

Dinamica dei nuclei: rotazioni e vibrazioni.

Alcuni stati elettronici delle molecole prevedono una struttura

di equilibrio per gli ioni con una distanza di equilibrio R_0

dell'ordine di 1 Å. Per esempio per H_2 $R_0 = 0.74$ Å,

per O_2 $R_0 = 1.21$ Å. Le funzioni d'onda degli

elettroni saranno localizzate quindi in un range

$\Delta a \approx 1$ Å, per il principio di indeterminazione

$\Delta p \Delta a \sim \hbar$, quindi per le energie elettroniche

possiamo stabilire un ordine di grandezza, che

$$E_e \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \rightarrow E_e \approx \frac{\hbar^2}{2m\Delta a^2}$$

$$\text{con } \hbar \approx 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, \quad m \approx 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{e } \Delta a \approx 10^{-10} \text{ m} \quad \text{vieni } E_e \approx 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV.}$$

Per un dato stato elettronico che prevede una

distanza di equilibrio per i nuclei (o ioni)

la molecola avrà una struttura stabile.

I nuclei avranno una loro dinamica che sarà determinata da spostamenti intorno alle posizioni di equilibrio. Per studiare la dinamica dei nuclei

consideriamo il caso di molecole biatomiche con nuclei A, B e riprendiamo l'hamiltoniana (B.O.)

dei nuclei per data energia elettronica $E_s(R)$,

$$\text{con } \mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$$

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

$$+ E_s(R) F_s(\vec{R}) = E F_s(\vec{R})$$

Possiamo assumere che gli elettroni siano in uno

stato dove $E_s(R)$ e ϕ_s dipendono solo del valore

di R e non dall'orientazione dei nuclei, quindi

non degli angoli θ e φ di \vec{R} .

Per un dato stato legato s la funzione $F_s(\vec{R})$ avrà numeri quantici propri del moto dei nuclei,

per il momento assumiamo che lo stato elettronico sia con $\Lambda = 0$ allora

$$\langle \phi_s | N | \phi_s \rangle = N(\theta, \varphi)$$

e scriviamo le $F_s(\vec{R})$ come

$$F_s(\vec{R}) = \frac{1}{R} \psi_{\nu} (R) \gamma_{k, m_k} (\theta, \varphi)$$

Sostituendo nell'equazione abbiamo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R} + E_s(R) \right] \psi_{\nu} (R) = E_{\nu, k} \psi_{\nu} (R)$$

L'energia $E_s(R)$ compare come un potenziale, in uno stato legato è caratterizzata da un minimo ad una distanza R_0 .

Ora possiamo sviluppare $E_s(R)$ intorno a R_0

$$E_s(R) = E_s(R_0) + \frac{dE_s}{dR} \Big|_{R_0} (R-R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E_s}{dR^2} \Big|_{R_0} (R-R_0)^2 + \dots$$

in approssimazione "armonica"

$$E_s(R) \approx E_s(R_0) + \frac{1}{2} k_2 (R-R_0)^2$$

$$\text{con } k_2 = \frac{d^2E_s}{dR^2} \Big|_{R_0}$$

Inoltre a $R \approx R_0$ possiamo definire l'energia

rotazionale come

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} K(K+1) = \frac{\hbar^2}{2I_0} K(K+1)$$

dove $I_0 = \mu R_0^2$ è il momento di inerzia dei nuclei.

Sostituendo lo sviluppo armonico e l'energia

rotazionale abbiamo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k_2 (R-R_0)^2 \right] \psi_{v,K}(R) =$$

$$= \left[E_{v,K} - E_s(R_0) - \frac{\hbar^2}{2I_0} K(K+1) \right] \psi_{v,K}(R)$$

Definiamo

$$E_{\nu} = E_{\nu, k} - E_s(R_0) - \frac{\hbar^2}{2I_0} k(k+1)$$

e l'equazione diventa

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k_0 (R-R_0)^2 \right] \psi_{\nu}(R) = E_{\nu} \psi_{\nu}(R)$$

questa è l'equazione di un oscillatore armonico

con soluzioni

$$E_{\nu} = \hbar \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = h \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{con } \hbar \omega_0 = \hbar \left(\frac{k_0}{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$$

$\hbar \omega_0$ dipende dallo stato elettronico s .

Per scrivere con precisione con le notazioni indicazionali

con ν il numero quantico delle vibrazioni; quindi

$$E_{\nu} \rightarrow E_{\nu} = h \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

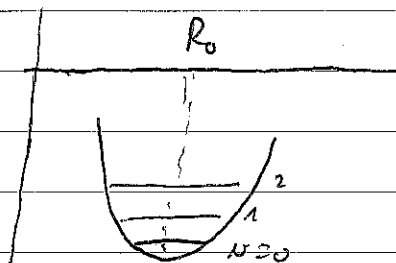
e ψ_{ν} sarà indicata con ψ_{ν}

Quindi

$$E_{v,j} \approx E_s(R_0) + h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + B K(K+1)$$

dove $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$

L'approssimazione armonica equivale ad approssimare
l'energia elettronica $E_s(R)$ vicino a R_0 con una
parabola



Lo stato vibrazionale di energia più bassa è

per $v=0$

$$E_{v=0} = \frac{1}{2} h \nu_0$$

il quanto ~~di~~ vibrazionale è grande

$$h \omega_0 \approx \hbar \sqrt{\frac{k_0}{\mu}}$$

un equivalente quanto vibrazionale elettronico

sarebbe caratterizzato da una energia

$$\hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{\frac{k_0}{m}}$$

quindi

$$\hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{\frac{m}{\mu}} \omega_0$$

$$E_{n=0} \approx \sqrt{\frac{m}{\mu}} E_e$$

questo ci dà una stima che

$$E_n \approx 10^{-2} \text{ eV}$$

Per le rotazioni un ragionamento analogo si può

fare considerando per il quant $\frac{\hbar^2}{2}$

$$E_2 \approx \frac{\hbar^2}{2I_0} \quad I_0 = \mu R_0^2$$

se includiamo con $I_e = m R_0^2$

e consideriamo un equivalente energia elettronica

$$E_e \approx \frac{\hbar^2}{2I_e}$$

$$E_2 \approx \frac{m}{\mu} E_2 \quad \text{quindi} \quad E_2 \approx 10^{-3} \text{ eV}$$

Vediamo ora la parte rotazionale più in generale.

Per farlo riprendiamo l'equazione e definiamo una funzione $\psi(\vec{R})$ in modo che

$$F(\vec{R}) = \frac{1}{R} \psi(\vec{R})$$

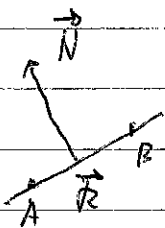
quindi l'equazione diventa

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\langle N^2 \rangle}{2\mu R^2} + E_S(R) \right] \psi_S(\vec{R}) = E \psi_S(\vec{R})$$

Come abbiamo detto \vec{N} è il momento angolare

dei nuclei:

$$\vec{N} = \vec{R} \times \vec{P}$$



quindi $\vec{N} \cdot \vec{R} = 0$

Se consideriamo il momento angolare totale esso sarà

$$\vec{K} = \vec{N} + \vec{L}$$

con \vec{L} momento angolare degli elettroni.

Le autofunzioni elettroniche ϕ_s sono autofunzioni di

L_z che coincide con L_R poiché \vec{R} è posto lungo l'asse z .

quindi

$$L_R \phi_s(R, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \pm \hbar \Lambda \phi_s(R, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

Possiamo scrivere per $K_z \rightarrow K_R$

$$K_R = \frac{\vec{K} \cdot \vec{R}}{R}$$

quindi
$$K_R = \frac{1}{R} (\vec{N} \cdot \vec{R} + \vec{L} \cdot \vec{R}) = L_R$$

K^2 e K_z o K_R sono conservati e quindi gli

stati possono essere classificati come K, M_K, Λ

Nell'equazione abbiamo un termine

$$\langle N^2 \rangle$$

$$\langle N^2 \rangle = \langle (\vec{K} - \vec{L})^2 \rangle = \hbar^2 K(K+1) + \langle L^2 \rangle - 2\langle \vec{K} \cdot \vec{L} \rangle$$

ora $\langle \vec{K} \cdot \vec{L} \rangle = \langle K_R L_R \rangle = \hbar^2 \Lambda^2$

quindi

$$\langle N^2 \rangle = \hbar^2 K(K+1) + \langle L^2 \rangle - 2\hbar^2 \Lambda^2$$

Possiamo ora ripetere la derivazione di prima,

però ci sono due differenze.

L'energia $E_{n,k}$ si può riscrivere come

$$E_{n,k} = \tilde{E}_s(R_0) + E_v + B K(K+1)$$

Con

$$\tilde{E}_s(R_0) = E_s(R_0) + \frac{1}{2\mu R_0^2} [\langle L^2 \rangle - 2\Lambda^2 \hbar^2]$$

N.B. gli stati elettronici non sono perturbati da L^2

Inoltre per $L > 0$, dato che $K_R \Rightarrow \pm h \Lambda$

deve essere $K > \Lambda$.

Naturalmente per $\Lambda = 0$ $K = 0, 1, \dots$

Nel caso di molecole biatomiche, l'asse z è

quello che congiunge i due nuclei, abbiamo

tre momenti di inerzia considerando le rotazioni

separate intorno ai tre assi $x, y, z = I_x, I_y, I_z$

Nel nostro caso $I_x = I_y$. L'energia cinetica

rotazionale sarà

$$\hat{K}_R = \frac{1}{2I_x} K_x^2 + \frac{1}{2I_y} K_y^2 + \frac{1}{2I_z} K_z^2 =$$

$$= \frac{1}{2I_x} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) - \frac{1}{2I_x} K_z^2 + \frac{1}{2I_z} K_z^2$$

$$= \frac{1}{2I_x} K^2 + \left(\frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I_x} \right) K_z^2$$

quindi-

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2I_x} K(K+1) - \left(\frac{1}{2I_z} - \frac{1}{2I_x} \right) \hbar^2 \Lambda^2$$

$$I_x = I_0 = \mu R_0^2$$

I_z in generale dipende dallo stato elettronico.

Per $\Lambda=0$ abbiamo gli stati di prima. In genere

il termine con $\hbar^2 \Lambda^2$ si include nell'energia elettronica.

Potenziale di Morse

L'andamento dell'energia $E_s(R)$ può essere

raffigurata da un potenziale introdotto di Morse

$$E_s(R) = E_s(\infty) + V_M(R)$$

$$V_M(R) = D_e \left\{ e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right\}$$

R_0 è la posizione di equilibrio, infatti

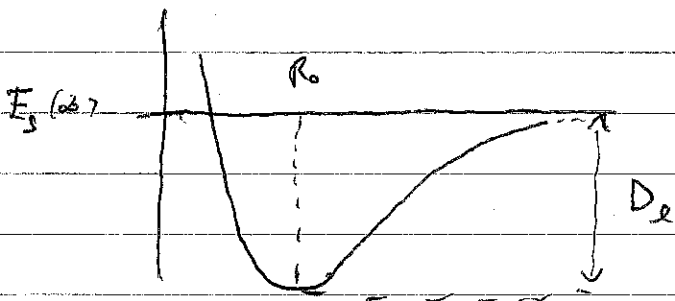
$$\frac{dV_M}{dR} = 0 \rightarrow -2\alpha e^{-2\alpha(R-R_0)} + 2\alpha e^{-\alpha(R-R_0)} = 0$$

Il minimo vale $V_M(R_0) = -D_e$

mentre $V(R \rightarrow \infty) = 0$

quindi

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



Si sviluppiamo il potenziale per R vicino a R_0

$$V_H(R) = V_H(R_0) + \frac{\partial V_H}{\partial R} \Big|_{R_0} (R-R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_H}{\partial R^2} \Big|_{R_0} (R-R_0)^2 + \dots$$

$$V_H(R) = -D_e + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_H}{\partial R^2} \Big|_{R_0} (R-R_0)^2$$

$$\frac{\partial^2 V_H}{\partial R^2} = D_e \left\{ +4d^2 e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2\alpha^2 e^{-\alpha(R-R_0)} \right\}$$

$$V_H(R) \approx -D_e + D_e d^2 (R-R_0)^2$$

In approssimazione armonica abbiamo quindi

$$\frac{1}{2} k_e = D_e d^2$$

La frequenza vibratoria sarà data da

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2D_e d^2}{\mu}} = \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} d$$

Con il potenziale di Morse possiamo anche calcolare

le correzioni al potenziale armonico.

Vediamo l'ordine necessario

$$\frac{d^3 V_H}{dR^3} = D_e \left\{ -8\alpha^2 e^{-2\alpha(R-R_0)} + 2\alpha^3 e^{-\alpha(R-R_0)} \right\}$$

$$\left. \frac{d^3 V_H}{dR^3} \right|_{R_0} = -6D_e \alpha^3$$

quindi

$$V_H(R) \approx -D_e + D_e \alpha^2 (R-R_0)^2 - \frac{1}{3!} (6D_e \alpha^3) (R-R_0)^3$$

il termine anarmonico è dato da $\beta_{am} = +D_e \alpha^3$

$$V(R) \approx -D_e + \frac{1}{2} k_e (R-R_0)^2 - \beta_{am} (R-R_0)^3$$

Il termine anarmonico si può trattare in termini

delle perturbazioni assumendo come stati imperturbati

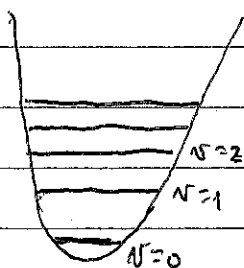
quelli dell'oscillatore armonico, l'energia vibrazionale

vale come

$$E_v = \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$\text{con } \beta \omega_0 = \frac{\hbar \omega_0^2}{4D_e}$$

A parte la correzione canonica i livelli di energie vibrazionali partano da $v=0$ e si infittiscono fino al continuo che corrisponde alla dissociazione della molecola.



L'energia di dissociazione va corretta perché lo stato

fondamentale della molecola corrisponde a $v=0$, $K=0$

quindi $-D_e + \frac{1}{2} h\nu_0$

$$D_0 = D_e - \frac{h\nu_0}{2}$$

è la vera energia di dissociazione della molecola

Distorsione centrifuga.

Tornando ai livelli rotazionali occorre dire che i moti vibrazionali e rotazionali non del tutto indipendenti. Il potenziale armonico sarà perturbato da un effetto centrifugo, che modifica la posizione di equilibrio. Il potenziale dovrebbe essere sostituito da uno efficace del tipo

$$V_{\text{eff}}(R) = V_H(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{K(K+1)}{R^2} \quad K = \Lambda, \Lambda+1, \dots$$

Calcoliamo ora una forma del tipo

$$V_{\text{eff}}(R) = V_0 + \frac{1}{2} \tilde{E}_e (R - R_1)^2 + C_1 (R - R_1)^3 + C_2 (R - R_1)^4$$

con R_1 non molto diverso da R_0

Assumiamo

$$V_H(R) = V_H(R_0) + D_e d^2 (R - R_0)^2$$

$$V_{eff}(R) \approx V_H(R_0) + D_e \alpha^2 (R - R_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{K(K+1)}{R^2}$$

da imformare

$$\frac{dV_{eff}}{dR} = 0 \quad \text{per cercare la nuova posizione di equilibrio}$$

$$\left[2 D_e \alpha^2 (R - R_0) - 2 \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{K(K+1)}{R^3} \right]_{R_1} = 0$$

Se $R_1 = R_0 + \rho$ con ρ piccola correzione

$$\frac{1}{R_1^3} = \frac{1}{(R_0 + \rho)^3} \approx \frac{1}{R_0^3} \left(1 - 3 \frac{\rho}{R_0} \right)$$

$$2 D_e \alpha^2 \rho - \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} K(K+1) \left(1 - 3 \frac{\rho}{R_0} \right) = 0$$

a porta a

$$\rho \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^3} \frac{K(K+1)}{D_e \alpha^2}$$

quindi

$$R_1 \approx R_0 + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{K(K+1)}{D_0 d^2 R_0^2}$$

In questo modo abbiamo un'altra espressione

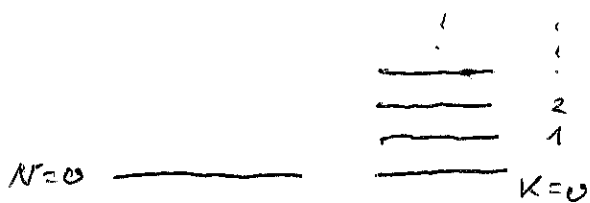
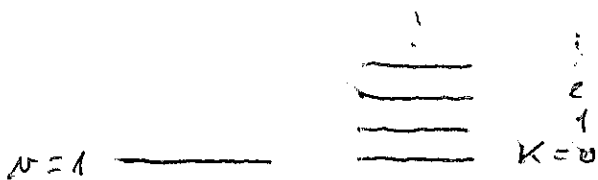
$$E_{2\nu} = -D_e + \hbar\omega_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \beta \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + \\ + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} K(K+1) + \Delta E_{\text{cor}}$$

$$\Delta E_{\text{cor}} = -a \left(\nu + \frac{1}{2}\right) K(K+1) - b K^2(K+1)^2$$

$$a = \frac{3\hbar^3 \omega_0}{4\mu D_e d R_0^3} \left(1 - \frac{1}{2R_0}\right)$$

$$b = \frac{\hbar^4}{4\mu^2 D_e d^2 R_0^6}$$

Schema dei livelli di energia



Vedremo ora come si determinano gli spettri di energia delle molecole.