

Dispense del corso di

Elementi di Struttura della Materia

2-Fisica Molecolare

M. De Seta

2 Fisica Molecolare

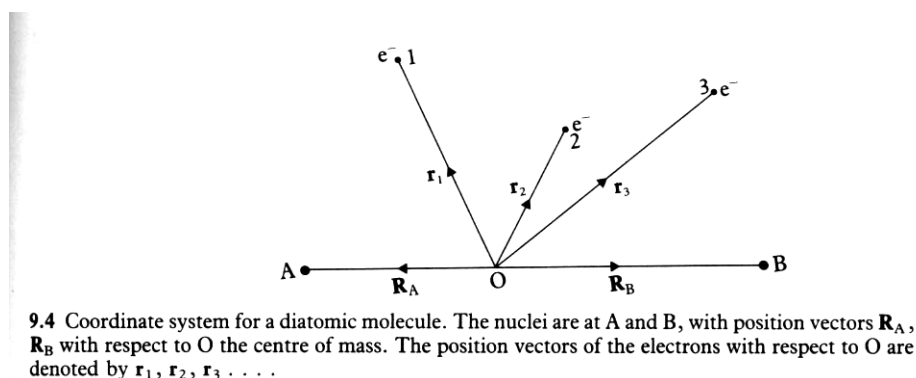
Una molecola è un arrangiamento stabile di un gruppo di nuclei e elettroni.

E' bene chiarire subito che non sempre avvicinando 2 o più atomi si ha la formazione di una molecola. Perché ciò avvenga l'Hamiltoniana deve avere autostati legati, ovvero stati in cui le particelle non si allontanano all'infinito.

La descrizione della struttura molecolare è molto più complicata di quella degli atomi isolati per cui come primo approccio ci limiteremo a studiare il caso delle molecole biatomiche.

2.1 Separazione tra il moto dei nuclei e degli elettroni

Consideriamo per semplicità il caso di una molecola biatomica AB costituita da due nuclei di massa M_A e M_B a distanza $\mathbf{R}=\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B$ e N_e elettroni.



L'Hamiltoniana è:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla^2_{\mathbf{R}_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla^2_{\mathbf{R}_B} - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Perfino nel caso della molecola biatomica più semplice H_2^+ , costituita da tre particelle, risulta impossibile risolvere l'equazione di Schroedinger analiticamente.

Fortunatamente il problema è notevolmente semplificato dal fatto che la massa dell'elettrone è molto più piccola di quella dei nuclei mentre le forze (di natura elettrostatica) che elettroni e nuclei sentono sono dello stesso ordine di grandezza.

Per capire questo cosa comporta, assumiamo che tali forze siano semplicemente armoniche con costante di forza K uguale per gli elettroni e i nuclei.

Le frequenze tipiche del moto degli elettroni e dei nuclei saranno:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{K}{m}} \gg \omega_N = \sqrt{\frac{K}{M_N}}$$

Di conseguenza valgono le relazioni per le energie e i periodi del moto

$$\frac{E_e}{E_N} = \sqrt{\frac{M_N}{m}}; \quad \frac{T_e}{T_N} = \sqrt{\frac{m}{M_N}}$$

Risulta cioè che le energie che coinvolgono il moto dei nuclei sono molto più piccole di quelle elettroniche e che il moto dei nuclei è molto più lento di quello degli elettroni.

Questa proprietà permette di trattare separatamente il moto elettronico e nucleare e semplificare notevolmente il problema.

E' infatti una buona approssimazione (detta approssimazione di Born Oppenheimer) procedere nel seguente modo:

- Si studia il moto elettronico assumendo che i nuclei siano fermi in posizioni $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_N\}$ e che gli elettroni si muovano nei loro campi coulombiani.

Si trascura cioè inizialmente nell'Hamiltoniana totale il termine cinetico dei nuclei:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla^2_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla^2_{R_B}$$

e si risolve il problema elettronico.

L'Hamiltoniana elettronica di una molecola biatomica sarà quindi:

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i} - \sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_A|} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_B|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

(In tale Hamiltoniana è inclusa tutta l'energia potenziale e quindi anche il termine di repulsione tra i nuclei che non dipende dalle posizioni elettroniche)

Si ottengono così autofunzioni e autovalori del problema elettronico dall'equazione agli autovalori:

$$H_e \Phi_{q\{\mathbf{R}\}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_q(\mathbf{R}) \Phi_{q\{\mathbf{R}\}}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

In questa equazione le variabili del moto sono le posizioni elettroniche. Poiché però l'Hamiltoniana contiene le posizioni nucleari, le autofunzioni Φ_q e gli autovalori di energia elettronica E_q , diversi per ogni stato elettronico q , dipendono parametricamente delle posizioni nucleari. Nel caso di una molecola biatomica dipenderanno in particolare dal vettore $\mathbf{R}$.

- Successivamente, per ogni stato elettronico si considera il moto dei nuclei e si vede come varia l'energia totale del sistema.
Con il movimento lento dei nuclei varia l'energia $E_q(\mathbf{R})$ che come detto dipende dalle coordinate nucleari (gli elettroni sono molto più veloci e quindi si riarrangiano praticamente istantaneamente). Questo significa che per quanto riguarda il moto dei nuclei l'energia $E_q(\mathbf{R})$ funge da energia potenziale (ricordiamo ancora che $E_q(\mathbf{R})$ contiene anche la repulsione coulombiana tra i nuclei).

L'Hamiltoniana nucleare sarà quindi esprimibile come somma dell'energia cinetica dei nuclei e di tale energia potenziale. Si ha cioè:

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla^2_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla^2_{R_B} + E_q(\mathbf{R})$$

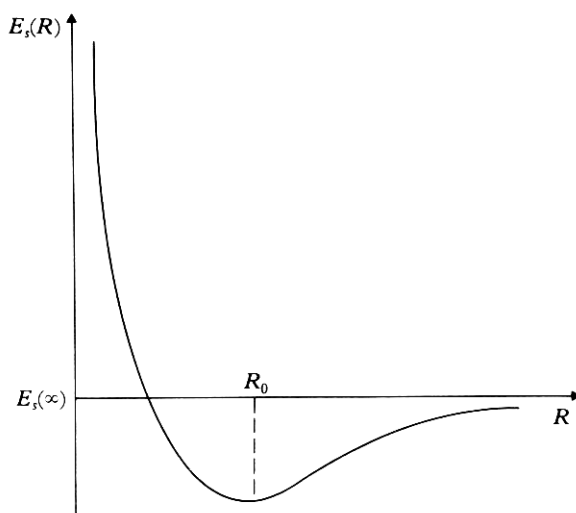
Il secondo passo consiste quindi nel risolvere l'equazione di Schroedinger per il moto dei nuclei che nel sistema di riferimento del centro di massa sarà:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2_{\mathbf{R}} + E_q(\mathbf{R}) \right] F(\mathbf{R}) = E_{\text{TOT}} F(\mathbf{R})$$

dove μ è la massa ridotta $\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

L'autovalore E_{TOT} è l'energia totale della molecola nei limiti dell'approssimazione di Born-Oppenheimer.

Come già detto, a partire da due nuclei A e B e un certo numero di elettroni, la molecola si forma se il sistema ammette stati legati in cui le particelle non si allontanano all'infinito. In base all'espressione dell'Hamiltoniana nucleare che abbiamo scritto, si capisce allora che perché i due nuclei non si allontanino all'infinito l'energia $E_q(\mathbf{R})$ deve presentare un minimo in un qualche $\mathbf{R}_0$, cioè deve avere la forma:



9.5 The general form of the electronic energy $E_s(R)$ for a bound state of a diatomic molecule

La formazione di una molecola dipende quindi da come si sistemano gli elettroni nel potenziale generato dai nuclei. La molecola si forma se nello stato elettronico fondamentale la curva $E(\mathbf{R})$ presenta un minimo in qualche $\mathbf{R}_0$.

In tal caso $\mathbf{R}_0$ è proprio la distanza di legame reale della molecola. La differenza in energia tra il minimo di tale curva e l'energia corrispondente ai due atomi nello stato fondamentale a distanza infinita, costituisce l'energia di legame della molecola.

2.2 Soluzione del problema elettronico

Elettroni di valenza e di core

Quando si forma una molecola gli elettroni delle shell più interne degli atomi rimangono fortemente legati ai nuclei originali. Infatti le funzioni d'onda delle shell più interne sono localizzate molto vicino ai nuclei e quindi non si sovrappongono con quelle degli elettroni interni di un altro nucleo. Di conseguenza tali funzioni d'onda non vengono modificate nel legame. Viceversa le funzioni d'onda degli elettroni più esterni (elettroni di valenza) sono più estese. Quando gli atomi si avvicinano gli elettroni di valenza risentono quindi della presenza degli altri nuclei e degli altri elettroni e le loro autofunzioni vengono modificate significativamente, cosa che genera il legame. In presenza di molti elettroni il problema può pertanto essere ulteriormente semplificato considerando come nuclei effettivi gli ioni costituiti dai nuclei più i loro elettroni di core (la carica dello ione sarà quindi $Z-N_{\text{core}}$) e risolvere il problema elettronico solo per gli elettroni di valenza.

Metodo LCAO per il calcolo degli orbitali molecolari

Anche con l'approssimazione di Born Oppenheimer vi è una sola specie molecolare per la quale si risolve esattamente l'equazione di Schroedinger del problema elettronico: la molecola H_2^+ . In sistemi più complessi si devono quindi utilizzare metodi approssimati.

Il metodo più sviluppato per la soluzione del problema elettronico è quello degli orbitali molecolari. In tale metodo si procede in maniera simile a quanto fatto nel caso degli atomi.

- Si considera un modello a particelle indipendenti in cui si trascura l'interazione tra gli elettroni o la si considera in una forma media, e si procede alla soluzione di equazioni di tipo one-electron.
- Da queste equazioni si ricavano gli orbitali molecolari one-electron che poi vengono riempiti con gli elettroni in base al principio di Pauli. La funzione d'onda del sistema a N elettroni sarà il prodotto antisimmetrizzato delle funzioni d'onda di singolo elettrone.

Gli orbitali molecolari devono avere le giuste simmetrie possedute dalla molecola. Individuare le proprietà di simmetria delle molecole (che dipendono dalla disposizione spaziale e natura degli atomi) permette quindi di semplificare notevolmente il problema soprattutto nei sistemi più complessi.

Vediamo quali sono le simmetrie presenti nel caso di una molecola biatomica. Le molecole biatomiche sono molecole lineari.

L'Hamiltoniana di singolo elettrone è invariante per rotazioni intorno all'asse internucleare, e quindi la componente del momento angolare lungo tale asse è una quantità conservata. Le autofunzioni elettroniche di singolo elettrone possono pertanto essere costruite come autofunzioni simultanee di H e di L_z , dove z è l'asse internucleare.

L'Hamiltoniana elettronica di una molecola biatomica è anche invariante per riflessioni rispetto a un piano contenente l'asse internucleare.

Ad esempio se consideriamo il piano XZ l'Hamiltoniana è invariante rispetto all'operazione A_y : $y_i \rightarrow -y_i$.

Poiché $A_y^2 = 1$ tale operatore ammetterà autovalori ± 1 e gli orbitali molecolari potranno essere scelti come funzioni simmetriche (+) o antisimmetriche (-) rispetto a tale operazione.

Anche tenendo conto delle giuste simmetrie la soluzione esatta degli orbitali molecolari si sa ricavare analiticamente solo nel caso della molecola H_2^+ . Bisogna allora procedere a ulteriori approssimazioni.

L'approccio più utilizzato per trovare gli orbitali molecolari è il metodo LCAO.

In tale metodo gli orbitali molecolari vengono scritti come combinazione lineare di orbitali atomici centrati sui rispettivi nuclei. In una molecola biatomica si avrà cioè:

$$\Phi_{q\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) = \sum_{s,s'} c_s^A \varphi_s^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + c_{s'}^B \varphi_{s'}^B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$$

Gli orbitali atomici costituiscono l'insieme di base per il calcolo. L'approssimazione e l'utilità del metodo sta nel limitare le sommatorie, che in linea di principio sono estese a tutti gli orbitali atomici s e s' con le giuste simmetrie, a un numero ridotto di termini.

Osserviamo, come esempio di simmetria, che, nel caso di molecole biatomiche, per la conservazione della componente del momento angolare lungo l'asse internucleare, gli orbitali atomici che si prendono in considerazione devono avere lo stesso valore di m (autovalore di L_z).

Le combinazioni lineari $\Phi_{q\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) = \sum_s c_s^A \varphi_s^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + c_{s'}^B \varphi_{s'}^B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$ possono essere utilizzate come funzioni di prova $|\phi\rangle$ nel metodo variazionale.

Nel metodo variazionale si considera il funzionale:

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

Se lo stato $|\phi\rangle$ è un autostato di H , tale funzionale fornisce l'autovalore di energia corrispondente.

In caso contrario si dimostra che l'energia dello stato fondamentale $E_0 \leq E(\phi)$.

Tra le funzioni di prova ϕ di un certo tipo (appartenenti cioè a un sottospazio dello spazio totale) quella che approssima meglio la funzione d'onda dello stato fondamentale è quindi quella che minimizza $E(\phi)$.

L'approssimazione è tanto migliore (ma il metodo tanto più complicato) quanto più è vasto il sottospazio in cui si fa variare ϕ .

Con il metodo variazionale, minimizzando $E(\phi)$ rispetto alla variazione dei coefficienti $c_s^{A,B}$ della combinazione lineare dell'orbitale molecolare costruito con il metodo LCAO, è possibile determinare i valori $c_s^{A,B}$ per i quali la funzione d'onda LCAO meglio approssima lo stato fondamentale.

A: Molecole biatomiche omonucleari

Nel caso di molecole biatomiche omonucleari, poiché i due nuclei A e B sono uguali, l'Hamiltoniana è invariante per riflessioni rispetto al punto centrale dell'asse $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$.

Se scegliamo tale punto come origine l'Hamiltoniana risulta invariante per la trasformazione $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. Le funzioni d'onda dell'elettrone dovranno quindi essere pari (gerade) o dispari (ungerade) rispetto a tale operazione.

Se consideriamo orbitali molecolari LCAO della forma:

$$\phi_{\text{qm}}(\mathbf{r}) = c^A \phi_{\text{at}}^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + c^B \phi_{\text{at}}^B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$$

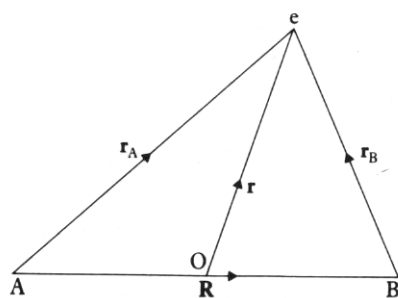
si dovrà avere:

$$|c^A|^2 = |c^B|^2$$

Molecola H_2^+

Vediamo come il metodo LCAO si applica al caso semplice della molecola H_2^+ .

Sebbene per tale molecola si possa trovare la soluzione analitica appare più utile affrontare questo problema relativamente semplice con il metodo LCAO, metodo approssimato che può però essere esteso a sistemi più complicati e che permette di chiarire la fisica presente nella formazione delle molecole.



9.8 A coordinate system for the hydrogen molecular ion H_2^+ .

L'Hamiltoniana elettronica di tale molecola è:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

E' possibile risolvere analiticamente l'equazione agli autovalori passando in coordinate ellittiche, nelle quali i due nuclei occupano i fuochi dell'ellisse. Le soluzioni risultanti, gli orbitali molecolari sono funzioni delocalizzate su tutti e due i nuclei.

Costruiamo però con il metodo LCAO l'orbitale molecolare per gli stati elettronici a energia più bassa.

Quando i due protoni A e B sono abbastanza lontani l'elettrone sarà attaccato a uno di essi. Se il sistema è nello stato fondamentale, l'elettrone sull'atomo A sarà descritto dall'orbitale atomico

$\psi_{1s}(\mathbf{r}_A)$ (indichiamo con $\mathbf{r}_{A,B} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{A,B}$), l'elettrone sull'atomo B sarà descritto dall'orbitale atomico $\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)$.

Tali orbitali non hanno la giusta simmetria gerade-ungerade per descrivere l'orbitale molecolare.

Possiamo però considerare le combinazioni gerade (pari-even) e ungerade (dispari-odd):

$$\phi_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_A) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_B))$$

$$\phi_u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_A) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_B))$$

Tali funzioni, graficate nella figura seguente (1=A, 2=B), ci dicono in pratica che l'elettrone ha il 50% di probabilità di stare sull'atomo A o sull'atomo B a distanza infinità in virtù del fatto che i due atomi sono identici.

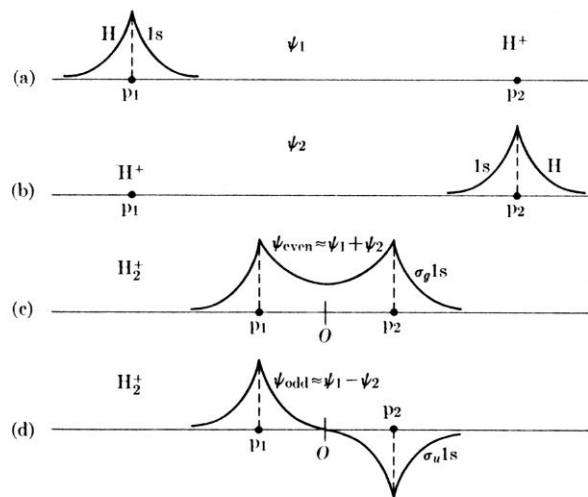


Fig. 5-4. Even and odd molecular orbitals in H_2^+ .

Vediamo ora se quando l'elettrone sta in un orbitale molecolare di questo tipo la molecola è stabile oppure no. Dobbiamo cioè calcolare l'energia $E_{g,u}(\mathbf{R})$ e vedere se presenta un minimo in qualche valore di R .

Possiamo valutare l'energia $E_{g,u}(\mathbf{R})$ con il funzionale:

$$E(\Phi_{g,u}) = \frac{\langle \Phi_{g,u} | H | \Phi_{g,u} \rangle}{\langle \Phi_{g,u} | \Phi_{g,u} \rangle}$$

Consideriamo prima il denominatore

$$D = \langle \Phi_{g,u} | \Phi_{g,u} \rangle$$

$$D = \frac{1}{2} [\int |\psi_{1s}(\mathbf{r}_A)|^2 d\mathbf{r} + \int |\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)|^2 d\mathbf{r} \pm 2 \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r}] = 1 \pm I(R)$$

dove $I=I(R)=\int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A)\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)d\mathbf{r}$ è l'integrale di sovrapposizione delle funzioni centrate sui due atomi (Poiché integro in $\mathbf{r}$ mi rimarrà solo la dipendenza da R).

Consideriamo ora il numeratore:

$$N=\langle \phi_{g,u} | H | \phi_{g,u} \rangle$$

$$N = \frac{1}{2} [H_{AA} + H_{BB} \pm 2H_{AB}] = H_{AA} \pm 2H_{AB}$$

dove

$$H_{AA} = \langle \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) | H | \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) \rangle = H_{BB} = \langle \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) | H | \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) \rangle$$

$$H_{AB} = \langle \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) | H | \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) \rangle$$

Valutiamo H_{AA} :

$$H_{AA} = \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) H \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$H\psi_{1s}(\mathbf{r}_A) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_A)$$

Osserviamo che:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) = \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}_A)$$

in quanto tale pezzo dell'Hamiltoniana non è altro che l'Hamiltoniana dell'atomo di idrogeno con origine in $\mathbf{R}_A$ ($\nabla^2_{\mathbf{r}} = \nabla^2_{\mathbf{r}_A}$) + il termine (costante rispetto al moto dell'elettrone) di repulsione coulombiana tra i nuclei.

Possiamo allora scrivere

$$H_{AA} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - J(R)$$

$$J(R) = \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r}$$

è un integrale coulombiano che fornisce l'energia di interazione elettrostatica tra l'elettrone sul nucleo A e il nucleo B.

Valutiamo H_{AB}

$$H_{AB} = \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) H \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r}$$

$$\begin{aligned}
H\psi_{1s}(\mathbf{r}_B) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) = \\
&= \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) = \\
H_{AB} &= \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} - \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} = \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] I(R) - \\
&K(R) \\
\text{dove } K(R) &= \int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

Abbiamo allora:

$$\begin{aligned}
E_{g,u}(R) &= \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm I} = \frac{\left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] - J(R) \pm \left\{ \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] I(R) - K(R) \right\}}{1 \pm I(R)} = \\
&= \frac{\left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] [1 \pm I(R)] - [J(R) \pm K(R)]}{1 \pm I(R)} = \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] - \frac{[J(R) \pm K(R)]}{1 \pm I(R)}
\end{aligned}$$

$$E_g(R) = \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] - \frac{[J(R) + K(R)]}{1 + I(R)}$$

$$E_u(R) = \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] - \frac{[J(R) - K(R)]}{1 - I(R)}$$

Gli integrali $I(R)$, $J(R)$, $K(R)$, essendo note le funzioni $\psi_{1s}(\mathbf{r})$ si fanno facilmente calcolare analiticamente.

Poiché J e K sono entrambi positivi con $J > K$ l'energia E_g risulta la più bassa e risulta più bassa anche rispetto all'energia atomica $1s$ secondo lo schema mostrato in figura

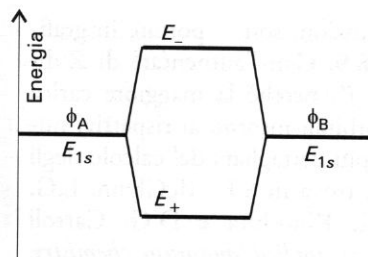
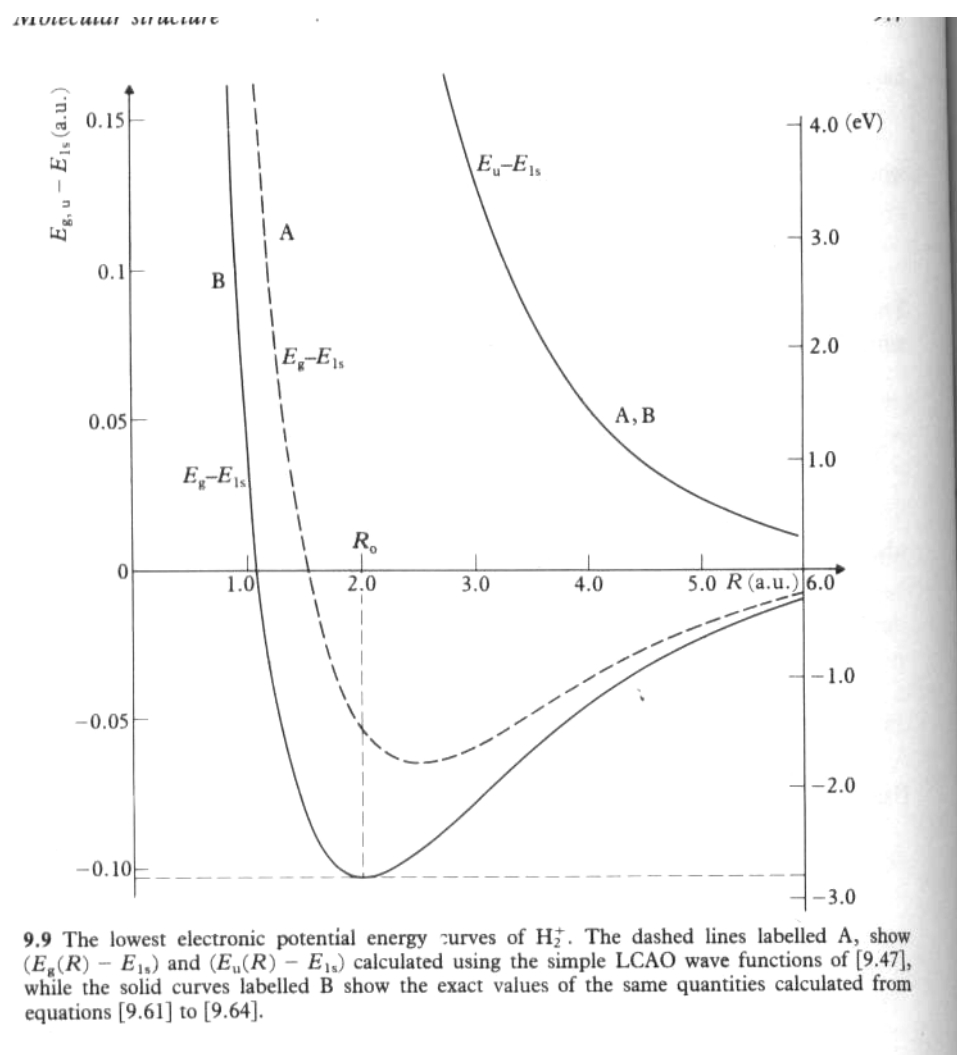


Figura 8.11 Il diagramma dei livelli energetici orbitali molecolari dello ione molecolare idrogeno secondo l'approssimazione LCAO.

L'orbitale gerade è detto quindi orbitale legante mentre quello ungerade è detto antilegante in quanto la sua energia è maggiore dell'energia dello stato atomico.

L'occupazione dell'orbitale legante abbassa l'energia della molecola e serve ad avvicinare i due nuclei; quando è occupato un orbitale antilegante l'energia della molecola si innalza e i due nuclei tendono ad allontanarsi. Una caratteristica da notare è che il diagramma non è simmetrico: l'orbitale antilegante si innalza sopra l'energia dell'atomo più di quanto l'orbitale legante si abbassi rispetto ad essa. Tale asimmetria si deve in larga misura alla repulsione tra i due nuclei, che innalza l'energia di entrambi gli orbitali

Le espressioni analitiche di $E_{g,u}(R)$ così calcolate in funzione della distanza R tra i due nuclei sono riportate in figura e confrontate con i valori esatti:



Si può vedere come E_g presenti un minimo in $R_0 = 2.5a_0$ (1.3 Å) in buon accordo con il valore esatto ($2a_0$). L'energia di legame (definita come differenza tra $E(R)$ nel minimo e il valore all'infinito) è $D_e = E_{1s} - E_g(R_0) = 1.77$ eV, valore un po' più piccolo di quello esatto (2.79 eV).

Viceversa $E_u(R)$ non presenta alcun minimo: la molecola non è quindi stabile quando l'elettrone sta nell'orbitale ungerade.

L'origine delle proprietà leganti e antileganti dei due orbitali risiede nella diversa distribuzione

della carica elettronica $\rho_{g,u}(\mathbf{r}) = |\phi_{g,u}^N(\mathbf{r})|^2 = e \frac{1}{2} [|\psi_{1s}(\mathbf{r}_A)|^2 + |\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)|^2 \pm 2\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A)\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)] / (1 \pm I(R))$,

dove $\phi_{g,u}^N(\mathbf{r})$ sono le autofunzioni gerade e ungerade normalizzate ($\phi_{g,u}^N(\mathbf{r}) = \phi_{g,u}(\mathbf{r}) / \langle \phi_{g,u} | \phi_{g,u} \rangle$). Le densità di carica per i due stati sono mostrati in figura:

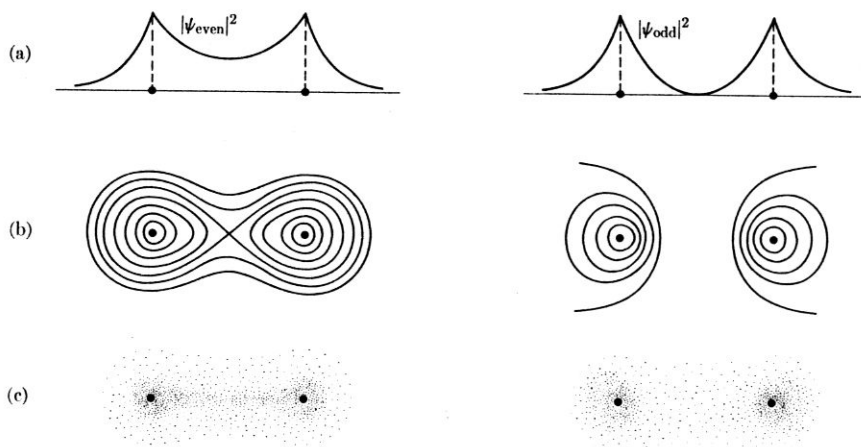


Fig. 5-5. Probability density for even and odd molecular orbitals in H_2^+ . (a) Distribution along the lines joining the protons; (b) and (c) distribution in a plane containing the two protons.

Si vede che mentre $\rho_g(\mathbf{r})$ ha un valore apprezzabile nella regione tra i due nuclei, $\rho_u(\mathbf{r})$ è molto piccola o nulla in tale regione. In particolare possiamo osservare che $\rho_g(\mathbf{r}) = -e \frac{1}{2} [$

$|\psi_{1s}(\mathbf{r}_A)|^2 + |\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)|^2 + 2\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A)\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)] / (1+I(R))$ risulta maggiore in modulo, nella regione tra i due nuclei, della somma delle densità di carica associate ai due atomi isolati di idrogeno e normalizzati in modo tale che metà carica dell'elettrone sia su un atomo e metà sia sull'altro $\rho_{is}(\mathbf{r}) = -e \frac{1}{2}$

$(|\psi_{1s}(\mathbf{r}_A)|^2 + |\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)|^2)$. Al contrario $\rho_u(\mathbf{r})$ risulta minore in modulo di $\rho_{is}(\mathbf{r})$.

Ciò è dovuto alla presenza del termine $\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A)\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)$ nella densità di carica che in un caso si somma e nell'altro si sottrae. Tale termine è diverso da zero nella regione compresa tra i due nuclei in cui le autofunzioni atomiche ψ_{1s} centrate sui due nuclei si sovrappongono.

Questa caratteristica dei due stati è importante per il legame in quanto quando l'elettrone è tra i due protoni con la sua carica negativa tende a far avvicinare i protoni a se stesso e quindi tra loro. Funge cioè da "cemento" per il legame. Al contrario quando l'elettrone è nella regione esterna ai nuclei tende invece a farli allontanare.

Il tutto si ritrova anche formalmente nell'espressione che abbiamo ricavato dell'energia $E(R)$.

Notiamo che la quantità $-K(R) = -\int \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r}$ che come abbiamo visto

rappresenta il termine che fornisce il legame allo stato gerade può in questo senso essere interpretato come l'interazione tra la densità di carica di sovrapposizione $-e\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A)\psi_{1s}(\mathbf{r}_B)$ e il nucleo A secondo lo schema seguente:

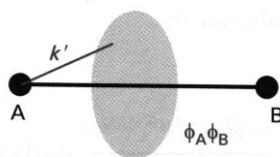


Figura 8.10 L'interpretazione dell'integrale k' come interazione della densità di carica di sovrapposizione con uno dei nuclei.

Da questa espressione capiamo anche che perché ci sia legame le funzioni d'onda atomiche devono sovrapporsi.

Molecola H₂

Cerchiamo di determinare lo stato fondamentale della molecola di H₂ utilizzando un modello a particelle indipendenti in cui la funzione d'onda a due elettroni è espressa come prodotto di funzioni d'onda di singolo elettrone. L'Hamiltoniana elettronica di tale molecola è:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Nel metodo degli orbitali molecolari si costruiscono gli orbitali di tipo one-electron e si riempiono progressivamente con gli elettroni in base alla loro energia e al principio di esclusione di Pauli. Se trascuriamo completamente l'interazione tra i due elettroni, gli stati più bassi in energia della molecola di H₂ si possono quindi ottenere andando a riempire progressivamente gli orbitali $\phi_g(\mathbf{r})$ e $\phi_u(\mathbf{r})$ della molecola H₂⁺.

Ragioniamo cioè come abbiamo fatto per l'atomo di Elio:

La funzione d'onda totale dei due elettroni può essere scritta come prodotto di una funzione spaziale e una di spin. La funzione d'onda totale deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio delle due particelle. Per cui in uno stato in cui la funzione d'onda spaziale è simmetrica quella di spin sarà antisimmetrica e viceversa.

Nel sistema a due elettroni le funzioni di spin simmetriche sono quelle di tripletto (S=1):

$$\begin{aligned}\chi_{1,1}(1,2) &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_{1,-1}(1,2) &= \beta(1)\beta(2) \\ \chi_{1,0}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}$$

quella antisimmetrica è di singoletto (S=0)

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Con gli orbitali gerade e ungerade $\phi_{g,u}(\mathbf{r})$ (che possono essere quelli approssimati LCAO o quelli esatti e che assumiamo di aver normalizzato per ogni valore di R: $\langle \phi_{g,u}(\mathbf{r}) | \phi_{g,u}(\mathbf{r}) \rangle = 1$) possiamo costruire 3 funzioni d'onda simmetriche per lo scambio delle due particelle e 1 antisimmetrica: quelle simmetriche sono:

$$\begin{aligned}\phi_g(\mathbf{r}_1) \phi_g(\mathbf{r}_2) \\ \phi_u(\mathbf{r}_1) \phi_u(\mathbf{r}_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_g(\mathbf{r}_1)\phi_u(\mathbf{r}_2) + \phi_g(\mathbf{r}_2)\phi_u(\mathbf{r}_1)]\end{aligned}$$

Esse dovranno essere moltiplicate per una funzione di spin di singoletto

Quella antisimmetrica è:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_g(\mathbf{r}_1)\phi_u(\mathbf{r}_2) - \phi_g(\mathbf{r}_2)\phi_u(\mathbf{r}_1)]$$

che dovrà essere moltiplicata per una funzione di spin di tripletto.

Poiché l'orbitale molecolare ϕ_g ha una energia più bassa e può ospitare due elettroni, lo stato a energia più bassa sarà:

$$\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_g(\mathbf{r}_1) \phi_g(\mathbf{r}_2) \chi_{0,0}$$

Tale stato sarà quindi una buona approssimazione dello stato fondamentale della molecola H_2 .

Per vedere se nello stato fondamentale tale molecola è stabile, dobbiamo valutare $E_0(R)$ come e verificare se tale funzione presenta un minimo per qualche valore di R .

Scriviamo l'Hamiltoniana come:

$$H = H_0(1) + H_0(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

dove

$$H_0(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|}$$

Possiamo calcolare $E_0(R)$ al primo ordine come $\langle \phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | H | \phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle$.

Notiamo che:

$$H_0(i) \phi_g(\mathbf{r}_i) = [E_g(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}] \phi_g(\mathbf{r}_i)$$

(in $E_g(R)$ avevamo messo l'interazione tra i nuclei che è una costante rispetto al problema elettronico)

Si ha quindi

$$E_0(R) = 2E_g(R) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \int |\phi_g(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\phi_g(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}$$

La curva calcolata utilizzando orbitali LCAO è mostrata nella figura seguente :

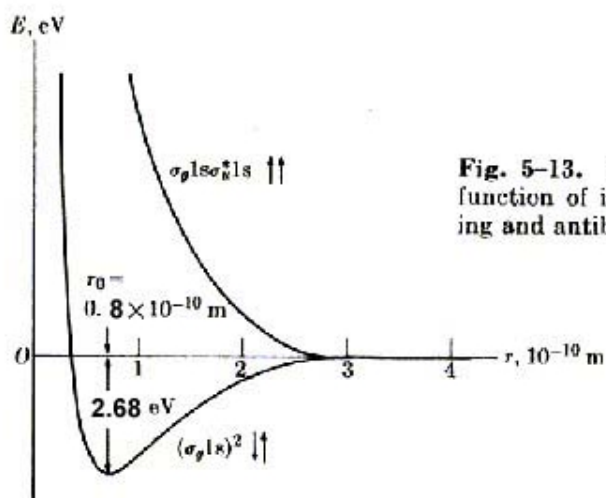


Fig. 5-13. Electronic potential energy as a function of internuclear separation for bonding and antibonding states in H_2 .

($\sigma_{g,u} 1s$ nella figura corrispondono agli orbitali molecolari $\phi_{g,u} 1s$)

La molecola in tale stato elettronico è stabile in quanto $E(R)$ presenta un minimo in $R_0=1.4a_0=0.8 \text{ \AA}$ e una energia di legame $De=2E_{1s}-E(R_0)=2.68 \text{ eV}$

I corrispondenti valori sperimentali sono: $R_0=0.74$, $De=4.75 \text{ eV}$

Notiamo che sebbene con tale metodo si ottiene correttamente una molecola stabile, l'energia di legame viene sottostimata.

Osserviamo che se esplicitiamo la funzione d'onda a due particelle in termini degli orbitali atomici, otteniamo:

$$\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi^{\text{LCAO}}_g(\mathbf{r}_1) \phi^{\text{LCAO}}_g(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})] \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2A}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{2B})] = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{1B}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2A}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2B})] = \phi^{\text{cov}} + \phi^{\text{ion}}$$

- $\phi^{\text{cov}} = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})]$ rappresenta la situazione in cui un elettrone è associato a ciascun nucleo. Nel limite di R grande questo termine porta a due atomi neutri di H separati tra loro.
- $\phi^{\text{ion}} = \frac{1}{2} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2A}) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})\psi_{1s}(\mathbf{r}_{2B})]$ rappresenta invece la situazione in cui entrambi gli elettroni sono attaccati a ciascun nucleo. Nel limite di R grande questo termine porta a un protone più un atomo di idrogeno H^- con due elettroni, configurazione che è sicuramente meno probabile della precedente.

La nostra funzione approssimata $\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi^{\text{LCAO}}_g(\mathbf{r}_1) \phi^{\text{LCAO}}_g(\mathbf{r}_2)$ per lo stato fondamentale della molecola H_2 pesa quindi nello stesso modo due configurazioni che hanno una probabilità molto diversa di esistere nel limite per grandi valori di R e quindi ci aspettiamo che non sia una approssimazione molto buona soprattutto per grandi valori di R .

Per migliorare l'approssimazione si può considerare uno stato fondamentale in cui si pesano diversamente la parte covalente e la parte ionica:

$$\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi^{\text{cov}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \lambda \phi^{\text{ion}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Il parametro λ si può determinare minimizzando rispetto ad esso, per ogni R , il funzionale energia

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = E(\lambda)$$

In tal modo si ottiene un distanza di equilibrio pari a $0.749 \text{ \AA}$ e una energia di legame $De=4 \text{ eV}$, molto più vicina al valore sperimentale.

B. Molecole biatomiche eteronucleari.

In presenza di atomi differenti la distribuzione di carica elettronica non sarà più equamente divisa tra i due atomi. Più formalmente l'Hamiltoniana non è più invariante per la trasformazione $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ e quindi gli orbitali molecolari non saranno più del tipo gerade-ungerade.

Se consideriamo quindi orbitali LCAO della forma:

$$\phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = c^A \phi_{\text{at}}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A) + c^B \phi_{\text{at}}^B(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)$$

non sarà più vero che $|c^A|^2 = |c^B|^2$

Un utile regola empirica è che se A è l'atomo più elettronegativo dei due (A=anione, B=catione), allora la combinazione legante avrà $|c^A|^2 > |c^B|^2$ visto che trovare l'elettrone prevalentemente su A contribuisce ad abbassare l'energia come mostrato nella seguente figura:

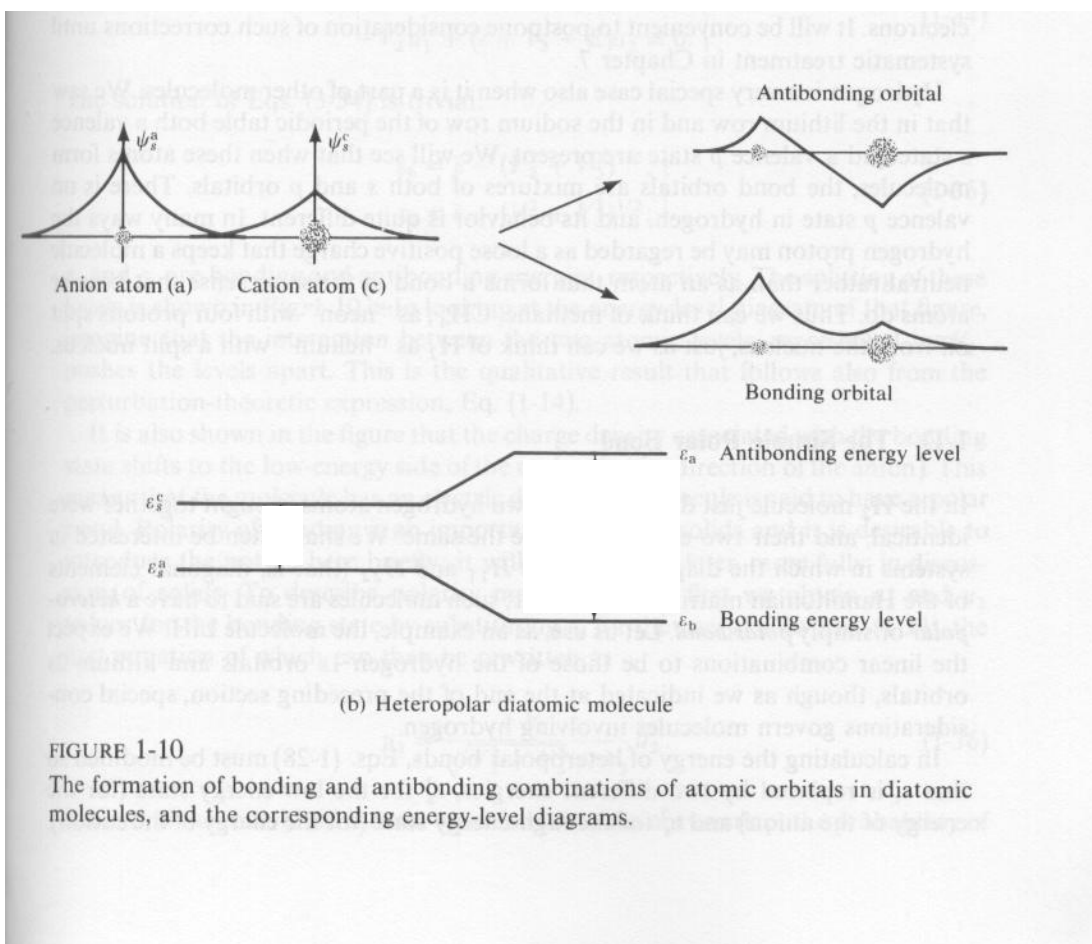


FIGURE 1-10

The formation of bonding and antibonding combinations of atomic orbitals in diatomic molecules, and the corresponding energy-level diagrams.

Questa considerazione si estremizza nel caso del legame ionico presente in molecole del tipo AB in cui A è un atomo alcalino (Li, K, Na,.....) e B un atomo alogeno (F, Cl, Br, I,...). In tali molecole un elettrone viene trasferito nella formazione della molecola dall'atomo alcalino all'atomo alogeno. Gli atomi alcalini hanno infatti un singolo elettrone di valenza in un orbitale s, ossia la configurazione elettronica è:

$$1s^2 2s$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s$$

[configurazione atomi nobili]ns

L'elettrone di valenza s si può staccare facilmente dall'atomo lasciando uno ione carico positivamente con una configurazione tipo atomo nobile particolarmente stabile. Dall'altra parte negli atomi alogeni manca un elettrone per formare una configurazione tipo atomo nobile. Questi atomi hanno una grande affinità elettronica, ossia lo ione e^- è più stabile dell'atomo neutro.

Consideriamo ad esempio la formazione della molecola NaCl:

il processo

$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ ha un costo energetico +5.1 eV

Il processo

$\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ ha un guadagno di energia -3.8 eV

Quindi, al costo di 1.3 eV, si formano uno ione Cl^- e uno ione Na^+ .

Questi ioni esercitano una attrazione coulombiana uno sull'altro che al decrescere della separazione tra i due ioni cresce in modulo come $\sim 1/R$ e che per certi valori di R è maggiore di 1.3 eV.

Quando gli ioni sono così vicini che le loro distribuzioni di carica elettronica si sovrappongono l'energia di interazione ricresce in quanto i nuclei non sono più ben schermati dagli elettroni e cominciano a respingersi.

L'energia $E(R)$ ha quindi la forma mostrata in figura

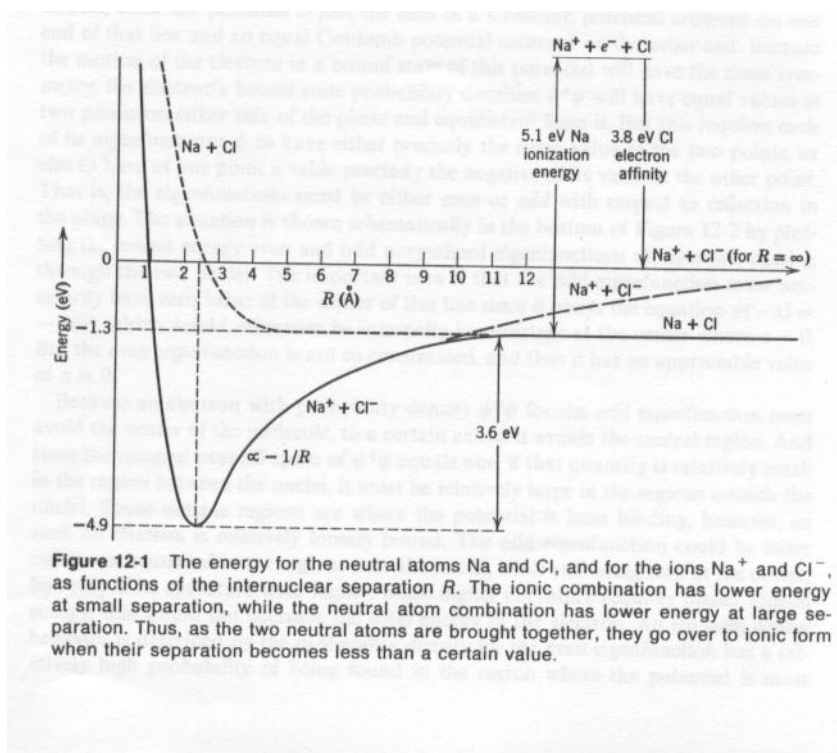


Figure 12-1 The energy for the neutral atoms Na and Cl, and for the ions Na^+ and Cl^- , as functions of the internuclear separation R . The ionic combination has lower energy at small separation, while the neutral atom combination has lower energy at large separation. Thus, as the two neutral atoms are brought together, they go over to ionic form when their separation becomes less than a certain value.

Dove $E_s(\infty) = E(\text{Na}^+) + E(\text{Cl}^-)$

La curva presenta un minimo alla distanza di legame R_0 la cui profondità $E_s(\infty) - E(R_0) = 4.9$ eV.

Poiché $E(\text{Na}^+) + E(\text{Cl}^-) - E(\text{Na}) + E(\text{Cl}) = 1.3$ eV, lo stato legato è energeticamente favorito (energia di legame 3.6 eV) rispetto ai due atomi neutri all'infinito.

Notiamo inoltre che, dato che le regioni di carica positiva dello ione Na^+ e negativa dello ione Cl^- sono spazialmente separate, la molecola ha un momento di dipolo permanente.

La presenza di un momento di dipolo è una caratteristica di tutte le molecole eteronucleari. L'entità del momento di dipolo permanente dipende da quanto sono sbilanciati verso uno dei due atomi gli orbitali molecolari. Nelle molecole omonucleari il momento di dipolo permanente è nullo.

2.3 Moto dei nuclei

Nell'ambito della approssimazione di Born Oppenheimer, il moto dei nuclei di una molecola biatomica sarà descritto dall'equazione:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2_{\mathbf{R}} + E_q(\mathbf{R}) \right] F(\mathbf{R}) = E_{\text{TOT}} F(\mathbf{R})$$

dove $E_q(\mathbf{R})$ è l'autovalore del problema elettronico corrispondente allo stato elettronico q .

Se gli elettroni sono in uno stato di momento angolare orbitale 0 (che indichiamo con $q=s$) (come nel caso delle molecole H_2^+ , H_2 e molte altre) si dimostra che $E_q(\mathbf{R})$ è funzione solo del modulo di $\mathbf{R}$ $E_s(\mathbf{R})=E_s(R)$

L'equazione che descrive il moto dei nuclei risulta quindi equivalente a una equazione di Schrodinger di una particella di massa μ in un potenziale centrale $E_s(R)$.

Possiamo quindi ragionare come abbiamo fatto nel caso dell'atomo di idrogeno.

Poiché il potenziale è centrale conviene passare in coordinate polari e possiamo scrivere la funzione d'onda come

$$F_s(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} \mathfrak{S}_{v,J}(R) Y_{J,M_J}(\theta, \phi).$$

Le armoniche sferiche $Y_{J,M_J}(\theta, \phi)$ sono le autofunzioni di J^2 e J_z dove $\mathbf{J}$ è il momento angolare orbitale della molecola ($J=0, 1, \dots, \infty$).

Con questa funzione d'onda l'equazione precedente si riduce al problema unidimensionale

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) + E_q(R) \right] \mathfrak{S}_{v,J}(R) = E_{s,v,J} \mathfrak{S}_{v,J}(R)$$

Come già detto precedentemente perché i nuclei siano in uno stato legato la curva deve presentare un minimo in un qualche R_0 . Poiché il moto dei nuclei è generalmente confinato in piccole regioni intorno a R_0 possiamo fare le seguenti approssimazioni:

- espandere $E_s(R)$ intorno a R_0 fermandosi al secondo ordine dello sviluppo (approssimazione

$$\text{armonica): } E_s(R) = E_s(R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{R_0} (R - R_0)^2 = E_s(R_0) + \frac{1}{2} K (R - R_0)^2$$

- approssimare il termine rotazionale del potenziale $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$ con il suo valore nella

$$\text{posizione di equilibrio: } \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1)$$

In questo modo si disaccoppia il moto radiale da quello angolare.

L'energia totale della molecola sarà la somma dell'energia elettronica nella posizione di equilibrio, dell'energia vibrazionale che deriva dal moto radiale dei nuclei e dell'energia rotazionale

$$E_{s,v,J} = E_s(R_0) + E_v + E_r$$

L'energia vibrazionale E_v è soluzione dell'equazione:

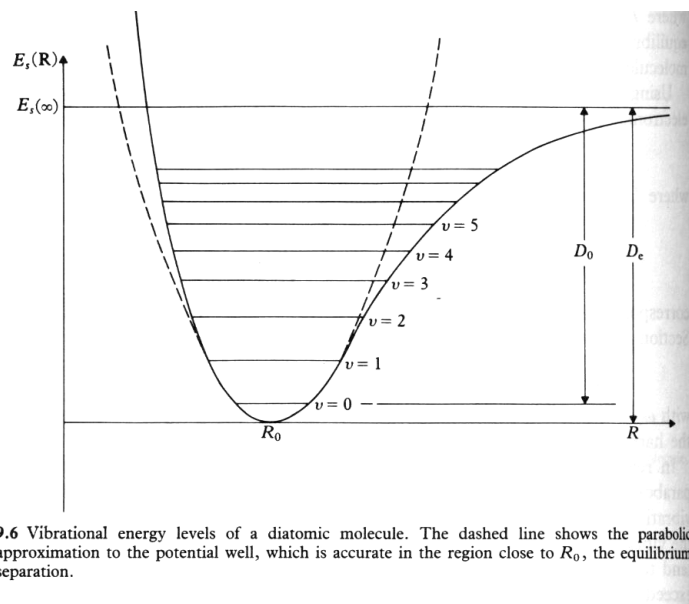
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} K(R - R_0)^2 \right] \mathfrak{S}_{v,J}(R) = E_v \mathfrak{S}_{v,J}(R)$$

Tale equazione corrisponde al moto di un oscillatore armonico semplice unidimensionale i cui autovalori sono:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{Con } \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

In un sistema reale la funzione $E_s(R)$ è rappresentata accuratamente dalla sua approssimazione armonica per piccoli valori di $R - R_0$ e quindi tale espressione rappresenta bene l'energia E_v solo per piccoli valori di v . In generale per valori più grandi di v i livelli non sono più equispaziati ma tendono ad addensarsi come mostrato in figura



L'energia rotazionale della molecola sarà invece:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) = B J(J+1)$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \text{ è detta costante rotazionale della molecola.}$$

I livelli vibrazionali e rotazionali nell'approssimazione armonica e di rotatore rigido sono mostrati nella figura seguente:

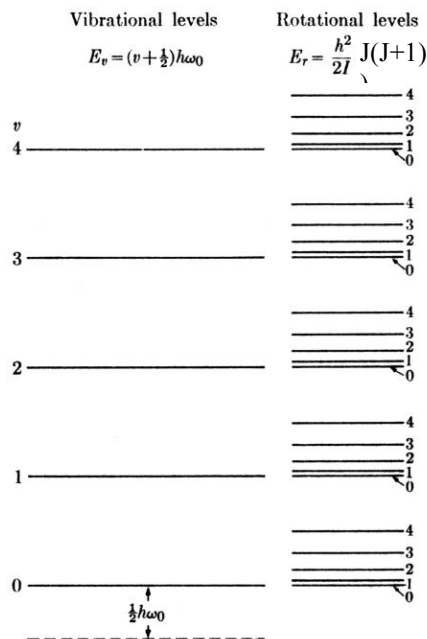


Fig. 5-33. Vibrational and rotational energy levels of a diatomic molecule.

Osserviamo che con queste semplici approssimazioni abbiamo quindi disaccoppiato il moto elettronico, vibrazionale e rotazionale e abbiamo potuto scrivere l'energia totale della molecola in uno stato caratterizzato dai numeri quantici s, v, J come somma dei tre contributi:

$$E_{s,v,J} = E_s(R_0) + E_v + E_r$$

E' importante capire che questa separazione è possibile in quanto le energie elettroniche, vibrazionali e rotazionali sono su scale energetiche totalmente diverse.

Si ha infatti:

$$E_s(R_0) \gg E_v \gg E_r$$

- Valutiamo l'energia elettronica:

Gli elettroni saranno localizzati su distanze dell'ordine della distanza internucleare $R_0 \sim \text{\AA}$

Per il principio di indeterminazione $p \sim \Delta p \sim \hbar/R_0$

La loro energia sarà quindi dell'ordine di

$$E_{el} \sim p^2/2m \sim \hbar^2/(mR_0^2) \sim \text{qualche eV}$$

- Valutiamo l'energia vibrazionale

Come già visto in precedenza

$$E_v \sim (m/M_N)^{1/2} E_{el} \sim 10^{-2} E_{el} \sim 0.01 \text{ eV (decine di meV)} \quad (m \text{ massa dell'elettrone } M_N \text{ massa del nucleo} \sim \text{massa del protone} = 1836m)$$

- L'energia rotazionale è invece

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) \sim \frac{\hbar^2}{2M_N R_0^2} \sim m/M_N E_{el} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$

Si ha quindi questo schema energetico:

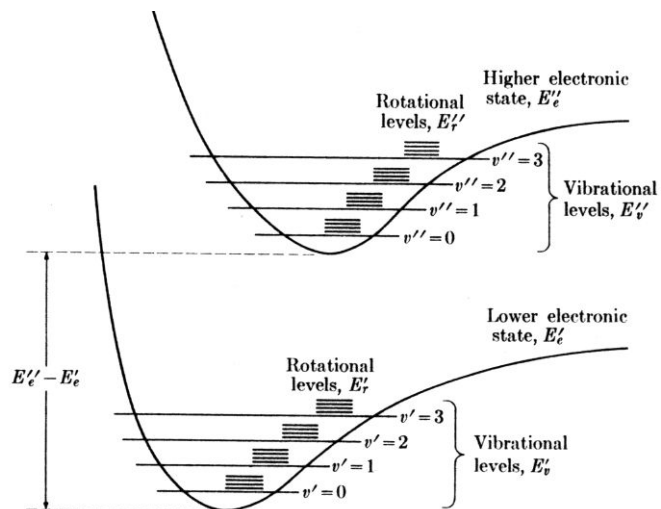


Fig. 5-39. Vibrational and rotational energy levels associated with two electronic states.

2.4 Spettri rotazionali e rotovibrazionali delle molecole

In presenza di radiazione elettromagnetica le molecole potranno transire da uno stato iniziale φ_{in} a uno stato finale φ_{fin} la cui differenza di energia sia pari all'energia dei fotoni ($E_{fin}-E_{in}=\hbar\omega$) e che soddisfino opportune regole di selezione.

In approssimazione di dipolo l'elemento di matrice della transizione tra uno stato iniziale φ_{in} e uno stato finale φ_{fin} sarà:

$$M_{fi}=\langle\varphi_{fin}|D|\varphi_{in}\rangle$$

Perché la transizione sia permessa in approssimazione di dipolo tale elemento di matrice dovrà essere diverso da zero.

Osserviamo subito che se consideriamo radiazione elettromagnetica di energia $\sim 10^{-4}$ - 10^{-2} eV (infrarosso) osserveremo delle transizioni che coinvolgeranno solo stati rotazionali e vibrazionali corrispondenti allo stesso stato elettronico.

Poiché il momento di dipolo di una molecola omonucleare in uno stato elettronico definito è nullo per la simmetria della molecola, tali transizioni saranno permesse solo nel caso di molecole eteronucleari.

Nel caso delle molecole eteronucleari le transizioni avverranno tra stati che soddisfino le seguenti regole di selezione:

$$\Delta J=\pm 1$$

$$\Delta v=0,\pm 1 \text{ (vale strettamente in approssimazione armonica)}$$

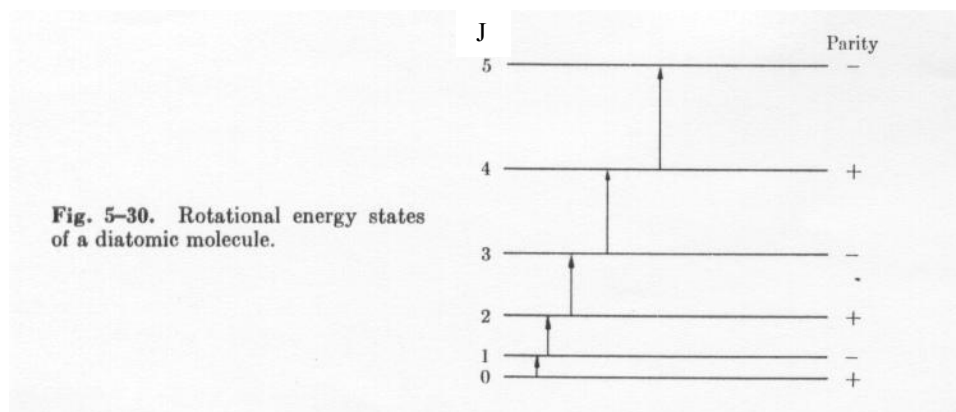
Poiché $E_{rot}\ll E_{vibr}$, osserveremo in regioni spettrali diverse transizioni rotazionali pure $\Delta J=\pm 1$ ($\Delta v=0$) o transizioni rotovibrazionali $\Delta J=\pm 1$; $\Delta v=\pm 1$.

Spettri di assorbimento rotazionali

$$L'energia rotazionale \text{ è data da } E_J=\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1)=BJ(J+1)$$

Osserviamo che poichè l'energia rotazionale è molto piccola $\sim 10^{-4}$ eV all'equilibrio termico a temperatura ambiente saranno popolati diversi stati. Infatti $KT_{amb}\sim 0.025$ eV $\gg B$.

Le transizioni permesse devono soddisfare $\Delta J=\pm 1$ come mostrato nella figura seguente



Negli spettri rotazionali l'energia dei fotoni coinvolti nelle transizioni dovrà quindi essere $\hbar\omega = E_{J+1}-E_J=2B(J+1)$

In tale espressione J è il momento angolare dello stato iniziale.

Lo spettro di assorbimento consiste quindi di righe equispaziate separate di $2B$ come mostrato nella figura seguente.

Spettri di assorbimento rotovibrazionali

Negli spettri rotovibrazionali le transizioni avvengono tra stati per i quali si ha contemporaneamente $\Delta J = \pm 1$ e $\Delta v = \pm 1$

Negli spettri di assorbimento si passerà in particolare dallo stato v a uno stato $v' = v + 1$.

Contemporaneamente si passerà da uno stato rotazionale J a uno stato rotazionale $J \pm 1$.

Possiamo quindi distinguere due serie di transizioni:

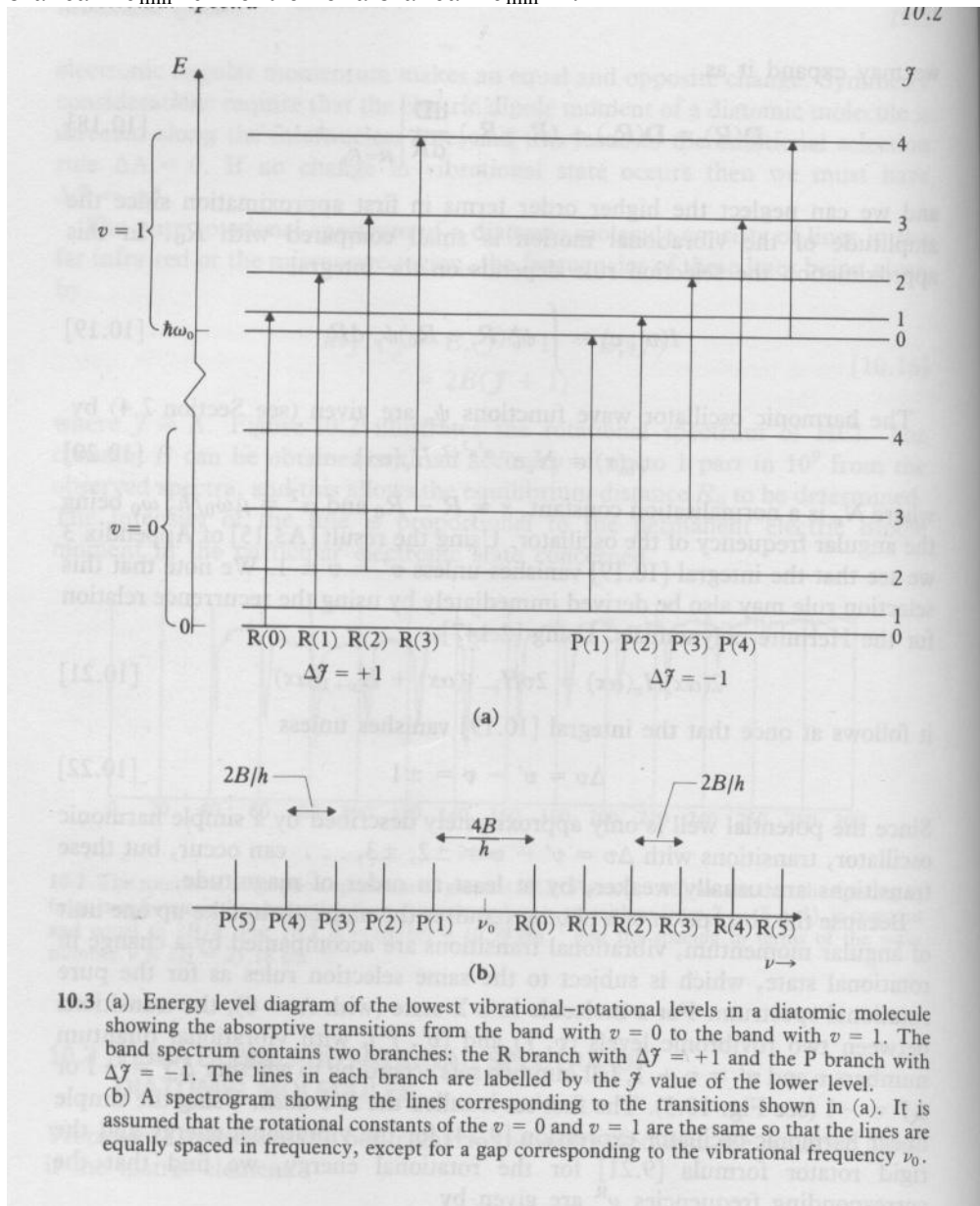
- quelle corrispondenti a $\Delta v = +1$ $\Delta J = +1$ in cui l'energia dei fotoni assorbiti sarà:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + E_{J+1} - E_J = \hbar\omega_0 + 2B(J+1) \text{ (Branca R)}$$

- quelle corrispondenti a $\Delta v = +1$ $\Delta J = -1$ in cui l'energia dei fotoni assorbiti sarà:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + E_J - E_{J+1} = \hbar\omega_0 - 2BJ \text{ (Branca P)}$$

In entrambi i casi J è l'autovalore del momento angolare nello stato iniziale. Si ha quindi che nella branca R $J_{\min} = 0$ mentre nella branca P $J_{\min} = 1$.



In ciascuna branca le righe sono equispaziate con spaziatura $2B$ e le due branche sono separate da una linea mancante proprio in corrispondenza del valore del quanto vibrazionale $\hbar\omega_0$. Di conseguenza le prime righe della branca P e R (corrispondenti al valore minimo di J) distano di $4B$. Lo spettro rotovibrazionale della molecola HCl è mostrato nella figura seguente:

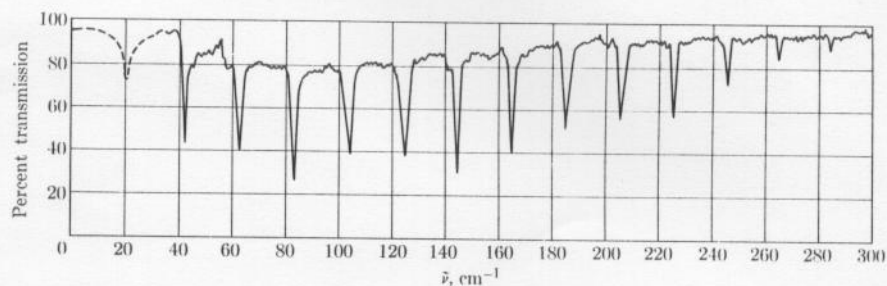


Fig. 5-31. Rotational absorption spectrum of HCl in the gaseous phase.