

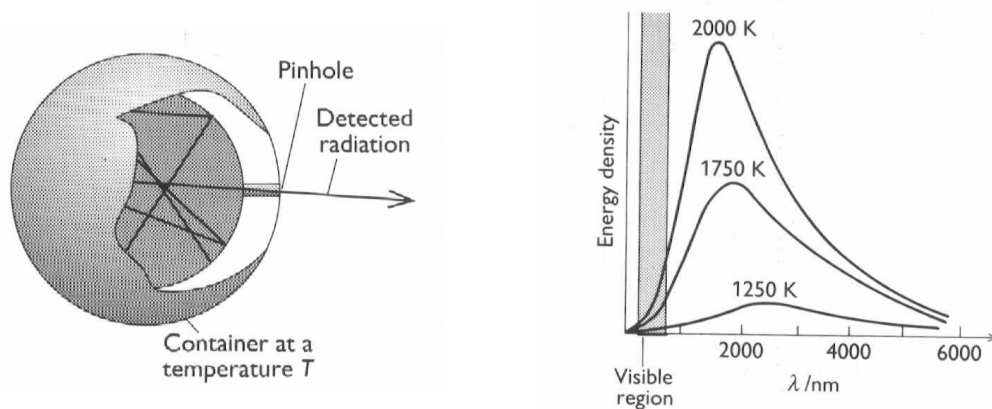
SISTEMI MICROSCOPICI → **meccanica quantistica e spettroscopia**

Le proprietà fisiche e chimiche degli elementi e dei composti dipendono dal comportamento degli elettroni negli atomi e nelle molecole. La meccanica classica, introdotta da Newton nel secolo XVII, spiega il moto dei pianeti e degli oggetti che ci circondano, ma verso la fine del secolo XIX ci si accorse che falliva se applicata a particelle piccole come atomi, nuclei o elettroni. Nella prima parte del secolo XX maturarono i concetti (culminanti con l'equazione di Schrödinger del 1926) necessari per descrivere sistemi microscopici. Nasce la **quantomeccanica**, in grado di spiegare, ad es., il legame chimico e la spettroscopia molecolare.

La fisica classica è basata su due presupposti: 1) una particella viaggia lungo una traiettoria con posizione e velocità definite ad ogni istante; 2) ogni tipo di moto può essere eccitato ad uno stato di energia arbitraria. Ad es., un pendolo può oscillare con qualsiasi energia e possiamo calcolare posizione e velocità ad ogni istante. Tuttavia, la meccanica classica fornisce una descrizione sempre più approssimata via via che le dimensioni diventano più piccole, fino a fallire quando si raggiungono quelle molecolari.

RADIAZIONE DAL CORPO NERO

Un'osservazione sperimentale, apparentemente astrusa, contribuì a mettere in luce i limiti della fisica classica e a indurre Max Planck a formulare, nel 1900, un postulato che avrebbe condotto ad una rivoluzione scientifica: si tratta della energia associata ad una radiazione emessa da un corpo riscaldato (**corpo nero**), come il filamento incandescente di una lampada.



Ogni radiazione all'interno della cavità (corpo nero) viene riflessa molte volte e raggiunge l'equilibrio termico con le pareti prima di uscire dal forellino ed essere osservata.

Ad alta T , una porzione apprezzabile di radiazione cade nella regione visibile; all'aumentare di T aumenta la porzione a lunghezza d'onda (λ) minore (luce blu) ed il picco di densità di energia si sposta a λ minore:

$$T \lambda_{\max} = \text{cost.} = 0.29 \text{ cm K} \quad (\text{legge di Wien, 1893})$$

Per la radiazione solare, $\lambda_{\max} \approx 490 \text{ nm}$:

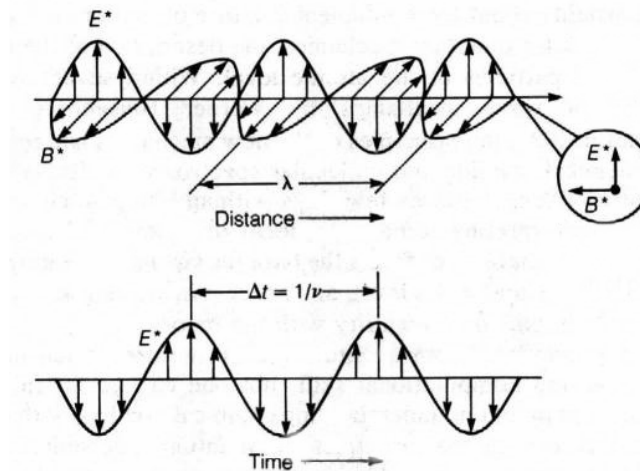
$$T = (0.29 \cdot 10^{-2}) \text{ m K} / (490 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 5900 \text{ K}$$

Una seconda caratteristica della radiazione del corpo nero è riassunta dalla **legge di Stefan** (1879):

$$\text{potenza emessa/ unità di superficie (W/m}^2\text{)} = a T^4$$

È il motivo per cui si cerca di fare funzionare le lampade ad incandescenza alla T più alta possibile.

RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA



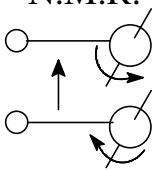
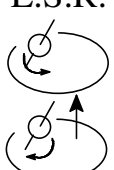
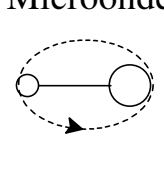
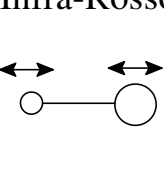
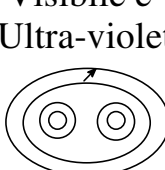

Oscillazioni del campo elettrico e magnetico di un'onda piana polarizzata.

Sopra: ad un tempo t, lungo la direzione di propagazione.

Sotto: variazione nel tempo di E^* in un punto fisso.

Il campo elettrico e magnetico sono perpendicolari, si propagano nello spazio con velocità c (velocità della luce) e variano in modo sinusoidale.

λ e ν (freq.) sono correlate da $\lambda \nu = c$

N.M.R.	E.S.R.	Microonde	Infra-Rosso	Visibile e Ultra-violetto	Raggi X
					
10^{-2}	1	100	10^4	10^6	numero d'onda
100 cm	1 cm	100 μ	1 μ	100 \AA	lunghezza d'onda
3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	frequenza
3×10^{-2}	3	300	3×10^4	3×10^6	energia

$$\lambda \nu = c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$E = h \nu = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js} \cdot \nu$$

"CATASTROFE" ULTRAVIOLETTA

Secondo l'approccio classico, la radiazione ha natura ondulatoria (fenomeni di interferenza). Lord Rayleigh studiò la radiazione del corpo nero e trovò che la

$$\text{densità di energia} = 8 \pi k T / \lambda^4$$

L'equazione prevede che la densità di energia (potenza per unità di superficie) aumenti al diminuire di λ , quindi che oscillazioni ad alta ν (UV, raggi X) siano fortemente eccitate anche a T ambiente.

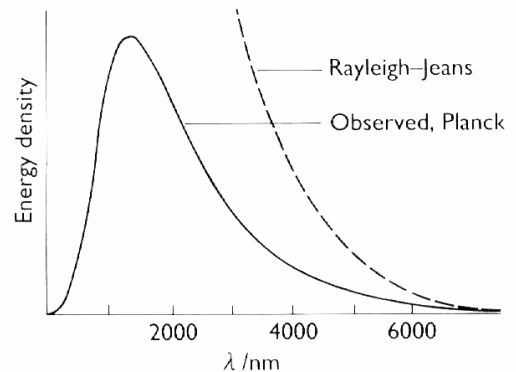
La teoria classica risultava corretta solo a λ lunghe.

Per riprodurre i dati sperimentali, Planck propose che l'energia di un oscillatore elettromagnetico è

limitata a valori discreti multipli di $h\nu$ e non può essere variata arbitrariamente (**quantizzazione dell'energia**)

$$E = h\nu \quad (h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})$$

Gli atomi del corpo nero sono sottoposti a moto termico, che eccita gli oscillatori del campo elettromagnetico. Gli oscillatori ad alta frequenza non possono essere eccitati perché l'energia minima richiesta ($h\nu$) non è disponibile, mentre la meccanica classica non pone questa restrizione.

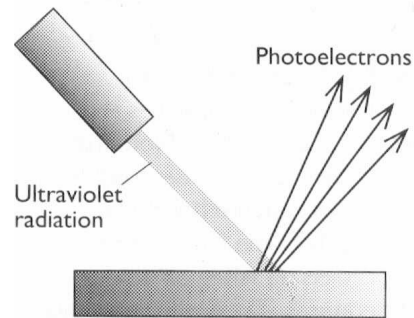


ONDE COME PARTICELLE e PARTICELLE COME ONDE

Non solo gli oscillatori non possono assumere una energia qualsiasi; la visione classica viene ancora più sconvolta da altri esperimenti che rimuovono la distinzione tra natura ondulatoria e particellare.

Effetto fotoelettrico

Secondo Planck, la radiazione elettromagnetica poteva essere vista come un fascio di particelle (**fotoni**): l'energia ($h\nu$) è associata alla frequenza, l'intensità al numero di fotoni.



Un fascio di luce ultravioletta incidente su di un metallo causa l'espulsione di elettroni:

1. nessun elettrone viene espulso, indipendentemente dalla intensità, se la ν non raggiunge un valore di soglia (che dipende dal metallo);
2. l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi è direttamente proporzionale a ν , ma indipendente dall'intensità;
3. anche a bassa intensità gli elettroni sono emessi immediatamente se la ν è sopra al valore di soglia.

La spiegazione fornita da Einstein è molto semplice: ogni singolo fotone (come un proiettile) collide con il metallo ed espelle un elettrone. La radiazione viene descritta come un fascio di particelle.

L'energia cinetica dell'elettrone è uguale alla differenza tra l'energia ($h\nu$) del fotone e quella necessaria (w) per rimuoverlo dal metallo:

$$E_C = \frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - w \quad (\text{eq. di Einstein, 1905})$$

La quantità w è detta funzione lavoro del metallo, ed è l'analogo dell'energia di ionizzazione per singoli atomi o molecole.

- La funzione lavoro del Rb è 2.09 eV (1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J = 8065 cm^{-1}). Può una luce blu ($\lambda = 470$ nm) espellere elettroni ?

Risposta: $470 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 21277 \text{ cm}^{-1} = 2.64 \text{ eV} \rightarrow$ sì, può.

Diffrazione di elettroni – L'effetto fotoelettrico mostra che la luce ha certe proprietà particellari. L'ipotesi che le particelle possano mostrare una natura ondulatoria aveva ricevuto ancora minore considerazione. Gli esperimenti di Davisson e Germer (1925), però, la dimostrarono. Essi osservarono diffrazione di elettroni da un cristallo, inclusi i fenomeni di interferenza positiva e negativa tipici delle onde. Nella fisica moderna, su scala atomica i concetti di onda e particella si fondono (dualismo onda-particella).

Un po' d'ordine nel coordinare proprietà ondulatorie e particellari fu fatto da De Broglie, suggerendo che una particella che viaggia con momento $p = m v$ è associata ad una lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{relazione di De Broglie, 1924})$$

La relazione di De Broglie, che implica che la λ di una particella diminuisce all'aumentare della velocità e della massa, fu supportata dall'esperimento di Davisson e Germer: la λ prevista per gli elettroni utilizzati era in accordo con i dettagli della diffrazione osservata.

- Valutare la λ di De Broglie per elettroni accelerati attraverso una differenza di potenziale di 1 kV.

$$\text{Risposta: } \frac{1}{2} m_e v^2 = eV \quad \rightarrow \quad p = m_e v = \sqrt{2 m_e eV} = \frac{h}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e eV}} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{\sqrt{2 \times 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 10^3 \text{ V}}} =$$

$$\lambda = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,39 \text{ \AA}$$

paragonabile all'ordine di grandezza (1 Å) di un legame chimico.

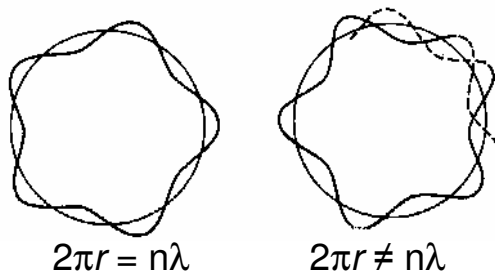
Il funzionamento di un importante strumento moderno, il microscopio elettronico, è basato sull'idea di De Broglie e sullo sviluppo delle lenti elettroniche. Gli elettroni che collidono con il campione sono accelerati da circa 100 kV, diffratti e quindi focalizzati da lenti elettromagnetiche per formare un'immagine ingrandita di 800000 volte. La focalizzazione degli elettroni è possibile perché sono carichi, a differenza dei raggi X. Né i raggi X possono essere focalizzati con lenti convenzionali, a causa dell'indice di rifrazione molto basso della materia nei loro confronti.

Atomo di Bohr – Prima di Planck, Bohr (1913) aveva seguito la strada di introdurre un postulato per spiegare dati sperimentali, ovvero, lo spettro di emissione dell'atomo di H. Le λ emesse sono discrete e soddisfano l'equazione $1/\lambda = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, dove n_1 e n_2 sono numeri interi e $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.

Bohr assunse che l'elettrone di massa m e carica $-e$ seguisse un'orbita circolare attorno al nucleo di carica $+e$, con momento angolare quantizzato: $m v r = n h / 2\pi$ dove n (numero quantico) è un intero $\neq 0$. Questa assunzione *ad hoc* porta alla quantizzazione del raggio e della energia (Eisenberg & Crothers, Es 10-3, p. 412):

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad E = \frac{m v^2}{2} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \right)$$

Per $n = 1$ si ottiene l'unità di misura di lunghezza su scala atomica (detta raggio di Bohr e ancora oggi utilizzata) : $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$.



Le onde particellari di De Broglie includono l'assunzione di Bohr. Per dare luogo ad un'onda stazionaria (dove la posizione dei massimi non cambia nel tempo), la circonferenza deve essere un multiplo intero di λ

$$\Rightarrow 2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

ESERCIZIO 10-3

$$F = m a = m \text{ acc. centripeta} = m \omega^2 r$$

$$\text{Attrazione elettrostatica} = - e^2/r^2$$

$$\Rightarrow m \omega^2 r = e^2/r^2$$

$$\text{con velocità lineare } v = \omega r \Rightarrow m v^2 / r = e^2/r^2 \quad (1)$$

$$\text{da cui } r = e^2 / m v^2$$

$$\text{Da } m v r = n h / 2 \pi \rightarrow v = n h / (2 \pi m r)$$

$$\Rightarrow r = 4 \pi^2 m^2 r^2 e^2 / n^2 h^2 m = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m e^2$$

sono i raggi delle orbite permesse.

I livelli energetici permessi sono:

$$E = EC + EP = m v^2 / 2 - e^2 / r$$

$$\text{Usando la (1) : } m v^2 / 2 = e^2 / 2 r$$

$$\Rightarrow E = -e^2 / 2r$$

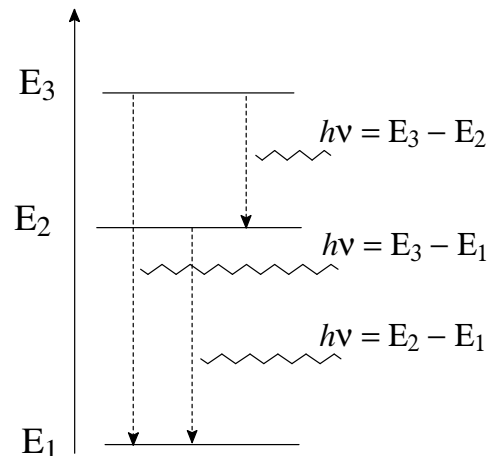
e, sostituendo i valori permessi di r :

$$E = - \left(\frac{2 \pi^2 e^4 m}{h^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

La teoria di Bohr, se pur non giustificata, ebbe dapprima un rapido successo perché riproduceva lo spettro di emissione dell'idrogeno anche quantitativamente (valore sperimentale di R_H). Ebbe poi un altrettanto rapido declino perché non riproduceva altri dati spettrali.

SPETTRI ATOMICI E MOLECOLARI

L'evidenza più diretta della quantizzazione dell'energia viene dalle frequenze di radiazione assorbita o emessa da atomi e molecole. La caratteristica di entrambi è che la radiazione è emessa o assorbita ad una serie di frequenze discrete.



Se l'energia di un atomo diminuisce di ΔE , viene emesso un fotone di frequenza $\nu = \Delta E/h$ e compare una riga a quella frequenza nello spettro.

Occorre abbandonare il concetto classico di particella che si muove lungo una traiettoria per adottare quello quantomeccanico in termini di **probabilità** di trovare la particella in una certa regione. Per descrivere questa distribuzione bisogna introdurre il concetto di **funzione d'onda** (ψ) al posto della traiettoria e trovare il modo di calcolare ed interpretare il significato fisico di ψ .

L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Nel 1926 il fisico austriaco Erwin Schrödinger propose un'equazione per trovare la funzione d'onda di qualsiasi sistema. Per una particella di massa m che si muove lungo una dimensione (x) con energia potenziale V e totale E :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{d x^2} + V \psi = E \psi} \quad \text{con } \hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 10^{-34} \text{ Js}$$

e $V = V_{(x)}$

L'equazione può essere accettata come postulato (così come $F = m a$ o le leggi della termodinamica), ma si può mettere in evidenza la derivazione dalla meccanica classica, con qualche ragionevole assunzione.

$$\mathbf{1)} \quad E_C + V = E \qquad \mathbf{2)} \quad E_C = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{\lambda^2}$$

Per descrivere il moto d'onda di frequenza ν , lunghezza λ e ampiezza A , introduciamo $\psi = A \cos 2\pi (x/\lambda - \nu t)$.

Si può verificare facilmente che

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda^2} = -\frac{1}{4\pi^2 \psi} \frac{d^2 \psi}{d x^2}$$

$$\text{dalla eq. } \mathbf{2)} \quad \Rightarrow \quad E_C = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{d x^2} \frac{1}{\psi}$$

che introdotta nella **1)** porta all'equazione di Schrödinger, dove il primo termine è quindi relativo all'energia cinetica.

Nota : $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{d x}$ opera su ψ per dare il momento p

Ulteriore giustificazione – Consideriamo il caso semplificato in cui $V = 0$ ovunque e l'eq. si riduce a

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \text{Una possibile soluzione è :}$$

$$\psi = \text{sen } kx, \quad \text{con } k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \quad (1)$$

La funzione $\text{sen } kx$ rappresenta un'onda armonica del tipo $\text{sen}(2\pi x/\lambda)$, dove $k = 2\pi/\lambda$.

Poiché l'energia è solo cinetica, introducendo E dalla (1):

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = p^2/2m = k^2 \hbar^2 / 2m$$

$$\Rightarrow p = k \hbar = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{la relazione di De Broglie})$$

CONDIZIONI AL CONTORNO - Una caratteristica dell'eq. di Schrödinger (come di tutte le eq. differenziali) consiste nel numero infinito di soluzioni possibili. Se $\text{sen } x$ è una soluzione, allora lo è anche $a \text{sen } bx$, dove a e b sono costanti arbitrarie. Tuttavia, tra le **soluzioni accettabili** matematicamente, solo alcune lo sono anche **fisicamente** poichè devono soddisfare certi requisiti (condizioni al contorno o boundary conditions). Poichè una soluzione accettabile è associata ad un caratteristico valore di energia, ne consegue che solo certi valori discreti di E sono consentiti. Mentre Bohr, Planck e De Broglie dovevano postulare la quantizzazione dell'energia, questa è una caratteristica intrinseca dell'eq. di Schrödinger, che è applicabile a qualsiasi sistema, ciascuno con le proprie condizioni al contorno ed energie permesse.

Hamiltoniano (operatore di energia) – L'espressione tra parentesi quadre, ottenuta raccogliendo ψ nel membro di sinistra dell'eq. di Schrödinger, è detta operatore Hamiltoniano e si indica con il simbolo H

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right] \psi = E \psi \quad \Rightarrow \quad H \psi = E \psi$$

Interpretazione fisica di ψ - Qual è il significato fisico di ψ ? L'interpretazione accettata è quella data da Max Born. Per analogia con la teoria ondulatoria della luce, dove il quadrato dell'ampiezza di un'onda elettromagnetica viene interpretata come intensità (numero di fotoni, in termini quantistici), secondo l'interpretazione di Born:

“ **La probabilità di trovare una particella in un volume infinitesimale dV è uguale a $\psi^2 dV$ ”.**

Esempio – La funzione d'onda di un elettrone nello stato energetico più basso di un atomo di idrogeno è proporzionale a e^{-r/a_0} , con $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ e $r =$ distanza dal nucleo. Calcolare la probabilità relativa di trovare l'elettrone al nucleo ($r = 0$) o a $r = a_0$.

$$r = 0 : \quad \psi = 1 \quad \psi^2 = 1$$

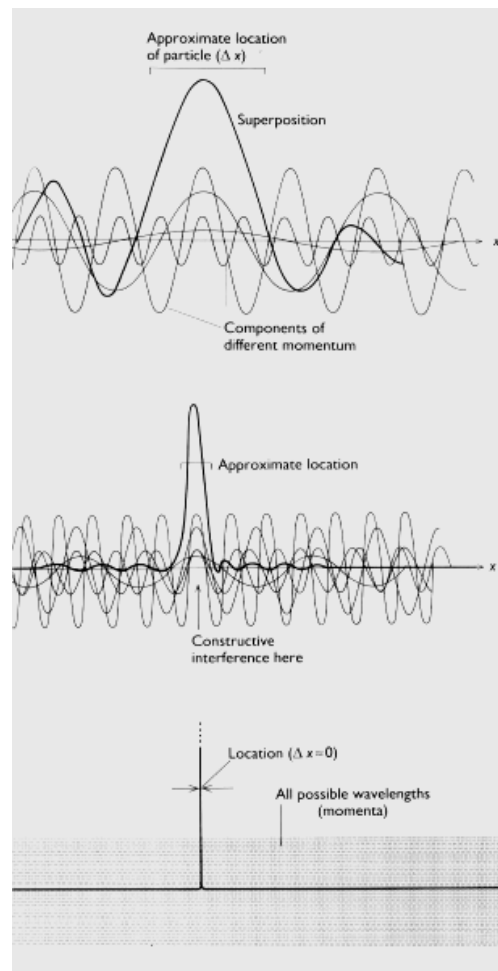
$$r = a_0 : \quad \psi = e^{-1} \quad \psi^2 = e^{-2} = 0.14$$

quindi il rapporto tra le probabilità di trovare l'elettrone in un elemento infinitesimale di volume al nucleo o ad una distanza a_0 (in qualsiasi direzione) è $1/0.14 = 7.1$

Per lo ione He^+ , la ψ dello stato a E più bassa è proporzionale a e^{-2r/a_0} . L'analogo calcolo prevede che la probabilità sia 54.6 volte più grande a $r = 0$ che a $r = a_0$.

IL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE

Un'onda ($\sin 2\pi x/\lambda$) con una λ definita ha un momento lineare $p = h/\lambda$. Tuttavia, l'onda non ha una precisa localizzazione, così non possiamo conoscere la posizione della particella. Poiché l'onda può diffondersi ovunque, la particella può trovarsi in un punto qualsiasi dello spazio. Questo concetto è alla base di uno dei principi più noti della quantomeccanica, proposto da Heisenberg (1927): "*Non è possibile specificare contemporaneamente, con precisione arbitraria, sia il momento che la posizione della particella*".



Se invece è definita la posizione della particella, allora la ψ deve essere $\neq 0$ in quel punto e $= 0$ in qualsiasi altra posizione. Una funzione di questo tipo si può ottenere con una **sovrapposizione** di moltissime onde sinusoidali con diverse λ : in un punto x le ampiezze si sommano, mentre in tutti gli altri punti si cancellano. Più la particella è localizzata, più si perde informazione sul momento.

La sovrapposizione di poche funzioni lascia incertezza sulla localizzazione, all'aumentare delle funzioni diminuisce l'informazione sul momento. La versione quantitativa dell'incertezza posizione-momento è

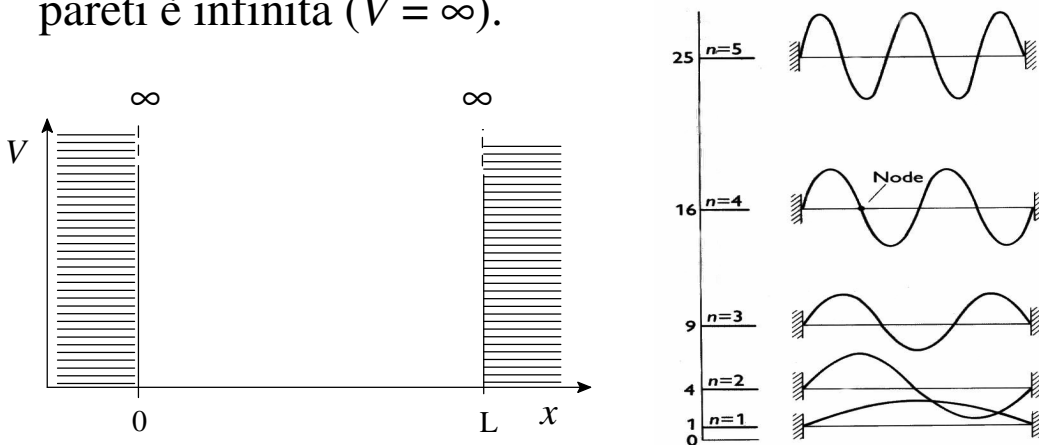
$$\Delta p \Delta x \approx \hbar$$

oppure

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar$$

MOTO TRASLAZIONALE: particella nella scatola

L'applicazione più semplice della eq. di Schrödinger consiste nella trattazione del moto traslazionale di una particella lungo una direzione (x), confinata tra due estremi (da $x = 0$ a $x = L$). L'energia potenziale della particella è nulla ($V = 0$) dentro la scatola, mentre alle pareti è infinita ($V = \infty$).



Le condizioni al contorno impongono che una funzione accettabile debba essere nulla a $x = 0$ e $x = L$ (come per la vibrazione di una corda di chitarra): ne consegue che $\lambda = 2 L/n$, con $n = 1, 2, 3, \dots$ (vedi Figura), ovvero, l'intervallo $0-L$ deve contenere un numero intero di mezze onde.

Un'onda sinusoidale di lunghezza λ è in generale del tipo $A \sin 2\pi x/\lambda + B \cos 2\pi x/\lambda$, ma in questo caso, dovendo essere $\psi(0) = 0$, B deve essere = 0.

Quindi, con $\lambda = 2L/n \Rightarrow \psi_n = N \sin(n\pi x/L)$
dove $n = 1, 2, 3, \dots$ ma $\neq 0$. La soluzione con $n = 0$ non è ammissibile perché implica $\psi(x) = 0$ ovunque (la scatola non contiene la particella).

$N =$ **costante di normalizzazione** deve essere tale che la probabilità di trovare la particella dentro la scatola sia = 1:

$$\int_0^L \psi^2 dx = N^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1 \Rightarrow N = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Non è difficile trovare i livelli permessi di energia, che è solo cinetica. Dalla relazione di De Broglie,

$$p = h/\lambda = nh/2L$$

$$E = p^2/2m \Rightarrow \mathbf{E = n^2 h^2 / 8m L^2}$$

- Vediamo la soluzione alla luce dell'eq. di Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi \qquad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 [N \sin(n\pi x/L)]}{dx^2} = E \psi$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left[-N \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right] = \frac{n^2 \hbar^2}{8m L^2} \psi = E \psi$$

$$\Rightarrow \mathbf{E = n^2 h^2 / 8m L^2}$$

Commenti sulla soluzione

- La caratteristica più ovvia è che l'energia degli stati permessi è quantizzata, la particella possiede solo certe **energie discrete**, indipendenti da x . Il **numero quantico** n caratterizza lo stato del sistema (ψ ed E). Energie e funzioni corrispondenti sono rappresentate nella Figura precedente.
- Una caratteristica tipica e generale è che l'aumento di numero di nodi è associato ad un aumento di energia. Le ψ con maggiore E cinetica (qui $V = 0$) oscillano più rapidamente, hanno maggiore curvatura ($d^2\psi/dx^2$).
- Poiché n non può essere $= 0$, l'energia minima non può essere $= 0$ (come sarebbe permesso dalla meccanica classica), ma $E_1 = h^2/8mL^2$. Questa inamovibile energia minima è detta **energia di punto zero** (la particella continua a muoversi anche a $T = 0$ K).
- La differenza di energia tra livelli adiacenti $\Delta E = (2n+1) h^2/8mL^2$ diminuisce con L^2 e m . La quantizzazione deriva dal confinamento spaziale. Per particelle macroscopiche (m e L grandissimi) si arriva al limite del continuo, come previsto dalla meccanica classica. È un esempio del **principio di corrispondenza**: le previsioni della quantomeccanica raggiungono quelle della meccanica classica procedendo dal microscopico al macroscopico.

- Per altri sistemi il grado di confinamento è funzione dell'energia, come per il pendolo dove $V = \frac{1}{2} k x^2$. In questo caso si troverà che $E \propto n$ (non n^2), in accordo con l'aumento delle dimensioni della "scatola" all'aumentare di E .

ESERCIZIO – Un elettrone si trova in un poliene lungo 1.0 nm. Assumere che si comporti come una particella in una scatola. Qual è l'energia richiesta per eccitarlo dal livello $n = 5$ a $n = 6$?

$$\Delta E = (2n + 1) h^2 / 8 m L^2$$

$$\Delta E = E_6 - E_5 =$$

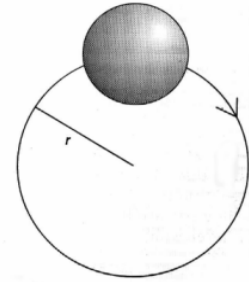
$$11 (6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2 / [8 \times 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} (10^{-9} \text{ m})^2] =$$

$$6.58 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV} = 4.0 \text{ eV}.$$

Naturalmente, considerare l'elettrone libero nella scatola è un modello troppo semplificato (l'energia potenziale di un elettrone in una molecola non è né 0 né costante con x), ma il ΔE per la transizione $n_5 \rightarrow n_6$ è dello stesso ordine di grandezza della prima eccitazione $\pi \rightarrow \pi^*$ in un pentaene coniugato.

MOTO ROTAZIONALE: particella in un anello

Una delle grandezze che caratterizzano il moto rotazionale è il **momento angolare** $= p \times r = m v r$. È l'analogo circolare del momento lineare per il moto traslazionale.



Consideriamo l'energia di una particella di massa m che si muove in un cerchio di raggio r (con $V = 0$): $E = p^2/2m = (\text{mom.ang.})^2/2 m r^2$; la quantità $m r^2$ è detta **momento di inerzia** e viene indicata con I .

$$\Rightarrow E = (\text{mom.ang.})^2/2 I$$

Il momento di inerzia I per il moto circolare è l'analogo della massa m per il moto lineare.

Usiamo ora la relazione di De Broglie per vedere che l'energia di rotazione è quantizzata:

$$\text{mom. ang.} = p \times r = (h/\lambda) \times r$$

La lunghezza d'onda λ non può essere qualsiasi perché la ψ deve riprodursi dopo una rotazione di 360° . Diversamente, i circuiti successivi danno interferenza negativa annullando la ψ .

$$\Rightarrow \lambda = 2 \pi r / n, \quad \text{con } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$n = 0$ (λ infinita) corrisponde ad ampiezza uniforme lungo tutto l'anello; valori interi positivi e negativi rappresentano rotazioni in senso antiorario e orario.

Le energie permesse risultano quindi :

$$E = \frac{(h r / \lambda)^2}{2 I} = n^2 \left(\frac{h}{2 \pi} \right) \frac{1}{2 I} = \frac{n^2 \hbar^2}{2 I}$$

Per il moto rotazionale si usa indicare il numero quantico con m_l ($= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2 I} \Rightarrow \text{saranno consentite le energie } 0, 1, 4, 9, 16, \dots \text{ in unit\`a } \hbar^2 / 2 I$$

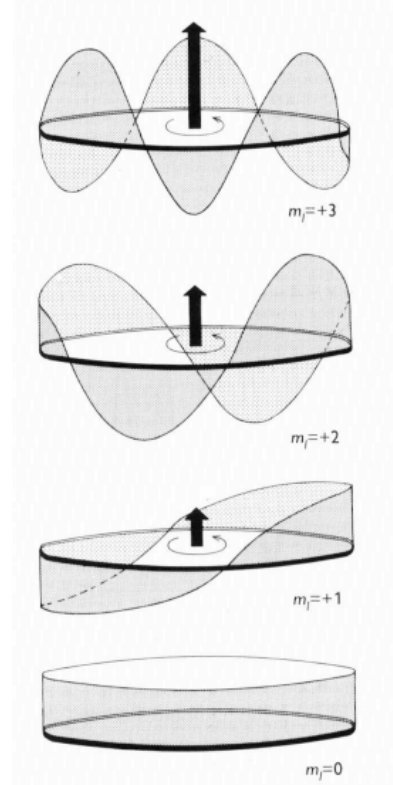
Esercizio – Il momento di inerzia della molecola HCl è $2,46 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$. Qual è l'energia minima richiesta per farla ruotare in un piano?

È l'energia necessaria per passare dal livello $m_l = 0$ a $m_l = 1$, cioè: $\hbar^2 / 2 I = (1,06 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2 / 2 \cdot 2,46 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 = 2,1 \cdot 10^{-22} \text{ J}$

- Tranne che per $m_l = 0$ (nessuna rotazione), tutti gli altri livelli energetici sono associati a 2 stati e sono quindi doppiamente **degeneri**. Le 2 direzioni opposte di rotazione non differiscono infatti in energia.

- Il confinamento della particella all'anello comporta la quantizzazione del momento angolare $p r = (h / \lambda) r = h r / (2 \pi r / m_l) = m_l \hbar$, con $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Al diminuire di λ aumenta il momento angolare (vedi Figura).



I momenti angolari corrispondenti a m_l negativi (rotazione in senso orario) sono rappresentati da analoghe frecce orientate verso il basso.

Infine, non c'è energia di punto zero: m_l può essere 0 e $E = 0$. Ciò non viola il principio di indeterminazione, perché la particella può essere ovunque sull'anello con la stessa probabilità (nessuna informazione sulla orientazione del rotore).

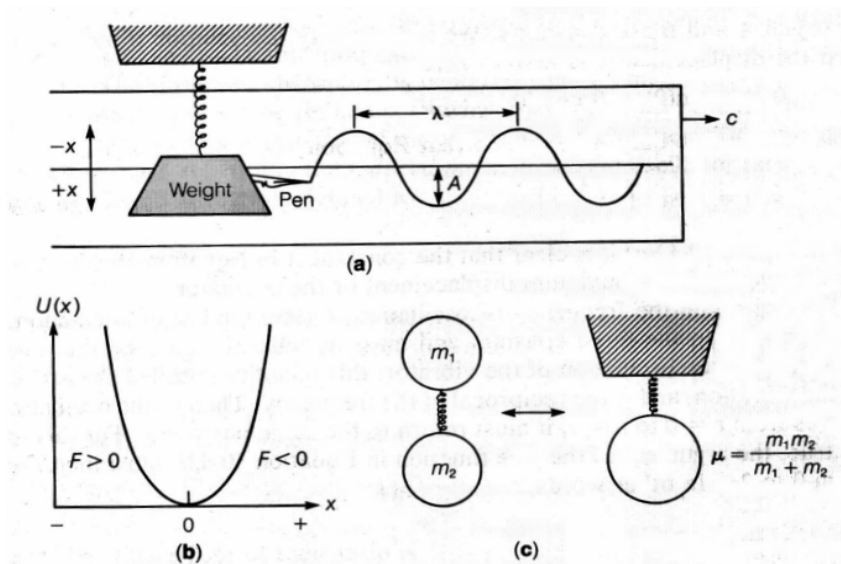
RELAZIONI UTILI

Momento di inerzia	$I = m r^2$	$(kg\ m^2)$
Velocità angolare	$\omega = \Delta\phi/\Delta t = v/r$	(s^{-1})
Momento angolare	$m v r = I \omega$	$(kg\ m^2\ s^{-1})$
Energia	$E = p^2/2m = (I \omega)^2/2I$	$(kg\ m^2\ s^{-2})$

OSCILLATORE ARMONICO

È un modello per le vibrazioni molecolari. L'oscillatore classico può avere qualsiasi energia. Una massa sospesa ad una molla esegue oscillazioni sinusoidali (armoniche) se la forza di richiamo della massa è proporzionale allo scostamento dall'equilibrio (x):

$$F = -kx \Rightarrow V = -\int F dx = \frac{1}{2} k x^2$$



L'energia potenziale V ha andamento parabolico. Un pennino collegato alla massa traccierebbe un'onda sinusoidale su un foglio trascinato a velocità $= c$.

Per la legge di Newton, $F = -kx = ma = m (d^2x/dt^2)$

$$\Rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m} x = 0 \quad \rightarrow \text{si può verificare che una soluzione generale è :}$$

$$x(t) = A \sin(\sqrt{k/m} t) + B \cos(\sqrt{k/m} t) = A \sin(\sqrt{k/m} t)$$

se x deve essere $= 0$ per $t = 0$ ($\Rightarrow B = 0$).

La frequenza ν (s^{-1}) è correlata alla costante di forza k e alla massa m . Se $t = \tau$ è il periodo di una oscillazione, dopo $t = \tau$ l'oscillatore ritorna alla posizione iniziale, quindi l'argomento della funzione seno deve essere cambiato di $2\pi \Rightarrow \sqrt{k/m} \tau = 2\pi \Rightarrow \nu = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}$

Esercizio – Mostrare che l'energia totale è $E = \frac{1}{2} k A^2$, una costante indipendente dal tempo e dalla posizione dell'oscillatore.

$$E = E_C + V = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{con} \quad x = A \sin(\sqrt{k/m} t)$$

$$v = dx/dt = A \sqrt{k/m} \cos(\sqrt{k/m} t) \Rightarrow v^2 = A^2 (k/m) \cos^2(\sqrt{k/m} t)$$

$$\Rightarrow E = A^2 (k/2) \cos^2(\sqrt{k/m} t) + A^2 (k/2) \sin^2(\sqrt{k/m} t) = k A^2 / 2$$

Nota: l'energia dell'oscillatore armonico classico può avere qualsiasi valore, al contrario di quello quantomeccanico.

La probabilità p di trovare l'oscillatore classico ad un certo x è inversamente proporzionale alla velocità:

$$E = mv^2/2 + kx^2/2 \quad \Rightarrow \quad p \propto 1/v = 1/\sqrt{(2E/m) - (kx^2/m)}$$

Oscillatore armonico quantomeccanico – L'equazione di Schrödinger si ottiene introducendo $V = \frac{1}{2} k x^2$:

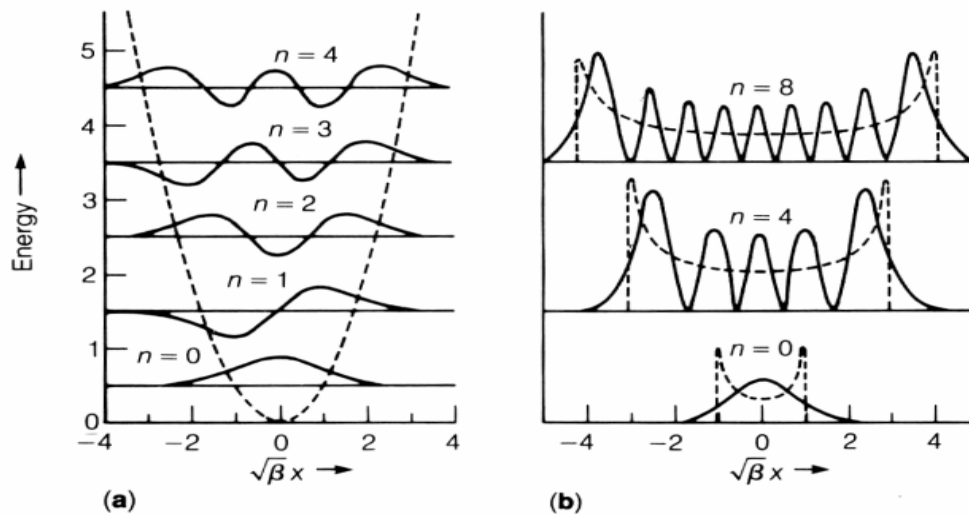
$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - k x^2 / 2) \right] \psi = 0$$

La soluzione per ψ è piuttosto complessa, e non viene qui ricavata. Possiamo pensare al potenziale come ad una deformazione continua di quello (infinito) agli estremi della scatola.

L'effetto dell'aumento graduale di V con x è di diminuire la spaziatura tra livelli energetici successivi (che nell'oscillatore armonico risultano equispaziati):

energie permesse : $E_n = (n + 1/2) h \nu$

Come per la particella nella scatola, anche per l'oscillatore c'è una energia di punto zero ($= 1/2 h \nu$) che viene mantenuta anche a $0 K$.



In Figura: (a) livelli energetici permessi, in unità di $h\nu$; funzioni d'onda ψ_n corrispondenti; energia potenziale. (b) probabilità (ψ_n^2) per i livelli $n = 0, 4$ e 8 e paragone con il risultato classico (linee tratteggiate).

Funzioni d'onda – Sono date da $\psi_n(x) = H_n \xi e^{-\beta x^2/2}$, dove $\beta = 2\pi (mk)^{1/2}/h$, $\xi = (\beta)^{1/2} x$ e H_n è un polinomio (detto di *Hermite*)

$$H_n = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

Energie, polinomi di Hermite e funzioni d'onda per i primi 3 livelli dell'oscillatore armonico:

n	E_n	H_n	Ψ_n
0	$1/2 h\nu$	1	$e^{-\beta x^2/2}$
1	$3/2 h\nu$	2ξ	$2(\beta)^{1/2} x e^{-\beta x^2/2}$
2	$5/2 h\nu$	$4 \xi^2 - 2$	$(4\beta\xi^2 - 2) e^{-\beta x^2/2}$

Per $n = 0$ la probabilità maggiore è prevista per $x = 0$, dove la meccanica classica prevede che sia minore (all'aumentare di n i due risultati diventano sempre più simili, in accordo con il principio di corrispondenza). L'oscillatore armonico è un modello valido per rappresentare lo stato fondamentale vibrazionale ($n=0$) di una molecola biatomica. Solo il risultato quantomeccanico per la distribuzione delle distanze di legame (x) ha un significato fisico plausibile: la distanza di legame ha un valore più probabile (distanza di equilibrio, dove $F = 0$).

Popolazione dei livelli – Per molte molecole diatomiche, la k è abbastanza grande che l'energia ($h\nu$) di un salto vibrazionale è grande rispetto all'energia termica ($K_B T$) disponibile a T ambiente. Per la maggior parte delle molecole è popolato quasi solo il livello $n=0$. Il rapporto tra le molecole del livello $N_{n=1}$ e quelle $N_{n=0}$ si trova dalla legge di distribuzione di *Boltzmann*:

$$N_{n=1}/N_{n=0} = \exp(-\Delta E/K_B T) = \exp(-h\nu/K_B T)$$

$$\text{Per HCl } \nu/c = 2890 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow h\nu = 34,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow N_{n=1}/N_{n=0} < 1/10^6.$$

LA STRUTTURA ATOMICA

Ai fini della loro struttura elettronica, gli atomi (o ioni) sono definiti idrogenoidi o a molti elettroni, a seconda che possiedano un solo elettrone (H, He⁺, C⁵⁺, ...) o più di uno. I primi sono importanti perché la loro struttura può essere descritta esattamente e forniscono concetti utili per descrivere atomi a molti elettroni e anche molecole.

Informazioni sulla struttura atomica (e molecolare) vengono fornite dalla spettroscopia (dal greco: apparire), attraverso l'interazione con radiazioni elettromagnetiche. La registrazione di frequenze emesse o assorbite è detta spettro. In questo contesto non è insolito caratterizzare la radiazione con il numero d'onda, $\bar{\nu}$, in cm⁻¹, correlato a λ , ν e c (velocità della luce) da :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

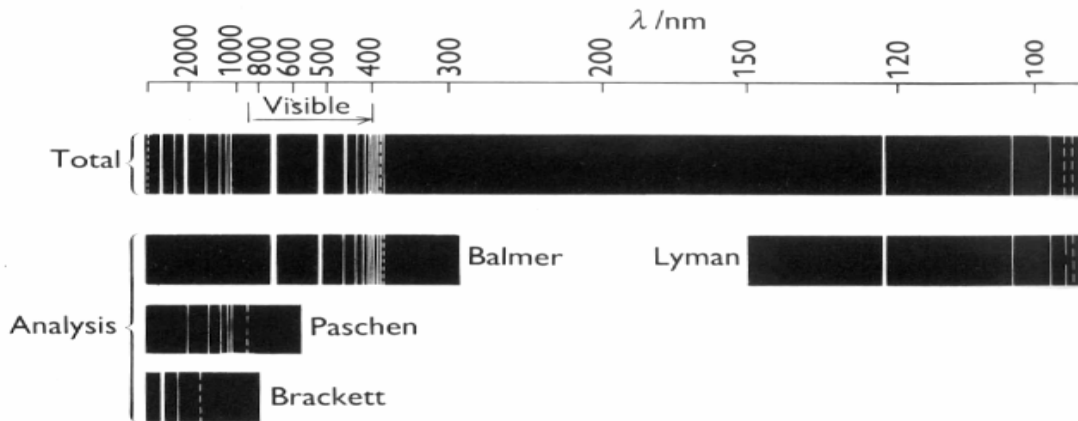
L'intervallo di numeri d'onda della luce visibile va da 14000 cm⁻¹ (rosso) a 24000 (violetto) cm⁻¹.

Spettri dell'atomo di idrogeno – Una scarica elettrica attraverso H₂ gassoso causa la dissociazione delle molecole e la produzione di atomi H eccitati, che vanno nel loro stato fondamentale (quello a più bassa energia) emettendo l'energia in eccesso sotto forma di radiazioni di frequenze discrete (spettro di emissione).

Il primo importante contributo alla comprensione dello spettro di emissione dell'atomo di H venne da Johann Balmer (1885), che notò che le frequenze emesse nel visibile seguono la relazione:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

con $n = 3, 4, \dots$



Vennero poi scoperte altre serie nella regione ultravioletta (Lyman, $n_1=1$) e infrarossa (Paschen, $n_1=3$; Brackett, $n_1=4$) e Rydberg notò che $1/\lambda = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, dove n_1 e n_2 sono numeri interi e $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.

La presenza di frequenze discrete è dovuta al fatto che l'energia è quantizzata. Quando l'atomo perde un'energia ΔE emette un fotone di frequenza ν tale che $\Delta E = h\nu$.

Interpretazione quantomeccanica – L'atomo è descritto come un nucleo centrale di carica Ze ed un elettrone di carica $-e$ ($= 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). L'energia potenziale (Coulombiana) di interazione è quindi $V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, dove ϵ_0 è la permittività del vuoto.

Vi sono tre coordinate spaziali (x , y e z) sia per il nucleo che per l'elettrone. L'equazione di Schrödinger può essere scritta come somma di due: una per il moto traslazionale del centro di massa ed una per una particella di massa ridotta ($\mu = M m / (M + m)$, dove la massa (M) del nucleo è tanto maggiore di quella (m) dell'elettrone che $\mu \approx m$) che si muove attorno ad un centro fisso \Rightarrow

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Z e^2}{\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Risulta però conveniente passare a

coordinate sferiche polari, dove

$$0 < r < \infty; 0 < \theta < \pi; 0 < \phi < 2\pi,$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi,$$

$$z = r \cos \theta; dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi,$$

anche se il formalismo (qui non esplicitato) per esprimere ∇^2 è complicato. L'equazione di

Schrödinger diventa:

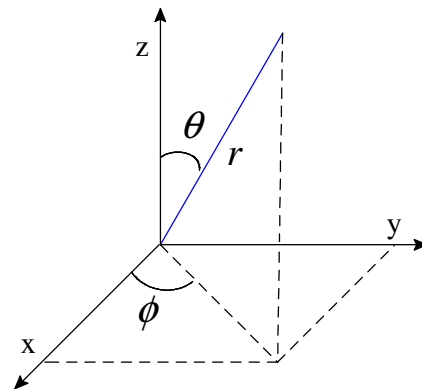
$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \nabla^2 - \left(\frac{Z e^2}{r} \right) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

La derivazione delle soluzioni è piuttosto complessa e

viene tralasciata. Analizziamo invece i risultati. Le

funzioni d'onda ψ vengono dette **orbitali**. Ciascun

orbitale è definito da **3 numeri quantici**, limitati a certi valori discreti:



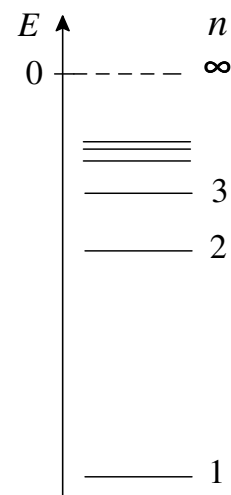
1. n.q. **principale**: $n = 1, 2, 3 \dots$, determina l'energia dell'elettrone nell'atomo.
2. n.q. **azimutale**: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, determina il momento angolare orbitale dell'elettrone (assume n valori).
3. n.q. **magnetico**: $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, determina la componente del momento angolare dell'elettrone rispetto ad un particolare asse (assume $2l+1$ valori).

Energie permesse – Soluzione dell'eq. di Schrödinger per i livelli energetici consentiti dell'atomo idrogenoide:

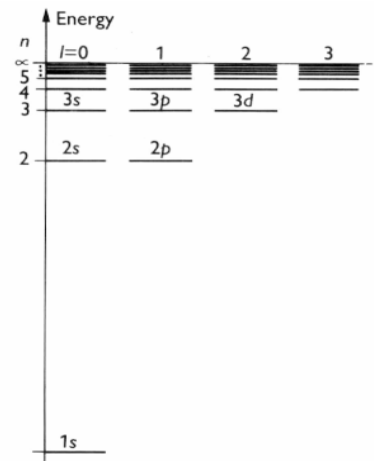
$$E_n = -\frac{hcR}{n^2} \quad \text{con} \quad hcR = \frac{Z^2 \mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$$

dove $n = 1, 2, 3, \dots$ e $R = \text{cost. di Rydberg} (\Rightarrow cR = \nu)$.

Lo zero di energia ($n = \infty$) corrisponde allo stato dove la distanza elettrone/nucleo è infinita (quindi, $V=0$, $E = 0$, $E_{CIN} = 0$). Le energie sono negative, quindi gli stati sono più stabili di quello a $E = 0$ (si dicono stati legati). Lo stato con E più bassa (stato fondamentale) è quello con $n = 1$, per cui $E_1 = -hcR$; il primo stato eccitato ($n = 2$) possiede $E_2 = -1/4 hcR$.



Anche se ciascun orbitale possiede 3 numeri quantici (n, l, m_l), l'energia è determinata solo da n , ovvero, in un atomo idrogenoide gli orbitali con lo stesso valore di n sono **degeneri**. Si trova a volte la notazione “*guscio* K, L, M, \dots ” al posto di $n = 1, 2, 3, \dots$



Energia di ionizzazione (EI) – È l'energia minima richiesta per rimuovere completamente ($n = \infty$) un elettrone dallo stato fondamentale dell'atomo.

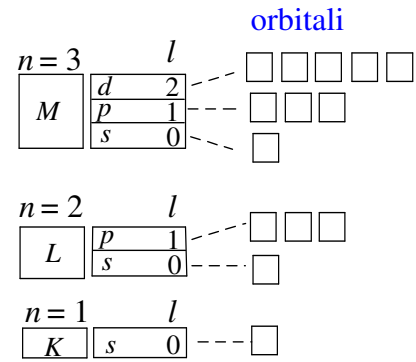
Per l'atomo di H, quindi, $EI = 0 - (-hcR_H) = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \cdot 109677 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 1,31 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol} = 13,59 \text{ eV}$.

Poichè E dipende da Z^2 , l'EI di He^+ sarà quindi 54,36 eV.

Sottogusci e orbitali – La figura mostra i *sottogusci* s, p, d, f, \dots (rispettivamente associati a $l = 0, 1, 2, 3, \dots$) al variare di n . Gli orbitali con lo stesso valore di n , ma diversi valori di l , formano i sottogusci di un certo guscio. Ad es., il sottoguscio con $l = 1$ e $n = 2$ è detto sottoguscio $2p$ e gli orbitali che ne fanno parte sono orbitali $2p$.

Per $n = 1$ c'è solo il sottoguscio $l = 0$. Per $n = 2$ ci sono $l = 0$ ($2s$) e $l = 1$ ($2p$). Per $n = 3$, l può assumere i valori 0, 1 e 2 (s, p e d), e così via (l può assumere n valori).

A sua volta, **ciascun sottoguscio contiene $2l + 1$ orbitali**, corrispondenti ai $2l + 1$ valori che possono essere assunti dal numero quantico magnetico m_l . Ad es., con $n = 2$ ci sono 4 orbitali (uno con $l = 0$, tre con $l = 1$), con $n = 3$ ci sono 9

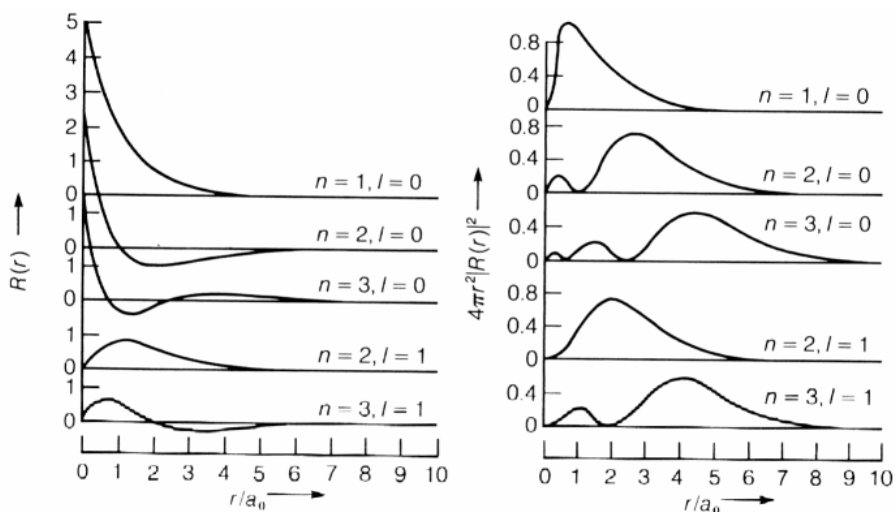


orbitali (uno con $l = 0$, tre con $l = 1$, cinque con $l = 2$). Il **numero totale degli orbitali di un guscio è n^2** .

Distribuzione spaziale degli orbitali - L'orbitale corrispondente allo stato fondamentale dell'atomo di H è l' **$1s$** , la cui forma matematica è $\psi = (1/\pi a_0^3)^{1/2} e^{-r/a_0}$, con $a_0 = \text{raggio di Bohr} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. Questa espressione non dipende dall'angolo, quindi l'orbitale $1s$ ha simmetria sferica. ψ dipende esponenzialmente dalla distanza, con un massimo per $r = 0$. La probabilità di trovare l'elettrone in un singolo punto nello spazio (**densità di probabilità**) è data da ψ^2 , ed è massima per $r = 0$.

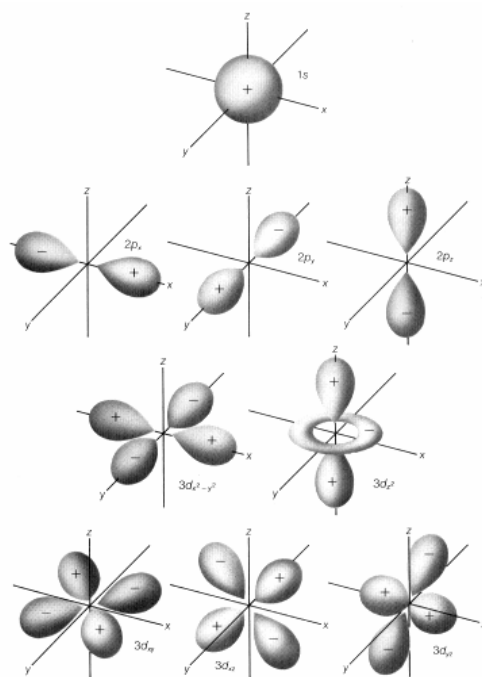
Se invece vogliamo conoscere la probabilità che un elettrone si trovi ad una certa distanza r dal nucleo indipendentemente dalla sua posizione angolare (in un guscio sferico di raggio r) allora bisogna valutare la **funzione di distribuzione radiale** $4\pi r^2 \psi^2$. Il prodotto delle 2 funzioni di r (con andamento opposto) presenta un **massimo per $r = a_0$** .

Anche l'orbitale **2s** possiede simmetria sferica, ma a differenza dell'*1s* all'umentare di r passa da 0, cambia segno, poi tende a 0 per r grande. Si dice quindi che possiede un **nodo radiale** (probabilità 0 di trovare l'elettrone a quella distanza dal nucleo). L'orbitale **3s** possiede **2 nodi radiali** ($n-1$ nodi radiali).



La figura sopra riporta grafici della parte radiale $R(r)$ delle funzioni d'onda (sinistra) e delle corrispondenti funzioni di distribuzione radiale (destra) per gli orbitali s e p con $n = 0, 1$ e 2 .

La figura di fianco fornisce una rappresentazione tridimensionale (superficie di contorno che racchiude il 90% della probabilità) per alcuni orbitali s, p e d .



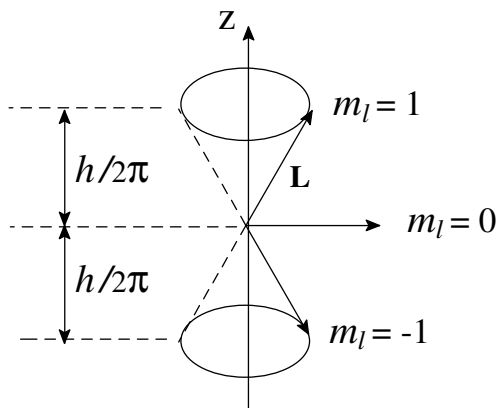
Orbitali p e d – A differenza degli orbitali s, gli orbitali p ($l = 1$) non hanno simmetria sferica (la ψ ha dipendenza angolare). Inoltre, i due lobi che si sviluppano lungo un asse determinano un **piano nodale** (probabilità 0 di trovare l'elettrone) attraverso il nucleo.

Il momento angolare è dato da $\sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$ (mentre per un orbitale s è = 0). Tutti gli orbitali con $l > 0$ (p, d, f, ...) possiedono nodi angolari. Ci sono 3 orbitali p per $n \geq 2$, diretti lungo i 3 assi (corrispondenti a $m_l = 0, +1, -1$), 5 orbitali d per $n \geq 3$ (corrispondenti a $m_l = 0, +1, -1, +2, -2$), 7 orbitali f per $n \geq 3$, e così via.

Quantizzazione del momento angolare – I numeri quantici l e m_l scaturiscono dal risultato che non solo l'energia è quantizzata, ma lo sono anche il momento angolare (\mathbf{L}) ed il vettore che esprime la componente relativa ad un asse esterno.

→ Momento angolare = $|\mathbf{L}| = mvr = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

→ La componente relativa ad un asse esterno può assumere solo i valori $m_l \hbar$, con $m_l = -l, (-l+1), \dots, +l$.



Possibili orientazioni di un vettore di momento angolare per $l = 1$ ($|\mathbf{L}| = \sqrt{2} \hbar$). Le componenti lungo un asse z determinato da un campo magnetico esterno possono essere solo $\hbar/2, 0, -\hbar/2$.

SPIN dell'elettrone – Per completare la descrizione, occorre introdurre un ulteriore concetto: lo **spin** elettronico. È un momento angolare intrinseco che, da un punto di vista classico, può essere interpretato come momento di rotazione attorno al proprio asse:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar$$

- Il numero quantico di spin (**s**) è l'analogo di *l* per il momento angolare orbitale, ma possiede un unico valore, **s = 1/2**, indipendentemente dai numeri quantici *n*, *l* e *m_l* che caratterizzano la funzione d'onda ψ .

- Lo spin può essere in senso orario o antiorario: la componente di momento angolare lungo un asse esterno può assumere solo i valori $\pm 1/2 \hbar$. I due stati si distinguono per il numero quantico **m_s** che può assumere il valore **1/2** o **-1/2**. Per $m_s = 1/2$ si usano anche i simboli α oppure \uparrow , per $m_s = -1/2$ i simboli β oppure \downarrow .

Per 2 elettroni appaiati ($\uparrow \downarrow$) m_{sT} totale (m_{sT}) può essere solo 0 (si dice **stato di singoletto**). Per 1 elettrone spaiato m_{sT} può essere 1/2 o -1/2: vi sono 2 possibilità (**stato di doppietto**). Per 2 elettroni spaiati ($\uparrow \uparrow$, in orbitali diversi) vi sono 3 possibilità: m_{sT} può essere 1, 0, -1 (**stato di tripletto**).

In generale, la **molteplicità di spin** è data da $2s_T + 1$, dove s_T è lo spin totale a cui ciascun elettrone spaiato contribuisce con 1/2).

L'esistenza dello spin elettronico (un risultato quantomeccanico) è dimostrata da esperimenti come quello di Stern e Gerlach (1921). L'atomo di Ag possiede 47 elettroni, accoppiati a 2 a 2 tranne uno; dal punto di vista dello spin, è come se ci fosse un unico elettrone, con $m_s \uparrow$ o \downarrow . Un fascio di atomi di Ag che attraversa un campo magnetico esterno si suddivide in due (e solo 2) fasci: a seconda che m_s sia $1/2$ o $-1/2$, gli atomi vengono attratti o respinti.

Altre particelle fondamentali sono dotate di spin: il protone e il neutrone, anche se la loro massa è tanto maggiore di quella dell'elettrone, possiedono lo stesso spin $s = 1/2$. I fotoni, invece, possiedono $s = 1$.

Transizioni elettroniche – Il passaggio di un elettrone da un orbitale ad un altro ne modifica la distribuzione spaziale e l'energia. Sono queste transizioni che determinano gli spettri atomici. La transizione di un elettrone da un guscio n_2 ad un guscio n_1 è accompagnata dalla emissione dell'energia in eccesso sotto forma di fotone e determina una riga nello spettro alla ν data dalla formula di Rydberg. È questo il motivo per cui il processo di transizione è caratterizzato da un aspetto molto importante: non tutte le transizioni sono possibili, ci sono **transizioni permesse** e **transizioni proibite**.

Così come nelle collisioni deve essere conservato il momento lineare, nelle transizioni deve essere conservato il momento angolare. Poiché il fotone che si genera ha un momento angolare intrinseco di spin $s = 1$, il momento angolare dell'elettrone deve cambiare di 1 unità. Così, ad es., transizioni $d (l=2) \rightarrow s (l=0)$ o $s \rightarrow s$ sono proibite; orbitali s possono essere coinvolti solo in transizioni a o da orbitali p .

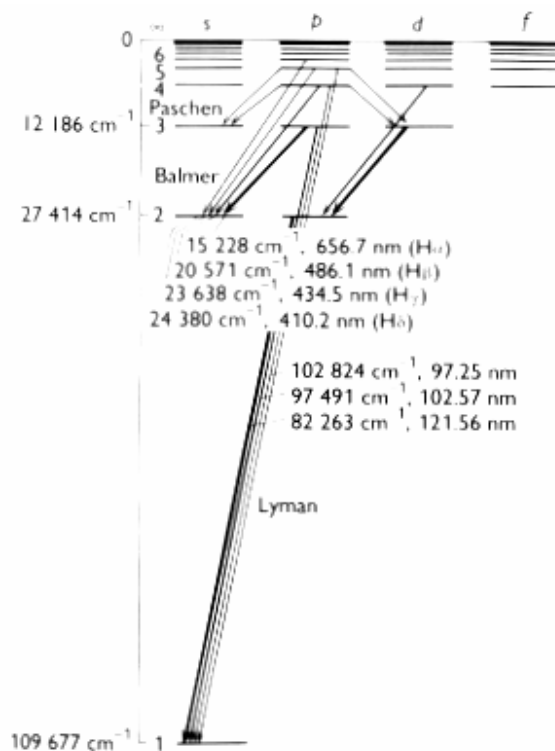
Regole di selezione – Definiscono quali siano le transizioni permesse quando un fotone viene emesso o assorbito:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

mentre non vi sono restrizioni per Δn .

La Figura riporta un diagramma (di *Gotrian*) che mostra le transizioni permesse e spiega definitivamente le già citate serie di righe osservate nello spettro dell'atomo di H.

Le transizioni permesse non hanno tutte la stessa intensità. Questa può essere calcolata dalle ψ , ma qui tralasciamo questo aspetto.



ATOMI A MOLTI ELETTRONI

La presenza di più di 1 elettrone introduce complicazioni grandissime nel descrivere l'energia potenziale di interazione reciproca. Già per l'atomo di He, una soluzione esatta dell'eq. di Schrödinger non è possibile, e bisogna ricorrere ad approssimazioni.

Un modello approssimato, ma utile, consiste nel assumere che gli orbitali siano simili a quelli degli atomi idrogenoidi, dove però ciascun elettrone risente di una carica nucleare modificata dalla presenza degli altri elettroni.

I 2 elettroni dell'He vanno ad occupare un orbitale $1s$ (simile a quello dell'atomo di H, ma più compatto perchè la carica nucleare è +2). Questa configurazione elettronica viene indicata con la notazione $1s^2$.

Principio di esclusione di Pauli – L'atomo di Li possiede 3 elettroni. Il terzo non può andare nell'orbitale $1s$. Infatti, 2 elettroni non possono possedere i 4 numeri quantici (n, l, m_l, m_s) uguali. Poiché m_s può avere solo 2 valori, ciascun orbitale può contenere solo 2 elettroni e gli spin devono essere appaiati ($\uparrow \downarrow$). I primi 2 elettroni completano il guscio K . La configurazione dell'atomo di Li sarà quindi: $1s^2 2s^1$, ovvero, $[\text{He}]2s^1$. In realtà, c'è una seconda possibilità ($[\text{He}]2p^1$), ma (a differenza che negli atomi idrogenoidi) i sottogusci non sono degeneri.

La carica del nucleo è schermata dagli elettroni. L'effetto è tanto maggiore quanto più grande è la distanza dal nucleo stesso. Il fatto che le funzioni d'onda s e p siano diverse e che le funzioni s siano più compatte verso il nucleo (maggiore penetrazione) determina una minore carica nucleare effettiva risentita dagli elettroni p . Gli elettroni d sono meno penetranti di quelli p . La conseguenza è che (a parità di guscio) l'ordine di energia è generalmente : $s < p < d < f$.

Gli elettroni del guscio più esterno vengono detti **elettroni di valenza** e sono quelli coinvolti nella formazione dei legami. L'effetto della diversa penetrazione è abbastanza grande da causare l'inversione $nd \leftrightarrow (n+1)s$, ovvero, l'ordine di occupazione, con 2 elettroni in ciascun sottoguscio, è generalmente: $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s$

Regola di Hund – Vi sono ulteriori dettagli. La configurazione dell'atomo di carbonio ($Z = 6$) è $[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, non $[\text{He}] 2s^2 2p_x^2$. Il motivo è che gli ultimi 2 elettroni minimizzano la repulsione occupando orbitali p (degeneri) con diversa distribuzione spaziale. In generale, la regola di Hund stabilisce che lo stato fondamentale di un atomo adotta la configurazione con il maggior numero di elettroni spaiati (e spin paralleli). La chiusura del guscio L si ha con l'atomo di Ne ($Z = 10$): $[\text{He}] 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$. L'elemento successivo (Na, $Z = 11$) sarà $[\text{Ne}] 3s^1$.

La ricorrenza periodica delle configurazioni elettroniche di valenza determina gli andamenti periodici delle proprietà atomiche, in particolare dei raggi atomici e delle energie di ionizzazione.

LEGAMI CHIMICI

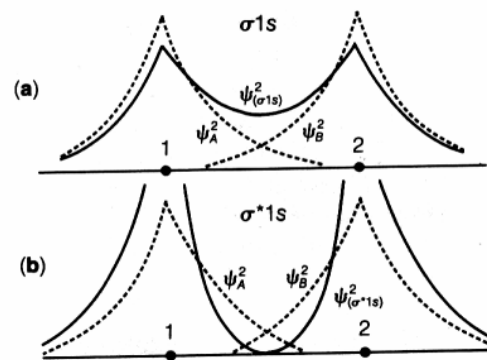
La stabilità delle sostanze esistenti è dovuta al rilascio di energia (grande rispetto a quella disponibile a T ambiente) prodotto dalla formazione di legami tra atomi. In assenza di forte riscaldamento o altra fonte di energia, questi legami non si scindono. La varietà delle sostanze è dovuta alla varietà di atomi diversi e al diverso numero e tipo di legami che ciascuno può formare con uno o più atomi.

Legami covalenti – Si formano per la diminuzione di energia potenziale elettrostatica (Coulombiana) che ne accompagna la formazione. La specie più semplice è lo ione H_2^+ (2 protoni e 1 elettrone). Possiamo descrivere gli stati elettronici con **orbitali molecolari** (OM), pensandoli come somme o differenze (**combinazioni lineari**) di orbitali atomici (OA) di H. Se ψ_1 e ψ_2 sono OA $1s$ dei due nuclei, l'OM a energia più bassa è $\Psi = \psi_1 + \psi_2$. Al diminuire della distanza internucleare, aumentano sia la repulsione nucleo/nucleo che l'attrazione tra elettrone e nuclei.

Il risultato netto è una curva di energia potenziale con un minimo alla separazione internucleare di 1.06 Å. L'orbitale $\Psi = \psi_1 + \psi_2$, di tipo σ (simmetria cilindrica rispetto l'asse internucleare), è quindi un **OM di legame**.

Un secondo possibile OM è $\Psi = \psi_1 - \psi_2$. Se l'elettrone occupa questo OM (con la sua energia e distribuzione spaziale), la curva di energia potenziale non presenta un minimo, prevalgono sempre forze repulsive e non c'è legame: l'OM (σ^*) è di **antilegame**.

Il motivo del diverso effetto è mostrato in Figura, che paragona le Ψ^2 (probabilità di trovare l'elettrone) per gli OM σ e σ^* con quelle per gli OA $1s$. Per l'OM σ , la densità elettronica nella regione internucleare è maggiore di quella degli OA. La **condivisione dell'elettrone** da parte dei due nuclei positivi abbassa l'energia potenziale.



Gli OM sono delocalizzati sui nuclei della molecola e possono ospitare 2 elettroni di spin opposto, come gli OA. Non è possibile risolvere l'eq. di Schrödinger in modo esatto per sistemi con 2 o più elettroni. Si possono però trovare soluzioni approssimate descrivendo gli OM come **combinazioni lineari di OA** (*LCAO approximation*):

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots + c_n \psi_n$$

Principio variazionale – Il metodo *LCAO* prevede il modo migliore per definire i coefficienti c_i . Nell'eq. $H\Psi = E\Psi$, H è l'operatore *Hamiltoniano* di energia ed E è l'energia della funzione Ψ . Moltiplicando entrambi i membri per Ψ (funzione reale) e integrando su tutte le coordinate : $E = \int \Psi H \Psi d\tau / \int \Psi^2 d\tau$.

Se Ψ' è una funzione approssimata di OM ed E' l'energia corrispondente: $E' = \int \Psi' H \Psi' d\tau / \int \Psi'^2 d\tau$. Il principio variazionale (un teorema di cui qui si omette la dimostrazione) stabilisce che l'energia E' corrispondente alla funzione approssimata Ψ' è maggiore (o uguale se Ψ' coincide con Ψ) dell'energia vera $E \Rightarrow E' \geq E$.

Su questa base, i coefficienti c_i vengono considerati parametri variabili e si attua una procedura per definire i valori c_i che minimizzano l'energia; la Ψ' così trovata è la più vicina alla funzione d'onda vera.

Se la nostra funzione ha la forma $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$:

$$E' = \frac{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) H (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau}{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 \int \psi_1 H \psi_1 d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1 H \psi_2 d\tau + c_2^2 \int \psi_2 H \psi_2 d\tau}{c_1^2 \int \psi_1^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1 \psi_2 d\tau + c_2^2 \int \psi_2^2 d\tau}$$

dove $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau = \int \psi_2 H \psi_1 d\tau$

Se adottiamo le notazioni $\int \psi_i H \psi_j d\tau = H_{ij}$ e $\int \psi_i \psi_j d\tau = S_{ij}$ (**integrale di overlap**), si semplifica a :

$$E' = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

La Ψ è ottimizzata dai valori di c_1 e c_2 per i quali E' è minima $\Rightarrow \frac{\partial E'}{\partial c_1} = 0 = \frac{\partial E'}{\partial c_2}$, da cui si ottengono:

$$c_1 (H_{11} - E' S_{11}) + c_2 (H_{12} - E' S_{12}) = 0$$

$$c_1 (H_{21} - E' S_{21}) + c_2 (H_{22} - E' S_{22}) = 0$$

ovvero, le **equazioni secolari**, dalle quali si ricavano i coefficienti c_1 e c_2 e le espressioni per Ψ e E' .

In generale, se le Ψ sono combinazioni di n OA si ottengono n analoghe equazioni secolari.

Il caso di molecole diatomiche omonucleari è il più semplice: $H_{11} = H_{22}$, $S_{12} = S_{21}$ e (ψ_1 e ψ_2 normalizzate)

$$S_{11} = S_{22} = 1 \Rightarrow c_1 (H_{11} - E') + c_2 (H_{12} - E' S) = 0$$

$$c_1 (H_{12} - E' S) + c_2 (H_{22} - E') = 0 \Rightarrow$$

$$c_2/c_1 = -(H_{11} - E') / (H_{12} - E' S) = -(H_{22} - E') / (H_{12} - E' S) \quad \mathbf{1}$$

$$\Rightarrow (H_{11} - E')^2 = (H_{12} - E' S)^2 \Rightarrow H_{11} - E' = \pm (H_{12} - E' S)$$

Riarrangiando, si trovano 2 valori per E' :

$$E_+ = (H_{11} + H_{12}) / (1 + S) \quad E_- = (H_{11} - H_{12}) / (1 - S)$$

a cui corrispondono $\Psi_+ = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ e $\Psi_- = c_1 \psi_1 - c_2 \psi_2$

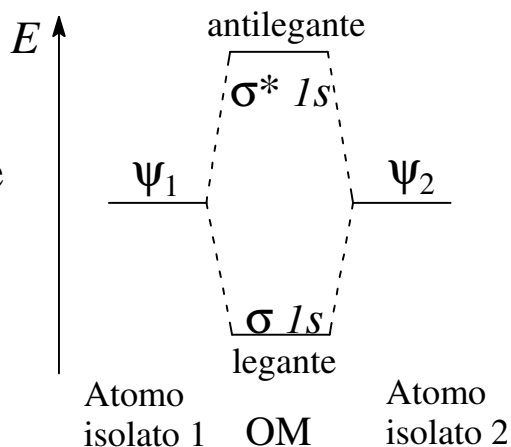
(sostituendo E_+ ed E_- ad E' nella eq. **1** si trova $c_2/c_1 = \pm 1$)

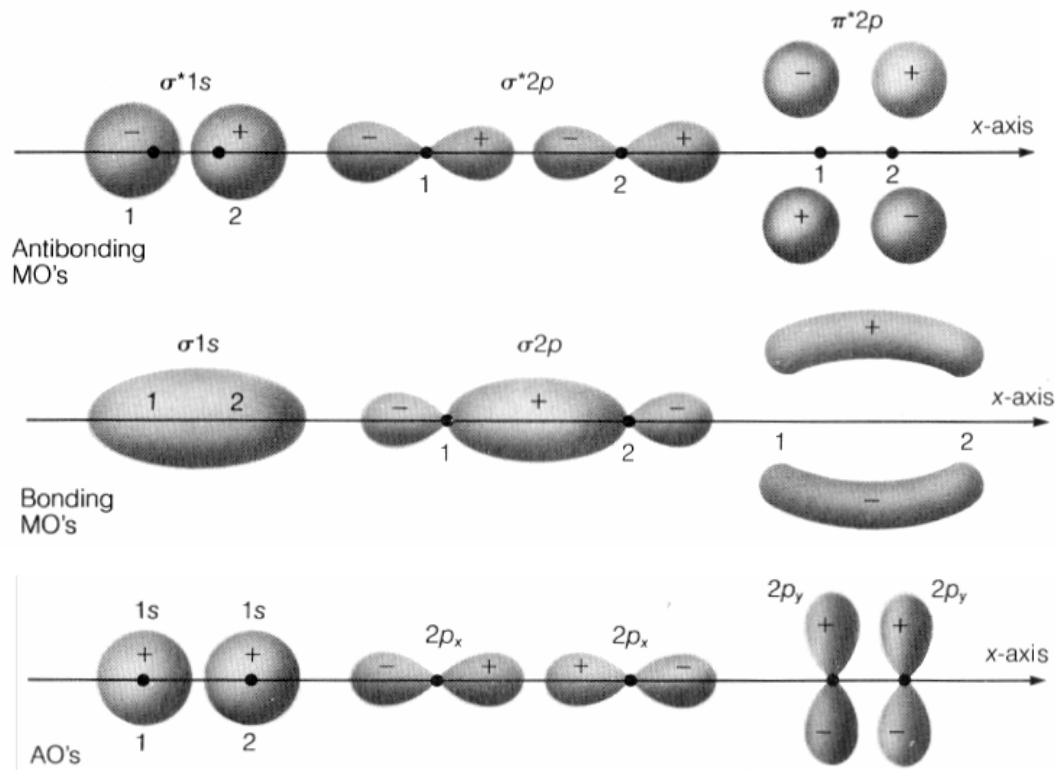
Significato fisico di S , H_{12} , E_+ , E_- - L'*integrale di overlap* $S = \int \psi_1 \psi_2 d\tau$ misura l'entità di sovrapposizione dei due OA. Una sovrapposizione totale comporterebbe $S = \int \psi_1^2 d\tau = 1$ (con ψ normalizzate), mentre per OA molto distanti $S \approx 0$.

La quantità H_{12} è detta *integrale di risonanza* ed è una misura dell'entità di interazione tra i due OA ψ_1 e ψ_2 . Ha un valore sempre negativo, che si avvicina a 0 all'allontanarsi degli atomi.

La quantità H_{11} è detta *integrale di Coulomb*. Rappresenta l'energia di un elettrone nell'OA ψ_1 perturbato dal nucleo dell'atomo 2, ovvero, l'energia di partenza, prima dell'interazione. Ha valore negativo. Poiché H_{11} e H_{12} sono negativi, E_+ è il valore più basso di energia, quello dell'OM legante $\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$; E_- è l'energia dell'OM antilegante $\Psi = c_1 \psi_1 - c_2 \psi_2$. La separazione in energia tra gli OM legante e antilegante è determinata essenzialmente dall'integrale di risonanza H_{12} .

A causa però del denominatore $(1 \pm S)$, E_+ ed E_- non sono esattamente simmetriche rispetto alle energie degli OA di partenza: la destabilizzazione del σ^* di antilegame è un po' maggiore della stabilizzazione del σ legante.





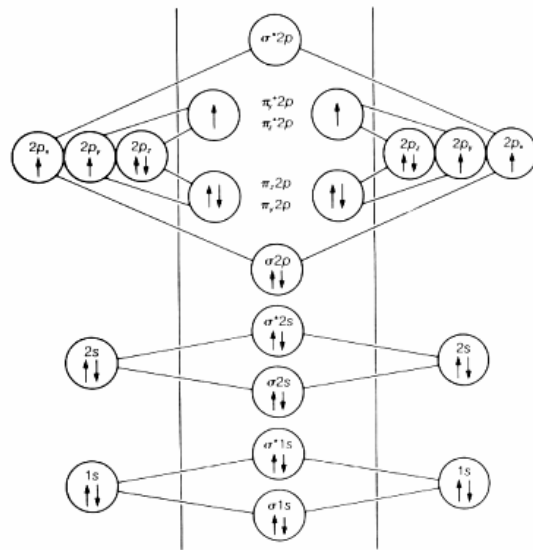
Quando due OA $2s$ formano OM, la situazione è simile a quella degli OA $1s$. Danno luogo ad un OM $\sigma 2s$ di legame e ad un OM $\sigma^* 2s$ di antilegame (con un piano nodale tra i due nuclei).

Il tipo di OM che derivano dai $2p$, invece, dipende dalla orientazione. Gli OA $2p_x$, diretti lungo l'asse di legame, formano due orbitali σ , uno di legame ($\sigma 2p$) e uno di antilegame ($\sigma^* 2p$).

Gli OA p_y e p_z non sono diretti l'uno verso l'altro, hanno un *overlap* minore e formano OM di tipo π (a 90° tra di loro). L'OM legante ($\pi 2p$) ha un piano nodale su cui si trovano i nuclei. L'OM antilegame ($\pi^* 2p$) ha un ulteriore piano nodale tra i nuclei.

Gli OM vengono occupati (ciascuno da 2 elettroni con spin opposto) in ordine di energia crescente. Normalmente la sequenza è : $\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi_y 2p = \pi_z 2p < \pi_y^* 2p = \pi_z^* 2p < \sigma^* 2p$.

La Figura riporta la struttura di O_2 . Gli ultimi 2 elettroni si dispongono in due distinti orbitali (π^*) degeneri con spin appaiato (regola di Hund). È uno stato di tripletto ($2s_T + 1 = 3$) che spiega le proprietà paramagnetiche di O_2 .



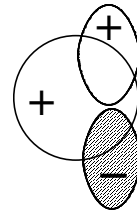
In N_2 mancano gli ultimi 2 elettroni. È uno stato di singoletto, il legame (triplo) è più forte (tutti gli elettroni esterni occupano OM di legame), la distanza di legame minore.

Molecole diatomiche eteronucleari – Restano valide le stesse regole. Il fatto però che gli OA dei due atomi abbiano energie diverse comporta che il loro contributo agli OM formati ($\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$) non è uguale, ovvero, il rapporto $c_1/c_2 \neq \pm 1$. Gli OM leganti hanno un maggiore contributo dall'OA con E minore, l'elettrone spende più tempo attorno a quel nucleo e la molecola ha un **momento di dipolo** (vettore, dimensioni \equiv carica \times distanza).

⇒ Nella formazione di OM abbiamo considerato combinazioni di OA s con s e p , e di OA p con p . Ce ne sono anche altre possibili, come quelle tra OA d e f con s , p , d , f , ... Occorre tuttavia ricordare due condizioni:

- le energie non devono essere molto diverse (perciò gli OA di valenza si combinano tra loro, non con quelli interni);

- gli OA devono avere la stessa simmetria rispetto all'asse di legame, altrimenti gli integrali che compaiono nella espressione dell'energia sono nulli (notare i segni delle funzioni d'onda).



MOLECOLE POLIATOMICHE

Gli OM si costruiscono in modo analogo, ma impiegando un maggior numero di OA: $\Psi = \sum_i c_i \psi_i$. In principio, il contributo viene in qualche misura da tutti gli OA ψ_i . In alcuni casi, però, è un'approssimazione abbastanza buona considerare un OM come localizzato ad un certo legame. Ad es., il legame O–H possiede una lunghezza ed energia di dissociazione che non cambiano molto in molecole diverse che lo contengono.

Mentre un molecola diatomica non può essere che lineare, per la geometria di una molecola poliatomica vi sono molte possibilità diverse; ad es., la molecola triatomica H_2O non è lineare. La geometria adottata è quella che minimizza l'energia totale elettronica.

La teoria degli OM riguarda molecole anche di grandi dimensioni, fino agli aggregati estesi di atomi dei materiali solidi.

Metodo di Hückel - Per la classe di composti costituiti da **molecole coniugate** (dove si alternano legami semplici e doppi), è particolarmente utile la approssimazione di Hückel per trattare gli OM π e π^* , che vengono considerati separati e non influenzati dagli OM σ . Inoltre si trascura l'effetto delle interazioni reciproche tra gli elettroni π . Questi effetti, tuttavia, vengono tenuti implicitamente in conto dal fatto che le energie orbitaliche vengono calcolate attraverso parametri valutati sperimentalmente. È quindi un metodo **semiempirico**.

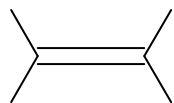
- Se lo scheletro della catena è costituito solo da atomi di carbonio, gli OM π sono espressi come *LCAO* dei *C 2p*; gli integrali *Coulombiani* H_{ii} sono tutti uguali (vengono indicati con α).

- Gli integrali di *risonanza* H_{ij} tra atomi adiacenti sono tutti uguali (vengono indicati con β), mentre quelli tra atomi non adiacenti si considerano nulli.

- Inoltre si assume che l'overlap sia trascurabile ($S_{ij} = 0$) anche tra OA adiacenti, mentre ovviamente $S_{ii} = 1$.

Come per qualsiasi insieme di equazioni simultanee, le n equazioni secolari che si ottengono da n OA trovano una soluzione se il **determinante secolare** (cioè dei coefficienti) è $= 0$.

Ad es., per l'**etene**



$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{diventa} \quad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Che può essere facilmente risolto per l'energia:

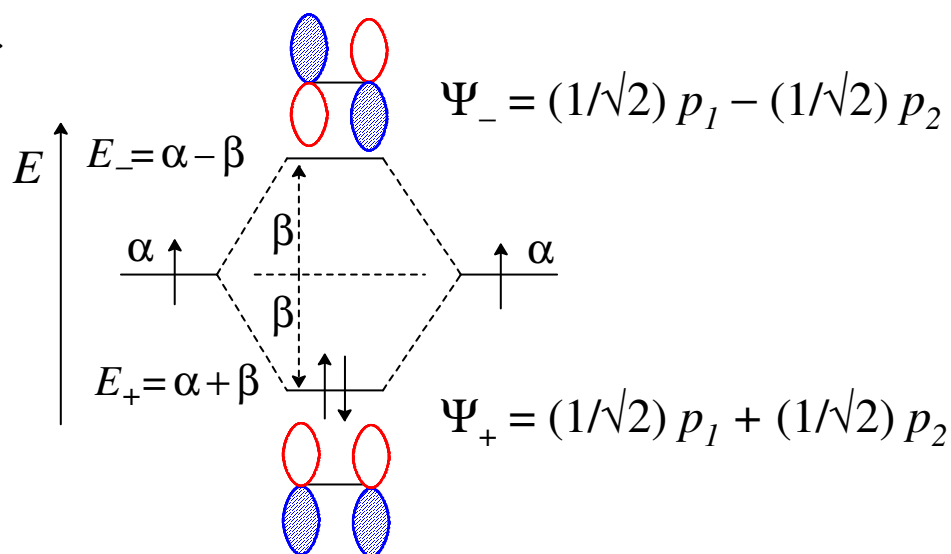
$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad E = \alpha \pm \beta$$

Da ciascuna delle due equazioni secolari

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \quad \text{e} \quad c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0 \quad \text{si ottiene:}$$

da $E_+ \rightarrow c_1 = c_2$; da $E_- \rightarrow c_1 = -c_2$; inoltre: $\sum_i c_i^2 = 1$

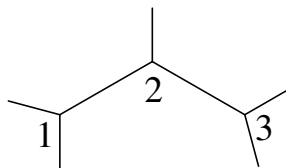
\Rightarrow



ed entrambi i 2 elettroni π andranno ad occupare l'OM di legame Ψ_+ , ugualmente localizzato (come anche Ψ_-) sui 2 atomi di C.

Per il radicale **allile**,

dal determinante secolare



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{aligned} E_3 &= \alpha - \sqrt{2} \beta \\ E_2 &= \alpha \\ E_1 &= \alpha + \sqrt{2} \beta \end{aligned}$$

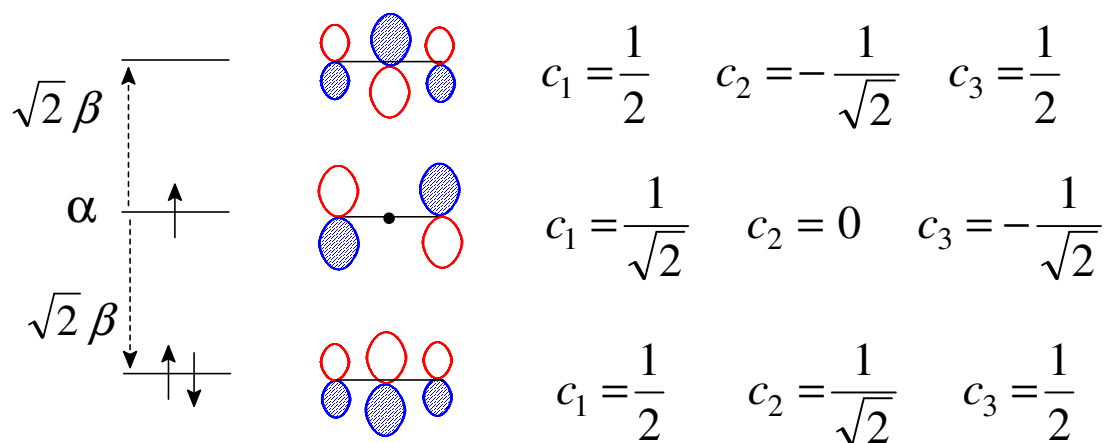
Risolvendo il sistema di equazioni secolari

$$c_1 (\alpha - E) + c_2 \beta = 0$$

$$c_1 \beta + c_2 (\alpha - E) + c_3 \beta = 0$$

$$c_2 \beta + c_3 (\alpha - E) = 0$$

(con $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$) per ciascuna delle 3 energie, si trovano i coefficienti per gli OM corrispondenti:



Due elettroni occupano l'OM di legame (maggiormente localizzato al C centrale), l'elettrone spaiato occupa un OM **non legante** (né legante, né antilegante). Nel caso dell'anione allile, questo OM è occupato da 2 elettroni.

Per una **catena lineare** a n atomi si trova una relazione generale sia per le energie che per i coefficienti.

Ponendo $x = (\alpha - E) / \beta$ dal determinante secolare si ottiene:

$$x = -2 \cos [k \pi / (n+1)] \quad k = 1, 2, \dots, n$$

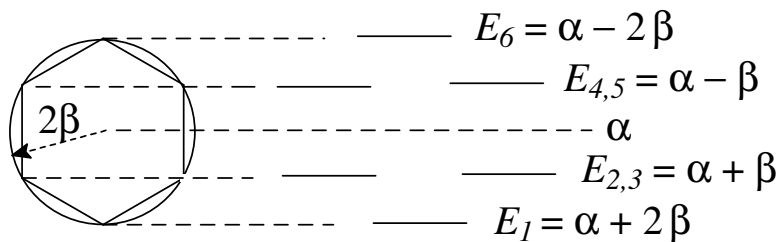
$$c_{lk} = [2 / (n+1)]^{1/2} \text{sen} [kl \pi / (n+1)]$$

dove l è l'indice dell'atomo e k dell'OM.

Analogamente, per i **polieni ciclici** :

$$x = -2 \cos (2\pi k / n) \quad k = 0, 1, \dots, (n-1)$$

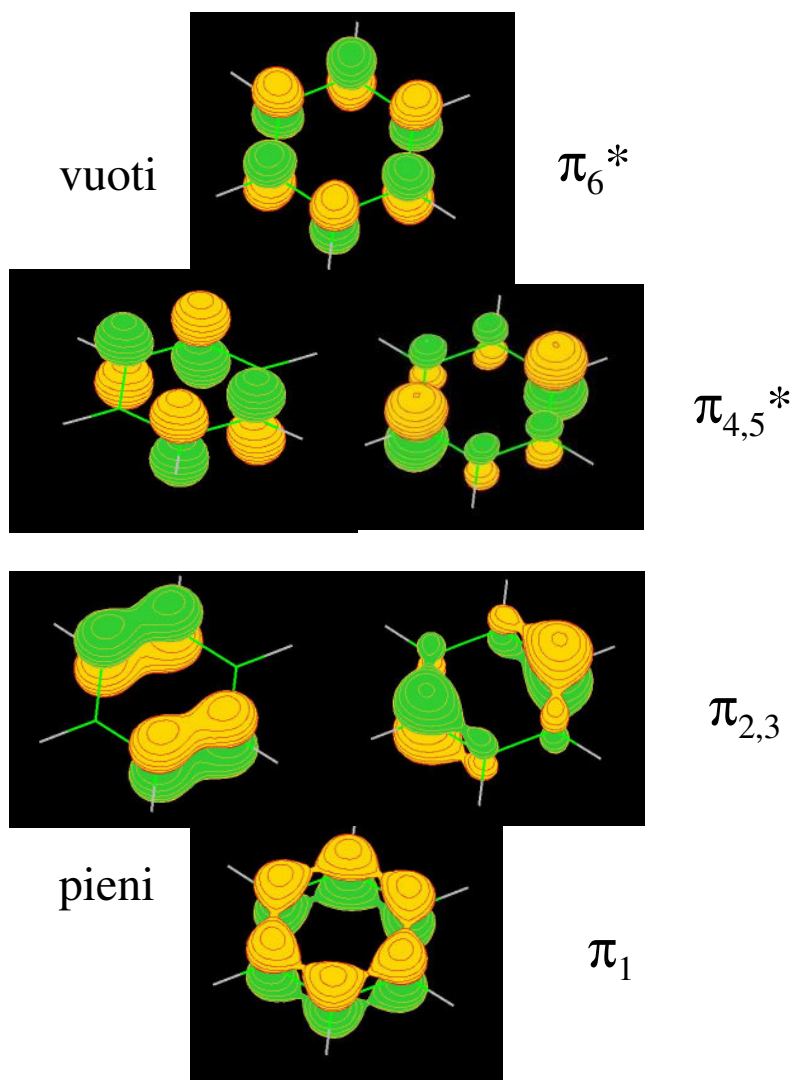
$$c_{lk} = n^{-1/2} \exp (2\pi i kl / n) \quad (i = \sqrt{-1})$$



Per i sistemi ciclici le soluzioni per le energie possono essere trovate anche geometricamente, come mostrato sopra per il benzene. Si inscrive il poligono in una circonferenza e le energie corrispondono alle proiezioni sul raggio = 2β . Si vede subito che ci sono OM degeneri.

In generale, la presenza di un asse di simmetria almeno ternario comporta la presenza di OM degeneri.

OM π del benzene



Rappresentazione delle proprietà di localizzazione fornita da un metodo semiempirico (PM3), molto simile a quella fornita da più sofisticati metodi *ab initio*. Da notare il numero di piani nodali crescente con E .

In ciascuna coppia degenera $\pi_{2,3}$ e $\pi_{4,5}^*$ i due OM vanno considerati insieme. Un sostituito rimuove la degenerazione.

Calcoli *ab initio* – Il metodo di Hückel e altri (tra i più diffusi: *CNDO*, *MNDO*, *PM3*, *AM1*, ...) sono detti *semiempirici* perché si rifanno alla teoria variazionale e alla tecnica del determinante secolare, ma non esprimono esplicitamente gli operatori *Hamiltoniani* né risolvono gli integrali citati sopra, ricavandone invece la valutazione da dati sperimentali.

Il termine *ab initio*, al contrario, contraddistingue metodi (ovviamente più complicati) dove tutto viene calcolato, anche se spesso il moto elettronico viene considerato indipendente da quello nucleare molto più lento (approssimazione di Born-Oppenheimer) e vengono di solito trascurati eventuali effetti relativistici.

Sono molto diffusi i metodi classificati nel gergo come *self-consistent field* (SCF) (spesso al livello di teoria *Hartree-Fock*, *HF*), che fanno parte dei metodi *LCAO*. Il risultato è dipendente dalla scelta degli OA di partenza, ovvero, dal ***set di base***. I più diffusi sono *gaussiani* e *STO* (Slater-type-orbitals), simili in molti aspetti. I ***set di base minimi*** sono quelli che includono solo gli OA occupati (negli atomi separati). Se si aggiungono OA *p* agli H e OA *d* ad atomi che nel set di base minimo hanno solo *s* e *p*, si tiene meglio in conto la polarizzazione di carica esercitata su ciascun atomo dal rimanente della molecola. Per questo motivo, si dice che tali set di base includono *funzioni di polarizzazione* (di solito indicate con un asterisco, ad es., 6-31G*).

Naturalmente, più si aggiungono funzioni al set di base più oneroso diventa il calcolo. In particolare, il numero di integrali da calcolare aumenta con N^4 , dove N è il numero di funzioni di base.

Energia di correlazione – Il metodo HF assume che la presenza di un elettrone in una certa regione dello spazio in un certo istante non sia influenzata dalla presenza di un altro elettrone in un elemento di spazio vicino. Ogni elettrone si muove in un potenziale medio. In realtà, gli elettroni tendono a stare lontani ed i loro moti sono **correlati**, abbassando l'energia del sistema.

Teorema di Koopmans – Assume che le grandezze misurabili **energia di ionizzazione** (EI) e **affinità elettronica** (AE), le energie in gioco per rimuovere o aggiungere, rispettivamente, un elettrone da (o a) un certo OM, siano coincidenti con l'energia dell'OM corrispondente. Al di là delle approssimazioni (e quindi errori) dei vari metodi di calcolo nel valutare le energie degli OM occupati e vuoti, questo non è vero nemmeno in via di principio, perché il potenziale di cui risente un elettrone dipende anche dalla presenza degli altri. In altri termini, il teorema di Koopmans assume che la rimozione o aggiunta di un elettrone lasci invariate le funzioni d'onda dello ione (positivo o negativo) rispetto alla molecola neutra, come se le funzioni (e l'energia totale) non fossero influenzate dalla presenza di un elettrone in più o in meno.

Per motivi analoghi, le energie delle transizioni elettroniche (osservate nel visibile-UV) non sono uguali alla differenza tra le energie degli OM coinvolti (pieno e vuoto) nello stato fondamentale.

Metodi *density functional theory* (DFT) – Risolvono il problema “intrattabile” delle interazioni elettrone-elettrone (3N coordinate spaziali, 3 per ciascun elettrone) considerando gli elettroni come non-interagenti tra loro. Gli elettroni si muovono in una densità elettronica definita da sole 3 coordinate spaziali. Almeno parzialmente, viene tenuta in conto anche l’energia di correlazione. Questa semplificazione consente di trattare sistemi molecolari più grandi (o di risparmiare tempo-macchina). Uno dei funzionali più comunemente utilizzati è il *B3LYP*. I risultati sono generalmente buoni sia per il calcolo dei parametri geometrici che per la descrizione delle strutture elettroniche. Anche se il significato fisico degli OM all’interno del metodo è meno chiaro, le proprietà di localizzazione previste sono del tutto simili a quelle dei metodi più tradizionali.

SPETTROSCOPIA MOLECOLARE

Secondo la definizione più classica, la **spettroscopia** consiste nell'assorbimento o emissione di radiazione elettromagnetica da parte della materia. La teoria quantomeccanica è in grado di prevedere la probabilità della transizione tra due stati in seguito alla perturbazione prodotta dal campo elettrico della radiazione. Ciò comporta l'introduzione nell'eq. di Schrödinger della *dipendenza dal tempo* delle Ψ (non entreremo in questi dettagli). La trattazione porta a queste conclusioni :

- L'energia ($h\nu$) del fotone assorbito o emesso deve corrispondere ad un "salto" tra livelli di energia rotazionale, vibrazionale o elettronica (o qualche loro combinazione), ovvero, il passaggio da uno stato (stazionario, indipendente dal tempo) descritto da una funzione d'onda Ψ_n ad un altro descritto da Ψ_k .

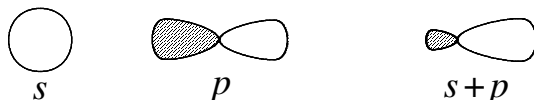
- La probabilità è proporzionale al quadrato della grandezza **momento dipolare di transizione**, definito

$$\mu_{kn} = \int \Psi_k \mu \Psi_n d\tau = \int \Psi_k e x \Psi_n d\tau$$

dove μ è l'operatore di momento di dipolo, scritto a destra come prodotto tra carica (e) e distanza (x). Ciò deriva dal fatto che il campo elettrico ($E^* \equiv [\text{carica}/x^2]$) della radiazione agisce sul momento di dipolo per produrre una variazione di energia ($\equiv [\text{carica}^2/x] = E^* \mu$) che deve essere inclusa come energia potenziale nell'operatore Hamiltoniano.

In breve, perché la molecola assorba o emetta luce è richiesta una variazione del momento di dipolo durante il tempo in cui avviene il processo.

Una spiegazione qualitativa facilita la visione fisica del processo. Le funzioni s e p per l'atomo H non comportano



un momento di dipolo, perché la distribuzione di carica è simmetrica rispetto al nucleo. La loro somma, però, è asimmetrica ed è associata ad un momento di dipolo. La polarizzazione dell'elettrone indotta dal campo elettrico causa il mescolamento delle funzioni d'onda s e p , il fotone viene assorbito lasciando il sistema nello stato eccitato (elettrone nell'OA p , di nuovo non polarizzato poiché con l'assorbimento del fotone l'effetto del campo E^* è svanito).

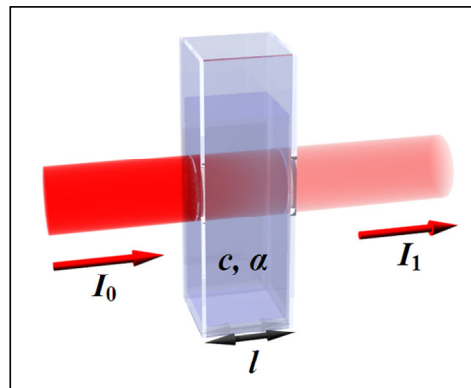
- Infine bisogna ricordare che la radiazione stimola sia l'assorbimento che l'emissione. Per osservare un risultato netto, in una direzione o nell'altra, occorre che i **livelli** coinvolti siano **diversamente popolati**. Se metà delle molecole si trova nello stato eccitato e metà nello stato a energia bassa, il risultato netto delle due transizioni opposte sarà nullo.

Assorbanza – La dipendenza della quantità di radiazione assorbita dalla quantità di campione è descritta dalla legge di **Beer-Lambert**. Indicando con I_0 e I l'intensità della luce incidente e trasmessa, rispettivamente, C la concentrazione della specie, l la lunghezza attraversata dalla luce l'**assorbanza** è definita $A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon l C$ dove il coefficiente di estinzione molare ϵ è una misura del potere assorbente intrinseco del campione.

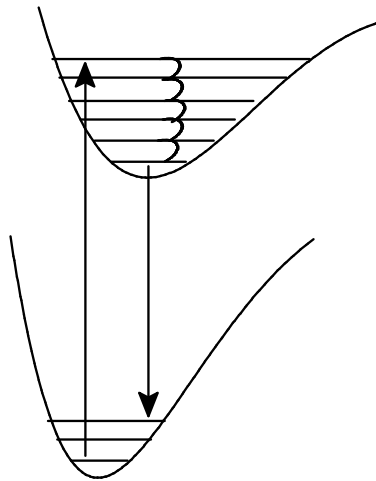
Nota: la A è adimensionale, mentre $\epsilon \equiv \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

La linearità della relazione si perde all'aumentare della concentrazione.

La **trasmittanza** (T) è definita come (I/I_0) .



Transizioni non radiative – Possono anche avvenire transizioni non indotte da radiazioni, ad es., per collisione. Queste naturalmente non richiedono variazioni di momento di dipolo. È il caso di molecole H_2 in fase gas, che possono avere transizioni rotazionali e vibrazionali scambiando energia per collisione. In particolare, questo meccanismo genera il fenomeno detto *fluorescenza*. Una molecola assorbe un fotone, lo stato elettronicamente e vibrazionalmente eccitato si diseccita vibrazionalmente per collisione, poi emette un fotone di frequenza minore di quello assorbito. Se la luce assorbita è UV e quella emessa è visibile, i nostri occhi percepiscono solo l'emissione.



SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE INFRAROSSA

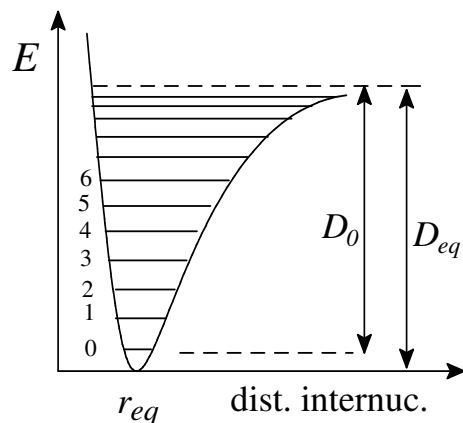
Gli atomi di una molecola non mantengono posizioni relative fisse, ma vibrano attorno a posizioni medie.

Abbiamo visto che l'applicazione della eq. di Schrödinger all'oscillatore armonico (possibile modello per una **molecola diatomica** con massa ridotta $\mu = (m_1+m_2)/(m_1 m_2)$) porta a livelli permessi equispaziati, con $E_n = (n + 1/2) h \nu$. Inoltre, il momento dipolare di transizione risulta non nullo solo per $\Delta n = \pm 1$ e solo se la **vibrazione è accompagnata da variazione di momento di dipolo**. Sono quindi escluse le molecole diatomiche omonucleari, dove il momento di dipolo è nullo a qualsiasi distanza internucleare.

È facile verificare che, per qualsiasi livello n iniziale, $\Delta E = h\nu$, ovvero, sarebbe assorbita un'unica frequenza. In realtà, i legami chimici non obbediscono alla legge di Hook ($F = -kx$). Quando il legame viene compresso le interazioni repulsive tra i nuclei aumentano rapidamente, quando il legame viene allungato la costante di forza diminuisce fino ad annullarsi (legame dissociato).

Come conseguenza, la curva potenziale perde la simmetria della parabola. Può essere descritta con la funzione empirica di *Morse*

$$E = D_{eq} [1 - \exp(-ax)]^2$$



che introdotta al posto della $F = -k x$ nell'eq. di Schrödinger porta a

$$E (\text{cm}^{-1}) = (n + 1/2) \omega_e - (n + 1/2)^2 \omega_e x_e \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

dove ω_e è la frequenza espressa in numero d'onda e x_e la costante di anarmonicità.

Si ricava che la separazione tra due livelli successivi è

$$\Delta E_{n \rightarrow n+1} = \omega_e - \omega_e x_e 2 (n + 1) = \omega_e [1 - x_e 2 (n + 1)]$$

La costante di anarmonicità x_e è piccola e positiva (≈ 0.01), cosicché la spaziatura tra i livelli diminuisce all'aumentare di n . Se si riarrangia l'equazione per l'energia come

$$E = \omega_e [1 - x_e (n + 1/2)] (n + 1/2)$$

e si paragona con l'oscillatore armonico, l'oscillatore anarmonico si comporta come uno armonico, ma con frequenza di oscillazione $\omega_{osc} = \omega_e [1 - x_e (n + 1/2)]$ che va diminuendo all'aumentare di n . In particolare, nel livello ipotetico $n = -1/2$ ($E = 0$) si avrebbe $\omega_{osc} = \omega_e$. ω_e è quindi la ipotetica frequenza di oscillazione per vibrazioni infinitesime attorno alla distanza di equilibrio.

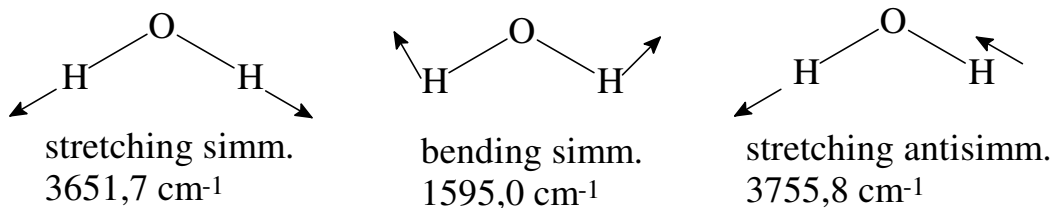
Le regole di selezione diventano $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, con la possibilità quindi di salti multipli, anche se la teoria (in accordo con l'esperimento) prevede un'intensità che diminuisce rapidamente all'aumentare di Δn . Inoltre, l'intensità dipende dall'entità di anarmonicità (nulla per oscillatore armonico).

A T ambiente essenzialmente tutte le particelle sono nel livello vibrazionale $n = 0$. $\Delta E_{0 \rightarrow n} = \omega_e n [1 - x_e (n + 1)]$
 \Rightarrow le prima banda (**fondamentale**) e le due successive (**overtone**) cadranno vicino a ω_e , $2 \omega_e$ e $3 \omega_e$, ma non esattamente, consentendo di determinare sia ω_e che x_e , e quindi la costante di forza $k = 4 \pi^2 \omega_e^2 \mu$ dynes/cm.

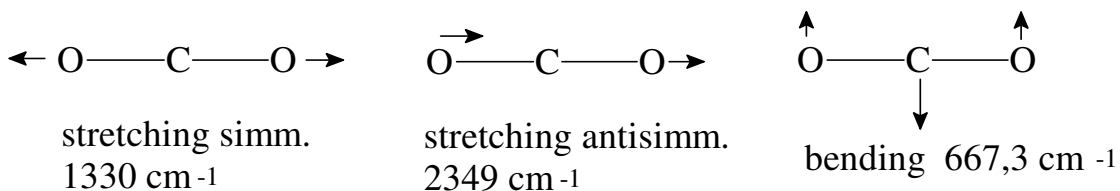
molec.	ω_e (cm ⁻¹)	x_e	k (dyne/cm)
HF	4138,5	0,0218	$9,66 \cdot 10^5$
HCl	2990,6	0.0174	$5,16 \cdot 10^5$
HBr	2649,7	0,0171	$4,12 \cdot 10^5$
HI	2309,5	0.0172	$3.14 \cdot 10^5$
CO	2169,7	0,0061	$19,02 \cdot 10^5$
NO	1904,0	0,0073	$15,95 \cdot 10^5$

Nota: dalla struttura fine rotazionale si ricava $I = \mu r^2$, quindi la distanza di legame r .

Molecole poliatomiche – Aumenta la complessità, poiché vi sono più modi vibrazionali. Quanti sono? Il numero totale di gradi di libertà è $3N$. Di questi, 3 sono associati al moto traslazionale del baricentro e 3 (solo 2 per molecole lineari) al moto rotazionale. Rimangono **$3N - 6$** gradi di libertà vibrazionali ($3N - 5$ per lineari), detti **modi normali di vibrazione**. Di questi, un numero pari a quello dei legami ($N-1$ per non-cicliche) sono moti di **stretching** (variazioni di distanze di legame), i rimanenti di **bending** (variazioni di angoli di legame).



Per la molecola H_2O ci sono $9 - 6 = 3$ modi normali, due di stretching e uno di bending. Ciascuno è simmetrico o antisimmetrico rispetto all'asse C_2 di rotazione. È facile visualizzare che ciascuno comporta una variazione di momento di dipolo, quindi eccitabile da una radiazione.



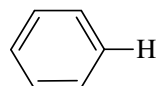
CO_2 possiede $9 - 5 = 4$ modi normali, di cui 2 sono degeneri (bending sul piano del foglio e analogo sul piano perpendicolare). Da notare che lo stretching simmetrico non produce variazione di momento di dipolo e quindi non è attivo all'IR (è rilevabile con la tecnica Raman).

Potendo osservare il moto complessivo degli atomi, questi non riprodurrebbero nessuno dei 3 singoli modi, bensì la loro risultante. Se invece mandassimo luce stroboscopica alla frequenza giusta, potremmo isolare il modo corrispondente.

Oltre agli *overtones* di ciascuna frequenza, sono possibili anche **bande di combinazione**, ad es., $(\nu_1 + \nu_2)$, $(2\nu_1 + \nu_2)$, $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$, ...

La intensità di *overtones* e *bande di combinazione* può aumentare considerevolmente per risonanza, ovvero, quando la frequenza è molto vicina a quella di una vibrazione fondamentale.

Gli spettri di molecole poliatomiche sono quindi molto complessi, le diverse bande di assorbimento non hanno solo una larghezza dovuta alla risoluzione strumentale, ma anche all'involuppo di transizioni rotazionali. Da una parte, questa complessità consente di utilizzare lo spettro per il riconoscimento di una sostanza (o per valutarne la purezza), come una sorta di *impronta digitale*. D'altra parte, vi sono vibrazioni piuttosto localizzate a (e caratteristiche di) certi **gruppi funzionali**, che ne consentono l'individuazione indipendentemente dall'intorno molecolare.

gruppo	ω (cm ⁻¹)	gruppo	ω (cm ⁻¹)
—OH	3600	—CH ₃	2970, 2870, 1460, 1375
—NH ₂	3400	—C≡C—	2220
≡CH	3300	>C=O	1750 - 1600
	3060	>C=C<	1650
=CH ₂	3030	>C=N<	1600
—SH	2580	>C—Cl	725
—C≡N	2250	>C—I	550

SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE RAMAN

Quando un fascio monocromatico di fotoni attraversa un campione, una piccola parte di radiazioni viene *scatterata* (deviata). Quasi tutte le radiazioni scatterate mantengono la frequenza originale (*Rayleigh scattering*), alcune invece hanno frequenza un po' maggiore o minore (*Raman scattering*). Per queste ultime, la collisione fotone-molecola è stata ***inelastica***. L'energia (ΔE) scambiata non può essere qualunque, ma corrisponde ad una variazione di stato vibrazionale/rotazionale del campione. Le radiazioni che perdono o guadagnano energia vengono definite, rispettivamente, *Stockes* (ν minore) o *anti-Stockes* (ν maggiore).

Teoria classica – La distribuzione di carica di una molecola immersa in un campo elettrico (E^*) viene perturbata: i nuclei positivi vengono attratti verso il polo negativo del campo e gli elettroni verso quello positivo. Ciò genera un momento di ***dipolo elettrico indotto*** μ (la molecola si dice ***polarizzata***), la cui entità dipende dal campo applicato e dalla polarizzabilità (α) della molecola: $\mu = \alpha E^*$

La polarizzabilità α è una proprietà anisotropica. Consideriamo la molecola H–H: gli elettroni sono perturbati più facilmente da un campo diretto lungo l'asse di legame che in direzione perpendicolare.

Quando la molecola interagisce con una radiazione di frequenza ν , il campo di cui risente varia come

$$E^* = E^*_0 \sin 2\pi\nu t \Rightarrow \mu = \alpha E^*_0 \sin 2\pi\nu t$$

μ oscilla con la frequenza ν . Se moti interni vibrazionali e rotazionali cambiano la polarizzabilità con certe frequenze, allora μ avrà sovrapposte queste frequenze:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi\nu_{\text{vib}} t \quad (\alpha_0 = \text{polarizz. all'equilibrio})$$

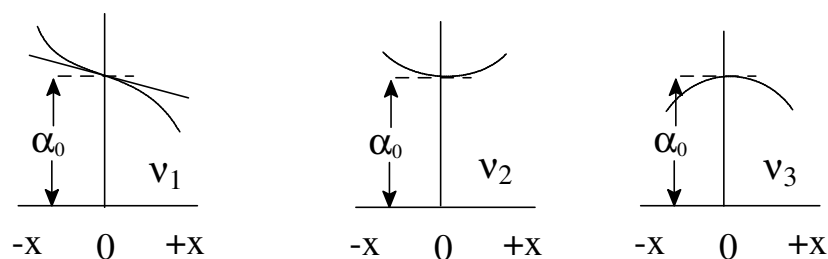
Senza entrare in ulteriori dettagli formali, ciò comporta che il **dipolo indotto oscilla con frequenza $\nu \pm \nu_{\text{vib}}$** (oltre a ν).

Se una vibrazione (o rotazione) non altera la polarizzabilità della molecola ($\beta = 0$) non è Raman attiva (confrontare con attività IR, che richiede invece variazione di momento di dipolo elettrico della molecola).

Vibrazioni Raman attive – Se una molecola non possiede simmetria, i modi vibrazionali sono attivi. Per molecole simmetriche non è sempre immediato distinguere quali siano attivi.

Per H_2O , lo stretching simmetrico e il bending cambiano le dimensioni della molecola e quindi la polarizzabilità (i legami stirati sono più facilmente polarizzabili). Lo stretching antisimmetrico non modifica molto le dimensioni, ma modifica l'orientazione. Infatti, tutti 3 i modi sono attivi.

Per la triatomica lineare $O=C=O$, lo stretching simmetrico (IR inattivo) cambia le dimensioni ed è attivo. Lo stretching antisimmetrico ed il bending non sono attivi. In realtà, la polarizzabilità non resta invariata, ma cambia allo stesso modo per spostamenti positivi o negativi rispetto alla posizione di equilibrio, cosicché la derivata è nulla (a differenza che per i modi corrispondenti di H_2O).



Non solo per CO_2 , ma in generale, lo stretching simmetrico causa forti variazioni di polarizzabilità ed intensi segnali *Raman*, mentre per quello antisimmetrico e il bending le intensità sono basse anche per i modi attivi.

Regola della mutua esclusione: se la molecola possiede un centro di simmetria, le vibrazioni *Raman* attive sono *IR* inattive, e viceversa. Se non c'è un centro di simmetria, alcune vibrazioni possono essere sia *Raman* che *IR* attive.

SPETTROSCOPIA ELETTRONICA

Nella approssimazione di Born-Oppenheimer, che considera come indipendenti i contributi elettronico, vibrazionale e rotazionale, $E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

Il contributo ΔE_{el} è $\approx 10^3$ volte maggiore di ΔE_{vib} , a sua volta $\approx 10^3$ volte maggiore di ΔE_{rot} . Qui non entriamo nei dettagli della struttura fine, se non nell'involuppo (non risolto) della struttura vibrazionale.

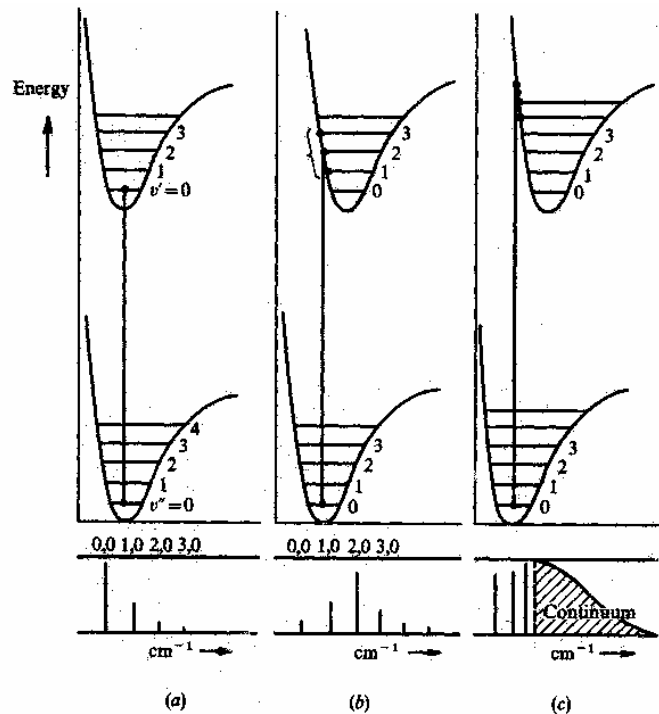
Per quanto riguarda le regole di selezione, non ci sono restrizioni per il cambio di numero quantico vibrazionale passando da uno stato elettronico ad un altro. Ci sono però probabilità diverse che lo stato elettronico eccitato si venga a trovare in uno stato vibrazionale o un altro.

Principio di Franck-Condon – *Una transizione elettronica avviene in un tempo così breve rispetto al moto nucleare che lo stato eccitato si forma senza che le distanze internucleari cambino in modo apprezzabile.*

Più brevemente, si dice che la transizione è verticale. Ciò spiega i diversi casi che si possono verificare, come schematizzato nella Figura, ricordando che:

1) a T ambiente, è essenzialmente popolato solo lo stato vibrazionale = 0 dello stato elettronico fondamentale, dove la distanza internucleare più probabile è quella di equilibrio;

2) per gli stati vibrazionali più alti, la molecola spende più tempo agli estremi dell'oscillazione;
 3) la curva di Morse per lo stato eccitato è simile, ma può avere una diversa distanza di equilibrio.



a) Nello stato eccitato la distanza di equilibrio non cambia in molto: si ha la probabilità massima che si formi nel livello più basso;

b) la distanza di equilibrio aumenta (eccitazione dell'elettrone da un OM di legame a un OM di antilegame): il livello vibrazionale più probabile è, ad es., il terzo ($n = 2$);

c) la distanza di equilibrio è molto maggiore: il livello più probabile è alto, e ci sono probabilità che lo stato eccitato si formi (nel continuo) con energia in eccesso rispetto alla energia di dissociazione.