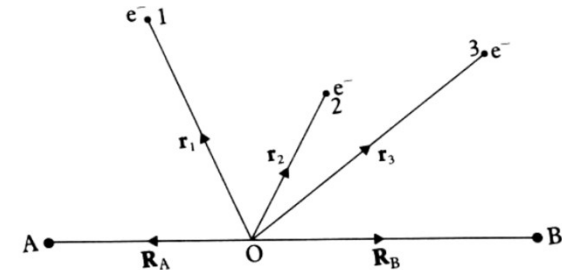


## Introduzione alla Fisica Molecolare

Consideriamo una molecola diatomica:



L'Hamiltoniano contiene diversi termini:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla^2_{R_A}}_{E \text{ Kin. Nuclei}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla^2_{R_B}}_{E \text{ Kin. e-}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i}}_{E \text{ Kin. e-}} - \underbrace{\sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|}}_{\text{Attrazione e- nuclei}} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{Rep. e- e-}} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{Rep. N-N}}$$

Il problema è notevolmente semplificato dal fatto che gli **e-** sono molto più leggeri dei nuclei mentre le forze a cui sono soggetti sono dello stesso ordine.

→ Il moto dei nuclei è molto più lento rispetto al moto degli elettroni:

Se consideriamo il moto come oscillatori armonici:  $\omega_e = (k/m)^{1/2}$  (per e-) e  $\omega_N = (k/M)^{1/2}$  (per i Nuclei)

Il rapporto tra **eccitazioni elettroniche e vibrazionali** è:  $\hbar\omega_N/\hbar\omega_e \simeq (m/M)^{1/2}$

→ La distanza tra due nuclei in una molecola tipica è dell'ordine di qualche Å ( $d$  in  $H_2 < 1$  Å), per stimare le energie delle eccitazioni elettroniche possiamo considerare gli elettroni confinati su  $d$  → il momento è  $\hbar/d$  e l'energia Kin è dell'ordine di  $E_e = \hbar^2/md^2 \approx \text{few eV}$  → **Le shell interne dell'atomo non sono influenzate dal (non partecipano alla formazione del) legame atomico, mentre gli elettroni di valenza sono quelli che hanno energie di legame sufficientemente piccole per partecipare al legame chimico!**

## Approssimazione di Born-Oppenheimer (approssimazione adiabatica)

In base alle considerazioni precedenti possiamo studiare il moto di e- e nuclei indipendentemente: **consideriamo il moto degli elettroni con nuclei stazionari (trascuriamo i termini cinetici dei nuclei) e risolviamo l'H elettronico in cui le posizioni dei nuclei entrano come parametri:**

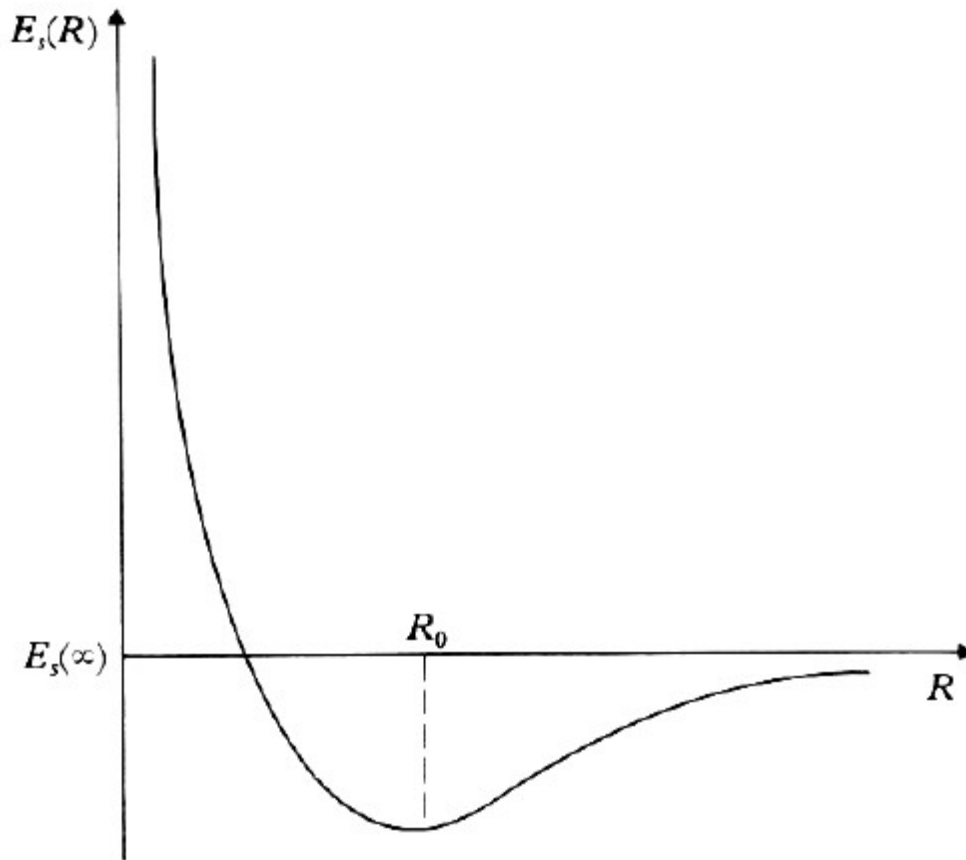
$$H_e = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{E_{\text{kin}} e^-} - \underbrace{\sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{E_{\text{Coul.}} e^-N_A} - \underbrace{\sum_i \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|}}_{E_{\text{Coul.}} e^-N_B} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{E_{\text{coul.}} e^-e^-} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{E_{\text{Coul.}} N_A-N_B}$$

Le cui soluzioni dipendono parametericamente da R:

$$H_e \Phi_{q\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E_q(\mathbf{R}) \Phi_{q\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$$

Fissato uno stato elettronico i valori di  $E_q(\mathbf{R})$  dipendono dalla **posizione dei nuclei** (contiene anche la repulsione coulombiana tra i nuclei) e quindi l'**Ham. che descrive il moto dei nuclei** è data da:

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_{\mathbf{R}_B}^2 + E_q(\mathbf{R}) \quad \text{che nel sistema del c. di massa è: } \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_q(\mathbf{R}) \right] F(\mathbf{R}) = E_{\text{TOT}} F(\mathbf{R})$$



La forma tipica di  $E_q(R)$  è in figura.

$E_q(R)$  contiene i termini di repulsione coulombiana

→ Se negatività rappresenta stato stabile della molecola

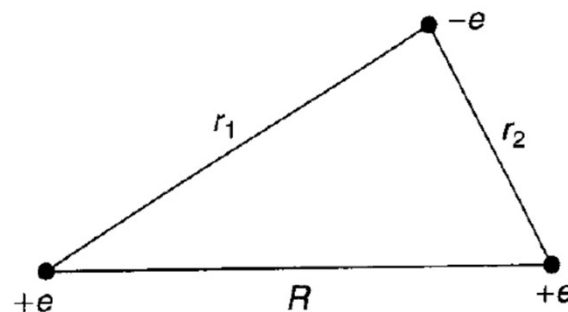
→  $R_0$  è la dimensione della molecola in questo stato elettronico  
i.e. Posizione di equilibrio nello stato elettronico di ground state

Nota: L'approx. Adiabatica è valida maggiormente se gli stati elettronici sono molto distanti in energia, mentre fallisce con stati elettronici degeneri e in tutti i casi in cui moto di elettroni e nuclei non può essere fattorizzato: i.e. Conical intersection, photoisomerization, etc...

### Esempio (con approccio variazionale): la molecola di $H_2^+$

Assumiamo che i due protoni siano ad una distanza fissa  $R$ :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$



Costruiamo una funzione di prova utilizzando la distribuzione di carica in un orbitale (1S):  $\psi_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$

E costruiamo una funzione di prova con una combinazione lineare di orbitali atomici (metodo **LCAO**: lin. Comb. Atomic orbitals).

In questo caso l'elettrone avrà la stessa prob. di stare vicino ai due nuclei e quindi:

$$\psi = A [\psi_g(r_1) + \psi_g(r_2)]$$

Che viene normalizzata tramite l'integrale di sovrapposizione ( $I = e^{-R/a} \left[ 1 + \left(\frac{R}{a}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a}\right)^2 \right]$ ) con  $|A|^2 = \frac{1}{2(1+I)}$

Dove il valore di aspettazione di  $H$  su questo stato è:

$$\langle H \rangle = E_1 - 2|A|^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left[ \underbrace{\langle \psi_g(r_1) | \frac{1}{r_2} | \psi_g(r_1) \rangle}_{\text{Integrale Diretto}} + \underbrace{\langle \psi_g(r_1) | \frac{1}{r_1} | \psi_g(r_2) \rangle}_{\text{Integrale di Scambio}} \right]$$

$$C \equiv a \left\langle \psi_g(r_1) \left| \frac{1}{r_2} \right| \psi_g(r_1) \right\rangle = \frac{a}{R} - \left( 1 + \frac{a}{R} \right) e^{-2R/a}$$

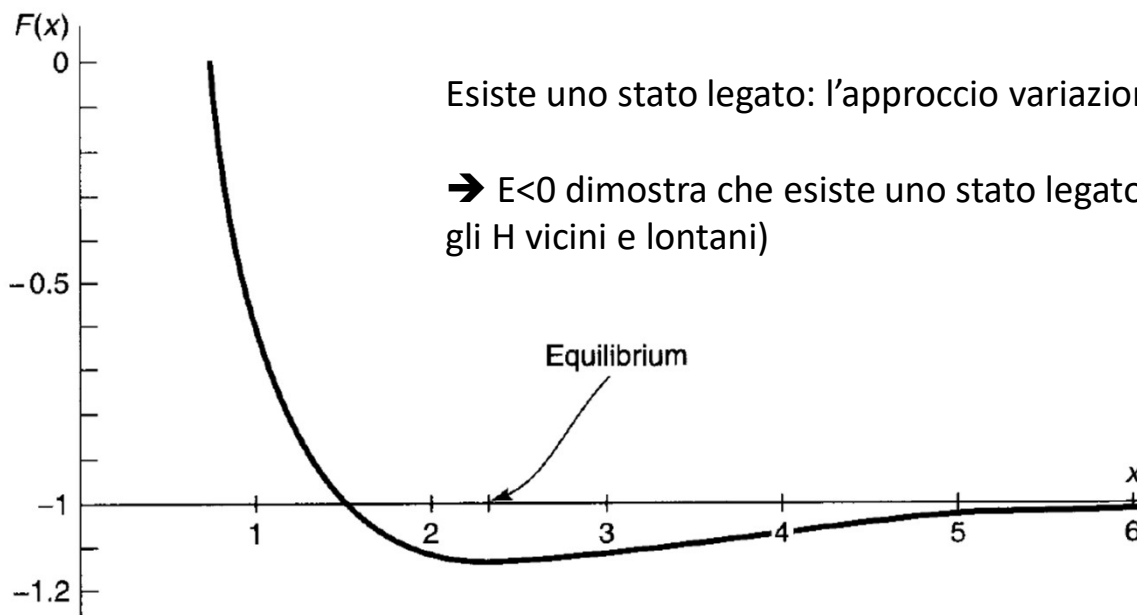
◀ Integrale Diretto

Integrale di Scambio

$$D \equiv a \left\langle \psi_g(r_1) \left| \frac{1}{r_1} \right| \psi_g(r_2) \right\rangle = \left( 1 + \frac{R}{a} \right) e^{-R/a}$$

Aggiungiamo a quest'espressione il termine di repulsione coulombiana tra nuclei  $V_{pp} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} = -\frac{2a}{R} E_1$

Otteniamo un energia totale:  $F(x) = -1 + \frac{2}{x} \left\{ \frac{(1 - (2/3)x^2)e^{-x} + (1+x)e^{-2x}}{1 + (1+x + (1/3)x^2)e^{-x}} \right\}$  con  $x \equiv R/a$



Esiste uno stato legato: l'approccio variazionale mi sovrastima l'energia del GS

→  $E < 0$  dimostra che esiste uno stato legato (i.e. Una differenza di energia tra gli H vicini e lontani)

## Bonding Vs. Anti-Bonding molecular orbital

Come abbiamo visto per  $H_2^+$  possiamo avere un termine attrattivo per funzioni d'onda simmetriche.  
Più in generale risolviamo l'eq.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \psi = E \psi$$

Cercando soluzioni del tipo  $\psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$

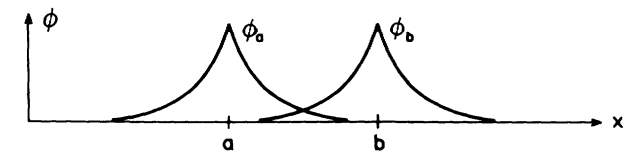
Per determinare i coefficienti inseriamo:

$$\underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right)}_{\mathcal{H}_a} c_1 \phi_a + \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right)}_{\mathcal{H}_b} c_2 \phi_b = E(c_1 \phi_a + c_2 \phi_b)$$

E considerando la differenza di energia tra lo stato reale (E) e le soluzioni per un atomo singolo ottengo:

$$\left( \underbrace{E^0 - E}_{-\Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \phi_a + \left( \underbrace{E^0 - E}_{-\Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \phi_b = 0$$

Per ottenere delle equazioni per i coefficienti moltiplico per  $\phi_a^*$  e per  $\phi_b^*$



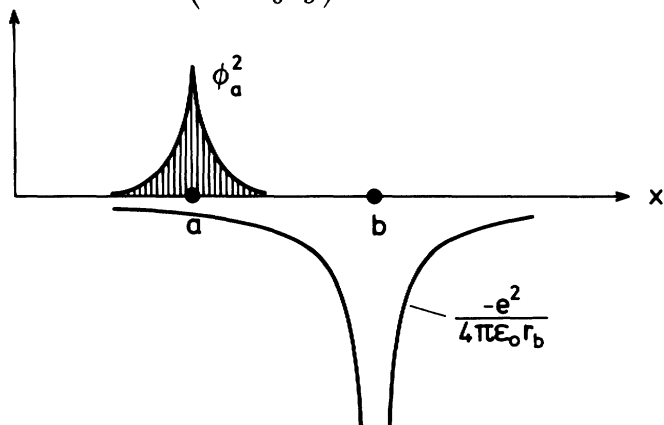
Otengo due equazioni in 2 incognite

$$(-\Delta E + C)c_1 + (-\Delta E \cdot S + D)c_2 = 0$$

$$(-\Delta E \cdot S + D)c_1 + (-\Delta E + C)c_2 = 0$$

Con notazione

$$\int \phi_a(r_a) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \phi_a(r_a) dV = C$$



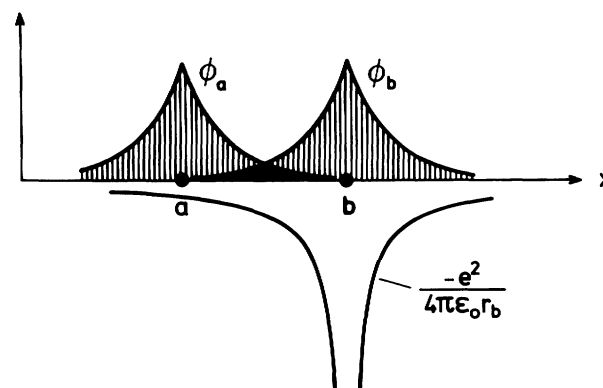
### Rappresentazione dell'Integrale di Coulomb:

l'interazione coulombiana tra la carica distribuita con probabilità  $\phi_a^2$  ed il campo prodotto dal nucleo b

**Normalizzazione:**

$$\int \phi_a \phi_b dV = S$$

$$\int \phi_a(r_a) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \phi_b(r_b) dV = D$$



### Rappresentazione dell'Integrale di Scambio:

diverso da zero solo nell'area in cui le tre funzioni dentro l'integrale non sono nulle (area nera) e quindi  $\neq$  solo se ho sovrapposizione delle sue funzioni d'onda (termine derivante dall'indistinguibilità delle particelle)

Otengo due equazioni in 2 incognite

$$(-\Delta E + C)c_1 + (-\Delta E \cdot S + D)c_2 = 0$$

$$(-\Delta E \cdot S + D)c_1 + (-\Delta E + C)c_2 = 0$$

Soluzioni non banali per le due equazioni sono ottenute imponendo che il determinante sia = 0

$$(-\Delta E + C)^2 - (-\Delta E \cdot S + D)^2 = 0$$

E quindi otteniamo:  $E = E^0 + \Delta E = E^0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S}$

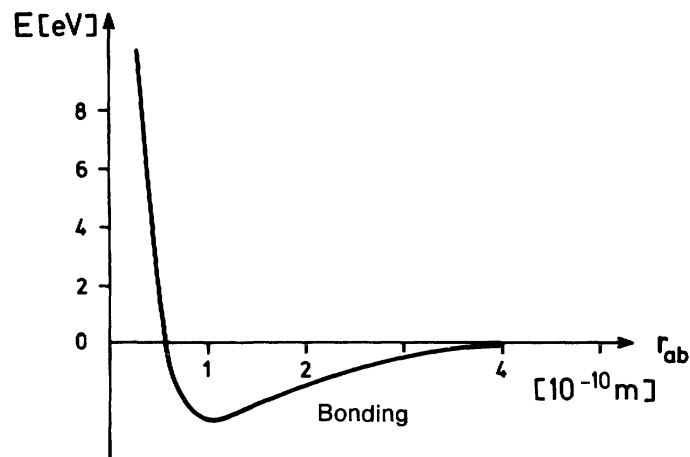
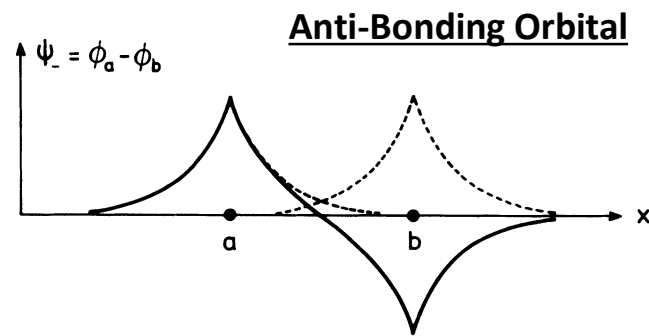
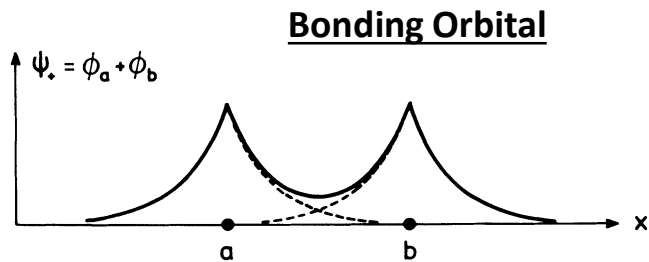
Con il segno - otteniamo soluzioni  $c_2 = c_1 = c$  e quindi:  $\psi = c(\phi_a + \phi_b)$  (c det. dalla normalizzazione)

Bonding Orbital (orbitale legante)

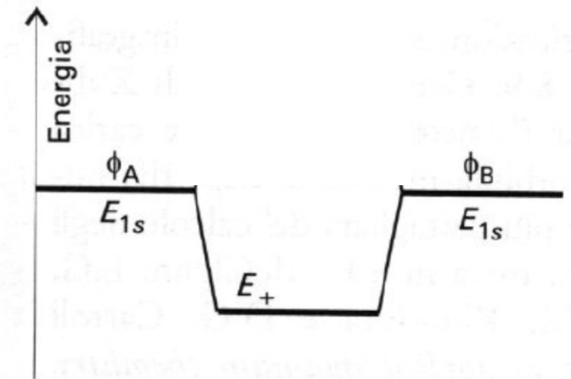
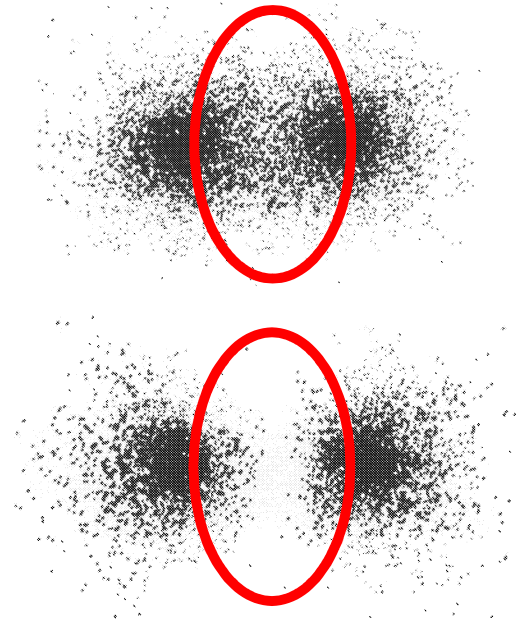
Con il segno + otteniamo soluzioni  $c_2 = -c_1 \equiv -c$  e quindi:  $\psi = c(\phi_a - \phi_b)$  (c det. dalla normalizzazione)

Anti-bonding Orbital (orbitale antilegante)





Electron density



-Nella funzione d'onda simmetrica (orbitale legante) c'è una densità di carica  $\neq 0$  tra i due nuclei

→ Gli e- legano i nuclei (abbassamento dell'energia rispetto all'energia dell'e- attono ad un singolo atomo)

-Popolazione dell'orbitale legante aumenta l'en. di legame, popolare l'orbitale antilegante la diminuisce

-Shell piena è «indifferente» al legame (tanti e- in orbitale legante quanti in orbitale antilegante)

## Classificazione degli stati elettronici in base alle loro simmetrie (simmetrie comuni per molecole biatomiche)

L'Hamiltoniano commuta con  $L^2$  e le proiezioni del momento angolare (in un sistema isolato il momento si conserva). In analogia alla classificazione fatta per gli orbitali atomici (classificati in base agli autovalori di  $H$ ,  $L^2$  ed  $L_z$ ), consideriamo gli autostati simultanei degli operatori di simmetria commutanti tra loro.

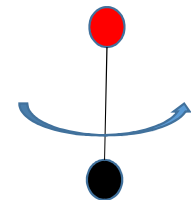
### Simmetrie in molecole biatomiche eteronucleari:

1) Rotazione intorno all'asse z:  $[H, L_z]=0$

-classifichiamo gli stati molecolari in base alla proiezione del momento angolare

$$L_z \phi_e = M \phi_e \quad M=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$M=0$  (Orbitali  $\Sigma$ ),  $M=1$  ( $\Pi$ ),  $M=2$  ( $\Delta$ ),  $M=3$  ( $\Phi$ ), ...



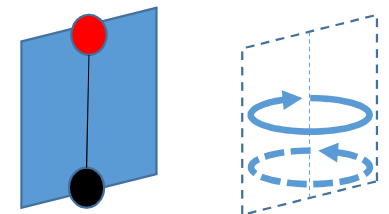
2) Riflessione per i piani passanti per l'asse

-Ex: riflessione rispetto al piano XZ è descritta da un operatore  $A_y: \mathbf{y} \rightarrow -\mathbf{y}$

$-[H, A_y]=0$  e  $A_y^2=1$   $\rightarrow$  autovalori di  $A_y$  sono  $\pm 1$

$-[L_z, A_y] \neq 0$  e l'azione di  $A_y$  è di mandare  $M$  in  $-M$  ( $A_y \phi_e^M = \phi_e^{-M}$ )

$\rightarrow$  Per  $M \neq 0$  gli autostati sono degeneri  $E_M = E_{-M}$  (tranne che per  $M=0$ )



La funzione d'onda Azimutale è come  $(2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\Delta\phi}$

Per verificare considerate  $A_y: \mathbf{y} \rightarrow -\mathbf{y}$  e  $L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ .  
Mostrare che  $A$  manda un autostato di  $H$  in un autostato di  $H$  con autovalore negativo

## Classificazione degli stati elettronici in base alle loro simmetrie

→ Classifico gli orbitali molecolari in funzione della proiezione del momento angolare sull'asse:  
 $0=\Sigma$ ,  $1=\Pi$ ,  $2=\Delta$ ,  $3=\Phi$ , ... **O** per singoli elettroni:  $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

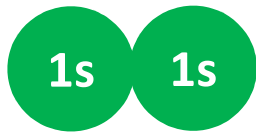
Una classificazione aggiuntiva riguarda come trasforma l'orbitale per trasformazioni  $r \rightarrow -r$

$\Sigma_g, \Sigma_u; \Pi_g, \Pi_u; \Delta_g, \Delta_u; \dots$  dove il pedice indica la parità (**g**= **Gerade** (Pari); **u**= **Ungerade** (Dispari))

Il segno in apice indica la parità rispetto alla riflessione dal piano per cui per ogni proiezione del momento angolare ho 4 orbitali:

$\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-$

Orbitali molecolari  $\rightarrow$  da orbitali atomici  $s \rightarrow 1s \sigma_g$

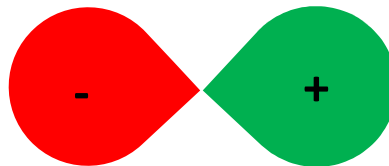


Orbitale legante  
 $1s \sigma_g$   
(gerade=pari)

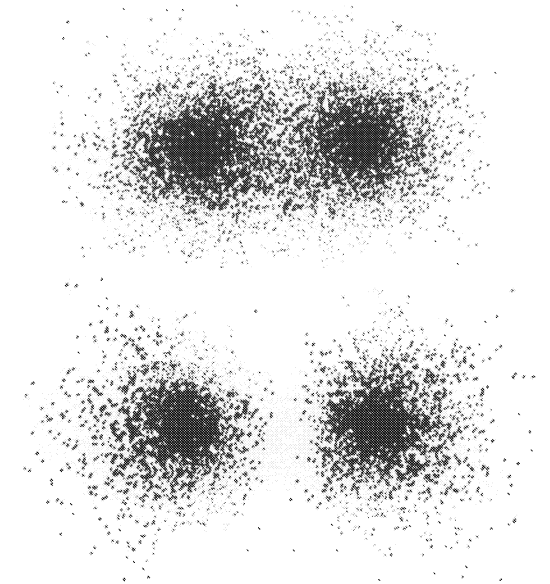


$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_1 + \Psi_2$$

Orbitale anti-legante  
 $1s \sigma_u$   
(ungerade=dispari)



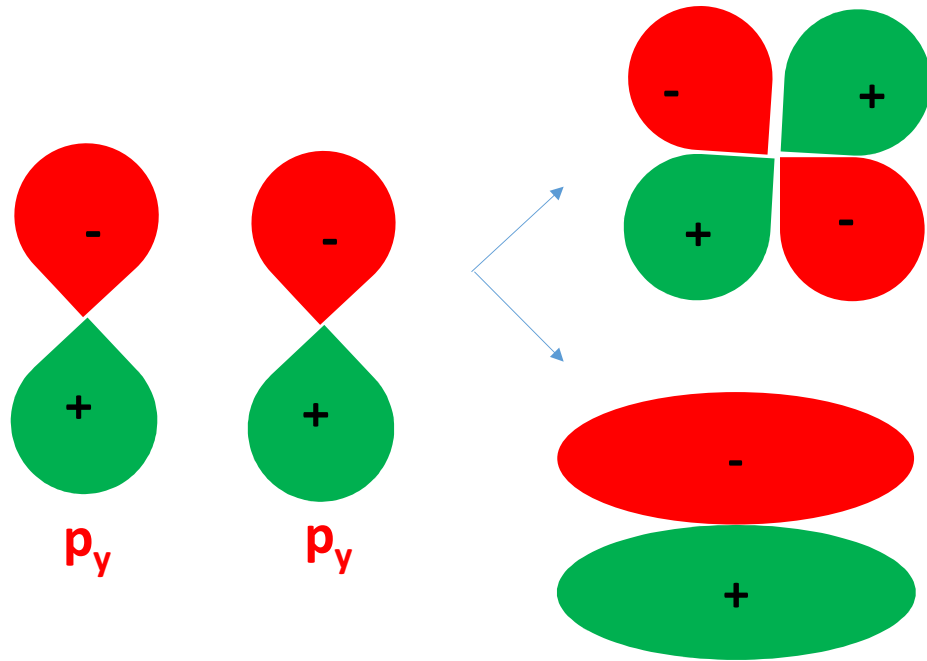
$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_1 - \Psi_2$$



*Note:*

- Orbitale legante ( $\Psi_s(\mathbf{r}_A) + \Psi_s(\mathbf{r}_B)$ ) massimizza la carica tra i due atomi: lega gli atomi
- Gerade* perchè pari per  $r \rightarrow -r$
- Orbitale Antilegante antisimmetrico (*ungerade*) per  $r \rightarrow -r$

## Orbitali molecolari → da orbitali atomici p



Orbitale anti-legante: →  $2p\Pi_g$  (gerade)

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_1 - \Psi_2$$

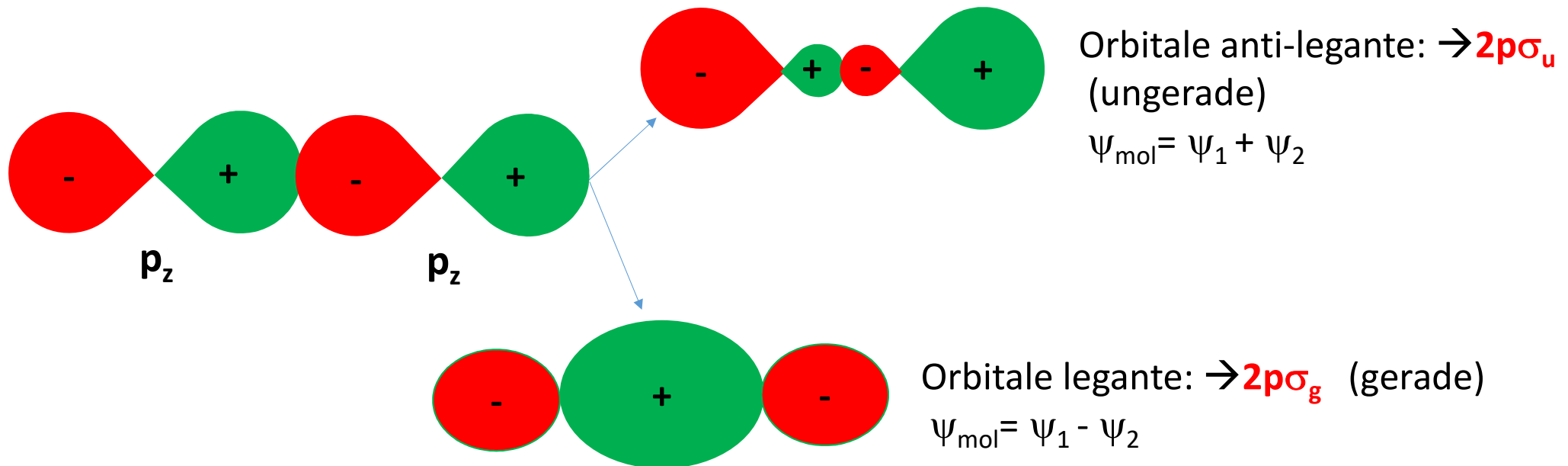
Orbitale legante: →  $2p\Pi_u$  (ungerade)

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_1 + \Psi_2$$

$\psi_{p_{x,y}}(\mathbf{r}_A)\psi_{p_{x,y}}(\mathbf{r}_B) > 0$  per la combinazione  $(\psi_{p_{x,y}}(\mathbf{r}_A) + \psi_{p_{x,y}}(\mathbf{r}_B))$  che quindi è Legante ma *ungerade*

Al contrario la combinazione  $(\psi_{p_{x,y}}(\mathbf{r}_A) - \psi_{p_{x,y}}(\mathbf{r}_B))$  è antilegante e *gerade*

## Orbitali molecolari → da orbitali atomici p



La combinazione ( $\Psi_{p_z(\mathbf{r}_A)} - \Psi_{p_z(\mathbf{r}_B)}$ ) è Legante e *gerade*

Al contrario la combinazione ( $\Psi_{p_z(\mathbf{r}_A)} + \Psi_{p_z(\mathbf{r}_B)}$ ) è antilegante e *ungerade*

## Orbitali molecolari ibridi: $\sigma-\pi$

Legami di tipo  $\sigma$  tra orbitali con  $m=0$

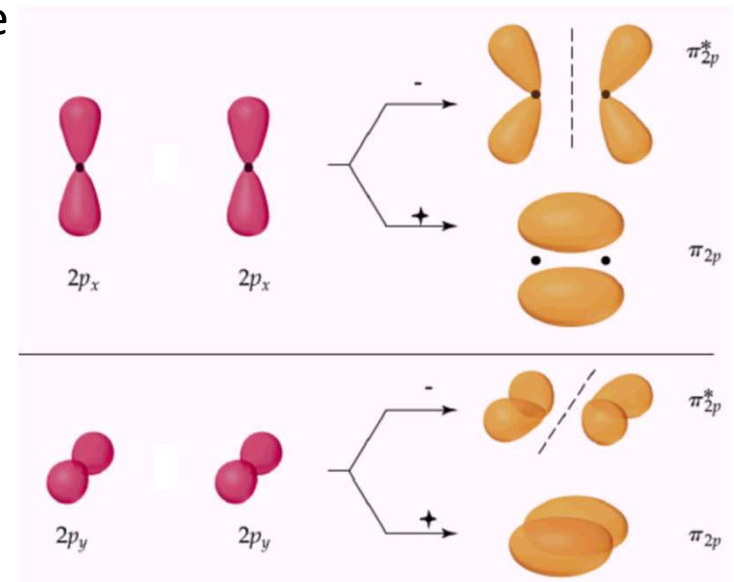
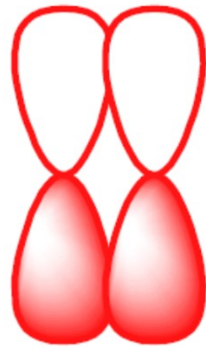


Caratterizzati da una carica assiale a simetria cilindrica, sovrapp. frontale tra i lobi

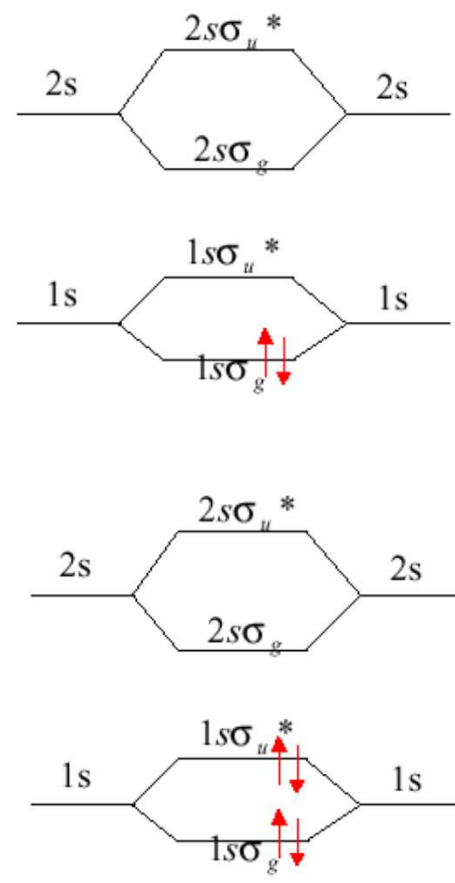
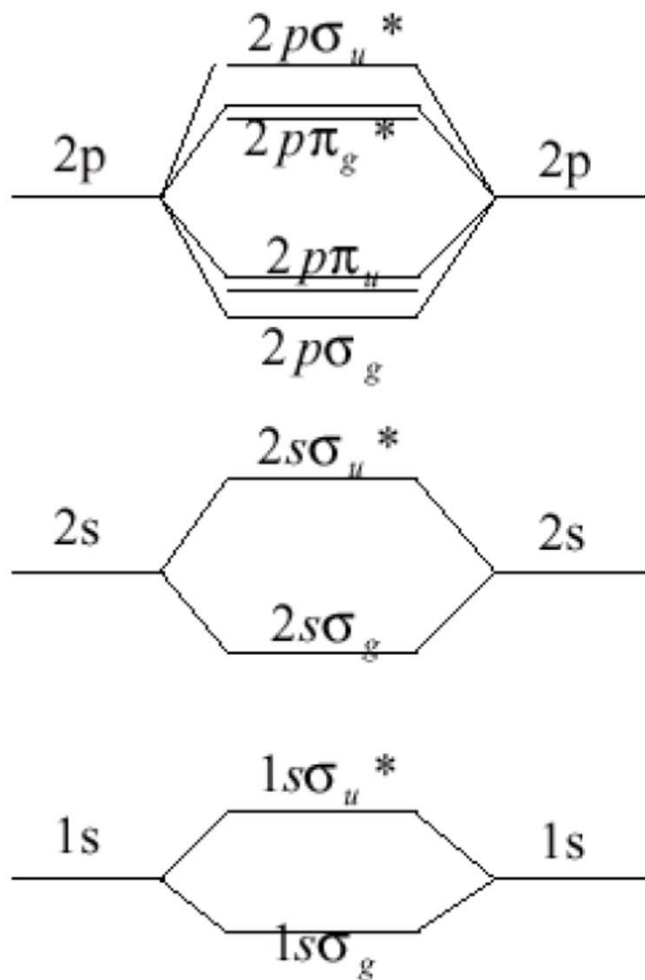
Legami di tipo  $\pi$  coinvolge orbitali con  $m=1$

Carica distribuita sopra e sotto l'asse molecolare

Legame tipicamente piú *debole*



## Stabilità di molecole biatomiche



$H_2$   
 $1s\sigma_g^2$   
 Molecola stabile

$He_2$   
 $1s\sigma_g^2 1s(\sigma_u^*)^2$   
 Molecola instabile



# La molecola di H<sub>2</sub> neutra

Nota: i due elettroni indistinguibili!

Come per l'atomo di idrogeno dovrò antisimmetrizzare la funzione d'onda dei delle componenti spaziali e di spin dei due elettroni.

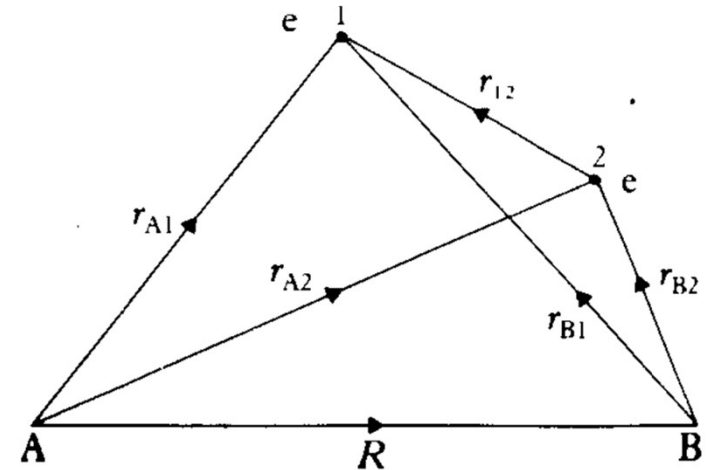
La funzione d'onda di pin di due elettroni è:

$$\chi_{1,1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2)$$

$$\chi_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$



Stati di Tripletto

-> Simmetrici per scambio degli e-

Stato di Singoletto -> Antisimmetrico

Come per l'atomo di Elio, la componente della funzione d'onda spaziale funzione d'onda dovrà essere:

-**simmetrica per lo stato di singoletto**

-**antisimmetrica per quello di tripletto**

## La molecola di H<sub>2</sub> neutra

Partiamo dalle funzioni d'onda per gli orbitali molecolari di singola particella che abbiamo costruito otteniamo 4 combinazioni possibili:

$$\Phi_A(1, 2) = \Phi_g(1)\Phi_g(2)\chi_{0,0}(1, 2)$$

$$\Phi_B(1, 2) = \Phi_u(1)\Phi_u(2)\chi_{0,0}(1, 2)$$

$$\Phi_C(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(1)\Phi_u(2) + \Phi_g(2)\Phi_u(1)]\chi_{0,0}(1, 2)$$

$$\Phi_D(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_g(1)\Phi_u(2) - \Phi_g(2)\Phi_u(1)]\chi_{1,M_S}(1, 2) \quad M_S = 0, \pm 1$$

La prima delle precedenti descrive 2 elettroni con Spin opposti che occupano ognuno un orbitale bonding e ci aspettiamo che questa sia il ground state della molecola di H<sub>2</sub>

Andando a sostituire nell'H otteniamo l'energia più bassa per  $\Phi_A$  (comb. lineare delle soluzioni a singolo elettrone  $\Phi_g$ ), otteniamo che:

$$E_A = \int \Phi_A^* H \Phi_A \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = 2E_g(R) - \frac{1}{R} + \int d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \frac{|\Phi_g(1)\Phi_g(2)|^2}{r_{12}} \quad \text{Rep coulombiana tra e}$$

Con

$$H_0(i)\Phi_{g,u} = \left(E_{g,u} - \frac{1}{R}\right)\Phi_{g,u}$$

## Legame ionico e covalente:

Dove la  $\Phi_A$  è costituita da LCAO (approccio variazionale: sovrastimo il raggio e sottostimo l'energia di legame!):

$$\Phi_A = \frac{1}{2} \left[ \underbrace{\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{B2}) + \psi_{1s}(r_{A2})\psi_{1s}(r_{B1})}_{\Phi_A^{\text{cov}}} + \underbrace{\psi_{1s}(r_{A1})\psi_{1s}(r_{A2}) + \psi_{1s}(r_{B1})\psi_{1s}(r_{B2})}_{\Phi_A^{\text{ion}}} \right] \chi_{0,0}(1, 2)$$

$\Phi_A^{\text{cov}}$  rappresenta il **Legame covalente**: Rappresenta una situazione in cui in elettrone è associato con un nucleo (nel limite di distanze grandi questa funzione descrive due atomi neutri isolati).

$\Phi_A^{\text{ion}}$  rappresenta il **Legame Ionico**: rappresenta la situazione in cui entrambe gli elettroni sono associati ad un nucleo. Nel limite di distanze grandi questa funzione d'onda descrive un protone ed uno ione idrogeno H-

Nota: metodi variazionali più elaborati danno una rappresentazione migliore per esempio (  $\Phi_T = \Phi_A + \lambda\Phi_B$  ) metodo di Raileigh-Ritz e in generale ansatz LCMO (Linear Combination of Molecular Orbitals)

## Metodo LCAO per molecole eteronucleari

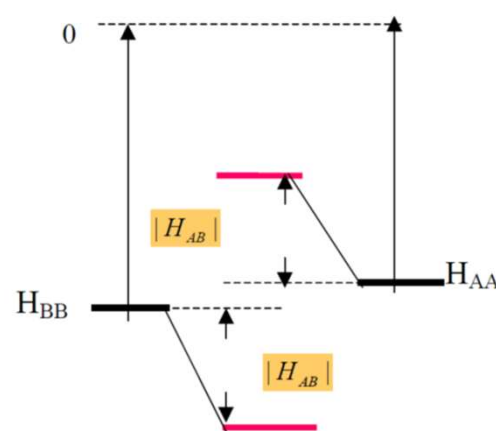
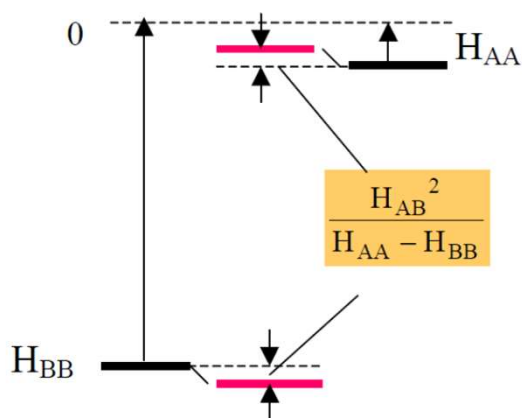
Anche con molecole eteronucleari **combinerò solo orbitali con lo stesso autovalore di  $L_z$**  (num. quantico  $m$ ).

$$\Phi_{\lambda=|m|}(\mathbf{r}) = c_A \psi_m^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + c_B \psi_m^B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$$

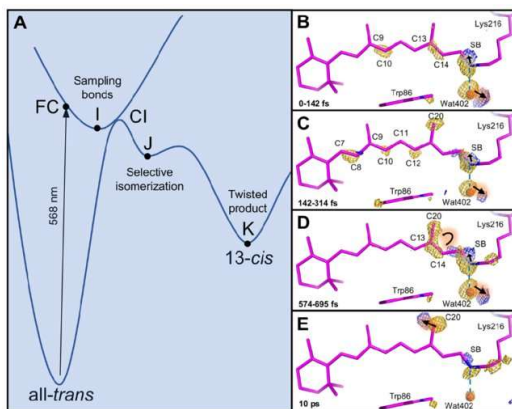
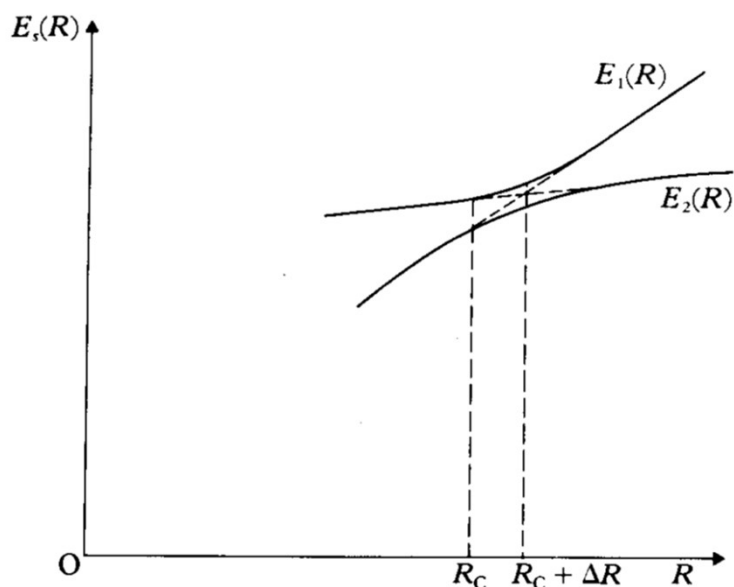
La densità di carica non sarà più bilanciata: tipicamente per l'orbitale legante  $|C_A|^2 > |C_B|^2$  se A è più elettronegativo (e viceversa la carica è maggiormente centrata sull'atomo meno elettronegativo nell'orbitale antilegante).

*Nota1:* In molecole eteronucleari la parità dell'orbitale molecolare non è più definita (non ho inversione).

*Nota2:* Le energie degli orbitali atomici non coincidono per specie diverse  $\rightarrow$  gli orbitali molecolari si discostano meno dagli orbitali atomici rispetto a molecole omonucleari (i.e. Orbitali ad energie molto diverse non si mescolano).



## Non-Crossing Rule: Stati elettronici con la stessa simmetria non si incrociano



### Dimostrazione:

- Considera due superfici di energia potenziale:  $E_1(R)$  e  $E_2(R)$  «vicine» in  $R_C$
- Siano  $E_1^{(0)}=E_1(R_C)$  e  $E_2^{(0)}=E_2(R_C)$  autovalori in  $R_C$  dell' $H$  di elettroni e nuclei:  $H_0(R_C)$  con  $\Phi^{(0)}_1$  e  $\Phi^{(0)}_2$  autofunzioni.
- In  $R'=R_C+\Delta R$ , l'Hamiltoniana può essere scritta come:  $H(R_C+\Delta R)=H_0 + H'$  con  $H' = \frac{\partial H_0(R_C)}{\partial R} \Delta R$
- Definiamo:  $H'_{ij} = \langle \phi_i^{(0)} | H' | \phi_j^{(0)} \rangle$
- Con teoria delle perturbazioni degenerate otteniamo che la condizione per cui  $E_1(R')=E_2(R')$  corrisponde a:
  - i)  $H'_{ij}=0$  (le due superfici si intersecano ma non hanno la stessa simmetria)
  - ii)  $H'_{ij} \neq 0$  allora non possiamo trovare un  $\Delta R$  per cui  $E_1(R')=E_2(R')$
 ⇒ **Superfici di energia potenziale con la stessa simmetria non si incrociano!**

- Isomerizzazione e fotoisomerizzazione: Retinale (Science 2018)

## Esempio: La molecola di LiH

Config. Elettronica litio atomico:  $1s^2 2s^1$  (stato fondamentale  $^1\Sigma$ )

Anche con molecole eteronucleari combinerò solo orbitali con lo stesso autovalore di  $L_z$  (num. quantico  $m$ ).

Abbiamo quindi 4 elettroni che andranno distribuiti come segue:

-L'orbitale  $1s$  del litio ha un energia di legame molto alta quindi i primi 2 elettroni occuperanno il livello

**$1\sigma$  della molecola che coincide con l' $1s$  del Litio** (non ibridizza e non partecipa al legame).

-Gli orbitali che «partecipano» al legame sono l' $1s$  dell'H, il  **$2s$  ed il  $2p_z$**  del Li (il  $2p$  permette cariche non simmetriche)

Formazione di **legami  $\sigma$** :

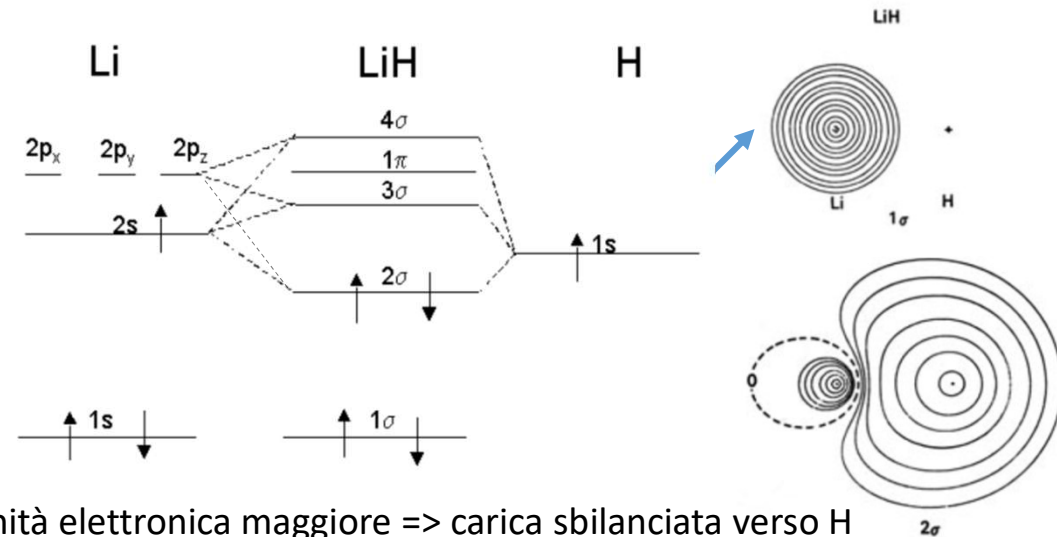
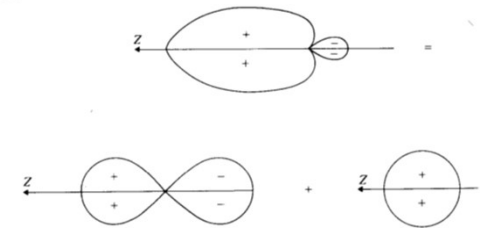
Costruiremo una combinazione lineare degli orbitali con  $m=0$ :  $1s$  (per l'H) e  $2s$  e  $2p_z$  (per il Li):

$$\phi_{\sigma} = c_1\psi_{1s}^H(r_H) + c_2\psi_{2s}^{Li}(r_{Li}) + c_3\psi_{2p_z}^{Li}(r_{Li})$$

Formazione di **legami  $\pi$** :

Ci sono a disposizione gli orbitali  $2p_x$  e  $2p_y$  che hanno  $m=1$  e non essendoci elettroni in orbitali con  $m=1$  nell'H  $\rightarrow$   $p_x$  e  $p_y$  non partecipano al legame (**orbitali non leganti**)

Nota:  $1s$  di H ha energia minore  $2s$  del Li  $\Rightarrow$  H maggiore affinità elettronica maggiore  $\Rightarrow$  carica sbilanciata verso H



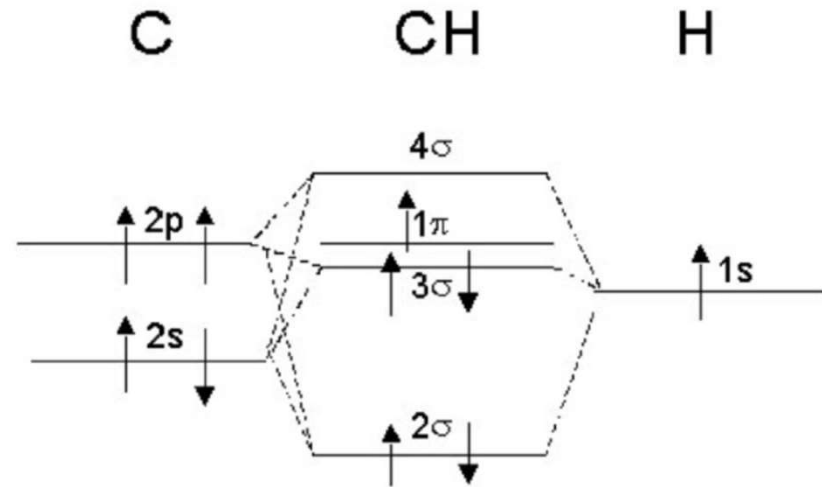
## Esempio: La molecola di CH

Analogo al LiH

Popolazione dell' orbitale «non legante»:  
Stato fondamentale  $2\Pi$

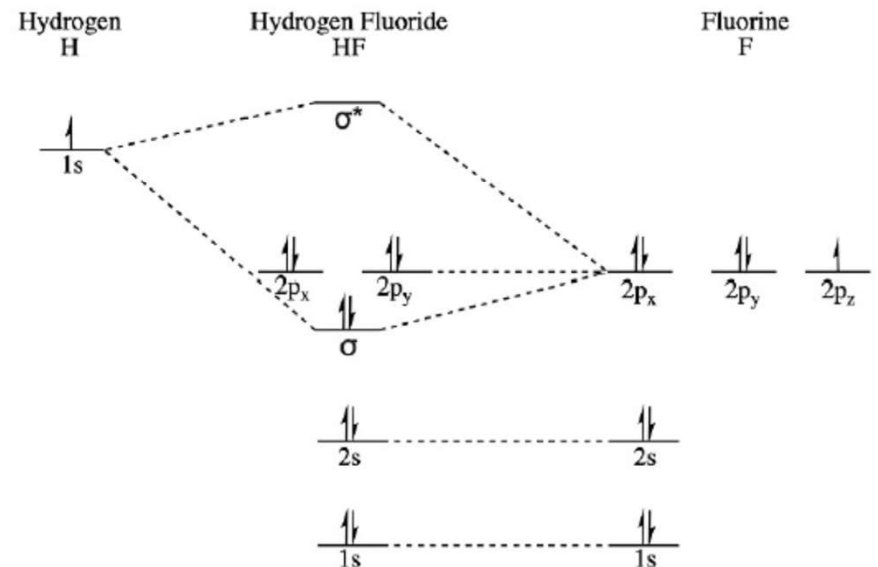
Differenze con la molecola di LiH:

- C affinità elettronica maggiore
- (Le energie degli orbitali  $2s <$  di  $1s$  H)
- Componente ionica del legame maggiore



Caso estremo molecola HF  
( $2s$  del fluoro non «partecipa»)

Ho un dipolo nel GS

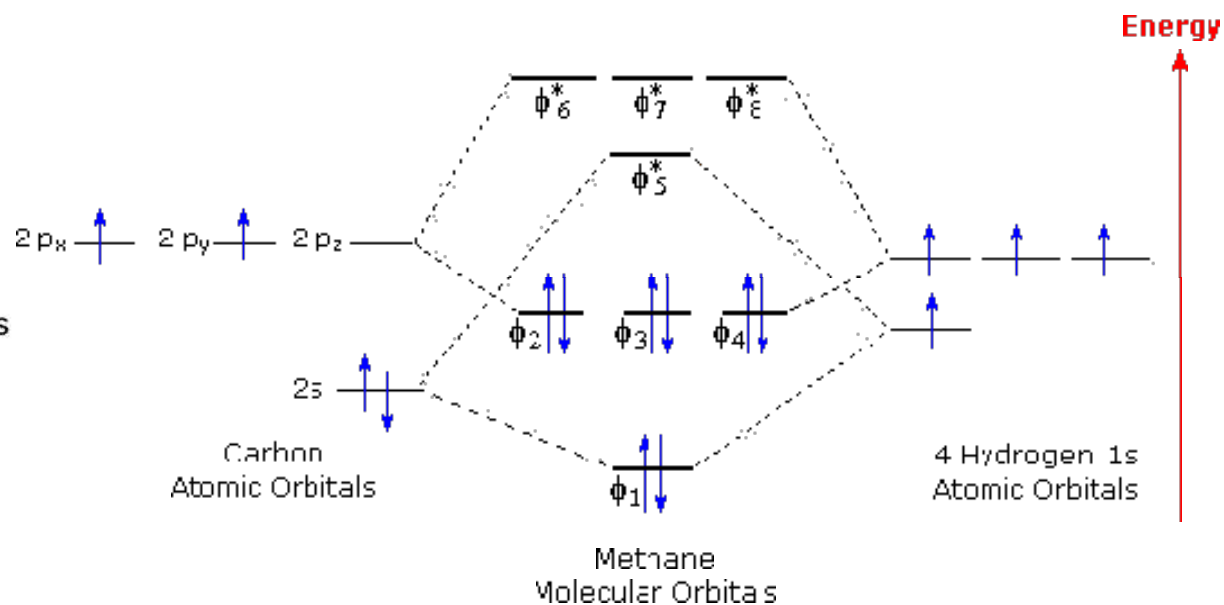
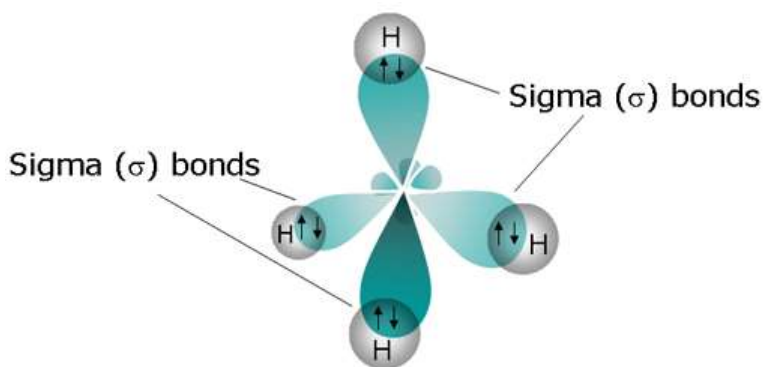
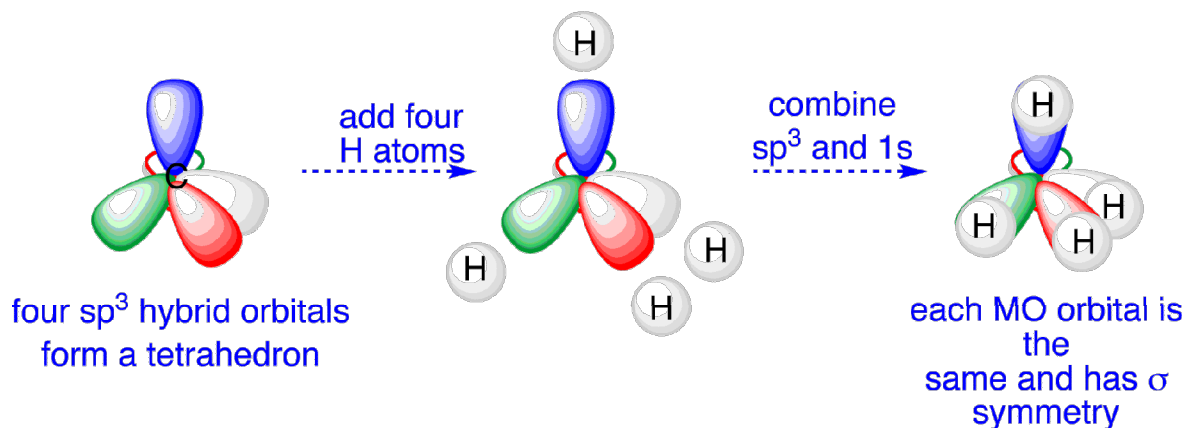


# Esempio: Metano CH4

Ibridizzazione  $sp^3$

Il carbonio 1s non è nel diagramma  
(non partecipa al legame)

Sigma bonds

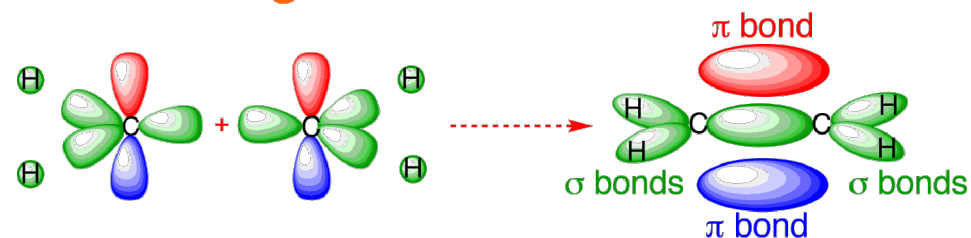
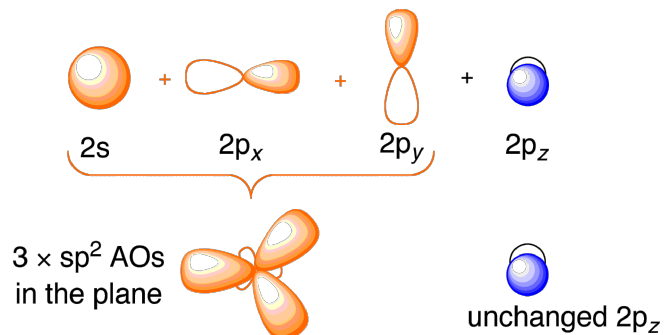
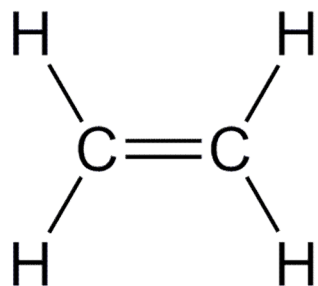




## Esempio: Etilene

Ibridizzazione  $sp^2$

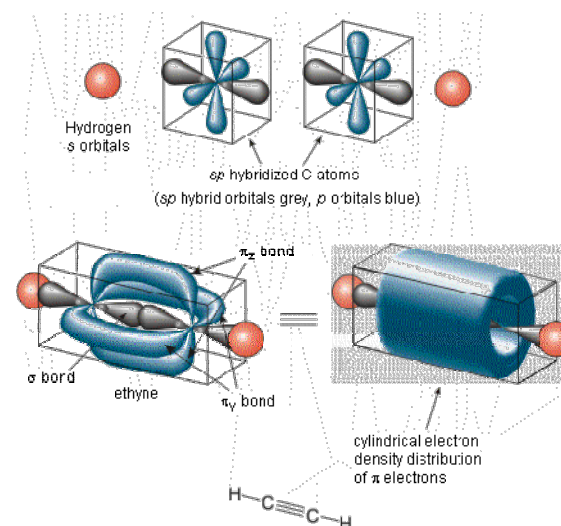
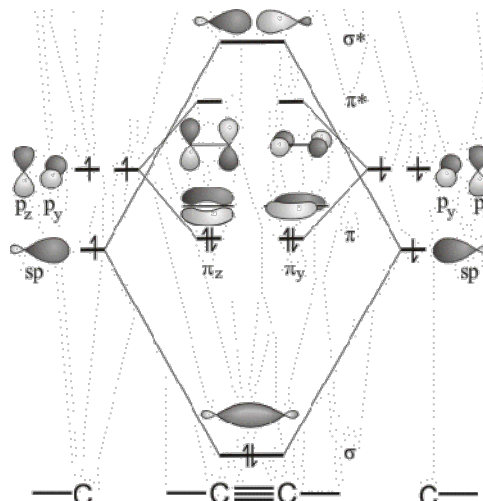
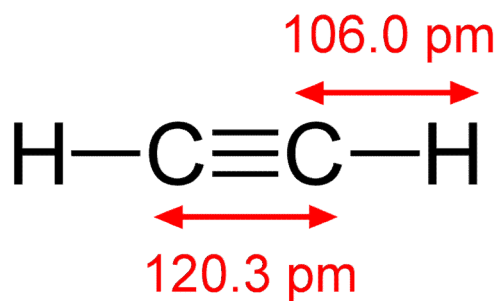
$\sigma$  bonds e  $\pi$  bond



## Acetilene

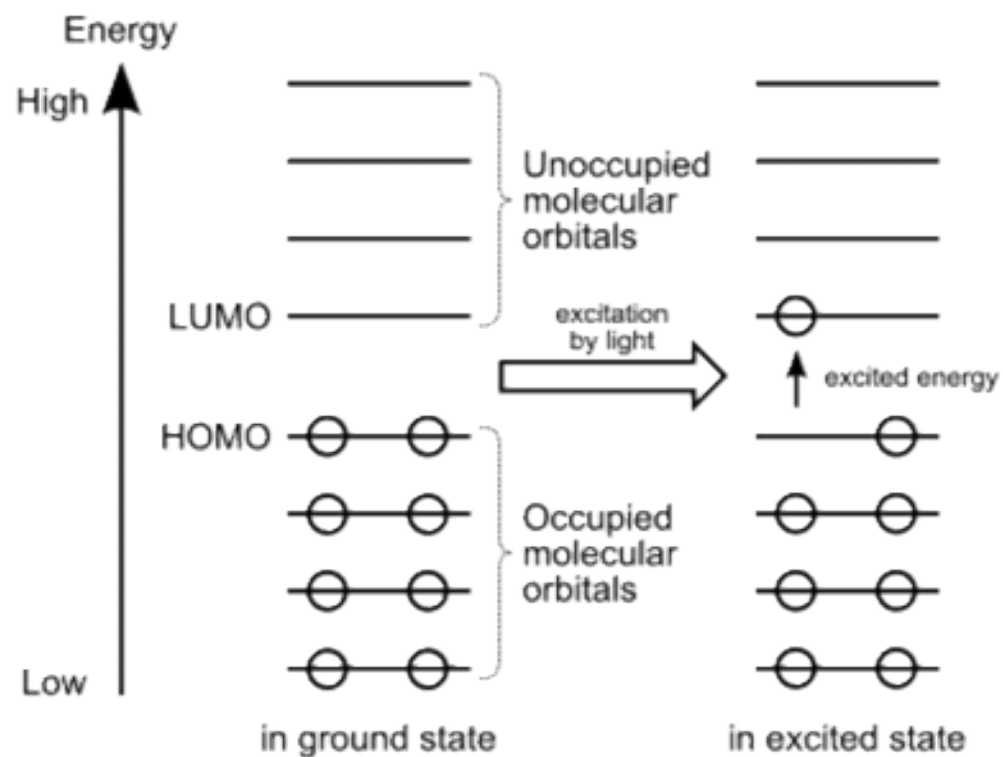
Ibridizzazione  $sp$

1  $\sigma$  bonds e 2  $\pi$  bond



**HOMO (Highest occupied molecular orbital)**

**LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital)**



## Moto dei nuclei

Nell'approx. di Born-Oppenheimer una volta calcolato l'autovalore dell'energia  $E_q(\mathbf{R})$  dello stato elettronico  $q$ , il moto dei nuclei è determinato dall'eq:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_q(\mathbf{R}) \right] F(\mathbf{R}) = E_{\text{TOT}} F(\mathbf{R})$$

Dove il termine  $E_q(\mathbf{R})$  ha il ruolo di un potenziale centrale agente sui nuclei.

Per questo motivo conviene fattorizzare la funzione d'onda in una componente Radiale ed una angolare:

$$F_s(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} \mathfrak{S}_{v,J}(\mathbf{R}) Y_{J,M_j}(\theta, \phi)$$

Dove  $Y_{J,M_j}$  è autofunzione di  $J$  (momento angolare orbitale della molecola) e  $J_z$  e quindi (quantità conservate)

Il problema del moto dei nuclei si riduce ad un problema radiale:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) + E_q(\mathbf{R}) \right] \mathfrak{S}_{v,J}(\mathbf{R}) = E_{s,v,J} \mathfrak{S}_{v,J}(\mathbf{R})$$

→ Se la molecola è stabile abbiamo un punto  $R_0$  che ci permette di espandere il potenziale lì attorno:

$$E_s(\mathbf{R}) = E_s(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{R_0} (R - R_0)^2 = E_s(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} K (R - R_0)^2$$

→ E approssimando il termine rotazionale con il suo valore all'equilibrio:  $\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1)$

## Moto dei nuclei

Nell'approx. di Born-Oppenheimer una volta calcolato l'autovalore dell'energia  $E_q(R)$  dello stato elettronico  $q$ , il moto dei nuclei è determinato dall'eq. Per gli stati elettronici.

L'energia totale dell'energia immagazzinata in una molecola è:

$$E_{s,v,J} = E_s(R_0) + E_v + E_r$$

$E_v$  è **Energia Vibrazionale**

soluzione dell'eq:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} K(R - R_0)^2 \right] \mathfrak{S}_{v,J}(R) = E_v \mathfrak{S}_{v,J}(R)$$

Che da un energia vibrazionale caratteristica dell'Oscillatore Harmonico

$$E_v = \hbar \omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{con} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

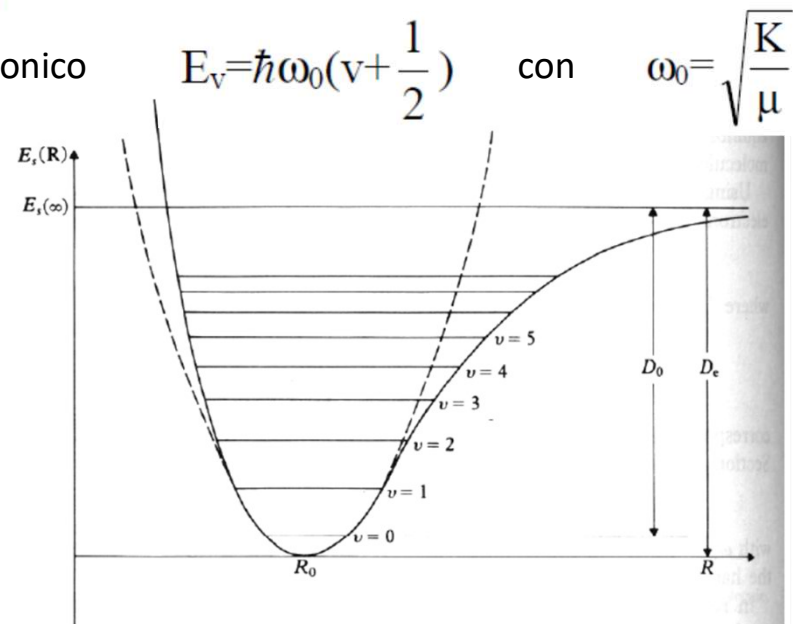
*Nota:* L'approx. Armonica è valida solo per i primi stati!

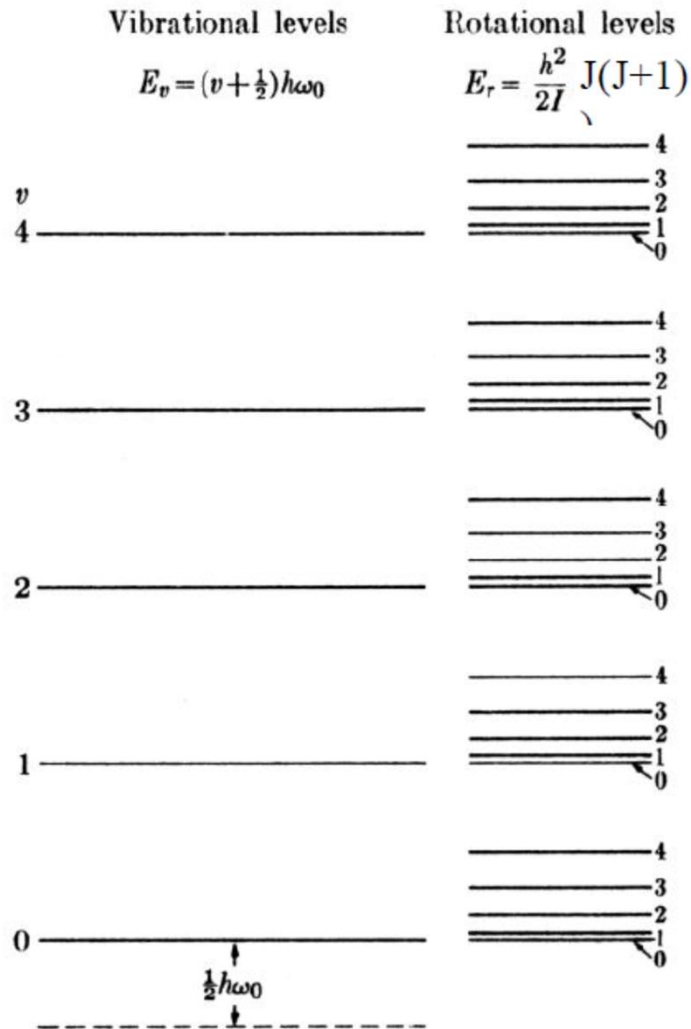
L'**Energia Rotazionale** è invece data da:

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

con costante rotazionale della molecola

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





$$E_{s,v,J} = E_s(R_0) + E_v + E_r$$

Energie Elettroniche, vibrazionali e rotazionali sempre diverse:

-**E<sub>e</sub> elettronica**: consideriamo gli elettroni *localizzati* da funzioni d'onda delle dimensioni di:  $R_0 \approx \text{\AA}$

→  $p \approx \Delta p \approx \hbar/R_0$

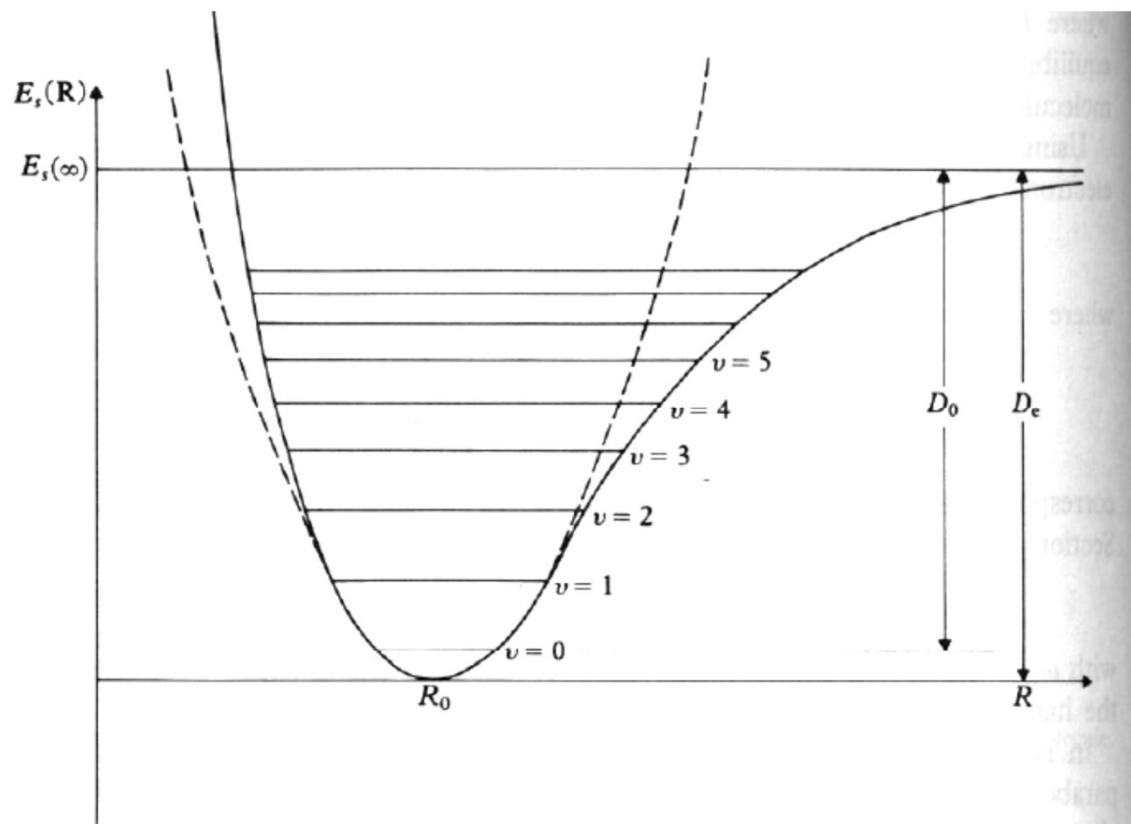
→  $E_{el} \approx p^2/2m = \hbar^2/(mR_0^2) \approx 1-10\text{eV}$

-**E<sub>v</sub> vibrazionale**:  $E_v = (m/M_N)^{1/2} * E_e \approx 50-200\text{meV}$

-L'**E<sub>r</sub> rotazionale** è invece normalmente piccola

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) \sim \frac{\hbar^2}{2M_N R_0^2} \sim m/M_N E_{el} \sim 10^{-4} \text{ eV}$$

# Livelli Roto-vibrazionali



Tipica struttura dei livelli energetici

## Vibrazionali

$$E_v = \underbrace{\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Energia Vibrazionale oscillatore armonico}} - \underbrace{\omega\chi\left(v + \frac{1}{2}\right)^2}_{\text{Termine anarmonico}}$$

**Energia Vibrazionale oscillatore armonico**

**Termine anarmonico**  
( $\chi$  = costante di anarmonicità)

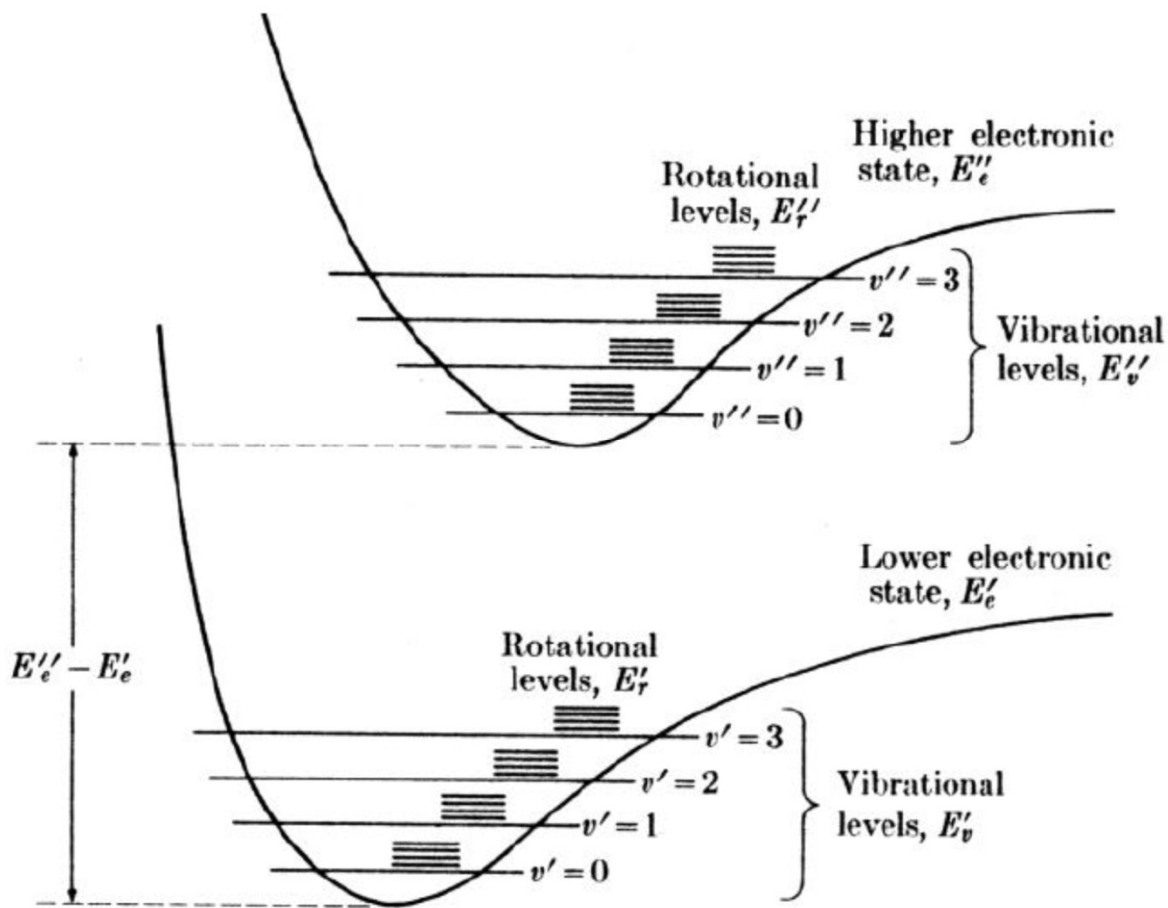
## Rotazionali

$$E_R = B \underbrace{J(J + 1)}_{\text{Rotatore Rigido}}$$

**Rotatore Rigido**  
( $B$  dipende dal momento d'inerzia)

Nota: i livelli vibrazionali dipendono dallo stato elettronico

# Livelli Roto-vibrazionali



Nota: i livelli vibrazionali dipendono dallo stato elettronico

Tipica struttura dei livelli energetici

## Vibrazionali

$$E_v = \underbrace{\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Energia Vibrazionale oscillatore armonico}} - \underbrace{\omega\chi\left(v + \frac{1}{2}\right)^2}_{\text{Termine anarmonico (X = costante di anarmonicità)}}$$

**Energia Vibrazionale oscillatore armonico**

**Termine anarmonico**  
(X = costante di anarmonicità)

## Rotazionali

$$E_R = \underbrace{BJ(J + 1)}_{\text{Rotatore Rigido (B dipende dal momento d'inerzia)}} - \underbrace{DJ^2(J + 1)^2}_{\text{Costante di distorsione centrifuga}}$$

**Rotatore Rigido**  
(B dipende dal momento d'inerzia)

**Costante di distorsione centrifuga**

## Spettri di assorbimento (e emissione) di molecole diatomiche

Transizioni tra stati:  $E_{fin} - E_{in} = \hbar\omega$

L'elemento di matrice della transizione  $M_{fi} = \langle \psi_{fin} | \mathbf{D} | \psi_{in} \rangle$  con  $\mathbf{D}$  mom. di dipolo  $\mathbf{D} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_j Z_j \mathbf{R}_j$

La funzione d'onda è approx. da una funzione d'onda fattorizzata nelle componenti  $\psi_{tot} = \phi_e \psi_{vib} \psi_{rot}$

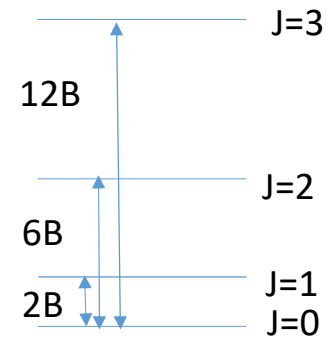
Per avere una transizione permessa permessa dovrò avere in approx. di dipolo l'elemento di matrice del dipolo elettrico sarà diversa 0:

$$M_{fi} = \langle \psi_{fin} | \mathbf{D} | \psi_{in} \rangle = \int \psi'_{vib} * \psi'_{rot} * \left( \int \phi_e * \mathbf{D} \phi_e d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \right) \psi_{vib} \psi_{rot} d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_N = \langle \psi'_{vib} \psi'_{rot} | \boldsymbol{\mu} | \psi_{vib} \psi_{rot} \rangle$$

Dove  $\boldsymbol{\mu}$  è il momento di dipolo di una molecola in un dato stato elettronico in una configurazione (R)

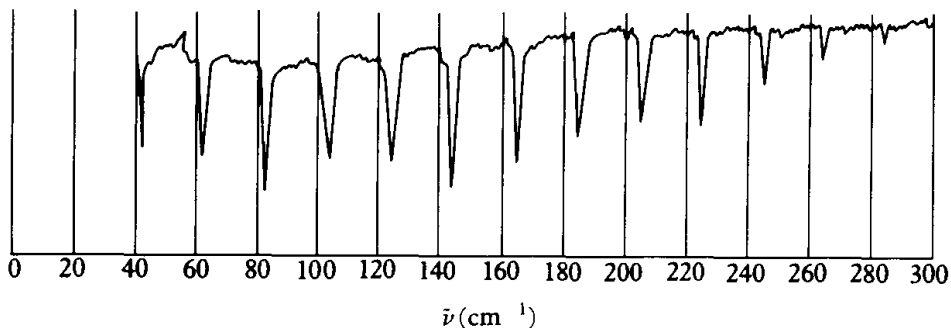
Spettri rotazionali:  $E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) = BJ(J+1)$

Energie basse e stati già popolati termicamente





# Spettri di assorbimento (e emissione) di molecole diatomiche

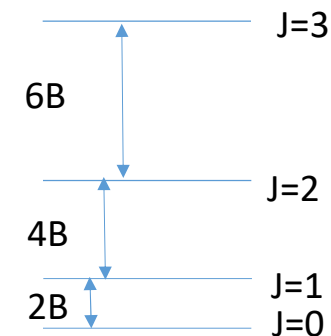


Assorbimento dai livelli **rotazionali** di HCl

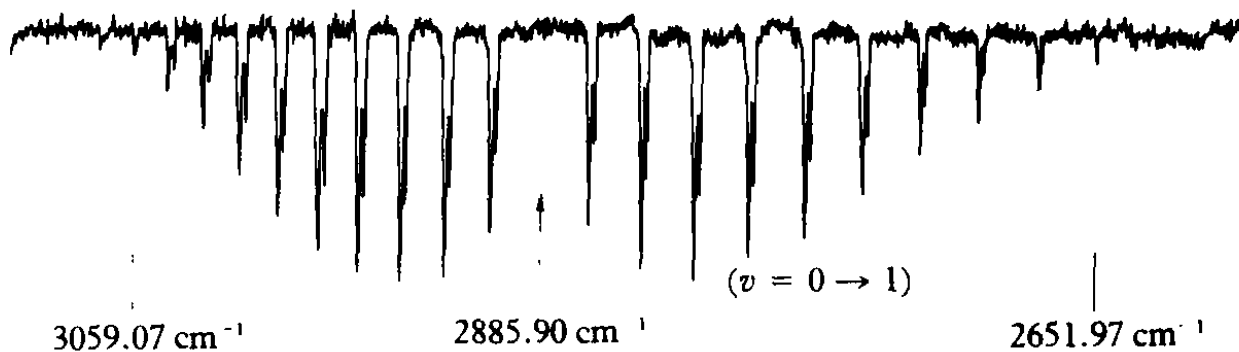
Regola di selezione

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\hbar\omega = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$$

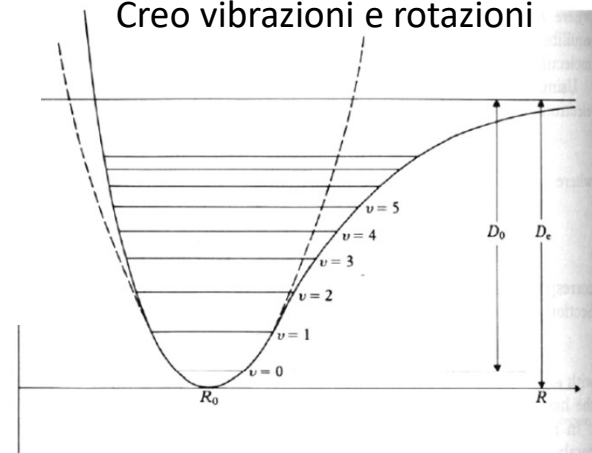


**Transizioni vibrazionali:**  $\Delta v = \pm 1$  (assorbo un fotone creo un fonone)

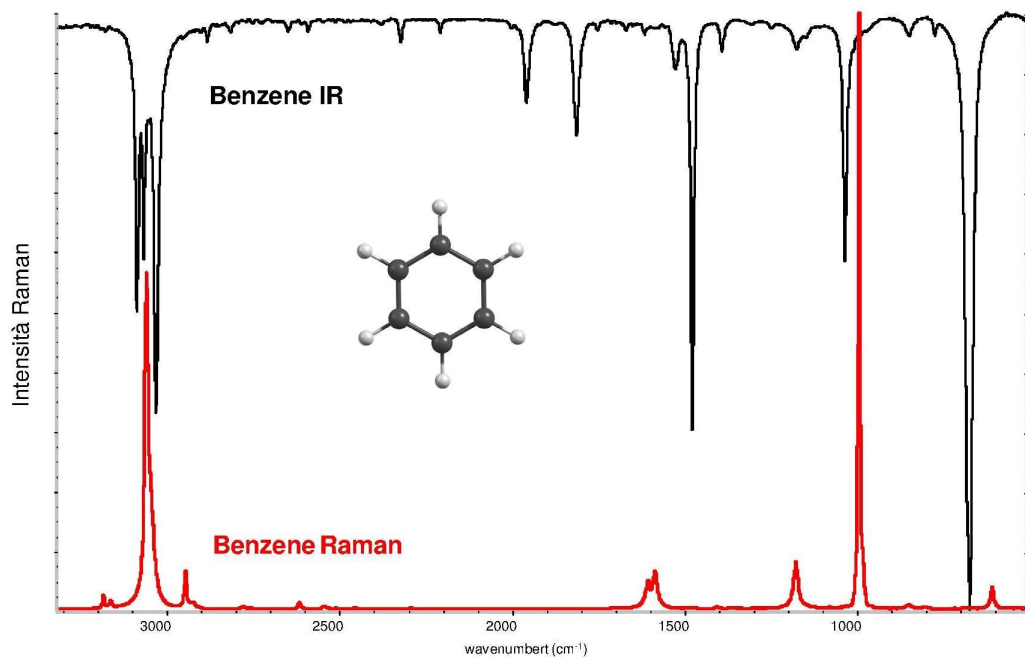


**Transizioni rotovibrazionali**

Creo vibrazioni e rotazioni



# Spettroscopia infrarossa (assorbimento) e Raman (scattering)



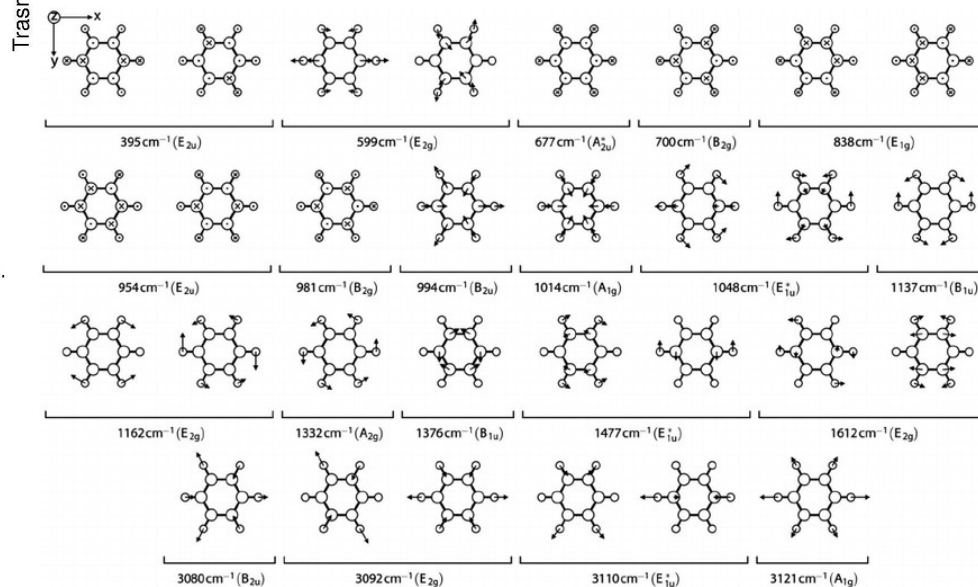
## Assorbimento IR:

-modi vibrazionali associati al cambio di un dipolo elettrico

## Scattering Raman:

Associati ad un cambio di polarizzabilità

Entambe hanno un ottima sensibilità alla specie chimica e sono utilizzati in ambiti molto vasti



## Il principio di Frank-Condon

Come abbiamo visto le transizioni elettroniche possono essere considerate istantanee rispetto ai tempi scala elettronici

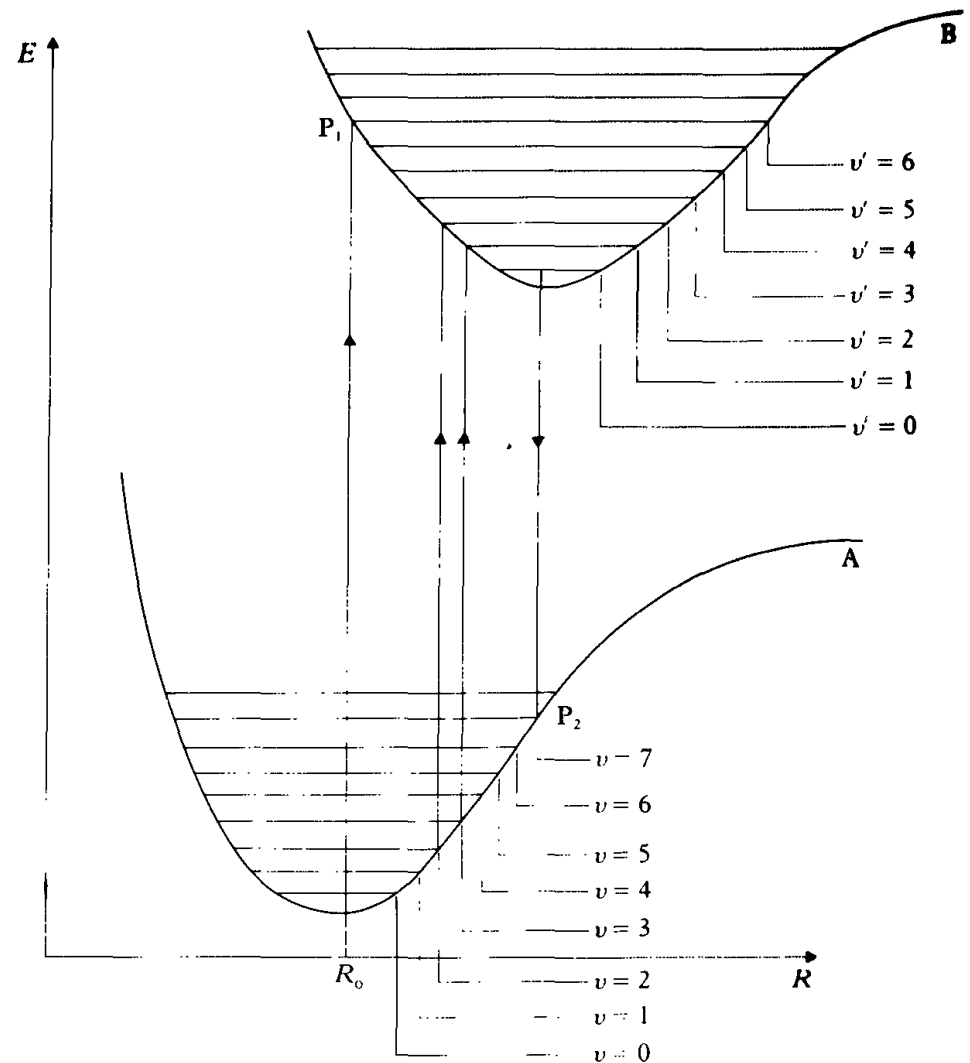
Transizioni elettroniche «verticali»:

La transizione  $v=0 \rightarrow v'=6$  (sarà la più intensa, in assorbimento)

L'emissione sarà piccata a  $v' = 0 \rightarrow v=7$

Considerazioni:

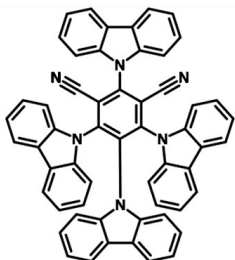
- Un fotone non porta momento (ne porta poco!)
- L'assorbimento cambia lo stato elettronico e la posizione cambia «di conseguenza»
- Questo lo formalizzo calcolando l'elemento di matrice di dipolo tra due stati elettronici con funzioni d'onda fattorizzate in parte elettronica e spaziale



10.10 Electronic transitions illustrating the Franck-Condon principle.

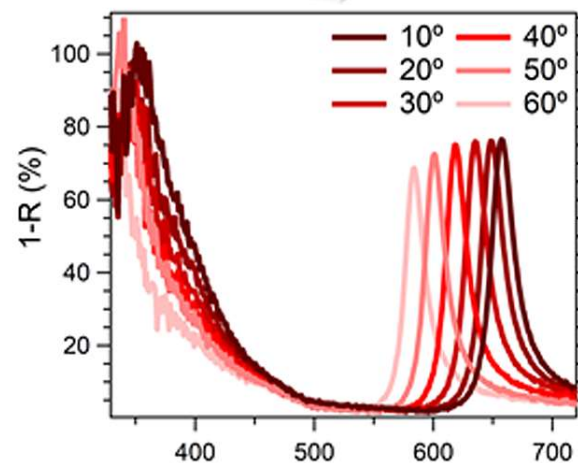
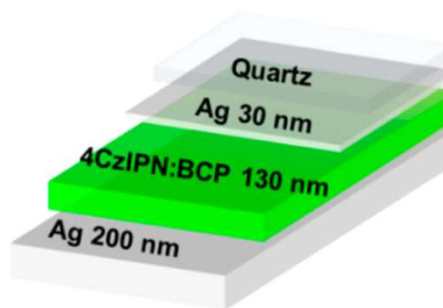
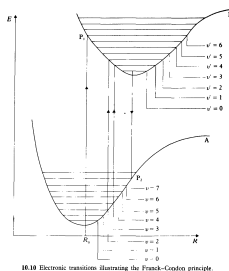
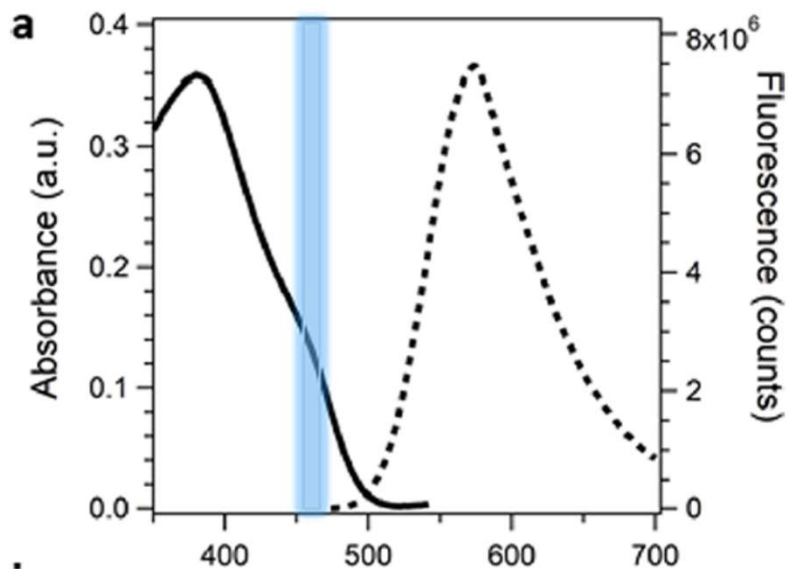
# Il principio di Frank-Condon: Esempio assorbimento e fluorescenza di 4CzIPN

1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene



Emettitore nel verde molto comune (OLED, organic light emitting diode)

**Emettitore in cavità ottica** con accoppiamento forte otteniamo stati ibridi luce-materia



J.Phys.Chem.Lett.2020, 11, 2667–2674

# Gli stati coerenti dell'oscillatore armonico

Lo costruiamo come autostato dell'operatore di distruzione

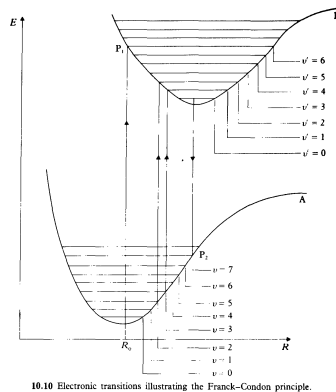
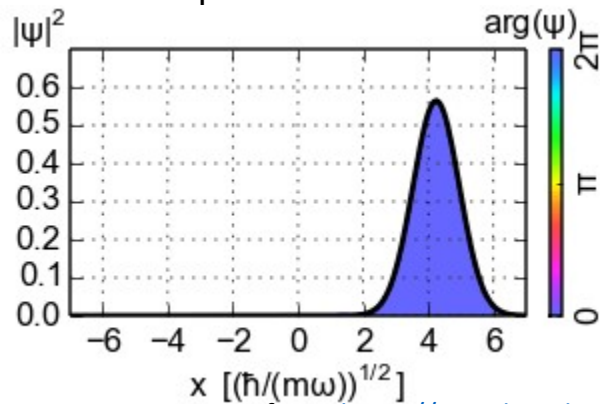
$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

Che ci da una definizione ricorsiva dei coefficienti e:

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

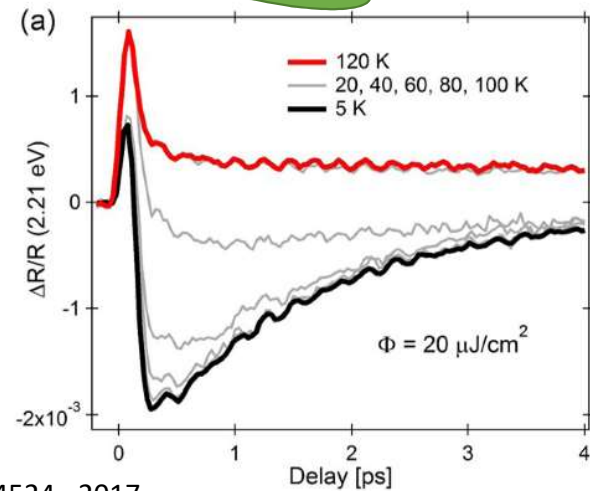
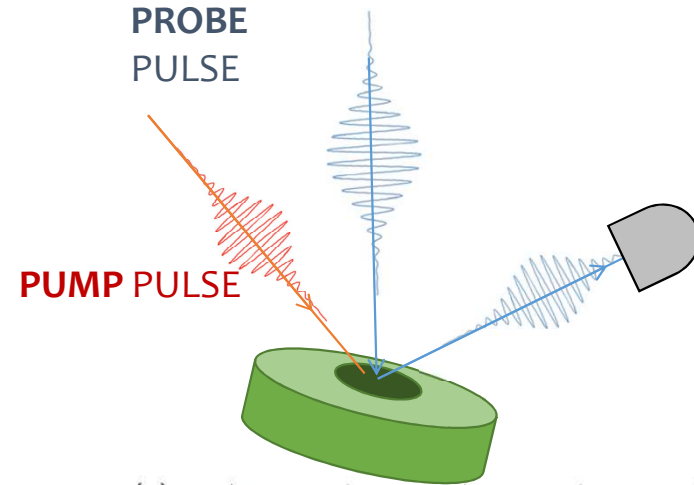
$$\langle\alpha|n|\alpha\rangle = |\alpha|^n e^{-|\alpha|^2} \text{ e } \Delta n = |\alpha|$$

Questi stati descrivono stati vibrazionali «similclassici»: Stati in cui il valore di aspettazione della posizione oscilla nel tempo.



10.10 Electronic transitions illustrating the Franck-Condon principle.

## Stati coerenti in ultrafast spectroscopy



Images from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Coherent\\_states](https://en.wikipedia.org/wiki/Coherent_states) and Phys. Rev. B 95, 174524 –2017