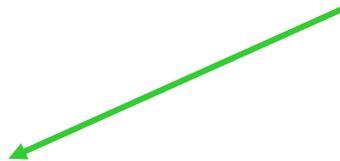


# spettroscopie ottiche

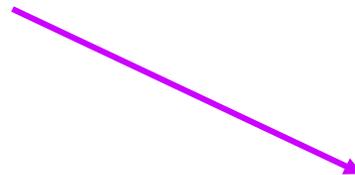
- Interazione del campo elettrico con il momento di dipolo elettrico molecolare
- Massa degli elettroni molto più piccola della massa dei nuclei



separazione dei moti nucleari da quelli elettronici



**spettroscopie rotazionali  
e vibrazionali**



**spettroscopie elettroniche**

# Equazione di Schrödinger per una molecola

$$H\psi(\underline{r}, \underline{R}) = E_T\psi(\underline{r}, \underline{R})$$

$\underline{r} \equiv \{\underline{r}_i\}$  coordinate degli elettroni  
 $\underline{R} \equiv \{\underline{R}_\alpha\}$  coordinate dei nuclei

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{en}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

energia cinetica degli e-

$$T_n = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

energia cinetica dei nuclei

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

repulsione interelettronica

$$V_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

repulsione internucleare

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}$$

attrazione e<sup>-</sup> - nucleo

## L'approssimazione di Born-Oppenheimer

L'approssimazione di Born-Oppenheimer o approssimazione a nuclei fissi parte da considerazioni di tipo fisico

$$m_{\text{protone}} \approx 1836 \times m_{\text{elettrone}}$$

- gli elettroni si muovono molto più velocemente dei nuclei
- la configurazione degli elettroni si adatta quasi istantaneamente a quella dei nuclei.
- si può assumere che il moto degli elettroni sia determinato dalla posizione dei nuclei e non influenzato dal loro moto.

→ Born e Oppenheimer dimostrano da un punto di vista della MQ che il moto elettronico può essere separato (approssimativamente) da quello nucleare

Si definisce come Hamiltoniano elettronico  $H_{el}$  il seguente Hamiltoniano

$$H_{el} = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

## Parte elettronica (nuclei fissi)

$$H_{el} = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

Si suppone di saper risolvere l'eq di Schr. per la parte elettronica

$$H_{el}\psi_{el}(r;R) = E_{el}(R)\psi_{el}(r;R)$$

La fda  $\psi_{el}(r;R)$  e l'energia  $E_{el}(R)$  elettroniche sono **funzioni parametriche** delle **coordinate nucleari**

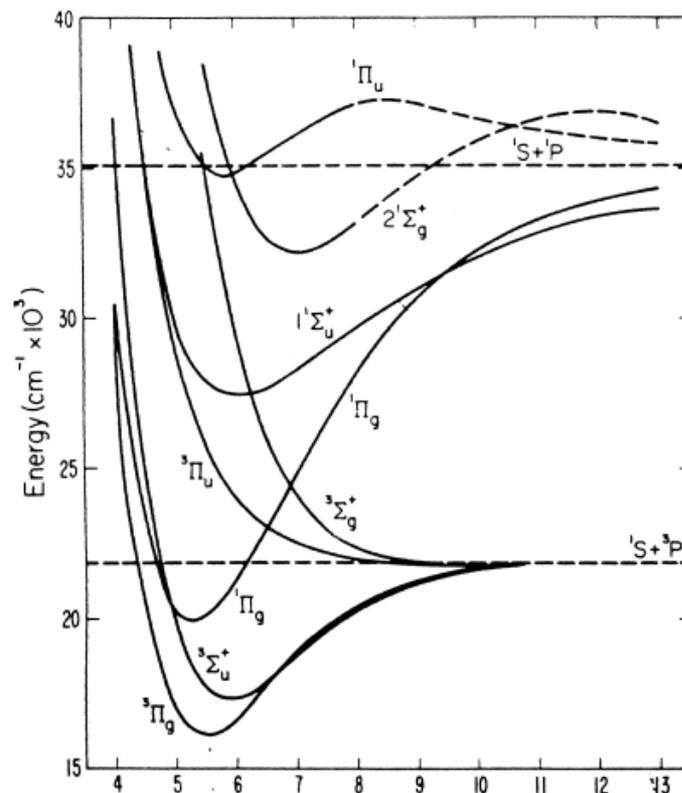
Per una molecola biatomica c'è un solo *parametro*  $R$  e l'energia puo' essere riportata in grafico in funzione di  $R$  originando una curva →

La soluzione del problema elettronico per un certo  $R$  fornisce più soluzioni ( $E_0, E_1, E_2, \dots$ )

**Una volta ottenuta  $E_{el}$  e  $\psi_{el}$ , secondo B-O la funzione d'onda totale si puo' approssimare come prodotto della  $\psi_{el}$  e di una  $\phi_n(R)$  funzione delle sole coordinate nucleari**

$$\psi_T \approx \psi_{el}(r;R)\phi_n(R) \longrightarrow \text{Moti di e. e nuclei indipendenti}$$

## Stato fondamentale e stati eccitati di $Mg_2$



## Parte nucleare

$$(T_n + E_{el}(R))\phi_n(R) = E_T\phi_n(R)$$

Equazione di Schr. per i nuclei che si muovono in un'energia potenziale  $E_{el}(R)$

**L'energia elettronica trovata risolvendo l'equazione elettronica viene usata come energia potenziale nell'equazione per i soli nuclei  $\longrightarrow$  Hamiltoniano per il moto dei nuclei in un potenziale medio fornito dagli elettroni**

L'approssimazione di Born-Oppenheimer dunque consiste :

- scrivere la  $\psi$  totale della molecola come prodotto

$$\psi_T(r, R) \approx \psi_{el}(r; R)\phi_{nuc}(R) \quad \text{dove}$$

- la funzione d'onda elettronica soddisfa un'eq. di Sch. riservata agli elettroni con i nuclei fissi

$$H_{el}\psi_{el}(r, R) = E_{el}(R)\psi_{el}(r; R)$$

- la funzione d'onda nucleare è soluzione di un'eq. di Sch. per i nuclei che sono sottoposti ad un potenziale attrattivo rappresentata dall'autovalore  $E_{el}$  e dal potenziale repulsivo  $V_{nn}$

$$(T_n + E_{el}(R))\phi_{nuc}(R) = E_T(R)\phi_{nuc}(R)$$

Nell'equazione per il moto nucleare compare l'**autovalore dell'eq. elettronica** come **potenziale per il moto dei nuclei** che traduce *fisicamente* il fatto che, fissato un stato elettronico della molecola, **durante il moto dei nuclei si verificano variazioni nell'energia degli elettroni senza che vari lo stato elettronico**

Consideriamo il comportamento dinamico dei nuclei. L'equazione di Sch. per i nuclei descrive il moto di rotazione della molecola nello spazio e i moti di oscillazione dei nuclei attorno alle posizioni di equilibrio

Le energie coinvolte sono notevolmente diverse, come indicato dagli spettri rotazionali e vibrazionali, pertanto è possibile (in prima approssimazione) considerare separatamente i moti di rotazione e quelli di vibrazione

NB. Poniamo  $E_{el}(R) = V_{eff}$  con  $V_{eff}$  potenziale che agisce sui nuclei

Equazione per il moto nucleare

$$(T_n + V_{eff})\phi_n(R) = E_T(R)\phi_n(R)$$

Consideriamo il caso di una molecola biatomica nello stato fondamentale

$$\underline{R} = \underline{R}_\alpha - \underline{R}_\beta$$

$$\mu = \frac{M_\alpha M_\beta}{M_\alpha + M_\beta}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\underline{R}}^2$$

Scriviamo l'operatore Laplaciano in coordinate sferiche

$$\nabla_{\underline{R}}^2 = \underbrace{\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial}{\partial R})}_{\text{parte radiale}} + \underbrace{\frac{1}{R^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{R^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}}_{-\frac{L^2}{\hbar^2 R^2}}$$

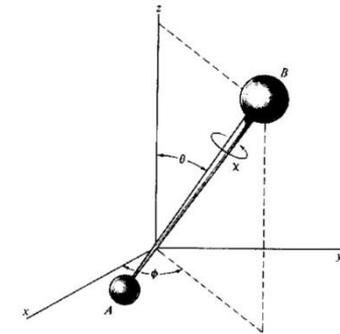


Figure 4.1  
Diatomic molecule  $AB$  rotating in space-fixed axes. The origin of coordinates is at the center of mass of the molecule.

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

L'hamiltoniano nucleare si può esprimere come

$$H_n = T_n + V_{eff} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right)}_{H_v} + V_{eff} + \underbrace{\frac{L^2}{2\mu R^2}}_{H_r}$$

Se si considerano i due moti come se fossero disaccoppiati

$$H_n = H_v^o + H_r^o$$

e la fda nucleare si può scrivere come prodotto di una fda vibrazionale e di una rotazionale

$$\phi_n(R) = \psi_v(R) \psi_r(\Omega)$$