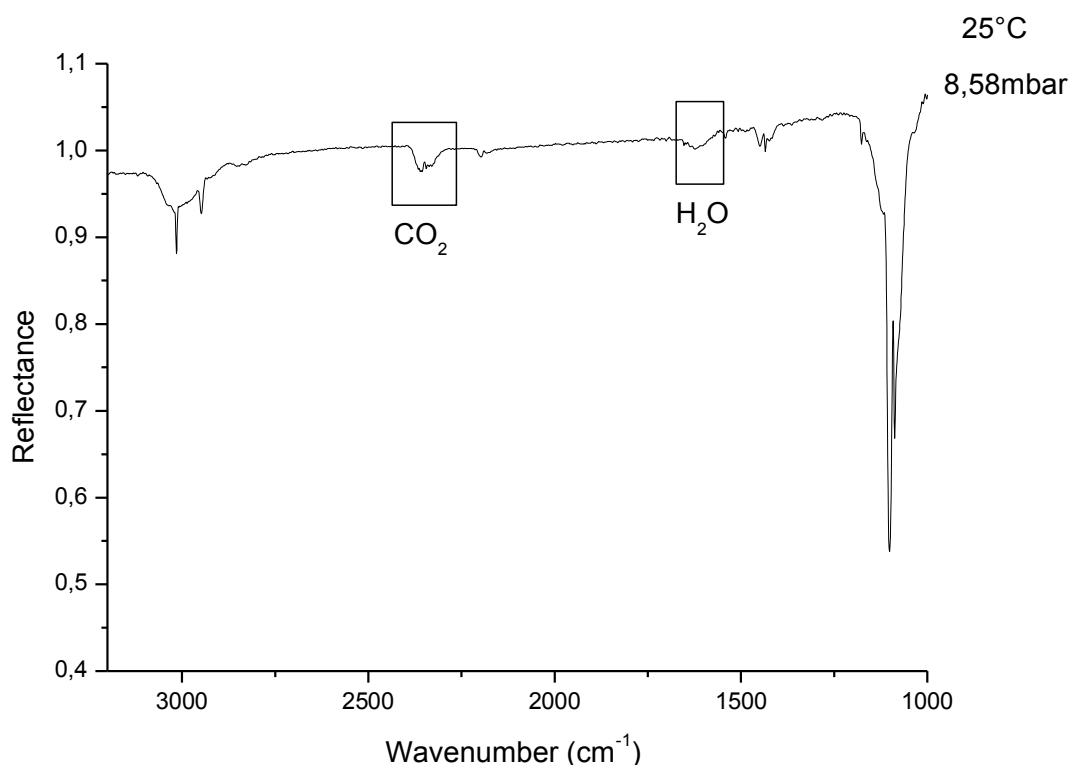


Figura 12: spettro di adsorbimento di CH₂F₂ su TiO₂ al 30% in peso

In figura 13 si mostra invece lo spettro di CH_2F_2 alla pressione di 8,39 mbar su TiO_2 puro:

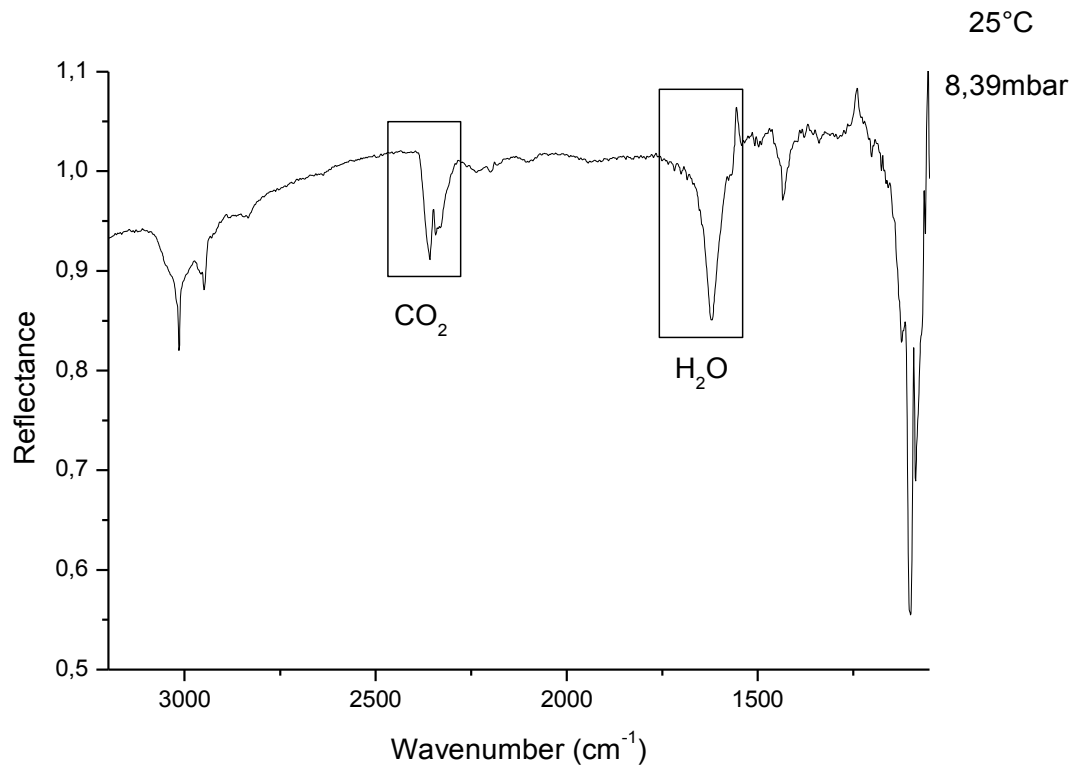


Figura 13: spettro di adsorbimento di CH_2F_2 su TiO_2 puro

Risulta evidente come all'aumentare della percentuale di biossido di titanio le caratteristiche ottiche della superficie si deteriorino ed al contempo vengano massimizzati gli interferenti quali CO_2 ed H_2O . Lo spettro con TiO_2 puro lascia intravedere gli assorbimenti dovuto all'adsorbato, ma con un segnale tutt'altro che pulito; al contrario lo spettro con biossido di titanio al 30% presenta una linea di base ben riconoscibile, ma il difluorometano adsorbito è celato sotto il segnale del gas. Lo spettro differenziale di figura 14 mostra il contributo di cinque spettri ognuno a pressione diversa: tre con una percentuale di semiconduttore del 30% e due con TiO_2 puro.

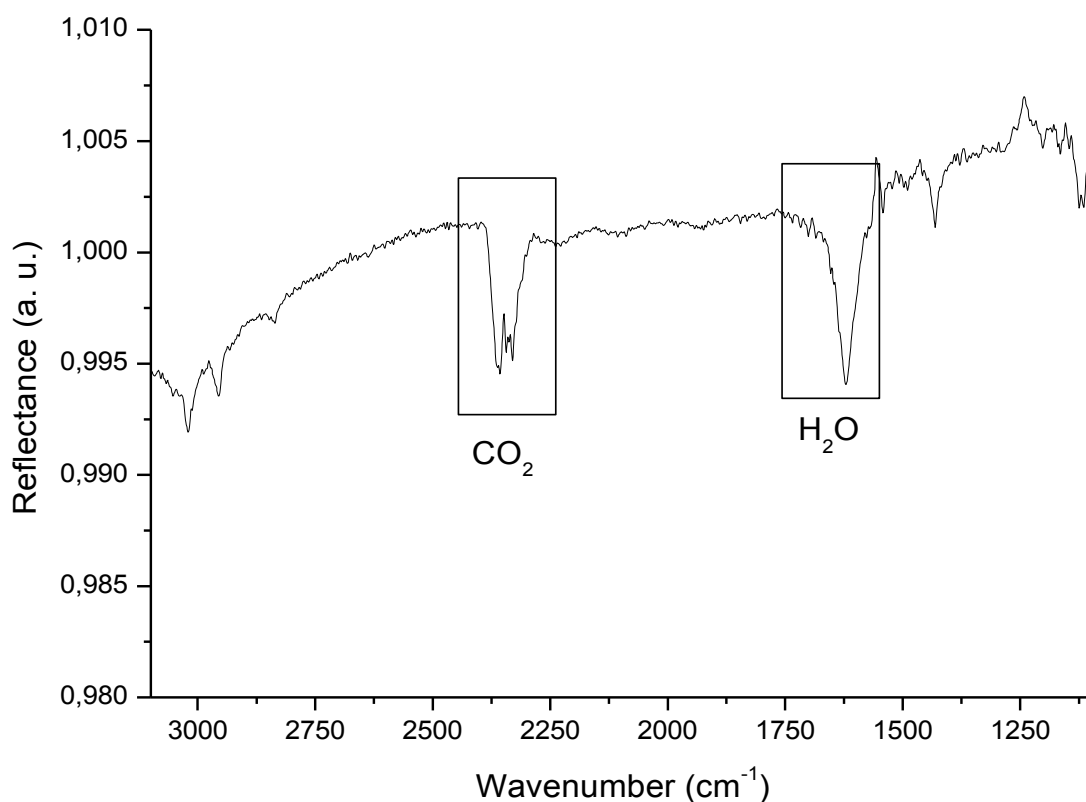


Figura 14: spettro differenziale di CH_2F_2 su TiO_2

La differenza ha portato ad un contenimento nel segnale degli interferenti ed ha fatto emergere lo spettro dell'adsorbato, ora identificabile. Nella regione spettrale intorno ai 1000 cm^{-1} appare il rumore dovuto al forte assorbimento di radiazione infrarossa da parte del biossido di titanio: al di sotto di tale numero d'onda è difficile, se non impossibile poter distinguere i segnali, pertanto non vi verrà fatto affidamento. Nelle figure 15 e 16 sono riportati gli ingrandimenti delle regioni di interesse dello spettro di figura 14, nello specifico la regione compresa tra 3200 e 2600 cm^{-1} e quella tra 1500 e 1000 cm^{-1} ; qui infatti sono concentrate le bande di assorbimento del gas libero e si presume che quelli del difluorometano adsorbito siano localizzati nelle circostanze. Gli spostamenti delle frequenze, che si ottengono dal confronto dello spettro vibrazionale della specie adsorbita con quello della molecola libera verranno confrontati con quelli riportati in letteratura, questi ultimi provenienti da misure in trasmissione su pastiglia [13].

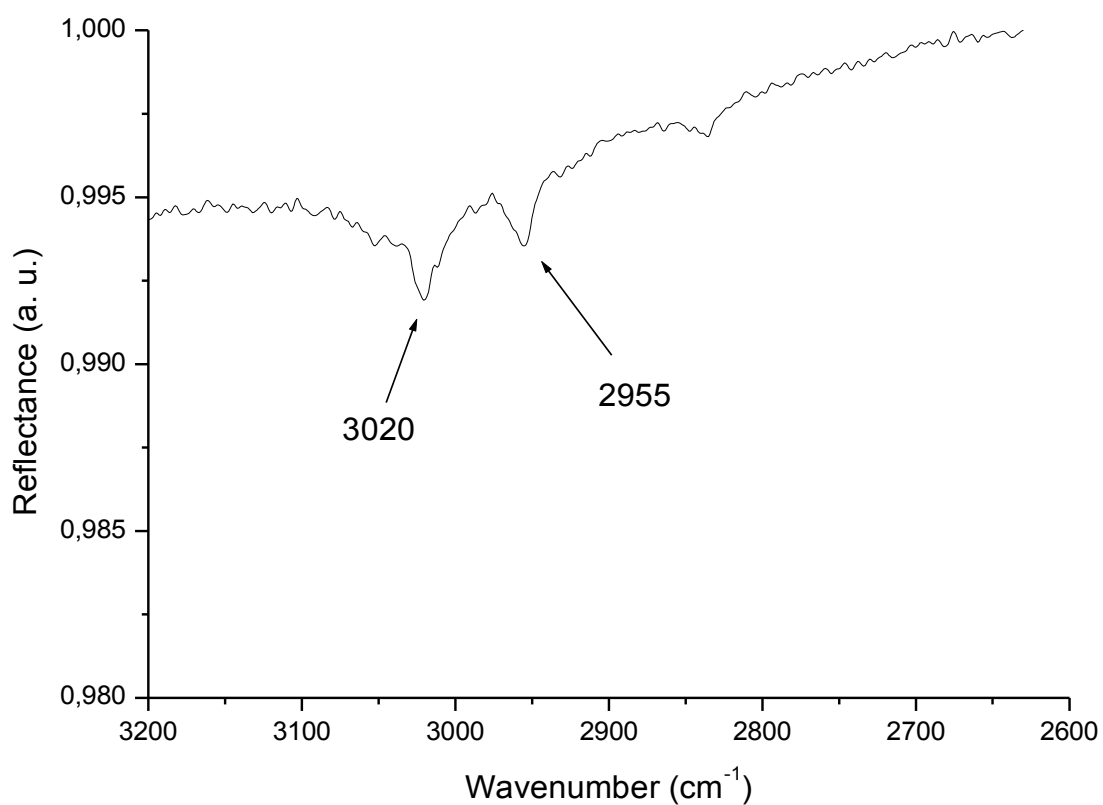


Figura 15: spettro differenziale di CH₂F₂ su TiO₂ nella regione 3200 – 2600 cm⁻¹

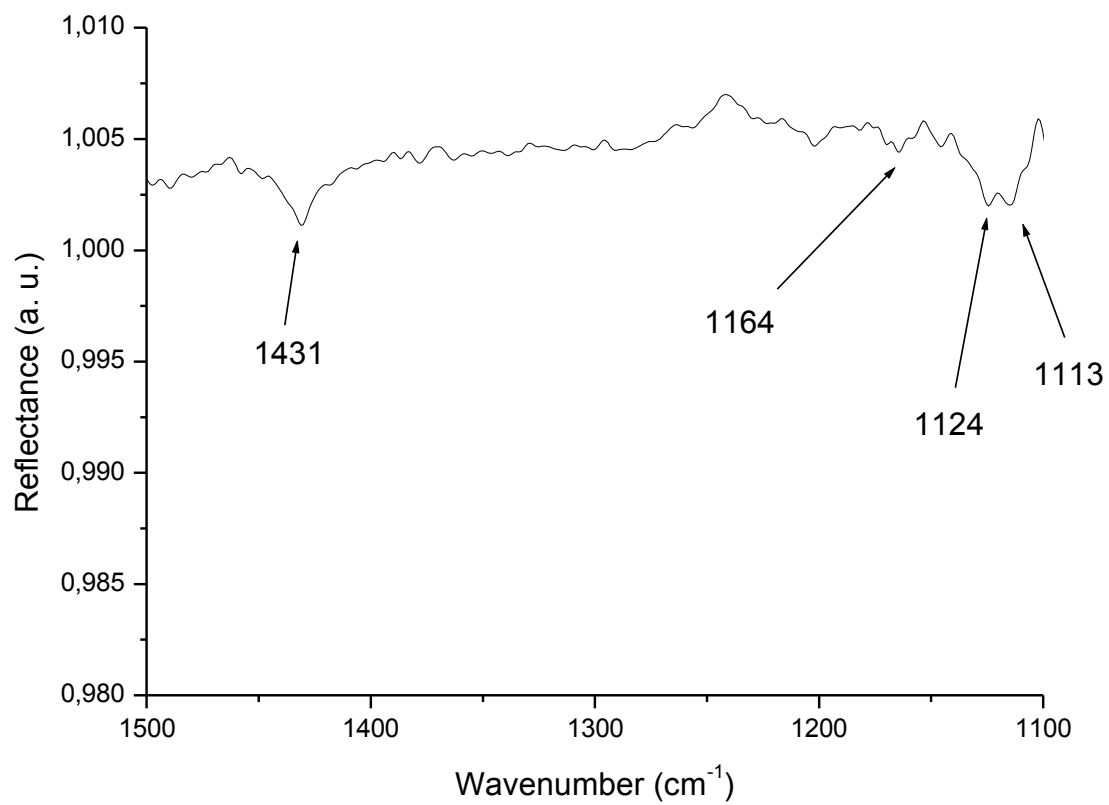


Figura 16: spettro differenziale di CH₂F₂ su TiO₂ nella regione 1500 – 1100 cm⁻¹

I valori sperimentali ottenuti sono raccolti in tabella 3 dove sono anche confrontati con i dati ricavati nel riferimento [13]. Confrontando gli spettri della molecola adsorbita con quelli della molecola libera appare evidente che le bande ν_1 (2948 cm^{-1}) e ν_6 (3014 cm^{-1}), che nel CH_2F_2 libero corrispondono agli stretching simmetrico ed asimmetrico del gruppo CH_2 , subiscono, rispettivamente, uno spostamento di +7 e +6 cm^{-1} . Nello spettro del CH_2F_2 adsorbito essi si presentano come due bande piuttosto ben definite a 2955 cm^{-1} e 3020 cm^{-1} , rispettivamente. Nella regione al di sotto dei 1500 cm^{-1} sono nitidamente osservabili due bande dovute al CH_2F_2 adsorbito: la prima è localizzata a circa 1120 cm^{-1} e può essere messa in relazione alla vibrazione corrispondente allo stretching simmetrico CF_2 nel CH_2F_2 non adsorbito. La seconda a 1431 cm^{-1} deriva dallo spostamento (-4 cm^{-1}) della vibrazione di wagging del gruppo CH_2 . Il fatto che la banda a circa 1120 cm^{-1} si presenti in realtà come una coppia di assorbimenti aventi massimo a 1124 cm^{-1} e 1113 cm^{-1} può essere dovuto alla presenza di diversi siti di interazione sulla superficie o più semplicemente contributo residuo del gas libero.

Vibrazione ^a	J. Scaranto et al. [13]			Sperimentale		
	CH_2F_2 gas	$\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{TiO}_2$	Δ	CH_2F_2 gas	$\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{TiO}_2$	Δ
ν_6 ν_{as} CH_2	3014	3020	6	3014	3020	6
ν_1 ν_{s} CH_2	2948	2955	7	2948	2955	7
ν_2 δ CH_2	1508	1496	-12			
ν_8 ω CH_2	1435	1423	-12	1435	1431	-4
ν_7 ρ CH_2	1178	1161	-17	1176	1164	-12
ν_3 ν_{s} CF_2	1113	1125	12	1101	1124	23
					1113	

Tabella 3: confronto dei dati sperimentali con J. Scaranto et. al. [13]; ^a ν_{s} =stretching simmetrico, ν_{as} =stretching asimmetrico, δ =scissoring, ω =wagging, ρ =rocking;

Dal confronto tra i dati ottenuti in questo lavoro e quelli del riferimento [13] risulta un buon accordo con in modo particolare per quel che riguarda gli spostamenti delle bande ν_1 , ν_6 , ν_3 e ν_8 . Nel riferimento [13], oltre alle bande già citate, sono riportati anche degli assorbimenti (nello spettro della molecola adsorbita) localizzati a 1496 cm^{-1} , 1161 e 972 cm^{-1} . In effetti la banda a 1161 cm^{-1} è osservabile anche negli spettri registrati in questo lavoro di tesi mediante la tecnica DRIFT: essa si presenta come un assorbimento molto debole dal contorno non ben definito a 1164 cm^{-1} .

La banda a 1508 cm^{-1} , che corrisponde alla vibrazione di scissoring del gruppo CH_2 , è, già nello spettro IR della molecola isolata, molto debole avendo un'intensità di sole 0,38 km mol^{-1} . A conferma di ciò essa non è stata osservata in tale lavoro, né nello spettro del CH_2F_2 né in quello della molecola isolata.

Infine della banda a 972 cm^{-1} , riportata nel riferimento [13], non vi è alcuna manifestazione sperimentale; lo spettro al di sotto dei 1000 cm^{-1} risulta distorto dal basso rapporto segnale/rumore dovuto agli intensi assorbimenti del TiO_2 e anche qualora tale assorbimento fosse presente la sua intensità è al di sotto dei limiti di rilevabilità della tecnica adottata. Il fatto che tale assorbimento appaia come banda di notevole intensità in riferimento [13] potrebbe essere imputabile ad un artefatto strumentale o nella procedura di sottrazione degli spettri, che ne ha di fatto “magnificato” l'intensità.

Per tale ragione, il confronto degli spettri DRIFT con i dati presenti in letteratura è sicuramente positivo: le bande più intense dovute all'adsorbato sono state identificate anche negli spettri acquisiti mediante la tecnica DRIFT, la quale consente una maggiore semplicità di trattamento del campione ed un accurato controllo delle condizioni sperimentali.

Concludendo la procedura messa a punto per lo studio dell'adsorbimento di composti in fase gassosa alla superficie del TiO_2 mediante tecnica DRIFT permette di identificare in modo sicuro, sistematico e riproducibile dli assorbimenti dovuti alla specie legata alla superficie.

7.6 Prodotti Utilizzati

Vengono riportati in tabella 4 le caratteristiche e le origini dei prodotti utilizzati:

Prodotto	Caratteristiche
C ₂ F ₃ Cl	UCAR, 99%
C ₂ F ₃ H	PCR, 99%
CH ₂ F ₂	Aldrich, 99,7%
N ₂ O	UCAR, 99%
SO ₂	Aldrich, >99,9%
CO	Merck, 99,5%
TiO ₂	Degussa P25
KBr	>99,9% per FTIR

Tabella 4: caratteristiche ed origine dei prodotti utilizzati

KBr e TiO₂ sono in forma di polvere, mentre tutti gli altri prodotti sono gas stoccati in bombole di vario volume.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Fourier Transform Infrared Spectrometry, P.R. Griffiths et J. A. de Haseth, 2007 2^{Ed.}, Wiley]
- [2] [Methods in Physical Chemistry, cap 14, A. Drochner et G.H. Vogel, 2012 1^{Ed.}, Wiley]
- [3]
[http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Manuals/Cary_100/Cary_100_Accessories/source/accessories/400_500i_praying_mantis_accessory/926a.htm]
- [4] [<http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0920586198004581-gr4.gif>]
- [5] [Applied Catalysis B: Environmental, N. Bowering et al., 2006, pp. 208-216, Volume 62]
- [6] [Journal of Physical Chemistry B, C. A. Jenkins et D. M. Murphy, 1999, pp. 1019-1026, Volume 103]
- [7] [Journal of Physical Chemistry C, M. Takeuchi et al., 2007, pp. 9811-9817, Volume 111]
- [8] [Industrial Catalysis, J. Hagen, 2006 2^{Ed.}, Wiley VCH]
- [9] [Physical Review Letters, H. Onishi et Y. Iwasawa, 1996, pp. 791-794, Volume 76]
- [10] [Journal Physical Chemistry C, N. G. Petrik et al., 2009, pp. 12407-12411, Volume 113]
- [11] [Langmuir, K. Hadjiivanov et al., 1997, pp. 3374-3381, 13]
- [12] [Journal of Chemical Physics, N. Tasinato et al., 2012, 136]
- [13] [Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. J. Scaranto et. al., 2009, pp. 1072-1076, 74]

ADSORBIMENTO C₂F₃Cl

Il clorotrifluoroetilene appartiene al gruppo puntuale C_s e possiede 12 vibrazioni fondamentali, tutte attive nell'IR, delle quali solo 4 si presentano nella regione al di sopra dei 1000 cm⁻¹. Lo spettro del clorotrifluoroetilene in fase gas, in presenza di solo KBr come superficie, si presenta come in figura 1, dove sono evidenziate le bande fondamentali presenti in tale regione spettrale:

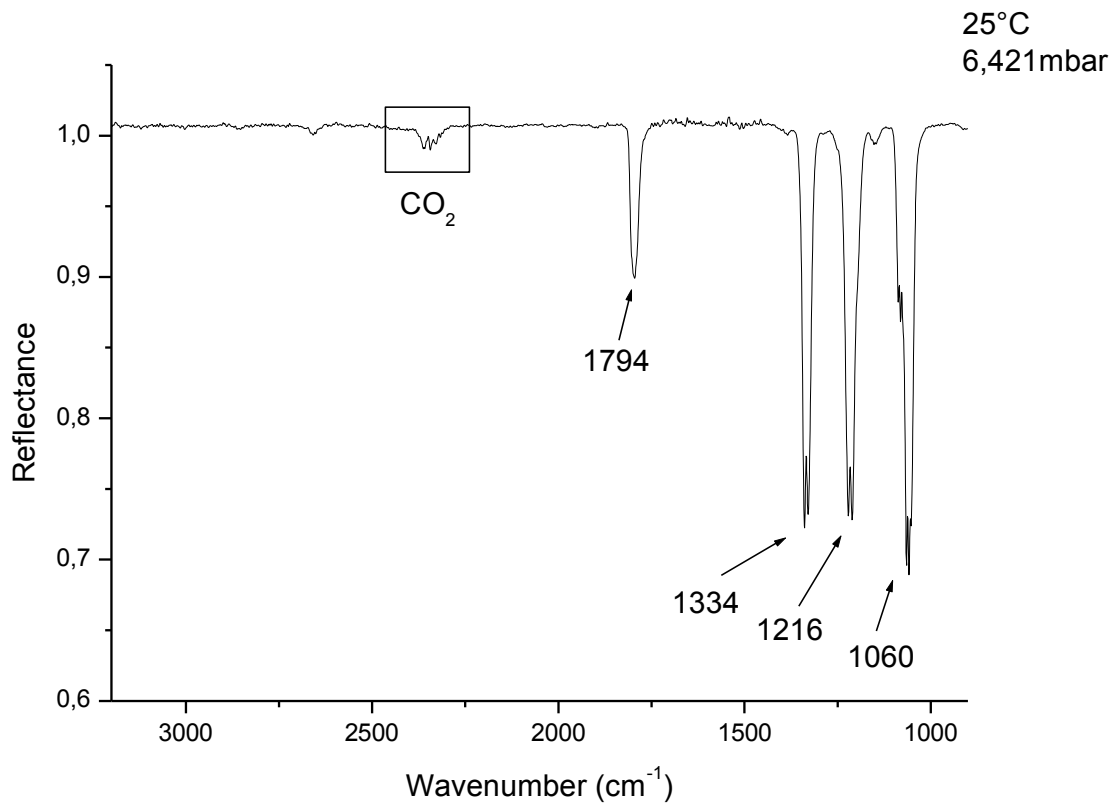


Figura 1: spettro di C₂F₃Cl gas

Le assegnazioni dello spettro in figura 1 sono fornite nella tabella 1[1]:

Vibrazione	Descrizione	Numero d'onda $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
ν_1	C = C stretching	1794
ν_2	CF ₂ stretching asimmetrico	1334
ν_3	C – F stretching	1216
ν_4	CF ₂ stretching simmetrico	1060

Tabella 1: assegnazioni delle bande fondamentali del clorotrifluoroetilene [1]

A scopo esemplificativo nella figura 2 viene presentato lo spettro di adsorbimento della molecola

alla pressione di 6,529 mbar su una superficie avente il 50% in peso di biossido di titanio. Si può osservare come inizi a manifestarsi la presenza dell'adsorbato dalla perdita di struttura delle bande e dalla comparsa di assorbimenti tra le fondamentali: per poter stabilire appieno la natura di questi fenomeni si fa ricorso allo spettro differenziale di figura 3 ottenuto da 15 spettri registrati in condizioni diverse.

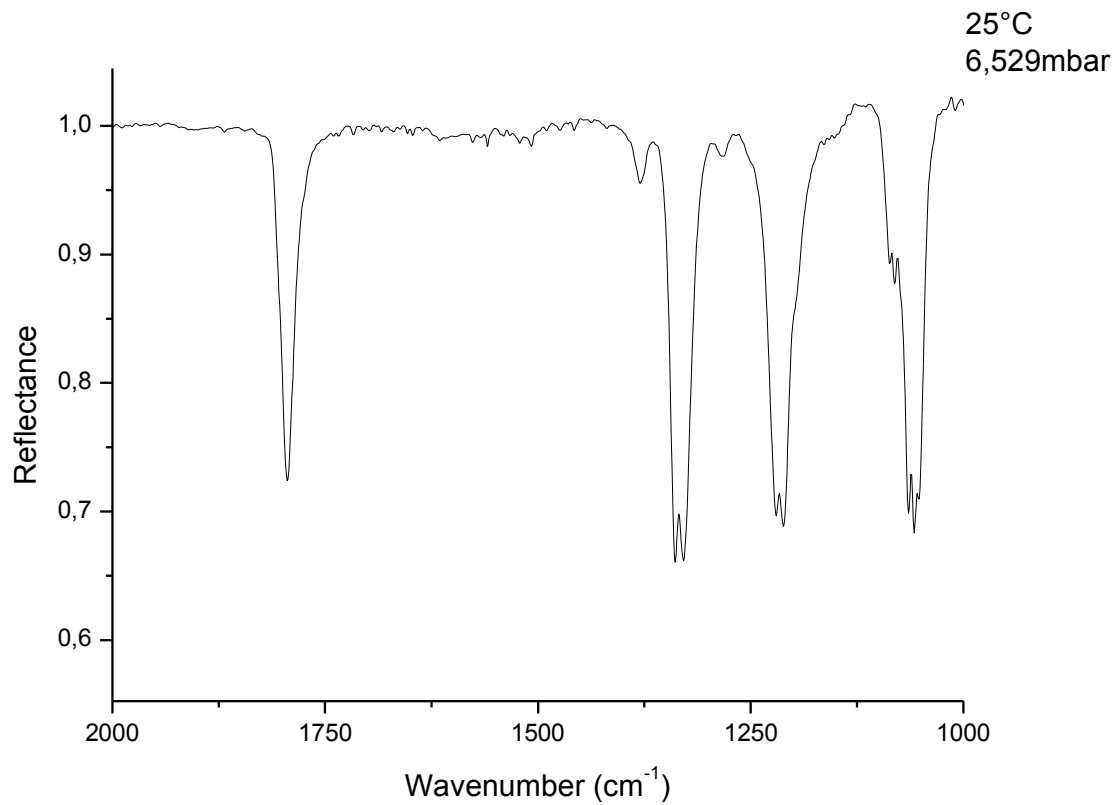


Figura 2: spettro di adsorbimento di C₂F₃Cl su TiO₂ al 50%

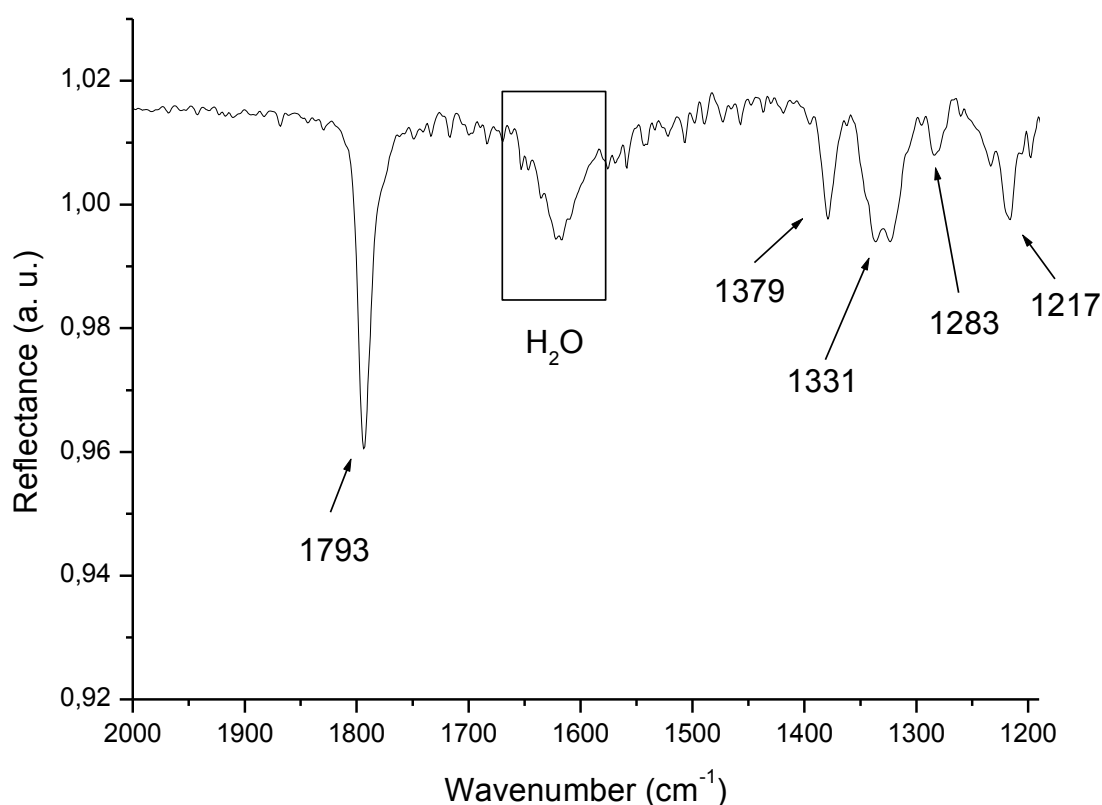


Figura 3: spettro differenziale di C_2F_3Cl adsorbito su TiO_2

I valori ottenuti per il gas libero (Free) e per la molecola adsorbita (Ads) sono confrontati in tabella 2, dove sono riportate anche le differenze e le differenze percentuali:

Vibrazione ^a	Free $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Ads $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Δ^b	$\Delta\%^c$
ν_1 ν C = C	1794	1793	-1	-0,056
ν_2 $\nu_{as}CF_2$	1334	1379	45	3,37
		1331	-3	-0,22
ν_3 ν C – F	1216	1283	67	5,51
		1217	1	0,082
ν_4 ν_sCF_2	1060	/	/	/

Tabella 2: confronto tra valori sperimentali di gas libero ed adsorbito; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico, ν_s stretching simmetrico; ^b Ads – Free; ^c $(\Delta / Free) * 100$;

Come si può notare dalla tabella 2, le frequenze che maggiormente risentono dell'interazione gas-superficie sono lo stretching asimmetrico del gruppo CF_2 e lo stretching simmetrico del legame C–F del gruppo $CFCl$ che manifestano rispettivamente spostamenti di 45 e 67 cm^{-1} rispetto alle frequenze di vibrazione del gas libero. Da tali spostamenti è possibile ipotizzare che l'adsorbimento avvenga

preferenzialmente attraverso gli atomi di fluoro che andranno ad interagire con un centro Ti della superficie. Sebbene uno spostamento significativo possa essere atteso anche per lo stretching simmetrico CF_2 (ν_4), non è stato possibile accedere con adeguata sensibilità alla regione al di sotto dei 1200 cm^{-1} : ciò è dovuto al fatto che per massimizzare gli assorbimenti del gas adsorbito sono stati impiegati substrati solidi con una elevata percentuale di TiO_2 che ha deteriorato il rapporto segnale/rumore in tale porzione di spettro. In merito alla vibrazione fondamentale ν_1 , corrispondente allo stretching $\text{C}=\text{C}$, si registra uno spostamento di solamente 1 cm^{-1} . Sebbene questa differenza in frequenza possa apparire non significativa in virtù della risoluzione adottata per la registrazione degli spettri, l'evidente variazione nell'intensità relativa di questa banda rispetto alle altre fondamentali nel passaggio da gas libero al gas adsorbito suggerisce che tale spostamento possa essere attribuito all'effetto dell'adsorbimento $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} - \text{TiO}_2$. Nello spettro del gas adsorbito, le bande a 1331 cm^{-1} e 1217 cm^{-1} possono essere dovute ad una differente tipologia di interazione (in termini di siti sulla superficie o orientazione della molecola) tra il $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ ed il TiO_2 .

L'interpretazione dei risultati sperimentali viene fatta sulla base dei modelli di interazione calcolati seguendo gli approcci periodico ed a cluster. Il primo è stato ottenuto al livello di teoria HF / STO3G, il secondo al livello B97-D / pc-1. Le strutture ottimizzate di tali modelli sono proposte nelle figure 4, 5 e 6, dove le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere più immediata a visualizzazione dell'orientazione della molecola rispetto alla superficie

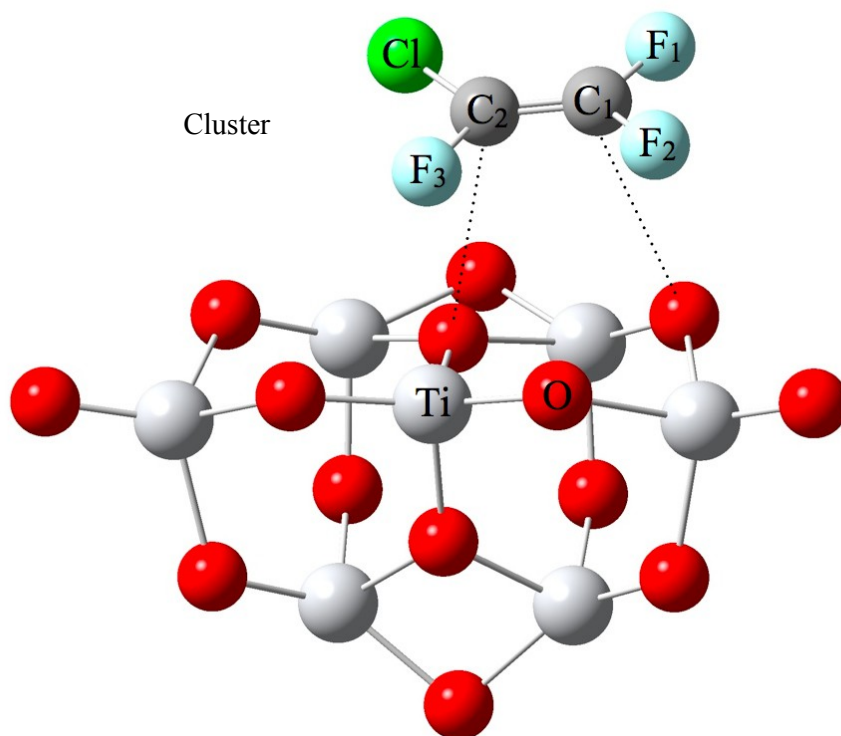


Figura 4: approccio a cluster, B97-D / pc-1, Cluster; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

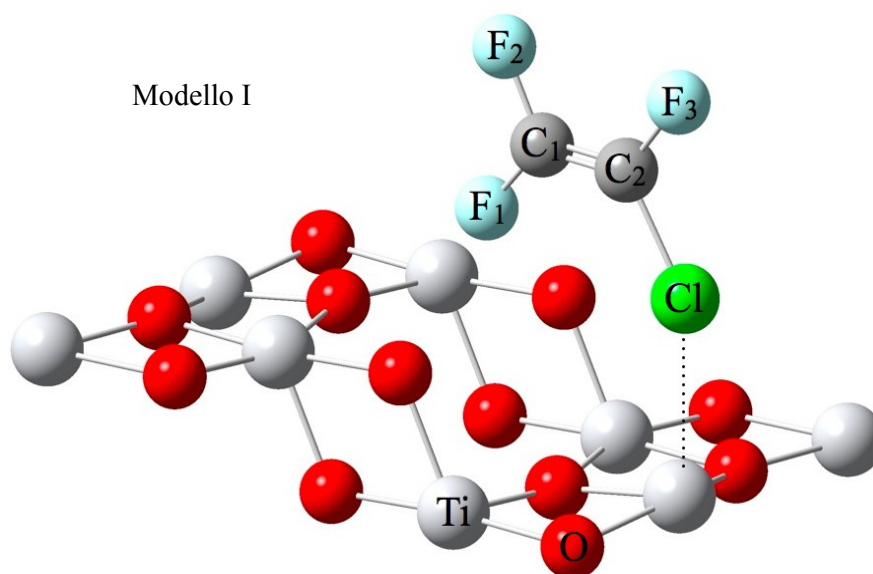


Figura 5: approccio periodico, HF/STO3G, Modello I; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

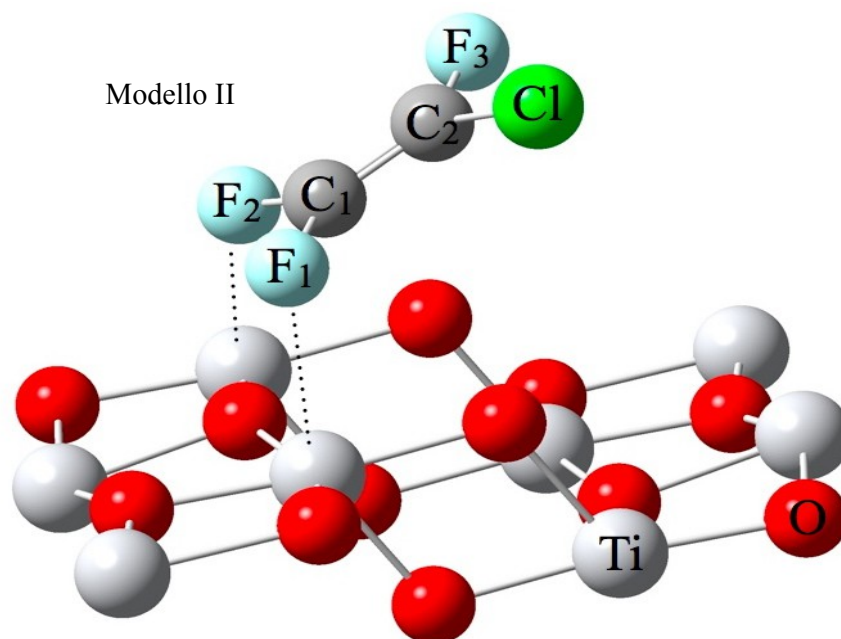


Figura 6: approccio periodico, HF/STO3G, Modello II; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Il modello a cluster propone l'interazione tra l'atomo di fluoro del gruppo CFC1 ed il Ti della superficie coadiuvata da quella tra i carboni sp^2 e l'ossigeno reticolare, mentre i modelli I e II avvicinano la molecola alla superficie per donazione di densità elettronica del cloro, nel primo caso, e dei fluori geminali nel secondo, verso il titanio pentacoordinato superficiale. L'effetto di tali

interazioni è valutato confrontando le modificazioni della struttura molecolare del clorotrifluoroetilene rispetto a quella della molecola libera. La comparazione viene trattata nella tabella 3 per il modello a cluster e nella tabella 4 per i modelli I e II.

Modello a Cluster

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita	
	Free ^a	% _{exp} ^b	Cluster	% ^c
C ₁ –F ₁	1,328	0,38	1,324	-0,30
C ₁ –F ₂	1,329	0,08	1,321	-0,61
C ₂ –F ₃	1,344	1,20	1,356	0,89
C ₂ –Cl	1,724	1,41	1,716	-0,46
C ₁ = C ₂	1,340	2,29	1,340	0,00
C ₂ –C ₁ –F ₁	123,8	-0,96	123,3	-0,40
C ₂ –C ₁ –F ₂	123,3	-0,24	123,2	-0,08
C ₁ –C ₂ –F ₃	120,1	-3,53	119,4	-0,58
C ₁ –C ₂ –Cl	124,2	0,73	125,4	0,97

Tabella 3: confronto dei parametri strutturali del C₂F₃Cl per il modello a cluster; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-D/pc-1; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Modelli I e II

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita			
	Free ^a	% _{exp} ^b	I	% ^c	II	% ^c
C ₁ –F ₁	1,347	1,81	1,336	-0,82	1,369	1,63
C ₁ –F ₂	1,350	1,66	1,350	0	1,374	1,78
C ₂ –F ₃	1,350	1,66	1,349	-0,07	1,344	-0,44
C ₂ –Cl	1,780	4,71	1,810	1,69	1,733	-2,64
C ₁ = C ₂	1,331	1,6	1,334	0,23	1,331	0,00
C ₂ –C ₁ –F ₁	124,0	-0,8	127,0	2,42	122,9	-0,89
C ₂ –C ₁ –F ₂	123,1	-0,4	120,0	-2,52	120,8	-1,87
C ₁ –C ₂ –F ₃	123,9	-0,48	123,9	0,00	123,1	-0,65
C ₁ –C ₂ –Cl	120,7	-2,11	124,7	3,31	121,4	0,58

Tabella 4: confronto dei parametri strutturali del C₂F₃Cl per i modelli I e II; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

La coerenza dei modelli proposti viene ora corroborata dal raffronto degli spostamenti nei numeri d'onda delle bande fondamentali, ottenuti applicando l'approssimazione armonica corretta mediante l'uso di scaling factors, tra molecola libera ed adsorbita. Tali differenze sono poi confrontate con quelle sperimentali per stabilire il peso di ogni modello nel descrivere l'interazione molecola – superficie. Le variazioni sono riportate nelle tabelle 5 e 6, mentre gli scaling factors per i numeri d'onda sono riferiti a [2] per il Modello a Cluster ed a [3] per i Modelli I e II.

Modello a Cluster

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita	
	Free ^b		Cluster	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e
ν_1 ν C = C	1755	-2,17	1752	-0,17
ν_2 ν_{as} CF ₂	1275	-4,42	1290	1,17
ν_3 ν C – F	1156	-4,93	1118	-3,29
ν_4 ν_s CF ₂	1002	-5,47	1014	1,20

Tabella 5: confronto tra valori calcolati delle frequenze vibrazionali di C₂F₃Cl libero ed adsorbito per il Modello a Cluster; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico, ν_s stretching simmetrico; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-D/pc-1; ^c valori espressi in cm⁻¹; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola libera ottimizzata;

Modelli I e II

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita			
	Free ^b		I		II	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e
ν_1 ν C = C	1715	-4,4	1702	-0,76	1708	-0,41
ν_2 ν_{as} CF ₂	1337	0,22	1327	-0,75	1280	-4,26
ν_3 ν C – F	1214	-0,16	1193	-1,73	1209	-0,41
ν_4 ν_s CF ₂	989	-6,7	962	-2,73	965	-2,43

Tabella 6: confronto tra valori calcolati di gas libero ed adsorbito per il Modello I; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico, ν_s stretching simmetrico; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^c valori espressi in cm⁻¹; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola libera ottimizzata;

Come si può notare confrontando i valori riportati nelle tabelle 5 e 6 con quelli della tabella 2, l'approccio a cluster prevede correttamente gli spostamenti delle bande ν_1 e ν_2 , tuttavia conduce ad uno spostamento negativo per la frequenza della vibrazione ν_3 , mentre sperimentalmente si è

osservato uno spostamento positivo.

I modelli di adsorbimento I e II, invece predicono correttamente solo lo spostamento della banda ν_1 , sbagliando la direzione degli spostamenti delle bande ν_2 e ν_5 . Tuttavia ammettendo che le bande osservate a 1331 e 1217 cm^{-1} siano effettivamente dovute al gas in interazione con la superficie, l'accordo con i modelli di interazione I e II migliora.

Infine si presentano i valori delle energie di interazione tra la molecola e la superficie per ogni modello. Si è tenuto dei contributi dovuti all'energia al punto zero (ZPVE) ed alla sovrapposizione dei basis set (BSSE) come mostrato in tabella 7:

	Cluster ^a	I ^b	II ^b
E_{el} ^c	-10,32	468,71	440,18
E_0 ^d	-9,80	-86,00	-113,28
E_0' ^e	-5,17	-88,23	-106,97

Tabella 7: energie di interazione per i modelli di interazione molecola – superficie espressi in kcal mol^{-1} ; ^a livello di teoria B97-d/pc-1; ^b livello di teoria HF/STO3G; ^c energia elettronica; ^d energia elettronica + ZPVE; ^e E_0 + BSSE;

A questo punto è opportuno precisare che i valori di energia calcolati a livello HF devono essere presi con circospezione in quanto tale modello non si presta alla simulazione di formazione e rottura di legami [4]. Tuttavia, data la dimensione del sistema considerato, un approccio ad un livello di teoria più elevato richiede tempi di calcolo molto più lunghi. Sotto tale punto di vista la preottimizzazione a livello HF è una fase di screening essenziale per individuare le strutture su cui condurre delle simulazioni più raffinate adottando l'approccio DFT accoppiato a basis set di dimensione più adeguata rispetto a STO3G.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Chemical Physics, N. Tasinato et al., 2012, pp 55-64, 397]

- [2] [Journal of Computational Chemistry, M.L. Laury et al., 2012, pp 2380-2387,33]

- [3] [<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>]

- [4] [Molecular Modelling for Beginners, A. Hinchliffe, 2008, 2^a Ed. Wiley]

ADSORBIMENTO C₂F₃H

Analogamente al clorotrifluoroetilene, anche il trifluoroetilene appartiene al gruppo puntuale C_s e possiede 12 vibrazioni fondamentali, delle quali 5 nella regione che va dai 1000 ai 3200 cm⁻¹, come riportato nelle figure 1 e nella tabella 1. Lo spettro del trifluoroetilene in fase gassosa, in presenza di KBr come superficie di diffusione della radiazione infrarossa, è rappresentato in figura 1, nella quale sono mostrate le bande fondamentali nella regione spettrale al di sopra dei 1000 cm⁻¹.

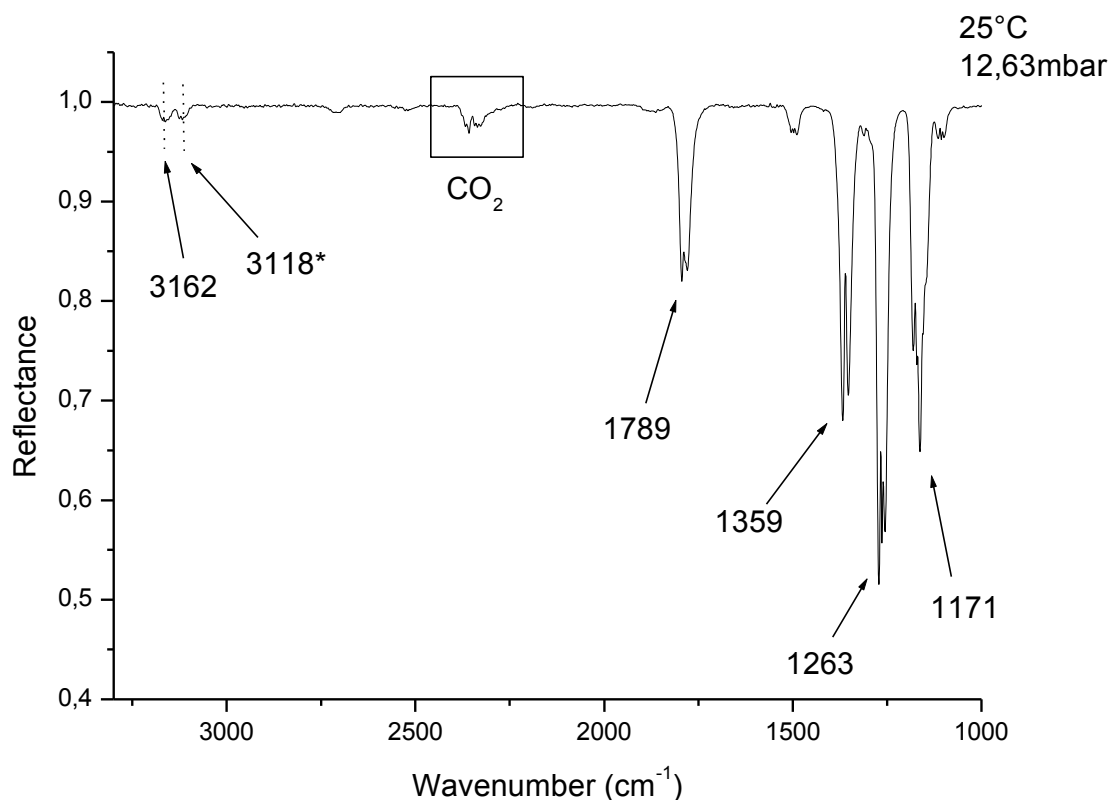


Figura 1: spettro di C₂F₃H gas; con l'asterisco si indica la banda di combinazione $\nu_2 + \nu_3$ a 3118 cm⁻¹ (vedi testo)

Le assegnazioni per lo spettro di cui sopra sono fornite in tabella 1 [1]:

Vibrazione	Descrizione	Numero d'onda $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
ν_1	C – H stretching	3162
ν_2	C = C stretching	1789
ν_3	CF ₂ stretching asimmetrico	1359
ν_4	C – F stretching	1263
ν_5	CFH bending	1171

Tabella 1: assegnazioni delle bande fondamentali del trifluoroetilene [1]

Prima di intraprendere l'analisi dello spettro del C_2F_3H adsorbito è opportuno discutere lo spettro della molecola libera poiché la vibrazione fondamentale ν_1 , corrispondente allo stretching C – H, risente dell'interazione di Fermi con lo stato $\nu_2+\nu_3$, la cui banda corrispondente è indicata nella figura 1 mediante un asterisco. Le frequenze di vibrazione misurate nello spettro del gas libero per queste due bande (3162 cm^{-1} per ν_1 e 3118 cm^{-1} per $\nu_2+\nu_3$) risentono pertanto dello spostamento provocato da questa interazione anarmonica. Poiché nelle molecole adsorbite la geometria del C_2F_3H subisce delle distorsioni, con conseguente variazione delle frequenze di vibrazione, è lecito ritenere che l'effetto della risonanza non sia presente, o sia comunque di entità minore, nello spettro vibrazionale del C_2F_3H in interazione con la superficie. Pertanto nel raffronto delle frequenze vibrazionali di molecola libera ed adsorbita appare più corretto impiegare delle frequenze che non risentono (o lo facciano in parte) dell'effetto delle perturbazioni: avvalendosi di opportuni calcoli ab initio è stato stimato che l'effetto dell'interazione è quello di spostare le due bande di circa 25 cm^{-1} [2] e pertanto il valore della frequenza di vibrazione non perturbata della banda ν_1 risulta 3137 cm^{-1} . Tale valore verrà impiegato per un confronto più corretto con la corrispondente frequenza nello spettro della molecola adsorbita. Come esempio in figura 2 viene mostrato lo spettro del trifluoroetilene su una superficie di biossido di titanio al 75% in peso su KBr ed alla pressione di 6,7 mbar.

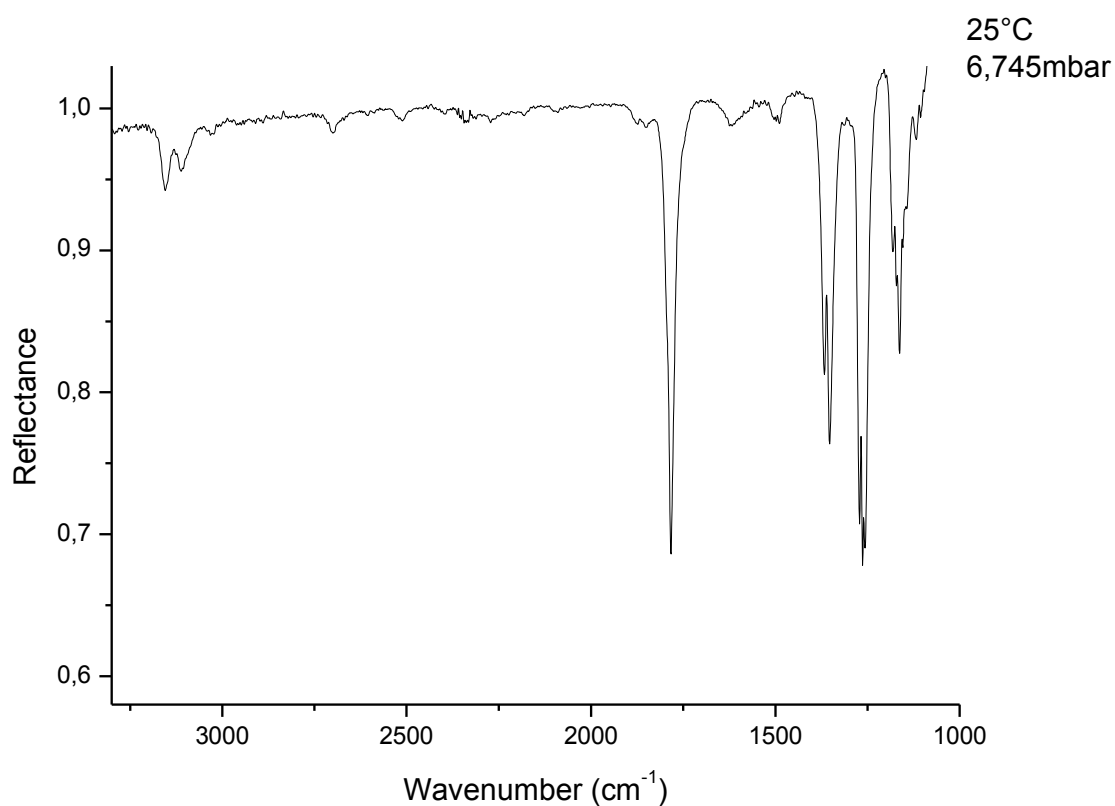


Figura 2: spettro di adsorbimento di C_2F_3H su TiO_2 al 75%

La linea di base mostra evidenti segni dell'effetto delle caratteristiche ottiche della TiO_2 sul segnale,

ciononostante è possibile apprezzare le modificazioni indotte dalla superficie sullo spettro, specialmente nella regione degli stretching carbonio – fluoro. Dal confronto con lo spettro in fase gas si osserva che la banda dovuta allo stretching C=C si presenta con un'intensità relativa alle altre fondamentali molto maggiore rispetto a quanto osservabile nello spettro del gas libero ed è inoltre evidente la variazione nel profilo della banda. Emergono degli assorbimenti prima assenti nella regione compresa tra la vibrazione ν_2 e la ν_3 . Al fine di interpretare approfonditamente tali indizi si fa riferimento allo spettro differenziale in figura 3. La sottrazione non ha eliminato la banda dell' H_2O , in quanto presenta un contributo maggiore negli spettri ad elevata percentuale di biossido di titanio su KBr, sono però emerse molte bande prima coperte da quelle delle molecole in fase gas, in accordo con quanto affermato relativamente allo spettro di figura 2.

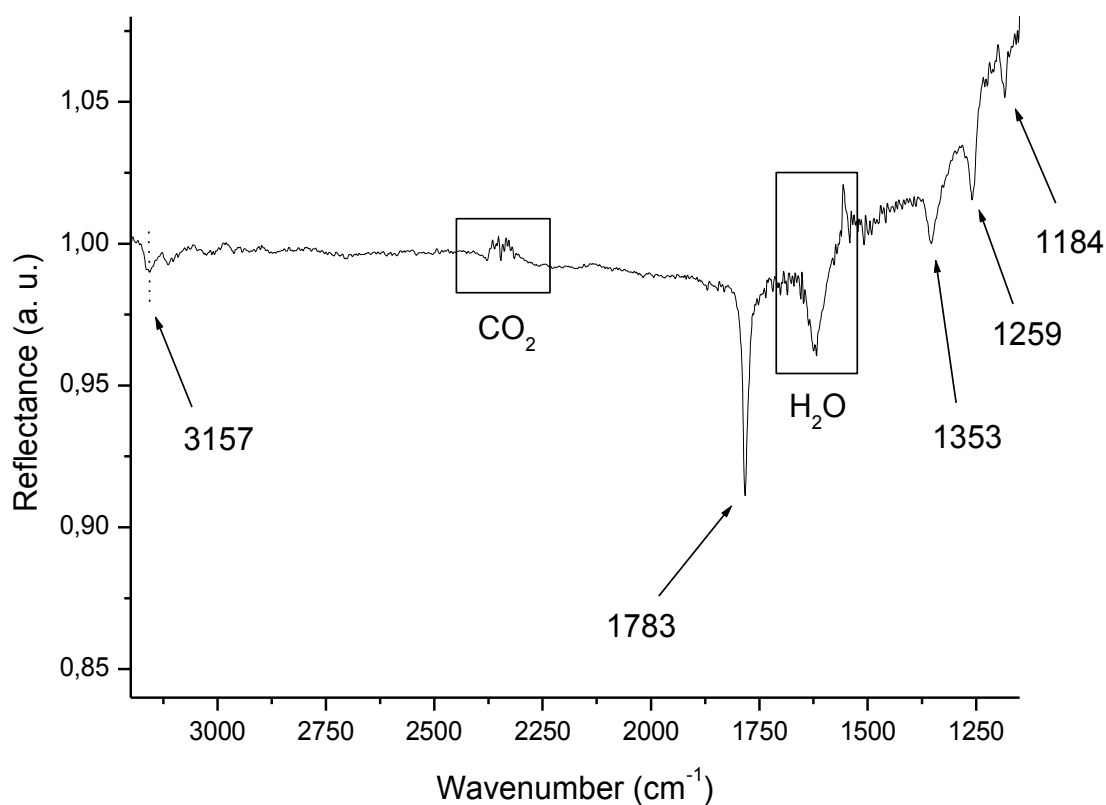


Figura 3: spettro differenziale di C_2F_3H ;

Gli spostamenti coinvolgono tutti i modi vibrazionali presenti in tale regione di spettro, coinvolgendo quindi l'intera molecola. I numeri d'onda ottenuti per la molecola adsorbita sono confrontati con quelli per la sola fase gassosa in tabella 2, dove vengono anche evidenziate le differenze.

	Vibrazione ^a	Free $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Ads $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Δ^b	$\Delta\%^c$
ν_1	ν C – H	3136	3157	20	0,64
ν_2	ν C = C	1789	1783	-6	-0,34
ν_3	ν_{as} CF ₂	1359	1353	-6	-0,44
ν_4	ν C – F	1263	1259	-4	-0,32
ν_5	δ CFH	1171	1184	13	1,11

Tabella 2: confronto tra valori sperimentali di gas libero ed adsorbito; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico, δ bending; ^bAds – Free; ^c(Δ / Free)*100;

Le modificazioni più ingenti riguardano lo stretching carbonio – idrogeno ed il bending del gruppo CFH.

Al fine di dare un'interpretazione a tali risultati vengono proposti cinque modelli di interazione con la superficie: tre con approccio periodico al livello di teoria HF/STO3G (Modelli I, II e III) e due con approccio a Cluster al livello di teoria B97-D/pc-1 (Modelli Cluster A e Cluster B). Essi sono rappresentati graficamente nelle figure da 4 a 8.

Il Modello Cluster A posiziona la molecola sul cluster con l'idrogeno al centro dell'esagono costituito da titanio ed ossigeno alternati e l'atomo F₃ in direzione di un atomo di titanio.

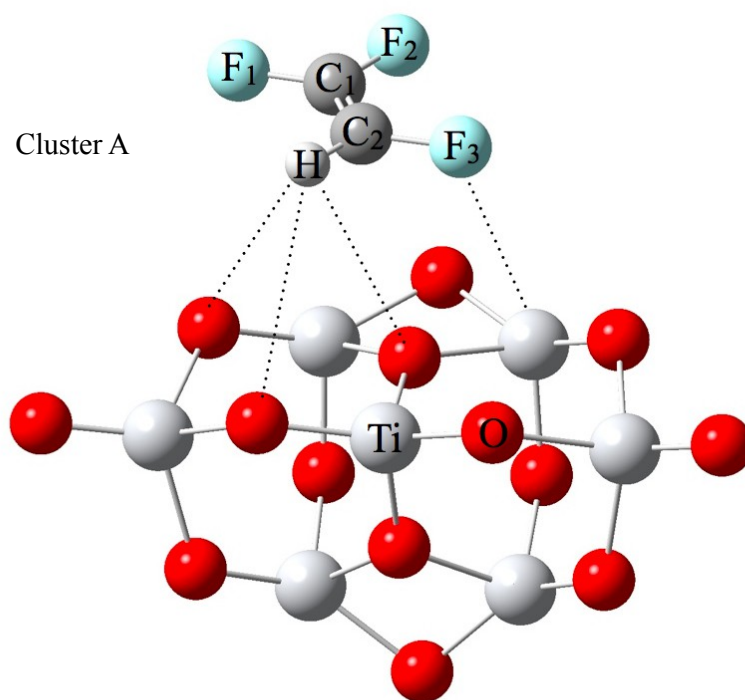


Figura 4: approccio a cluster, B97-D / pc-1, Cluster A; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

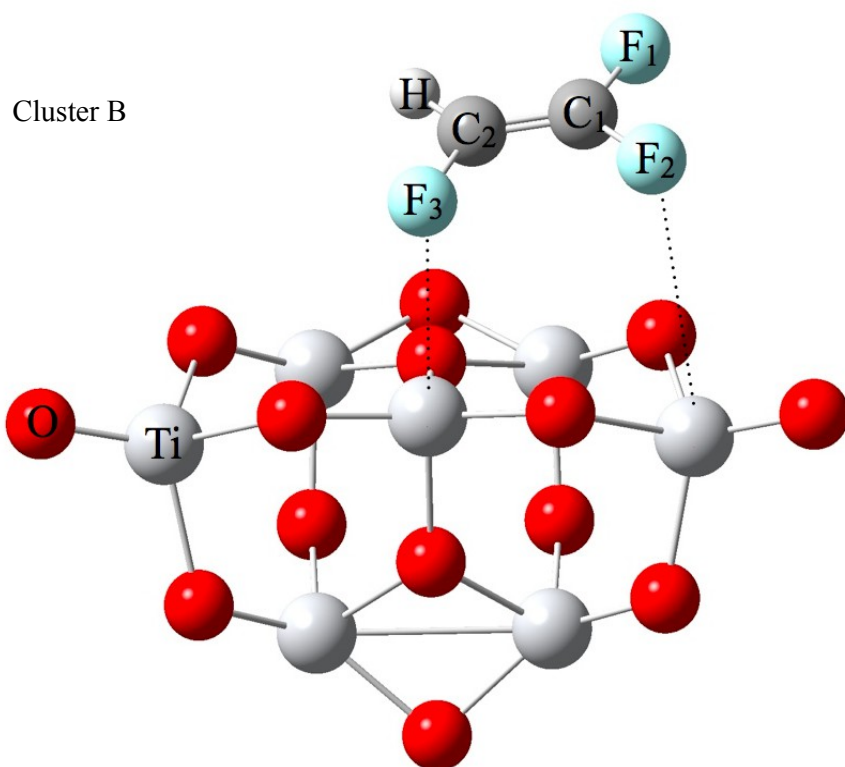


Figura 5: approccio a cluster, B97-D / pc-1, Cluster B; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Nel Modello Cluster B gli atomi di fluoro F_2 ed F_3 si trovano esattamente al di sopra del titanio centrale e di uno laterale, con il piano della molecola inclinato lontano dall'osservatore.

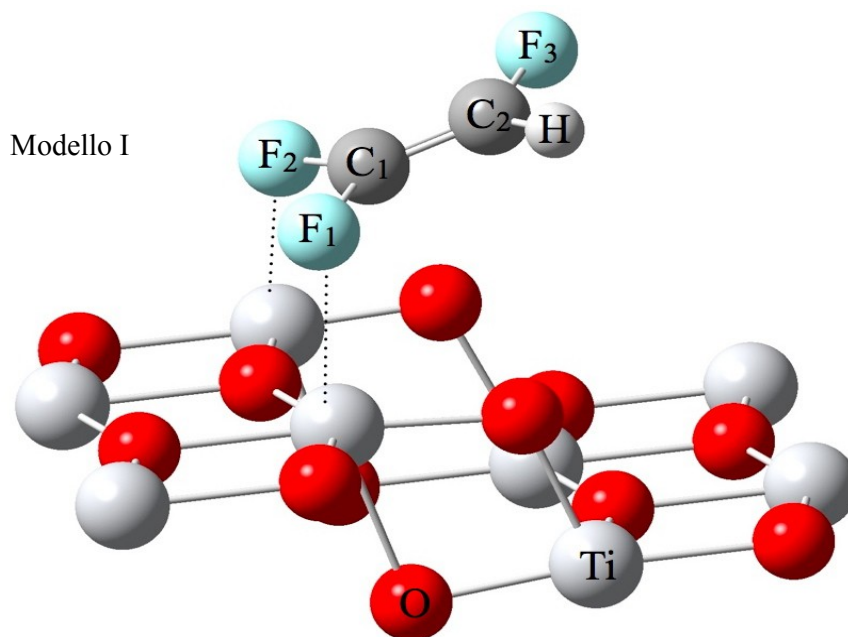


Figura 6: approccio periodico, HF/STO3G, Modello I; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

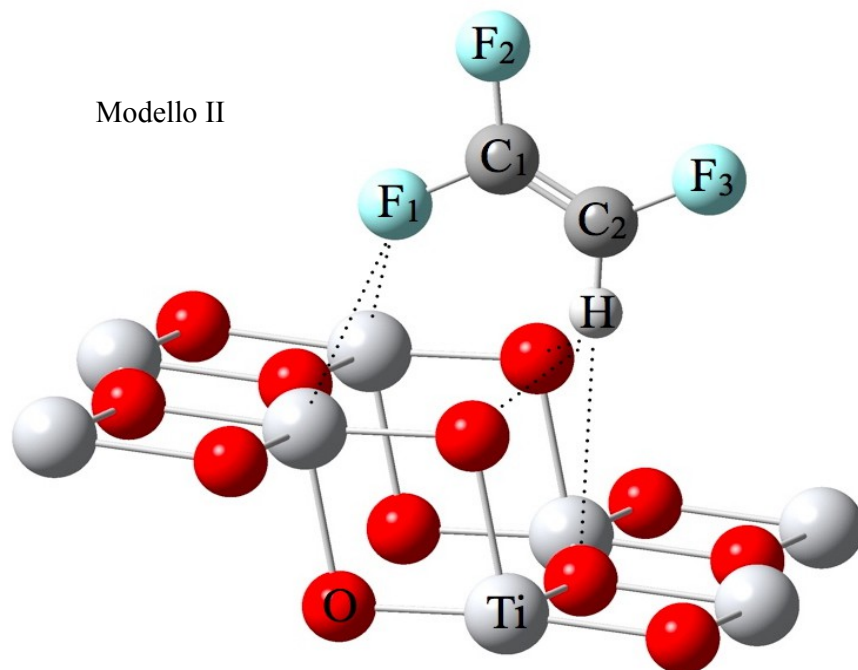


Figura 7: approccio periodico, HF/STO3G, Modello II; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Nel Modello I gli atomi di fluoro geminali F_1 ed F_2 sono sovrastanti due atomi di titanio superficiali pentacoordinati, con il piano della molecola inclinato ad angolo acuto rispetto all'osservatore. Il Modello II colloca la molecola ortogonalmente alla superficie con l'idrogeno a distanza ravvicinata rispetto agli ossigeni reticolari ed il fluoro F_1 in direzione dei due titani pentacoordinati superficiali.

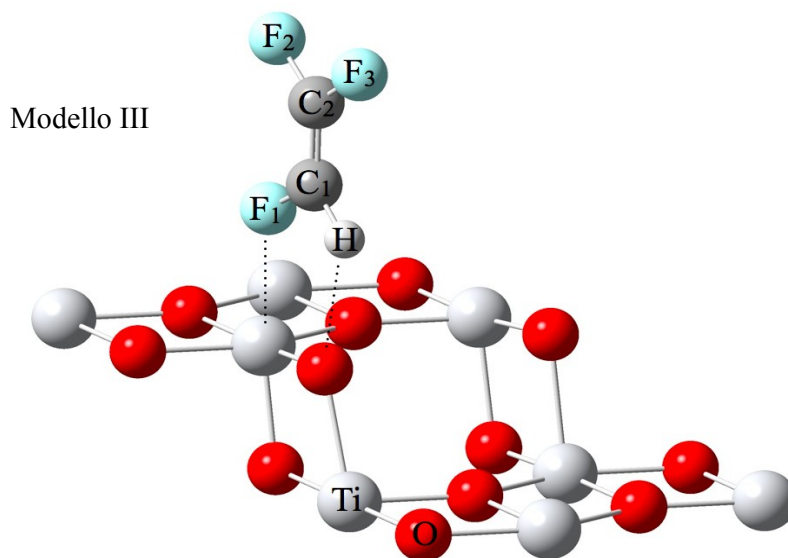


Figura 8: approccio periodico, HF/STO3G, Modello III; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Il Modello III pone la molecola ortogonalmente rispetto alla superficie, ma sistema il doppio legame in modo da allontanarne gli atomi di fluoro F₂ ed F₃: F₁ e l'idrogeno sovrastano rispettivamente un atomo di titanio pentacoordinato ed un ossigeno reticolare.

Le modificazioni strutturali indotte dalle possibili interazioni sono esaminate nelle tabelle 3 e 4.

Modelli a Cluster A e B

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita			
	Free ^a	% _{exp} ^b	A	% ^c	B	% ^c
C ₁ –F ₁	1,334	1,37	1,331	-0,22	1,327	-0,52
C ₁ –F ₂	1,328	0,91	1,322	-0,45	1,319	-0,68
C ₂ –F ₃	1,351	0,67	1,355	0,3	1,372	1,55
C ₂ –H	1,090	-0,91	1,088	-0,18	1,087	-0,28
C ₁ = C ₂	1,335	-0,45	1,338	0,22	1,334	-0,07
C ₂ –C ₁ –F ₁	122,3	-0,65	122,4	0,08	121,9	-0,33
C ₂ –C ₁ –F ₂	125,3	1,05	125,0	-0,24	125,1	-0,16
C ₁ –C ₂ –F ₃	120,8	0,67	119,6	-0,99	119,3	-1,24
C ₁ –C ₂ –H	122,9	-0,89	123,7	0,65	121,9	-0,81

Tabella 3: confronto dei parametri strutturali del C₂F₃H per i Modelli a Cluster A e B; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-d/pc-1; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

La deviazione più importante per quanto concerne la molecola libera e quella ottimizzata al livello B97-D/pc-1 riguarda la distanza C₁ – F₁. Gli scostamenti più importanti per il Modello Cluster A riguardano gli angoli C₁–C₂–H e C₁–C₂–F₃ e la distanza di legame C₁–F₂. Il Modello Cluster B coinvolge invece un'importante variazione nella distanza di legame C₂–F₃, ma non altrettanto per il legame C₁–F₂ che, insieme al primo, è coinvolto in una posizione simile. Inoltre c'è un'apprezzabile modificazione anche nell'angolo C₁–C₂–F₃.

Modelli I, II e III

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita					
	Free ^a	% _{exp} ^b	I	% ^c	II	% ^c	III	% ^c
C ₁ –F ₁	1,352	2,74	1,374	1,63	1,358	0,44	1,345	-0,52
C ₁ –F ₂	1,351	2,66	1,379	2,03	1,350	-0,07	1,344	-0,52
C ₂ –F ₃	1,358	1,19	1,346	-0,88	1,357	-0,07	1,390	2,36
C ₂ –H	1,087	-1,18	1,093	0,55	1,088	0,09	1,089	0,18
C ₁ = C ₂	1,326	-1,12	1,325	-0,08	1,324	-0,15	1,327	0,08
C ₂ –C ₁ –F ₁	123,1	0,00	122,9	-0,16	121,8	-1,06	122,2	-0,73
C ₂ –C ₁ –F ₂	125,0	0,81	124,3	-0,56	126,4	1,12	125,1	0,08
C ₁ –C ₂ –F ₃	122,7	2,25	122,7	0,00	123,4	0,57	118,7	-3,26
C ₁ –C ₂ –H	120,6	-2,74	119,3	-1,08	118,7	-1,58	128,4	6,47

Tabella 4: confronto dei parametri strutturali del C₂F₃H per i Modelli I, II e III; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

La molecola ottimizzata al livello HF/STO3G presenta le maggiori differenze percentuali nelle distanze di legame carbonio – fluoro geminali e negli angoli di legame opposti a questi. Il Modello I mostra una spiccata modificazione nelle distanze di legame C₁–F₁ e C₁–F₂ senza però andare a coinvolgere considerevolmente i restanti parametri strutturali. Per il Modello II le variazioni geometriche più importanti sono rappresentate dagli angoli di legame C₂–C₁–F₂ e C₁–C₂–H. Il Modello III presenta le modificazioni strutturali più ingenti rispetto alla molecola libera: gli angoli di legame C₁–C₂–H, C₁–C₂–F₃ e la lunghezza di legame C₂–F₃ mutano rispettivamente del -3%, 6% e 2%.

Al fine di verificare l'adattamento dei vari modelli vengono valutati gli spostamenti nei numeri d'onda delle bande fondamentali tra la molecola ottimizzata in fase gas ed ottimizzata legata alla superficie: questi valori saranno poi utilizzati per la comparazione con i dati sperimentali, operazione che consente la validazione di un modello di interazione. La tabella 5 riguarda i Modelli a Cluster, mentre la tabella 6 i Modelli periodici (I, II e III). Anche in questo caso le frequenze armoniche sono state corrette mediante gli scaling factors tratti dai riferimenti [3] e [4].

Modelli a Cluster A e B

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita			
	Free ^b		A		B	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e
ν_1 ν C – H	3158	0,67*	3176	0,57	3192	1,08
ν_2 ν C = C	1755	-1,94	1737	-1,03	1749	-0,34
ν_3 ν_{as} CF ₂	1312	-3,46	1315	0,23	1314	0,15
ν_4 ν C – F	1216	-3,72	1216	0,00	1212	-0,33
ν_5 δ CFH	1128	-3,67	1110	-1,60	1077	-4,52

Tabella 5: confronto tra valori calcolati delle frequenze vibrazionali di C₂F₃H libero ed adsorbito per i Modelli a Cluster A e B; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico, δ bending; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-D/pc-1; ^c valori espressi in cm⁻¹; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola libera ottimizzata; * differenze fatte a partire dal valore di 3112 cm⁻¹, valore non perturbato

Relativamente all'approccio a cluster è da notare come ambedue i modelli predicano correttamente lo spostamento verso numeri d'onda più elevati manifestato sperimentalmente dalla vibrazione fondamentale ν_1 ; anche lo spostamento della vibrazione ν_2 è predetto correttamente da ambedue i modelli, particolarmente dal modello B. È interessante notare che sia il modello A che il modello B falliscono nella previsione della variazione in frequenza del bending del gruppo CFH.

Modelli I, I e III

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita					
	Free ^b		I		II		III	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e
ν_1 ν C – H	3002	-4,24*	3025	0,77	3047	1,50	3027	0,83
ν_2 ν C = C	1721	-3,8	1721	0,00	1730	0,52	1704	-0,99
ν_3 ν_{as} CF ₂	1364	0,37	1306	-4,25	1374	0,73	1341	-1,69
ν_4 ν C – F	1237	-2,06	1214	-1,86	1236	-0,08	1181	-4,53
ν_5 δ CFH	1113	-4,95	1107	-0,54	1110	-0,27	1086	-2,43

Tabella 5: confronto tra valori calcolati di gas libero ed adsorbito per i Modelli I, II e III; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico, δ bending; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^c valori espressi in cm⁻¹; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola libera ottimizzata; * differenze fatte a partire dal valore di 3112 cm⁻¹, valore non perturbato

Dall'analisi delle deviazioni riportate nella tabella 5 appare subito evidente che il modello di interazione II non riproduce le caratteristiche osservate sperimentalmente. I modelli I e II

conducono invece ad un accordo ragionevole tra esperimento e teoria, essi infatti prevedono correttamente la direzione degli spostamenti nelle frequenze delle vibrazioni ν_1 , ν_3 , ν_4 e ν_5 . In virtù degli accordi ottenuti il modello di interazione II appare quello che meglio riproduce i valori sperimentali.

Nella tabella 7 sono riportate le energie di interazione espresse in kcal mol⁻¹ calcolate per i cinque modelli proposti. All'energia elettronica viene addizionata dapprima l'energia la punto zero ZPVE e poi, alla somma di queste ultime due, la correzione per la BSSE.

	A ^a	B ^a	I ^b	II ^b	III ^b
E_{el} ^c	-11,32	-13,04	423,64	476,33	435,88
E_0 ^d	-10,67	-12,41	369,34	421,33	492,33
E_0' ^e	-6,30	-8,03	367,61	0	480,68

Tabella 7: binding energies per i modelli di interazione molecola – superficie espressi in kcal mol⁻¹; ^a livello di teoria B97-d/pc-1; ^b livello di teoria HF/STO3G; ^c energia elettronica; ^d energia elettronica + ZPVE; ^e E_0 + BSSE;

Relativamente all'approccio a cluster, sulla base dell'accordo con le differenze percentuali negli spostamenti dei numeri d'onda, dei parametri strutturali e delle energie di interazione calcolate, il Modello Cluster B rappresenta la scelta che, per quanto proposto, meglio interpreta i dati sperimentali.

In merito all'approccio periodico, come già detto nel caso del C₂F₃Cl, i risultati predetti a livello HF/STO3G sono da intendersi come preliminari a calcoli condotti a livelli di teoria più elevati. Il fatto che nei 3 modelli considerati non siano state riscontrate frequenze immaginarie suggerisce che i risultati qui ottenuti costituiscano una buona base di partenza per calcoli più raffinati. Sotto tale punto di vista il modello II sembra quello che meglio si adatta a descrivere l'adsorbimento del C₂F₃H sulla superficie di TiO₂.

BIBLIOGRAFIA

[1] [Journal of Chemical Physics, D.E. Mann, 1954, pp 1586-1592, 22]

[2] lavoro in corso su C_2F_3H

[3] [<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>] (Scale factors HF/STO3G)

[4] [Journal of Computational Chemistry, M.L.Laury et al., 2012, pp 2380-2387, 33]

10

ADSORBIMENTO SO₂

La molecola di SO₂ appartiene al gruppo puntuale C_{2v} e possiede 3 vibrazioni fondamentali delle quali le vibrazioni di stretching S – O danno luogo a bande localizzate a 1150 cm⁻¹ e 1359 cm⁻¹ come riportato nella tabella 1.

Lo spettro dell'SO₂ gassosa su superficie di KBr è mostrato in figura 1, dove sono evidenziate le due bande fondamentali al di sopra dei 1000 cm⁻¹.

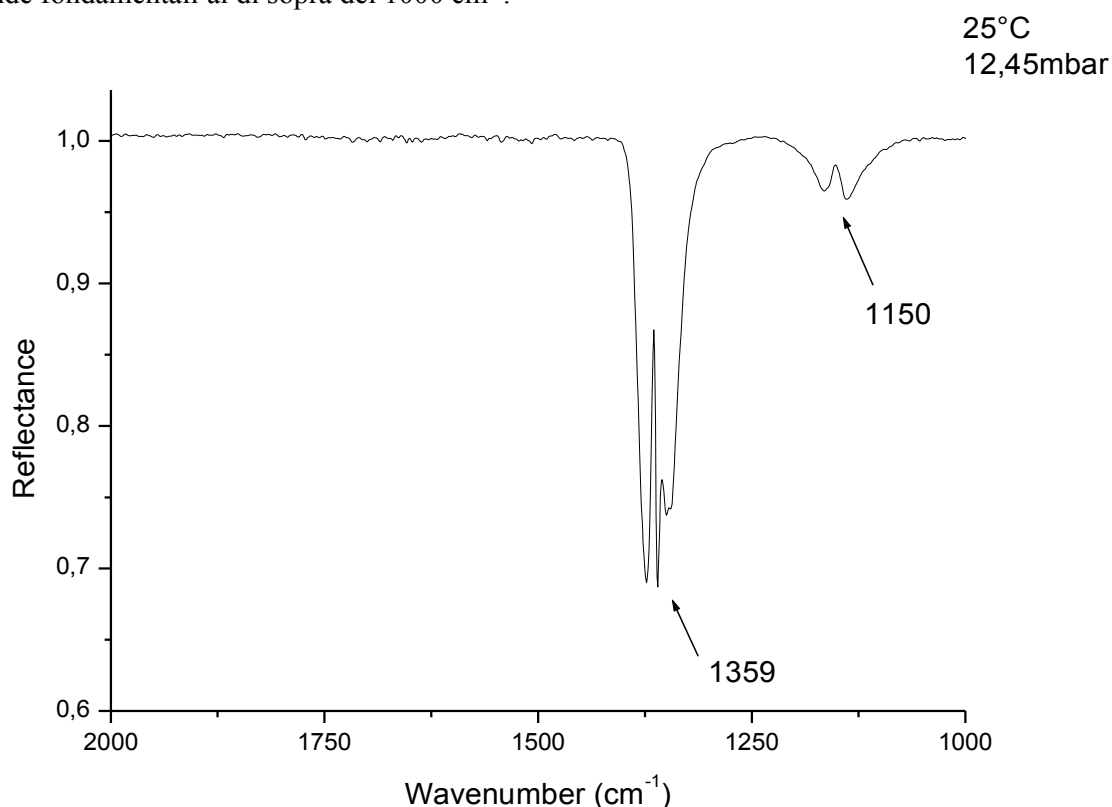


Figura 1: spettro di SO₂ gas

Le assegnazioni di tali bande sono fornite in tabella 1 (a):

Vibrazione	Descrizione	Numero d'onda $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
ν_3	SO ₂ stretching asimmetrico	1359
ν_1	SO ₂ stretching simmetrico	1150

Tabella 1: assegnazioni delle bande fondamentali dell'anidride solforosa (a)

Lo spettro si presenta con una linea di base ben definita e le vibrazioni fondamentali sono notevolmente distanziate dai possibili interferenti quali CO₂ ed H₂O. L'esperienza di adsorbimento con anidride solforosa è stata condotta in due situazioni sperimentali differenti: con il

pretrattamento del campione, comprensivo di tutta la procedura necessaria a purificare la superficie, ed in sua assenza. La superficie non pretrattata presenta molte molecole di acqua adsorbite che possono interagire con l' SO_2 . Dapprima vengono mostrati gli spettri di adsorbimento ottenuti dalla superficie pretrattata e poi quelli registrati in assenza di pretrattamento.

Lo spettro di adsorbimento di SO_2 su superficie al 30% di biossido di titanio in KBr ed alla pressione di 12,36 mbar è mostrato in figura 2

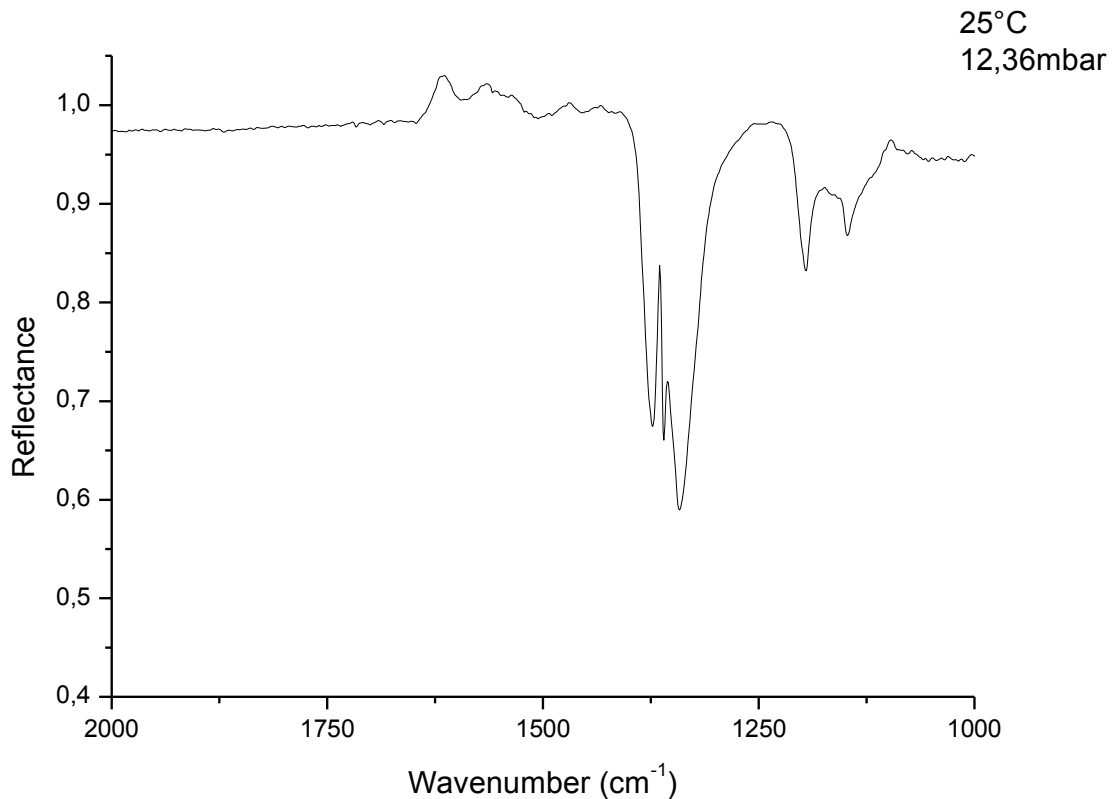


Figura 2: Spettro di adsorbimento di SO_2 su TiO_2 al 30% in KBr pretrattata

La vibrazione di stretching asimmetrico ha il ramo P notevolmente più intenso del ramo R, probabile sintomo della presenza di segnali dell'adsorbato, ancora coperti dalla banda del gas. La vibrazione di stretching simmetrico cambia totalmente il suo profilo e due segnali distinti ed inequivocabili si sovrappongono all'adsorbimento dato dalla molecola allo stato gassoso. Lo spettro differenziale, mostrato in figura 3, fa emergere le peculiarità appena evidenziate dallo spettro di adsorbimento.

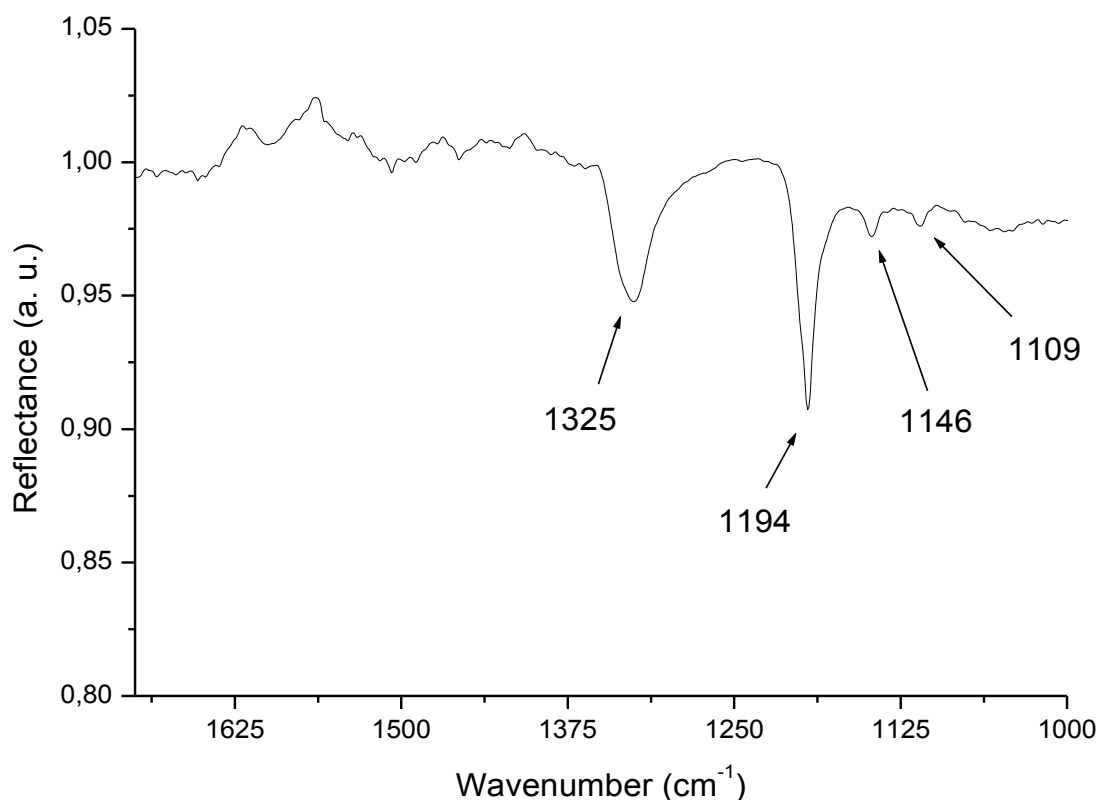


Figura 3: spettro differenziale di SO₂ su superficie pretrattata

I numeri d'onda ottenuti dallo spettro differenziale vengono ora confrontati con quelli della fase gassosa dell'anidride solforosa, al fine di determinare gli spostamenti sperimentali per una superficie pretrattata. Tale raffronto è presentato in tabella 2.

Vibrazione ^a		Free $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Ads $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Δ ^b	$\Delta\%$ ^c
v ₃	v _{as} SO ₂	1359	1325	-34	-2,5
			1194	44	3,83
v ₁	v _s SO ₂	1150	1146	-4	-0,35
			1109	-41	-3,56

Tabella 2: confronto tra valori sperimentali di gas libero ed adsorbito; ^av=stretching, v_{as}=stretching asimmetrico; ^b Ads – Free; ^c(Δ /Free)*100;

È interessante notare come ben tre diversi spostamenti giacciono nella regione spettrale appartenente alla vibrazione v₁ di stretching simmetrico, con una banda a 1194 cm⁻¹ più evidente delle restanti. La regione inerente lo stretching asimmetrico è invece investita da una sola banda piuttosto allargata a 1325 cm⁻¹.

Gli spettri di adsorbimento e differenziale per l'anidride solforosa su una superficie non pretrattata sono mostrati nelle figure 4 e 5.

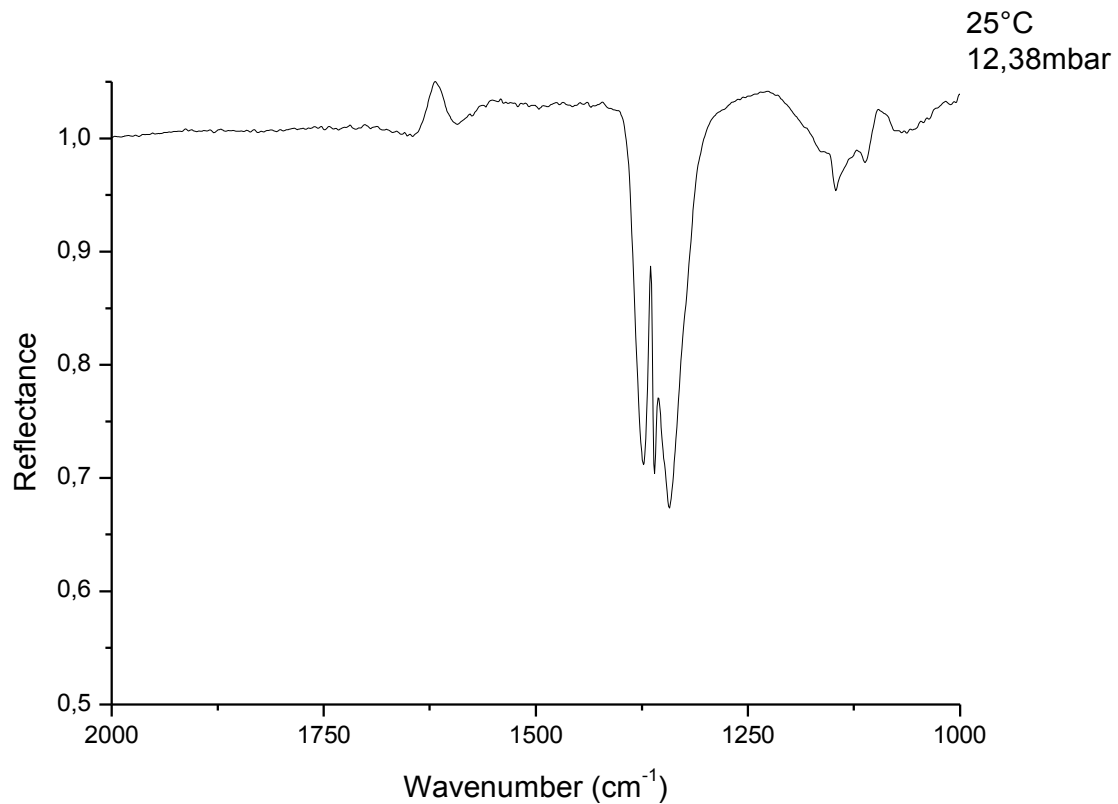


Figura 4: Spettro di adsorbimento di SO₂ su superficie non pretrattata di TiO₂ al 30% su KBr

A 1620 cm⁻¹ è presente la sottrazione negativa della banda dell'acqua dovuta al background. La banda relativa allo stretching asimmetrico presenta il ramo P più in evidenza rispetto a quello della fase gassosa, mentre la banda ν_1 non è più riconoscibile sullo spettro. Nella regione interessata da quest'ultima vibrazione si evidenzia un picco centrale ai lati del quale sono presenti una spalla (numeri d'onda maggiori) ed un secondo picco meno intenso rispetto al primo (numeri d'onda minori). Affiancata a quest'ultima, a numeri d'onda più bassi, appare un'altra banda, troppo lontana e poco definita per poter essere interpretata come un ramo della banda ν_1 dell'SO₂ in fase gas.

Nella figura seguente è mostrato lo spettro differenziale in cui appaiono in modo chiaro le bande della molecola adsorbita.

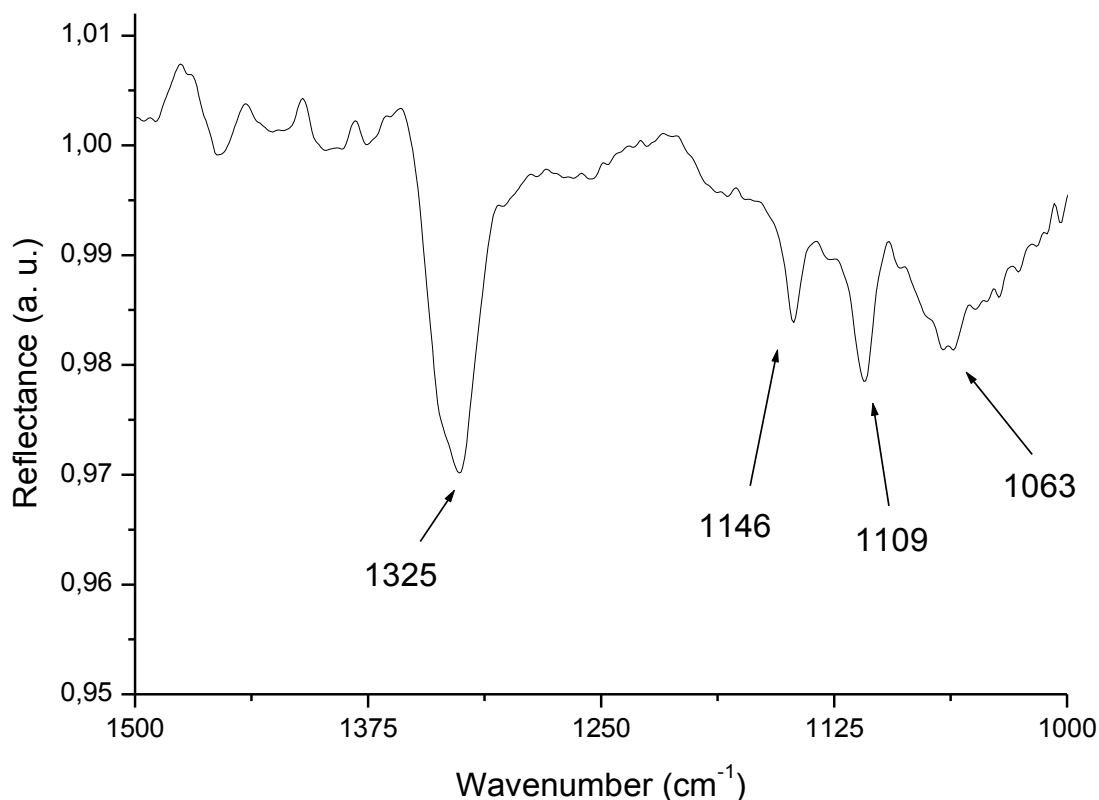


Figura 5: Spettro differenziale di SO₂ su superficie di TiO₂ non pretrattata

Il segnale presente tra i 1500 cm⁻¹ ed i 1375 cm⁻¹ è dovuto alla procedura di sottrazione degli spettri con diversi contenuti di acqua e non presenta assorbimenti di interesse. Quanto osservato per la superficie pretrattata viene confermato e vengono fornite delle informazioni aggiuntive: la banda a 1194 cm⁻¹, presente nello spettro differenziale con pretrattamento, ora è del tutto assente, ma è comparso un segnale a 1063 cm⁻¹ senza equivalenti. La banda a 1325 cm⁻¹ ha il medesimo profilo della sua omologa nello spettro con pretrattamento, com'anche le bande a 1146 cm⁻¹ ed a 1109 cm⁻¹. Il confronto di questi numeri d'onda con lo spettro della sola fase gassosa è riassunto nella tabella 3.

Vibrazione ^a		Free $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Ads $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Δ ^b	$\Delta\%$ ^c
v ₃	v _{as} SO ₂	1359	1325	-34	-2,5
			1146	-4	-0,35
v ₁	v _s SO ₂	1150	1109	-41	-3,56
			1063	-87	-7,56

Tabella 3: confronto tra valori sperimentali di gas libero ed adsorbito; ^a v=stretching, v_{as}=stretching asimmetrico; ^b Ads – Free; ^c (Δ /Free)*100;

Dal confronto degli spettri differenziali ottenuti dalla superficie pretrattata e non risultano confermati tre numeri d'onda (1325 , 1146 e 1109 cm^{-1}), comuni ad entrambi gli spettri. La banda a 1194 cm^{-1} è presente solo sullo spettro di superficie pretrattata, mentre quella a 1063 cm^{-1} solo su quello di superficie non pretrattata.

La banda a 1063 cm^{-1} è ascrivibile alla decomposizione dell' SO_2 resa possibile grazie alla presenza dei gruppi ossidrilici sulla superficie non pretrattata. In tale situazione la molecola viene degradata con formazione di gruppi SO_4^{2-} ed HSO_4^- che restano legati alla superficie.

L'interpretazione di tali evidenze sperimentali è coadiuvata da quattro modelli teorici: un modello con approccio a cluster, Modello Cluster, e tre modelli con approccio periodico, Modelli I, II e III. Le rappresentazioni grafiche di tali modelli sono fornite nelle figure da 6 a 9.

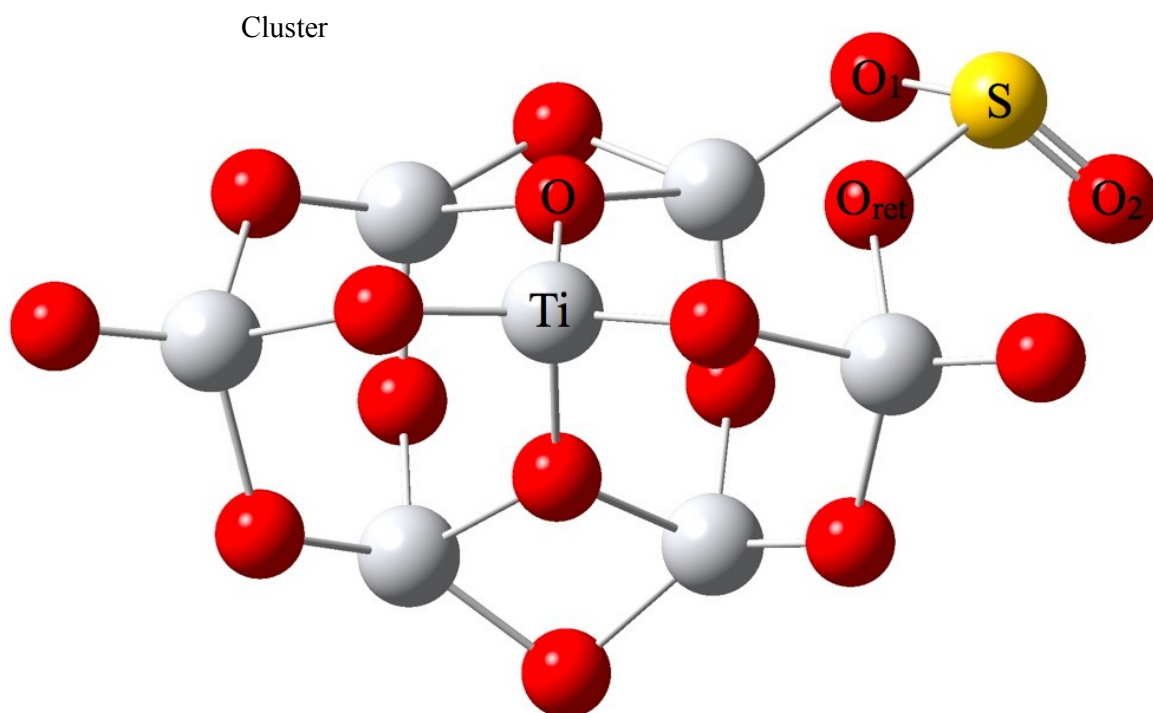


Figura 6: approccio a cluster, per il sistema SO_2 - (TiO_2) , B97-D / pc-1, Cluster; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

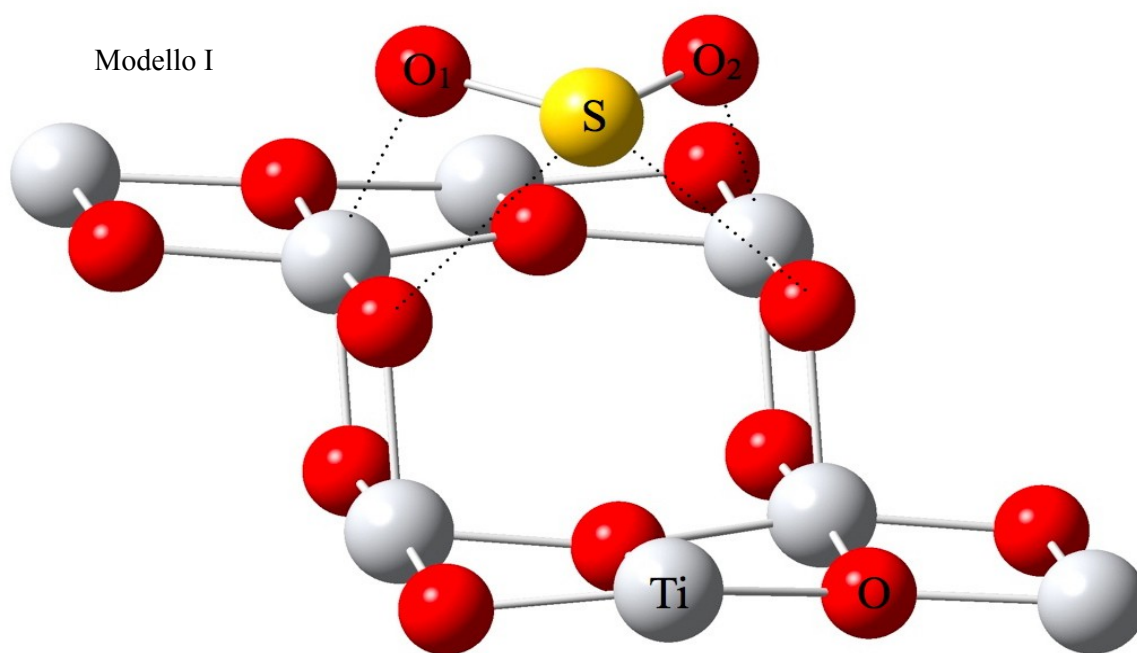


Figura 7: approccio periodico, per l'interazione $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$, HF/STO3G, Modello I; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Nel Modello Cluster la molecola entra a far parte della superficie nel cluster: un ossigeno reticolare viene condiviso con l' SO_2 e si forma una specie a ponte di tipo $\text{O}(\text{SO})\text{O}$ non planare.

Nel Modello I la molecola invece avvicina la superficie ponendo il piano molecolare parallelamente a quello di quest'ultima; gli ossigeni O_1 ed O_2 si trovano a sovrastare i due atomi di titanio reticolare.

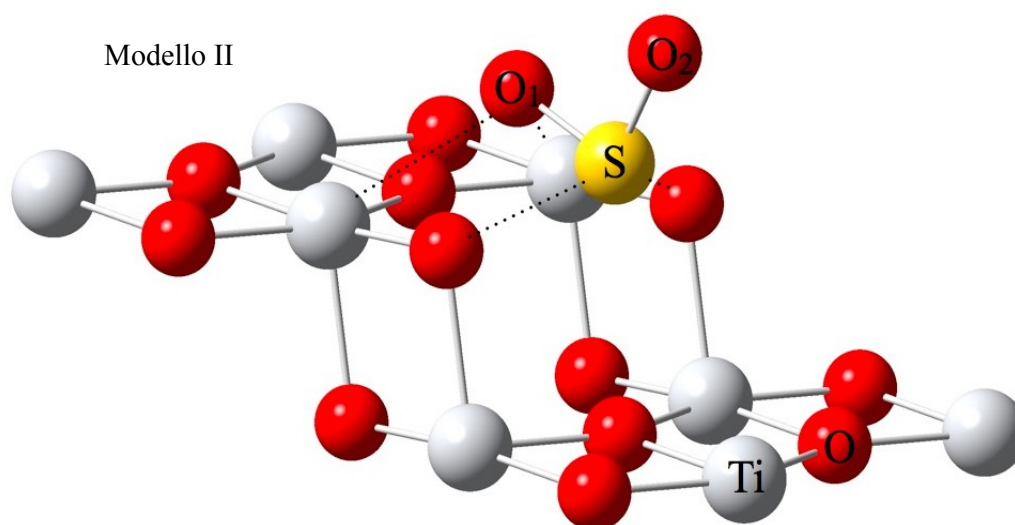


Figura 8: approccio periodico, per l'interazione $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$, HF/STO3G, Modello II; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

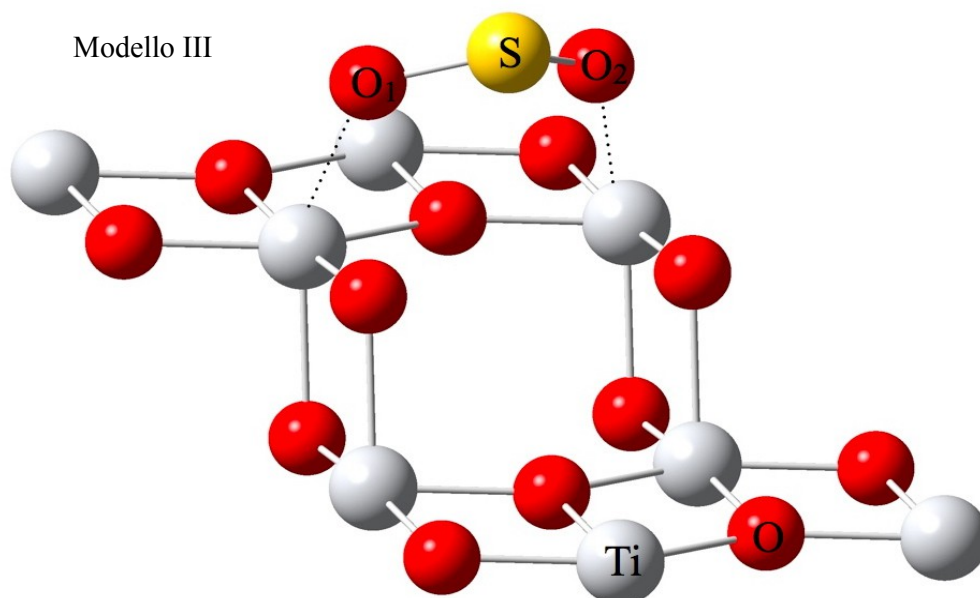


Figura 9: approccio periodico, per l'interazione $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$, HF/STO3G, Modello III; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Il Modello II colloca la molecola con il piano ortogonale alla superficie ed al centro della terrazza, rivolgendo l'ossigeno O_2 verso l'esterno. Il Modello III pone invece il piano molecolare e quello superficiale ad angolo acuto tra loro con gli ossigeni O_1 ed O_2 sovrastanti due atomi di titanio reticolari.

Le modificazioni strutturali subite dalla molecola per i modelli Cluster, I, II e III sono riassunte nelle tabelle 4 e 5.

Modello a Cluster

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita	
	Free ^a	% _{exp} ^b	Cluster	% ^c
S – O_1	1,487	3,70	1,710	15,00
S – O_2	1,487	3,70	1,476	-0,74
OSO	118,5	-0,84	109,1	-7,93
S - O_{ret}			1,757	

Tabella 4: confronto dei parametri strutturali per il modello a cluster; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-D/pc-1; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Le modificazioni nella struttura della molecola adsorbita sono piuttosto ingenti, considerata la geometria che questo modello propone, coinvolgendo direttamente l'ossigeno reticolare. Le variazioni più importanti riguardano la lunghezza del legame S – O_1 e l'angolo di legame, dove l'uno

incrementa e l'altro diminuisce. Si fa infine notare che le lunghezze di legame S – O₁ e S – O_{ret} sono pressoché le medesime, mentre S – O₂, rivolta verso l'esterno è invece minore.

Modelli I, II e III

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita					
	Free ^a	% _{exp} ^b	I	% ^c	II	% ^c	III	% ^c
S – O ₁	1,559	8,72	1,630	4,55	1,682	7,89	1,568	0,58
S – O ₂	1,559	8,72	1,630	4,55	1,548	-0,71	1,568	0,58
OSO	106,1	-11,21	102,6	-3,3	100,8	-5,00	114,0	7,45

Tabella 5: confronto dei parametri strutturali per i Modelli I, II e III; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Sia nel Modello I che nel Modello III la molecola mantiene inalterata la propria simmetria, incrementando le lunghezze di legame in entrambi, seppur con entità diverse. La singolarità importante riguarda l'angolo di legame, che per i Modelli I e II decresce e per il Modello III aumenta invece di molto. Nel Modello II le lunghezze di legame si diversificano, facendo perdere di simmetria alla molecola: nello specifico vi è un aumento per S – O₁ che è rivolto verso la superficie ed una compressione per S – O₂ che invece è rivolto verso l'esterno. Come già detto l'angolo di legame, analogamente al Modello I, subisce una forte riduzione.

Si confrontano infine i numeri d'onda delle vibrazioni calcolati per stabilire il miglior accordo sulla base della differenza percentuale più simile. Le frequenze armoniche sono state scalate secondo i coefficienti riportati nei riferimenti [2] e [3].

Modello a Cluster

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita	
	Free ^b		A	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e
ν_3 ν_{as} SO ₂	1217	-10,45	1173	-3,62
ν_1 ν_s SO ₂	1050	-8,7	1013	-3,52

Tabella 6: confronto tra valori calcolati delle frequenze vibrazionali di SO₂ libera ed adsorbita per il Modello a Cluster; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-D/pc-1; ^c valori espressi in cm⁻¹; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

I numeri d'onda calcolati per le vibrazioni della molecola libera sono in sufficiente accordo con quelli sperimentali. Le variazioni proposte possono interpretare quelle osservate sperimentalmente: lo spostamento percentuale della vibrazione ν_3 (stretching asimmetrico) è coerente con quanto

osservato nella variazione da 1359 cm⁻¹ a 1325 cm⁻¹ (-2,5%) sia per la superficie pretrattata che non; la variazione percentuale della vibrazione ν_1 (stretching simmetrico) è compatibile con quanto osservato nella modificazione da 1150 cm⁻¹ a 1109 cm⁻¹ (-3,56%) anche in questo caso valevole per entrambe le superfici sperimentali.

Modelli I, II e III

Vibrazione ^a	Molecola Libera				Molecola Adsorbita			
	Free ^b		I		II		III	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^e
ν_3 ν_{as} SO ₂	966	-28,92	729	-24,53	1009	4,45	930	-3,73
ν_1 ν_s SO ₂	913	-20,61	677	-25,85	734	-19,61	831	-8,98

Tabella 7: confronto tra valori calcolati delle frequenze vibrazionali di SO₂ libera ed adsorbita per i Modelli I, II e III; ^a ν =stretching, ν_{as} =stretching asimmetrico; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^c valori espressi in cm⁻¹; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

I valori dei numeri d'onda calcolati per la molecola libera presentano delle forti deviazioni rispetto a quelli sperimentali. Le modificazioni nei numeri d'onda proposti per il Modello I non sono in grado di interpretare i dati sperimentali, in quanto eccessive. Anche il Modello II presenta delle variazioni percentuali difficilmente razionalizzabili sulla base dei dati sperimentali; solamente il Modello III interpreta correttamente lo spostamento percentuale della vibrazione di stretching asimmetrico e manifesta una forte compatibilità nello spiegare la variazione sperimentale osservata per lo spettro di superficie non pretrattata data da 1150 cm⁻¹ a 1063 cm⁻¹ (-7,56%).

Nella tabella 8 sono riportate le energie di interazione per i vari modelli

	Cluster ^a	I ^b	II ^b	III ^b
E_{el} ^c	-32,63	414,4	344,2	414,3
E_0 ^d	-31,17	359,66	318,34	-139,18
E_0' ^e	24,87	366,26	308,44	-152,19

Tabella 8: energie di interazione per i modelli di interazione molecola – superficie espressi in kcal mol⁻¹; ^a livello di teoria B97-d/pc-1; ^b livello di teoria HF/STO3G; ^c energia elettronica; ^d energia elettronica + ZPVE; ^e E_0 + BSSE;

Si osserva che il Modello Cluster che ben interpretava gli spostamenti nei numeri d'onda sperimentali 1359-1325 cm⁻¹ e 1150-1109 cm⁻¹ presenti in entrambe le modalità sperimentali ha un'energia di interazione positiva; ciò accade a seguito della correzione per la BSSE, che però quando applicata al funzionale B97-D può risultare sovrastimata. Tra i modelli periodici il più favorevole risulta senz'altro essere il Modello III, in virtù dell'ottimo accordo sperimentale-calcolato

e di una energia di interazione fortemente favorevole nei confronti della geometria da esso descritta.

BIBLIOGRAFIA

[1] [Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I, NSRDS, 1972]

[2] [<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>] (Scale factors HF/STO3G)

[3] [Journal of Computational Chemistry, M.L.Laury et al., 2012, pp 2380-2387, 33]

ADSORBIMENTO N₂O

Lo spettro infrarosso dell'ossido nitroso presenta tre bande fondamentali rispettivamente a 589, 1285 e 2223 cm⁻¹, queste ultima due sono indicate nello spettro seguente:

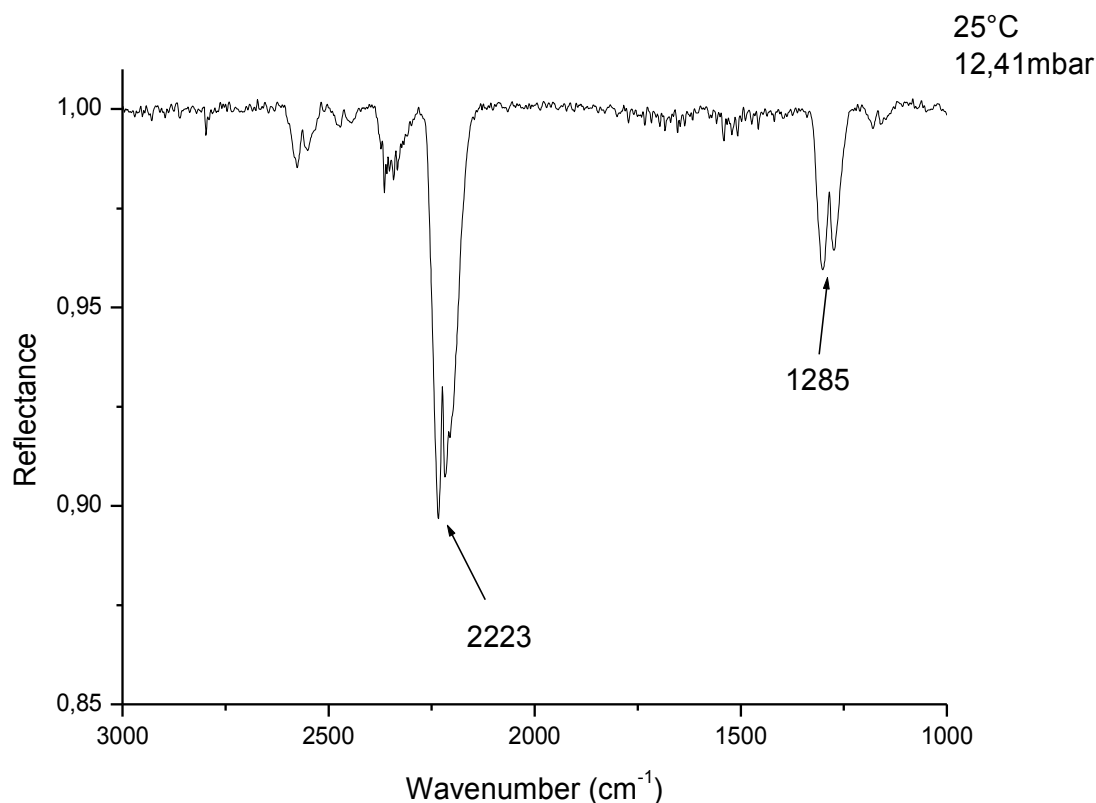


Figura 1: Spettro di N₂O gas

Le assegnazioni delle bande osservate nello spettro di figura 1 sono riportate in tabella 1 [1]:

Vibrazione	Descrizione	Numero d'onda $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
ν_3	N – N stretching	2223
ν_1	N – O stretching	1285

Tabella 1: assegnazioni delle bande fondamentali di N₂O [1]

Lo spettro presenta un segnale piuttosto disturbato, specialmente nella regione di assorbimento dell'acqua (1600 cm⁻¹). A numeri d'onda superiori alla vibrazione ν_3 sono visibili la banda dovuta al primo sovratono della vibrazione ν_1 ($2\nu_1$, 2563 cm⁻¹) e la banda della CO₂ (2349 cm⁻¹) (ν). Lo spettro di adsorbimento mostrato in figura 2 è stato registrato alla pressione di 12,70 mbar, con una percentuale in peso di biossido di titanio su KBr del 50%. Esso presenta alcune interessanti caratteristiche, rispetto a quello in fase gas: la banda ν_3 presenta un profilo molto diverso dato da un picco centrale molto intenso con una spalla ed alcuni segnali più deboli; la banda corrispondente

alla ν_1 risulta schiacciata e con un debole picco all'estremità del ramo P. In figura 3 è riportato lo spettro differenziale per l'adsorbimento di N_2O dove possono essere osservati i segnali dell'adsorbato.

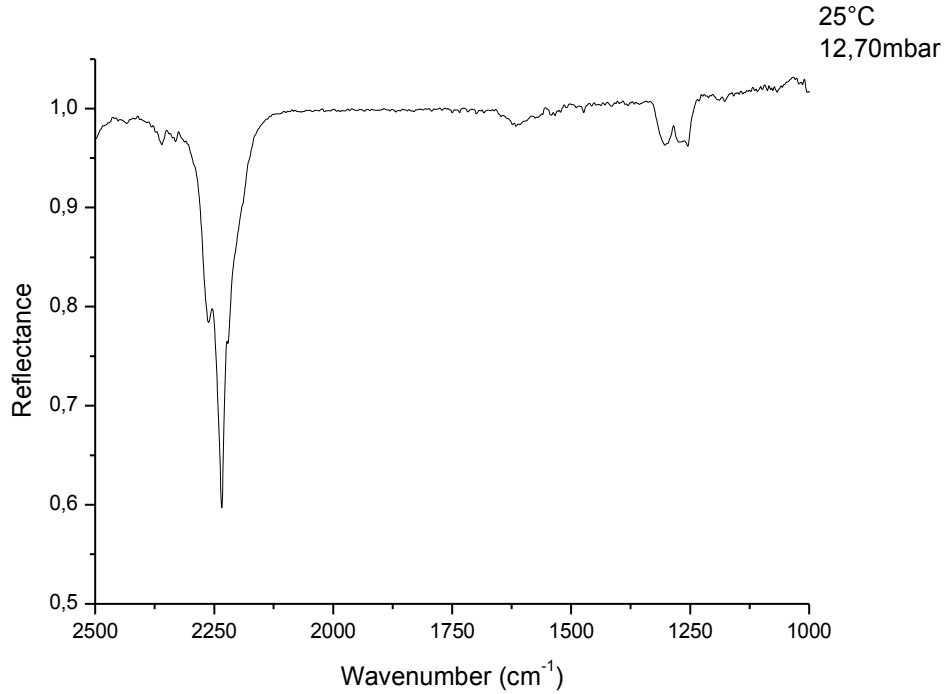


Figura 2: spettro di adsorbimento di N_2O , su superficie al 50% in peso di biossido di titanio su KBr

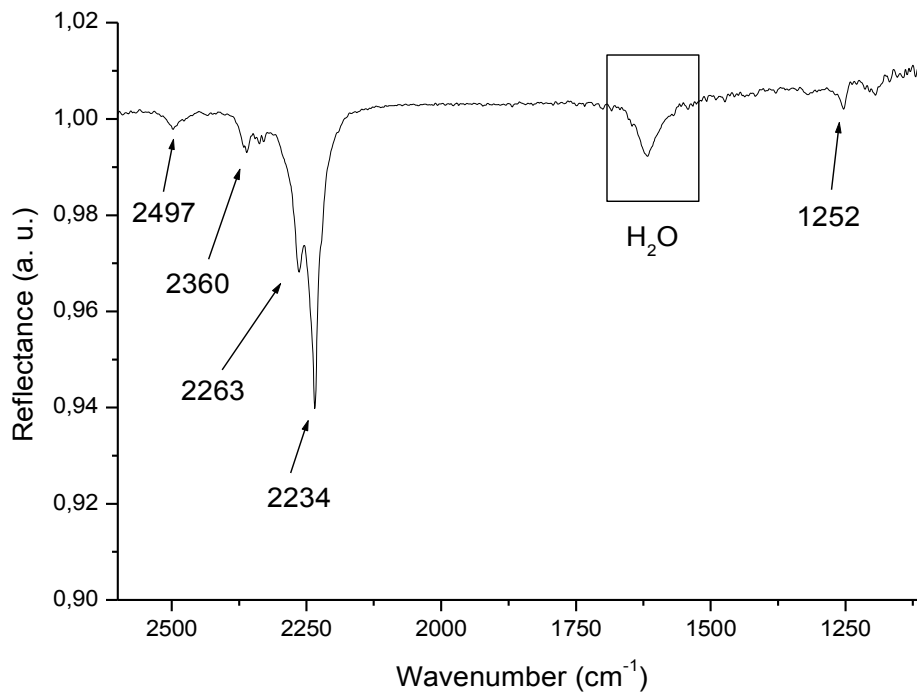


Figura 3: spettro differenziale di N_2O adsorbito su TiO_2

La presenza della spalla a numeri d'onda superiori rispetto alla vibrazione fondamentale di stretching N – N ha trovato conferma, inoltre i segnali più deboli presenti nella stessa regione sono ora visibili. A 1252 cm⁻¹ è emerso quel segnale che nello spettro di figura 2 appariva come sovrapposto. Il confronto tra i valori sperimentali per la molecola libera ed adsorbita è rappresentato nella tabella 2.

Vibrazione ^a		Free $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Ads $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Δ ^b	$\Delta\%$ ^c
v ₃	ν N – N	2223	2497	274	12,33
			2360	137	6,16
			2263	40	1,80
			2234	11	0,49
v ₁	ν N – O	1285	1252	-33	-2,57

Tabella 2: confronto tra valori sperimentali delle frequenze di vibrazione di N₂O libero ed adsorbito; ^aν=stretching; ^bAds – Free; ^c(Δ / Free)*100;

La massima molteplicità di segnali di assorbimento infrarosso è concentrata nella regione a numeri d'onda maggiori rispetto alla vibrazione v₁ mentre nella regione appartenente alla v₃ si osserva un solo spostamento.

I modelli teorici proposti per l'interpretazione dei dati sperimentali sono due a Cluster, al livello di teoria B97-D/pc-1, e tre periodici, al livello di teoria HF/STO3G. Le loro rappresentazioni sono esibite nelle figure da 4 a 8.

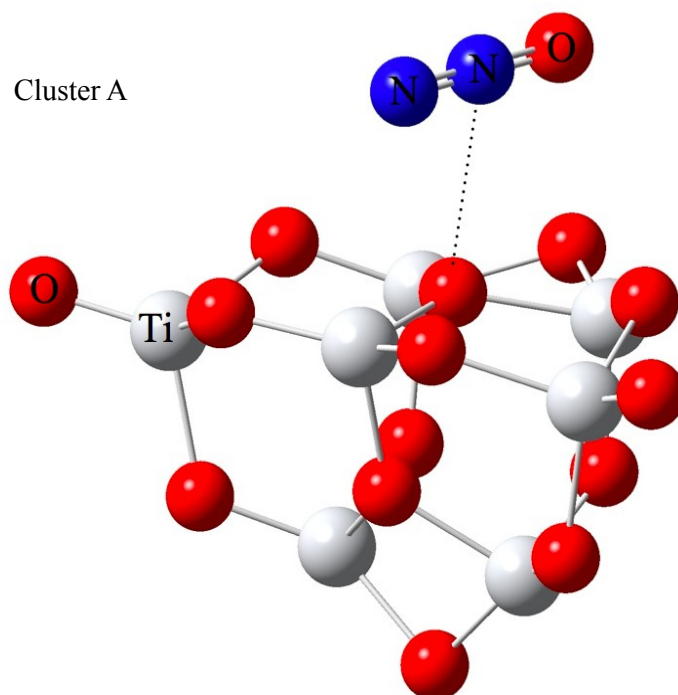


Figura 4: approccio a cluster, per il sistema N₂O-(TiO₂)₇, B97-D / pc-1, Cluster A; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Nel Modello Cluster A l'atomo di azoto centrale della molecola si colloca al di sopra dell'ossigeno centrale della struttura del cluster, dove i due esagoni ad elementi alternati, Ti ed O, si fondono.

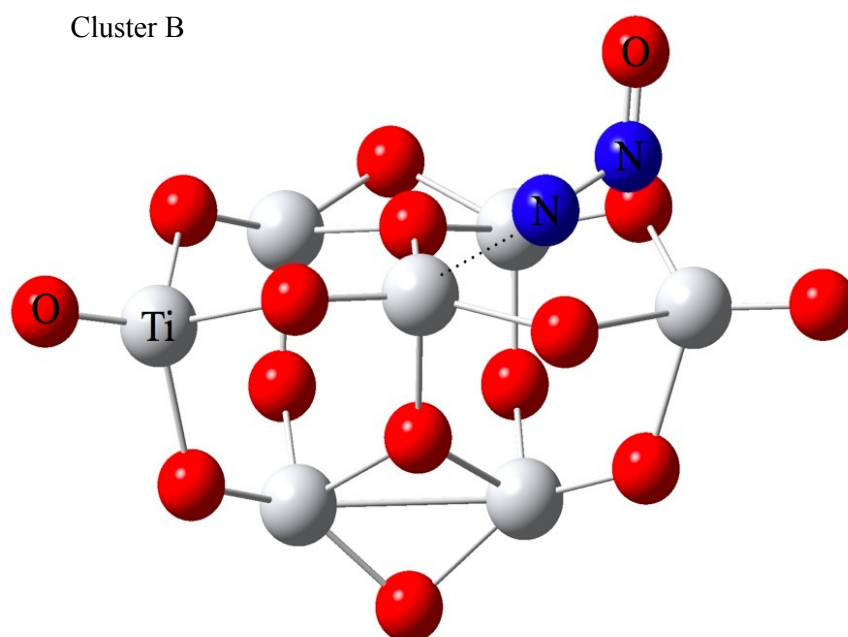


Figura 5: approccio a cluster, per il sistema $N_2O-(TiO_2)_7$, B97-D / pc-1, Cluster B; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Modello I

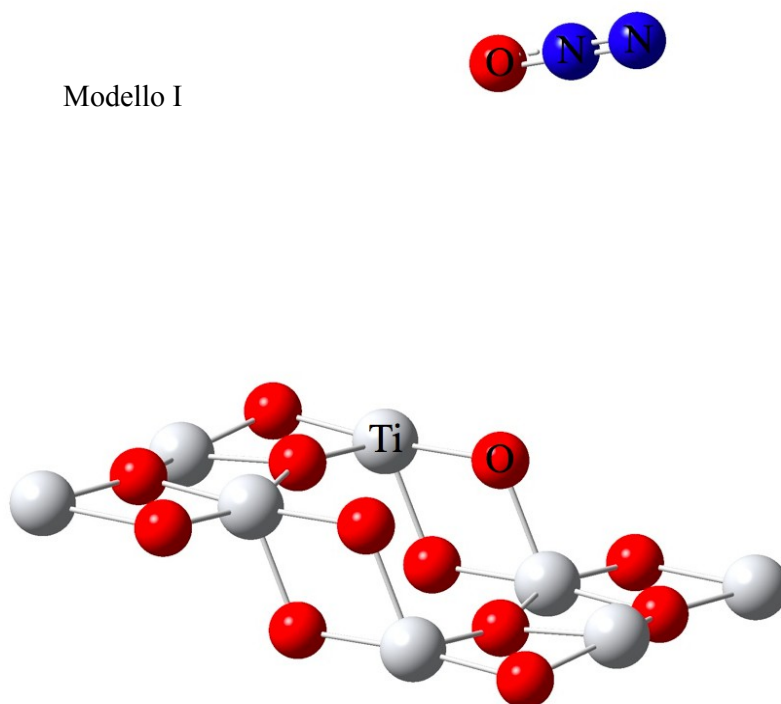


Figura 6: approccio periodico, per l'interazione TiO_2-N_2O , HF / STO3G, Modello I;

Nel Modello Cluster B la molecola ha perso del tutto la linearità per assumere una struttura angolata; il piano molecolare così generato è perpendicolare alla superficie.

Il Modello I, com'anche il Modello II mostra la molecola di N_2O espulsa dalla superficie, con due geometrie leggermente diverse.

Modello II

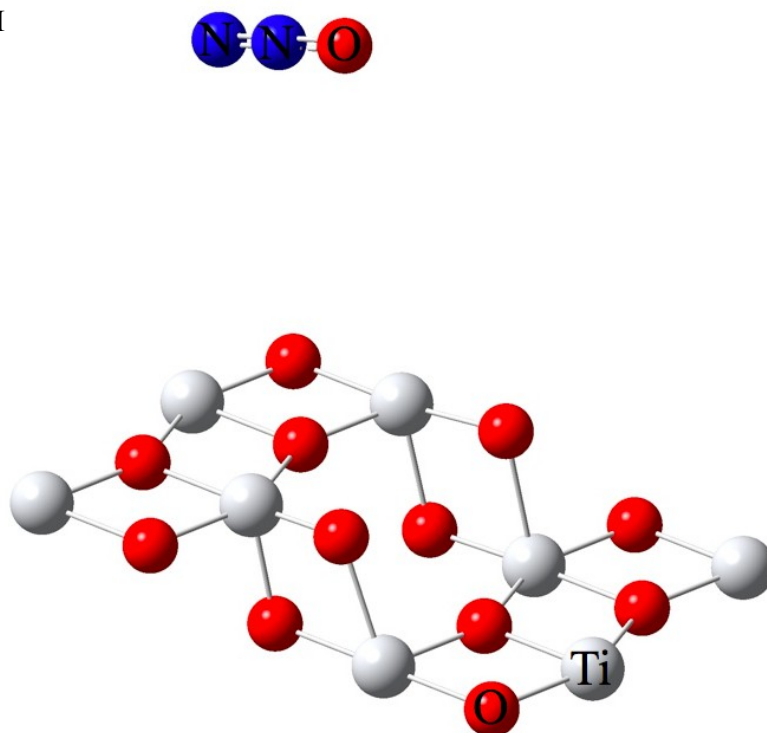


Figura 7: approccio periodico, per l'interazione TiO_2-N_2O , HF / STO3G, Modello II;

Modello III

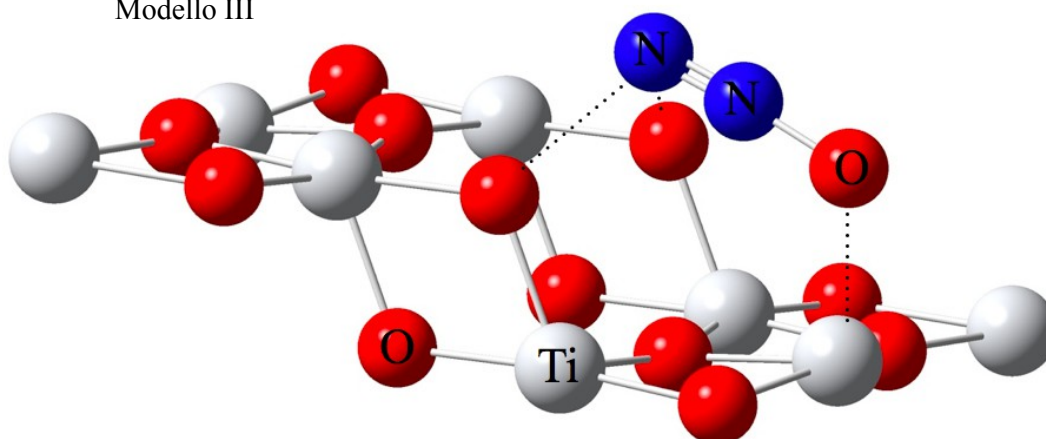


Figura 8: approccio periodico, per l'interazione TiO_2-N_2O , HF / STO3G, Modello III; le linee tratteggiate hanno il solo scopo di rendere la tridimensionalità dell'immagine e non intendono fornire interpretazioni di alcun tipo

Il Modello III mostra la molecola in una terrazza della superficie, coplanare con il piano ortogonale che biseca quest'ultima ed al centro.

Vengono di seguito mostrate le tabelle che presentano le variazioni nei parametri strutturali dell'ossido nitroso.

Modelli a Cluster A e B

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita			
	Free ^a	% _{exp} ^b	A	% ^c	B	% ^c
N – N	1,141	0,88	1,140	-0,09	1,356	18,84
N – O	1,192	0,02	1,190	-0,17	1,211	1,59

Tabella 3: confronto dei parametri strutturali dell' N_2O per i Modelli a Cluster A e B; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-d/pc-1; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Per quanto riguarda la molecola ottimizzata vi sono variazioni trascurabili rispetto ai valori della letteratura ed allo stesso modo il Modello Cluster A non presenta modificazioni significative. Il Modello Cluster B invece, a causa della perdita di linearità, presenta una variazione enorme (18,8%) nelle lunghezze del legame N – N, che in parte sembra ripercuotersi in quello N – O.

Modelli I, II e III

Parametri	Molecola Libera		Molecola Adsorbita					
	Free ^a	% _{exp} ^b	I	% ^c	II	% ^c	III	% ^c
N – N	1,146	1,33	1,155	0,79	1,155	0,79	1,147	0,09
N – O	1,232	3,37	1,275	3,49	1,275	3,49	1,386	12,5

Tabella 4: confronto dei parametri strutturali dell' N_2O per i Modelli I, II e III; le lunghezze di legame sono riportate in Å e gli angoli in °; ^a molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^b differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali riportati in Cap. 1; ^c differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Come si può notare in tabella 4 vi è scarsa accuratezza nella determinazione della lunghezza del legame N – O per la molecola libera. I Modelli I e II presentano le medesime variazioni ed i medesimi parametri strutturali: esse non appaiono influenzate dalla presenza della superficie, infatti le differenze percentuali sono del tutto confrontabili con quelle della molecola libera ottimizzata. Il Modello III mostra un notevole allungamento nel legame N – O, che potrebbe suggerire una forte interazione rivolta alla deformazione strutturale.

I numeri d'onda calcolati sulla base dell'approssimazione armonica e corretti mediante scaling

factors [2,3] sono ora confrontati per i vari metodi con i valori sperimentali, al fine di interpretare al meglio i risultati ottenuti. I raffronti sono riportati nelle tabelle 5 e 6.

Modelli a Cluster A e B

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita			
	Free ^b		A		B	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^c	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^c	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^c
ν_3 $\nu\text{N}-\text{N}$	2269	2,07	2276	0,31	1566	-30,98
ν_1 $\nu\text{N}-\text{O}$	1297	0,93	1304	0,54	1018	-21,51

Tabella 5: confronto tra valori calcolati delle frequenze di vibrazione di N_2O libero ed adsorbito per i Modelli a Cluster A e B; ^a ν =stretching; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria B97-D/pc-1; ^c valori espressi in cm^{-1} ; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Le differenze percentuali per i numeri d'onda della molecola ottimizzata sono accettabili e poco considerevoli. Le variazioni del Modello Cluster A trovano accordo per lo spostamento della vibrazione fondamentale ν_3 (0,31%) che sperimentalmente vale 0,49%, responsabile della modificazione da 2223 cm^{-1} (gas libero) a 2234 cm^{-1} (gas adsorbito). Il Modello Cluster B presenta differenze percentuali non compatibili con quanto osservato.

Modelli I, I e III

Vibrazione ^a	Molecola Libera		Molecola Adsorbita					
	Free ^b		I		II		III	
	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^d	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^c	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^c	$\tilde{\nu}$ ^c	$\Delta\%$ ^c
ν_3 $\nu\text{N}-\text{N}$	2045	-8,01	2045	0,00	2052	0,34	2083	1,86
ν_1 $\nu\text{N}-\text{O}$	908	-29,34	918	1,10	917	0,99	649	-28,52

Tabella 6: confronto tra valori calcolati delle frequenze di vibrazione di N_2O libero ed adsorbito per i Modelli a Cluster B e C; ^a ν =stretching; ^b molecola libera ottimizzata al livello di teoria HF/STO3G; ^c valori espressi in cm^{-1} ; ^d differenza percentuale rispetto ai valori sperimentali; ^e differenza percentuale rispetto alla molecola ottimizzata;

Le differenze tra le frequenze sperimentali e calcolate della molecola libera sono piuttosto elevate. Il Modello I non risulta compatibile con i dati sperimentali, ma il Modello II rende conto dello spostamento della vibrazione ν_3 (0,34%) rispetto ad una differenza percentuale sperimentale di 0,49%: come per il Modello Cluster A, permette di interpretare la modificazione da 2223 cm^{-1} (gas libero) a 2234 cm^{-1} (gas adsorbito). Il Modello III presenta una variazione della vibrazione ν_1 coerente, per la permanenza del segno, ma di entità troppo elevata, mentre la variazione data per la vibrazione ν_3 è in straordinario accordo con il dato sperimentale (1,80%).

Nella tabella 7 sono presentati i valori delle energie di interazione calcolate con i diversi metodi proposti.

	A ^a	B ^a	I ^b	II ^b	III ^b
E_{el} ^c	-9,14	48,13	12,07	12,09	429,69
E_0 ^d	-8,51	48,58	-0,62	-0,60	374,42
E_0' ^e	-6,02	54,28	-0,6224	-0,58	354,87

Tabella 7: energie di interazione per i modelli di interazione molecola – superficie espressi in kcal mol⁻¹; ^a livello di teoria B97-d/pc-1; ^b livello di teoria HF/STO3G; ^c energia elettronica; ^d energia elettronica + ZPVE; ^e E_0 + BSSE;

Dai valori riportati appare immediato che solamente il Modello A presenta energia di interazione favorevole; corroborato dal confronto con le vibrazioni sperimentali e calcolate, risulta pertanto la modellizzazione, che, per i dati ottenuti, meglio interpreta il comportamento molecolare.

BIBLIOGRAFIA

[1] [Molecular Spectra and Molecular Structure, G.Herzberg, Vol. II, Ed. Krieger]

[2] [<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>] (Scale factors HF/STO3G)

[3] [Journal of Computational Chemistry, M.L.Laury et al., 2012, pp 2380-2387, 33]

CONCLUSIONI

Nel panorama delle tecnologie ecosostenibili per la rimozione degli inquinanti atmosferici, in particolare quelli di origine antropica, la decomposizione fotocatalitica sulla superficie del biossido di titanio appare come una tra le più promettenti ed a più basso impatto ambientale. La decomposizione di inquinanti atmosferici avviene attraverso una serie di stadi reattivi mediati dalla superficie dei quali il primo è l'adsorbimento delle molecole sul TiO_2 .

In questo lavoro di tesi magistrale l'adsorbimento di quattro inquinanti atmosferici, clorotrifluoroetilene, trifluoroetilene, anidride solforosa e protossido d'azoto, sulla superficie del biossido di titanio è stato studiato sperimentalmente mediante spettroscopia infrarossa (IR) adottando la tecnica DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) accoppiata ad un'opportuna camera ambientale che consente un controllo estremamente accurato delle condizioni sperimentali. In tale contesto la spettroscopia IR permette di elucidare le modificazioni strutturali indotte nelle molecole di adsorbato dall'interazione con la superficie che si manifestano sotto forma di spostamenti delle frequenze di vibrazione rispetto a quelle della molecola libera.

Il lavoro sperimentale, che ha riguardato l'ottimizzazione e la validazione della procedura d'acquisizione e di analisi per lo studio dell'adsorbimento mediante tecnica DRIFT, è stato supportato e integrato da simulazioni molecolari del processo di interazione gas-superficie. Tali simulazioni sono state eseguite mediante tecniche di chimica computazionale basate sia sull'approccio periodico che su quello a cluster. I risultati ottenuti da tali modelli teorici hanno consentito la formulazione dei meccanismi di adsorbimento e l'interpretazione dei dati sperimentali. Sulla base dei risultati ottenuti è possibile asserire che è stata costruita una solida base di partenza per il successivo perfezionamento dei modelli teorici necessari all'interpretazione dei dati sperimentali registrati in riflettanza diffusa. Il livello di teoria utilizzato per l'approccio periodico (HF/STO3G) permette la fase preliminare di validazione delle possibili geometrie di interazione e viene coadiuvato dall'approccio a cluster: le informazioni ottenute da questi calcoli devono poi essere sfruttate per metter in campo livelli di teoria più raffinati, che permettano di approssimare al meglio la situazione sperimentale.

Il metodo HF non è idoneo a trattare la formazione/rottura dei legami, ma rappresenta comunque il punto di partenza soprattutto in termini di risorse computazionali: permette l'ottenimento di risultati in tempi ragionevolmente brevi, consentendo di comprendere su quale geometria sia più opportuno concentrare gli sforzi.

Le prospettive future per questa ricerca prevedono l'utilizzo della teoria del funzionale di densità sulle geometrie qui segnalate come più probabili.

Nel quadro più generale della catalisi eterogenea le informazioni ottenute da questo tipo di studi

vengono poi implementate nella comprensione delle reazioni superficiali: la conoscenza delle geometrie e delle modalità di adsorbimento costituisce un tassello chiave della modellazione della cinetica superficiale. Il progresso della tecnologia oggi giorno fa un forte affidamento sulla simulazione come strumento di comprensione di ciò che non è direttamente raggiungibile: il confronto tra dati sperimentali e modelli ne costituisce le fondamenta.

Dal punto di vista sperimentale, l'integrazione della tecnica DRIFT qui adottata con un sistema di irraggiamento mediante luce UV consentirà lo studio sperimentale della fotodegradazione delle molecole e conseguente sviluppo di tecnologie ecocompatibili di degradazione degli inquinanti atmosferici.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Prof. Stoppa Paolo, il Dott. Pietropolli Charmet Andrea, 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 e ai Vendicatori per il supporto tecnologico-computazionale. Porgo infine un caro ringraziamento alla mia famiglia e ad Arianna, che mi hanno supportato e sopportato con pazienza ed affetto!