

2 Fisica molecolare

2.1 Esercizi

2.1.1 Problema

Una molecola biatomica ha distanza internucleare di equilibrio R_0 , nuclei di massa ridotta μ ed energia del modo vibrazionale armonico $\hbar\omega$. La matrice $\nabla_{\mathbf{R}}$ fra gli stati elettronici è diagonale e i suoi elementi non nulli possono essere approssimati, per $R \approx R_0$, con un vettore costante $\mathbf{V} = \beta \frac{\mathbf{R}_0}{R_0^2}$, dove $|\beta| \ll 1$. La matrice $\nabla_{\mathbf{R}}^2$ è anch'essa diagonale con elementi non nulli uguali ad una costante $\frac{\alpha}{R_0^2}$, con $|\alpha| \ll 1$.

- Stimare le correzioni all'approssimazione di Born-Oppenheimer per l'energia dello stato fondamentale della molecola, supponendo che tali correzioni siano piccole.
- Qual è il criterio che assicura che tali correzioni siano piccole e quindi che sia giustificata l'approssimazione di Born-Oppenheimer? N.B. Si ricordi che per un oscillatore armonico unidimensionale, di massa μ e pulsazione ω , $\langle 0 | \frac{\partial}{\partial x} | 1 \rangle = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}$, e che la funzione d'onda di un oscillatore tridimensionale si esprime facilmente in termini di quella unidimensionale.

Soluzione

- Siano $\Phi_q(R, r_1, \dots, r_N)$ le funzioni d'onda elettroniche per un valore fissato di $R = |\mathbf{R}|$, $E_q(R)$ le energie degli stati elettronici e $F_q(R)$ le corrispondenti funzioni d'onda nucleari.

L'equazione per la funzione d'onda nucleare è

$$\sum_q \left[\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_s^* T_N \Phi_q F_q(\mathbf{R}) \right] + [E_s(\mathbf{R}) - E] F_s(\mathbf{R}) = 0, \quad (1)$$

dove

$$T_N(\Phi_q F_q) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[F_q \nabla_R^2 \Phi_q + 2(\nabla_{\mathbf{R}} F_q) \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} \Phi_q) + \Phi_q \nabla_R^2 F_q \right]. \quad (2)$$

Tenuto conto che ∇_R e ∇_R^2 sono diagonali e delle ipotesi del testo, la (1) per lo stato fondamentale elettronico ($s = 0$), si scrive

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_0(\mathbf{R}) - E \right] F_0(\mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{\mu} \beta \frac{\mathbf{R}_0}{R_0^2} \cdot \nabla_R F_0(\mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \alpha F_0(\mathbf{R}) = 0 \quad (3)$$

con $E_0(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2$

L'ultimo termine al primo membro della (3) è una costante additiva all'energia mentre il secondo termine va calcolato al secondo ordine. Per un oscillatore armonico tridimensionale la funzione d'onda $F(\mathbf{R})$ si può decomporre nel prodotto $F(x)F(y)F(z)$ e quindi, vista la particolare forma della perturbazione ($\propto \sum_i V_i \partial_i$), si ha una correzione separatamente per ogni componente. La correzione per la componente x è: (vedi appendice A.4)

$$(\Delta E)_x = - \left[\frac{\hbar^2}{\mu} \right]^2 \frac{\left| \langle 1 | V_x \frac{\partial}{\partial x} | 0 \rangle \right|^2}{\hbar \omega} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} V_x^2,$$

dove

$$\langle x | 0 \rangle = \left(\frac{\mu \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad \text{e} \quad \langle x | 1 \rangle = \left(\frac{\mu \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/2} 2x e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

Analoghi risultati si ottengono per le componenti y e z .

La correzione totale all'energia dello stato fondamentale della molecola è allora

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(-\frac{\alpha}{R_0^2} - \mathbf{V}^2 \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} (\alpha + \beta^2).$$

Tale correzione è piccola essendo piccoli $|\alpha|$ e $|\beta|$.

$$\text{b) } |\Delta E| \ll \hbar \omega.$$

2.1.2 Problema

Il potenziale interatomico della molecola O_2 è descritto dalla funzione

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{2m} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^m \right].$$

Si calcoli:

- La distanza di equilibrio R_0 ;
- Il parametro m ;
- La costante k ;
- L'energia ε .

I dati del problema sono: $I = 1.92 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$; $\sigma = 0.973 \text{ \AA}$, $\omega_0 = 0.1959 \text{ eV}$.

Soluzione

a) Da $I = \mu R_0^2$ si ha $R_0 = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1.206 \text{ \AA}$ essendo $\mu = \frac{m_O^2}{2m_O} = 1.328 \times 10^{-26} \text{ kg}$.

- b) Imponendo che il potenziale alla distanza di equilibrio sia minimo e posto $x_0 = \frac{\sigma}{R_0}$ si ottiene:

$$\frac{dU}{dm} \Big|_{x=x_0} = 2(x_0)^{2m} \ln x_0 - (x_0)^m \ln x_0 = 0$$

$$2(x_0)^{2m} - (x_0)^m = 0 \rightarrow (x_0)^m (2(x_0)^m - 1) = 0 \text{ da cui } m = -\frac{\ln 2}{\ln \sigma/R_0} = 3.22.$$

c) $k = \omega^2 \mu = 1183.8 \text{ J m}^{-2}$.

d) $k = \frac{\varepsilon}{\sigma^2} m^2 2^{(m-2)/m}$ da cui $\varepsilon = k \sigma^2 m^{-2} 2^{-(m-2)/m} = 5.20 \text{ eV}$.

2.1.3 Problema

Per descrivere approssimativamente una molecola biatomica si usi un “toy model” unidimensionale costituito da:

- i) un potenziale internucleare $V(r) = V_0 \left[\left(\frac{b}{r} \right)^4 - \left(\frac{b}{r} \right)^2 \right]$,
- ii) una funzione d'onda dello stato fondamentale $\psi(r) = N \left(\frac{r}{b} \right)^2 e^{-\alpha r/b}$, con α parametro variazionale.

Determinare l'energia dello stato fondamentale della molecola.

Soluzione

È necessario normalizzare la funzione d'onda; a tal fine

$$1 = \frac{N^2}{b^4} \int_0^{\infty} r^4 e^{-2\alpha \frac{r}{b}} dr = N^2 b \frac{3}{4\alpha^5},$$

da cui

$$N^2 = \frac{4\alpha^5}{3b}.$$

Per quanto riguarda il valore d'aspettazione dell'energia cinetica e potenziale e, conseguentemente, dell'energia totale si ha:

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2 N^2}{2mb^4} \int_0^{\infty} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 e^{-\alpha \frac{r}{b}} \right) \right]^2 dr = \frac{\hbar^2 N^2}{2mb} \frac{1}{4\alpha^3} = \frac{\hbar^2}{6m} \frac{\alpha^2}{b^2},$$

$$\langle V \rangle = V_0 N^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{b} \right)^4 \left[\left(\frac{b}{r} \right)^4 - \left(\frac{b}{r} \right)^2 \right] e^{-2\alpha r/b} dr = \frac{2}{3} V_0 \left(\alpha^4 - \frac{\alpha^2}{2} \right),$$

$$E(\alpha) = \left(\frac{\hbar^2}{6m} \frac{1}{b^2} - \frac{V_0}{3} \right) \alpha^2 + \frac{2}{3} V_0 \alpha^4.$$

Il miglior valore di α si ottiene minimizzando $E(\alpha)$. Si ottiene

$$\alpha_0^2 = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\hbar^2}{2V_0 m b^2} \right),$$

e l'energia dello stato fondamentale risulta

$$E(\alpha_0) = -\frac{V_0}{24} \left(1 - \frac{\hbar^2}{2V_0 m b^2} \right)^2.$$

2.1.4 Problema

Si consideri il seguente potenziale a due corpi:

$$V(R) = -\frac{b}{2} + \frac{a}{R^2} + b \ln(0.1R) \quad (1)$$

dove $a = 0.4u.a.$ e $b = 0.09u.a.$

- Dire se la formula (1) è adatta a descrivere lo stato fondamentale elettronico di una molecola biatomica. Giustificare la risposta.
- Determinare se esiste una distanza di equilibrio R_0 .
- Determinare la costante elastica associata.
- Calcolare la correzione anarmonica fino all'ordine $O(R^4)$ sullo stato vibrazionale fondamentale e sul primo stato eccitato.

Soluzione

- Il potenziale (1) non descrive un vero potenziale molecolare essendo divergente per $R \rightarrow \infty$.
- Dallo studio della funzione si nota che esiste una posizione di equilibrio $R_0 = \sqrt{\frac{2a}{b}} = 2.98u.a.$ che si ottiene imponendo l'annullamento della derivata prima.
- Per ricavare la costante elastica, occorre, come di consueto, sviluppare il potenziale fino al secondo ordine. La derivata seconda, calcolata in R_0 , fornisce il valore della costante elastica $k = \frac{d^2V(R)}{dR^2}|_{R=R_0} = \frac{b^2}{a} = 0.02u.a..$
- Le funzioni d'onda dello stato fondamentale e del primo stato eccitato dell'oscillatore armonico su cui fare il valor medio dei contributi anarmonici sono

$$|\psi_0\rangle = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} \text{ e } |\psi_1\rangle = \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} 2\alpha x,$$

con $\alpha = (\mu k)^{1/4}$ e $x = R - R_0$.

Dato che entrambe sono funzioni di parità definita, è chiaro che il primo contributo anarmonico non nullo sarà del quarto ordine. Risulta quindi

$$\langle \psi_0 | \frac{1}{4!} \frac{d^4 V(R)}{dR^4} |_{R=R_0} (R - R_0)^4 | \psi_0 \rangle = \frac{1}{4!} \left(\frac{27b^3}{2a^2} \right) \langle \psi_0 | (R - R_0)^4 | \psi_0 \rangle = \frac{(3b)^3}{(8a)^2 \alpha^4} = \frac{0.019}{\alpha^4}$$

e

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \frac{1}{4!} \frac{d^4 V(R)}{dR^4} |_{R=R_0} (R - R_0)^4 | \psi_1 \rangle &= \frac{1}{4!} \left(\frac{27b^3}{2a^2} \right) \langle \psi_1 | (R - R_0)^4 | \psi_1 \rangle = \\ &= \frac{135b^3}{(8a)^2 \alpha^4} = \frac{0.0096}{\alpha^4}. \end{aligned}$$

2.1.5 Problema

Una molecola di H_2^+ viene preparata al tempo $t = 0$ nello stato di funzione d'onda $\phi(0) = \phi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$, dove r_a è la distanza dell'elettrone da uno dei due nuclei. Questi ultimi sono tenuti fermi lungo l'asse z alla distanza di equilibrio.

- Descrivere l'evoluzione temporale di ϕ e calcolare in funzione del tempo il valore di aspettazione del momento di dipolo elettrico. Usare l'approssimazione LCAO, senza calcolare esplicitamente gli integrali.
- Classicamente, un dipolo oscillante deve irraggiare alla sua frequenza. Quantisticamente, con che probabilità la molecola inizialmente posta nello stato $\phi(0)$ emette un fotone e su che frequenza? Qual è il tempo τ_s che la molecola impiega per emettere spontaneamente l'eventuale fotone? La distanza interatomica di equilibrio è $R_0 = 2.49 \text{ u.a.}$.

Soluzione

- Poiché gli stati stazionari nell'approssimazione LCAO sono

$$\begin{aligned}\Phi_g &= \frac{(\phi_a + \phi_b)}{\sqrt{2+2S}}; \quad E = \varepsilon_g, \\ \Phi_u &= \frac{(\phi_a - \phi_b)}{\sqrt{2-2S}}; \quad E = \varepsilon_u\end{aligned}$$

ed essendo lo stato in cui sono preparate le molecole ϕ_a , si ha

$$\phi(0) = \phi_a = \frac{\Phi_g \sqrt{2(1+S)} + \Phi_u \sqrt{2(1-S)}}{2}.$$

L'applicazione dell'operatore di evoluzione temporale a $\phi(0)$ fornisce

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \frac{\sqrt{2+2S}\Phi_g(t) + \sqrt{2-2S}\Phi_u(t)}{2} = \\ &= \frac{\sqrt{2+2S}\Phi_g(0)e^{-i\varepsilon_g t} + \sqrt{2-2S}\Phi_u(0)e^{-i\varepsilon_u t}}{2}.\end{aligned}$$

Tenuto conto che per simmetria $\langle \Phi_g | z | \Phi_g \rangle = \langle \Phi_u | z | \Phi_u \rangle = 0$, (in quanto Φ_g e Φ_u hanno parità definita per z che va in $-z$), il valore di aspettazione del dipolo è, in unità atomiche

$$d(t) = \sqrt{1-S^2} \langle \Phi_g | z | \Phi_u \rangle \cos(\omega_{g,u} t),$$

con $\omega_{gu} = \varepsilon_u - \varepsilon_g$ corrispondente alla differenza fra gli stati antilegante e legante della molecola. La frequenza del dipolo è anche quella dei fotoni emessi.

- b) Quantisticamente l'irraggiamento avviene sempre a frequenza $\omega_{g,u}$, ma solo con probabilità $\frac{1-S}{2}$ che la molecola sia eccitata. La probabilità per unità di tempo di emissione spontanea di un fotone nella transizione $u \rightarrow g$ è $W_{u,g}^s = \frac{4\alpha}{3c^2} \omega^3 |\mathbf{r}_{u,g}|^2$ (vedi 1.3), dove α è la costante di struttura fine. In questo caso, $|\mathbf{r}_{u,g}|^2 = |\langle \Phi_g | z | \Phi_u \rangle|^2$, ed il fotone sarà emesso dopo un tempo $\tau_s = (W_{u,g}^s)^{-1}$. L'elemento di matrice della transizione tra lo stato legante ed antilegante si scrive

$$\begin{aligned} r_{u,g} &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \langle \phi_a + \phi_b | z | \phi_a - \phi_b \rangle = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \{ \langle \phi_a | z | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | z | \phi_a \rangle - \langle \phi_a | z | \phi_b \rangle - \langle \phi_b | z | \phi_b \rangle \}. \end{aligned}$$

Poiché

$$\langle \phi_i | z | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | (z - z_i) | \phi_i \rangle + z_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle,$$

posto $z_i = \pm \frac{R_0}{2}$, si ottiene $\langle \phi_i | z | \phi_i \rangle = \pm \frac{R_0}{2}$.

Pertanto, essendo $\omega_{u,g}(R_0) = 0.276 \text{ u.a.}$, (vedi 2.3)

$$\begin{aligned} W_{u,g}^s &= \frac{1}{\tau_s} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{c^2} \omega_{u,g}^3 |r_{u,g}|^2 = 2.145 \times 10^{-8} \text{ u.a.}, \\ \tau_s &= \left(\frac{2.42 \times 10^{-17}}{2.145 \times 10^{-8}} \right) \simeq 1.1 \text{ ns}. \end{aligned}$$

2.1.6 Problema

Si consideri la molecola H_2^+ nell'approssimazione LCAO. Usando orbitali atomici normalizzati del tipo $\phi(r) = \frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{1/2}} e^{-\alpha r}$, dove α è un parametro variabile dipendente dalla distanza internucleare R , calcolare la migliore approssimazione all'energia dello stato fondamentale per lo ione He^+ ($R=0$) e per l'atomo di H ($R \rightarrow \infty$).

Valgono le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}\langle \phi(r_a) | \frac{1}{r_b} | \phi(r_a) \rangle &= \frac{1}{R} - \frac{1}{R} (1 + \alpha R) e^{-2\alpha R} \\ \langle \phi(r_a) | \frac{1}{r_b} | \phi(r_b) \rangle &= \alpha (1 + \alpha R) e^{-\alpha R}\end{aligned}$$

Soluzione

L'Hamiltoniana e lo stato legante della molecola H_2^+ sono, rispettivamente,

$$\begin{aligned}H &= -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}, \\ \Phi_g &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_a + \phi_b).\end{aligned}$$

L'energia di legame è

$$E = \langle \Phi_g | H | \Phi_g \rangle = \frac{\langle \phi_a | H | \phi_a \rangle + \langle \phi_b | H | \phi_b \rangle + 2 \langle \phi_a | H | \phi_b \rangle}{2(1+S)}$$

e poiché per simmetria $\langle \phi_a | H | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | H | \phi_b \rangle$ si ha

$$E = \frac{\langle \phi_a | H | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | H | \phi_b \rangle}{1+S}.$$

Il primo elemento di matrice si può scrivere, per il teorema del viriale

$$\langle \phi_a | H | \phi_a \rangle = \langle \phi_a | -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \phi_a \rangle = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha - \langle \phi_a | \frac{1}{r_b} | \phi_a \rangle.$$

Ponendo $w = \alpha R$, dalle relazioni suggerite nel testo, si ha

$$\langle \phi_a | H | \phi_a \rangle = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha - \frac{\alpha}{w} + \frac{\alpha}{w} (1+w) e^{-2w}. \quad (1)$$

Il secondo integrale è

$$\begin{aligned}\langle \phi_a | H | \phi_b \rangle &= \langle \phi_a | -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{\alpha}{r_b} - \frac{\alpha}{r_a} | \phi_b \rangle = \\ &= -\frac{\alpha^2}{2} S + \langle \phi_a | \frac{\alpha-1}{r_b} | \phi_b \rangle - \langle \phi_a | \frac{1}{r_a} | \phi_b \rangle,\end{aligned}$$

dove, per convenienza, si è sommato e sottratto il termine $\frac{\alpha}{r_b}$. Dalle relazioni suggerite nel testo si ottiene

$$\langle \phi_a | H | \phi_b \rangle = -\frac{\alpha^2}{2} S + \alpha(\alpha-2)(1+w)e^{-w}. \quad (2)$$

Raccogliendo i termini in α^2 ed α negli elementi di matrice (1) e (2) si ottiene

$$\begin{aligned}E &= \frac{1}{1+S} \left\{ \alpha^2 \left[\frac{1}{2} - \frac{S}{2} + (1+w)e^{-w} \right] + \right. \\ &\quad \left. -\alpha \left[1 + \frac{1}{w} - \frac{1}{w}(1+w)e^{-2w} + 2(1+w)e^{-w} \right] \right\}.\end{aligned}$$

Nel limite $R \rightarrow 0$ ovvero $w \rightarrow 0$ e $S \rightarrow 1$ si ha¹

$$E(0) \cong \frac{\alpha^2}{2} - 2\alpha.$$

Il miglior valore di α è

$$\partial_\alpha E(0) = 0 = \alpha - 2 \quad \text{da cui} \quad \alpha = 2.$$

Nel limite $R \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$ dunque

$$E(\infty) = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha.$$

Il miglior valore di α è

$$\partial_\alpha E(\infty) = 0 = \alpha - 1 \quad \text{da cui} \quad \alpha = 1.$$

¹ Il termine singolare $\frac{1}{w} - \frac{1}{w}(1+w)e^{-2w}$ si può trattare a parte e scrivere, per $w \ll 1$, come $\frac{1}{w} - \frac{1}{w}(1+w)(1-2w) = 1+2w$, che nel limite $w \rightarrow 0$ vale 1.

2.1.7 Problema

Si consideri lo ione molecolare H_2^+ nello stato fondamentale.

- a) Provare che l'orbitale molecolare LCAO costruito con orbitali atomici normalizzati $1s$ dell'atomo di H non soddisfa il teorema del viriale $\langle T \rangle = -\frac{\langle V \rangle}{2}$.
- b) Per quale valore del parametro α inserito nella funzione d'onda dell'orbitale atomico dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno $\frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{1/2}} e^{-\alpha r}$ l'uguaglianza $\langle T \rangle = -\langle V \rangle / 2$ è verificata?

Valgono i seguenti risultati in *u.a.* (vedi 2.3):

$$\langle a | \frac{1}{r_a} | a \rangle = 1; \quad \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle = 0.3776; \quad \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle = 0.289; \quad S = 0.4607,$$

dove $\langle \mathbf{r} | a \rangle$ e $\langle \mathbf{r} | b \rangle$ sono gli orbitali atomici dello stato fondamentale centrati rispettivamente sui due nuclei di H_2^+ , a e b .

Soluzione

- a) L'Hamiltoniano del sistema è $H = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} = T + V$; il calcolo dei valori medi conduce a:

Energia cinetica:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{1}{2(1+S)} \langle a+b | T | a+b \rangle = \frac{1}{(1+S)} [\langle a | T | a \rangle + \langle a | T | b \rangle] = \\ &= \frac{1}{1+S} \left[-E_{1s} + E_{1s}S + \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle \right] = \\ &= \frac{1}{1+S} \left[E_{1s}(S-1) + \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle \right] = 0.3823 \text{ u.a.}, \end{aligned}$$

dove $E_{1s} = -0.5 \text{ u.a.}$;

Energia potenziale:

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \frac{1}{2(1+S)} \langle a+b | V | a+b \rangle = \frac{1}{(1+S)} [\langle a | V | a \rangle + \langle a | V | b \rangle] = \\ &= \frac{1}{1+S} \left[-\langle a | \frac{1}{r_a} | a \rangle - \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle + \frac{1}{R} - \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle - \langle a | \frac{1}{r_b} | b \rangle + \frac{S}{R} \right] = \\ &= \frac{1}{1+S} \left[\left(\frac{1+S}{R} \right) - \langle a | \frac{1}{r_a} | a \rangle - \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle - 2 \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle \right], \end{aligned}$$

da cui si ottiene $\frac{\langle V \rangle}{2} = -0.4687 \text{ u.a.}$

Dunque $\langle T \rangle = -\frac{\langle V \rangle}{2}$ non è verificata.

- b) Come suggerito dal testo, si introduca il parametro α nella funzione d'onda, $\Psi_+ = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2(1+S)}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b})$. Il fattore di normalizzazione si determina imponendo $N^2 \frac{\alpha^3}{\pi} \int (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b})^2 d\mathbf{r} = 1$.
Per un generico operatore $\hat{\mathbf{O}}$ risulta

$$\langle \hat{\mathbf{O}} \rangle = \frac{\alpha^3}{2(1+S)} \frac{1}{\pi} \int (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b}) \hat{\mathbf{O}} (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b}) 4\pi r^2 dr.$$

Se $\hat{\mathbf{O}} = -\frac{\nabla^2}{2}$ si ottiene

$$\langle T(\alpha) \rangle = \alpha^2 \langle T(\alpha = 1) \rangle = \alpha^2 \langle T \rangle.$$

Se $\hat{\mathbf{O}} = V$ si ottiene

$$\langle V(\alpha) \rangle = \alpha \langle V(\alpha = 1) \rangle = \alpha \langle V \rangle.$$

Imponendo

$$\langle T(\alpha) \rangle = -\frac{\langle V(\alpha) \rangle}{2}$$

si trova

$$\alpha = -\frac{\langle V \rangle}{2 \langle T \rangle} = \frac{0.4687}{0.3823} = 1.23.$$

D'altra parte $\langle E(\alpha) \rangle = \langle T(\alpha) \rangle + \langle V(\alpha) \rangle = \alpha^2 \langle T \rangle + \alpha \langle V \rangle$ e la minimizzazione di $\langle E(\alpha) \rangle$ rispetto ad α conduce allo stesso risultato.

2.1.8 Problema

Una molecola di H_2^+ si trova in un campo elettrico uniforme $\mathbf{F}$, parallelo all'asse internucleare z . Si schematizzi, per semplicità, l'effetto del campo nel modello LCAO per una data distanza internucleare R .

- Qual è il criterio che assicura che il campo è una piccola perturbazione?
- Ci si aspetta che l'effetto Stark per campi piccoli sia lineare o quadratico?
- Trovare i livelli in presenza del campo. Verificare le risposte a) e b) e dire se l'effetto Stark comporta un aumento o una diminuzione della frequenza fondamentale.
- La soluzione comporta la polarizzazione della molecola da parte del campo. Da quale aspetto della soluzione si riconosce questo fatto ovvio?

Soluzione

- Se $W \approx FR$, R è la distanza internucleare e $\Delta E = E_-^0 - E_+^0$ è la distanza fra i livelli imperturbati, deve essere $W \ll \Delta E$.
- L'effetto Stark è quadratico, perchè gli stati imperturbati hanno parità definita.
- Sono descritti tre metodi risolutivi.²

I° metodo

Nel caso in esame $H = H_0 + zF$, dove $H_0 = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$.

Si calcolino gli elementi della matrice Hamiltoniana usando come funzioni di base gli orbitali atomici non ortogonali $\langle \mathbf{r}|a\rangle$ e $\langle \mathbf{r}|b\rangle$ centrati sui due nuclei di H_2^+ .

$$H_{aa} = \langle a|H_0 + Fz|a\rangle = \langle a|H_0|a\rangle + F\langle a|z|a\rangle = \alpha - F\frac{R}{2}.$$

L'integrale $\langle a|z|a\rangle$ si può ottenere con semplici considerazioni di simmetria evitando il lungo e tedioso calcolo che utilizza le coordinate confocali ellittiche. Infatti $\langle a|z|a\rangle = \langle a|z + \frac{R}{2}|a\rangle - \frac{R}{2} = -\frac{R}{2}$ in quanto il primo integrale del secondo membro è nullo in ragione della parità definita degli stati atomici. Analogamente si ha:

$$H_{bb} = \alpha + F\frac{R}{2} \text{ e } H_{ab} = H_{ba} = \langle a|H_0|b\rangle + F\langle a|z|b\rangle = \beta,$$

dove

² Nel metodo variazionale lineare, se $\phi = \sum_i c_i \phi_i$ è la funzione di prova e $\langle \phi_i|\phi_j\rangle = S_{ij}$ è l'integrale di sovrapposizione tra le funzioni di base, gli autovalori e gli autostati si ottengono risolvendo il problema secolare

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{Sc}$$

Se gli stati sono ortonormali la matrice di sovrapposizione viene sostituita dalla matrice identità (vedi appendice A.3).

$$2z_{ab} = \langle a|z|b\rangle + \langle b|z|a\rangle = \langle a+b|z|a+b\rangle - (\langle a|z|a\rangle + \langle b|z|b\rangle) = 0.$$

Infatti $\langle a|z|a\rangle = -\frac{R}{2}$, $\langle b|z|b\rangle = \frac{R}{2}$ e $\langle a+b|z|a+b\rangle = 0$ poiché se si scambia z in $-z$, $a \rightarrow b$ e $b \rightarrow a$, ovvero $|a+b\rangle$ ha parità definita.

Nota l'Hamiltoniana, essendo le funzioni di base non ortogonali, si può scrivere l'equazione secolare come

$$\begin{vmatrix} \alpha - W - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha + W - E \end{vmatrix} = 0,$$

dove $W = \frac{FR}{2}$ ed $S = \langle a|b\rangle$ è l'integrale di sovrapposizione.

I due autovalori si calcolano facilmente e sono:

$$E_{\pm} = \frac{(\alpha - \beta S) \mp \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2 - W^2)}}{1 - S^2}.$$

Essendo (per $W = 0$)

$$E_+^0 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \text{ e } E_-^0 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S},$$

la soluzione del determinante secolare può essere riscritta

$$E_{\pm} = \frac{E_+^0 + E_-^0}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(E_+^0 - E_-^0)^2 + \frac{4W^2}{1 - S^2}}.$$

Questo risultato conferma le risposte di cui ai punti a) e b). Infatti, per W piccolo,

$$E_{\pm} = E_{\pm}^0 \mp \frac{W^2}{(1 - S^2)\Delta E}$$

$[\Delta E = (E_-^0 - E_+^0) > 0]$ e la frequenza cresce.

II° Metodo

Si parte dalla base $\Phi_{\pm} = \frac{|a\rangle \pm |b\rangle}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$. In questa base l'Hamiltoniana H_0 è diagonale,

infatti $\langle \Phi_{\pm} | H_0 | \Phi_{\pm} \rangle = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} = E_{\pm}^0$ e $\langle \Phi_{\pm} | H_0 | \Phi_{\mp} \rangle = 0$.

Poiché $S_{ij} = \delta_{ij}$, il determinante secolare diviene

$$\begin{vmatrix} E_+^0 - E & -\frac{W}{\sqrt{1 - S^2}} \\ -\frac{W}{\sqrt{1 - S^2}} & E_-^0 - E \end{vmatrix} = 0,$$

la cui soluzione è

$$E_{\pm} = \frac{E_+^0 + E_-^0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_+^0 - E_-^0)^2 + \frac{4W^2}{1-S^2}}.$$

III° Metodo (approssimato)

Se W è piccolo si può applicare la teoria delle perturbazioni al secondo ordine (il primo ordine non dà contributo).

La correzione è $E_n^{(2)} = \sum F^2 \frac{|z_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0}$ (vedi appendice A.4). Ci sono solo due stati, E_+^0 ed E_-^0 , pertanto:

$$E_+^{(2)} \cong F^2 \frac{|\langle \Phi_+ | z | \Phi_- \rangle|^2}{E_+^0 - E_-^0} = -\frac{W^2}{(1-S^2) \Delta E}$$

$$E_-^{(2)} \cong F^2 \frac{|\langle \Phi_- | z | \Phi_+ \rangle|^2}{E_-^0 - E_+^0} = \frac{W^2}{(1-S^2) \Delta E}.$$

In definitiva

$$E_{\pm} \cong E_{\pm}^0 \mp \frac{W^2}{(1-S^2) \Delta E}.$$

- d) Ai due autovalori corrispondono due autovettori. Ad esempio, nel caso della base $(|a\rangle, |b\rangle)$ avremo $\Psi^{(i)} = c_1^{(i)} |a\rangle + c_2^{(i)} |b\rangle$. Le ampiezze sui due atomi sono diverse e la molecola risulta polarizzata.

2.1.9 Problema

Calcolare l'energia cinetica dello stato fondamentale della molecola H_2^+ nell'ipotesi in cui la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno sia una gaussiana.

Soluzione

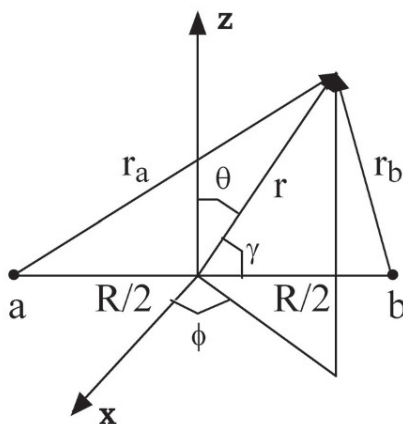


Fig. 2.1 Definizione delle coordinate usate per lo ione molecolare idrogeno

L'orbitale 1s normalizzato dell'atomo di idrogeno è dunque: $\psi_0(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$.

Integrale di sovrapposizione

Poiché

$$\mathbf{r}_a - \frac{\mathbf{R}}{2} = \mathbf{r} \quad \text{onde} \quad r_a^2 = \frac{R^2}{4} + r^2 + Rr \cos \gamma$$

$$\mathbf{r}_b + \frac{\mathbf{R}}{2} = \mathbf{r} \quad \text{onde} \quad r_b^2 = \frac{R^2}{4} + r^2 - Rr \cos \gamma,$$

sommando membro a membro si ottiene $r_a^2 + r_b^2 = \frac{R^2}{2} + 2r^2$ e quindi

$$\begin{aligned} S &= \langle \psi_0(r_a) | \psi_0(r_b) \rangle = \\ &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \int d\mathbf{r} e^{-\alpha(r_a^2 + r_b^2)} = \\ &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int dr e^{-\alpha\left(\frac{R^2}{2} + 2r^2\right)} r^2 = e^{-\alpha\frac{R^2}{2}}. \end{aligned}$$

Energia cinetica

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 \psi_0(r) &= \left(\frac{2}{r} \partial_r + \partial_r^2 \right) \psi_0(r) = \\
 &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{2}{r} \left(-2\alpha r e^{-\alpha r^2} \right) + \partial_r \left(-2\alpha r e^{-\alpha r^2} \right) \right] = \\
 &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left(-6\alpha e^{-\alpha r^2} + 4\alpha^2 r^2 e^{-\alpha r^2} \right).
 \end{aligned}$$

Lo stato fondamentale normalizzato della molecola è

$$\Phi_+ = N [\psi_0(r_a) + \psi_0(r_b)],$$

dove $N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$ e pertanto il valor medio dell'energia cinetica sullo stato fondamentale è

$$T = \langle \Phi_+ | \mathbf{T} | \Phi_+ \rangle = -N^2 [\langle \psi_0(r_a) | \nabla^2 | \psi_0(r_a) \rangle + \langle \psi_0(r_a) | \nabla^2 | \psi_0(r_b) \rangle].$$

I due integrali si calcolano separatamente:

$$\begin{aligned}
 &\langle \psi_0(r_a) | \nabla^2 | \psi_0(r_a) \rangle = \\
 &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int d\mathbf{r} e^{-\alpha r_a^2} \left(4\alpha^2 r_a^2 e^{-\alpha r_a^2} - 6\alpha e^{-\alpha r_a^2} \right) = -3\alpha
 \end{aligned} \tag{1}$$

dato che $d\mathbf{r}_a = d\mathbf{r}$.

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_0(r_a) | \nabla^2 | \psi_0(r_b) \rangle &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int d\mathbf{r} e^{-\alpha r_a^2} \left(4\alpha^2 r_b^2 e^{-\alpha r_b^2} - 6\alpha e^{-\alpha r_b^2} \right) = \\
 &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \left(4\alpha^2 \int d\mathbf{r} r_b^2 e^{-\alpha r_a^2} e^{-\alpha r_b^2} - 6\alpha \int d\mathbf{r} e^{-\alpha r_a^2} e^{-\alpha r_b^2} \right) = \\
 &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} 4\alpha^2 \int d\mathbf{r} r_b^2 e^{-\alpha r_a^2} e^{-\alpha r_b^2} - 6\alpha S.
 \end{aligned} \tag{2}$$

L'integrale nell'ultimo termine vale:

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r} r_b^2 e^{-\alpha r_a^2} e^{-\alpha r_b^2} &= \int d\mathbf{r} \left(\frac{R^2}{4} + r^2 - Rr \cos \gamma \right) e^{-\alpha \left(\frac{R^2}{2} + 2r^2 \right)} = \\
&= e^{-\alpha \frac{R^2}{2}} \int d\mathbf{r} \left(\frac{R^2}{4} + r^2 - Rr \cos \gamma \right) e^{-2\alpha r^2} = \\
&= e^{-\alpha \frac{R^2}{2}} \left[\frac{R^2}{4} \left(\frac{\pi}{2\alpha} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \frac{\pi^{3/2}}{(2\alpha)^{5/2}} \right]. \tag{3}
\end{aligned}$$

Il termine contenente $\cos \gamma$ fornisce contributo nullo essendo $\cos \gamma = \sin \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi + \cos \theta$. In virtù delle (1)-(3) si ottiene

$$T = N^2 (3\alpha + 6\alpha S - \alpha^2 S R^2 - 3\alpha S) = \frac{\alpha [3 + S(3 - \alpha R^2)]}{2(1 + S)}.$$

2.1.10 Problema

Sia $a = 1421.8 \text{ MHz}$ la separazione iperfine dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Anche per le molecole conviene esprimere l'interazione di contatto elettrone-protone in unità di a .

- Scrivere l'Hamiltoniano di spin H_{spin} per il termine elettronico fondamentale di H_2^+ usando la funzione d'onda del modello LCAO.
- Calcolare la separazione iperfine dei livelli rotazionali corrispondenti a momenti angolari L pari e dispari della molecola.

Soluzione

- Nell'atomo di idrogeno $H_{spin} = C |\psi_{1s}(0)|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$ dà luogo alla separazione $a = C |\psi_{1s}(0)|^2$, da cui $C = \frac{a}{|\psi_{1s}(0)|^2}$.

Per la molecola

$$H_{spin} = C |\Phi_g(0, R)|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_A + C |\Phi_g(R, 0)|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_B, \quad (1)$$

dove A e B indicano i due nuclei e si è fatto uso della seguente notazione

$$\Phi_g(r_a, r_b) = \frac{\psi_{1s}(r_a) + \psi_{1s}(r_b)}{\sqrt{2(1+S)}} \text{ con } \psi_{1s}(r_a) = \frac{e^{-r_a}}{\sqrt{\pi}}. \quad (2)$$

Al solito $\mathbf{r}_a$, $\mathbf{r}_b$ ed $\mathbf{R}$ sono, rispettivamente, i raggi vettori che dai nuclei A e B descrivono l'elettrone ed il vettore congiungente i nuclei; $S = 0.46$ è l'integrale di sovrapposizione. Va da sé che la (2) è funzione di una sola variabile, poiché $\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b = \mathbf{R}$. Assumendo la distanza internucleare di equilibrio $R_0 = 2.49 \text{ u.a.}$ (vedi 2.3), dalla (2) risulta

$$\Phi_g(0, R_0) = 0.357.$$

Per ragioni di simmetria la (1) può essere riscritta

$$H_{spin} = C |\Phi_g(0, R)|^2 \mathbf{S} \cdot (\mathbf{I}_A + \mathbf{I}_B) = a \frac{|\Phi_g(0, R)|^2}{|\psi_{1s}(0)|^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}, \quad (3)$$

dove $\mathbf{I}$ è lo spin nucleare totale.

- Dovendo la funzione d'onda molecolare essere antisimmetrica per lo scambio dei protoni, lo stato *para* ($I = 0$) ha L pari, mentre lo stato *orto* ($I = 1$) ha L dispari. Nello stato *para* non c'è separazione; nello stato *orto*, indicando con $\mathbf{F}$ la somma degli spin elettronici e nucleari si ha

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \frac{F^2 - I^2 - S^2}{2},$$

che vale $1/2$ per $F = 3/2$ e -1 per $F = 1/2$. Pertanto la separazione è

$$\delta E = \frac{3a}{2} \frac{|\Phi_g(0, R)|^2}{|\psi_{1s}(0)|^2}.$$

2.1.11 Problema

- Stimare la costante dell'accoppiamento iperfine (in MHz) dovuta all'interazione di contatto per lo stato fondamentale di H_2^+ . Assumere la distanza di equilibrio $R_0 = 2.49u.a.$
- Tenendo conto dei possibili stati di spin nucleare, descrivere l'effetto delle interazioni iperfini calcolando le eventuali frequenze di transizione.
- Spiegare perché non si hanno transizioni fra livelli di singoletto e tripletto nucleare.

Soluzione

- Nel modello LCAO, lo stato fondamentale dello ione H_2^+ è descritto, in unità atomiche, dall'orbitale molecolare

$$\Phi_g = \frac{\phi_a + \phi_b}{\sqrt{2(1+S)}}, \text{ dove } \phi_a = \frac{e^{-r_a}}{\sqrt{\pi}} \text{ e } S = e^{-R} \left(1 + R_0 + \frac{R_0^2}{3} \right).$$

Si trova $|\Phi_g(0, R_0)|^2 = 0.1278$, mentre per l'idrogeno atomico

$$|\psi_{1s}(0)|^2 = 0.3183.$$

La costante di accoppiamento per l'interazione di contatto è

$$a = \frac{4}{3} \mu_0 g_I \mu_B \mu_N |\psi(0)|^2,$$

dove g_I è il fattore di Landé del nucleo, μ_N il magnetone nucleare, μ_B il magnetone di Bohr e μ_0 la permeabilità magnetica del vuoto. La costante di accoppiamento a è proporzionale alla probabilità di trovare l'elettrone ns sul nucleo. Per lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno si calcola $a = 1421.8 MHz$ e quindi per lo ione molecolare idrogeno (H_2^+) si ottiene

$$a_{H_2^+} = \frac{|\Phi_g(0, R_0)|^2}{|\psi_{1s}(0)|^2} a = \frac{0.1278}{0.3183} a \approx 571 MHz.$$

- L'Hamiltoniano di spin è $H_{spin} = a(\mathbf{I}_a + \mathbf{I}_b) \cdot \mathbf{S}$; a seconda del valore di $\mathbf{I} = \mathbf{I}_a + \mathbf{I}_b$ si ha:

$I = 0$, lo stato ha $F = 1/2$, $H_{spin} = 0$ e non si ha separazione;

$I = 1$, lo stato ha $F = 3/2, 1/2$ ed è sei volte degenero.

Essendo

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \frac{F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)}{2},$$

il quartetto $F = 3/2$ sale di $a/2$ e il doppietto $F = 1/2$ scende di $-a$. La separazione è $\frac{3}{2}a_{H_2^+} = 856 \text{ MHz}$. Questa è la sola frequenza di transizione.

- c) Non si hanno transizioni fra stati con I diverso perché l'operatore di dipolo magnetico che causa la transizione è lineare nelle componenti di $\mathbf{I}$ e commuta con $\mathbf{I}^2$.

2.1.12 Problema

L'accumulo di carica negativa tra i due nuclei di una molecola biatomica assicura la formazione del legame. Questa carica non è ascrivibile all'uno o all'altro atomo ma si può pensare messa a disposizione dai due atomi per formare il legame. Mostrare, nell'approssimazione LCAO, che la densità di carica non è additiva fra i due atomi. Calcolare la frazione di carica su ciascun atomo e la frazione di carica di legame nel caso della molecola di idrogeno (H_2).

Soluzione

Lo stato legante di H_2 , che ospita i due elettroni della molecola, è

$$\Phi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_1 + \phi_2).$$

La densità di carica è

$$\rho(\mathbf{r}) = 2|\Phi_g|^2 = \frac{2}{2(1+S)} (\phi_1 + \phi_2)^2 = \frac{1}{1+S} (\phi_1^2 + \phi_2^2 + 2\phi_1\phi_2).$$

La carica totale risulta

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{1+S} (1 + 1 + 2S) = 2,$$

come ci si aspetta. L'integrale di sovrapposizione $S(R_0) = 0.75$, essendo $R_0 = 1.4$ u.a. la distanza internucleare di equilibrio. Questo significa che una frazione di carica $1/(1+S)$ si trova sull'atomo 1, una pari frazione sull'atomo 2, mentre la frazione $2S/(1+S)$ si trova tra i due nuclei ed è quella che determina il legame. Pertanto si ha

$$2S/(1+S) = 6/7 \text{ e } 1/(1+S) = 4/7.$$

Circa il 42.8% della carica totale si trova tra i due nuclei e il rimanente $2 \times 28.6\% = 57.2\%$ sta sui nuclei.

2.1.13 Problema

Si considerino due configurazioni elettroniche della molecola di idrogeno, la prima in cui i due elettroni si trovano nello orbitale legante (a) e la seconda in cui ambedue gli elettroni si trovano nell'orbitale antilegante (b). Siano $u_k = \psi_k \chi^\pm$ ($k = a, b$) gli spin orbitali. Combinando linearmente le due configurazioni (interazione delle configurazioni - *CI*) si migliora l'energia dello stato fondamentale della molecola.

- Scrivere la matrice Hamiltoniana in presenza di tale interazione in termini degli integrali rilevanti.
- Calcolare gli autovalori e gli autovettori nell'ipotesi che la differenza tra gli elementi di matrice diagonali sia molto maggiore del termine non diagonale.

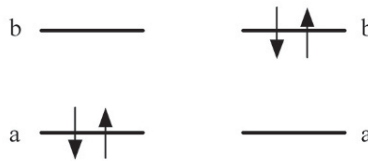


Fig. 2.2 Le due configurazioni elettroniche della molecola di idrogeno componenti la base minima nella teoria della Interazione delle Configurazioni

Soluzione

- La funzione d'onda interagente è data da $|\Phi\rangle = c_1 |a\bar{a}\rangle + c_2 |b\bar{b}\rangle$, dove ogni ket è un determinante 2×2 . Il problema variazionale richiede la soluzione dell'equazione agli autovalori $\mathbf{H}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{c}$, con

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle a\bar{a} | H | a\bar{a} \rangle & \langle a\bar{a} | H | b\bar{b} \rangle \\ \langle b\bar{b} | H | a\bar{a} \rangle & \langle b\bar{b} | H | b\bar{b} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2I_a + J_{aa} & K_{ab} \\ K_{ab} & 2I_b + J_{bb} \end{pmatrix},$$

dove gli elementi diagonali sono le energie delle due configurazioni non interagenti. Posto $\alpha = 2I_a + J_{aa}$, $\beta = 2I_b + J_{bb}$ e $\gamma = K_{ab}$, la diagonalizzazione di $\mathbf{H}$ fornisce gli autovalori

$$\epsilon_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(\alpha + \beta) \pm \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\gamma^2} \right].$$

- Secondo il testo $\gamma \ll |\alpha - \beta| = \beta - \alpha$ con $\alpha < 0$ e $\beta < 0$ e $|\alpha| > |\beta|$; sviluppando la radice al primo ordine si ottiene

$$\epsilon_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\alpha + \beta \pm \alpha \mp \beta \pm \frac{2\gamma^2}{\alpha - \beta} \right)$$

ovvero

$$\varepsilon_1 = \alpha - \frac{\gamma^2}{\beta - \alpha} \quad \text{e} \quad \varepsilon_2 = \beta + \frac{\gamma^2}{\beta - \alpha}.$$

L'autovalore ε_1 corrisponde all'orbitale legante ed ε_2 all'orbitale antilegante di H_2 . Come si vede, mentre lo stato legante si lega ulteriormente, lo stato antilegante si slega della stessa quantità. Gli autovettori si calcolano dal sistema

$$\begin{cases} \alpha c_1 + \gamma c_2 = \varepsilon_{1,2} c_1 \\ \gamma c_1 + \beta c_2 = \varepsilon_{1,2} c_2 \end{cases}$$

Nell'ambito dell'approssimazione suggerita dal testo, $\xi = \frac{\gamma}{\beta - \alpha} \ll 1$ e gli autovettori normalizzati risultano

$$\Phi^- = \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} (1, -\xi) \quad \text{e} \quad \Phi^+ = \sqrt{\frac{\xi^2}{1 + \xi^2}} (1, \xi^{-1}),$$

da cui si vede che $(\Phi^-, \Phi^+) = 0$. Esplicitando la base

$$\begin{cases} \Phi^- = \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} (|a\bar{a}\rangle - \xi |b\bar{b}\rangle) \approx \left(1 - \frac{\xi^2}{2}\right) |a\bar{a}\rangle - \xi |b\bar{b}\rangle \\ \Phi^+ = \sqrt{\frac{\xi^2}{1 + \xi^2}} (|a\bar{a}\rangle + \xi^{-1} |b\bar{b}\rangle) \approx \xi |a\bar{a}\rangle + \left(1 - \frac{\xi^2}{2}\right) |b\bar{b}\rangle \end{cases}.$$

Si noti come la configurazione $|b\bar{b}\rangle$ contribuisca poco a Φ^- e molto a Φ^+ e viceversa per la configurazione $|a\bar{a}\rangle$.

2.1.14 Problema

Si consideri l'Hamiltoniana della molecola H_2 , $H = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + r_{12}^{-1}$, dove $\hat{h}$ è l'Hamiltoniana di singolo elettrone.

- a) Scrivere la matrice H sulla base dei singoletti $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a\bar{b}\rangle - |\bar{a}b\rangle]$, $\Phi_1 = |a\bar{a}\rangle$, $\Phi_2 = |b\bar{b}\rangle$, dove a e b denotano gli spin-orbitali centrati sui protoni a e b e $|ab\rangle$ è un determinante di Slater. Si indichino con t gli integrali di tipo $\langle a|h|b\rangle$, con U gli integrali spaziali di tipo $\langle uu|\frac{1}{r_{12}}|uu\rangle$ e si assumano per semplicità nulli tutti gli altri integrali spaziali a due corpi e l'integrale di overlap.
- b) Calcolare l'energia dello stato fondamentale della molecola e dire per quale valore di U si realizza l'approssimazione di Heitler-London.

Soluzione

- a) L'Hamiltoniana della molecola è $H = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + r_{12}^{-1} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$. Si calcolino gli elementi di matrice sulla base dei singoletti cominciando da Φ_0 :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} (\langle a\bar{b} | - \langle \bar{a}b |) (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) (|a\bar{b}\rangle - |\bar{a}b\rangle) = \\ &= \langle a\bar{b} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) |a\bar{b}\rangle - \langle a\bar{b} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) |\bar{a}b\rangle. \end{aligned}$$

Il primo termine vale:

$$\begin{aligned} \langle a\bar{b} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) |a\bar{b}\rangle &= \langle a\bar{b} | \hat{O}_1 |a\bar{b}\rangle + \langle a\bar{b} | \hat{O}_2 |a\bar{b}\rangle = \\ &= \langle a | \hat{h} | a \rangle + \langle b | \hat{h} | b \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \langle mn | mn \rangle = \\ &= 2E_0 + \frac{1}{2} \sum_m (\langle ma | ma \rangle + \langle m\bar{b} | m\bar{b} \rangle) = \\ &= 2E_0 + \frac{1}{2} (\langle aa | aa \rangle + \langle \bar{b}a | \bar{b}a \rangle + \langle a\bar{b} | a\bar{b} \rangle + \langle \bar{b}\bar{b} | \bar{b}\bar{b} \rangle). \end{aligned}$$

Dato che il modello richiede che siano diversi da zero solo i termini $\langle uu|uu\rangle$ si ha

$$\langle a\bar{b} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) |a\bar{b}\rangle = 2E_0.$$

Il secondo termine vale

$$\langle a\bar{b} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) |\bar{a}b\rangle = \langle a\bar{b} | \hat{O}_1 |\bar{a}b\rangle + \langle a\bar{b} | \hat{O}_2 |\bar{a}b\rangle = \langle a\bar{b} | \bar{a}b \rangle = 0.$$

Pertanto

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = 2E_0.$$

Per quanto riguarda il secondo ed il terzo singoletto, si ha

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{1(2)} | H | \Phi_{1(2)} \rangle &= \langle u\bar{u} | \hat{O}_1 + \hat{O}_2 | u\bar{u} \rangle = 2 \langle u | h | u \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \langle mn | mn \rangle = \\
&= 2E_0 + \frac{1}{2} (\langle uu | uu \rangle + \langle u\bar{u} | u\bar{u} \rangle + \langle \bar{u}u | \bar{u}u \rangle + \langle \bar{u}\bar{u} | \bar{u}\bar{u} \rangle) = \\
&= 2E_0 + \langle uu | uu \rangle = 2E_0 + U,
\end{aligned}$$

dove $u = a, b$. Rimangono i termini fuori diagonale. E' immediato verificare che $\langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle = 0$, mentre per gli altri (tutti uguali) si ha:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | H | \Phi_1 \rangle &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_2 \rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle a\bar{b} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) | a\bar{a} \rangle + \langle b\bar{a} | (\hat{O}_1 + \hat{O}_2) | a\bar{a} \rangle),
\end{aligned}$$

dove i bra e ket determinantalni differiscono per uno spin-orbitale e pertanto (vedi 1.3)

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{2}} \left[2 \langle b | \hat{h} | a \rangle + \sum_n \langle \bar{b}n | \bar{a}n \rangle + \sum_n \langle bn | an \rangle \right] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (2t + \langle \bar{b}a | \bar{a}a \rangle + \langle b\bar{a} | a\bar{a} \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2t + 2 \langle ba | aa \rangle) = \sqrt{2}t.
\end{aligned}$$

In definitiva

$$H = \begin{pmatrix} 2E_0 & \sqrt{2}t & \sqrt{2}t \\ \sqrt{2}t & 2E_0 + U & 0 \\ \sqrt{2}t & 0 & 2E_0 + U \end{pmatrix}.$$

b) Dall'equazione secolare si trovano gli autovalori

$$\lambda_1 = 2E_0 + U; \quad \lambda_{2,3} = \frac{U}{2} + 2E_0 \pm \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2}$$

e lo stato fondamentale è

$$\lambda_3 = E_f = 2E_0 + \frac{U}{2} \left[1 - \sqrt{1 + 16 \left(\frac{t}{U} \right)^2} \right].$$

Lo stato fondamentale nell'approssimazione di Heitler e London è (vedi 2.3)

$$E_{HL} = 2E_0 + \frac{J}{1 + S^2} + \frac{K}{1 + S^2}.$$

Dalle approssimazioni proposte nel testo si ricava $J = K = S = 0$ e dunque $E_f = 2E_0$. Si vede che per $U \gg t$, cioè nel caso in cui la doppia occupazione del sito è

sfavorita, $\lambda_3 = E_{HL}$.

2.1.15 Problema

L'energia totale dello stato fondamentale della molecola H_2 , calcolata col metodo LCAO semplificato (tipo Hückel), è $E_0 = 2t$. L'approssimazione, tuttavia, sottovaluta la correlazione elettronica. Per migliorare questo schema si può aggiungere all'energia totale un termine, detto di Hubbard, che tien conto dell'interazione Coulombiana U che nasce quando i due elettroni si trovano sullo stesso sito atomico. In tal caso l'energia della molecola può essere scritta $E_0 = 2t + pU$, dove p rappresenta la probabilità che i due elettroni si trovino sullo stesso sito.

Assumendo una funzione d'onda della forma $\Psi_0 = N(\Phi_{cov} + q\Phi_{ion})$, con $q = 0.23$, e sapendo che $E_0 = -0.147 u.a.$, si chiede di:

- Esprimere Φ_{cov} e Φ_{ion} per mezzo delle funzioni d'onda atomiche centrate sui siti e determinare N ;
- Calcolare l'energia di interazione a due corpi U ;
- Dimostrare che $p = q^2$;
- Calcolare t .

Soluzione

- a) $\Psi_0 = N(\Phi_{cov} + q\Phi_{ion})$, dove $\Phi_{cov} = \frac{1}{\sqrt{2}}(ab + ba)$ e $\Phi_{ion} = \frac{1}{\sqrt{2}}(aa + bb)$.

Ψ_0 si può riscrivere nella forma equivalente $\Psi_0 = c_0\varphi_0 + c_1(\varphi_1 + \varphi_2)$, con $\varphi_0 = ab + ba$, $\varphi_1 = aa$ e $\varphi_2 = bb$, a patto di porre $N = \sqrt{2}c_0$ e $q = \frac{c_1}{c_0}$.

Il fattore di normalizzazione è, di conseguenza, $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = N^2(1 + q^2) = 1$, da cui $N = \frac{1}{\sqrt{1+q^2}}$.

b)
$$U = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{1,2}} = \frac{5}{16} u.a..$$

- c) Per definizione, p è il quadrato del coefficiente che determina il peso della parte ionica (comunque si scelga di scrivere Ψ_0) rispetto alla parte covalente, cioè $p = q^2 = (0.23)^2 = 0.0529$.

- d) Noto il valore di E_0 , è facile determinare

$$t = \frac{1}{2}(E_0 - pU) = \frac{1}{2}(-0.147 - \frac{5}{16}0.0529) = -0.082 u.a. = -2.22 eV.$$

2.1.16 Problema

Due atomi di idrogeno si trovano a distanza R . L'Hamiltoniana del sistema è

$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}}$$

dove H_1 ed H_2 sono le Hamiltoniane degli atomi isolati. Determinare l'energia di interazione tra i due atomi nel caso $R \gg a_0$. Si assuma valida, per semplicità, l'approssimazione $|E_1| \gg |E_n|$ per ogni $n \neq 1$, dove E_1 ed E_n sono, rispettivamente, le energie dello stato fondamentale e degli stati eccitati dell'atomo di idrogeno.

Soluzione

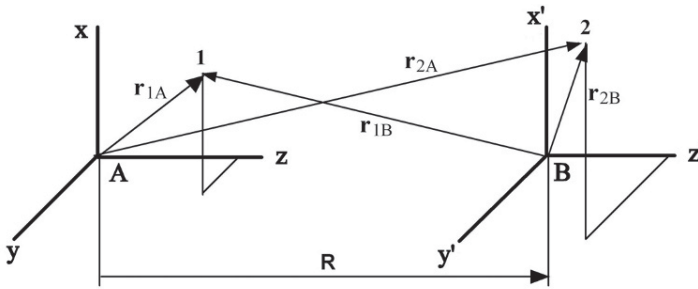


Fig. 2.3 Coppia di atomi di idrogeno separata da una distanza R

Con l'aiuto della figura si può verificare che valgono le seguenti relazioni:

$$\mathbf{r}_{1B} = \mathbf{r}_{1A} - \mathbf{R}, \quad \mathbf{r}_{2A} = \mathbf{r}_{2B} + \mathbf{R}, \quad \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{2B} - \mathbf{r}_{1A} + \mathbf{R},$$

e quindi

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{1A} &\equiv (x_1, y_1, z_1), \quad \mathbf{r}_{1B} \equiv (x_1, y_1, z_1 - R), \\ \mathbf{r}_{2B} &\equiv (x_2, y_2, z_2), \quad \mathbf{r}_{2A} \equiv (x_2, y_2, z_2 + R) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{1B}} &= \frac{1}{\left[x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2\right]^{1/2}}, \\ \frac{1}{r_{2A}} &= \frac{1}{\left[x_2^2 + y_2^2 + (z_2 + R)^2\right]^{1/2}}, \\ \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{\left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1 + R)^2\right]^{1/2}}.\end{aligned}$$

$R \gg a_0$ e dato che $(1 + \varepsilon)^{-n} \cong 1 - n\varepsilon + \frac{n(n+1)}{2}\varepsilon^2 + \dots$, si ha

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{1B}} &= \frac{1}{\left[x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 + R^2 - 2z_1R\right]^{1/2}} = \frac{1}{\left[r_{1A}^2 - 2z_1R + R^2\right]^{1/2}} = \\ &= \frac{1}{R\left(1 + \frac{r_{1A}^2 - 2z_1R}{R^2}\right)^{1/2}} \cong \frac{1}{R}\left(1 - \frac{r_{1A}^2 - 2z_1R}{2R^2} + \frac{3}{2}\frac{z_1^2}{R^2}\right).\end{aligned}$$

Analogamente

$$\frac{1}{r_{2A}} \cong \frac{1}{R}\left(1 - \frac{r_{2B}^2 + 2z_2R}{2R^2} + \frac{3}{2}\frac{z_2^2}{R^2}\right),$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{\left[r_{1A}^2 + r_{2B}^2 + R^2 - 2(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2) + 2R(z_2 - z_1)\right]^{1/2}} = \\ &= \frac{1}{R\left[1 + \frac{r_{1A}^2 + r_{2B}^2 - 2(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2) + 2R(z_2 - z_1)}{R^2}\right]^{1/2}} = \\ &\cong \frac{1}{R}\left[1 - \frac{r_{1A}^2 + r_{2B}^2 - 2(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2) + 2R(z_2 - z_1)}{2R^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2}\frac{(z_2 - z_1)^2}{R^2}\right].\end{aligned}$$

Dunque

$$\begin{aligned}H' &= \frac{1}{R} + \frac{1}{R} - \frac{r_{1A}^2 + r_{2B}^2 - 2(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2) + 2R(z_2 - z_1)}{2R^3} + \\ &+ \frac{3}{2}\frac{(z_2 - z_1)^2}{R^3} - \frac{1}{R} + \frac{r_{1A}^2 - 2z_1R}{2R^3} - \frac{3}{2}\frac{z_1^2}{R^3} - \frac{1}{R} + \frac{r_{2B}^2 + 2z_2R}{2R^3} - \frac{3}{2}\frac{z_2^2}{R^3} = \\ &= \frac{x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2}{R^3} - 3\frac{z_1z_2}{R^3} = \frac{x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2}{R^3}.\end{aligned}$$

Nota l'Hamiltoniana d'interazione, si può calcolare l'energia tramite la teoria delle perturbazioni. Lo stato fondamentale è descritto dalla funzione d'onda $|1s(1)1s(2)\rangle$. Al primo ordine $\langle 1s(1)1s(2)|H'|1s(1)1s(2)\rangle = 0$ per parità. Il secondo ordine fornisce

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{n_1, n_2} ' \frac{|\langle 1_1 1_2 | H' | n_1 n_2 \rangle|^2}{|E_{1,1} - E_{n_1, n_2}|} \cong \frac{1}{2E_1} \sum_{n_1, n_2} |\langle 1_1 1_2 | H' | n_1 n_2 \rangle|^2 = \\ &= \frac{1}{2E_1} \sum_{n_1, n_2} \langle 1_1 1_2 | H' | n_1 n_2 \rangle \langle n_1 n_2 | H' | 1_1 1_2 \rangle = \frac{1}{2E_1} \langle 1_1 1_2 | H'^2 | 1_1 1_2 \rangle. \end{aligned}$$

La somma primata può essere sostituita dalla somma su tutti gli stati grazie al risultato del primo ordine e conseguentemente si può fare uso della relazione di completezza. Il solo contributo non nullo viene dai termini

$$\langle 1s | x^2 | 1s \rangle = \langle 1s | y^2 | 1s \rangle = \langle 1s | z^2 | 1s \rangle = \frac{1}{3} \langle 1s | r^2 | 1s \rangle = \frac{1}{3} I$$

e si ottiene

$$E^{(2)} = \frac{1}{2E_1 R^6} \left(\frac{I^2}{9} + \frac{I^2}{9} + 4 \frac{I^2}{9} \right) = \frac{I^2}{3E_1} \frac{1}{R^6} = \frac{3}{E_1} \frac{1}{R^6},$$

poiché $I = \langle 1s | r^2 | 1s \rangle = 3$.

2.1.17 Problema

Si consideri un semplice modello unidimensionale di una molecola in cui avviene una transizione ottica con trasferimento di carica. Sia $\psi_i(x)$ l'orbitale iniziale della transizione con ampiezza costante in un intervallo di larghezza a centrato in $x = 0$. Come orbitale finale $\psi_f(x)$ si usa la stessa funzione d'onda traslata di R . Calcolare l'intensità della transizione e discuterne l'andamento in funzione di R .

Soluzione

Le autofunzioni normalizzate sono:

$$\psi_i(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \quad -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$$

$$\psi_f(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \quad R - \frac{a}{2} \leq x \leq R + \frac{a}{2}.$$

L'elemento di matrice di dipolo, diverso da 0 per $R \leq a$, si scrive

$$\mu_{if} = -e \int_{R-a/2}^{a/2} \psi_i^*(x) x \psi_f(x) dx = -\frac{e}{2a} x^2 \Big|_{R-a/2}^{a/2} = -\frac{eR}{2} \left[1 - \frac{R}{a} \right]$$

e si può interpretare come dovuto allo spostamento di una carica efficace $-\frac{e}{2} \left[1 - \frac{R}{a} \right]$ ad una distanza R .

L'intensità della transizione è proporzionale a

$$I \propto |\mu_{if}|^2 = \frac{e^2 R^2}{4} \left[1 - \frac{R}{a} \right]^2.$$

Essa è nulla per $R = 0$ perché lo spostamento è nullo e per $R = a$ perché è nulla la carica efficace, mentre è massima per $R = a/2$.

2.1.18 Problema

Un atomo di elio ed un protone si trovano a distanza $R \gg 1 \text{ u.a.}$ lungo l'asse z , e la sovrapposizione fra le funzioni d'onda fondamentali dell'idrogeno e dell'elio è trascurabile. Un'onda elettromagnetica polarizzata lungo tale asse eccita la transizione fra gli stati fondamentali elettronici $He + H^+ \rightarrow He^+ + H$.

- Qual è l'energia minima che deve avere il fotone perché la transizione sia possibile?
- Usando una semplice funzione d'onda per l'orbitale dell'elio, scrivere la forza dell'oscillatore, f , della transizione in funzione di R .
- Calcolare esplicitamente f all'energia minima, limitandosi ai termini dominanti per $R \gg 1$.

Soluzione

- L'energia di ionizzazione dell'atomo di elio è $I_{He} = 0.9 \text{ u.a.} = 24.6 \text{ eV}$, mentre per l'atomo di idrogeno $I_H = 0.5 \text{ u.a.} = 13.6 \text{ eV}$, quindi l'energia della radiazione è $\hbar\omega \geq 0.4 \text{ u.a.} = 10.9 \text{ eV}$.

- La forza dell'oscillatore è $f = \frac{2m\omega}{3\hbar} |\langle z \rangle|^2$ dove l'elemento di matrice, essendo

$\psi_{He} = \sqrt{\frac{Z_e^3}{\pi}} e^{-Z_e r_{He}}$, con $Z_e = 27/16$, e $\psi_H = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r_H}$, si scrive

$$\langle z \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{Z_e^{3/2}}{\pi} z e^{-Z_e r_{He} - r_H}.$$

Esprimendo l'elemento di matrice in coordinate confocali ellittiche, $\xi = \frac{r_{He} + r_H}{R}$, $\eta = \frac{r_{He} - r_H}{R}$, da cui $z = \frac{R}{2} \xi \eta$, si ha

$$\langle z \rangle = \frac{Z_e^{3/2}}{\pi} \frac{R}{2} 2\pi \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) \xi \eta e^{-Z_e r_{He} - r_H}. \quad (1)$$

Inserendo nella (1) $r_{He} = (\xi + \eta)R/2$ e $r_H = (\xi - \eta)R/2$, l'esponente diventa $-p\xi - q\eta$, con $p = (Z_e + 1)R/2$, $q = (Z_e - 1)R/2$. Pertanto

$$\langle z \rangle = 2Z_e^{3/2} \left(\frac{R}{2}\right)^4 \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta (\xi^2 - \eta^2) \xi \eta e^{-p\xi - q\eta}.$$

- c) Nel calcolo dell'integrale si trascurano le potenze -3 e -4 di p e q ; i termini dominanti sono quelli in $e^{-p+q} = e^{-R}$, molto più grandi di quelli in e^{-p-q} . Si arriva così a

$$\begin{aligned}\langle z \rangle &\approx 2 \left(\frac{R}{2} \right)^4 Z_e^{3/2} e^{-R} \left[- \left(\frac{1}{p} + \frac{3}{p^2} \right) \left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q^2} \right) + \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{p^2} \right) \left(\frac{1}{q} - \frac{3}{q^2} \right) \right] = \\ &= -4 \left(\frac{R}{2} \right)^4 Z_e^{3/2} e^{-R} \left[\frac{p+q}{p^2 q^2} \right] = -\frac{4 Z_e^{5/2} e^{-R} R}{(Z_e^2 - 1)^2}.\end{aligned}$$

Sostituendo i valori numerici si ottiene $f \simeq 5R^2 e^{-2R}$.

2.1.19 Problema

Il metodo FEMO (Free Electron Molecular Orbital) è una semplice approssimazione ai livelli di valenza dovuti a legami π in idrocarburi a doppi legami coniugati. La prescrizione è quella di considerare una scatola unidimensionale di lunghezza $L = [N + 1]a \text{ \AA}$, dove N è il numero atomi di carbonio coniugati ed $a = 1.2 \text{ \AA}$ è la distanza di legame $C - C$; ogni C contribuisce con il suo elettrone p_z . Determinare la frequenza della transizione fondamentale dello spettro di assorbimento ottico del butadiene $CH_2 = CH - CH = CH_2$.

Soluzione

Per la molecola in esame $N = 4$ e $L = 6 \text{ \AA} \cong 11.3 \text{ u.a.}$. Poiché $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$ i primi tre livelli sono:

$$E_1 \cong 0.039 \text{ u.a.},$$

$$E_2 \cong 0.155 \text{ u.a.},$$

$$E_3 \cong 0.351 \text{ u.a.}.$$

Dei quattro orbitali delocalizzati π che si possono formare dalla combinazione lineare dei quattro orbitali p_z centrati sugli atomi di carbonio, i primi due sono occupati dai quattro elettroni p_z ; il terzo è vuoto e costituisce l'orbitale antilegante. La frequenza fondamentale di assorbimento è data da

$$\Delta E = E_3 - E_2 = 0.196 \text{ u.a.} = 5.3 \text{ eV}$$

ovvero

$$\nu = \Delta E / h = 1.28 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

2.1.20 Problema

Si consideri la reazione $H_2 + H \rightarrow (HHH)^* \rightarrow H + H_2$. Il complesso attivato, $(HHH)^*$, consiste di tre atomi di idrogeno allineati. Sapendo che la barriera di attivazione della reazione è $10.5 Kcal/mole$ e che l'integrale di salto per la molecola H_2 vale $t = -0.5 eV$ stimare, nell'approssimazione di Hückel, l'integrale di salto t' del complesso attivato.

Soluzione

La reazione di scambio di un atomo di idrogeno avviene previa formazione di un complesso attivato la cui energia è di $10.5 Kcal/mole$ rispetto a quella del sistema molecola-atomo di idrogeno isolati. È necessario determinare le energie totali dei due sistemi e si può scegliere come zero dell'energia quella dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, $E_H = 0$.

Sistema $H_2 + H$:

L'energia totale, in questo caso, è $E_{H+H_2} = E_H + E_{H_2} = E_{H_2}$. L'applicazione del modello di Hückel alla molecola di idrogeno porta all'equazione secolare

$$\begin{vmatrix} -\epsilon & t \\ t & -\epsilon \end{vmatrix} = \epsilon^2 - t^2 = 0$$

e quindi $\epsilon_{1,2} = \pm t$ da cui $E_{H_2} = 2t$.

Sistema $(HHH)^*$:

Analogamente l'equazione secolare

$$\begin{vmatrix} -\epsilon & t' & 0 \\ t' & -\epsilon & t' \\ 0 & t' & -\epsilon \end{vmatrix} = \epsilon^3 - 2\epsilon t'^2 = 0,$$

permette di determinare l'energia totale del complesso attivato:

$$\begin{cases} \epsilon_1 = 0 \\ \epsilon_{2,3} = \pm \sqrt{2}t', \end{cases}$$

da cui $E_{(HHH)^*} = 2\sqrt{2}t'$. Si può a questo punto calcolare il valore di t' . Essendo $\Delta E = 2\sqrt{2}t' - 2t = 10.5 Kcal/mole$, si ha

$$t' = \frac{2t + \Delta E}{2\sqrt{2}} = -0.194 eV,$$

dove si è fatto uso della conversione $1 Kcal/mole = 0.043 eV/atomo$.

2.1.21 Problema

Si consideri una ipotetica molecola composta da tre atomi monovalenti posti ai vertici di un triangolo equilatero. Calcolare l'energia della molecola nell'ambito del modello LCAO. Determinare inoltre la frazione di carica su e tra ogni atomo nello stato fondamentale della molecola. L'orbitale di valenza dell'atomo i -esimo è ϕ_i , e l'integrale di sovrapposizione è $S = (\phi_i, \phi_j)$. L'integrale di salto, t , soddisfa la condizione $t < \alpha S$, con $\alpha = (\phi_i, H \phi_i)$.

Soluzione

L'equazione secolare è

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & t - S\varepsilon & t - S\varepsilon \\ t - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon & t - S\varepsilon \\ t - S\varepsilon & t - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - \varepsilon)^3 + 2(t - S\varepsilon)^3 - 3(\alpha - \varepsilon)(t - S\varepsilon)^2 = 0,$$

le cui soluzioni sono:

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + 2t}{1 + 2S}; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \frac{\alpha - t}{1 - S}.$$

Pertanto l'energia della molecola è

$$E = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 3 \frac{\alpha + t(1 - 2S)}{(1 + 2S)(1 - S)}.$$

Per determinare le frazioni di carica su e tra gli atomi è necessario determinare gli autostati normalizzati. Si verifica che questi sono

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{3(1 + 2S)}} (1, 1, 1) \quad \text{per l'autovalore } \varepsilon_1$$

$$\begin{cases} u_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (1, 0, -1) \\ u_3 = \frac{1}{\sqrt{6(1 - S)}} (-1, 2, -1) \end{cases} \quad \text{per gli autovalori } \varepsilon_2 \text{ e } \varepsilon_3.$$

Questi stati sono espressi nella base, non ortogonale, di sito (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) . Perché u_2 ed u_3 sono degeneri, si calcola la densità di carica per le due configurazioni $(2u_1u_2)$ e $(2u_1u_3)$ e poi si media:

$$\begin{aligned}
2u_1^2 &= 2N_1^2 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)^2 = \\
&= \frac{2}{3(1+2S)} [\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2 + 2(\phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_3 + \phi_2\phi_3)] \\
u_2^2 &= N_2^2 (\phi_1 - \phi_3)^2 = \frac{1}{2(1-S)} [\phi_1^2 + \phi_3^2 - 2\phi_1\phi_3] \\
u_3^2 &= N_3^2 (-\phi_1 + 2\phi_2 - \phi_3)^2 = \\
&= \frac{1}{6(1-S)} [\phi_1^2 + 4\phi_2^2 + \phi_3^2 - 4\phi_1\phi_2 + 2\phi_1\phi_3 - 4\phi_2\phi_3],
\end{aligned}$$

dove N_k sono le costanti di normalizzazione. La densità di carica è

$$\rho = \frac{1}{2} (2u_1^2 + u_2^2 + 2u_1^2 + u_3^2) = \frac{1}{2} (4u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) = 2u_1^2 + \frac{1}{2} (u_2^2 + u_3^2).$$

Per determinare la frazione di carica sul singolo atomo basta calcolare il coefficiente di uno dei ϕ_i^2 , mentre per la frazione di carica tra gli atomi quello di una coppia $\phi_i\phi_j$ e moltiplicarlo per S . Si trova:

$$\begin{aligned}
\text{sugli atomi: } & \frac{1}{(1-S)(1+2S)} \\
\text{tra gli atomi: } & \frac{S(1-2S)}{(1-S)(1+2S)}.
\end{aligned}$$

Un modo equivalente di arrivare al risultato è il seguente: gli stati u_2 ed u_3 sono degeneri e quindi conviene dar loro una forma più simmetrica, ovvero

$$\begin{aligned}
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u_2 + u_3) \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u_2 - u_3).
\end{aligned}$$

In questo caso $\psi_2^2 = \psi_3^2$. Posto $u_1 = \psi_1$, la densità di carica diviene

$$\rho = 2\psi_1^2 + \psi_2^2 = 2\psi_1^2 + \psi_3^2 = 2u_1^2 + \frac{1}{2} (u_2^2 + u_3^2),$$

dato che $(u_2, u_3) = 0$.

2.1.22 Problema

Trovare i livelli di particella singola e l'energia E_0 dello stato fondamentale della molecola Li_3 in cui gli atomi sono disposti secondo le geometrie riportate nel disegno (triangolo equilatero e lineare). Si proceda secondo un approccio alla Hückel considerando solo gli elettroni di valenza e le sole interazioni tra primi vicini attraverso l'integrale di salto $t < 0$. I termini diagonali dell'Hamiltoniana possono essere posti uguali a 0, fissando così l'origine delle energie. Quale struttura è più stabile secondo questo semplice modello?

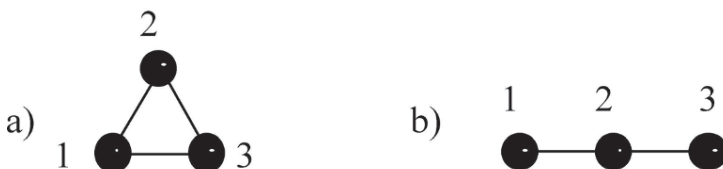


Fig. 2.4 Geometrie della molecola Li_3 : a) triangolo equilatero, b) lineare

Soluzione

a) L'equazione secolare è

$$\begin{vmatrix} -\lambda & t & t \\ t & -\lambda & t \\ t & t & -\lambda \end{vmatrix} = -\lambda^3 + 3\lambda t^2 + 2t^3 = 0.$$

Prendendo $\lambda = -t$ il determinante è evidentemente nullo: rimane da risolvere l'equazione di secondo grado $\lambda^2 - \lambda t - 2t^2 = 0$, ed è facile determinare tutti e tre gli autovalori:

$$\lambda_1 = -t, \lambda_2 = -t, \lambda_3 = 2t.$$

L'autovalore più basso è $2t$; esso può ricevere due elettroni, mentre il terzo si dispone in uno degli stati con autovalore $-t$. Pertanto $E_0^{(\Delta)} = 3t$.

b) Nel caso della molecola lineare l'equazione secolare è

$$\begin{vmatrix} -\lambda & t & 0 \\ t & -\lambda & t \\ 0 & t & -\lambda \end{vmatrix} = -\lambda^3 + 2\lambda t^2 = 0.$$

Le radici sono $\lambda_1 = -t\sqrt{2}, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = t\sqrt{2}$ e pertanto $E_0^{(-)} = 2\sqrt{2}t$.

La molecola è meno legata nella geometria lineare.

2.1.23 Problema

Una struttura molecolare ideale è costituita da quattro atomi uguali con un elettrone per atomo disposti ai vertici di un quadrato e un'altra struttura da una disposizione a piramide a base triangolare. Detto $t < 0$ l'integrale di salto, dire:

- Quale delle due strutture è più stabile;
- Quale lo è, nel caso in cui si ionizzi il livello occupato più esterno. Discutere il risultato.

N.B. Si usi un approccio alla Hückel.

Soluzione

Il modello LCAO in cui l'integrale di sovrapposizione è una delta di Dirac porta alle seguenti matrici Hamiltoniane:

Caso della struttura quadrata:

$$H_q = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 \end{pmatrix}.$$

Caso della piramide:

$$H_p = \begin{pmatrix} 0 & t & t & t \\ t & 0 & t & t \\ t & t & 0 & t \\ t & t & t & 0 \end{pmatrix}.$$

La diagonalizzazione fornisce i seguenti autovalori:

$$\begin{aligned} \{E_q\} &= (2t, 0, 0, -2t) \\ \{E_p\} &= (3t, -t, -t, -t). \end{aligned}$$

Essendo $t < 0$ e disponendo gli atomi di un solo elettrone, l'energia totale è, per ambedue le strutture: $E_T = 4t$. In altre parole gli atomi tendono a disporsi indifferentemente nell'una o nell'altra struttura. Tuttavia la ionizzazione porta ad una diversa situazione; l'energia totale per la struttura planare risulta ancora $E_{T(q)} = 4t$, perché si estrae un elettrone da uno stato non legante, mentre per la struttura piramidale $E_{T(p)} = 5t$. Dunque subito dopo la ionizzazione, in assenza di barriera di attivazione, la struttura quadrata si trasforma nella struttura piramidale.

2.1.24 Problema

- a) Calcolare, nell'ambito del modello LCAO, i livelli e gli orbitali della molecola lineare BeH_2 , trascurando l'interazione tra i due atomi di idrogeno e tutti gli integrali di sovrapposizione. Assumere come livelli imperturbati $E_H = -13.6eV$ per il livello $1s$ dell'idrogeno e $E_{Be} = -9.3eV$ per il livello $2s$ del berillio e scrivere la matrice Hamiltoniana trascurando l'ibridizzazione.
- b) Vi sono transizioni permesse di dipolo per radiazione polarizzata lungo l'asse della molecola?
- c) Trovare i numeri di occupazione dei livelli e, in funzione di t , l'energia di formazione della molecola.

Soluzione

- a) Detto t l'integrale di salto tra primi vicini, l'equazione secolare è

$$\begin{vmatrix} E_H - \varepsilon & t & 0 \\ t & E_{Be} - \varepsilon & t \\ 0 & t & E_H - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

da cui

$$(E_H - \varepsilon) [(E_H - \varepsilon)(E_{Be} - \varepsilon) - 2t^2] = 0.$$

Gli autovalori della (1) sono:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= E_H \\ \varepsilon_{2,3} &= \frac{1}{2} \left[E_H + E_{Be} \pm \sqrt{(E_H - E_{Be})^2 + 8t^2} \right]. \end{aligned}$$

Ad ε_1 corrisponde lo stato non legante $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, -1)$, mentre ad $\varepsilon_{2,3}$ gli stati antilegante e legante $\psi_{2,3} = N \left(1, \frac{\varepsilon_{2,3} - E_H}{t}, 1 \right)$ con fattore di normalizzazione

$$N^2 = \frac{t^2}{2t^2 + (\varepsilon_{2,3} - E_H)^2}.$$

- b) Se z è l'asse internucleare, lo stato non legante è dispari per $z \rightarrow -z$, mentre gli stati legante ed antilegante sono pari. Le transizioni ottiche sono permesse solo tra stati di opposta parità.
- c) Ci sono due elettroni nello stato legante e due in quello non legante. Questi ultimi elettroni non contribuiscono all'energia di formazione molecola che è

$$\begin{aligned} 2E_{Be} + 2E_H - 2 \frac{1}{2} \left[E_H + E_{Be} - \sqrt{(E_H - E_{Be})^2 + 8t^2} \right] - 2E_H = \\ = E_{Be} - E_H + \sqrt{(E_H - E_{Be})^2 + 8t^2} > 0. \end{aligned}$$

2.1.25 Problema

La molecola triangolare C_3H_3 contiene orbitali π delocalizzati e può essere trattata col metodo di Hückel. Determinare:

- I livelli di energia in funzione dell'integrale di salto t ;
- L'energia totale della molecola;
- Gli orbitali molecolari;
- La simmetria degli orbitali molecolari stabilendo se hanno nodi e dove si trovano.

Soluzione

- a) Scrivendo l'energia di un orbitale molecolare $E = \alpha + 2t \cos ka$ con α integrale di Coulomb, t integrale di salto e $k = \frac{2\pi}{3a}n$ ($n = 1, 2, 3$), si calcolano gli autovalori

$$E_1 = \alpha - t, \quad E_2 = \alpha - t, \quad E_3 = \alpha + 2t.$$

Siccome $t < 0$, lo stato fondamentale della molecola è E_3 e contiene 2 elettroni di spin opposto, mentre E_1 ed E_2 sono degeneri e contengono l'altro elettrone.

- b) L'energia totale della molecola è $E_T = 2\alpha + 4t + \alpha - t = 3\alpha + 3t$.
- c) Gli orbitali molecolari in forma complessa sono

$$\psi_n = \sum_{l=1}^3 e^{-ikal} \phi_l = \sum_{l=1}^3 e^{-i\frac{2\pi}{3}nl} \phi_l,$$

con n che corre da 1 a 3. Esplicitamente:

$$\psi_1 = \sum_{l=1}^3 e^{-i\frac{2\pi}{3}l} \phi_l = e^{-i\frac{2\pi}{3}} \phi_1 + e^{-i\frac{4\pi}{3}} \phi_2 + e^{-2\pi i} \phi_3 =$$

$$= \left(-\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \phi_1 + \left(-\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \phi_2 + \phi_3$$

$$\psi_2 = \sum_{l=1}^3 e^{-i\frac{4\pi}{3}l} \phi_l = e^{-i\frac{4\pi}{3}} \phi_1 + e^{-i\frac{8\pi}{3}} \phi_2 + e^{-4\pi i} \phi_3 =$$

$$= \left(-\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \phi_1 + \left(-\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \phi_2 + \phi_3$$

$$\psi_3 = \sum_{l=1}^3 e^{-i2\pi l} \phi_l = e^{-2\pi i} \phi_1 + e^{-4\pi i} \phi_2 + e^{-6\pi i} \phi_3 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3.$$

d) Gli stati degeneri si possono combinare linearmente a formare due stati reali.

$$\begin{aligned}\psi'_1 &= \psi_1 + \psi_2 = 2\phi_3 - \phi_1 - \phi_2 \\ \psi'_2 &= \frac{1}{i}(\psi_2 - \psi_1) = \sqrt{3}(\phi_1 - \phi_2)\end{aligned}$$

e normalizzando si ottiene:

$$\begin{aligned}\psi_1^{(R)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_3 - \phi_1 - \phi_2) \\ \psi_2^{(R)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \\ \psi_3^{(R)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3),\end{aligned}$$

dove (R) segnala che sono in forma reale.

Gli orbitali $\psi_1^{(R)}$ e $\psi_2^{(R)}$ hanno un piano nodale mentre $\psi_3^{(R)}$ non ha piani nodali come si addice allo stato fondamentale.

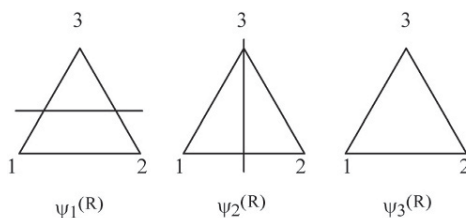


Fig. 2.5 Simmetria degli orbitali molecolari della molecola triangolare C_3H_3

2.1.26 Problema

Nel caso di gusci pieni, la densità di carica di una molecola si può scrivere:

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \text{ dove } \psi_a(r) \text{ sono gli orbitali molecolari.}$$

Se $\psi_a(r) = \sum_v c_{va} \phi_v(r)$, dove $\phi_v(r)$ è una opportuna base, è facile verificare che

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r), \text{ dove } P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} c_{\mu a} c_{\nu a}^* \text{ è detta matrice densità.}$$

Nel caso della molecola di Benzene, nell'ambito dell'approssimazione di Hückel:

- Scrivere le espressioni degli orbitali molecolari nella forma $\psi_a(r) = \sum_v c_{va} \phi_v(r)$, e dire quali sono quelli occupati.
- Dire che dimensione ha la matrice densità.
- Quanti elementi indipendenti occorre calcolare?
- Scrivere tutti gli elementi della matrice densità $P_{\mu\nu}$.

Soluzione

- Nell'ambito del metodo LCAO i primi tre orbitali molecolari occupati del Benzene corrispondenti, rispettivamente, agli autovalori $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \beta$ sono:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{k=0}^5 \phi_k, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{k=0}^5 e^{i\frac{\pi}{3}k} \phi_k, \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{k=0}^5 e^{-i\frac{\pi}{3}k} \phi_k.$$

- Essendo sei gli orbitali atomici, ϕ_v , la matrice densità è una matrice 6×6 .
- Poiché la matrice è hermitiana, gli elementi da calcolare sono 21. Tuttavia, considerando la simmetria esagonale della molecola, ci si può convincere che sulla diagonale principale e sulle diagonali superiori gli elementi di matrice sono uguali fra loro.
- Calcoliamo i 21 elementi di matrice. Gli elementi sulla diagonale sono:

$$P_{11} = 2 \sum_a c_{1a}^* c_{1a} = 2 \left| \frac{1}{\sqrt{6}} \right|^2 3 = 1$$

$$P_{22} = 2 \sum_a c_{2a}^* c_{2a} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{e^{i\pi/3} e^{-i\pi/3}}{6} + \frac{e^{i\pi/3} e^{-i\pi/3}}{6} \right) = 1$$

$$P_{33} = P_{44} = P_{55} = P_{66} = 1$$

Gli elementi della prima diagonale superiore sono:

$$P_{12} = 2 \sum_a c_{1a} c_{2a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{e^{i\pi/3}}{6} + \frac{e^{i\pi/3}}{6} \right) = \frac{1}{3} (1 + 2\cos(\pi/3)) = \frac{2}{3}$$

$$P_{23} = 2 \sum_a c_{2a} c_{3a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{e^{i\pi/3}}{6} + \frac{e^{i\pi/3}}{6} \right) = \frac{1}{3} (1 + 2\cos(\pi/3)) = \frac{2}{3}$$

$$P_{34} = P_{45} = P_{56} = \frac{2}{3}$$

Gli elementi della seconda diagonale superiore sono:

$$P_{13} = 2 \sum_a c_{1a} c_{3a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{e^{-i2\pi/3}}{6} + \frac{e^{i2\pi/3}}{6} \right) = \frac{1}{3} (1 + 2\cos(2\pi/3)) = 0$$

$$P_{24} = 2 \sum_a c_{2a} c_{4a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{e^{i\pi/3}}{6} - \frac{e^{-i\pi/3}}{6} \right) = \frac{1}{3} (1 - 2\cos(\pi/3)) = 0$$

$$P_{35} = P_{46} = 0$$

Gli elementi della terza diagonale superiore sono:

$$P_{14} = 2 \sum_a c_{1a} c_{4a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{6} - \frac{1}{6} \right) = -\frac{1}{3}$$

$$P_{25} = 2 \sum_a c_{2a} c_{5a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{e^{i\pi/3} e^{i2\pi/3}}{6} + \frac{e^{-i\pi/3} e^{-i2\pi/3}}{6} \right) = -\frac{1}{3}$$

$$P_{36} = 2 \sum_a c_{3a} c_{6a}^* = 2 \left(1 + \frac{e^{i2\pi/3} e^{i\pi/3}}{6} + \frac{e^{-i2\pi/3} e^{-i\pi/3}}{6} \right) = -\frac{1}{3}$$

Gli elementi della quarta diagonale superiore sono:

$$P_{15} = 2 \sum_a c_{1a} c_{5a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{e^{i2\pi/3}}{6} + \frac{e^{-i2\pi/3}}{6} \right) = 0$$

$$P_{26} = P_{15}$$

Infine:

$$P_{16} = 2 \sum_a c_{1a} c_{6a}^* = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{e^{i\pi/3}}{6} - \frac{e^{-i\pi/3}}{6} \right) = \frac{2}{3}.$$

Scrivendo gli elementi di matrice nella forma:

$$P_{\mu\nu} = \frac{2}{6} \sum_{a=0,1,-1} e^{i\frac{\pi}{3}(\mu-\nu)a} = \frac{2}{6} (1 + 2\cos((\mu-\nu)\frac{\pi}{3}))$$

si ottengono molto rapidamente gli stessi valori sopra calcolati.

In alternativa, si possono usare gli orbitali molecolari espressi in forma reale.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\phi_1}{2} - \frac{\phi_2}{2} - \phi_3 - \frac{\phi_4}{2} + \frac{\phi_5}{2} + \phi_6 \right)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \phi_5)$$

I 21 elementi della matrice densità sono:

$$P_{11} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{12} + \frac{1}{4} \right) = 1$$

$$P_{22} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{12} + \frac{1}{4} \right) = 1$$

$$P_{33} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{3} \right) = 1 = P_{44} = P_{55} = P_{66} = 1$$

Gli elementi della prima diagonale superiore sono:

$$P_{12} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{12} + \frac{1}{4} \right) = \frac{2}{3}$$

$$P_{23} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{6} \right) = \frac{2}{3}$$

$$P_{34} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{6} \right) = \frac{2}{3} = P_{45} = P_{56}$$

Gli elementi della seconda diagonale superiore sono:

$$P_{13} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{6} \right) = 0$$

$$P_{24} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{12} - \frac{1}{4} \right) = 0$$

$$P_{35} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{6} \right) = 0 = P_{46} = 0$$

Gli elementi della terza diagonale superiore sono:

$$P_{14} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{12} - \frac{1}{4} \right) = -\frac{1}{3}$$

$$P_{25} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{12} - \frac{1}{4} \right) = -\frac{1}{3}$$

$$P_{36} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3} \right) = -\frac{1}{3}$$

Gli elementi della quarta diagonale superiore sono:

$$P_{15} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{12} - \frac{1}{4} \right) = 0$$

$$P_{26} = 2 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{6} \right) = 0$$

Infine:

$$P_{16} = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{6} \right) = \frac{2}{3}.$$

2.1.27 Problema

Dato il gruppo molecolare (allile) rappresentato nella Fig. 2.6:

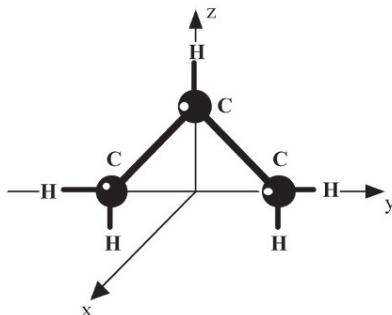


Fig. 2.6 Struttura dell'allile

- Calcolare nell'approssimazione di Hückel gli autovalori e le autofunzioni dei livelli di valenza determinati dagli elettroni π ;
- Calcolare l'energia dello stato fondamentale della molecola;
- Discutere la simmetria delle funzioni d'onda rispetto alla riflessione nei piani zx e zy e rispetto alla rotazione di 180° intorno all'asse z .

Soluzione

- Indicando con α e t rispettivamente gli integrali di Coulomb e di salto, secondo il metodo di Hückel, per calcolare gli autovalori occorre risolvere il determinante secolare:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & t & 0 \\ t & \alpha - E & t \\ 0 & t & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

che ha soluzioni $E_1 = \alpha + \sqrt{2}t$, $E_2 = \alpha$, $E_3 = \alpha - \sqrt{2}t$. Essendo $t < 0$ lo stato fondamentale è E_1 .

Detti ϕ_i gli orbitali atomici ortogonali $(2p_x)_i$, con l'usuale procedimento, si determinano gli orbitali molecolari ψ_i :

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \\ \psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \end{cases}$$

b) L'energia totale della molecola è $E = 3\alpha + 2\sqrt{2}t$.

c) Le operazioni di simmetria trasformano le funzioni di base nel modo seguente:

$$\sigma_{xz} : \phi_1 \rightarrow \phi_3, \phi_2 \rightarrow \phi_2, \phi_3 \rightarrow \phi_1$$

$$\sigma_{yz} : \phi_1 \rightarrow -\phi_1, \phi_2 \rightarrow -\phi_2, \phi_3 \rightarrow -\phi_3$$

$$C_{2(z)} : \phi_1 \rightarrow -\phi_3, \phi_2 \rightarrow -\phi_2, \phi_3 \rightarrow -\phi_1.$$

Pertanto ψ_1, ψ_3 sono simmetriche e ψ_2 è antisimmetrica sotto σ_{xz} e viceversa sotto $C_{2(z)}$, mentre sono tutte antisimmetriche sotto σ_{yz} . ψ_1 e ψ_3 appartengono alla rappresentazione B_1 e ψ_2 appartiene alla rappresentazione A_2 del gruppo C_{2v} .

2.1.28 Problema

Sia data la molecola di s-cis-butadiene in cui gli atomi di carbonio giacciono sullo stesso piano. Usando il modello di Hückel calcolare:

- gli orbitali molecolari e la loro energia;
- la frazione di carica associata ad ogni sito di C. Discutere il risultato.

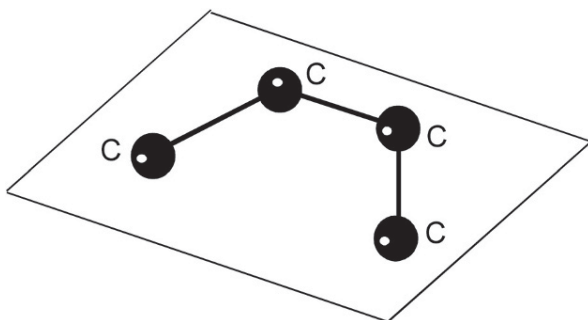


Fig. 2.7 Molecola di s-cis-butadiene

Soluzione

- Il determinante secolare nell'ambito del modello di Hückel, indicando con $t < 0$ l'integrale di salto, ed introducendo il parametro $\varepsilon = \frac{E}{t}$, è

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\varepsilon & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\varepsilon & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\varepsilon \end{vmatrix} = -\varepsilon \begin{vmatrix} -\varepsilon & 1 & 0 \\ 1 & -\varepsilon & 1 \\ 0 & 1 & -\varepsilon \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\varepsilon & 1 \\ 0 & 1 & -\varepsilon \end{vmatrix} = \varepsilon^4 - 3\varepsilon^2 + 1 = 0,$$

onde

$$E = \pm t \left(1 \pm \sqrt{5} \right).$$

Gli autovalori sono $E_{1,2,3,4} = t \begin{Bmatrix} \pm 1.618 \\ \pm 0.618 \end{Bmatrix} = t\varepsilon_{1,2,3,4}$ e gli stati si trovano risolvendo il sistema di equazioni:

$$\begin{cases} -Ec_1 + tc_2 = 0 \\ tc_1 - Ec_2 + tc_3 = 0 \\ tc_2 - Ec_3 + tc_4 = 0 \\ tc_3 - Ec_4 = 0 \end{cases}$$

da cui

$$\begin{cases} c_2 = \varepsilon c_1 \\ c_3 = c_1 (\varepsilon^2 - 1) \\ c_4 = \varepsilon c_3 \end{cases}.$$

Posto $c_1 = 1$, si ottengono i quattro orbitali ortonormalizzati espressi sulla base delle ampiezze sui siti:

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{2.69} [1, 1.618, 1.618, 1]$$

$$\mathbf{u}_2 = \frac{1}{2.69} [1, -1.618, 1.618, -1]$$

$$\mathbf{u}_3 = \frac{1}{1.662} [1, 0.618, -0.618, -1]$$

$$\mathbf{u}_4 = \frac{1}{1.662} [1, -0.618, -0.618, 1].$$

Gli orbitali u_1 e u_3 , corrispondenti rispettivamente agli autovalori ε_1 ed ε_3 , sono occupati dagli elettroni.

b) La frazione di carica sul sito j è data da (vedi appendice A.11)

$$\rho_j = 2 \sum_{\mu}^{occ} |\mathbf{u}_{j,\mu}|^2 = 1.$$

2.1.29 Problema

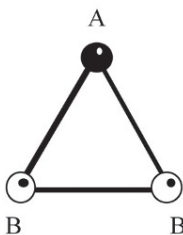
Una molecola AB_2 , dove A e B sono atomi monovalenti, viene descritta nell'approssimazione LCAO trascurando l'overlap fra gli orbitali atomici. Gli elementi di matrice fuori diagonale dell'Hamiltoniano H sono tutti uguali a $t = -1 \text{ eV}$, ed i livelli atomici sono $E_A = -2 \text{ eV}$ ed $E_B = 0$.

- Qual è lo spin della molecola nello stato fondamentale? Quali valori dello spin sono possibili considerando anche gli stati eccitati?
- Calcolare l'energia di formazione E_b della molecola rispetto agli atomi separati.
- Calcolare l'energia delle transizioni elettroniche e stabilire se la molecola nel secondo stato elettronico eccitato può dissociarsi come segue:

$$c1) : AB_2 \rightarrow A + 2B$$

$$c2) : AB_2 \rightarrow A + B_2$$

- Calcolare la frazione di carica su ciascuno degli atomi nello stato fondamentale.

Fig. 2.8 Molecola AB_2

Soluzione

- Poiché ogni atomo è monovalente, una volta completato l'*Aufbau*, lo stato fondamentale conterrà un solo elettrone spaiato e quindi lo spin è $1/2$. Gli stati eccitati sono doppietti e quartetti e quindi lo spin sarà, rispettivamente, $1/2$ e $3/2$.
- Per calcolare l'energia di legame della molecola è necessario determinare i livelli a singola particella.
L'equazione secolare è

$$\begin{vmatrix} -2 - \epsilon & -1 & -1 \\ -1 & -\epsilon & -1 \\ -1 & -1 & -\epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Sviluppando il determinante si ottiene l'equazione $-\epsilon^3 - 2\epsilon^2 + 3\epsilon = 0$, le cui radici sono $\epsilon_1 = -3 \text{ eV}$, $\epsilon_2 = 0 \text{ eV}$, $\epsilon_3 = 1 \text{ eV}$.

L'energia dello stato fondamentale risulta $E_g = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -6 \text{ eV}$ e, poiché l'energia totale degli atomi separati è $2E_B + E_A = -2 \text{ eV}$, l'energia di formazione della molecola AB_2 è $E_b = -4 \text{ eV}$.

c) Le energie delle transizioni elettroniche sono (Fig. 2.9(a)) : 1 eV , 3 eV , 4 eV .

c1) L'energia della seconda transizione elettronica (3 eV), non è sufficiente per dissociare completamente la molecola perché essa è legata -4 eV (Fig. 2.9(b)).

c2) Gli stati di singola particella della molecola B_2 si calcolano dall'equazione secolare $\begin{vmatrix} -\lambda & -1 \\ -1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$ e sono $\lambda_{1,2} = \pm 1 \text{ eV}$. Quindi l'energia di $A + B_2$ è $-2 + 2(-1) = -4$. L'energia della seconda transizione elettronica è ampiamente sufficiente per la dissociazione $AB_2 \rightarrow A + B_2$ (Fig. 2.9(b)).

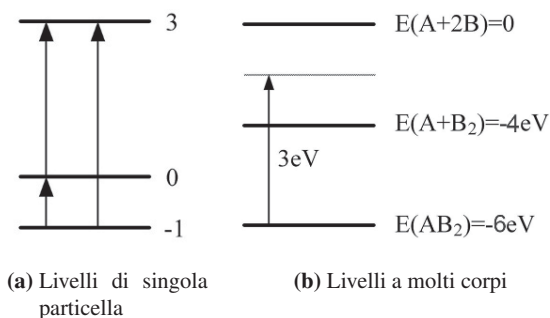


Fig. 2.9 Livelli della molecola AB_2

d) Gli autovettori normalizzati, sulla base dei siti, sono

$$\varepsilon_1 = 1 ; \quad \varphi_a = (0, 1, -1) / \sqrt{2}$$

$$\varepsilon_2 = 0 ; \quad \varphi_{nb} = (-1, 1, 1) / \sqrt{3}$$

$$\varepsilon_3 = -3 ; \quad \varphi_b = (2, 1, 1) / \sqrt{6}$$

e la configurazione fondamentale può essere, ad esempio, $|\varphi_b \alpha \varphi_b \beta \varphi_{nb} \alpha\rangle$. Gli orbitali occupati sono

$$\varphi_b = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_A + \varphi_{B1} + \varphi_{B2}) \quad \text{e} \quad \varphi_{nb} = \frac{1}{\sqrt{3}} (-\varphi_A + \varphi_{B1} + \varphi_{B2}).$$

Sommando i moduli quadrati delle loro ampiezze sui singoli atomi si trova:

$$\begin{aligned}\rho &= 2|\varphi_b|^2 + |\varphi_{nb}|^2 = 2 \frac{(4\varphi_A^2 + \varphi_{B1}^2 + \varphi_{B2}^2)}{6} + \frac{1}{3} (\varphi_A^2 + \varphi_{B1}^2 + \varphi_{B2}^2) = \\ &= \frac{5}{3}\varphi_A^2 + \frac{2}{3}\varphi_{B1}^2 + \frac{2}{3}\varphi_{B2}^2\end{aligned}$$

cioè le frazioni di carica valgono $5/3$ sull'atomo A e $2/3$ su ciascuno degli atomi B .

2.1.30 Problema

Si consideri, nell'approssimazione di Hückel, una ipotetica molecola X_4 , dove X è un metallo alcalino (un elettrone di valenza), avente una struttura quadrata con integrali di salto fra primi vicini uguali a $t = -1.5\text{eV}$.

- Qual è lo schema dei livelli, e quale la loro occupazione nello stato fondamentale?
- X_4 sarebbe bianca, rossa o azzurra? Qual è il colore di X_2 , ammettendo che il valore di t non cambi?
- Quanta energia ci vorrebbe per spezzare la molecola in due dimeri X_2 ?

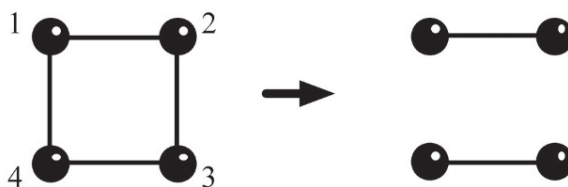


Fig. 2.10 Dissociazione della molecola X_4

Soluzione

- a) La matrice Hamiltoniana per la molecola X_4 è:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 \end{pmatrix}$$

che, possedendo due coppie di righe uguali, ha due autovalori nulli. Infatti, risolvendo il problema secolare, si trovano gli autovalori: $\lambda_1 = -2t$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$, $\lambda_4 = 2t$.

Due elettroni si accomodano nel livello $2t$ e due nel livello 0 (come mostrato nella Fig. 2.11), e l'energia dello stato fondamentale è

$$E = 4t = -6\text{ eV}.$$

- b) La frequenza assorbita vale $2t = 3\text{ eV}$. Questa cade vicino all'estremità violetta del visibile (che va da 1.55eV a 3.1eV circa). Pertanto, tenuto conto del diagramma di cromaticità, la sostanza è rossa.

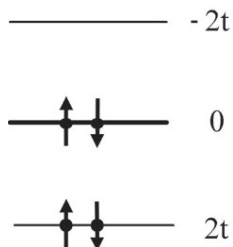


Fig. 2.11 Configurazione dello stato fondamentale della molecola X_4

Per il dimerò

$$H = \begin{pmatrix} 0 & t \\ t & 0 \end{pmatrix}$$

e gli autovalori sono $\lambda_{1,2} = \pm t$. Pertanto l'energia del primo salto quantico è ancora $2t$, ed il colore è rosso.

- c) Le due molecole X_2 hanno energia $4t$. Non occorre fornire energia per separare la X_4 in due dimeri. La ragione è che in X_4 ci sono due elettroni in orbitali non leganti.

2.1.31 Problema

La porfirina, mostrata in Fig. 2.12, si può assimilare ad una molecola quadrata planare. Se si considerano i soli orbitali di tipo π e si assume che gli elettroni siano non interagenti, la Hamiltoniana di singola particella della molecola si può schematizzare come una buca di potenziale quadrata bidimensionale a barriera infinita.

Sapendo che ci sono 26 elettroni π e che il lato della buca di potenziale è $L = 9.522\text{\AA}$, determinare:

- Gli autovalori di singola particella;
- Lo spin totale dello stato fondamentale e del primo stato eccitato. Discutere il risultato.
- A quale valore dell'energia la molecola comincia ad assorbire?

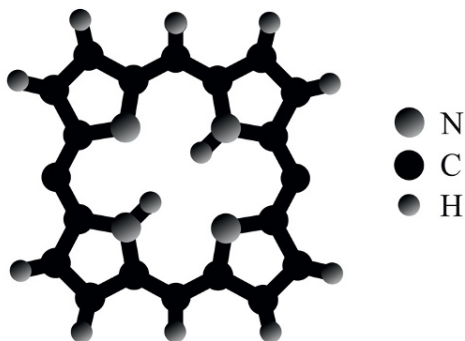


Fig. 2.12 Molecola di porfirina

Soluzione

- a) Nel modello considerato gli autovalori sono in u.a. :

$$E(m,n) = \frac{\pi^2}{2L^2} [m^2 + n^2]$$

e, secondo l'Aufbau, i 26 elettroni π occupano, nello stato fondamentale, i seguenti stati (indicati con la coppia di numeri quantici (m,n)):

(1,1) (2,1) (2,2) (3,1) (3,2) (3,3) (4,1) (4,2)

Le coppie $(m,n)(n,m)$ con $n \neq m$ sono 4 volte degeneri.

- b) Nello stato fondamentale lo spin totale è zero.

Nel primo stato eccitato un elettrone viene promosso dall'ultimo livello occupato

ad uno dei livelli non occupati degeneri (34)(43). Non essendo presente l'interazione Coulombiana tra gli elettroni, lo stato di singoletto è degenero col tripletto e pertanto lo spin è indefinito.

- c) La molecola inizia ad assorbire ad un'energia pari alla separazione fra l'HOMO e il LUMO che vale

$$\Delta E = \frac{5\pi^2}{2L^2} = 0.076 u.a. = 2.07 \text{ eV}$$

2.1.32 Problema

L'antracene (A) e il fenantrene (B) hanno la stessa formula bruta $C_{14}H_{10}$ ma diversa struttura (vedi Fig. 2.13). Si trova che il calore di formazione è, rispettivamente, $\Delta H_f^A = 126.7 \text{ kJ mole}^{-1}$ e $\Delta H_f^B = 110.4126.7 \text{ kJ mole}^{-1}$. Applicando il modello di Hückel alle due molecole si ottengono i seguenti autovalori in elettronvolt:

ϵ_A	ϵ_B
-2.89706	-2.92172
-2.4	-2.34075
-1.69706	-1.81953
-1.69706	-1.56696
-1.2	-1.37086
-1.2	-0.922862
-0.497056	-0.72627
0.497056	0.72627
1.2	0.922862
1.2	1.37086
1.69706	1.56696
1.69706	1.81953
2.4	2.34075
2.89706	2.92172

Tabella 2.1 Autovalori delle molecole di antracene (ϵ_A) e fenantrene (ϵ_B)

- Scrivere formalmente le due matrici hamiltoniane;
- Trovare quale molecola è più stabile;
- Dire se il modello è in grado di riprodurre il dato sperimentale e, se sì, con quale precisione;
- Inviando una radiazione elettromagnetica di 9860 cm^{-1} , dire quale molecola viene eccitata.

NB. Si definisce calore di formazione di una molecola il calore a pressione costante che viene scambiato nella formazione della molecola a partire dai suoi elementi nel loro stato standard. Lo stato standard è la forma stabile a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$.

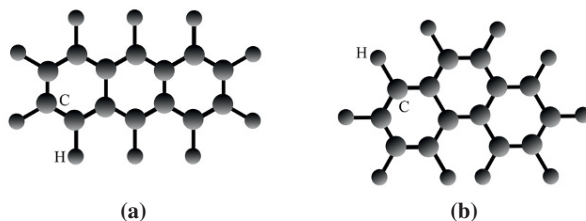


Fig. 2.13 Molecole di antracene (a) e fenantrene (b)

Soluzione

- a) Numerando gli atomi in modo opportuno, otteniamo per le due molecole le seguenti matrici:

$$H_A = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \end{pmatrix} \quad H_B = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 \\ t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t \end{pmatrix}$$

Matrice A

Matrice B

- b) Sistemando i 14 elettroni sui 7 livelli più bassi, lo stato fondamentale delle molecole è, rispettivamente,

$$E_0^A = -23.1765 \text{ eV} \text{ e } E_0^B = -23.3379 \text{ eV}.$$

La molecola più stabile è il fenantrene con una differenza di energia pari a 0.1614 eV.

- c) Il dato sperimentale si ricava dalla differenza del calore di formazione che, per definizione, è proprio la differenza di energia tra lo stato fondamentale della molecola e la somma delle energie degli atomi isolati che compongono la stessa molecola. Per ogni molecola il valore sperimentale sarà $\frac{126.7 - 110.4}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} = 0.1692 \text{ eV}$.

Il modello riproduce il dato sperimentale con precisione $\frac{|0.1692 - 0.1614|}{0.1692} = 4.6 \cdot 10^{-3}$.

- d) La differenza tra HOMO e LUMO è, per le due molecole, rispettivamente, $\Delta^A = 0.99411 \text{ eV}$ e $\Delta^B = 1.45254 \text{ eV}$. Con una radiazione elettromagnetica di $9680 \text{ cm}^{-1} = 1.2 \text{ eV}$ solo la molecola di fenantrene verrà eccitata, se la transizione è permessa dalla simmetria degli orbitali molecolari iniziale e finale.

2.1.33 Problema

- Determinare il numero di stati di spin di 6 elettroni non equivalenti permessi dal principio di Pauli. Quanti stati contengono 1 spin giù, quanti 2 spin giù e quanti 3 spin giù?
- Quanti stati di multipletto esistono per ogni valore permesso dello spin totale S ?
- Supponendo che i 6 elettroni siano quelli degli orbitali p_z del C della molecola C_6H_6 , denominati a, b, c, d, e, f nella Fig. 2.14, determinare lo spin totale dello stato $\phi = \frac{|\bar{a}bcdef\rangle - |\bar{a}\bar{b}cdef\rangle}{\sqrt{2}}$.

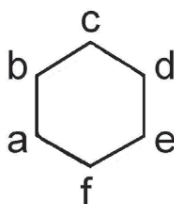


Fig. 2.14 Disposizione esagonale degli orbitali p_z del C nella molecola di benzene

Soluzione

- Avendo a disposizione n scatole distinguibili ed un certo numero di palline bianche e nere ed avendo la possibilità di collocare una pallina per scatola, è possibile formare 2^n configurazioni. Nel caso del problema le scatole equivalgono ai siti $a - f$ e sono 6 (vedi Fig. 2.14). Il colore delle palline corrisponde allo spin e quindi il numero delle configurazioni risulta $2^6 = 64$. Di questi stati $\binom{6}{1} = 6$ hanno uno spin giù, $\binom{6}{2} = 15$ hanno due spin giù, $\binom{6}{3} = 20$ hanno 3 spin giù.
- Il massimo S è 3 (settetto) a cui appartiene anche lo stato con $M_S = 2$. Quindi dei 6 stati con uno spin giù ($M_S = 2$), 5 hanno $S = 2$ (quintetti). I 15 stati con 2 spin giù hanno $M_S = 1$. Di questi 1 appartiene al settetto e 5 ai quintetti, pertanto ne rimangono 9 con $S = 1$ (tripletti). Si ha $1 \times 7 + 5 \times 5 + 9 \times 3 = 59$ e quindi rimangono $64 - 59 = 5$ singoletti ($S = 0$).
- Si vede dal ket che $M_S = 2$, quindi S può essere 2 o 3; però lo stato con $S = 3$, che si ottiene applicando l'operatore di shift allo stato $|3, 3\rangle$, è la combinazione simmetrica dei determinanti con uno spin giù, quindi ϕ possiede $S = 2$.

In dettaglio:

$$|3, 3\rangle = |abcdef\rangle$$

e

$$S_- |3,3\rangle = \sqrt{6} |3,2\rangle = |\bar{a}bcdef\rangle + |a\bar{b}cdef\rangle + |ab\bar{c}def\rangle + \\ + |abc\bar{d}ef\rangle + |abcd\bar{e}f\rangle + |abcde\bar{f}\rangle,$$

da cui

$$|3,2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\bar{a}bcdef\rangle + |a\bar{b}cdef\rangle + |ab\bar{c}def\rangle + \\ + |abc\bar{d}ef\rangle + |abcd\bar{e}f\rangle + |abcde\bar{f}\rangle) \neq \phi.$$

2.1.34 Problema

Nella molecola piramidale NH_3 l'atomo di N ed il piano di atomi H_3 possono, per effetto tunnel, invertire la loro posizione reciproca se la molecola viene opportunamente eccitata. Il potenziale che descrive approssimativamente il moto dei nuclei, $V(x) = V_0 (1 - \frac{x^2}{a^2})$, presenta minimi in $-a$ e a separati dalla barriera V_0 (vedi Fig. 2.15(a) e Fig. 2.15(b)). Per analogia con lo ione molecolare H_2^+ , gli stati vibrazionali si possono determinare con il metodo variazionale lineare e una scelta opportuna delle funzioni di base.

- Scrivere la funzione d'onda di prova dello stato fondamentale;
- Determinare la separazione dello stato fondamentale che sarebbe doppiamente degenere nel caso di una barriera infinita.

Dati: $V_0 = 2072 \text{ cm}^{-1}$, $a = 0.38 \text{ \AA}$.

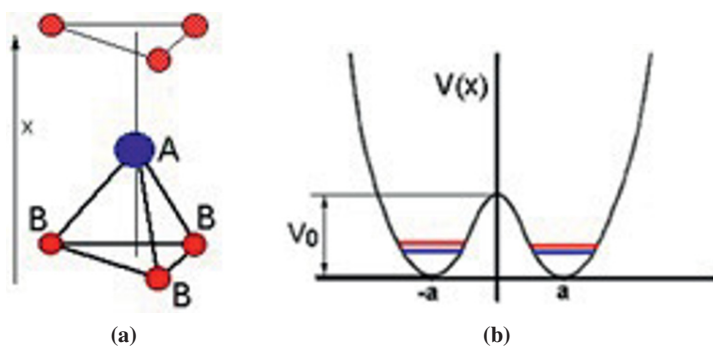


Fig. 2.15 Inversione della molecola di ammoniaca (a); corrispondente potenziale molecolare e livelli vibrazionali (b)

Soluzione

- Se in $-a$ e a ci fossero due oscillatori disaccoppiati, lo stato fondamentale di ognuno di essi sarebbe descritto dalla funzione d'onda normalizzata $\psi_0(x) = (\frac{\alpha^2}{\pi})^{1/4} e^{-\alpha^2 x^2/2}$ opportunamente centrata. La funzione di prova, come suggerito dal testo, si può allora assumere della forma

$$\Phi(x) = c_1 \psi_0(x-a) + c_2 \psi_0(x+a) = (\frac{\alpha^2}{\pi})^{1/4} (c_1 e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} + c_2 e^{-\alpha^2(x+a)^2/2}).$$

- Il principio variazionale lineare conduce al seguente problema secolare:

$$\begin{vmatrix} \langle a|H|a \rangle - E & \langle a|H|-a \rangle - SE \\ \langle a|H|-a \rangle - SE & \langle -a|H|-a \rangle - E \end{vmatrix} = 0,$$

dove $S = \langle a| - a \rangle$ è l'integrale di sovrapposizione, μ è la massa ridotta, κ è la costante di forza dell'oscillatore e $\langle a|H|a \rangle = \langle a|T|a \rangle + \langle a|V|a \rangle$.

In dettaglio:

$$\begin{aligned} S &= \langle a| - a \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} e^{-\alpha^2(x+a)^2/2} = e^{-\alpha^2 a^2}; \\ \langle a|T|a \rangle &= \frac{-\alpha}{2\mu\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} = \frac{\alpha^2}{4\mu}; \\ \langle a|V|a \rangle &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} V(x) \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} = \frac{V_0(3+8a^2\alpha^2)}{4a^4\alpha^4}; \\ \langle a|T|-a \rangle &= \frac{-\alpha}{2\mu\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha^2(x+a)^2/2} = \frac{-\alpha^2}{4\mu} e^{-a^2\alpha^2} (2a^2\alpha^2 - 1); \\ \langle a|V|-a \rangle &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} V(x) \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha^2(x+a)^2/2} = V_0 e^{-a^2\alpha^2} \frac{(3-4a^2\alpha^2+4a^4\alpha^4)}{4a^4\alpha^4}; \end{aligned}$$

Gli autovalori, come noto, sono:

$$E_{1,2} = \frac{\langle a|H|a \rangle \pm \langle a|H|-a \rangle}{1 \pm S}.$$

Inserendo i valori numerici

$$\begin{aligned} \alpha &= 0.717 u.a., M_N = 14.007 u.m.a., M_H = 1.008 u.m.a., \\ V_0 &= \frac{2072 \cdot 1.24 \times 10^{-4}}{27.2} = 9.44 \times 10^{-3} u.a., \kappa = \frac{8V_0}{a^2} = 0.147 u.a., \alpha = \sqrt[4]{\kappa\mu} = 5.079 u.a., \end{aligned}$$

si calcola:

$$\begin{aligned} S &= 1.740 \times 10^{-6}, \langle a|T|a \rangle = 1.423 \times 10^{-3} u.a., \langle a|V|a \rangle = 1.464 \times 10^{-3} u.a., \\ \langle a|T|-a \rangle &= -6.318 \times 10^{-8} u.a., \langle a|V|-a \rangle = 1.526 \times 10^{-8} u.a. \end{aligned}$$

$$E_1 = 2.88695 \times 10^{-3} u.a., E_2 = 2.88705 \times 10^{-3} u.a..$$

La separazione dei livelli risulta essere:

$$\Delta = E_2 - E_1 = 0.0232 \text{ cm}^{-1} = 2.87 \mu eV.$$

Si potrebbe procedere in modo più rapido notando che $S \ll 1$ e quindi che le funzioni di base sono di fatto ortogonali. In tal caso il problema agli autovalori si semplifica e basta calcolare gli elementi diagonali ottenendo

$$\Delta = 2|\langle a|H|a \rangle| = 0.0210 \text{ cm}^{-1}.$$

2.1.35 Problema

Lo spettro di assorbimento nella regione delle microonde delle molecole di $^{14}\text{NH}_3$ e $^{14}\text{ND}_3$ consiste di una serie di righe i cui primi tre numeri d'onda sono, rispettivamente, (in cm^{-1}): 19.95, 39.91, 59.86 e 10.32, 20.63, 30.95. Calcolare la distanza di legame NH (ND) e l'angolo θ tra i legami HNN (DND) delle molecole. La molecola è una trottola simmetrica.

Soluzione

La molecola di è una trottola simmetrica (oblata in questo caso) le cui energie rotazionali sono date da (vedi 2.3)

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) \Lambda^2.$$

Siccome le righe sono equispaziate, le transizioni sono rotazionali pure. Le regole di selezione sono:

$$\Lambda \longrightarrow \Lambda \quad \text{e} \quad J \longrightarrow J+1.$$

La separazione di due righe consecutive è dunque data da

$$\Delta E (\text{cm}^{-1}) = 2 \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} (J+1) = 2B(J+1),$$

come nel caso del rotatore lineare. Dai dati forniti dal testo si calcola

$$B(\text{NH}_3) = 9.977 \text{ cm}^{-1} \text{ e } B(\text{ND}_3) = 5.158 \text{ cm}^{-1},$$

da cui si determinano i due momenti d'inerzia

$$I_{\perp}(\text{NH}_3) = 2.804 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2 \text{ e } I_{\perp}(\text{ND}_3) = 5.424 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2.$$

Il momento d'inerzia di una molecola piramidale AB_3 rispetto all'asse baricentrale perpendicolare all'asse ternario è

$$I_{\perp} = m_B R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A m_B}{m_A + 3m_B} R^2 (1 + 2 \cos \theta),$$

dove R è la distanza di legame $A-B$ e θ l'angolo BAB . Mettendo a sistema l'espressione dei momenti di inerzia delle due molecole si determina

$$R = 1.01 \text{ \AA} \text{ e } \theta = 106.4^\circ$$

2.1.36 Problema

Data la molecola lineare C_2H_2 si consideri la distanza di equilibrio fra i due atomi di carbonio $d_{CC} = 1.2 \text{ \AA}$. Sapendo che la separazione energetica fra lo stato fondamentale ed il primo stato rotazionale è 2.35 cm^{-1} :

- Calcolare la distanza di equilibrio $C-H$ assumendo che la molecola sia un rotatore rigido;
- Sostituendo uno dei due atomi di idrogeno con un atomo di deuterio, calcolare l'energia del primo stato eccitato.

Soluzione

- a) Il momento di inerzia I della molecola rispetto al suo asse di simmetria è:

$\frac{I}{2} = m_H \left(\frac{d_{CC}}{2} + d_{CH} \right)^2 + m_C \left(\frac{d_{CC}}{2} \right)^2$. Posto $\Delta = \frac{\hbar^2}{I}$ e $x = d_{CH}$ si trova l'equazione di secondo grado in x :

$$x^2 + d_{CC} x + \left[\left(\frac{m_C}{m_H} + 1 \right) \frac{d_{CC}^2}{4} - \frac{\hbar^2}{2m_H \Delta} \right] = 0 \text{ che ammette la soluzione } x = 1.074 \text{ \AA}.$$

- b) Nel caso in cui un atomo di H è sostituito con un atomo di deuterio, è necessario preliminarmente calcolare la posizione del centro di massa della molecola che è data da:

$$m_H (d_H + d_{C1}) + m_C d_{C1} = m_D (d_H + d_{C2}) + m_C d_{C2}, \text{ dove } d_{C1} + d_{C2} = d_{CC} \text{ e } m_D = 2m_H.$$

Segue

$$m_H (d_H + 2d_{CC} - 3d_{C1}) = m_C (2d_{C1} - d_{CC})$$

$$d_{C1} = \frac{m_C d_{CC} + m_H (2d_{CC} + d_H)}{2m_C + 3m_H} = 0.662 \text{ \AA}$$

$$d_{C2} = 1.2 - 0.662 = 0.538 \text{ \AA}.$$

Il momento di inerzia risulta essere:

$$I_D = m_H (d_H + d_{C1})^2 + m_C (d_{C1}^2 + d_{C2}^2) + 2m_H (d_H + d_{C2})^2 = 2.81 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

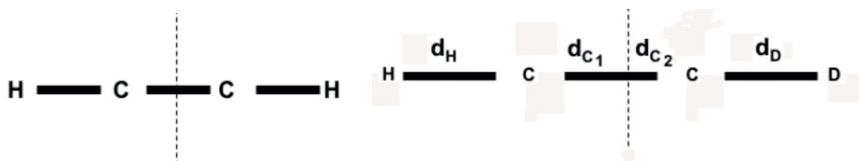


Fig. 2.16 Molecole lineari C_2H_2 e C_2HD

La separazione tra i livelli rotazionali è allora:

$$2B = \frac{\hbar^2}{I_D} = \frac{(1.054 \cdot 10^{-34})^2}{2.8110^{-46}} = 3.92 \cdot 10^{23} J = 2.45 \text{ eV} = 1.98 \text{ cm}^{-1}.$$

L'energia del primo livello rotazionale eccitato ($J = 1$) è $2BJ(J+1) = 2B$.

2.1.37 Problema

La molecola di benzene C_6H_6 è planare e descritta da una trottola simmetrica. Dette r_{CC} ed r_{CH} le distanze di legame $C-C$ e $C-H$, si calcolino:

- i momenti d'inerzia lungo gli assi principali;
- l'energia dei livelli rotazionali nei casi in cui la componente del momento angolare elettronico sia $\Lambda = 0$ e $\Lambda \neq 0$;
- il grado di degenerazione e l'energia di legame dei livelli.

Soluzione

- $I_{\perp}$ e $I_{\parallel}$ sono, rispettivamente, i momenti di inerzia lungo i due assi principali nel piano della molecola e lungo l'asse principale perpendicolare a tale piano. Essi si calcolano facilmente e sono:

$$\begin{aligned} I_{\perp} &= \frac{3}{4} \times 4M_C r_{CC}^2 + \frac{3}{4} \times 4M_H (r_{CC} + r_{CH})^2 = \\ &= 3 \left[M_C r_{CC}^2 + M_H (r_{CC} + r_{CH})^2 \right] \\ I_{\parallel} &= 6 \left[M_C r_{CC}^2 + M_H (r_{CC} + r_{CH})^2 \right]. \end{aligned}$$

Essendo $I_{\parallel} > I_{\perp}$ l'ellissoide di inerzia della molecola è schiacciato (oblato).

- I livelli rotazionali di una trottola simmetrica sono dati da (vedi 2.3)

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right) \Lambda^2,$$

con $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$.

- Per $\Lambda = 0$ la degenerazione dei livelli è $2J+1$. Per $\Lambda \neq 0$, i livelli hanno degenerazione doppia pari a $2(2J+1)$, per via della dipendenza da Λ^2 . L'energia dei livelli decresce al crescere di Λ .

2.1.38 Problema

Una molecola biatomica omonucleare viene posta all'interno di un cristallo che vincola il moto dei nuclei al piano $z = 0$. L'Hamiltoniana che descrive la sua rotazione è $H = \frac{L^2}{2I} + U(\phi)$, dove L è il momento angolare intorno all'asse z , I è il momento di inerzia, e l'energia potenziale $U(\phi) = V[1 - \cos 2\phi]$ dipende dall'orientazione dell'asse internucleare rispetto ad un asse cristallino ortogonale all'asse z .

- Sotto quali condizioni si può trattare U come una piccola perturbazione, o potremo considerarla grande?
- Supponendo U grande, determinare i livelli rotazionali più bassi della molecola.
- Supponendo U piccola, determinare la correzione ai livelli del rotatore piano.
- Quale spettroscopia si potrebbe usare per determinare sperimentalmente il parametro V , e perché?

Soluzione

- I livelli imperturbati sono della forma $E_n^0 = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$ e la loro separazione è $\frac{\hbar^2(2m+1)}{2I}$. Quindi U è una piccola perturbazione se $V \ll \frac{\hbar^2}{2I}$; d'altra parte, U è grande se $V \gg \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$, condizione verificata se $V \gg \frac{\hbar^2}{2I}$, purché m non sia troppo grande. Quest'ultima condizione richiede anche $V \gg k_B T$.
- Se U è grande, la molecola compie piccole oscillazioni intorno a $\phi = 0$. Si può allora sviluppare al secondo ordine l'energia potenziale, ottenendo

$$U(\phi) \approx 2V\phi^2,$$

scrivere l'Hamiltoniana nella forma approssimata

$$H \cong \frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} + 2V\phi^2,$$

e concludere, dal confronto con l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico lineare, che

$$E_n \approx (n + 1/2)\hbar\omega,$$

con $\omega = \sqrt{\frac{4V}{I}}$. Questo vale per $E_n \ll V$.

- Le autofunzioni imperturbate, ($V = 0$), sono $\psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$, con m intero; gli stati m e $-m$ sono degeneri. L'elemento di matrice di $U(\phi)$ è

$$\begin{aligned} \langle m | U | n \rangle &= V \delta_{mn} - \frac{V}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \left\{ e^{-(m-n+2)\phi} + e^{i(m-n-2)\phi} \right\} = \\ &= V \delta_{mn} - \frac{V}{2} \{ \delta_{n,m+2} + \delta_{n,m-2} \}. \end{aligned}$$

Ad eccezione della coppia $m = \pm 1$, si vede che gli stati degeneri non sono accoppiati dalla perturbazione e pertanto si può applicare la teoria delle perturbazioni per gli stati non degeneri. Gli elementi diagonali non dipendono dallo stato, non influenzano quindi lo spettro e valgono V .

Per il caso $m = \pm 1$, a causa della degenerazione, è necessario risolvere l'equazione secolare

$$\begin{vmatrix} V - \varepsilon & -\frac{V}{2} \\ -\frac{V}{2} & V - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

I due autovalori sono: $\frac{V}{2}$ e $\frac{3V}{2}$.

In definitiva al primo ordine la perturbazione rimuove la degenerazione degli stati $m = \pm 1$, mentre lascia degeneri tutti gli altri spostandoli solo di una quantità costante.

Si può far vedere che al secondo ordine viene rimossa la degenerazione degli stati $m = \pm 2$ e che la correzione per gli stati $|m| \geq 3$, ancorché non risolva la degenerazione, dipende dallo stato e dunque modifica lo spettro.

- d) La spettroscopia Raman. Infatti le regole di selezione proibiscono di osservare in assorbimento ed in emissione uno spettro rotazionale in assenza di un momento di dipolo permanente.

2.1.39 Problema

Nella molecola di HCl la separazione fra le righe rotazionali è 20.4 cm^{-1} e il momento di dipolo è $d = 3.53 \times 10^{-30} \text{ Cm}$.

- Scrivere in elettronvolt l'energia dei livelli rotazionali della molecola;
- Stabilire se l'effetto di un campo elettrico esterno $\mathbf{F}$ sui livelli rotazionali è lineare o quadratico;
- Calcolare la correzione all'energia dello stato $J = 0$ dovuta a un campo $F = 10^7 \text{ V/m}$.

Soluzione

- La separazione tra le righe dello spettro rotazionale è di 2.53 meV , quindi $\frac{\hbar^2}{2I} = 1.265 \text{ meV}$, dove I è il momento di inerzia. I livelli sono

$$\epsilon_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = 1.265 \times 10^{-3} J(J+1) \text{ eV}.$$

- Gli stati dell'approssimazione più bassa sono armoniche sferiche $|J, M\rangle$. L'Hamiltoniana perturbata è

$$H = \frac{J^2}{2I} + H' = \frac{J^2}{2I} + \mathbf{d} \cdot \mathbf{F} = \frac{J^2}{2I} + dF \cos \Theta.$$

Trattando il termine elettrico come perturbazione si trova che

$$\langle JM | \cos \Theta | JM \rangle = 0,$$

pertanto non c'è effetto Stark lineare.

- La funzione d'onda dello stato imperturbato è $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. La correzione perturbativa al secondo ordine

$$\Delta \epsilon_0 = \sum_{JM \neq 00} \frac{\langle 00 | H' | JM \rangle \langle JM | H' | 00 \rangle}{\epsilon_{00} - \epsilon_{JM}},$$

tenendo conto che $|10\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \Theta$, conduce a

$$\Delta \epsilon_0 = \frac{d^2 F^2}{4\pi} \frac{4\pi}{3} \sum_{JM \neq 00} \frac{\langle 10 | JM \rangle \langle JM | 10 \rangle}{\epsilon_{00} - \epsilon_{JM}}$$

e, per l'ortonormalità delle armoniche sferiche, resta il solo termine

$$\Delta \varepsilon_0 = -\frac{d^2 F^2}{3} \frac{1}{\varepsilon_{10} - \varepsilon_{00}} = -\frac{d^2 F^2}{3 \varepsilon_{10}}.$$

Ponendo $F = 10^7 V/m$ si ha

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_0 &= -\frac{(3.53 \times 10^{-30})^2 10^{14}}{3 \times 2.53 \times 10^{-3} \times 1.6 \times 10^{-19}} = \\ &= -1.03 \times 10^{-24} J = -6.4 \times 10^{-3} \text{ meV}. \end{aligned}$$

2.1.40 Problema

Si consideri un gas di HBr in cui l'energia elettronica in funzione della distanza interatomica è ben descritta dal potenziale $U(r) = -\frac{a}{r} + \frac{b}{r^9}$, con $a = 0.622 \text{ u.a.}$ e $b = 175.9 \text{ u.a.}$. Determinare:

- a) La distanza interatomica di equilibrio R_0 ;
- b) L'energia di punto zero E_0 ;

Sapendo che la riga più intensa della branca R dello spettro di assorbimento roto-vibrazionale è osservata a $\omega_R = 2719 \text{ cm}^{-1}$, ricavare:

- c) Il valore ω_P della riga più intensa della branca P ;
- d) Il valore del numero quantico rotazionale J dello stato iniziale comune a queste due transizioni;
- e) Sapendo che il potenziale del tipo $U(r)$ viene di solito utilizzato per le molecole biatomiche di alogenuri alcalini ($NaCl, KCl$, ecc.) con $a = 1$, spiegare fisicamente il fatto che in questo caso $a < 1$.

Soluzione

- a) Ponendo $\frac{dU(r)}{dr}|_{r=R_0} = \frac{a}{R_0^2} - \frac{9b}{R_0^{10}} = 0$ si trova $R_0 = 2.665 \text{ u.a.} = 1.41 \text{ \AA}$.
- b) $k = \frac{d^2U(r)}{dr^2}|_{r=R_0} = -\frac{2a}{R_0^3} + \frac{90b}{R_0^{11}} = 0.263 \text{ u.a.}$, da cui $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{0.263 \cdot 81}{80 \cdot 1822.9}} 27.2 \text{ eV} = 0.328 \text{ eV} = 2650 \text{ cm}^{-1}$.
Quindi $E_0 = \frac{\omega_0}{2} = 0.164 \text{ eV}$.
- c) $2B = \frac{1}{I} = \frac{1}{\mu R_0^2} = 7.82 \cdot 10^{-5} \text{ u.a.} = 17.16 \text{ cm}^{-1}$.
Secondo quanto specificato nel testo, si ricava $n(2B) = \Delta\omega = 2719 - 2650 = 69 \text{ cm}^{-1}$ cioè $n = 4$, che corrisponde alla transizione rotazionale $J = 3 \rightarrow J = 4$. Di conseguenza la riga più intensa della branca P , corrispondente alla transizione $J = 3 \rightarrow J = 2$, sarà osservata a $\omega_P = \omega_0 - (n-1) 2B = 2650 - 51.48 = 2598.52 \text{ cm}^{-1}$.
- d) Il valore del numero quantico rotazionale J dello stato iniziale comune alle due transizioni è $J = 3$.
- e) Negli alogenuri alcalini il termine di attrazione Coulombiana tra gli atomi che compongono la molecola è caratterizzato da $a = 1$ perché il legame è ionico e la carica trasferita da un atomo all'altro è esattamente e . Nel caso in esame il legame è covalente e quindi solo una frazione di carica è trasferita dall'atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo, cioè dall'idrogeno al bromo.

2.1.41 Problema

Una molecola biatomica rigida vincolata a ruotare sul piano xy ha momento di dipolo fisso $\mathbf{d}$ nel piano. All'istante $t = 0$ viene applicato un debole campo elettrico $\mathbf{F}$ parallelo al piano. Trovare come si modificano i livelli rotazionali della molecola.

Soluzione

I livelli imperturbati sono della forma $E_m^0 = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$ e le corrispondenti autofunzioni sono $\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ con m intero; gli stati m e $-m$ sono degeneri. La perturbazione applicata è del tipo $V(\varphi) = dF \cos \varphi$. Si noti che la perturbazione non accoppia gli stati degeneri. Infatti

$$\begin{aligned} \langle m | \mathbf{d} \cdot \mathbf{F} | m' \rangle &= \frac{dF}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \cos \varphi d\varphi = \\ &= \frac{dF}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} d\varphi = \\ &= \frac{dF}{2} (\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1}) \end{aligned}$$

che è nullo per ogni $m' = -m$. Si può dunque applicare la teoria delle perturbazioni disinteressandoci della degenerazione, ma si verifica subito che al primo ordine non c'è contributo. Inoltre la perturbazione accoppia solo gli stati che differiscono di una unità nel numero quantico m .

Al secondo ordine

$$\begin{aligned} E_m^{(2)} &= \frac{|\langle m+1 | V | m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m+1}^{(0)}} + \frac{|\langle m-1 | V | m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m-1}^{(0)}} \\ &= \frac{(dF)^2}{4} \left(\frac{1}{E_m^{(0)} - E_{m+1}^{(0)}} + \frac{1}{E_m^{(0)} - E_{m-1}^{(0)}} \right) = \\ &= \frac{I}{2} \left(\frac{dF}{\hbar} \right)^2 \left[\frac{1}{m^2 - (m+1)^2} + \frac{1}{m^2 - (m-1)^2} \right] = \\ &= \left(\frac{dF}{\hbar} \right)^2 \frac{I}{4m^2 - 1}. \end{aligned}$$

2.1.42 Problema

Una molecola biatomica si comporta come un rotatore rigido di momento di inerzia I , e ha un momento di dipolo permanente $\mathbf{d}$ parallelo all'asse internucleare. Per misurare $\mathbf{d}$, si pone la molecola in un campo elettrico $\mathbf{F}$ uniforme e si osserva lo spettro di assorbimento rotazionale.

- Scrivere l'Hamiltoniano della molecola $H = H_0 + H_1$, dove H_0 è il termine cinetico e H_1 è l'interazione fra il dipolo e il campo.
- Prendere l'asse di quantizzazione parallelo ad $\mathbf{F}$. Denotando con $|L, m\rangle$ gli auto-stati rotazionali imperturbati, mostrare che la correzione ai livelli è quadratica in $\mathbf{F}$ e che la perturbazione non mescola stati con m diverso. In che relazione devono stare L e L' affinché $\langle L, m | H_1 | L', m \rangle$ sia diverso da zero?
- Calcolare la correzione al secondo ordine per $L = 0$ e $L = 1$. Cenno: $\langle L, m | \cos \theta | L - 1, m \rangle = \sqrt{\frac{L^2 - m^2}{4L^2 - 1}}$.

Soluzione

- a) Le Hamiltoniane sono:

$$H_0 = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

in assenza di campo e

$$H_1 = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{F} = -dF \cos \theta$$

in presenza della perturbazione dovuta al campo elettrico.

- b) Poiché l'elemento di matrice

$$\langle L, m | \cos \theta | L', m \rangle \propto \langle Y_{L,m}(\theta, \phi) | Y_{1,0}(\theta, \phi) | Y_{L',m'}(\theta, \phi) \rangle$$

è diverso da zero solo se $L' = L \pm 1$ ed $m = m'$ (vedi 1.3), la correzione al primo ordine è nulla.

- c) La correzione è dunque al secondo ordine

$$\begin{aligned} \Delta E_{Lm} &= - \sum_{L' \neq L} \frac{|\langle L, m | dF \cos \theta | L', m \rangle|^2}{E_{L',m} - E_{L,m}} = \\ &= - \frac{d^2 F^2}{\frac{\hbar^2}{2I}} \left\{ \frac{\frac{(L+1)^2 - m^2}{4(L+1)^2 - 1}}{(L+1)(L+2) - L(L+1)} + \frac{\frac{L^2 - m^2}{4L^2 - 1}}{(L-1)L - L(L+1)} \right\}. \end{aligned}$$

Si ottiene

$$\Delta E_{00} = -\frac{A}{6}$$

essendo nullo, nel limite $L \rightarrow 0$, il secondo termine tra parentesi graffe e

$$\Delta E_{1m} = A \frac{2 - 3m^2}{20},$$

dove $A = \frac{d^2 F^2}{\hbar^2 / 2I}$.

2.1.43 Problema

In una molecola di etano, classificabile come rotatore simmetrico, è noto che i due gruppi metilici CH_3 possono ruotare uno rispetto all'altro attorno all'asse di simmetria con un moto di rotazione che è ostacolato da una barriera di potenziale V_b . Si può dimostrare che l'Hamiltoniana che descrive questo moto di rotazione è la seguente: $H = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2I_r \partial^2 \phi} + \frac{V_b}{2}(1 - \cos(3\phi))$, dove ϕ e I_r sono rispettivamente l'angolo e il momento di inerzia che descrivono la rotazione interna.

- È plausibile che il moto di rotazione venga trasformato in un moto oscillatorio attorno al minimo del potenziale a temperatura molto bassa? Spiegarne il motivo.
- Scrivere l'Hamiltoniana in questa ipotesi.
- Calcolare i livelli energetici associati fino al primo contributo non armonico.

Soluzione

- Sì, poiché a bassa temperatura il sistema non è in grado di superare la barriera di potenziale V_b e quindi si avranno solo oscillazioni attorno al minimo del potenziale.

- Basta sviluppare il potenziale per angoli ϕ piccoli ottenendo:

$$H = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2I_r \partial^2 \phi} + \frac{V_b}{2} \left(\frac{9}{2} \phi^2 - \frac{27}{8} \phi^4 + O[\phi^6] \right).$$

- Scrivendo $\phi = \sqrt{\frac{\hbar}{2I\omega}}(a^+ + a)$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{I}}$ e $k = \frac{9}{2}V_b$, il termine quadratico dà gli autovalori dell'oscillatore armonico mentre la correzione è:

$$-\frac{27}{16}V_b \langle n | \phi^4 | n \rangle = -\frac{27}{16} \left(\frac{\hbar}{2I\omega} \right)^2 V_b \langle n | (a + a^+)^4 | n \rangle.$$

In conclusione:

$$E_n = 3\hbar \sqrt{\frac{V_b}{2I}} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{81\hbar^2 V_b}{64(I\omega)^2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right).$$

2.1.44 Problema

Il reticolo spaziale del cristallo di idruro di litio (LiH) è quello del cloruro di ($NaCl$). Calcolare lo spettro rotazionale di emissione della molecola LiH e il numero quantico per il quale si ha la massima intensità dello spettro a temperatura ambiente, supponendo che l'intensità sia proporzionale al numero di occupazione dello stato e che la distanza di equilibrio della molecola sia quella del cristallo. La densità del cristallo è 0.83 g/cm^3 .

Soluzione

La cella unitaria è cubica e contiene 8 atomi, 4 di litio e 4 di idrogeno. Perciò il volume della cella è

$$V = \frac{4(1.008 + 6.940) \times 1.66 \times 10^{-24}}{0.83} = 63.58 \text{ \AA}^3, \text{ da cui } a \approx 4.00 \text{ \AA},$$

essendo la massa dell'idrogeno e del litio rispettivamente 1.008 u.m.a. e 6.940 u.m.a. . La distanza di legame $Li - H$ della molecola è $R_0 = 2.00 \text{ \AA}$. Lo spettro rotazionale della molecola consiste di righe di energia

$$\begin{aligned} E_J &= BJ(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \\ &= 5.9 \times 10^{-4} J(J+1) \text{ eV} = 4.8 J(J+1) \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

dove $I = \mu R_0^2$ e μ è la massa ridotta. Poiché il numero di occupazione è

$$n_j \propto (2j+1) e^{-Bj(j+1)/k_B T},$$

trattando j come una variabile continua, il massimo dell'intensità si trova in corrispondenza di

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2} = 4.$$

2.1.45 Problema

Se una molecola contiene due gruppi di atomi a e b capaci di ruotare rigidamente uno rispetto all'altro, all'angolo ϕ fra i due gruppi (rotazione interna) è coniugato un momento angolare L_ϕ con autovalori m ; si può mostrare che l'energia rotazionale è $E_{rot} = \frac{\hbar^2 m^2}{2I_r}$ dove $I_r = \frac{I_a I_b}{I_a + I_b}$ è il momento di inerzia ridotto.

Nella molecola dell'etano $CH_3 - CH_3$, i gruppi metilici CH_3 possono ruotare uno rispetto all'altro. Perché i gruppi possano ruotare è necessario che superino la barriera di attivazione $|U_0| = 11.5 \text{ kJ/mole}$ del potenziale $U(\phi) = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 3\phi)$ dove ϕ è l'angolo relativo di rotazione tra i gruppi metilici. Sapendo che l'angolo HCH è $\alpha = 109.5^\circ$ e che la lunghezza di legame CH è $d = 0.11 \text{ nm}$:

- determinare il momento d'inerzia del gruppo metilico rispetto all'asse passante per il carbonio e normale al piano contenente i tre atomi di idrogeno;
- giustificare la dipendenza angolare del potenziale;
- calcolare la frequenza di vibrazione interna della molecola nell'ipotesi che la temperatura venga abbassata al punto di trasformare le rotazioni in vibrazioni armoniche intorno al minimo del potenziale.

Soluzione

- a) Il momento d'inerzia richiesto è

$$I = 3M_H d^2 \sin^2 \theta.$$

Si può verificare, grazie alla Fig. 2.17, che $\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta = \sin \frac{\alpha}{2}$ e dunque

$$\sin^2 \theta = \frac{2}{3} (1 - \cos \alpha)$$

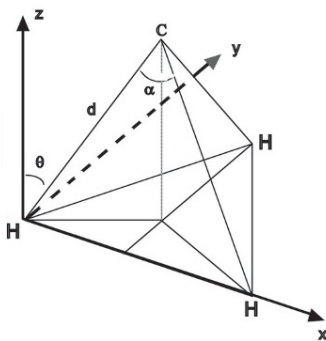


Fig. 2.17 Struttura geometrica del gruppo metilico CH_3

- b) La forma del potenziale è giustificata dal fatto che ogni 60° si alternano un massimo o un minimo dell'interazione $H-H$ (vedi Fig. 2.18)

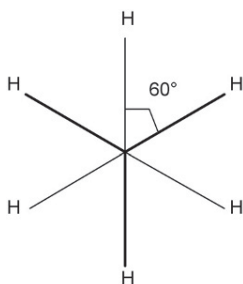


Fig. 2.18 Proiezione su un piano degli atomi di idrogeno della molecola di etano

c)

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{I_r}}$$

e

$$I_r = \frac{I}{2} = M_H d^2 (1 - \cos \alpha) = 2.7 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2.$$

Poiché

$$U(\phi) = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 3\phi) \approx U_0 \left[1 - \frac{9}{4} \left(\phi - \frac{\pi}{3} \right)^2 \right],$$

segue che

$$\kappa = \frac{9}{2} |U_0|$$

e

$$\omega = \frac{3}{d} \sqrt{\frac{|U_0|}{2M_H (1 - \cos \alpha)}} = 5.66 \times 10^{13} \text{ rad s}^{-1}.$$

2.1.46 Problema

Una molecola biatomica omonucleare di momento d'inerzia I , vincolata ad oscillare anarmonicamente nel piano $z = 0$, esperisce un potenziale che, per piccoli angoli di oscillazione, è ben descritto dalla funzione $V(\theta) = \frac{\kappa_1}{2}\theta^2 + k_2\theta^4$ dove $\kappa_1 \gg k_2$ e θ è l'angolo formato dall'asse internucleare della molecola e l'asse x ortogonale all'asse z . Determinare i livelli dell'oscillatore ed il coefficiente di anarmonicità β . (Cenno: Si possono applicare due metodi per arrivare al risultato: uno basato sulle relazioni di ricorrenza dei polinomi di Hermite, l'altro sull'uso degli operatori di creazione e distruzione).

Soluzione

Poiché $\kappa_1 \gg k_2$ il termine in θ^4 può essere trattato perturbativamente; gli stati imperturbati sono quelli dell'oscillatore armonico, $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ con le autofunzioni date da

$$\psi_n(\theta) = \left(\frac{I\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{I\omega}{2\hbar}\theta^2} H_n\left(\theta\sqrt{\frac{I\omega}{\hbar}}\right).$$

Posto $\alpha^2 = \frac{I\omega}{\hbar}$ e $N_n^2 = \frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}$ si ha

$$\psi_n(\theta) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2\theta^2} H_n(\alpha\theta).$$

I° Metodo (Polinomi di Hermite)

La correzione al primo ordine ai livelli dell'oscillatore armonico si riduce al calcolo del seguente integrale:

$$\begin{aligned} & k_2 \langle \psi_n(\theta) | \theta^4 | \psi_n(\theta) \rangle = \\ & = k_2 N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \theta^4 e^{-\alpha^2\theta^2} H_n^2(\alpha\theta) d\theta = \frac{k_2 N_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^4 e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (1)$$

I polinomi di Hermite soddisfano la relazione di ricorrenza

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2nH_{n-1} = 0$$

da cui si ricava:

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1}, \quad (2)$$

$$(\xi H_n)^2 = n^2 H_{n-1}^2 + \frac{1}{4}H_{n+1}^2 + nH_{n+1}H_{n-1}, \quad (3)$$

$$\xi^4 H_n^2 = n^2 \xi^2 H_{n-1}^2 + \frac{1}{4}\xi^2 H_{n+1}^2 + n\xi^2 H_{n+1}H_{n-1}, \quad (4)$$

ma dalla (2)

$$\xi H_{n+1} = (n+1)H_n + \frac{1}{2}H_{n+2}, 5 \quad (3)$$

$$\xi H_{n-1} = (n-1)H_{n-2} + \frac{1}{2}H_n, 6 \quad (4)$$

Dalle (5) e (6) si ricavano le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} \xi^2 H_{n+1} H_{n-1} &= \\ &= \frac{n+1}{2} H_n^2 + (n^2 - 1) H_n H_{n-2} + (n-1) H_{n+2} H_{n-2} + \frac{1}{4} H_{n+2} H_n \end{aligned} \quad (7)$$

$$\xi^2 H_{n+1}^2 = (n+1)^2 H_n^2 + \frac{1}{4} H_{n+2}^2 + (n+1) H_n H_{n+2} \quad (8)$$

$$\xi^2 H_{n-1}^2 = (n-1)^2 H_{n-2}^2 + \frac{1}{4} H_n^2 + (n-1) H_n H_{n-2}. \quad (9)$$

Sostituendo le (7)-(9) nella (4) e poi nella (1) e tenuto conto che per le proprietà di ortogonalità dei polinomi di Hermite i termini contenenti i prodotti $H_k H_{k'}$ con $k \neq k'$ non contribuiscono all'integrale, si ottiene

$$\begin{aligned} k_2 \langle \psi_n(\theta) | \theta^4 | \psi_n(\theta) \rangle &= \frac{k_2 N_n^2}{\alpha^5} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \\ &\left[n^2 (n-1)^2 H_{n-2}^2 + \frac{n^2}{4} H_n^2 + \frac{(n+1)^2}{4} H_n^2 + \frac{1}{16} H_{n+2}^2 + \frac{n(n+1)}{2} H_n^2 \right] d\xi \end{aligned} \quad (10)$$

e poiché $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n^2 = \sqrt{\pi} 2^n n!$, si ottiene dalla (10)

$$k_2 \langle \psi_n(\theta) | \theta^4 | \psi_n(\theta) \rangle = \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1). \quad (11)$$

I livelli dell'oscillatore sono dunque

$$\begin{aligned} E &= \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) = \\ &= \hbar \omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) + \beta (2n^2 + 2n + 1) \right] \end{aligned}$$

e la costante di anarmonicità è

$$\beta \omega = \frac{3k_2}{4\alpha^4 \hbar} = \frac{3}{4} \frac{\hbar}{I} \frac{k_2}{\kappa_1}$$

essendo $\omega = \sqrt{\frac{\kappa_1}{I}}$.

II° Metodo (operatori di creazione e distruzione)

Dato che $\theta = \sqrt{\frac{\hbar}{I\omega}}\xi$ è possibile definire gli operatori di creazione e distruzione rispettivamente come:

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right),$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right)$$

da cui

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^+ + a). \quad (12)$$

Il problema si riduce al calcolo di $k_2 \langle n | \theta^4 | n \rangle = k_2 \langle n | \frac{\hbar^2}{I^2 \omega^2} \xi^4 | n \rangle$. Grazie alla (12) ed al fatto che $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$, $a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$ e $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$, si arriva rapidamente alla (11)

$$\begin{aligned} & \frac{k_2 \hbar^2}{4I^2 \omega^2} \langle n | (a^+ + a)^4 | n \rangle = \\ &= \frac{k_2 \hbar^2}{4I^2 \omega^2} \langle n | a^2 a^{+2} + a a^+ a a^+ + a a^{+2} a + a^+ a^2 a^+ + a^+ a a^+ a + a^{+2} a^2 | n \rangle = \\ &= \frac{k_2 \hbar^2}{4I^2 \omega^2} \left[(n+1)(n+2) + (n+1)^2 + 2n(n+1) + n^2 + n(n-1) \right] = \\ &= \frac{k_2 \hbar^2}{4I^2 \omega^2} 3(2n^2 + 2n + 1) = \frac{3}{4} \frac{k_2}{\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1). \end{aligned}$$

Nello sviluppo del binomio non sono stati riportati i termini che danno contributo nullo.

2.1.47 Problema

Si consideri un semplice modello ionico per la molecola di cloruro di $NaCl$, con la presenza di un termine repulsivo di tipo b/R^9 . Trovare il valore di b per cui la molecola assume la distanza internucleare di equilibrio $R_0 = 2.73\text{\AA}$. Calcolare il numero di livelli vibrazionali, in approssimazione armonica, che esisterebbero al disotto dell'energia di dissociazione della molecola.

Soluzione

In u.a. si ha $E(R_0) = -\frac{1}{R} + \frac{b}{R^9}$. Minimizzando rispetto ad R segue

$$\frac{dE}{dR} = \frac{1}{R^2} - \frac{9b}{R^{10}} = 0,$$

onde

$$b = \frac{R_0^8}{9} \quad \text{e} \quad E(R_0) = -\frac{8}{9R_0}.$$

Sostituendo il valore di R_0 si calcola

$$E(R_0) = 0.1724 \text{ u.a.} = 4.69 \text{ eV} \quad \text{e} \quad b = 55062 \text{ u.a.}.$$

Essendo

$$\kappa = \left. \frac{d^2E(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0} = \frac{8}{R_0^3} = 5.8 \times 10^{-2} \text{ u.a.},$$

si può determinare la frequenza di vibrazione

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \sqrt{\frac{5.8 \times 10^{-2}}{13.9 \times 1822.9}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ u.a.} = 0.041 \text{ eV}.$$

Dalla relazione $E(R_0) = (n + 1/2) \hbar \omega$ si ottiene $n \approx 115$.

2.1.48 Problema

La molecola lineare di anidride carbonica (CO_2) non possiede momento di dipolo permanente sebbene si osservino due intense bande di assorbimento vibrazionale ($n = 0 \rightarrow n = 1$) a 667cm^{-1} e a 2349cm^{-1} . La molecola possiede i modi normali di vibrazione sotto schematizzati.

- Dire quali modi sono attivi nell'infrarosso e spiegarne il perché.
- Determinare il rapporto tra le popolazioni dei modi attivi a $T = 600\text{K}$.

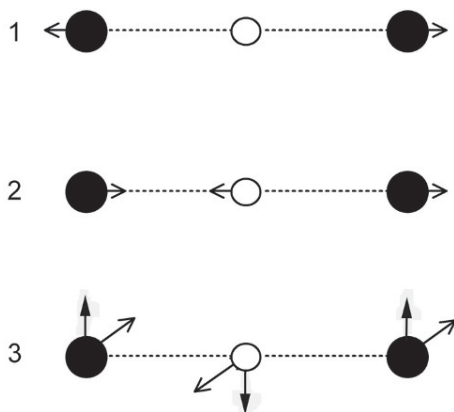


Fig. 2.19 Modi normali della molecola di anidride carbonica

Soluzione

- I modi attivi sono 2 e 3 perchè hanno un momento di dipolo non nullo. Il modo 3 è due volte degenero.
- L'energia vibrazionale della molecola è

$$E(n_1, n_2, n_3) = \hbar \left[\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 (n_3 + 1) \right].$$

Tenendo conto che solo i modi 2 e 3 sono eccitati con $n_2 = 1$ e $n_3 = n_{3'} + n_{3''} = 0 + 1 = 1 + 0 = 1$, dove $n_{3'}$ e $n_{3''}$ sono i numeri quantici associati alle due vibrazioni degeneri di frequenza ω_3 , si ha

$$R = 2e^{-[E(0,0,1) - E(0,1,0)]/k_B T} = 2e^{-\hbar(\omega_3 - \omega_2)/k_B T} \cong 131.$$

2.1.49 Problema

Un oscillatore armonico bidimensionale con spostamenti lungo le direzioni x ed y e con la stessa costante di forza nelle due direzioni, può descrivere i modi normali di piegamento di una molecola triatomica lineare.

- Scrivere l'Hamiltoniano dell'oscillatore bidimensionale ed i suoi autovalori.
- Scrivere la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'oscillatore bidimensionale.
- Scrivere la funzione d'onda del primo stato eccitato e dire il grado di degenerazione.
- Dire se eccitando l'oscillatore al primo stato eccitato è necessario trasmettere momento angolare. In caso affermativo dire quante unità.

Soluzione

- a) In unità atomiche l'Hamiltoniano e i suoi autovalori sono rispettivamente

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\kappa}{2} (x^2 + y^2)$$

e

$$E = E_x + E_y = \omega \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) \right].$$

- b) La funzione d'onda dello stato fondamentale è $\psi_0 = N e^{-\frac{x^2+y^2}{2}}$.
- c) Lo stato eccitato è due volte degenere, infatti le due coppie di numeri quantici $(n_x, n_y) \Rightarrow (0, 1)$ e $(1, 0)$ conducono allo stesso valore dell'energia. Le funzioni d'onda in forma reale sono:

$$\psi_{1x} = N_1 x e^{-\frac{x^2+y^2}{2}} = N_1 e^{-\frac{r^2}{2}} r \cos \varphi$$

$$\psi_{1y} = N_1 y e^{-\frac{x^2+y^2}{2}} = N_1 e^{-\frac{r^2}{2}} r \sin \varphi$$

ed in forma complessa (con opportuna combinazione lineare) sono

$$\psi_1 = N_1 e^{-\frac{r^2}{2}} r e^{i\varphi}$$

$$\psi_{-1} = N_1 e^{-\frac{r^2}{2}} r e^{-i\varphi}.$$

- d) Lo stato eccitato possiede autovalore di momento angolare $m = \pm 1$. Nella transizione viene trasferita una unità di momento angolare, poiché $\Delta m = \pm 1$.

2.1.50 Problema

In una molecola biatomica ha luogo una transizione elettronica tra il livello vibrazionale $v = 0$ dello stato fondamentale e il livello $v' = 0$ di uno stato eccitato. Le distanze internucleari differiscono nei due casi di $\Delta R = 0.3\text{\AA}$.

- Sapendo che ai due stati elettronici corrisponde la stessa costante di forza $\kappa = 500\text{N/m}$ e che la frequenza angolare degli oscillatori è $\omega = 6 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$, calcolare come cambia l'intensità della transizione rispetto al caso $\Delta R = 0$.
- Determinare se l'intensità totale delle transizioni a tutti i livelli vibrazionali v' dipende da κ e dalla distanza di equilibrio dell'energia potenziale del livello eccitato.

Soluzione

- L'intensità della transizione è proporzionale al modulo quadrato del fattore di Franck-Condon $f_{vv'} = \int (\psi'_{v'})^* \psi_v d\mathbf{R}$, in cui

$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^v v!} \right)^{1/2} H_v(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2/2}$$

$$\text{con } \alpha^2 = \frac{\mu\omega}{\hbar} = \frac{\kappa}{\hbar\omega}.$$

Nel nostro caso

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 x^2/2}, \quad \psi'_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\alpha^2 (x-\Delta R)^2/2} \text{ e} \\ f_{00} &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2/2} e^{-\alpha^2 (x-\Delta R)^2/2} = \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 (\Delta R/2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha^2 (x-\Delta R/2)^2} = e^{-\alpha^2 (\Delta R/2)^2} \end{aligned}$$

L'intensità è quindi

$$I \propto |f_{00}|^2 = e^{-\alpha^2 \Delta R^2/2}.$$

Inoltre

$$\alpha^2 = \frac{500}{1.05 \times 10^{-34} \cdot 6 \times 10^{14}} = 8 \times 10^{21} \text{m}^{-2},$$

onde

$$\frac{I_{00}(\Delta R)}{I_{00}(0)} = e^{-\frac{8 \times 10^{21}}{2} \frac{9 \times 10^{-22}}{2}} = e^{-3.6} = 0.03.$$

b)

$$|f|^2 = \sum_{v'} |\langle v|v'\rangle|^2 = \sum_{v'} \langle v|v'\rangle \langle v'|v\rangle = \langle v|v\rangle = 1$$

a causa della relazione di completezza. Quindi l'intensità totale è costante e indipendente dai dettagli della curva dell'energia potenziale.

2.1.51 Problema

L'energia dello stato fondamentale di una molecola biatomica si ottiene da calcoli LCAO nella forma

$$V(R) = \frac{1}{R} \frac{N(R)}{D(R)},$$

dove R è la distanza interatomica mentre $N(R)$ e $D(R)$ sono funzioni semplici.

a) Mostrare che la costante di forza è data dall'espressione

$$\kappa = \frac{1}{R_0 D_0} \left[N_0'' - \left(\frac{N}{D} \right)_0' \left(D_0'' + \frac{2D_0'}{R_0} \right) \right],$$

dove il sottoscritto sta ad indicare che la funzione è calcolata ad $R = R_0$.

b) Nel caso particolare della molecola H_2^+ ($R_0 = 2.49 \text{ u.a.}$), determinare, nell'approssimazione LCAO, il valore della frequenza di vibrazione dello stato fondamentale.

Soluzione

a)

$$V(R) = \frac{1}{R} \frac{N(R)}{D(R)}.$$

Si deve calcolare la derivata seconda di $V(R)$ alla distanza d'equilibrio R_0

$$V' = -\frac{1}{R^2} \frac{N}{D} + \frac{1}{R} \left(\frac{N}{D} \right)',$$

all'equilibrio $V' = 0$ e dunque

$$\frac{1}{R_0} \left(\frac{N}{D} \right)_0 = \left(\frac{N}{D} \right)_0'.$$

$$V'' = \left(\frac{1}{R} \right)'' \frac{N}{D} + \frac{1}{R} \left(\frac{N}{D} \right)'' + 2 \left(\frac{1}{R} \right)' \left(\frac{N}{D} \right)',$$

all'equilibrio

$$V_0'' = 2 \frac{1}{R_0^3} \left(\frac{N}{D} \right)_0 - \frac{2}{R_0^2} \left(\frac{N}{D} \right)_0' + \frac{1}{R_0} \left(\frac{N}{D} \right)_0'' = \frac{1}{R_0} \left(\frac{N}{D} \right)_0''.$$

Inoltre

$$\begin{aligned}\left(\frac{N}{D}\right)'' &= \frac{N''}{D} + N\left(\frac{1}{D}\right)'' + 2N'\left(\frac{1}{D}\right)' = \\ &= \frac{N''}{D} - \frac{ND''}{D^2} - \frac{2D'}{D}\left(\frac{N'}{D} - \frac{ND'}{D^2}\right) = \frac{N''}{D} - \frac{ND''}{D^2} - \frac{2D'}{D}\left(\frac{N}{D}\right)'.\end{aligned}$$

Pertanto

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{R_0}\left(\frac{N''}{D} - \frac{ND''}{D^2} - \frac{2D'}{D}\frac{1}{R_0}\frac{N}{D}\right)_0 = \\ &= \frac{1}{R_0 D_0}\left[N_0'' - \left(\frac{N}{D}\right)_0\left(D_0'' + \frac{2D_0'}{R_0}\right)\right].\end{aligned}\quad (5)$$

b) Nel caso della molecola H_2^+ , $V(R) = \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} + (1 - \frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 + (1+R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}}$ e quindi (vedi 2.3)

$\frac{1}{R_0}\left(\frac{N}{D}\right)_0 = -0.065 \text{ u.a.}$. Inoltre si ha

$$D' = -\frac{e^{-R}}{3}(R + R^2); \quad D'' = \frac{e^{-R}}{3}(R^2 - R - 1)$$

e

$$N'' = e^{-2R}4R + \frac{e^{-R}}{3}(7 - 2R).$$

Segue

$$D'' + \frac{2D'}{R} = \frac{e^{-R}}{3}(R^2 - 3R - 3),$$

con $R_0 = 2.49 \text{ u.a.}$.

Sostituendo nella (1) i valori numerici si ottiene

$$\kappa = V_0'' \cong 0.0632 \text{ u.a.},$$

da cui

$$\omega_{H_2^+} = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \sqrt{\frac{0.038 \times 2}{1836.6}} = 6.46 \times 10^{-3} \text{ u.a.};$$

$$\nu_{H_2^+} = \frac{6.46 \times 10^{-3}}{2\pi} 6.6 \times 10^{15} \approx 6.8 \times 10^{12} \text{ Hz}.$$

2.1.52 Problema

Si consideri un atomo di carbonio che forma un doppio legame (σ, π) con un radicale R di massa $M_R \gg M_C$. Il sistema si trova nello stato vibrazionale fondamentale $\psi_0^{(2)}$. All'istante $t = 0$, tramite un'opportuna transizione elettronica, si spezza il legame π . Nell'ipotesi che la distanza di equilibrio $R - C$ rimanga inalterata, determinare la probabilità che dopo la rottura del legame il sistema si trovi nello stato vibrazionale fondamentale. Il rapporto tra le costanti elastiche del doppio legame κ_2 e del singolo legame κ_1 è $\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = 0.2$.

NB. Trascurare la struttura interna del radicale.

Soluzione

Le funzioni d'onda dello stato fondamentale vibrazionale nel caso del doppio e singolo legame sono rispettivamente:

$$\psi_0^{(2)} = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{\alpha_2^2 x^2}{2}\right) \quad \text{e} \quad \psi_0^{(1)} = \frac{\sqrt{\alpha_1}}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{\alpha_1^2 x^2}{2}\right),$$

dove $\alpha_i = \left(\frac{m\kappa_i}{\hbar^2}\right)^{1/4}$. Se, come ci si aspetta, il passaggio dal doppio al singolo legame è sufficientemente veloce, la funzione d'onda della molecola rimarrà invariata, ma non sarà autostato del nuovo Hamiltoniano dovuto alla nuova configurazione (singolo legame). Allora si avrà $\psi_0^{(2)} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \psi_k^{(1)}$, dove $\psi_k^{(1)}$ sono gli autostati della nuova Hamiltoniana. La probabilità che dopo la rottura del legame il sistema si trovi ancora nello stato vibrazionale fondamentale, $\psi_0^{(1)}$, è data dal fattore di Franck-Condon

$$P = \left| \langle \psi_0^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle \right|^2 = \left[\sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)x^2}{2}\right) dx \right]^2 =$$

$$= \frac{2\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} = 0.924.$$

2.1.53 Problema

Si consideri una miscela al 50% delle molecole $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ e $^{81}\text{Br}^{19}\text{F}$. Determinare il potere risolutivo necessario per risolvere la prima riga rotazionale e la prima riga rotovibrazionale ($J \rightarrow J+1$) sapendo che $\frac{2B}{\hbar\omega} \approx 3 \times 10^{-3}$ per entrambe le molecole.

Soluzione

Si devono determinare le masse ridotte delle due molecole $\mu = \frac{M_F M_{Br}}{M_F + M_{Br}}$, dove M_i indica la massa dell'elemento i -esimo. Le masse ridotte, con ovvio significato dei simboli, sono: $\mu_{79} = 15.316$ e $\mu_{81} = 15.390$. Da queste è possibile definire i seguenti rapporti:

$$R_B = \frac{B_{79}}{B_{81}} = \frac{I_{81}}{I_{79}} = \frac{\mu_{81}}{\mu_{79}} = 1.005$$

$$R_\omega = \frac{\omega_{79}}{\omega_{81}} = \sqrt{\frac{\mu_{81}}{\mu_{79}}} = 1.002,$$

dove B_i , I_i ed ω_i sono rispettivamente, la costante rotazionale, il momento d'inerzia e la frequenza di vibrazione fondamentale della molecola $^i\text{Br}^{19}\text{F}$.

Il potere risolutivo per risolvere la prima riga rotazionale è

$$P_{rot} = \frac{2 \left(\frac{B_{79} + B_{81}}{2} \right)}{2(B_{79} - B_{81})} = \frac{1}{2} \frac{R_B + 1}{R_B - 1} = \frac{1}{2} \frac{2.005}{0.005} = 200.$$

Il potere risolutivo per risolvere la prima riga rotovibrazionale è

$$P_{rot-vibr} = \frac{1/2 [\hbar\omega_{81} + 2B_{81} + \hbar\omega_{79} + 2B_{79}]}{\hbar\omega_{79} + 2B_{79} - \hbar\omega_{81} - 2B_{81}} \simeq$$

$$= \frac{1/2 (\omega_{79} + \omega_{81})}{\omega_{79} - \omega_{81}} = \frac{1}{2} \frac{R_\omega + 1}{R_\omega - 1} = \frac{1}{2} \frac{2.002}{0.002} = 500.$$

2.1.54 Problema

L'acetilene ($^{12}\text{C}_2\ ^1\text{H}_2$) è una molecola lineare le cui distanze di legame sono $r(\text{C}-\text{C}) = 1.207\text{\AA}$ e $r(\text{C}-\text{H}) = 1.059\text{\AA}$.

- Descrivere lo spettro rotazionale.
- Sapendo che la molecola presenta un forte assorbimento a 2387cm^{-1} dovuto ad un modo di stretching antisimmetrico, descrivere lo spettro rotovibrazionale di assorbimento a temperatura ambiente. Quanto dista il massimo della branca R da quello della branca P nell'ipotesi che l'intensità delle righe dello spettro dipenda solamente dalla popolazione dei livelli rotazionali?

Soluzione

- La molecola non possiede momento permanente di dipolo elettrico, non esiste quindi lo spettro rotazionale in assorbimento. Tuttavia esiste lo spettro rotazionale Raman.

Le bande Stokes ed Antistokes corrispondenti a $\Delta J = \pm 2$ sono (stato iniziale J)

$$\Delta J = 2 \text{ onde } \Delta E_S = 2B(2J+3)$$

$$\Delta J = -2 \text{ onde } \Delta E_A = -2B(2J-1).$$

Le righe dello spettro sono separate di $4B$.

- Lo spettro rotovibrazionale è centrato intorno a 2387cm^{-1} e le branche P ed R corrispondenti a $\Delta J = \pm 1$ sono (stato iniziale J)

$$\Delta J = 1 \text{ onde } \Delta E_R = 2B(2J+1) + h\nu_0$$

$$\Delta J = -1 \text{ onde } \Delta E_P = -2BJ + h\nu_0.$$

Le righe dello spettro sono separate di $2B$, tranne che intorno a $h\nu_0$ dove sono separate di $4B$.

Il momento d'inerzia della molecola è:

$$I = 2m_H \left(r_{CH} + \frac{r_{CC}}{2} \right)^2 + 2m_C \left(\frac{r_{CC}}{2} \right)^2 \text{ da cui si ricava}$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = 1.177\text{cm}^{-1}.$$

Nell'ipotesi che l'intensità $\mathcal{I}$ delle righe dello spettro dipenda solo dalla popolazione dei livelli rotazionali

$$\mathcal{I} \propto (2J+1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}} \quad (1)$$

Si può determinare per quale valore di J la popolazione è massima derivando l'equazione (1) rispetto a J considerando quest'ultima una variabile continua. Si ottiene

$$J_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2k_B T}{B}} - 1 \right)$$

A temperatura ambiente $J_{\max} = 9$ e i due massimi sono separati di 44.73 cm^{-1} .

2.1.55 Problema

Le righe dello spettro roto-vibrazionale di una molecola biatomica sono equispaziate di $2B(n)$, dove n è il numero quantico vibrazionale e $B = \text{cost}$ vale in assenza di accoppiamento rotovibrazionale. Nell'approssimazione in cui la vibrazione si considera armonica ed il potenziale centrifugo debole, l'energia rotazionale si può scrivere $B(n)J(J+1)$ con $B(n) = B - A\left(n + \frac{1}{2}\right)$, dove J è il numero quantico rotazionale.

- Determinare la costante elastica in presenza del potenziale centrifugo nell'ipotesi che il potenziale internucleare sia descritto da $V(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^2}$ (α, β costanti positive).
- Calcolare A considerando che $\frac{\hbar^2}{2\mu\mu} \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$, dove μ è la massa ridotta della molecola e dire se la separazione delle righe rotovibrazionali delle branche R e P è maggiore o minore di quella in cui $A = 0$.

Soluzione

- In presenza di accoppiamento rotovibrazionale la distanza internucleare cambia in ragione dello stato vibrazionale e rotazionale in cui si trova la molecola. Il potenziale efficace è

$$V_{eff}(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{C(J)}{r^2},$$

dove $\frac{C(J)}{\beta} = 1 + \frac{\hbar^2}{2\mu\beta} J(J+1)$. Il minimo del potenziale si ha per $r_1 = \frac{2C(J)}{\alpha} = \frac{r_0 C(J)}{\beta}$. Infatti, nel caso in cui non sia attivo l'accoppiamento rotovibrazionale, il minimo del potenziale si ha per $r_0 = \frac{2\beta}{\alpha}$.

Sviluppando $V_{eff}(r)$ intorno al minimo e fermandosi al secondo ordine (approssimazione armonica), si ottiene

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(r_1) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V_{eff}(r)}{dr^2} \right|_{r_1} (r - r_1)^2$$

e la costante elastica è

$$\kappa = \left. \frac{d^2 V_{eff}(r)}{dr^2} \right|_{r_1} = -\frac{2\alpha}{r^3} + \frac{6C(J)}{r^4} \Big|_{r_1} = \frac{\alpha}{r_1^3} = \kappa_0 \left(\frac{C(J)}{\beta} \right)^{-3}, \quad (1)$$

dove κ_0 è la costante elastica in assenza di accoppiamento rotovibrazionale.

- Facendo uso della (1) ed essendo

$$V_{eff}(r_1) = -\frac{\alpha}{2r_1} = -\frac{\alpha}{2r_0} \left(\frac{C(J)}{\beta} \right)^{-1},$$

si può riscrivere il potenziale efficace come

$$V_{eff}(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{r_0} \left(\frac{C(J)}{\beta} \right)^{-1} + \frac{\kappa_0}{2} \left(\frac{C(J)}{\beta} \right)^{-3} (r - r_1)^2$$

e l'energia totale è

$$E = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{r_1} + \hbar \omega_1 \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Poiché

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\alpha}{r_1^3 \mu}} = \omega_0 \left(\frac{C(J)}{\beta} \right)^{-3/2},$$

dove $\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{r_0^3 \mu}}$ è la frequenza fondamentale della molecola in assenza di distorsione centrifuga, l'energia totale si scrive

$$E = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{r_0} \left[\frac{C(J)}{\beta} \right]^{-1} + \hbar \omega_0 \left[\frac{C(J)}{\beta} \right]^{-3/2} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (2)$$

Il termine $\frac{\hbar^2}{2\mu\beta}$ nella funzione $C(J)$ è dell'ordine di $10^{-3} \div 10^{-4}$ e quindi se non cresce troppo (potenziale centrifugo debole) l'energia totale si può sviluppare in serie al primo ordine ottenendo

$$E = -\frac{\alpha}{2r_0} + \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} J(J+1) - \frac{3}{4} \frac{\hbar^3 \omega_0}{\beta \mu} J(J+1) \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

da cui, posto $A = \frac{3}{4} \frac{\hbar^3 \omega_0}{\beta \mu}$, si ha

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\beta}{r_0^2} + \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) - AJ(J+1) \left(n + \frac{1}{2} \right) = \\ &= -\frac{\beta}{r_0^2} + \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + B(n)J(J+1), \end{aligned}$$

ove $B(n) = B - A \left(n + \frac{1}{2} \right)$.

Siccome $A > 0$ risulta $B(n) < B$ e quindi la spaziatura tra le righe dello spettro diminuisce per ambedue le branche.

2.1.56 Problema

Nell'ambito del modello LCAO si usi al posto della funzione d'onda dell'atomo di idrogeno $\psi_{1s}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_i}$ la funzione d'onda $\psi_{1s}(r_i) = \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-Z_e r_i}$.

- a) Dimostrare che l'energia totale dello stato fondamentale dello ione molecolare H_2^+ assume la forma $E = Z_e^2 - Z_e f(u)$, dove $u = Z_e R$, essendo R la distanza interatomica;
 b) Determinare la funzione $f(u)$.

Soluzione

- a) Usando le note formule per lo ione molecolare

$$H = T - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

$$|a+b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(S+1)}}(|a\rangle + |b\rangle) \text{ con } \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-Z_e r_a}, \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}}e^{-Z_e r_b}, S = \langle a|b\rangle,$$

calcoliamo

$$E_g = \frac{\langle a+b|H|a+b\rangle}{2(S+1)} = \frac{1}{S+1}[H_{aa} + H_{ab}] + \frac{1}{R}$$

in cui

$$H_{aa} = \langle a|H|a\rangle = \langle a|T - \frac{1}{r_a}|a\rangle - \langle a|\frac{1}{r_b}|a\rangle = \left(\frac{Z_e^2}{2} - Z_e\right) - \langle a|\frac{1}{r_b}|a\rangle$$

$$H_{ab} = \langle a|H|b\rangle = \langle a|T - \frac{1}{r_a}|b\rangle - \langle a|\frac{1}{r_b}|b\rangle = \left(\frac{Z_e^2}{2} - Z_e\right)S - \langle a|\frac{1}{r_b}|b\rangle.$$

I tre integrali $\langle a|\frac{1}{r_b}|a\rangle$, $\langle a|\frac{1}{r_b}|b\rangle$ e $S = \langle a|b\rangle$ vanno calcolati usando le coordinate confocali ellittiche (vedi 2.3).

In pratica basta mostrare, senza calcolare gli integrali, che:

$$\langle a|\frac{1}{r_b}|a\rangle = \frac{Z_e^3}{\pi} \int d\mathbf{r} e^{-2Z_e r_a} \frac{1}{r_b} = 2Z_e^3 R^2 \int_{-1}^1 \int_1^\infty d\xi d\eta e^{-Z_e R(\xi+\eta)} (\xi + \eta) =$$

$$= \frac{Z_e}{2} \int_{-u}^u \int_u^\infty dx dy e^{-(x+y)} (x+y) = Z_e f_1(u)$$

e, analogamente,

$$\langle a|\frac{1}{r_b}|b\rangle = \frac{Z_e^3}{\pi} \int d\mathbf{r} e^{-Z_e(r_a+r_b)} \frac{1}{r_b} = \frac{Z_e^3 R^2}{2} \int_{-1}^1 \int_1^\infty d\xi d\eta e^{-Z_e R\xi} (\xi + \eta) =$$

$$= \frac{Z_e}{2u} \int_{-u}^u \int_u^\infty dx dy e^{-x} (x+y) = Z_e f_2(u).$$

$$\text{Infine } E_g = \left(\frac{Z_e^2}{2} - Z_e\right) - Z_e \frac{f_1(u)+f_2(u)}{1+S(u)} + \frac{Z_e}{u} = \frac{Z_e^2}{2} + Z_e f(u).$$

b) Dal calcolo degli integrali in coordinate ellittiche si ottengono i seguenti risultati:

$$\begin{aligned}\langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle &= \frac{e^{-2Z_e R}(-1 + e^{2Z_e R} - Z_e r)}{R}; \quad \langle a | \frac{1}{r_b} | b \rangle = e^{-Z_e R} Z_e (1 - Z_e R); \quad \langle a | b \rangle = \\ &= e^{-Z_e R} \left(1 + Z_e R + \frac{Z_e^2 R^2}{3} \right).\end{aligned}$$

L'espressione finale è

$$\begin{aligned}E_g &= \left[\left(\frac{Z_e^2}{2} - Z_e \right) + \frac{3e^{-Z_e R}(1 + Z_e R) + 3 - 2Z_e^2 R^2}{R(3e^{Z_e R} + 3Z_e R + Z_e^2 R^2)} \right] = \frac{Z_e^2}{2} - Z_e + \frac{Z_e}{Z_e R} \frac{g(u)}{d(u)} = \frac{Z_e^2}{2} - Z_e \left[1 - \frac{g(u)}{u d(u)} \right] \\ &= \frac{Z_e^2}{2} - Z_e f(u).\end{aligned}$$

2.1.57 Problema

Sia $E(R)$ l'energia dell'orbitale legante $\sigma_g 1s$ di H_2^+ nello schema LCAO in funzione dalla distanza internucleare R . Per R compreso fra circa 1 e 1.6 eV , tale funzione è ben descritta dal fit polinomiale $E(R) = a + bR + cR^2 + dR^3$, dove $a = 0.1344$, $b = -30.918$, $c = 20.1512$, $d = -4.2605$, con l'energia espressa in elettronvolt (vedi Fig. 2.20).

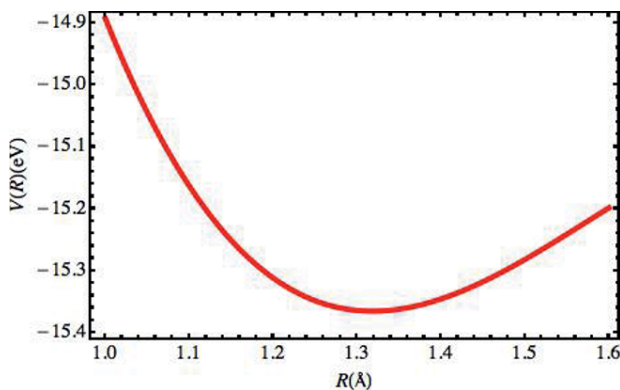


Fig. 2.20 Energia dell'orbitale legante σ_{g1s} dello ione molecolare idrogeno

- Trovare la distanza di equilibrio R_{eq} , la frequenza di oscillazione ω_0 , il coefficiente di anarmonicità β , la separazione tra i primi due livelli vibrazionali, la costante rotazionale B e l'energia E_R necessaria per eccitare rotazionalmente lo stato fondamentale.
- Stimare $R_{eq}^{(\mu)}$ e l'energia di legame $E_B^{(\mu)}$ della corrispondente molecola mesica, in cui l'elettrone è sostituito da un mesone μ (il rapporto delle masse è $\eta = \frac{m_\mu}{m_e} \cong 207$).
- Stimare $\omega_0^{(\mu)}$ e $E_R^{(\mu)}$ per la molecola mesica. Lo spettro roto-vibrazionale, oltre che spostato in energia, è fortemente anomalo. Perché? (Suggerimento: Le energie dei due sistemi sono legate da una legge di scala).

Soluzione

- Imponendo $\frac{\partial E}{\partial R} = 0$, si hanno due soluzioni, $R_{eq} = 1.319 \text{ Å}$ e $R = 1.834 \text{ Å}$. Quest'ultima va scartata perché fuori dell'intervallo di validità del fit.
Per $R = R_{eq}$

$$\kappa = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right|_{R_{eq}} = 2c + 6dR_{eq} = 6.585 \text{ eV}\text{\AA}^{-2} = 105.36 \text{ Jm}^{-2},$$

$$k = \left. \frac{\partial^3 E}{\partial R^3} \right|_{R_{eq}} = 6d = -25.563 \text{ eV}\text{\AA}^{-3} = -40.9 \times 10^{11} \text{ Jm}^{-3}.$$

Per trovare il coefficiente di anarmonicità β , si deve rendere il potenziale di Morse $V_M(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$ (vedi 2.3) compatibile con quello in figura. A tal fine si impone che i due potenziali abbiano la stessa distanza di equilibrio $R_0 = R_{eq}$, ed uguali derivate seconda e terza.

$$V_M''(R_0) = 2\alpha^2 D_e = \kappa,$$

$$V_M'''(R_0) = -6\alpha^3 D_e = k.$$

Si ottiene subito che

$$\alpha = 1.294 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

e

$$D_e = 3.146 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1.97 \text{ eV}.$$

Pertanto

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{M_H}} = 3.56 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1},$$

dove $\mu = \frac{M_H}{2}$ è la massa ridotta e $\beta = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e} = 0.02969$.

Poiché $\hbar\omega_0 = 0.234 \text{ eV}$, e $E_v = \hbar\omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$, consegue che $E_1 - E_0 = 0.220 \text{ eV}$.

La costante rotazionale è $B = \frac{\hbar^2}{M_H R_{eq}^2} = 3.69 \times 10^{-3} \text{ eV}$; l'energia necessaria per eccitare rotazionalmente la molecola è $E_R = 2B = 7.38 \times 10^{-3} \text{ eV}$.

b) L'equazione di Schrödinger per l'orbitale mesico è

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - E^{(\mu)} \right] \Phi(r, R) = 0;$$

tuttavia, introducendo il raggio di Bohr mesico $a_\mu = \frac{a_0}{\eta}$, dove $a_0 = 0.53\text{\AA}$, ed adottando l'insieme di unità $m_\mu = a_\mu = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = e = 1$, l'equazione assume la stessa forma di quella per l'orbitale elettronico dello ione molecolare H_2^+ in u.a.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{x_A} - \frac{1}{x_B} + \frac{1}{x} - E(x) \right] \Phi(x) = 0. \quad (1)$$

Va da sè che le energie si misurano nel corrispondente Hartree mesico: $E_\mu = \eta E_0$, dove $E_0 = 27.2 \text{ eV}$. Inoltre la distanza di equilibrio è $R_{eq}^{(\mu)} = \frac{R_{eq}}{\eta}$ e vale $5.1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ partendo dal valore di $R_0 = 1.06 \text{ \AA}$ per H_2^+ ($6.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ partendo dal valore LCAO $R_0 = 1.32 \text{ \AA}$) e l'energia di legame è $E_B^{(\mu)} = 577.5 \text{ eV}$ partendo dal valore di 2.79 eV (366.4 eV partendo dal valore LCAO 1.77 eV).

- c) L'equazione (1) è universale e dunque lo è anche l'autovalore, la funzione $E(x)$. Quest'ultima, una volta nota, può essere specializzata al caso dell'elettrone o del mesone semplicemente moltiplicando l'energia e la distanza interatomica per l'opportuno fattore di scala; nella fattispecie

$$E^{(\mu)}(R) = E_\mu E\left(\frac{R}{a_\mu}\right) \quad \text{e} \quad E^{(0)}(R) = E_0 E\left(\frac{R}{a_0}\right).$$

Si vede allora che

$$E^{(\mu)}(R) = \frac{E_\mu}{E_0} E_0 E\left(\frac{R}{a_0} \frac{a_0}{a_\mu}\right) = \eta E_0 E\left(\eta \frac{R}{a_0}\right) = \eta E^{(0)}(\eta R).$$

Ne consegue che la costante di forza $\kappa^{(\mu)} = \left. \frac{d^2 E^{(\mu)}(R)}{dR^2} \right|_{R_{eq}^{(\mu)}}$ scala con η^3 , e $\omega_0^{(\mu)} =$

$\eta^{3/2} \omega_0$; l'energia vibrazionale vale $\hbar \omega_0^{(\mu)} = 694 \text{ eV}$.

La massa ridotta del moto nucleare è ancora $\mu_{H_2^+} = \frac{M_H}{2}$, e la costante rotazionale scala con η^2 ; così $E_R^{(\mu)} = 316.2 \text{ eV}$. L'energia necessaria per eccitare rotazionalmente lo stato fondamentale è dell'ordine di quella vibrazionale, mentre nelle molecole usuali è generalmente molto più piccola.

2.1.58 Problema

Il seguente potenziale descrive lo stato elettronico fondamentale di una molecola biatomica $V(R) = D_e[1 - e^{-a(R-R_0)}]^2$.

Per piccoli valori di $\xi = R - R_0$, $V(\xi)$ può essere sviluppato in serie di potenze. Determinare:

- I coefficienti dello sviluppo fino all'ordine $O(\xi^5)$;
- La correzione all'energia dei primi due stati dell'oscillatore armonico nell'ipotesi che i termini non quadratici siano molto minori del termine quadratico.

Soluzione

- I primi due stati dell'oscillatore sono $\psi_0 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\beta\xi^2}{2}}$ e $\psi_1 = \left(\frac{4\beta^3}{\pi}\right)^{1/4} \xi e^{-\frac{\beta\xi^2}{2}}$ con $\beta = \left(\frac{\kappa\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2}$.

I coefficienti dello sviluppo del potenziale sono:

$$V(0) = V'(0) = 0, V''(0) = \kappa = 2a^2 D_e; V'''(0) = -6a^3 D_e; V^{IV}(0) = 14a^4 D_e.$$

- I termini perturbanti sono:

$$V_3(\xi) = -\frac{6a^3}{3!} D_e \xi^3$$

$$V_4(\xi) = \frac{14a^4}{4!} D_e \xi^4.$$

$V_3(\xi)$ dà contributo nullo alla correzione perché è dispari, mentre per $V_4(\xi)$ si ottiene

$$\langle \psi_0 | \xi^4 | \psi_0 \rangle = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} = \frac{3}{4\beta^2}$$

$$\langle \psi_1 | \xi^4 | \psi_1 \rangle = \left(\frac{4\beta^3}{\pi}\right)^{1/2} \frac{15\sqrt{\pi}}{8\beta^{7/2}} = \frac{15}{4\beta^2}$$

In definitiva le correzioni all'energia dei primi due stati sono:

$$\Delta E_0 = \frac{14a^4 D_e}{4!} \frac{3}{4\beta^2} = \frac{7}{16} \frac{\hbar^2 a^4 D_e}{\kappa\mu}$$

$$\Delta E_1 = \frac{14a^4 D_e}{4!} \frac{15}{4\beta^2} = \frac{35}{16} \frac{\hbar^2 a^4 D_e}{\kappa\mu}$$

che stanno nel rapporto 1 a 5.

2.2 Esercizi proposti

2.2.1 Problema

Calcolare gli integrali di sovrapposizione a due centri, $S(2s, 2s)$ e $S(2p_z, 2p_z) \equiv S(2p\sigma, 2p\sigma)$, rispettivamente tra orbitali atomici di Slater $2s$ e $2p_z$ i cui centri sono posti a distanza R lungo l'asse z . Gli orbitali sono $\psi_{2s}(\mathbf{r}_i) = N r_i e^{-\alpha r_i} Y_{00}(\theta_i, \varphi_i)$ e $\psi_{2p_z}(\mathbf{r}_i) = N r_i e^{-\alpha r_i} Y_{10}(\theta_i, \varphi_i)$.

$$[R]: S(2s, 2s) = e^{-\alpha R} \left[1 + R\alpha + \frac{4}{9} (R\alpha)^2 + \frac{1}{9} (R\alpha)^3 + \frac{1}{45} (R\alpha)^4 \right],$$

$$S(2p\sigma, 2p\sigma) = e^{-\alpha R} \left[-1 - R\alpha - \frac{1}{5} (R\alpha)^2 + \frac{2}{15} (R\alpha)^3 + \frac{1}{15} (R\alpha)^4 \right]$$

2.2.2 Problema

La distanza internucleare di equilibrio del $^{35}\text{Cl}_2$ è $1.988 \text{ \AA}$. Il quanto di energia vibrazionale è 559.7 cm^{-1} e l'energia di dissociazione è $D_0 = 2.479 \text{ eV}$. Determinare:

- I livelli di energia rotazionale della molecola e la loro degenerazione;
- L'energia di dissociazione ed il quanto di vibrazione della molecola $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$;
- I valori dei parametri del potenziale di Morse per la molecola $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$.

$$[R]: \text{b) } D_0(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) = 19996.9 \text{ cm}^{-1}, \hbar\omega = 552.1 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{c) } D_E(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}) = 20269.2 \text{ cm}^{-1}; \alpha = 1.061 \text{ u.a.}$$

2.2.3 Problema

Si consideri un'ipotetica molecola romboidale A_2B_2 . Nell'approssimazione di Hückel siano gli integrali di salto tutti uguali e pari a $t = -1 \text{ eV}$ mentre $E_A = 0$ e $E_B = -3 \text{ eV}$.

- Derivare l'energia di formazione E_f della molecola rispetto agli atomi liberi;
- Supponendo di inviare radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda $\lambda \geq 400 \text{ nm}$, dire se la molecola si può dissociare in due dimeri AB ;
- Nella stessa ipotesi, dire se si può dissociare nei due dimeri AA e BB .
Si supponga che t, E_A, E_B non cambino dopo l'eventuale dissociazione.

$$[R]: \text{a) } E_f = 10 \text{ eV}; \text{ b) Sì}; \text{ c) No}$$

2.2.4 Problema

Il potenziale internucleare della molecola $H^{35}Cl$ è ben descritto dal potenziale di Morse $V(r) = D_e[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}]$ con i seguenti valori dei parametri $D_e = 4.62 \text{ eV}$, $\alpha = 1.87 \text{ \AA}^{-1}$, $R_0 = 1.27 \text{ \AA}$.

Si chiede di determinare, a $T = 1000 \text{ K}$, la frazione di popolazione dei primi tre livelli vibrazionali nell'ipotesi in cui gli autovalori dell'energia siano approssimabili con quelli dell'oscillatore armonico lineare.

$$[R]: f_0 = 0.986, f_1 = 0.0138, f_3 = 0.00018$$

2.3 Formule utili

- ENERGIA ELETTRONICA (molecola biatomica)

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

R_0 è il valore d'equilibrio della distanza interatomica; D_e è il valore del potenziale alla distanza di equilibrio

Potenziale di Morse

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

α dipende dalla molecola considerata.

Costante di anarmonicità

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

Potenziale di Lennard-Jones

$$V(R) = D_e \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right]$$

- ENERGIA ROTAZIONALE

Hamiltoniano del rotatore libero

$$H = \frac{J_x^2}{2I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2I_{zz}}$$

I_{vv} sono le componenti del tensore d'inerzia diagonale e J_v le componenti dell'operatore di momento angolare.

Trottola Simmetrica (ellissoide di rotazione)

E' caratterizzata da $I_{\parallel} = I_{zz}$, $I_{\perp} = I_{xx} = I_{yy}$, pertanto

$$H = \frac{J_x^2 + J_y^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_z^2}{2I_{\parallel}} = \frac{\mathbf{J}^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) J_z^2.$$

Gli autovalori sono, posto $B = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}$ e $A = \frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}}$,

$$E_r(J, \Lambda, M_J) = BJ(J+1) + (A-B)\Lambda^2$$

$J = 0, 1, 2, \dots$; $\Lambda = J, J-1, \dots, -J$; $M_J = J, J-1, \dots, -J$. Λ è il numero quantico che specifica la componente lungo l'asse dell'ellissoide associato alla molecola;

M_J è la componente lungo l'asse Z costante del laboratorio. La degenerazione dei livelli corrispondenti a $\Lambda \neq 0$ è $g_J = 2(2J + 1)$ mentre è $g_J = 2J + 1$ nel caso $\Lambda = 0$.

Se $I_{\perp} > I_{\parallel}$ l'ellissoide è prolato; se $I_{\perp} < I_{\parallel}$ l'ellissoide è oblato.

Trottola sferica (sfera)

E' caratterizzata da $I_{zz} = I_{xx} = I_{yy}$, ovvero $A = B$, pertanto

$$E_r(J, \Lambda, M_J) = BJ(J + 1)$$

La degenerazione dei livelli è $g_J = (2J + 1)^2$.

Rotatore lineare

Esiste un solo momento d'inerzia $I = \mu R_0^2$, ove μ è la massa ridotta della molecola ed R_0 la distanza interatomica. Inoltre $\Lambda \equiv 0$.

$$E_r(J, M_J) = BJ(J + 1)$$

La degenerazione dei livelli è $g_J = (2J + 1)$.

- ENERGIA ROTOVIBRAZIONALE (molecola biatomica)

$$E_{n,r} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + BJ(J + 1)$$

- COORDINATE CONFOCALI ELLITTICHE

$$\xi = \frac{1}{R}(r_a + r_b) \quad 1 \leq \xi \leq \infty$$

$$\eta = \frac{1}{R}(r_a - r_b) \quad -1 \leq \eta \leq 1$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Elemento di volume

$$d\mathbf{r} = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

- MOLECOLA H_2^+

La base minima è composta dagli orbitali atomici $1s$ dei due atomi d'idrogeno. Con questi si formano (approssimazione LCAO):

la combinazione *gerade*

$$\Phi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\phi_{1s}(r_a) + \phi_{1s}(r_b)]$$

la combinazione *ungerade*

$$\Phi_u(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\phi_{1s}(r_a) - \phi_{1s}(r_b)]$$

$\mathbf{R}$ è la distanza internucleare, $\mathbf{r}$ la coordinata dell'elettrone rispetto al baricentro della molecola, r_a ed r_b la coordinata dell'elettrone rispetto al nucleo a e b rispettivamente. $S = \langle \phi_{1s}(r_a) | \phi_{1s}(r_b) \rangle$ è l'integrale di sovrapposizione.

Energia degli stati gerade ed ungerade

$$E_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} \pm \left(1 - \frac{2}{3}R^2\right)e^{-R}}{1 \pm \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)e^{-R}}$$

$E_g(R)$ ha un minimo per $R_0 = 2.49 \text{ u.a.} = 1.32 \text{ \AA}$ per il quale $E_{1s} - E_g(R_0) = D_e = 0.065 \text{ u.a.} = 1.77 \text{ eV}$. I valori esatti sono $R_0 = 1.06 \text{ \AA}$ e $D_e = 2.79 \text{ eV}$. Inoltre per lo stato ungerade $E_u(R_0) - E_{1s} = 0.276 \text{ u.a.} = 7.51 \text{ eV}$.

Integrali notevoli (per $R = R_0 = 2.49 \text{ u.a.}$)

$$\begin{aligned} \langle a | \frac{1}{r_a} | a \rangle &= 1, \\ \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle &= \frac{1}{R} - (1+R)e^{-2R} = 0.3776, \\ \langle a | \frac{1}{r_a} | b \rangle &= (1+R)e^{-R} = 0.289, \\ S(R) &= \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)e^{-R} = 0.4607 \end{aligned}$$

• MOLECOLA H_2

In approssimazione LCAO $R_0 = 1.5 \text{ u.a.} = 0.8 \text{ \AA}$ per il quale $2E_{1s} - E_g(R_0) = D_e = 0.098 \text{ u.a.} = 2.68 \text{ eV}$; i valori esatti sono: $R_0 = 1.4 \text{ u.a.} = 0.74 \text{ \AA}$ e $D_e = 0.175 \text{ u.a.} = 4.75 \text{ eV}$.

Legame di valenza (Heitler-London)

Le funzioni di prova

$$\Psi_{g,u}^{cov} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(r_{A1})\phi_{1s}(r_{B2}) - \phi_{1s}(r_{A2})\phi_{1s}(r_{B1})] \chi_{S,T},$$

dove $\chi_{S,T}$ sono, rispettivamente, le funzioni di singoletto e di tripletto, conducono all'energia degli stati gerade ed ungerade:

$$E_{g,u} = 2E_{1s} + \frac{J}{1 \pm S^2} \pm \frac{K}{1 \pm S^2} + \frac{1}{R}$$

qui

$$J = \langle \phi_{1s}(r_{A1}) \phi_{1s}(r_{B2}) | \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) | \phi_{1s}(r_{A1}) \phi_{1s}(r_{B2}) \rangle$$

è l'integrale di Coulomb;

$$K = \langle \phi_{1s}(r_{A1}) \phi_{1s}(r_{B2}) | \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) | \phi_{1s}(r_{A2}) \phi_{1s}(r_{B1}) \rangle$$

è l'integrale di scambio. Si trova $R_0 = 1.6 \text{ u.a.} = 0.87 \text{ \AA}$ per il quale $2E_{1s} - E_g(R_0) = D_e = 0.115 \text{ u.a.} = 3.14 \text{ eV}$.

• MODELLO DI HÜCKEL

L'interazione è limitata ai primi vicini; l'integrale di sovrapposizione è una delta di Kronecker. In questa approssimazione solo due termini compongono la matrice Hamiltoniana, spesso indicati α , il termine diagonale e t , il termine fuori diagonale. Nella base di sito $\{|i\rangle\}$, se $\hat{h}$ è l'Hamiltoniano di singola particella, si ha $\alpha = \langle i | \hat{h} | i \rangle$ e $t = \langle i | \hat{h} | j \rangle$, dove $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$. Gli autovalori dell'Hamiltoniano sono:

Catena aperta

$$E_n = \alpha + 2t \cos k_n a$$

con $k_n = \frac{\pi}{(N+1)a} n$ ed $n = 1, 2, \dots, N$.

Catena chiusa

$$E_n = \alpha + 2t \cos k_n a$$

con $k_n = \frac{2\pi}{Na} n$ ed $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

In questo caso gli orbitali sono degeneri a coppie escluso $n = 0$ e, per N pari, $n = \frac{N}{2}$.

• SPETTROSCOPIA MOLECOLARE

Livelli rotazionali

a) molecole biatomiche (rotatore rigido)

La regola di selezione è

$$\Delta J = \pm 1$$

e dunque in assorbimento

Branca R ($\Delta J = 1 = j' - j''$)

$$\Delta E = 2B(J'' + 1)$$

Branca P ($\Delta J = -1 = j' - j''$)

$$\Delta E = -2BJ''$$

Le righe risultano equamente spaziate di $2B$, mentre le due branche sono spaziate di $4B$.

L'intensità $\mathcal{I}$ delle righe, nell'ipotesi che dipenda solo dalla popolazione dei livelli, è

$$\mathcal{I} \propto (2J+1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}}$$

con

$$J_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2k_B T}{B}} - 1 \right).$$

- MOMENTO D' INERZIA DI ALCUNE MOLECOLE

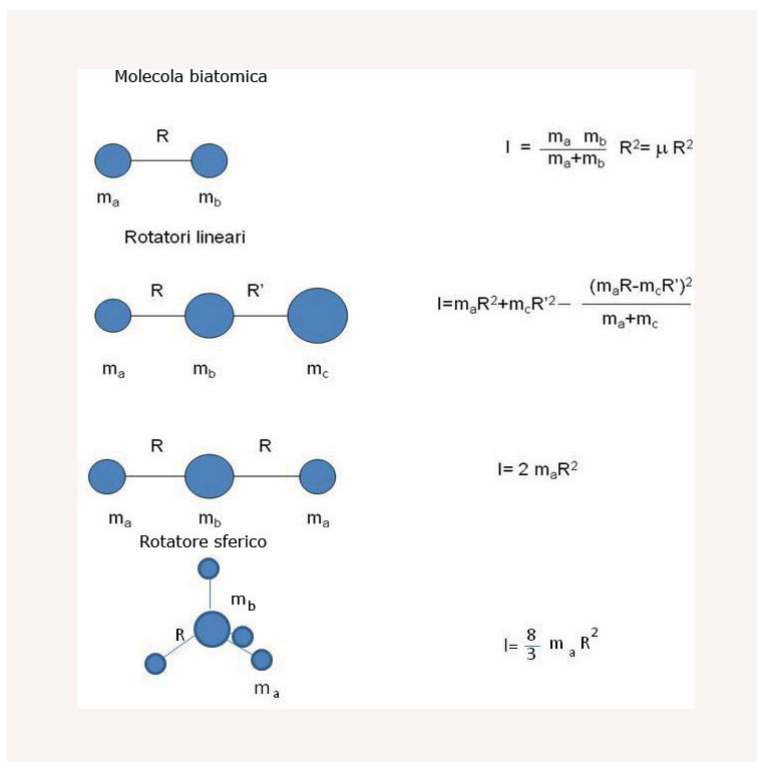


Fig. 2.21 Momento d'inerzia di alcune classi di molecole

Atomi, Molecole e Solidi

Esercizi Risolti

Balzarotti, A.; Cini, M.; Fanfoni, M.

2015, XI, 359 pagg. 48 figg., Hardcover

ISBN: 978-88-470-5701-2