

## Fisica Molecolare.

Le molecole sono formate da atomi che si legano fra loro per il'effetto delle interazioni fra nuclei ed elettroni. Lo studio delle molecole è semplificato dalle possibilità di separare in prima approssimazione i gradi di libertà elettronici da quelli dei nuclei.

Inoltre è sufficiente considerare gli elettroni di valenza, mentre gli elettroni delle shell interne si possono considerare come parte della ionizzazione di carica

$Z' = Z - Z_v$ , dove  $Z_v$  è il numero di elettroni

di valenza. Gli elettroni di valenza sono

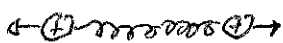
in genere distribuiti e messi in comune fra i nuclei. La distribuzione di carica elettronica scherma la repulsione fra i nuclei e determina il legame.

Una molecola semplice come  $H_2$  mostra una distribuzione di carica del tipo



Le energie di legame elettroniche sono dell'ordine di qualche eV.

I nuclei, più pesanti degli elettroni, possono oscillare intorno alla loro posizione di equilibrio con un moto che approssimativamente è di tipo armonico



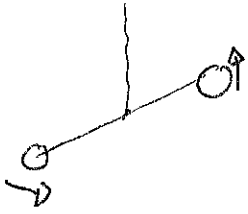
Si avranno quindi dei livelli di energia vibrazionali,

gli spettri delle transizioni sono dell'ordine

di  $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , quindi nell'infrarosso.

Inoltre le molecole possono ruotare intorno

al centro di massa.



I livelli rotazionali producono transizioni nel range delle microonde ( $1-100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Abbiamo quindi spettri di eccitazione elettronica, vibrazionale e rotazionale ben distinti in energia.

## Approssimazione di Born-Oppenheimer.

Consideriamo una molecola biatomica di nuclei A e B con masse  $M_A$  e  $M_B$  e con  $N$  elettroni totali.

Indichiamo con  $\vec{R}_A, \vec{R}_B$  le posizioni dei nuclei, mentre  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  sono le posizioni degli elettroni.

I nuclei hanno carica  $Z_A$  e  $Z_B$ . Come detto prima invece dei nuclei potrebbe trattarsi di ioni, vale a dire nuclei più gli elettroni dello shell interno, in tal caso la carica nucleare  $Z_i$  andrebbe modificata, ma per il resto la nostra trattazione non cambierebbe.

L'hamiltoniana di partenza contiene i vari termini fra i quali l'energia cinetica dei due nuclei

$$\frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B}$$

quello dei vari termini per il moto elettronico.

dei due nuclei, per questo si può considerare di separare il moto del centro di massa da quello relativo.

Il centro di massa si comporta come una particella libera, mentre il moto relativo dei nuclei a distanza

$\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$  sarà descritto da una hamiltoniana

dove compare l'energia cinetica dei nuclei come

$$K_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$$

dove

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

è la massa ridotta dei nuclei.

L'hamiltoniana sarà quindi:

$$H = K_N + K_e + V(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

dove  $K_e$  è l'energia cinetica degli elettroni (massa  $m$ )

$$K_e = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right)$$

il potenziale è dato dai vari termini (origine nel centro di massa)

$$V(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Il problema di Schrödinger sarà dato da

$$H \Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Il sistema sarà

$$H = K_N + H_e$$

dove

$$H_e = K_e + V$$

Pensiamo di fissare le posizioni degli ioni.

Con  $\vec{R}_A, \vec{R}_B$  fissati risolveremo il problema di Schrödinger

$$H_e \Phi_s(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_s(\vec{R}) \Phi_s(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

con  $s$  classifichiamo gli stati elettronici,

lo spettro delle energie si ottiene per fissato  $\vec{R}$ , quindi l'energia sarà funzione delle distanze

tra i nuclei. Dato che  $H_e$  è un'hamiltoniana

le autofunzioni  $\Phi_s$  ( $s=0, 1, \dots$ ) sono un

set completo, quindi possiamo sviluppare la

$\Psi$  come

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_s F_s(\vec{R}) \Phi_s(\vec{R}; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Avremo quindi

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$H \sum_s F_s |\phi_s\rangle = E \sum_s F_s |\phi_s\rangle$$

$$\sum_s (K_N + H_e) F_s |\phi_s\rangle = E \sum_s F_s |\phi_s\rangle$$

$$\sum_s (K_N + E_s) F_s |\phi_s\rangle = E \sum_s F_s |\phi_s\rangle$$

quindi

$$\sum_s K_N F_s |\phi_s\rangle = \sum_s (E - E_s) F_s |\phi_s\rangle$$

$$\langle \phi_{s'} | \sum_s K_N F_s |\phi_s\rangle = \sum_s (E - E_s) F_s \langle \phi_{s'} | \phi_s \rangle$$

$$\sum_{s'} \langle \phi_{s'} | K_N F_s |\phi_{s'}\rangle = (E - E_s) F_s$$

(N.B. si è scartato  $s$  con  $s'$ )

Il vettore  $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$  arriva dalle coordinate

polari  $\vec{R} = (R, \vartheta, \varphi)$



L'operatore  $K_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$  si può

scrivere come

$$K_N = K_R + \frac{N^2(\theta, \varphi)}{2\mu R^2}$$

dove

$$K_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$$

e  $N^2(\theta, \varphi)$  è l'operatore del momento angolare dei nuclei A e B.

Nell'equazione per le  $F_{S'}(R)$  abbiamo a sinistra

$$\sum_{S'} \langle \phi_{S'} | \left[ K_R + \frac{N^2}{2\mu R^2} \right] | \phi_{S'} \rangle F_{S'}(R)$$

Per quanto riguarda il termine con  $K_R$

avremo

$$\sum_{S'} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \phi_S^* K_R (\phi_{S'}, F_{S'})$$

Nell' approssimazione di Born-Oppenheimer (BO)

si trascurano i termini del tipo

$$\frac{\partial}{\partial R} \phi_s$$

l' approssimazione BO è basata sul fatto che gli elettroni sono molto più veloci dei nuclei e quindi risentono poco degli spostamenti lenti dei nuclei. Quindi

$$\sum_{s'} \int d\vec{a}_1 \dots d\vec{a}_N \phi_s^* k_R(\phi_{s'} F_{s'}) \approx$$

$$\approx \sum_{s'} \int d\vec{a}_1 \dots d\vec{a}_N \phi_s^* \phi_{s'} (k_R F_{s'}(R))$$

$$= \sum_{s'} k_R F_{s'}(R) \delta_{ss'} = k_R F_s(R)$$

Quindi l' equazione per le  $F_s(R)$  diventa

$$k_R F_s + \sum_{s'} \langle \phi_s | \frac{N^2}{2\mu R^2} | \phi_{s'} \rangle F_{s'}(R) = (E - E_s) F_s(R)$$

a queste piante fra cui un i termini

non diagonal. di  $N^2$  e si ottiene l'equazione

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\langle \phi_s | N^2 | \phi_s \rangle}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] F_s(R) = E F_s(R)$$

Si vede che  $E_s(R)$  ha il ruolo di un potenziale per gli  $i$  m.

Nelle BO

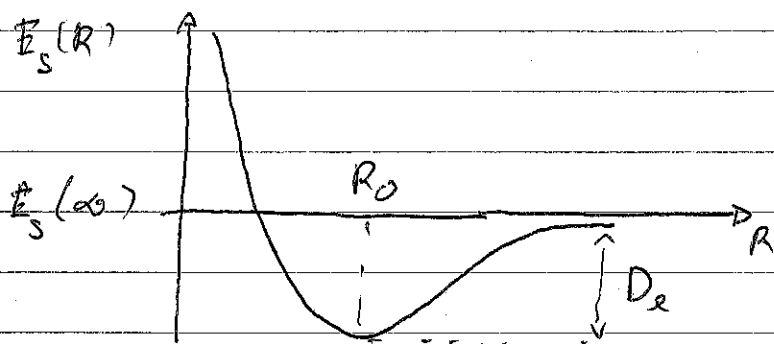
1) si fissa la posizione degli ioni e si risolve

$$H_e \phi_s = E_s(R) \phi_s$$

2) per ogni stato  $s$  si risolve l'equazione

per gli ioni, dove  $E_s(R)$  ha il ruolo di un'energia potenziale.

Uno stato elettronico  $s$  ci potrà determinare  
un legame molecolare stabile e l'energia ha  
una forma del tipo

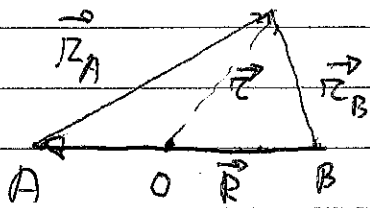


$R_0$  rappresenta la distanza di equilibrio  
per i nuclei. Per  $R \rightarrow \infty$  si considera  
che le molecole si dissociano, l'energia  
di dissociazione sarà definito da

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0)$$

Lo ione idrogeno molecolare

Come esempio di calcolo degli stati elettronici molecolari consideriamo il caso più semplice, quello di  $H_2^+$ . Ora A e B sono nuclei uguali e c'è un solo elettrone.



$$\vec{R} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$$

$$\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}/2$$

$$\vec{r}_B = \vec{r} + \vec{R}/2$$

In a.u. per fissato  $R$  l'equazione di Schrödinger è data da

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right\} \phi = E \phi$$

Per risolverla in modo approssimato

usiamo un metodo chiamato:

linear combination of atomic orbitals (LCAO)

Si assume che la soluzione possa essere trovata con una funzione d'onda  $\phi$  che sia combinazione lineare di funzioni d'onda degli atomi separati;

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Così possiamo costruire le funzioni

$$\phi_g(R; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)]$$

$$\phi_u(R; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)]$$

La funzione  $g$  (gerade = pari) è pari sotto

riflessione  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , mentre la  $u$  (ungerade)

cambia segno.

Applichiamo ora un metodo variazionale con

$\phi_g$  e  $\phi_u$  come funzioni di prova.

$$E_{g,u} = \frac{\langle \phi_{g,u} | He | \phi_{g,u} \rangle}{\langle \phi_{g,u} | \phi_{g,u} \rangle}$$

Vediamo il denominatore

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

$$= \frac{1}{2} \int [\psi_{1s}(r_A) \pm \psi_{1s}(r_B)]^* [\psi_{1s}(r_A) \pm \psi_{1s}(r_B)] d\vec{r}$$

$$= \frac{1}{2} \int |\psi_{1s}(r_A)|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2} \int |\psi_{1s}(r_B)|^2 d\vec{r}$$

$$\pm \frac{1}{2} \int \psi_{1s}^*(r_A) \psi_{1s}(r_B) d\vec{r} \pm \frac{1}{2} \int \psi_{1s}^*(r_B) \psi_{1s}(r_A) d\vec{r}$$

$$= 1 \pm S(R)$$

$$S(R) = \int \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) = \frac{1}{\pi} \int e^{-r_A} e^{-r_B} d\vec{r}$$

Vediamo ora il numeratore

$$\langle \phi_{g,u} | He | \phi_{g,u} \rangle \quad \text{con } He = K_e + V$$

$$\langle \psi_{g,m} | H_e | \psi_{g,m} \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \langle [\psi_{1s}(r_A) \pm \psi_{1s}(r_B)] | H_e | [\psi_{1s}(r_A) \pm \psi_{1s}(r_B)] \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(r_A) | H_e | \psi_{1s}(r_A) \rangle \pm$$

$$\frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(r_A) | H_e | \psi_{1s}(r_B) \rangle \pm$$

$$\pm \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(r_B) | H_e | \psi_{1s}(r_A) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(r_B) | H_e | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

$$\langle \psi_{1s}(r_A) | H_e | \psi_{1s}(r_A) \rangle =$$

$$= \langle \psi_{1s} | \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] | \psi_{1s} \rangle =$$

$$= E_{1s} + \langle \psi_{1s}(r_A) | \left( -\frac{1}{r_B} \right) | \psi_{1s}(r_A) \rangle + \frac{1}{R}$$

↗  
analogous for

$$\langle \psi_{1s}(r_A) | H_e | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$



$$\langle \psi_{1s}(r_A) | \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

$$= E_{1s} \langle \psi_{1s}(r_A) | \psi_{1s}(r_B) \rangle + \langle \psi_{1s}(r_A) | \left(-\frac{1}{r_A}\right) | \psi_{1s}(r_B) \rangle \\ + \frac{1}{R} \langle \psi_{1s}(r_A) | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

$$= \left( E_{1s} + \frac{1}{R} \right) S(R) + \langle \psi_{1s}(r_A) | \left(-\frac{1}{r_A}\right) | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

Analogo per  $\langle \psi_{1s}(r_B) | H_e | \psi_{1s}(r_A) \rangle$

quindi:

$$\langle \phi_{g,u} | H_e | \phi_{g,u} \rangle = E_{1s} + \frac{1}{R} \pm E_{1s} S(R) \pm \frac{1}{R} S(R)$$

$$- \langle \psi_{1s}(r_A) | \frac{1}{r_B} | \psi_{1s}(r_A) \rangle \mp$$

$$\langle \psi_{1s}(r_A) | \frac{1}{r_A} | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

Def.

$$J(R) = \langle \psi_{1s}(r_A) | \frac{1}{r_B} | \psi_{1s}(r_A) \rangle$$

$$K(R) = \langle \psi_{1s}(r_A) | \frac{1}{r_A} | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

Abbiamo

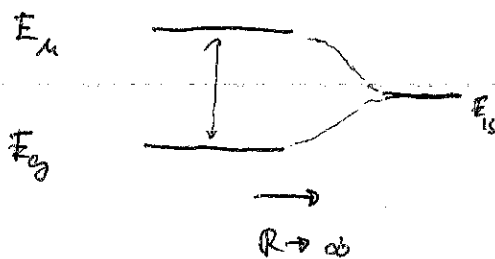
$$\langle \Phi_{3,n} | H | \Phi_{3,n} \rangle = E_{1s} (1 \pm S(R)) + \frac{1}{R} (1 \pm S(R)) - J(R) \pm K(R)$$

Quindi

$$E_g = E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{J(R) + K(R)}{1 + S(R)}$$

$$E_u = E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{J(R) - K(R)}{1 - S(R)}$$

Da notare che  $J(R) > 0$  e  $K(R) > 0$



Alle distanze di equilibrio  $E_g < E_u$

Si possono calcolare in modo esplicito

Calcolo del denominatore e dell'integrale

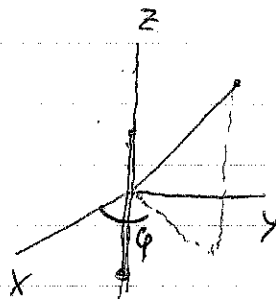
$$S(R) = \int d\vec{r} \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) =$$
$$= \frac{1}{\pi} \int d\vec{r} e^{-r_A} e^{-r_B}$$

coordinate ellittiche

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R} \quad 1 \leq \xi < \infty$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R} \quad -1 \leq \eta \leq +1$$

angolo  $\varphi$   $0 \leq \varphi \leq 2\pi$



origine a metà tra i due nuclei

$$d\vec{r} \rightarrow dx dy dz = \frac{\xi^2 - \eta^2}{8} R^3 d\eta d\xi d\varphi$$

notazione che

$$r_A^2 = x^2 + y^2 + (R/2 - z)^2$$

$$\tan \varphi = \frac{y}{x}$$

$$r_B^2 = x^2 + y^2 + (R/2 + z)^2$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\pi} \int e^{-r_A - r_B} d\vec{r} &= \frac{1}{\pi} \int d\xi d\eta d\varphi \frac{\xi^2 - \eta^2}{8} R^3 e^{-\xi R} \\
&= \frac{R^3}{8} \frac{1}{\pi} 2\pi \int_1^{\infty} d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta e^{-\xi R} (\xi^2 - \eta^2) \\
&= \frac{R^3}{4} \left[ \int_1^{\infty} d\xi e^{-\xi R} \xi^2 \int_{-1}^{+1} d\eta - \int_1^{\infty} d\xi e^{-\xi R} \int_{-1}^{+1} d\eta \eta^2 \right]
\end{aligned}$$

$$x = \xi R \quad dx = R d\xi$$

$$\frac{R^3}{4} 2 \int_R^{\infty} \frac{1}{R^3} dx e^{-x} x^2 - \frac{R^3}{4} \int_R^{\infty} \frac{1}{R} dx e^{-x} \cdot \frac{2}{3} =$$

$$= \frac{1}{2} \int_R^{\infty} e^{-x} x^2 dx - \frac{R^2}{6} \int_R^{\infty} e^{-x} dx$$

$$= e^{-R} \left[ \frac{R^2}{2} + R + 1 - \frac{R^2}{6} \right] = e^{-R} \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right)$$

$$\langle \phi_{3,4} | \phi_{3,4} \rangle = 1 \pm \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R}$$

$$J(R) = \frac{1}{\pi} \int d\vec{z} e^{-r_A - r_B} \frac{1}{r_B}$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{R^3}{8} \int d\zeta d\eta d\varphi (\zeta^2 - \eta^2) e^{-\frac{(\zeta+\eta)R}{2}} \frac{1}{\frac{1}{2}R(\zeta-\eta)}$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{R^2}{8} 2\pi \cdot 2 \int d\zeta d\eta (\zeta+\eta) e^{-R(\zeta+\eta)}$$

$$= \frac{R^2}{2} \int_1^{\infty} d\zeta \int_{-1}^{+1} d\eta (\zeta+\eta) e^{-R(\zeta+\eta)}$$

$$x = R\zeta \quad y = R\eta$$

$$\frac{R^2}{2} \frac{1}{R^3} \int_R^{\infty} dx \int_{-R}^R dy (x+y) e^{-(x+y)} =$$

$$= \frac{1}{2R} \int_R^{\infty} dx e^{-x} x \int_{-R}^R dy e^{-y}$$

$$= \frac{1}{2R} \left[ -R e^{-2R} + R - e^{-2R} + 1 + \left( -R e^{-2R} - e^{-2R} - R + 1 \right) \right]$$

$$= \frac{1}{R} - \frac{(1+R)e^{-2R}}{R}$$

$$K(R) = \int d\vec{a} e^{-a_A - a_B} \frac{1}{R_A} =$$

$$= \frac{R^3}{8} \int d\xi d\eta d\varphi (\xi^2 - \eta^2) e^{-R\xi} \frac{1}{\frac{R}{2}(\xi + \eta)}$$

$$= \frac{R^2}{2} \int d\xi d\eta (\xi - \eta) e^{-R\xi} =$$

$$= \frac{1}{2R} \int_R^\infty dx x e^{-x} \int_R^R dy - \frac{1}{2R} \int_R^\infty e^{-x} dx \int_{-R}^R y dy$$

$$\int_{-R}^R dy y = 0$$

$$K(R) = (1+R) e^{-R}$$

Abbiamo infine

$$E_g = E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{\frac{1}{R} [1 - (1+R)e^{-2R}] + [1+R]e^{-R}}{1 + (1+R + \frac{R^2}{3})e^{-R}}$$

$$E_u = E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{\frac{1}{R} [1 - (1+R)e^{-2R}] - [1+R]e^{-R}}{1 - (1+R + \frac{R^2}{3})e^{-R}}$$

L'orbitale  $\phi_g$  è detto legante, mentre

quello  $\phi_u$  è chiamato anti-legante.

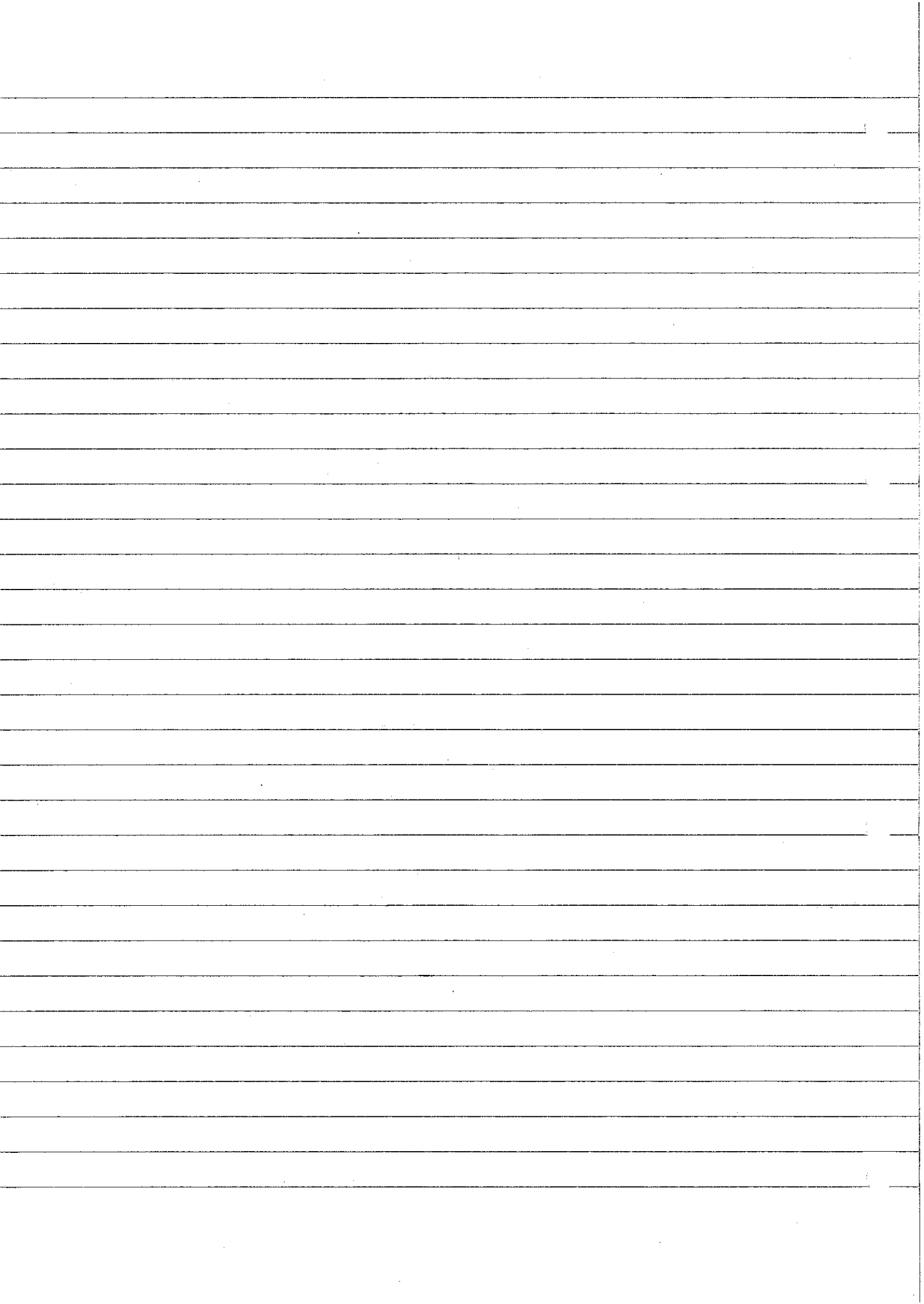
Il minimo della  $E_g(R)$  è a  $R_0 = 2.49$  a.u. (1.32 Å)

mentre l'energia di dissociazione è val

$$D_e = E_{1s} - E_g(R_0) = 0.065 \text{ a.u. } (1.77 \text{ eV})$$

i valori sperimentali sono

$$R_0 = 1.06 \text{ Å} \quad , \quad D_0 = 2.79 \text{ eV}$$





Proprietà di simmetria per le molecole biatomiche.

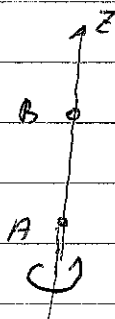
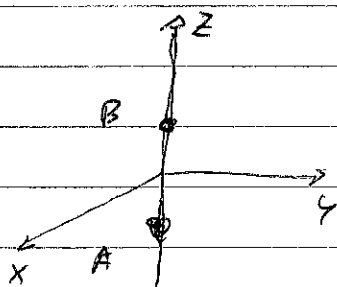
Consideriamo l'hamiltoniano elettronico

$$H_e = K_e + V$$

l'asse che unisce i due nuclei è un asse

prevalente, lo assumiamo come asse  $z$  e

vediamo la simmetria rispetto a questo asse.



C'è simmetria per rotazione intorno all'asse  $z$

quindi avviene che:  $[H_e, L_z] = 0$

mentre  $[H_e, L_x] \neq 0$  e  $[H_e, L_y] \neq 0$

Gli stati elettronici possono essere classificati

secondo il numero quantico  $M$

$$L_z \phi_s = \hbar M \phi_s$$

Gli stati sono classificati con

$$\lambda = |M|$$

$\lambda$	0	1	2	3	...
	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	...

Per elettroni indipendenti gli stati sono

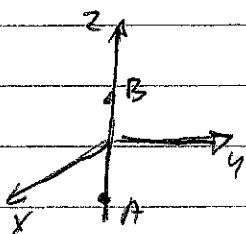
classificati con  $\lambda$

$\lambda$	0	1	2	3	...
	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\varphi$	...

Abbiamo poi una simmetria relativa alla

riflessione nei piani che contengono l'asse dei

nuclei:



La riflessione nel piano xz

compone

$$A_y f(y) \Rightarrow f(-y)$$

Si può dimostrare che

$$A_y L_z = -L_z A_y$$

per questo gli stati con  $\Lambda \neq 0$  sono

doppiamente degeneri, mentre per  $\Lambda = 0$  gli

stati  $\Sigma$  sono non degeneri e classificati

come

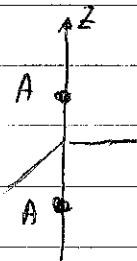
$$\Sigma^+ \text{ o } \Sigma^-$$

rispetto alla parità sotto la riflessione nel

piano XZ.

Per molecole omomonucleari va aggiunta la

simmetria per inversione  $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$



Sotto inversione gli stati possono essere classificati

come

stati pari (gerade)

stati dispari (ungerade)

Per stati  $\Sigma$  avremo

$$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+, \Sigma_u^-$$

Nel caso dell' idrogeno molecolare ion  $H_2^+$

$\phi_g \rightarrow \sigma_g 1s$  stato fondamentale legante

$\phi_u \rightarrow \sigma_u^* 1s$  stato antilegante

La (\*) indica gli stati antileganti.

Molecola di idrogeno  $H_2$ .

Metodo degli orbitali molecolari.

La molecola ha due elettroni, come per l'atomo di He

Le funzioni d'onda di spin possono essere di

singoleto (antisimmetrica)

$$\chi_{10}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

o di tripletto (simmetrica)

$$\chi_{11}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi_{10}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2)$$

Possiamo avere quattro combinazioni, considerando

le funzioni d'onda spaziali  $\phi_g$  e  $\phi_u$ , gli orbitali

dell'elettrone in  $H_2^+$  e combinandole in modo da

avere termini simmetrici o antisimmetrici.

$$\phi_A(1,2) = \phi_s(1) \phi_s(2) \chi_{00}(1,2)$$

$$\phi_B(1,2) = \phi_u(1) \phi_u(2) \chi_{00}(1,2)$$

$$\phi_e(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_s(1) \phi_u(2) + \phi_s(2) \phi_u(1)] \chi_{00}(1,2)$$

$$\phi_o(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_s(1) \phi_u(2) - \phi_s(2) \phi_u(1)] \chi_{1,1,3}$$

$$\phi_A \text{ o } \phi_B \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$$

$$\phi_e \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$$

$$\phi_o \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$$

In analogia con l'atomo di He possiamo pensare

che  $\phi_A$  abbia la più bassa energia.

L'hamiltoniana  $H_e$  si può scrivere come

$$H_e = H_0(1) + H_0(2) + \frac{1}{R_{12}} + \frac{1}{R}$$

con

$$H_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{R_{Ai}} - \frac{1}{R_{Bi}}$$

La funzione  $\phi_0$  è autofunzione di

$$\left(H_0 + \frac{1}{R}\right) \phi_0 = E_0 \phi_0$$

con  $\phi_0$  normalizzato in modo da

$$\int d\vec{r} |\phi_0|^2 = 1$$

L'energia dello stato A sarà data da

$$E_A = \langle \phi_A | H_e | \phi_A \rangle$$

con

$$\phi_A = \phi_0(1) \phi_0(2) \chi_{00}(1,2)$$

quindi:

$$E_A = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_s^*(1) \phi_s^*(2) H_e \phi_s(1) \phi_s(2)$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_s^*(1) \phi_s^*(2) \cdot$$

$$\left[ \phi_s(2) \left( H_0(1) + \frac{1}{R} \right) \phi_s(1) + \phi_s(1) \left( H_0(2) + \frac{1}{R} \right) \phi_s(2) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r_{12}} \phi_s(1) \phi_s(2) - \frac{1}{R} \phi_s(1) \phi_s(2) \right] =$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_s^*(1) \phi_s^*(2) \cdot$$

$$\left[ E_g(R) \phi_s(2) \phi_s(1) + E_g(R) \phi_s(1) \phi_s(2) \right.$$

$$\left. - \frac{1}{R} \phi_s(1) \phi_s(2) + \frac{1}{r_{12}} \phi_s(1) \phi_s(2) \right]$$

$$= 2E_g(R) - \frac{1}{R} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{|\phi_s(1)|^2 |\phi_s(2)|^2}{r_{12}}$$

Per costruire lo  $\phi_s$  si possono usare le

funzioni LCAO



Abbildung von mind

$$\phi_A = \phi_B^{(1)} \phi_B^{(2)} \chi_{00}(1,2)$$

$$= \frac{1}{2} \left[ (\psi_{1s}(r_{A1}) + \psi_{1s}(r_{B1})) (\psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B2})) \right] \chi_{00}$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{B2}) \right.$$

$$\left. + \psi_{1s}(r_{B1}) \psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B1}) \psi_{1s}(r_{B2}) \right] \chi_{00}$$

Esse si può riscrivere come

$$\phi_A = \phi_A^{\text{cov}} + \phi_A^{\text{ion}}$$

con

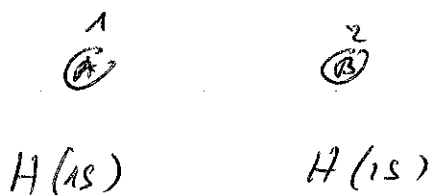
$$\phi_A^{\text{cov}} = \frac{1}{2} \left[ \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{B2}) + \psi_{1s}(r_{A2}) \psi_{1s}(r_{B1}) \right] \chi_{00}(1,2)$$

$$\phi_A^{\text{ion}} = \frac{1}{2} \left[ \psi_{1s}(r_{A1}) \psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B1}) \psi_{1s}(r_{B2}) \right] \chi_{00}(1,2)$$

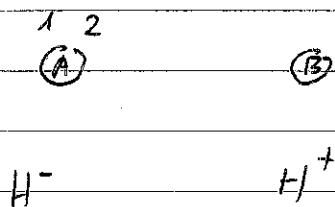
Nella  $\phi_A^{ion}$  abbiamo la combinazione di  
 due elettroni che sono attaccati allo stesso nucleo  
 A o B, mentre nelle  $\phi_A^{cov}$  abbiamo un  
 elettrone per ciascun nucleo.



Le due funzioni rappresentano due tipologie di  
 legame molecolare. Il legame covalente  
 è quello in cui gli elettroni sono in comune  
 fra i due nuclei, nel limite di nuclei  
 separati e diversi



Col legame di tipo ionico un elettrone  
è condiviso da un atomo all'altro o quando  
sono separati a vicenda



Con la funzione  $\phi_A$  usata per calcolare l'energia  
abbiamo il risultato che  $E_A(R)$  ha un  
minimo a  $R_0 = 1,5 \text{ a.u. } (0,8 \text{ \AA})$  e  
l'energia di dissociazione

$$D_e = 2E_{1s} - E_A(R_0) \approx 0,038 \text{ a.u. } (2,68 \text{ eV})$$

mentre i valori sperimentali sono

$$R_0 = 1,4 \text{ a.u. } (0,74 \text{ \AA})$$

$$D_e = 0,175 \text{ a.u. } (4,75 \text{ eV})$$

Il risultato ottenuto per l'energia non è

bravo perché abbiamo trattato in modo  
uguale la parte  $\phi^{cov}$  e  $\phi^{ion}$

Risultati migliori si ottengono con una  
combinazione di  $\phi_A$  e  $\phi_B$  oppure con una  
funzione d'onda

$$\phi_T = (1-\lambda)\phi_A^{cov} + (1+\lambda)\phi_A^{ion}$$

che va trattata con un metodo variazionale.

## Metodo LCAO

In generale  $\kappa \{ \phi_i \}$  è un set completo di funzioni d'onda, un'altra funzione d'onda si può sviluppare come

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

Nel metodo LCAO, che abbiamo introdotto per la molecola  $H_2^+$ , si usano come funzioni di base delle funzioni atomiche, si usa anche un numero ridotto di funzioni di base, però si procede con una minimizzazione dell'energia.

Quindi

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^m c_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle$$

$$E = \frac{\langle \psi | H_2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$E = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | H_0 | \phi_{\beta} \rangle}{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle}$$

Definiamo

$$S_{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle$$

$$H_{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | H_0 | \phi_{\beta} \rangle$$

Assumiamo che i  $\{c_{\alpha}\}$  ~~sono~~ siano reali

$$E = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} H_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} S_{\alpha\beta}}$$

quindi

$$E \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} H_{\alpha\beta}$$

deriviamo  $E$  rispetto ad un generico  $c_{\gamma}$  ed imponiamo

$$\text{che } \frac{\partial E}{\partial c_{\gamma}} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_\alpha} \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta S_{\alpha\beta} + E \sum_\beta c_\beta S_{\alpha\beta} +$$

$$+ E \sum_\alpha c_\alpha S_{\alpha\beta} = \sum_\alpha c_\alpha H_{\alpha\beta} + \sum_\beta c_\beta H_{\alpha\beta}$$

con  $\frac{\partial E}{\partial c_\alpha} = 0$  abbiamo che deve essere che

$$H_{\alpha\beta} = H_{\beta\alpha} \quad S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$$

$$\sum_\beta c_\beta (H_{\alpha\beta} - E S_{\alpha\beta}) = 0$$

che ha soluzione solo se

$$\text{Det} \{ H_{\alpha\beta} - E S_{\alpha\beta} \} = 0$$

Vediamo il caso di  $H_2$  con le funzioni d'onda

$$\psi_{1s}(r_A) \quad \text{e} \quad \psi_{1s}(r_B)$$

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix}$$

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$$

$$S = \langle \psi_{1s}(r_A) | \psi_{1s}(r_B) \rangle$$

Dobbiamo usare il riferimento

$$(H_{22} = H_{11})$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES)^2 = 0$$

$$H_{11} - E = \pm (H_{12} - ES)$$

$$H_{11} \pm H_{12} = E(1 \mp S)$$

$$E = \frac{H_{11} \mp H_{12}}{1 \pm S}$$

La relazione per  $c_1$  e  $c_2$  è

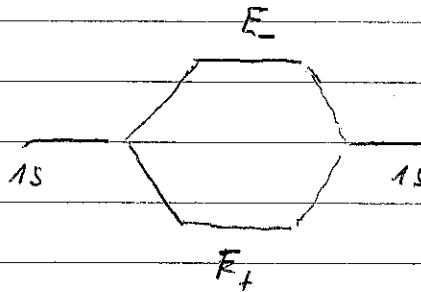
$$c_1 = c_2 \quad \text{e} \quad c_1 = -c_2$$



Se  $S \approx 0$  abbiamo  $(H_{12} < 0)$

$$E_+ = H_{11} + H_{12}$$

$$E_- = H_{11} - H_{12}$$



con  $S \neq 0$

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 - S}$$

$$E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 + S}$$

$H_{12}$  vale chiamato

integrale di risonanza

$$E_+ \rightarrow c_1 = c_2$$

$$\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)$$

$$E_- \rightarrow c_1 = -c_2$$

$$\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)$$

Nel caso atomi nucleari

$$H_{11} \neq H_{22}$$

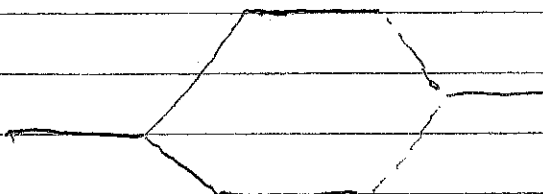
Come soluzione abbiamo

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \mp |\Delta|$$

$$\Delta = \frac{1}{2} \sqrt{(H_{22} - H_{11})^2 + 4H_{12}^2}$$

$$H_0 = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22})$$

$$E_- = H_0 + |\Delta|$$



$$E_+ = H_0 - |\Delta|$$

# Orbitali leganti e antileganti.

La combinazione degli orbitali può portare a

stati leganti o antileganti. Gli orbitali leganti

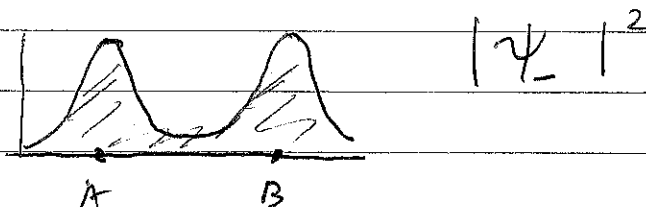
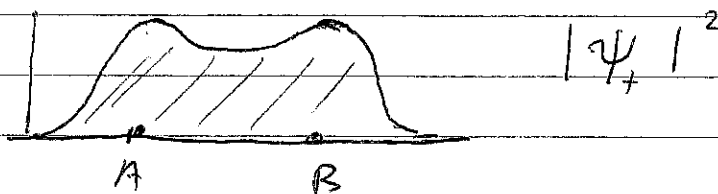
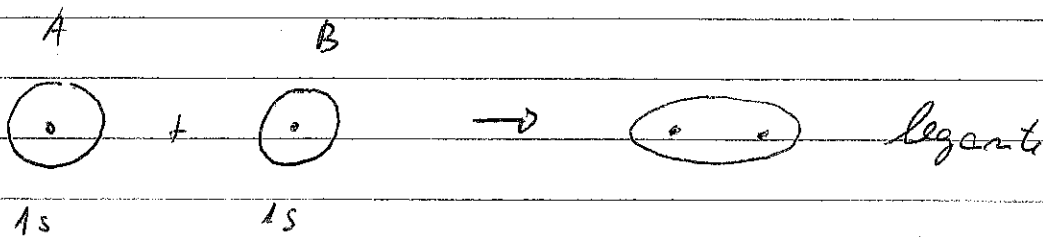
sono quelli che massimizzano la funzione d'onda

elettronica fra i due nuclei.

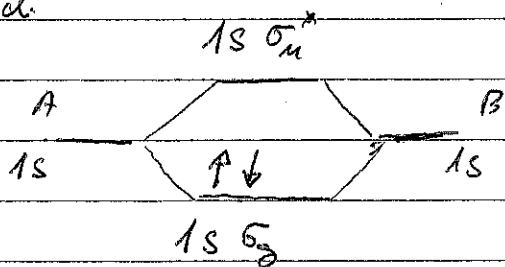
Vediamos per esempio a partire dagli stati s.

Esempio  $H_2$  (ma in genere molecole biatomiche

omonucleari).



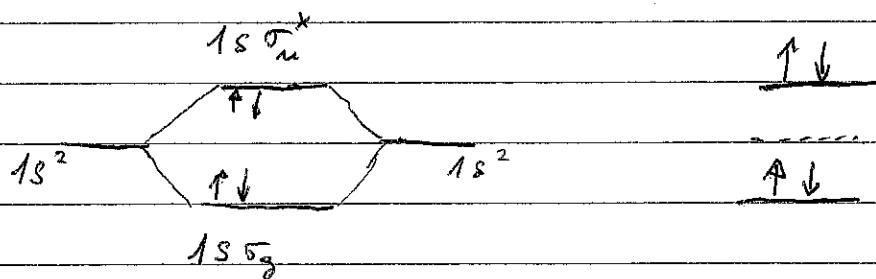
quindi



i 2 elettroni di H e H sono nello

stato fondamentale come accaderebbe negli atomi

Se consideriamo He-He ci sono 4 elettroni.

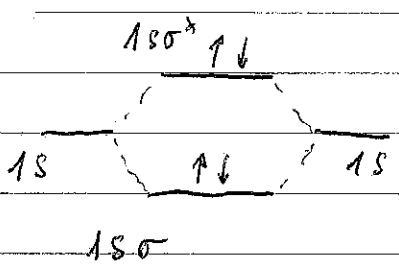
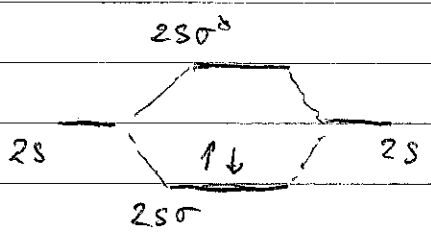
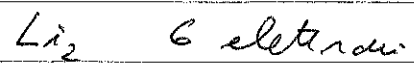
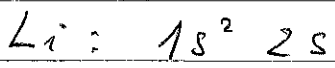


Entrambi i livelli vengono occupati e non

c'è guadagno di energia e non si

prevede come molecola legata


Nel caso di Li-Li



si ha un grado di libertà

Per gli orbitali  $p$ , si possono considerare le

componenti  $p_z$ ,  $p_x$  e  $p_y$

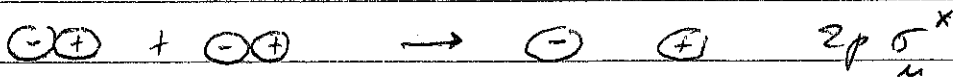
L'orbitale  $p_z$  



$$\psi_- = \psi_{2p_z}^A - \psi_{2p_z}^B$$

stato legato

Invece



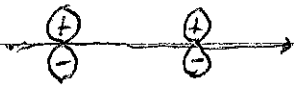
$$\psi_+ = \psi_{2p_z}^A + \psi_{2p_z}^B$$

stato anti-legato

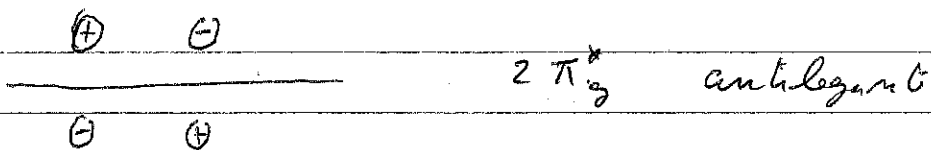
Questi stati sono di tipo  $\sigma$  perché simmetrici

per rotazioni intorno all'asse  $z$

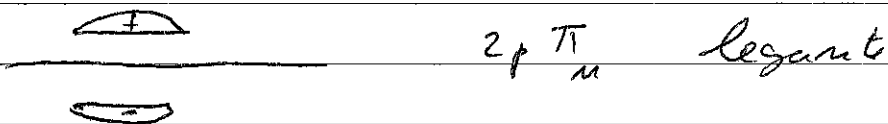
Con gli orbitali  $p_x$  o  $p_y$



$$\psi_- = \psi_{2p_y}^A - \psi_{2p_y}^B$$

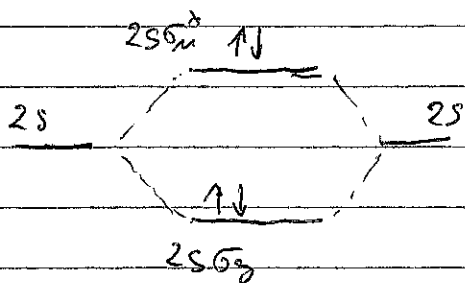
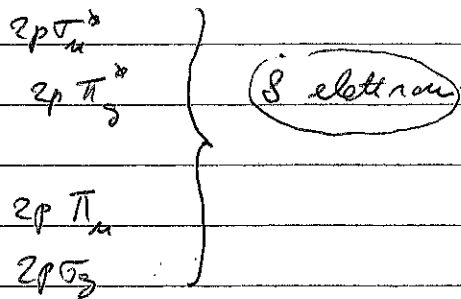
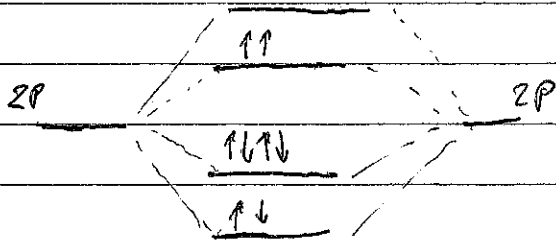


$$\psi_+ = \psi_{2p_y}^A + \psi_{2p_y}^B$$



Ossigeno:  $O \quad 1s^2 2s^2 2p^4$

$O_2$  16 elettroni



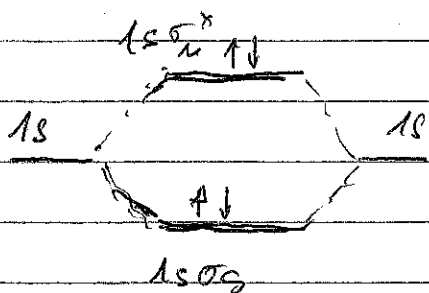
nel  $2p \pi^*$   $\uparrow \uparrow$

per la regola di Hund



la molecola  $O_2$

è paramagnetica





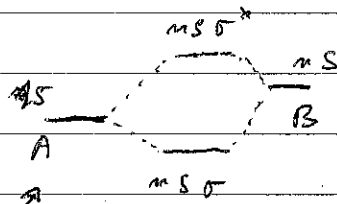
## Molecole biatomiche eteronucleari.

La distribuzione di carica non è simmetrica

A — B      Non c'è simmetria  $\sigma, \pi$

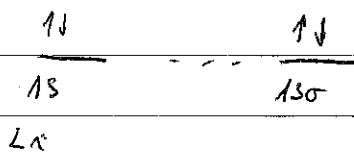
↳ dipende da quanto è elettro negativo

A rispetto a B ;



A più elettro negativo ↗

Esempio Li H : Li  $(1s)^2 2s^1 (2p)^0$  H  $1s^1$



Lo stato inferiore non è uno stato  $2s$  puro ma

viene da una ibridizzazione degli stati

$2s$  e  $2p$  del Li.

Si ha uno spostamento di carica verso H e quindi

si ha un momento di dipolo permanente

Il legame molecolare può essere di tipo:

covalente

polare

ionico

$H_2$

$HCl$

$NaCl$

Esempi di legami ionici

$Na: [ ] 2p^6 3s$

$Cl: [ ] 3s^2 3p^5$

Il  $Na$  cede l'elettrone esterno al cloro e si ha

la formazione di ioni  $Na^+ Cl^-$

Per le molecole con legame ionico l'energia  $v$

può approssimarsi con una forma del tipo

$$E(R) = E(\infty) - \frac{1}{R} + A e^{-CR}$$

per  $NaCl$

$$E(\infty) = 0.0548 \text{ a.u. } (1.49 \text{ eV})$$

il minimo  $v$  a  $R_0 = 4.38 \text{ a.u.}$