

CARATTERISTICHE GENERALI DELL'OSCILLATORE ARMONICO

Si consideri un corpo di massa m fissato ad una molla di lunghezza l libera di muoversi su una retta e soggetta ad una forza F direttamente proporzionale allo spostamento della molla dalla sua posizione di equilibrio l_0 , la forza di Hooke, $F = -k \cdot x$ con $x = l - l_0$, per una molecola biatomica si va a considerare un sistema costituito da due masse connesse ad una molla e si vanno ad introdurre i termini coordinata del centro di massa, $x = (m_1 \cdot x_1 + m_2 \cdot x_2) / M$ con $M = m_1 + m_2$, relativa ($x = x_2 - x_1 - l_0$), rappresentante la distanza tra le due masse, che sostituita nella somma delle due equazioni del moto dei due corpi, otteniamo l'equazione del moto di una molecola biatomica. Per comprendere l'efficacia di questo modello per approssimazione ad una molecola biatomica in vibrazione, bisogna confrontare il potenziale internucleare della molecola con il potenziale dell'oscillatore armonico: si ha che l'approssimazione è soddisfacente per piccoli spostamenti. La curva rappresenta l'energia potenziale in funzione della distanza internucleare (per molecole biatomiche) risulta essere decrescente rapidamente a sinistra del minimo (posizione di equilibrio in cui $l = l_0$) e crescente fino a raggiungere un plateau a destra. Nella zona lontana da quella attorno al minimo, si fanno grandi dislocazioni che producono energia potenziale così grandi che spesso in pratica non si presentano. Per grandi distanze il valore a cui tende l'energia è quello dell'energia di dissociazione. La necessità di limitarsi a piccoli spostamenti dalla posizione di equilibrio causa anche delle limitazioni all'interno della funzione energia potenziale generale $V(l)$. Si consideri lo sviluppo in serie di Taylor di $V(l)$ attorno alla lunghezza di legame di equilibrio $l = l_0$ $V(l) = 1/2 kx^2 + 1/6 \gamma x^3$. Limitandosi a piccoli spostamenti si avrà che lo spostamento x (differenza tra lunghezza di legame l e quello all'equilibrio l_0) sarà piccola e si possono trascurare nello sviluppo in serie i termini di ordine successivo a quello quadratico. In questo modo, indicando d^2V/dl^2 con K è possibile realizzare l'approssimazione del potenziale armonico. I termini di ordine superiore sono detti termini anarmonici.

LIVELLI ENERGETICI OSCILLATORI ARMONICI QUANTISTICO

L'equazione di Schrodinger di un oscillatore armonico è:

$$-\hbar^2/2\mu \cdot d^2\psi/dx^2 + V(x)\psi(x) = E\psi$$

Con $V(x) = 1/2 k \cdot x^2$. Quindi bisogna risolvere l'equazione differenziale del 2° ordine

$$d^2\psi/dx^2 + 2\mu/\hbar^2(E - 1/2k \cdot x^2) \psi(x) = 0$$

poiché i coefficienti non sono costanti bisogna considerare ciascun caso separatamente. Si possono ottenere soluzioni regolari e finite solo se l'energia è vincolata ad assumere i valori quantizzati:

$$\hbar^2(k/\mu)^{1/2} \cdot (v+1/2) = \hbar\omega(v+1/2) = hv(v+1/2)$$

con $v=0,1,2, \dots$ dove $\omega = (k/\mu)$ e $v = 1/2\pi(k/\mu)^{1/2}$. Riportando sul grafico l'energia si ottiene una curva gaussiana dove i livelli energetici sono equiparati con una separazione uguale a $\hbar\omega = hv$. L'energia dello stato fondamentale $v=0$ e $E_0 = 1/2hv$ è detta energia di punto zero ed è un risultato diretto del principio di indeterminazione.

Una molecola biatomica può compiere una transazione da uno stato energetico vibrazionale ad un altro assorbendo o emettendo radiazioni elettromagnetiche la cui frequenza osservata soddisfa la condizione di Bohr sulla frequenza $\Delta E = h \cdot \nu_{\text{ass}}$ con $\nu_{\text{ass}} = 1/2\pi c(k/\mu)^{1/2}$. Inoltre l'oscillatore armonico permette transizioni soltanto tra stati energetici adiacenti così abbiamo la condizione $\Delta v = \pm 1$, siccome stati energetici successivi dell'oscillatore armonico sono separati dalla stessa energia, ΔE è la stessa per tutte le transizioni consentite, perciò questo modello prevede che lo spettro sia costituito da una sola riga: **frequenza vibrazionale fondamentale**.

CARATTERISTICHE GENERALI DEL ROTATORE RIGIDO

Il moto vibrazionale di una molecola biatomica può essere approssimata come un rotatore rigido, il cui modello quantizza la rotazione libera di una molecola. Il modello è formato da due masse puntiformi m_1 e m_2 a distanza fissata r_1 e r_2 dal centro di massa (rigido perché la distanza è fissata). Il rotatore rigido approssima la lunghezza di legame a una costante, visto che l'ampiezza vibrazionale della rotazione della molecola è piccolo rispetto ad essa. L'energia cinetica del rotatore rigido, considerata la velocità angolare delle due masse ω , è:

$$k = 1/2(m_1 \cdot v_1^2 + m_2 \cdot v_2^2) = 1/2(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \cdot \omega^2 = 1/2 I \omega^2$$

Tenendo conto anche del momento angolare $L = I \cdot \omega$ abbiamo $K = L^2/2I$ in assenza di forze esterne cioè $V=0$, vale la condizione del centro di massa $m_1 \cdot r_1 = m_2 \cdot r_2$. L'operatore Hamiltoniano di un rotatore rigido è $\hat{H} = K = (\hbar^2/2\mu) \nabla^2$ dove ∇^2 è l'operatore laplaciano il quale racchiude le coordinate sferiche delle molecole che vengono espresse tramite le derivate parziali, μ è la massa ridotta. L'orientazione del rotatore rigido è $\Psi(\theta, \phi) = Y(\theta, \phi)$ l'energia del sistema si ottiene sviluppando l'equazione di Schrodinger e usando l'ipotesi del rotatore rigido (raggio costante) che dipende soltanto da J (numero quantico rotazionale). $E_J = \hbar^2/2I J(J+1)$ con $J=0,1,2,\dots$. L'ottengono cioè una serie di livelli energetici discreti (le energie permesse al rotatore) ciascun livello energetico possiede una degenerazione $g_J = 2J+1$. Le regole di selezione del rotatore rigido afferma che sono permesse transizioni soltanto tra stati adiacenti cioè $\Delta J = \pm 1$. La molecola deve possedere un momento di dipolo permanente per assorbire la radiazione elettromagnetica, nel caso di assorbimento la molecola va da uno stato quantico J a uno $J+1$, $\Delta E = E_{J+1} - E_J = (\hbar^2/I)(j+1)$ usando la condizione di Bohr sulla frequenza, si ottiene che una molecola biatomica ha la frequenza di assorbimento $\nu = \hbar/4\pi^2 I (J+1)$. Di conseguenza le transizioni rotazionali delle molecole biatomiche avvengono nella regione delle microonde, lo spettro delle microonde per una molecola biatomica è costituito da una serie di righe equi spaziate con una separazione di 2β con $\beta = \hbar/4\pi c I$. questo sistema introduce la quantizzazione della rotazione libera di una molecola e costituisce il fondamento di tutta la spettroscopia rotazionale. La molecola biatomica non è proprio un rotatore rigido allo stesso tempo infatti vibra, ci si potrebbe aspettare di conseguenza che la separazione tra le righe dello spettro non sia sempre costante.

ROTATORE NON RIGIDO

Il rotatore non rigido si ha quando gli atomi della molecola in rotazione sono soggetti a forze centrifughe che tendono a distorcere la geometria della molecola e a modificare i momenti di inerzia cioè a ridurre la costante rotazionale facendo avvicinare i livelli energetici. Di tale effetto si tiene conto introducendo la costante di distorsione centrifuga $D_J = 4B^3/v$ dove v è il numero di onde vibrazionali, tale costante viene sottratta dall'energia totale ΔE del rotatore.

PROCEDURA DI HARTREE-FOCK

La procedura di Hartree-Fock produce il migliore valore dell'energia nell'approssimazione orbitale agli atomi polielettronici. Lo schema da adottare consiste nel trovare gli orbitali di H-F e di correggerli successivamente con qualche metodo come la teoria perturbativa. La procedura di H-F prevede di considerare la funzione d'onda a due elettroni come un prodotto di orbitale $\psi(r_1, r_2) = \phi(r_1) \phi(r_2)$. Le due funzioni orbitali sono uguali perché si sta assumendo che entrambi gli elettroni si trovino nello stesso orbitale, in accordo con il principio di esclusione di Pauli. Interpretando la distribuzione di probabilità dell'elettrone 2 come una densità di carica e considerando l'energia potenziale che l'elettrone 1 sente nel punto r_1 dovuta dalla presenza dell'elettrone n2. È possibile definire l'operatore Hamiltoniano effettivo ad un elettrone:

$$\hat{H}_1^{\text{eff}}(r_1) = -1/2 \nabla_1^2 - 2/r_1 + V_1^{\text{eff}}(r_1)$$

È possibile a questo punto definire l'equazione di H-F per l'atomo di elio $\hat{H}_1^{\text{eff}}(r_1) \phi(r_1) = E_1 \phi(r_1)$. Equivalentemente esistono anche per $\phi(r_2)$ visto che le due funzioni possiedono la stessa forma funzionale. L'equazione va risolta in modo iterativo fino ad un'autoconsistenza, cioè finché ϕ in entrata e ϕ in uscita sono sufficientemente simili, cioè autocorrelati. Il limite di H-F è $E_{\text{H-F}} = -2,86176 \text{ Eh}$ assumendo i due elettroni indipendenti tra loro o almeno interagenti solo per mezzo di un potenziale medio o effettivo, si può definire l'energia di correlazione $E_C = E_{\text{esatto}} - E_{\text{H-F}}$. nel caso di atomi contenenti un numero di elettroni superiore ai due dell'elio è necessario nel rispetto del principio di esclusione di Pauli, esprimere la funzione d'onda approssimata in forma determinatale. La funzione:

Dove α e β sono autofunzioni di spin, si chiama **funzione d'onda determinatale**. Le proprietà dei determinanti sono importanti perché il valore di un determinatale cambia di segno quando si scambiano tra loro due righe o colonne, il determinatale è nullo quando due righe o colonne sono uguali. La rappresentanza determinatale della funzione d'onda soddisfa il principio di esclusione di Pauli.

CONTESTO E UTILITA' DELL'APPROSSIMAZIONE DI BORN-OPPENHEIMER

L'approssimazione di Born-Oppenheimer va inserita all'interno della teoria degli orbitali molecolari, ed è un metodo per descrivere la proprietà di legame della molecola. Gli orbitali molecolari sono secondo quest'ultimo costruibili a partire dagli orbitali (dalla loro funzione d'onda) ottenuti con la soluzione dell'equazione di Schrodinger per lo ione molecolare ad un elettrone H_2^+ . Precisamente l'approssimazione consente di semplificare l'equazione di Schrodinger separando il moto dei nuclei da quello degli elettroni, scrivendo due equazioni separate per ciascun tipo di particella e definendo un potenziale $U(R)$, funzione della sola posizione R , dei due nuclei. L'approssimazione consiste nel trascurare il moto dei nuclei a causa

delle grandi differenze tra le masse dei nuclei e degli elettroni, è possibile considerare i nuclei fissi nella loro posizione in confronto al moto degli elettroni. Ciò permette di fare delle considerazioni all'interno dell'operatore Hamiltoniano. Si consideri per semplicità l'operatore Hamiltoniano di una molecola di idrogeno:

Applicando l'approssimazione è possibile trascurare l'energia cinetica dei nuclei e trattare la grandezza R (distanza internucleare) come parametro variabile, ossia nell'equazione di Schrodinger per H_2^+ gli orbitali molecolari $\psi(r_A, r_B, R)$ dipendono da R , $\hat{H} \psi_1(r_A, r_B, R) = E_1 \psi_1(r_A, r_B, R)$ dove A e B sono nuclei. Il metodo sfrutta il principio variazionale e utilizza una funzione di prova appropriata per ottenere approssimazione dell'energia. Si assume come funzione di prova una combinazione lineare di orbitali atomici che prende il nome di LCAO $\psi_{\pm} = C_1 1S_A \pm C_2 1S_B$. L'energia associata alla funzione d'onda dell'orbita molecolare di antilegame ψ^- è $\Delta E^- = E_- - E_{1s} = (J-K)/(1-S)$ mentre per il legame ψ^+ è $\Delta E^+ = E_+ - E_{1s} = (J+K)/(1+S)$. sebbene l'approssimazione conduce a valori approssimati delle energie e delle funzioni d'onda può essere corretta in modo schematico con la teoria perturbativa che tratta di un'approssimazione dell'ordine del rapporto tra le masse che sommando due orbitali atomici si produce un orbitale sigma di legame (densità elettronica che aumenta tra i due nuclei) sottraendo i due orbitali atomici si produce un orbitale sigma di antilegame (ridotta densità tra i due nuclei e presenza di un nodo perpendicolare all'asse che unisce i nuclei).

DIAGRAMMA DI MO (ORBITALE MOLECOLARE H_2)

Regola simboli di termine $2S+1$ (momento di spin) $L \rightarrow$ momento angolare, $S \rightarrow P$.

I simboli di termine degli atomi talvolta vengono chiamati simboli di termine spettroscopici perché le linee spettroscopiche atomiche possono essere assegnate a transizioni tra stati che vengono descritti tramite simboli di termini atomici. Funzione d'onda particella scatola è la probabilità di trovare l'elettrone tra x e $x+dx$ la funzione d'onda per oscillatori è la distanza internucleare cioè la probabilità di trovare il significato numerico di x .

L'EQUAZIONE DI SCHRODINGER E LA PARTICELLA NELLA SCATOLA

L'equazione di Schrodinger è l'equazione fondamentale della meccanica quantistica. È indipendente dal tempo ed è chiamata **equazione d'onda dello stato stazionario**. Serve per calcolare la funzione d'onda di una particella:

Se denominiamo l'operatore \hat{H} allora l'equazione può essere scritta come $\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$ cioè come una particella di autovalori dove la funzione d'onda è un'autofunzione dell'Hamiltoniano e l'energia è un autovalore la funzione d'onda possiede un'interpretazione probabilistica. Partendo da una particella libera di massa m vincolata a giacere sull'asse tra $x=0$ e $x=a$ avente $V(x)=0$, l'equazione per tale particella è

Per verificare le condizioni che la particella sia confinata nella regione $(0,a)$ dobbiamo formulare un'interpretazione della funzione d'onda $\psi(x)$. Schrodinger supponendo che la particella sia un elettrone, considerò l'intensità della particella $\psi^*(x) \psi(x)$ come la densità di un elettrone e $\psi^*(x) \psi(x) dx$ come la quantità di carica tra x e $x+dx$. Max Born considerò l'ipotesi della quantità di carica di Schrodinger come la probabilità che la particella sia localizzata tra x e $x+dx$. Al di fuori della regione $0 < x < a$ la particella non può trovarsi cioè $\psi(x) = 0$ essendo $\psi(x)$ una funzione continua implica $\psi(0) = \psi(a) = 0$.

L'ENERGIA DELLA PARTICELLA NELLA SCATOLA E' QUANTIZZATA

La particella nella scatola è racchiusa tra due barriere di potenziale $x=0$ e $x=a$ e il potenziale nella scatola è nullo ed ha la stessa equazione della particella libera $E_\psi = (\hbar^2/2m) (\delta^2\omega/\delta x^2)$ più il valore cinetico $K = \sqrt{2mE}/\hbar$. per una particella libera possiamo accettare qualsiasi valore di E mentre per quella scatola dobbiamo considerare l'equazione di contorno $\psi(0) = \psi(a) = 0$ e se essa non si annulla la funzione non è continua. La soluzione generale dell'equazione è $\psi(x) = A \cos Kx + B \sin Kx$ con $K = \sqrt{2\pi(2mE)}/\hbar$. La prima condizione al contorno richiede $\psi(0) = 0$ che implica $A=0$ poiché $\cos(0)=1$ e $\sin(0)=0$. La seconda soluzione al contorno ci dà $\psi(a) = B \sin Ka$, rigettiamo la soluzione $B=0$ poiché produce una soluzione fisicamente non interessante. L'altra scelta è la quantizzazione di Ka introducendo il numero quantico $n=1,2,3$. Nella scatola anche l'energia è stata quantizzata e ciò scaturisce dalla quantizzazione di K come $n\pi/a$ per ottenere la continuità della funzione d'onda. L'energia è proporzionale allo spazio nella scatola ed è definita come $E_n = \hbar^2 n^2 / 8ma^2$ con n -diverso da 0.

LA PARTICELLA NELLA SCATOLA TRIDIMENSIONALE

In questo caso la particella è limitata a restare all'interno di un parallelepipedo aventi gli spigoli di lunghezza a, b e c . L'equazione di Schrodinger per questo sistema è l'estensione tridimensionale dell'equazione di Schrodinger per una particella nella scatola unidimensionale:

questa equazione si può esprimere anche nella formula $\nabla^2 \psi(x,y,z) = -k^2 \psi(x,y,z)$ dove l'operatore (laplaciano) è $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ e si adoperava il laplaciano. La funzione d'onda $\psi(x,y,z)$ soddisfa condizioni al contorno per le quali si annulla su tutta la parete della scatola così:

per risolvere l'equazione di Schrodinger per una particella nella scatola tridimensionale usiamo il metodo della separazione delle variabili. $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$ poiché sono variabili indipendenti, cioè il valore di

ciascun termine può essere fatto variare in modo indipendente, quindi ciascun termine deve essere uguale ad una costante per far sì che sia valido per ogni valore di x , y e z allora scriviamo l'equazione nel modo $E_x + E_y + E_z = E$, quindi troveremo che l'equazione di Schrodinger è la stessa per il caso unidimensionale. In altre parole il problema della particella in una scatola tridimensionale si riduce a tre problemi unidimensionali ciò è una conseguenza diretta del fatto che l'operatore Hamiltoniano per una particella in una scatola tridimensionale è la somma di tre termini indipendenti $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$.

ATOMO DI IDROGENO

L'atomo di idrogeno lo immaginiamo come formato da un protone fisso nell'origine ed un elettrone di massa m_e ma che interagisce col protone per mezzo di un potenziale coulombiano $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$.

L'Hamiltoniano dell'idrogeno è

L'equazione di Schrodinger per l'atomo di idrogeno diventa più maneggevole moltiplicando per $2m_e r^2$, usiamo la separazione delle variabili $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$.

SOLUZIONE ANGOLARE ATOMO DI IDROGENO

L'operatore quantistico che corrisponde al quadrato del momento angolare è

Per $h^2 Y(\theta, \phi)$ posto $B=l(l+1)$ otteniamo che il momento angolare al quadrato può solo i valori $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ $l=0,1,2, \dots$. L_x, L_y, L_z sono autofunzioni di L^2 e sono le componenti del momento angolare. Sebbene sia possibile osservare simultaneamente i valori di L^2 e di uno dei componenti, non è possibile osservare allo stesso tempo i valori precisi delle altre componenti oppure se ho il valore esatto della componente L_z non posso conoscere il valore dell'angolo ϕ ad essa associato, cioè in accordo con il principio di indeterminazione.

SOLUZIONE RADIALE ATOMO DI IDROGENO

L'equazione con $B=l(l+1)$ è un'equazione differenziale ordinaria in r

Una volta risolta troviamo l'energia che deve essere quantizzata $E_n = -m_e e^4 / 32\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2 n^2$ $n=1,2$ e introducendo il raggio di Bohr $a_0 = \epsilon_0 \hbar^2 / \pi m_e e^2$ abbiamo $E_n = -e^2 / 8\pi \epsilon_0 a_0 n^2$ $n=1,2$. L'elettrone non è vincolato nelle orbite nettamente definite da Bohr ma è descritta dalla sua funzione d'onda $\psi(r, \theta, \phi)$. La funzione $1S$ non ha momenti angolari quindi è sferica.

MOLECOLE DI H_2^+ , ESEMPIO TIPICO PER ILLUSTRARE LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Nella teoria degli orbitali molecolari si considera la funzione d'onda molecolare secondo una tecnica analoga a quella degli orbitali atomici, dove quest'ultima si esprime in termini di determinanti contenenti funzioni d'onda idrogenoide, oppure a singolo elettrone chiamate orbitali atomici. Per costruire gli orbitali atomici si risolve l'equazione di Schrodinger per lo ione molecolare H_2^+ e poi si utilizzano gli orbitali ottenuti per costruire le funzioni d'onda più complesse. È utile risolvere H_2^+ in modo approssimato e usare gli orbitali molecolari approssimati che si ottengono per costruire funzione d'onda molecolare. Sebbene questo approccio possa sembrare grossolano esso fornisce una buona interpretazione fisica della natura del

legame chimico in accordo con le osservazioni sperimentali. L'operatore Hamiltoniano di H_2^+ ottenuto dall'approssimazione di Born-Oppeneimer è $\hat{H}^2 = -1/2 \nabla^2 - 1/r_a - 1/r_b - 1/R$ e l'equazione di Schrodinger è $\hat{H} \psi_j(r_a, r_b, R) = E_j \psi_j(r_a, r_b, R)$. Il principio variazionale afferma che facendo uso di un appropriata funzione di prova possiamo ottenere un'eccellente approssimazione dell'energia. Come funzione di prova assumiamo la combinazione lineare $\psi_{\pm} = C_1 1S_A + C_2 1S_B$ (orbitali atomici dell'idrogeno centrate sui nuclei A e B). Gli orbitali molecolari ottenuti da questa combinazione lineare degli orbitali atomici sono LCAO. Dal momento che in H_2^+ i due nuclei sono identici, i pesi relativi di $1S_A$ e $1S_B$ sono gli stessi allora $C_1 = C_2$ e per semplicità $C_1 = C_2 = 1$. Per calcolare l'energia di H_2^+ in funzione della distanza internucleare R dobbiamo sommare l'energia E^+ di ψ^+ e l'energia E^- di ψ^- . E^+ è ricavato dall' $\hat{H} \psi^+(r, R) = E^+ \psi^+(r, R)$ moltiplicando a sinistra la funzione $\psi^*(r, R)$ cioè $\psi(r, R)$ normalizzata e successivamente integrando su tutti i valori si ottiene:

Siccome l'orbitale atomico $1S$ dell' \hat{H} è espresso attraverso una funzione reale si ha $1S^* = 1S$ e quindi i due integrali sono uguali tra loro:

Le funzioni $1S_A$ e $1S_B$ sono soluzioni dell'equazione di Schrodinger ed 1 è per gli atomi A e B quindi:

L'energia associata alla funzione d'onda molecolare ψ^* è $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ dove $\int \psi^* \psi d\tau$ è la normalizzazione. L'orbitale ψ^+ descrive uno stato che presenta un legame chimico stabile chiamato **ORBITALE LEGANTE** $\psi^+ = \psi_B$, l'orbitale ψ^- porta ad una interazione repulsiva tra nuclei per tutta la distanza internucleare.

OPERATORE

Un operatore è un simbolo che ordina di agire in un qualche modo su ciò che appare dopo di esso. Possiamo considerare dy/dx come l'operatore d/dx agente sulla funzione y e cx . Solitamente un operatore si indica per mezzo di una lettera maiuscola con un cappelletto posto al di sopra \hat{A} . Esempio $\hat{A}f(x) = g(x)$ ciò indica che l'agente \hat{A} agisce su $f(x)$ per dare una funzione $g(x)$. Un operatore si dice lineare se $\hat{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$ dove c_1 e c_2 sono costanti.

PROBLEMA AGLI AUTOVALORI

Dato \hat{A} si trovi una funzione $\phi(x)$ ed una costante a tale che $\hat{A} \phi(x) = a \phi(x)$ cioè l'azione di \hat{A} sulla funzione $\phi(x)$ ci dà la stessa moltiplicata per un fattore costante. La funzione $\phi(x)$ si chiama **autofunzione** dell'operatore \hat{A} e a si chiama **autovalore**. Il problema di determinare $\phi(x)$ e a per un dato \hat{A} si chiama **problema agli autovalori**.

OPERATORE HAMILTONIANO \hat{H}

$\hat{H} = (\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + V(x)$ abbiamo scritto l'equazione di Schrodinger come un problema agli autovalori $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ la funzione d'onda è un autofunzione \hat{H} mentre l'energia E è un autovalore.

DEFINIZIONE DI AGGIUNTO

L'aggiunto di un operatore A , denotato A^* è definito da $(\psi, A\phi) = (A^*\psi, \phi) \quad \forall \phi, \psi \in H$. H è lo spazio di Hilbert lineare in cui è definito un prodotto scalare, che definisce una matrice rispetto alla quale lo spazio è completo.

DEFINIZIONE HERMITIANO

Un operatore \hat{A} è detto aggiunto o hermitiano se $A = A^* \int f^\circ(x) \hat{A} g(x) dx = \int g(x) [\hat{A} f^\circ(x)] dx$

DEFINIZIONE DI OPERATORI CHE COMMUTANO

Quando due operatori agiscono sequenzialmente su una funzione $f(x)$, come $\hat{A}\hat{B}f(x)$, se $\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x)$ allora si dice che \hat{A} e \hat{B} commutano, mentre se $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$ non commutano. $\hat{L} = 2I$ è un momento angolare ed è definito come momento della quantità di moto. Esso è definito come $L = r \times p$. Classicamente ha componenti cartesiani:

- $L_x = y_{pz} - z_{py}$
- $L_y = z_{px} - x_{pz}$
- $L_z = x_{py} - y_{px}$

In meccanica quantistica il momento angolare è rappresentato dall'operatore \hat{L} dato da

- $L_x = -i\hbar [y (\partial/\partial z) - z (\partial/\partial y)]$
- $L_y = -i\hbar [z (\partial/\partial x) - x (\partial/\partial z)]$
- $L_z = -i\hbar [x (\partial/\partial y) - y (\partial/\partial x)]$

Il commutatore tra due componenti del momento angolare è:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{y}_{pz} - \hat{z}_{py}, \hat{z}_{px} - \hat{x}_{pz}] = -i\hbar (\hat{x}_{py} - \hat{y}_{px}) = -i\hbar L_z$$

Per analogia: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -i\hbar L_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = -i\hbar L_x$, $[\hat{L}_x, \hat{L}_z] = -i\hbar L_y$

- $\hat{L}_x = -i\hbar [-\sin\phi (\delta/\delta\theta) - \cot\theta \cos\phi (\delta/\delta\phi)]$
- $\hat{L}_y = -i\hbar [+ \cos\phi (\delta/\delta\theta) - \cot\theta \sin\phi (\delta/\delta\phi)]$
- $\hat{L}_z = -i\hbar (\delta/\delta\phi)$

E in ϕ è un autofunzione di \hat{L}_z ovvero che $\hat{L}_z (e^{im\phi}) = -i\hbar (\delta/\delta\phi) (e^{im\phi}) = m\hbar (e^{im\phi})$. La dipendenza complessiva da ϕ delle armoniche sferiche compare nel fattore $e^{im\phi}$, perciò esse sono autofunzioni di L_z . I valori di L_z sono multipli interi di \hbar . Dal momento che le armoniche sferiche sono autofunzioni sia di \hat{L}^2 sia di \hat{L}_z possiamo simultaneamente trovare i valori di \hat{L}^2 e \hat{L}_z il che implica che \hat{L}^2 e \hat{L}_z commutano:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 [(1/\sin\theta * \delta/\delta\theta)(\sin\theta * \delta/\delta\theta) + (1/\sin^2\theta * \delta^2/\delta^2\phi)]$$

GLI ORBITALI SONO A SIMMETRIA SFERICA

L'equazione $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)\psi_{\ell m}(\theta, \phi)$ è la **funzione d'onda completa per l'atomo di idrogeno**, ci dice che tra la funzione d'onda dell'atomo di idrogeno dipende da tre numeri quantici n, ℓ, m . Il numero quantico n si chiama **numero quantico principale** e assume valori $1, 2, \dots$. L'energia dell'atomo di idrogeno dipende solamente dal numero quantico principale n che si chiama **numero quantico del momento angolare** e assume valori $0, 1, \dots, n-1$. Il momento angolare dell'elettrone attorno al protone è completamente determinato da ℓ attraverso la relazione $|L| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$. La forma della funzione d'onda radiale dipende da n e da ℓ . Il terzo numero quantico m è il numero quantico magnetico e assume valori $2\ell+1$. La

componente z del momento angolare viene completamente indicato da m attraverso $L_z = m\hbar$. L'energia dell'atomo di idrogeno in presenza di un campo magnetico dipende da m . In assenza del campo magnetico ciascun livello energetico possiede degenerazione $2l + 1$. In presenza di un campo magnetico i livelli energetici si separano e l'energia dipende da m , questa separazione viene definita **effetto Zeeman: Un campo magnetico esterno è una forza in grado di spostare gli elettroni da un livello energetico più basso (un orbitale fondamentale ad energia minore) ad uno ad energia superiore.**

TEORIA PERTURBATIVA

La teoria perturbativa ci permette di calcolare \hat{H} di un qualunque sistema partendo da un hamiltoniano che sappiamo risolvere quindi $H_H = H_{(0)} + H_{(1)}$ dove $H^{(0)}$ è il termine imperturbato e $H^{(1)}$ è il termine di perturbazione. Partendo dall'hamiltoniano dell'elio nello stato fondamentale possiamo considerare il termine di repulsione inter elettronica come perturbazione e hamiltoniano idrogenoide $H^{(0)}$, la funzione d'onda ψ_0 e l'energia E_0 come termine imperturbati.

STATO IMPERTURBATO

STATO PERTURBATO

Da cui otteniamo che sperimentale.

ottenuto ha il 5% di errore rispetto a quella

METODO VARIAZIONALE

Il metodo variazionale ci permette di calcolare l'energia dello stato fondamentale della nostra funzione d'onda che soddisfi l'equazione di Schrodinger $\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$. Per calcolare la nostra energia E_0 utilizzo una funzione di prova ϕ . Un esempio è l'atomo di elio. L'hamiltoniano dell'elio è:

∇ (nabla) = operatore coordinate sferiche

A causa del termine di repulsione inter elettronico non possiamo risolvere l'equazione analiticamente. Consideriamo l'hamiltoniano come somma di due hamiltoniani idrogenoidi più il termine di repulsione

Dove

da cui ricavo che l'equazione di Schrodinger è $\hat{H}_{H1} \psi_H(r_1, \theta_1, \phi_1) = E_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ dove ψ_H è la funzione d'onda con $z=2$. Trascurando il termine di repulsione inter elettronico otteniamo la funzione di prova $\phi(r_1, r_2)$ che è uguale al prodotto di orbitali $\psi(r_1)$ per $\psi(r_2)$ da cui ricaviamo l'energia $E(z) = z^2 - 27/8z$ che minimizzato diventa $E_{\min}(z) = (27/16)^2$ da cui ricaviamo che il valore di z è $27/16$ e non 2 per effetto di schermaggio tra i due nuclei.

METODO VARIAZIONALE

Si consideri lo stato fondamentale di un qualsiasi sistema arbitrario. La funzione d'onda ψ_0 e l'energia E_0 dello stato fondamentale soddisfano l'equazione di Schrodinger $\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$. Il principio variazionale afferma che possiamo calcolare un limite superiore per E_0 utilizzando la funzione di prova che desideriamo, possiamo scegliere la funzione di prova in modo che dipenda da alcuni parametri arbitrari α, β, γ chiamati **parametri variazionali**. Anche l'energia dipenderà da questi parametri, minimizzando E_ϕ rispetto a ciascun parametro variazionale e determinando il miglior stato fondamentale ottenibile dalla nostra funzione d'onda. Siccome nello stato fondamentale si ha $l=0$, l'operatore hamiltoniano è la funzione d'onda va a zero quando aumenta r . Come funzione di prova adottiamo una gaussiana della forma $\phi_r = e^{-\alpha r^2}$, quindi avremo ora minimizziamo $E(\alpha)$ rispetto ad α per α ottenendo come valore di α che minimizza $E(\alpha)$. Calcolando $E_{\min} =$ con $E_0 =$ si nota che $E_{\min} > E_0$ da ciò ricaviamo che la funzione d'onda di prova è

SPETTROFOTOMETRO FT-IR

La sigla FT-IR sta ad indicare che lo spettrofotometro è ad infrarosso (IR) e lavorata in trasformata di FOURIER (FT). I componenti di questo spettrofotometro sono:

- Una sorgente che emette energia che va al campione e fa avvenire le transizioni roto-vibrazionali. Si utilizzano come sorgente o il filamento di Neinst (ossido di rame) o la sorgente Globar (carburo di silicio)
- L'interferometro di Michelson
- La cella porta campione che nel nostro caso è una cella per gas
- Rivelatore

L'interferometro di Michelson, permette di mandare contemporaneamente tutte le radiazioni. Questo interferometro è costituito da uno specchio che divide in due la radiazione che proviene dalla sorgente, una parte va su uno specchio fisso riflettente che restituisce tutta la radiazione ricevuta, mentre l'altra metà va ad uno specchio mobile e quindi cambia la lunghezza del cammino ottico. Man mano che cambia la lunghezza del cammino ottico, quello che il riflesso può andare in fase o fuori fase con l'altro raggio che va allo specchio costante. Grazie a tutte queste interferenze costruttive (in fase) o distruttive (fuori fase) dei due fasci è possibile mandare al campione tutte le energie in funzione del cammino ottico. Tutte queste energie sono assorbite dal campione che può vibrare o non vibrare in base a quello che fa, viene mandato un segnale al computer che registra un interferogramma. L'interferogramma mostra l'intensità del segnale in funzione della lunghezza del cammino ottico. L'informazione dell'intensità in funzione della variazione del cammino ottico non dà informazioni sulla frequenza, perciò bisogna passare dal dominio delle distanze (dominio della velocità con cui avviene la scannerizzazione e del cammino ottico) alla frequenza. Per ottenere il passaggio dall'interferogramma allo spettro vero e proprio, che da intensità rispetto al numero d'onda, si fa uso della trasformata di FOURIER.

La trasformata di FOURIER è un procedimento matematico, si tratta di un integrale che va da $-d$ a $+d$ ovvero tra le distanze attraverso cui si muove lo specchio mobile : $I(\tilde{\nu}) = \int_{-d}^{+d} F(x) e^{-i2\pi\tilde{\nu}x} dx$. Dopo aver effettuato l'integrale l'assorbimento ovvero il picco può assumere valori negativi, caso che non ha alcun senso fisico, se non migliorare questi aspetti, il computer effettua una tecnica detta **APODIZZAZIONE** che consiste nell'eliminare le parti negative che danno fastidio, però si allargano i picchi. Un altro aspetto consiste

nell'accumulare spettri. Quando si pone il campione si ottengono tutti questi risultati in realtà si registrano molti rumori di fondo, perciò per eliminarli si fanno quello che vengono detti accumuli, cioè si registra lo spettro più volte e si sovrappongono, in quanto i rumori sono casuali mentre la molecola che si analizza è sempre la stessa, perciò si registra lo spettro più volte e si sovrappongono, in quanto i rumori sono casuali mentre la molecola che si analizza è sempre la stessa, perciò man mano che si sovrappongono gli spettri, i rumori casuali si eliminano, lo spettro rimane coerente e si migliora quello che viene detto rapporto segnale-rumore. E poi bisogna fare lo spettro del bianco poiché si considera HCl in fase gas, quello che potrebbe interferire è l'aria che costituisce quindi il bianco il quale viene sottratto allo spettro del nostro composto.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Quando cambia l'isotopo cambia anche la massa ridotta e ciò influisce sulle altre coordinate, in quanto sia il momento d'inerzia, quindi la parte rotazionale, sia la parte vibrazionale variano al variare della massa ridotta, questo è sfruttato in laboratorio per separare gli isotopi, infatti essi avranno spettri diversi e soprattutto cambieranno la frequenza. Tra ^{35}Cl e ^{37}Cl si ha la variazione di due unità ma di idrogeno a deuterio la massa dell'isotopo raddoppia perciò quello che si osserva è l'effetto idrogeno-deuterio.

Il ^{35}Cl e ^{37}Cl sono abbondanti, perché in tutti i composti del cloro anche nell'NaCl il rapporto naturale tra questi due atomi è 3 a 1. Ovviamente il picco del ^{35}Cl è più leggero e quindi sarà la frequenza più alta ed è anche più intenso dato che è il triplo del ^{37}Cl . Invece l'abbondanza naturale del deuterio è piccolissima e perciò va generato. Per generare D^{35}Cl e D^{37}Cl , che si generano insieme, si effettuerà l'idrolisi del cloruro di butirile ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$) con acqua denaturata (D_2O). Per poter verificare l'abbondanza prodotta di HCl e DCl si fa riferimento alla legge di Lambert Beer ($A=\epsilon \cdot l \cdot c$), cioè il picco più alto sarà relativo alla molecola più abbondante. Le specie che devono essere analizzate possono quindi essere raccolte nella cella porta campione. La cella è costituita da NaCl, perché qualsiasi cosa abbia legami covalenti è molto probabile che assorba all'infrarosso perciò va usato NaCl che è molto ionizzato. Si fa lo spettro in fase gas perché in fase gas si vede la struttura fine, questo perché se consideriamo il principio Heisenberg, assumendo Δt come il tempo di vita medio di uno stato e ΔE come l'energia di quello stato, si può dire che se il tempo di vita media è molto alto ΔE è molto basso e i picchi sono molto definiti, invece se il tempo di vita medio è molto basso ΔE è molto alto e si genera un allargamento delle bande. In fase condensata, soprattutto in fase liquida, ci sono gli urti tra le molecole di HCl con le molecole di H_2O e gli urti indicano cambiamenti repentini dello stato rotazionale e vibrazionale e ciò provoca ΔE molto grandi. Invece in fase gas ci sono le molecole isolate quindi non avvengono scambi di energia, non cambia lo stato rotazionale-vibrazionale, il tempo di vita medio Δt si allunga, ΔE è più piccolo, cioè si ottengono picchi più definiti che permettono di vedere la struttura fine della molecola $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$. Lo spettro della prima armonica sarà registrato a bassa pressione che ci permette di avere meno urti tra le molecole per cui picchi più definiti. Possiamo abbassare la pressione solo della prima armonica per la legge di Lambert-Beer, l'intensità è proporzionale alla concentrazione e nella seconda armonica essendo l'intensità più bassa facendo lo spettro a bassa pressione essa scompare e resta solo il rumore.

ELABORAZIONE DATI

Generate le quattro specie, per ognuna si avranno 2 transizioni vibrazionali, la prima e la seconda armonica, quindi si avranno otto set di dati e di conseguenza otto spettri. La prima cosa da fare è identificare i picchi per ogni molecola, dato che i parametri, come la massa ridotta saranno diversi per ogni molecola. Vanno individuati i numeri d'onda. Dopo aver individuato la specie va poi assegnata ad ogni Δn e ad ogni Δj la frequenza a cui appartengono. La prima cosa da fare è individuare il numero quantico vibrazionale, in modo tale da poter ossigenare la transizione rotazionale, perché una volta individuato il centro della banda

possono essere anche assegnati i rami R e P. per ogni transizione vibrazionale si utilizza una variabile di comodo m che sarà positiva crescente per il ramo R e negativa decrescente per il ramo P. per analizzare i dati ci saranno cinque tematiche che dipendono dai numeri quantici e si utilizza una variabile di comodo introdotta con la formula

In questa formula si ha la frequenza usata in funzione solo del numero quantico vibrazionale e della variabile di comodo. Questa equazione va risolta per ottenere frequenza, anarmonicità, accoppiamenti roto-vibrazionale, distorsione centrifuga, costanza rotazionale. Una volta ottenuti i 5 parametri si possono calcolare le proprietà di interesse per ciascuna molecola.

- Il massimo numero quantico vibrazionale, che dipende dall'anarmonicità ha valori adimensionali, dato da $n_{\max} = 1/2x_e - 1$
- La ZPE effettiva, non quella del modello armonico che contiene anche l'anarmonicità:
- L'energia di dissociazione che dipende dalla frequenza e dall'anarmonicità:
- La costante di forza del legame
- Il momento d'inerzia
- La distanza di legame come parametro macroscopico della molecola