

## MOLECOLE

Le molecole, in particolare quelle diatomiche, sono i più semplici sistemi in cui diversi nuclei sono legati insieme dalla loro interazione con uno o più elettroni. La loro semplicità le rende ideali per approcciare due concetti centrali della fisica della materia condensata:

- la **separazione adiabatica** del moto e<sup>-</sup> e nucleare
- il **legame chimico**

### LA SEPARAZIONE ADIABATICA

- L'hamiltoniano completo di un pezzo di materiale e tutte le sue autofunzioni  $\Psi$  dipendono dalle coordinate  $r$  ed  $R$  di tutti gli e<sup>-</sup> e di tutti i nuclei. Questo intricato dipendenza rende il contenuto di informazione catastroficamente complicato
  - ↳ E' necessario un **DISACCOPPIAMENTO** del **rapido dinamico elettronico** dal **lento moto nucleare** per procedere nella comprensione ed interpretazione di molti fenomeni e osservazioni che riguardano la materia
- siccome la massa degli e<sup>-</sup> è molto più piccola di quella dei nuclei, il moto ionico e quello elettronico avvengono su scale temporali differenti (e si spera disaccoppiate). La massa compare al denominatore del termine cinetico dell'energia → gli e<sup>-</sup> si muovono molto più velocemente dei nuclei atomici.
  - ↳ Gli e<sup>-</sup> dovrebbero essere in grado di seguire il lento spostamento dei nuclei con essenzialmente **NESSUN RITARDO**.
- Per implementare questo disaccoppiamento si consideri la seguente **fattorizzazione della funzione d'onda totale**:

$$\Psi(r, R) = \Phi(R) \psi_e(r, R)$$

dove - la **funzione d'onda elettronica**  $\psi_e(r, R)$  è una soluzione  $\psi_e^{(\alpha)}(r, R)$  dell'**EQUAZIONE ELETTRONICA**:

$$[T_e + V_e(r, R) + U_e(R)] \psi_e^{(\alpha)}(r, R) = E_e^{(\alpha)}(R) \psi_e^{(\alpha)}(r, R)$$

( $\alpha$ ) rappresenta un set di n° quantici che caratterizza un dato autostato ad N-e<sup>-</sup> con energia  $E_e^{(\alpha)}$ .

- La **funzione d'onda elettronica**  $\psi_e^{(\alpha)}(r, R)$  descrive un autostato elettronico compatibile con una fissata configurazione geometrica  $R$  degli ioni
  - ↳ la dipendenza da  $R$  di  $\psi_e^{(\alpha)}(r, R)$  è solo parametrica (l'eq. elettronica non contiene operatori  $\nabla_R$ )
- La fattorizzazione della f. d'onda totale è nota come **SCHEMA ADIABATICO** o **SCHEMA di BORN-OPPENHEIMER**. Esso implica che, una volta selezionato un autostato elettronico iniziale, i nuclei atomici si muovono con sufficiente lentezza da non indurre transizioni ad altri stati elettronici. Queste transizioni sono proibite dal fatto che i gaps di energia tra stati elettronici sono molto maggiori delle tipiche energie associate al lento moto dei nuclei.

• Per sfruttare la fattorizzazione della f. d'onda totale osserviamo che:

□  $T_e \sim \nabla_r^2$  non agisce sulle coordinate  $R$ :

$$T_e [\Phi(R) \Psi_e(r, R)] = \Phi(R) [T_e \Psi_e(r, R)]$$

□ la derivazione è più intricata per il termine cinetico nucleare:

$$\nabla_R^2 [\Phi(R) \Psi_e(r, R)] = \Psi_e(r, R) \nabla_R^2 \Phi(R) + 2 [\nabla_R \Psi_e(r, R)] \nabla_R \Phi(R) + \Phi(R) \nabla_R^2 \Psi_e(r, R)$$

quindi, sostituendo la fattorizzazione nell'eq. di Schrödinger:  $H_{tot} \Psi = E_{tot} \Psi$ :

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \{ 2 [\nabla_{R_{\alpha}} \Psi_e(r, R)] \nabla_{R_{\alpha}} \Phi(R) + \Phi(R) \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Psi_e(r, R) + \Psi_e(r, R) \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Phi(R) \} + \Phi(R) T_e \Psi_e(r, R) + [U_{ne} + U_{ee} + U_{nn}] \Phi(R) \Psi_e(r, R) = E_{tot} \Phi(R) \Psi_e(r, R)$$

Riarrangiando:

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \{ 2 [\nabla_{R_{\alpha}} \Psi_e(r, R)] \nabla_{R_{\alpha}} \Phi(R) + \Phi(R) \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Psi_e(r, R) \} + \Psi_e(r, R) \left[ - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_{R_{\alpha}}^2}{2M_{\alpha}} \right] \Phi(R) + \Phi(R) [T_e + U_{ne} + U_{ee} + U_{nn}] \Psi_e(r, R) = E_{tot} \Phi(R) \Psi_e(r, R)$$

// **Termini non adiabatici**: coinvolgono derivate  $\nabla_R$  della f. d'onda elettronica.

per evidenziare la  $H$  elettronica  $T_e + U_{ne} + U_{ee}$

I termini non adiabatici (che sono di natura cinetica nucleare) sono molto più piccoli (solitamente di un fattore  $\approx m_e / M_{\alpha}$ ) delle tipiche differenze tra le autoenergie elettroniche dell'eq. elettronica che dominano  $E_{en. totale}$ .

↳ l'**APPROSSIMAZIONE ADIABATICA** consiste nel trascurarli.

□ Sostituiamo una soluzione  $\Psi_e^{(\omega)}(r, R)$  dell'eq. elettronica nei termini rimasti:

$$\Psi_e^{(\omega)}(r, R) \left[ - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}} + E_e^{(\omega)}(R) + U_{nn}(R) \right] \Phi(R) = E_{tot}^{(\omega)} \Psi_e^{(\omega)}(r, R) \Phi(R)$$

N.B. la parte differenziale agisce solo su  $\Phi(R)$

N.B. i tre termini  $U_{ee}$ ,  $T_e$ ,  $U_{ne}$  sono interamente (ed in principio esattamente) inglobati nell'autovalore elettronico  $E_e^{(\omega)}(R)$ , mentre la repulsione tra nuclei  $U_{nn}$  resta indicata esplicitamente e solo il termine cinetico nucleare  $T_n$  è trattato in modo approssimato, perché trascuriamo le correzioni non adiabatiche.

L'autofunzione elettronica può essere cancellata  $\rightarrow$  formalmente moltiplicando per  $\Psi_e^{(\omega)*}(r, R)$  e integrando su tutte le coordinate elettroniche  $r$  per ottenere l'eq. per il **moto adiabatico** dei nuclei descritto da  $\Phi(R)$ :

$$\left[ - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}} + E_e^{(\omega)}(R) + U_{nn}(R) \right] \Phi(R) = E_{tot} \Phi(R)$$

• L'**eq. elettronica** descrive il moto di tutti gli  $e^-$  in un pezzo di materia. Quando il n° di  $e^-$  è maggiore di uno, tale eq. presenta le stesse difficoltà tecniche del problema dell'atomo a molti elettroni, più la complicazione della mancanza di simmetria sferica. L'eq. elettronica è solitamente risolta con l'impiego di **metodi di approssimazione a molti corpi**, come quello di Hartree-Fock o la teoria del funzionale di densità. Nel contesto poliatomico, la teoria è complicata dal fatto che il problema elettronico dipende esplicitamente dalla posizione  $R$  di tutti i nuclei attraverso  $U_{ne}$ . Bisogna dunque risolvere il problema  $e^-$  per  $\neq$  disposizioni geometriche dei nuclei (configurazioni classiche  $R$ ) per determinare la dipendenza parametrica da  $R$  di  $\Psi_e^{(\omega)}(r, R)$  e di  $E_e^{(\omega)}(R)$ .

quest'ultima è particolarmente importante perché  $E_e^{(a)}(R)$  guida il moto dei nuclei attraverso l'eq. adiabatica.

- All'interno dell'approssimazione adiabatica, una volta scelto un autostato elettronico  $(a)$ , questo non si mescola mai con altri autostati  $(a')$ : lo stato elettronico segue adiabaticamente il lento moto nucleare. In realtà, i piccoli termini non adiabatici trascurati originano una piccola probabilità che il moto dei nuclei induca transizioni a  $\neq$  stati elettronici.

Una volta determinato l'autovettore elettronico  $E_e^{(a)}(R)$ , l'equazione di Schrödinger per i nuclei ne descrive lo spostamento come guidato da un'ENERGIA POTENZIALE ADIABATICA TOTALE:

$$V_{ad}(R) = V_{nn}(R) + E_e^{(a)}(R)$$

Somma di:
 

- repulsione diretta coulombiana ione-ione  $V_{nn}$ ;
- l'autovettore elettronico  $E_e^{(a)}(R)$  - che è funzione delle coordinate ioniche;

 Il secondo termine, il "contributo elettronico adiabatico", agisce come una colla che tiene gli atomi insieme.

**N.B.:**  $E_e^{(a)}(R)$  è generalmente una funzione complessa di tutte le coordinate ioniche  $R$ : al contrario di  $V_{nn}$ ,  $E_e^{(a)}(R)$  non può essere espresso come una semplice somma di contributi a 2-corpi.

- Tra tutti gli autostati elettronici  $(a)$  il qs elettronico genera la **più bassa superficie di energia potenziale adiabatica**  $V_{ad}^{(gs)}(R)$  oppure  $V_{ad}(R)$ . Le eccitazioni elettroniche  $(a)$  danno origine a  $\neq$  superfici di eu. potenziale adiabatica.

- Come funzione delle  $3N_n$  coordinate ioniche,  $V_{ad}(R)$  possiede due simmetrie generali, conseguenze delle simmetrie dell'hamiltoniana originale  $H_{tot}$  per un sistema isolato:

1. **SIMMETRIA TRASLAZIONALE**: se tutti gli ioni sono spostati mediante un'arbitraria traslazione  $U$  (uguale per tutti)  $V_{ad}$  non cambia

$$V_{ad}(R_1+U, R_2+U, \dots, R_{N_n}+U) = V_{ad}(R_1, R_2, \dots, R_{N_n})$$

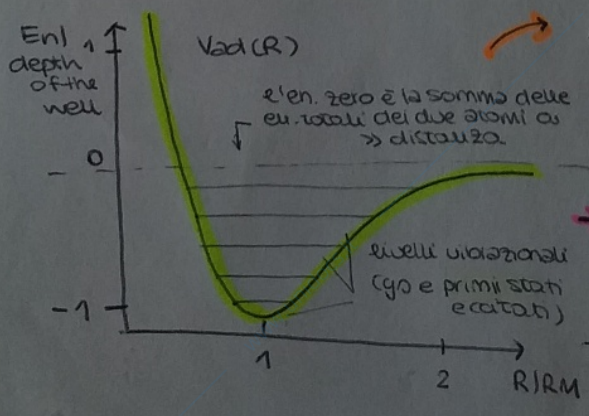
2. **SIMMETRIA ROTAZIONALE**: se tutti gli ioni vengono ruotati mediante un'arbitraria rotazione  $A$  (uguale per tutti) intorno a un qualunque punto dello spazio,  $V_{ad}$  non cambia.

$$V_{ad}(AR_1, AR_2, \dots, AR_{N_n}) = V_{ad}(R_1, R_2, \dots, R_{N_n})$$

Queste simmetrie suggeriscono che  $V_{ad}$  dipende dalle **POSIZIONI RELATIVE** degli atomi.

- $V_{ad}(R)$  spesso mostra un ben definito **minimo** per gli atomi posti a specifiche posizioni relative  $R_M$ .

Per un diatomo,  $V_{ad}(R)$  dipende dalla distanza  $R = |R_1 - R_2|$  tra i due nuclei.



Per ogni coppia di atomi scelti casualmente, l'en. potenziale mostra un andamento con  $R$  con questo firmo qualitativo, contraddistinto da una separazione di equilibrio tra gli ioni  $R_M$  per cui  $V_{ad}(R)$  assume valore minimo.

Se la buca di potenziale è abbastanza profonda o bassa il moto ionico è confinato in un intorno della pos. di equilibrio  $R_M$ .

gli ioni compiono piccole oscillazioni intorno ad  $R_M$   
 L'no e la posizione di questi stati dipende da  $U$

## MOLECOLE

molecole, in particolare quelle diatomiche sono i più semplici sistemi in cui di...  
 lei sono legati insieme dalla loro interazione con uno o più...  
 loro semplicità e rende i ideali per appon...  
 eria condensata:

- Il **moto ionico** è a volte trattato con la **meccanica classica**:  $M \hbar \frac{d^2 R}{dt^2} = -D_R V_{ad}(R)$   
 questo non significa che sia classico solo che sotto certe condizioni (ioni pesanti) il limite classico fornisce una buona approssimazione dell'effettiva dinamica quantistica.
- La din. classica del moto ionico getta luce sulla soluzione quantistica dell'eq. di Schrödinger per i nuclei:
  - il problema classico dei **modi normali** che descrivono piccole oscillazioni armoniche indipendenti intorno ad  $R_0$  è mappato in quello di un set di **oscillatori armonici quantistici** (solo uno per i diatomi).

**RIASSUNTO:** lo schema adiabatico fornisce una separazione fondamentale della dinamica accoppiata elettrone-ione in due problemi concettualmente e praticamente distinti:

- l'eq. elettronica che governa il rapido moto degli  $e^-$  nel campo degli ioni assunti come istantaneamente congelati
- l'eq. di Schrödinger multidim. per il lento moto ionico controllato dal potenziale adiabatico somma della repulsione coulombiana ione-ione più un termine "collante" dato dall'en. totale elettronica.

### IL LEGAME CHIMICO E NON-CHIMICO

Abbiamo introdotto il tipico profilo per il pot. adiabatico di un diatomo. Se questo tipo di comportamento:
 

- attrattivo a lunga distanza
- fortemente repulsivo a piccola distanza

 è davvero generale e continua a valere per  $N_m > 2$ , allora può fornire il meccanismo microscopico che permette ad insiemini di atomi di legarsi, formando tutti i tipi di **stati legati** (gas molecolari, liquidi, oggetti solidi), senza tendenza a colmare in oggetti pufiformi infinitamente densi.
   
Per ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla natura di bonding (legante) di  $V_{ad}(R)$  si studiano sistemi molto semplici.

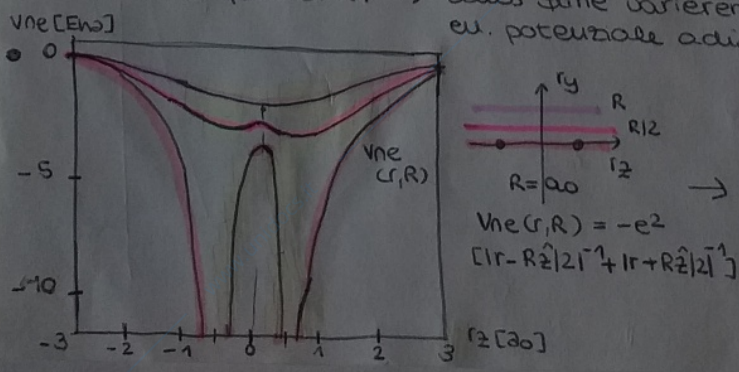


Lo studio parte dal più semplice diatomo:  $H_2^+$ , che non presenta le complicazioni introdotte dalla repulsione  $e^-e^-$ .

Vogliamo dimostrare che l'energia adiabatica di  $H_2^+$  ha un andamento qualitativo come quello standard (figura) → veri ficiamo che quando  $R$  decresce dall'infinito l'abbassamento dell'eu. elettronica  $E_2^{(e^-)}(R)$  vince sull' aumento della repulsione coulombiana  $V_{nn}(R) = e^2/R$

↳ con un comportamento risultante di bonding dell'eu. adiabatica totale  $V_{ad}(R)$ .

- Consideriamo l'en. potenziale  $V_{ne}$  che agisce sull'elettrone di  $H_2^+$ . questa è la somma di due termini attrattivi coulombiani:  $V_{ne} = V_L + V_R$  prodotti rispettivamente dal nucleo di dx e di sx, che nello schema adiabatico sono ammonti a distanza fissa  $R$ . → allora varieremo  $R$  per esplorare la funzione dell'eu. potenziale adiabatica  $V_{ad}(R)$



Nella regione intermedia tra i nuclei il potenziale è circa due volte più negativo di quanto sarebbe se ci fosse solo uno dei due nuclei. L'e che si muove nel campo di entrambi i nuclei approfitta di entrambe attrazioni e abbassa la sua energia potenziale trascorrendo una frazione significativa della sua distribuzione di prob. in questa regione intermedia extra-attrattiva.

Verifichiamo se questo meccanismo genera legame, ovvero se  $V_{ad}(R)$  decresce oltre il suo valore per  $R = \infty$ :  $V_{ad}(\infty) = E_{1S} = -E_{H\alpha}/2$ , corrispondente all'el. di un atomo di H isolato (senza) le correzioni di massa (ma perché i nuclei sono posti in posizione fissa.)

- Per stimare se è possibile guadagnare energia, usiamo un semplice approccio variazionale basato su **stati di prova** costruiti mediante combinazione lineare di soli due stati; i due orbitali idrogenoidi 1S centrati rispettivamente nel nucleo di dx e in quello di sx:  $|1S_L\rangle$ ,  $|1S_R\rangle$

sfruttando la simmetria di riflessione di  $U_{ne}(r, R)$  rispetto al piano  $xy$ , si costruiscono due **f. d'onda elettroniche di prova** normalizzate:  $\psi_e^{1S_A}(r) = \langle r | \frac{S}{A} \rangle$

dove:

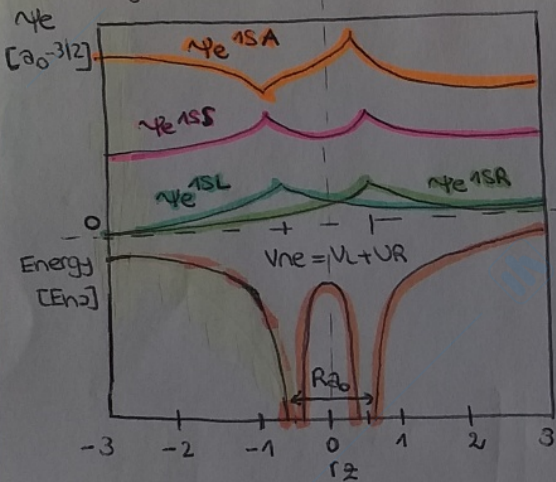
$$|S\rangle = \frac{1}{[2(1 + \text{Re}\langle 1S_L | 1S_R \rangle)]^{1/2}} (|1S_L\rangle + |1S_R\rangle)$$

**SIMMETRICO**

$$|A\rangle = \frac{1}{[2(1 - \text{Re}\langle 1S_L | 1S_R \rangle)]^{1/2}} (|1S_L\rangle - |1S_R\rangle)$$

**ANTIMETRICO**

Lungo l'asse molecolare:



- Per ogni separazione inter-nucleare  $R$ , il primo principio variazionale garantisce che l'energia del gs:  $E_e^{(GS)}(R) \leq \langle S | T_e + U_{ne} | S \rangle \equiv E_S$  e analogamente  $E_e^{(GS)} \leq \langle A | T_e + U_{ne} | A \rangle \equiv E_A$

- Per una separazione inter-nucleare infinita,  $|S\rangle$  e  $|A\rangle$  sono auto stati esatti, di energia elettronica.

$$E_{S/A}(R = \infty) = E_{1S} = -E_{H\alpha}/2$$

- Per  $R$  finito, i loro energia elettronica media diventano

$$E_{S/A} = \frac{\langle S | T_e + U_{ne} | S \rangle}{2(1 \pm \langle L | R \rangle)} \rightarrow \text{è reale}$$

I termini  $(L \leftrightarrow R)$  che si ottengono dallo scambio dello stato di dx con quello di sx sono uguali ai quelli speculari, quindi possono essere omessi insieme al fattore 2 al den. Sostituendo  $U_L + U_R$  al posto di  $U_{ne}$  e riorganizzando gli el. di matrice per sfruttare il fatto che  $|L\rangle$  è il gs di  $T_e + U_L$  si ottiene:

$$E_{S/A} = \frac{\langle L | T_e + U_L | L \rangle + \langle L | U_R | L \rangle \pm \langle R | T_e + U_L | L \rangle \pm \langle R | U_R | L \rangle}{1 \pm \langle L | R \rangle}$$

$$= -\frac{E_{H\alpha}}{2} + \frac{\langle L | U_R | L \rangle \pm \langle R | U_R | L \rangle}{1 \pm \langle L | R \rangle}$$

[\*]

Il II termine contiene due el. di matrice coulombiani, che sono entrambi reali e negativi e dipendono da  $R$ .

Nonostante il denominatore, lo stato simmetrico  $|S\rangle$  ha energia più bassa di quello  $|A\rangle$ .

→ il termine  $\langle L | U_R | L \rangle$  rappresenta l'attrazione che il nucleo di dx esercita sull'e- intorno al nucleo di sx.

A grande  $R$  questo termine attrattivo bilancia quasi esattamente la repulsione tra i nuclei  $V_{nn} = e^2/R$ . Questa cancellazione corrisponde al risultato classico che l'en. di interazione elettrostatica di un oggetto neutro sfericamente simmetrico (atomo H) e una lontana carica puntiforme (lo ione H<sup>+</sup>) decade molto più velocemente di  $R^{-1}$ .

→ a grande distanza tra i nuclei, il termine  $\langle RIURIL \rangle$  decade molto rapidamente, circa come:  $-E_{ha} \exp(-R/a_0) a_0/R$ ;

Quindi per grande R:

$$\begin{aligned} \frac{\langle LIURIL \rangle + \langle RIURIL \rangle}{1 + \langle LIURIL \rangle} &= \langle LIURIL \rangle \frac{1 + \frac{\langle RIURIL \rangle}{\langle LIURIL \rangle}}{1 + \langle LIURIL \rangle} \\ &\approx \langle LIURIL \rangle \left( 1 + \frac{\langle RIURIL \rangle}{\langle LIURIL \rangle} - \langle LIURIL \rangle \right) \\ &\approx \langle LIURIL \rangle \left( 1 + \frac{-e^2}{R^2} \langle RIL \rangle + \dots - \langle LIURIL \rangle \right) \\ &\approx \langle LIURIL \rangle (1 + \langle LIURIL \rangle + \dots) \end{aligned}$$

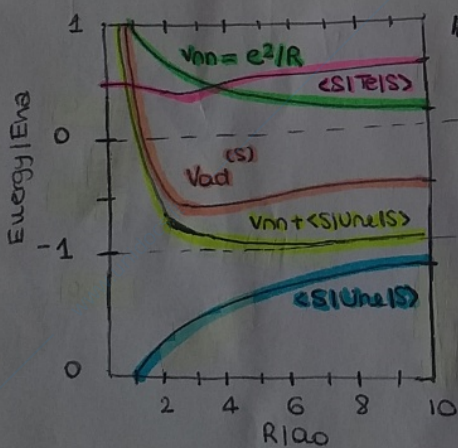
dove l'approssimazione  $\langle RIURIL \rangle \approx -\langle LIURIL \rangle \frac{e^2}{R}$  vale poiché la distribuzione  $\Psi_L(r) \Psi_R(u)$  è molto piccola ovunque e presenta un picco nella regione anulare tra i due atomi, al centro della quale  $UR \approx -e^2/(R/2)$

- A grande distanza, dunque, è **attrazione** prevale sulla repulsione  $U_{nn} = e^2/R$  generando un **LEGAME**. Per lo stato simmetrizzato

Il segno della correzione all'attrazione è opposto per  $|A\rangle$ , quindi la repulsione inter-nucleare prevale sull'attrazione, lo stato antisimmetrizzato ha una natura di **ANTI-LEGAME**.

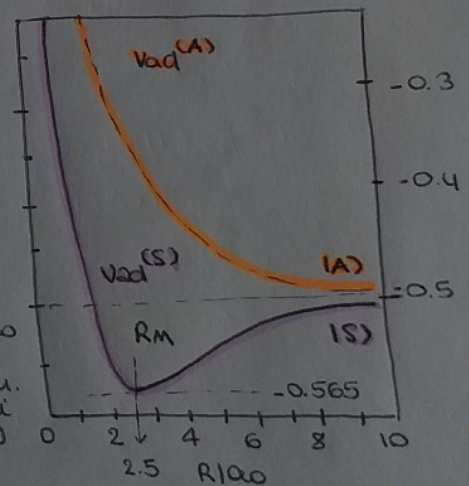
Questo semplice modello variazionale predice che, a grande R, il guadagno in energia adiabatico dovrebbe essere esponenzialmente piccolo in  $R/a_0$ , a causa del decadimento delle f. d'onda atomiche 1s.

- Tutti gli integrali in [\*] possono essere calcolati per R arbitrario. Il risultato di tale calcolo variazionale mostra il seguente andamento:



|| Potenziale adiabatico totale dello stato var.  $|S\rangle$  di  $H_2^+$ , decomposto nei suoi termini cinetico, potenziale e ion-ion:  
 $V_{ad}(R) = \langle S|E|S\rangle + \langle S|U|e|S\rangle + U_{nn}(R)$

|| Potenziale adiabatico totale per  $|A\rangle$  e  $|S\rangle$   
 $R_m$  corrisponde ad un'eu. di legame molecolare di  $0.065 E_{ha} = 1.76 \text{ eV}$



Si mostra che:

- ① il pot. adiabatico  $V_{ad}(R)$  associato allo stato  $|S\rangle$  mostra un minimo ad un valore finito  $R_m$  di separazione; questo buco di potenziale può legare i due protoni insieme, e pertanto  $|S\rangle$  è detto **ORBITALE DI LEGAME**
- ② il pot. adiabatico  $V_{ad}(R)$  associato ad  $|A\rangle$  decresce in modo monotono (è repulsivo), dunque  $|A\rangle$  viene detto **ORBITALE DI ANTI-LEGAME**
- ③ Al ridursi di R, l'abbassamento dell'eu. potenziale elettronico,  $\langle S|U|e(r,R)|S\rangle$  non compensa l'aumento della repulsione ion-ion, quindi la nostra ipotesi iniziale secondo cui il legame è legato ad un guadagno in eu. pot. elettrostatica non è confermata dal modello variazionale.

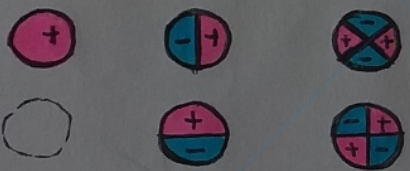
④ Quando l'elettrone si muove nella più ampia buca di potenziale creato dai due protoni invece che nella buca più stretta di un protone isolato, la sua energia cinetica  $E_{cin}$  diminuisce significativamente, tanto da determinare un minimo in  $V_{ad}(R)$ .

⇒ La conclusione del nostro semplice modello variazionale per  $H_2^+$  è che l'origine fisica del legame è da attribuire all'abbassamento dell' $E_{cin}$  e dell' $E_{pot}$  potenziale dell'elettrone, che schermò i nuclei e trascorre una frazione significativa della sua distribuzione di probabilità nella regione tra i nuclei.

- Questo meccanismo funziona ottimamente a  $R \approx 2,50 a_0$  e genera un'en. molecolare di legame di circa 1,76 eV.
- Per  $R$  minore, il pot. adiabatico sale grazie alla divergenza di  $U_{int}$  (cioi poco compressa) e ad un n. aumento dell' $E_{cin}$ , ma meno che la buca di potenziale molecolare si stringe in una forma più simile a quella atomica.

Il modello variazionale proposto fornisce trend qualitativi di base, ma è inaccurato a piccolo  $R$  → un trattamento più quantitativo richiede di risolvere l'eq. di Schrödinger nella doppia buca di potenziale. Ciò permette di ottenere un'energia di legame di 2,79 eV e una distanza ottimale di 2,00  $a_0$ , in accordo con gli esperimenti.

- La **simmetria** del probl. di Schrödinger per un elettrone nel campo generato da due nuclei è **ASSIALE** (cilindrica), invece che sferica. Conseguentemente, gli stati elettronici adiabatici sono classificati dalla proiezione  $m$  del mom. angolare lungo l'asse molecolare  $\hat{z}$  attraverso i nuclei, e non dal loro mom. angolare totale  $l$ .



→ Gli stati elettronici delle molecole lineari vengono etichettati come:  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  a seconda del valore assoluto  $|m| = 0, 1, 2, \dots$  della proiez. del mom. ang. → Gli stati  $m=0$  sono due volte degeneri.

Entrambi gli stati  $|S\rangle$  e  $|A\rangle$  sono di tipo  $\sigma$  (sono comb. lineari di stati  $1S \sim l=0$   $m=0$ )

Notazione chimica standard aggiunge un \* agli stati di antibonding  
 $|A\rangle \rightarrow 1\sigma^*$

- $H_2^+$  presenta ulteriori stati elettronici eccitati (sia di legame che di anti-legame) [derivati dagli stati atomici p, d, f...] caratterizzati da mom. angolare orbitale  $m \neq 0$  e dunque simmetria diversa da  $\sigma$ .

## DINAMICA INTRAMOLECOLARE E SPETTRI

Abbiamo discusso le proprietà generali delle soluzioni dell'eq. elettronica per un diatomo, acquisendo informazioni sulla tipica forma del potenziale adiabatico  $V_{ad}$ .

Consideriamo ora il moto di due nuclei nel campo di forze adiabatico descritto da  $V_{ad}$  con le sue implicazioni spettroscopiche. Questo moto è descrivibile in termini delle soluzioni dell'eq. di Schrödinger adiabatica nucleare.

- Il pot. adiabatico è indipendente dalla posizione del CM della molecola (**INVARIANZA TRASLATIONALE**) e dall'orientazione nello spazio della retta che attraversa i due nuclei (**INVARIANZA ROTAZIONALE**). La trasformazione  $R_{CM} = \frac{m_1 R_1 + m_2 R_2}{m_1 + m_2}$   $r = R_1 - R_2$  già applicata al problema a 2-corpi dell'atomo ad  $1e^-$  separa il moto del CM del problema a 2-corpi nelle molecole diatomiche. Come per gli atomi, grazie alla simmetria traslazionale, il **CM molecolare traslo liberamente**: il moto termico random di traslazione nei campioni gassosi determina un allargamento Doppler e un allargamento collisionale delle linee spettrali.

- Introducendo coordinate polari per il vettore congiungente i due nuclei, l'eq. di Schrödinger per il moto interno si separa in un'equazione radiale e in due eq. angolari, come per l'atomo ad  $1e^-$ .

N.B. In questo contesto la separazione ione-ione  $R$  sostituisce la distanza  $r$  tra  $e^-$  e nucleo e il pot. adiabatico  $V_{ad}(R)$  è inserito al posto di  $V(r)$ .

- Le eq. angolari sono universali, quindi le **autofunzioni angolari**, che descrivono l'orientazione della molecola nello spazio (e quindi le rotazioni molecolari) sono le armoniche sferiche standard  $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ .

Gli **stati rotazionali**  $(\ell, m)$  sono classificati in base al mom. angolare molecolare  $\ell$  (a volte indicato come  $r$  oppure  $j$ ) più la sua componente  $z$ ,  $m_\ell$ .

- La struttura formale dell'**eq. radiale** è lo stesso di quello dell'atomo ad  $1e^-$ . La differenza fisica sostanziale risiede nel fatto che la **distanza di equilibrio** (o separazione in corrispondenza della quale il pot. è più attrattivo) è finita  $R = R_M > 0$  per il diatomo, mentre  $R = 0$  per l'atomo ad  $1e^-$ .
  - ↳ Il **moto radiale** è dunque principalmente **localizzato** vicino ad  $R_M$ , in una regione dove il termine centrifugo  $\hbar^2 \ell(\ell+1)/(2\mu R^2)$  è spesso molto piccolo.
  - ↳ Se trascuriamo le variazioni di  $R^{-2}$  lungo la regione intorno ad  $R_M$  dove  $\ell$  è f. d'onda radiale differiscono significativamente da zero, allora il moto radiale è approssimativamente indipendente dalla rotazione, quindi le soluzioni radiali non dipendono da  $\ell$ .

Il n° quantico radiale  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  per il diatomo conta i **nodii radiali**, equivalentemente allo quantita  $(n - \ell - 1)$  nell'atomo ad  $1e^-$ .

Se si espande il potenziale adiabatico intorno al suo minimo:

$$V_{ad}(R) = V_{ad}(R_M) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V_{ad}(R)}{dR^2} \right|_{R=R_M} (R - R_M)^2 + \dots \quad \text{troncato al II ordine}$$

- ↳ Si osserva che il moto radiale può essere approssimato ad un **Moto Armonico**. In questo schema, l'**ENERGIA TOTALE** è la somma di tre contributi di intensità decrescente:

- Un grande **TERMINO ELETTRONICO**  $V_{ad}(R_M)$ , il cui abbassamento nella configurazione di equilibrio  $V_{ad}(\infty) - V_{ad}(R_M)$  misura la profondità della buca responsabile del legame chimico.

② Un **TERMINALE VIBRAZIONALE**, che in approssimazione armonica vale:

$$E_{vib}(v) = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

e che misura l'energia delle vibrazioni radiali intorno ad  $R_m$ .

Si ha:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad k = \left. \frac{d^2V_{ad}(R)}{dR^2} \right|_{R=R_m}$$

// le tipiche energie vibrazionali  $\hbar\omega$  sono di qualche centinaio di meV o meno

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

③ Un **TERMINALE ROTAZIONALE** dal contributo medio  $\hbar^2 \ell(\ell+1)/(2\mu R^2) \approx \hbar^2 \ell(\ell+1)/(2\mu R_m^2)$  nell'eq. radiale, che vale:

$$E_{rot}(\ell) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_m^2} = \frac{I \ell(\ell+1)}{2I}$$

I: mom. dinamico di inerzia relativo al CM, per R congelata al valore  $R_m$

$$I = \mu R_m^2$$

// l'ordine di grandezza delle tipiche energie vibrazionali

$\hbar^2/(2I)$  negli spettri molecolari è di qualche meV o meno,  $H_2$  ha l'en. maggiore, 7 meV

### SPETTRI ROTAZIONALI E ROTOVIBRAZIONALI

In una transizione adiabatica i nuclei  $e^-$  rimangono nel gs, gli spettri osservati soddisfano la **regola di selezione di dipolo**:  $\Delta \ell = \pm 1$

- L'operatore di dipolo elettrico connesso è il prodotto della separazione inter-nucleare per la differenza di carica permanentemente presente sui due atomi. Questa differenza di carica si annulla per nuclei identici, quindi non si verificano transizioni di dipolo per molecole omonucleari.

↳ questa è la ragione per cui l'aria pura (principalmente composta di  $N_2$  e  $O_2$  gassosi) è altamente trasparente alla luce IR, la trasparenza nel visibile e nel vicino UV è associata ad ampi gaps (diversi eV) tra il gs elettronico e il primo stato eccitato.

In contrasto, il grande mom. di dipolo elettrico permanente delle **molecole fortemente polari**, come HF e HCl, supporta intense transizioni di dipolo

Il mom. di dipolo di CO, debolmente polare, è solo circa il 10% di quello di HCl, e dunque determina un assorbimento infrarosso molto più debole.

- Gli **spettri molecolari rotazionali e vibrazionali** sono osservati principalmente in **ASSORBIMENTO** invece che in **EMMISSIONE**, la ragione è legata al piccolo rate di emissione spontanea che caratterizza queste transizioni a bassa energia, a causa della dipendenza da  $\omega^3$  del rate di dec. di dipolo elettrico.

Altri fenomeni di decadimento senza radiazione (tipicamente connessi a collisioni molecolari) si verificano su scale temporali molto più brevi, rendendo impossibile osservare spettri di emissione in tale regione spettrale.

- Gli **SPETTRI PURAMENTE ROTAZIONALI**, osservati nel lontano IR, sono associati a transizioni con  $\Delta v = 0$  o  $\Delta v = 1$ . La differenza di energia tra gli stati  $|\ell_i\rangle$  e  $|\ell_f\rangle = |\ell_i+1\rangle$  è:

$$\Delta E_{rot}(\ell_i) = \frac{\hbar^2}{2I} [\ell_i(\ell_i+1) - \ell_i(\ell_i+1)] = \frac{\hbar^2}{I} (\ell_i+1)$$

→ lo spettro rotazionale di un campione composto da molecole in diversi stati rotazionali iniziali è costituito da una sequenza di linee **equispaziate**. lo spacing di energia è largo il doppio della tipica energia quantistica rotazionale  $\hbar^2/(2I)$

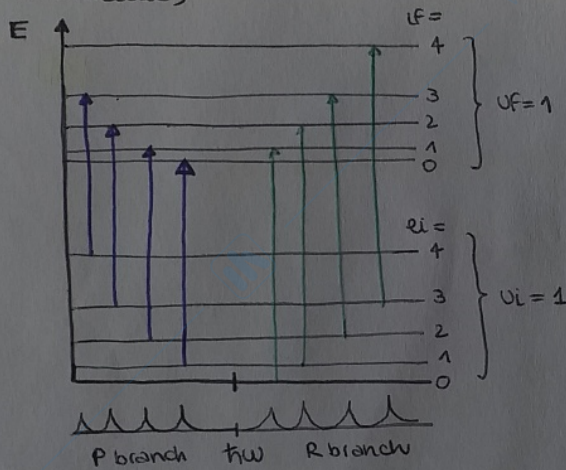
Fig. Esempio: spettro puramente rotazionale dell'HCl (x: meV, y: % transizioni) dalla separazione delle righe spettrali si può risalire al valore di  $R_m$

- Gli **SPETTRI ROTOVIBRAZIONALI** sono osservati in assorbimento nel vicino IR. La maggior parte dell'intensità si concentra nelle transizioni con  $\Delta v = 1$ , anche se si osservano regolarmente transizioni più deboli di overtone con  $\Delta v > 1$ .

Negli spettri roto-vibrazionali:

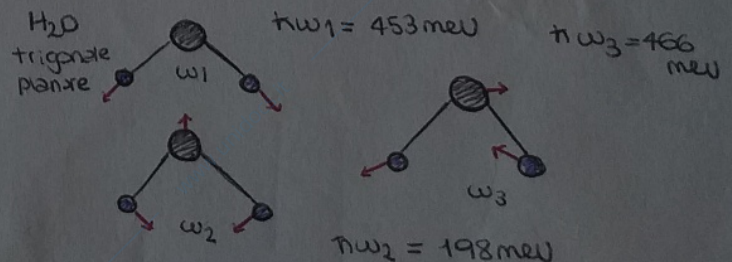
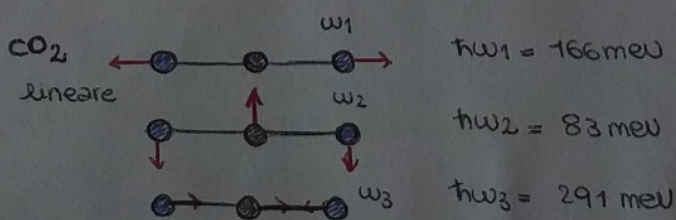
- le transizioni si verificano o partendo da diversi stati rotazionali iniziali, di conseguenza, il puro picco vibrazionale viene "decorato" da transizioni rotazionali  $\rightarrow$  sul lato ad energia inferiore comportano  $\Delta l = -1$  e sono chiamate **P branch**  $\rightarrow$  sul lato ad alta energia comportano  $\Delta l = +1$  e sono dette **R branch**.
- le strutture rotazionali sono equispaziate, come già visto precedentemente. (un risultato analogo vale per il P branch  $|l_i\rangle \rightarrow |l_f - 1\rangle$ )
- Gli spettri roto-vibrazionali sono caratterizzati dall'ampiezza di un picco puramente vibrazionale ad energia  $h\nu$ , che potrebbe comparire solo se le transizioni  $\Delta l = 0$  fossero di dipolo-ammesse (e non lo sono)

**Fig. Esempio:** spettro roto-vibrazionale di HCl, associato alla transizione fondamentale  $|v_i=0\rangle \rightarrow |v_f=1\rangle$  decorato con le P branch rotazionale  $|l_i\rangle \rightarrow |l_f-1\rangle$  e le R branch  $|l_i\rangle \rightarrow |l_f+1\rangle$ . E' presente una duplicazione isotopica delle linee spettrali: i picchi più alti sono del  $H^{35}Cl$ , mentre i più bassi del  $H^{37}Cl$  (meno abbondante)



|| Livelli rotazionali e transizioni di dipolo elettrico in assorbimento intorno all'eccitazione vibrazionale  $v=0 \rightarrow 1$  ad energia  $h\nu$  per un diatomo

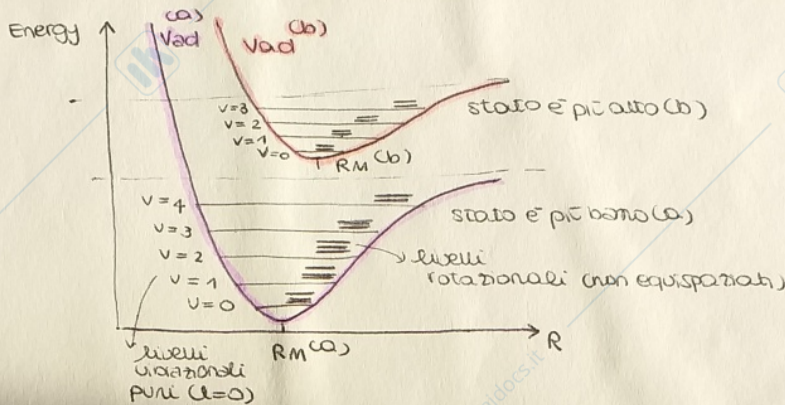
- Gli spettri roto-vibrazionali sono spesso investigati attraverso lo **SPETTROSCOPIO DI RAMAN**, che non si basa sulle transizioni di dipolo come l'assorbimento infrarosso. Gli esperimenti di Raman si basano sulle eccitazioni elettroniche ottiche non-risonanti della molecola, che decadono rapidamente sul GS, o vice lasciandoci un'eccitazione vibrazionale e/o rotazionale. Siccome l'esperimento coinvolge due fotoni, la regola di selezione permette transizioni  $\Delta l = 0, \pm 2$
- La dinamica roto-vibrazionale delle molecole **poliatomiche** si complica ulteriormente. Una volta trattate le traslazioni e le rotazioni, devono essere considerati  $3N-6$  gradi di libertà interni per le vibrazioni ( $o 3N-5$  per molecole lineari), che vengono descritti in termini di piccole **oscillazioni armoniche** - modi normali chemici - intorno al minimo multidimensionale di  $V_{ad}$ . Ogni **modo normale**  $i$  si comporta come un oscillatore armonico quantistico indipendente, con la sua frequenza vibrazionale e periodo di scala  $h\nu_i$ .



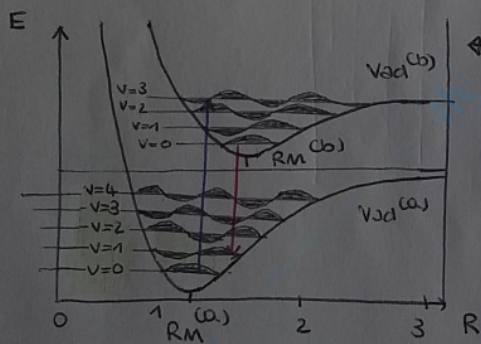
## ECCITAZIONI ELETTRONICHE

Fotoni nel visibile e nell'UV possono eccitare stati elettronici, queste transizioni sono simili alle eccitazioni atomiche, e possono essere interpretate come promozioni di un  $e^-$  da un orbitale molecolare pieno ad uno vuoto, ad esempio da un orbitale di legame ad uno di anti-legame.

Una **transizione elettronica**  $n_e^{(a)} \rightarrow n_e^{(b)}$  in una molecola permette di passare da una sup. di potenziale adiabatico ad un'altra:



- L'intensità dei diversi satelliti è distribuita proporzionalmente alla sovrapposizione  $|\langle \sigma=0 | \sigma' \rangle|^2$ , che coinvolge la proiezione del gs vibrazionale  $|v=0\rangle$  del potenziale adiabatico iniziale  $V_{ad}^{(a)}(R)$  su ciascuno degli stati vibrazionali finali  $|v'\rangle$  di  $V_{ad}^{(b)}(R)$ . Le transizioni più probabili interessano quei  $|v'\rangle$  con grande ampiezza nella regione del minimo iniziale  $R_M'$  → **PRINCIPIO DI FRANCK-CONDON**.



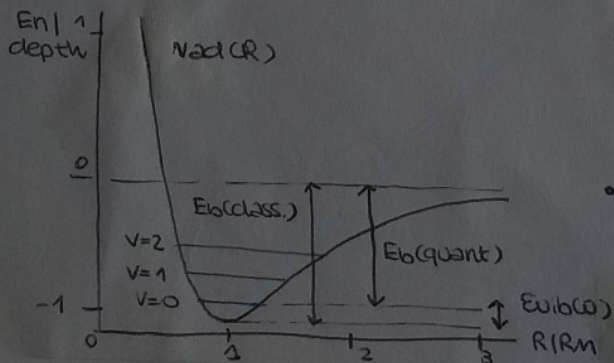
↑ ↓ transizioni verticali più intense in assorbimento e in emissione (fluorescenza)

- Di conseguenza, l'intensità spettrale condivisa da un ampio numero di stati vibrazionali satelliti indica uno spostamento considerevole della posizione di equilibrio nelle transizioni elettroniche;
- Ad esempio nelle transizioni elettroniche dal gs di  $N_2$  a  $N_2^+$ ,  $R_M$  si sposta maggiormente nella transizione allo stato  ${}^2\Pi_u$  rispetto agli stati  ${}^2\Sigma_g^+$  o  ${}^2\Sigma_u^+$ . (fig.)

- Le strutture rotazionali accompagnate da strutture vibrazionali elettroniche sono complicate dai cambiamenti del mom. di inerzia e da cambiamenti occasionali del mom. angolare elettronico.

## EFFETTI DI PUNTO-ZERO

L'en. di legame del diatomo è in realtà inferiore alla profondità della buca di potenziale  $V_{ad}(\infty) - V_{ad}(R_M)$ . L'en. coinciderebbe con quella della buca se le masse nucleari fossero infinite o se gli ioni si muovessero adamicamente.



- A causa del **moto di punto zero** associato al principio di indet. di Heisenberg, l'en. effettiva del gs include un contributo vibrazionale:  $E_{vib}(0) = \hbar\omega/2$  in un' approssimazione armonica;
- Considerando l'en. di punto zero, l'energia di legame diventa:  $E_b = V_{ad}(\infty) - [V_{ad}(R_M) + E_{vib}(0)]$
- $E_{vib}(0)$  deriva da  $\langle T_n \rangle \neq 0$  in uno stato localizzato posizionalmente (per Heisenberg)
- L'en. di punto zero ↓ al ↑ di  $\hbar\omega$ ;  $E_{vib}(0) \rightarrow 0$  moto classico adiabatico