

**PROF. GIULIETTA SMULEVICH
DIP. CHIMICA «UGO SCHIFF»
VIA DELLA LASTRUCCIA 13
50019 SESTO FIORENTINO (FI)**

giulietta.smulevich@unifi.it

1

Uno dei successi più grandi della Meccanica Quantistica è stato quello di dare una risposta completa al problema della struttura delle molecole dando la possibilità di poter comprendere le proprietà chimiche e fisiche delle molecole esistenti, partendo dallo studio di una molecola in termini dei suoi costituenti elementari.

E' stato così possibile chiarire perché esistono alcune molecole mentre altre non possono esistere. Ad esempio, perché esiste la molecola H_2 ma non esiste la molecola H_3 , o perché la molecola CO_2 è lineare mentre non lo è quella di H_2O .

Per rispondere a queste domande innanzitutto occorre considerare una molecola come un insieme di nuclei ed elettroni in uno stato legato stabile. Possiamo impostare lo studio delle molecole, ma data la complessità dei sistemi è necessario sviluppare dei metodi di soluzione approssimata, suggeriti e testati sia da misure sperimentalni di svariate proprietà delle molecole sia con i metodi teorici visti nello studio degli atomi.

Il legame chimico

Esistono due approcci principali per il calcolo della struttura molecolare

La teoria del legame di valenza (teoria VB): un legame si forma quando un elettrone di un orbitale atomico su un atomo appaia il suo spin con quello di un elettrone di un orbitale atomico di un altro atomo.

La teoria dell'orbitale molecolare (teoria OM): gli OM, contenenti ciascuno massimo due elettroni, sono funzioni d'onda che si estendono su tutta gli atomi della molecola.

Tutti gli studi computazionali moderni si avvalgono della teoria OM.

Metodi di soluzione approssimata

L'equazione di Schrödinger dell'atomo di idrogeno può essere risolta esattamente, ma diventa molto complicata per le molecole. La molecola più semplice, la molecola ione idrogeno, è costituita da tre particelle, due nuclei ed un elettrone, e per separare le variabili corrispondenti al moto nucleare e le coordinate elettroniche (Hamiltoniano molecolare nella equazione di Schrödinger) , dobbiamo adottare

l'approssimazione di Born-Oppenheimer

(o approssimazione adiabatica).

Tutte le teorie relative alla struttura molecolare adottano l'approssimazione di Born Oppenheimer.

Approssimazione di Born-Oppenheimer

1) considera i nuclei in posizioni fisse

L'equazione di Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ è estremamente complicata e sarebbe quasi inutile tentare una soluzione esatta, anche per le piccole molecole.

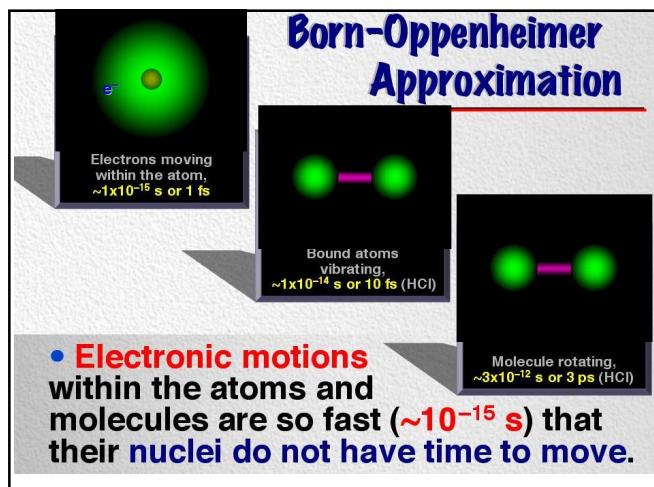
Nel 1927 Max Born e J. Robert Oppenheimer dimostrarono che trattare separatamente i movimenti elettronici da quelli nucleari è un'ottima approssimazione.

La matematica dell'approssimazione di B-O è complessa e quindi daremo solo una discussione fisica qualitativa.

I nuclei sono molto più pesanti degli elettroni (1/1840) e quindi si muovono più lentamente degli elettroni: gli elettroni “vedono” i nuclei pesanti e lenti nel loro movimento come punti stazionari dotati di carica, mentre i nuclei vedono gli elettroni in rapido movimento essenzialmente come una distribuzione tridimensionale di carica.

I nuclei possono essere trattati come se fossero fermi mentre gli elettroni si muovo intorno a loro.

7



2. Per una configurazione fissa dei nuclei, si risolve l'equazione di Shrödinger per la funzione d'onda dei soli elettroni: l'energia cinetica dei nuclei è nulla.

Si considera quindi una configurazione fissa dei nuclei e per questa configurazione si risolve l'equazione di Schrödinger elettronica per trovare l'energia elettronica molecolare e la funzione d'onda.

9

3. Successivamente si ripete il calcolo per ogni configurazione nucleare differente.

Questo processo viene ripetuto per diverse configurazioni nucleari fisse per ottenere l'energia elettronica in funzione delle posizioni dei nuclei.

10

Approssimazione di Born-Oppenheimer:

- 1. si considera i nuclei in posizioni fisse
- 2. Per una configurazione fissa dei nuclei, si risolve l'equazione di Shrödinger per la funzione d'onda dei soli elettroni: l'energia cinetica dei nuclei è nulla.
- 3. Successivamente si ripete il calcolo per ogni configurazione nucleare differente.
- 4. Si esplora così la variazione dell'energia E della molecola in funzione delle lunghezze e degli angoli di legame, ottenendo una **curva dell'energia potenziale molecolare**. E viene definita energia potenziale, perché include tutti i termini dell'Hamiltoniano ad eccezione dell'energia cinetica dei nuclei=0 (nuclei considerati fermi).

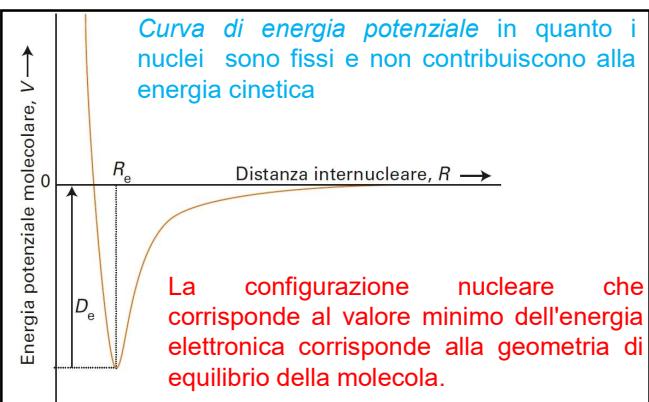


Figura 1 Una curva di energia potenziale molecolare. La lunghezza di legame di equilibrio R_e corrisponde al minimo di energia D_e .

12

Operatore Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ per un molecola:	
$\hat{K}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$	Operatore energia cinetica dei nuclei
$\hat{K}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$	Operatore energia cinetica degli elettroni
$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$	Energia potenziale di repulsione nucleo-nucleo
$\hat{V}_{Ne} = -\sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}}$	Energia potenziale di attrazione elettrone-nucleo
$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}}$	Energia potenziale di repulsione elettrone-elettrone

Le energie permesse e le funzioni d'onda sono le soluzioni dell'equazione :

$$\hat{H}\psi_{TOT}(q_i, Q_{\alpha}) = U\psi_{TOT}(q_i, Q_{\alpha})$$

dove q_i e Q_{α} sono le generiche coordinate di elettroni e nuclei, U è l'energia totale della molecola e l'autofunzione ψ_{TOT} dipende dalle coordinate degli elettroni e dei nuclei.

L'equazione di Schrödinger è formulata per un insieme fisso di posizioni dei nuclei. Pertanto, l'operatore di energia cinetica nucleare in

$$\hat{H} = \boxed{\hat{K}_N} + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

è omesso dal Hamiltoniano e l'Hamiltoniano elettronico e l'equazione di Schrödinger diventano

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

E_e è l'energia elettronica, ed include l'**energia potenziale di repulsione nucleo-nucleo V_{NN}** che nella eq (2) è una costante, in quanto i nuclei sono tenuti fissi.

La funzione di onda elettronica Ψ_e è funzione delle 3n coordinate spaziali e n coordinate di spin degli n elettroni della molecola. L'energia elettronica E_e contiene l'energia potenziale e cinetica degli elettroni e l'energia potenziale dei nuclei.

Si consideri una molecola biatomica, i nuclei A e B con numeri atomici Z_A e Z_B . La configurazione spaziale dei nuclei è specificata dalla distanza R tra i due nuclei.

Gli operatori energia potenziale \hat{V}_{Ne} (attrazione nucleo-elettrone) e \hat{V}_{NN} (repulsione nucleo-nucleo)

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} \quad \hat{V}_{NN} = Z_A Z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 R$$

dipendono da R come parametro (**un parametro** è una quantità costante per un insieme di circostanze ma può variare per altre circostanze).

Quindi, per ogni valore di R otteniamo una diversa funzione d'onda elettronica ed una diversa energia.

Queste quantità dipendono da R come parametro e variano continuamente in quanto R varia.

Quindi abbiamo

$$\Psi_e = \Psi_e(q_1, \dots, q_n; R) \\ E_e = E_e(R)$$

q_n rappresenta le coordinate spaziali e la coordinata di spin dell'elettrone n.

17

Per una molecola poliatomica, Ψ_e ed E_e dipenderanno parametricamente dalle posizioni di tutti i nuclei:

$$\Psi_e = \Psi_e(q_1, \dots, q_n; Q_1, \dots, Q_n), \quad E_e = E_e(Q_1, \dots, Q_n)$$

Q 's sono le coordinate dei nuclei.

le autofunzioni del sistema elettronico sono calcolate assumendo i nuclei nelle posizioni Q_1, \dots, Q_n fissate, pertanto la dipendenza di Ψ_e da $\{Q_i\}_{i=1,2,\dots}$ è solo di tipo parametrico, cioè Ψ_e non è la funzione d'onda del sistema molecolare: non descrive la dinamica dei nuclei ma solo quella degli elettroni quando i nuclei sono in posizioni qualunque, ma fissate

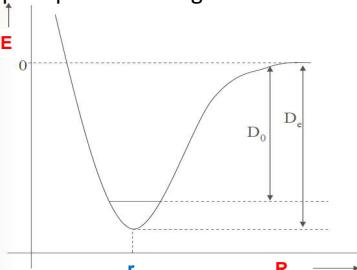
Una molecola ha molti stati elettronici possibili. Ad ogni stato corrisponde una diversa funzione d'onda elettronica ed una diversa energia, che variano a seconda della configurazione nucleare.

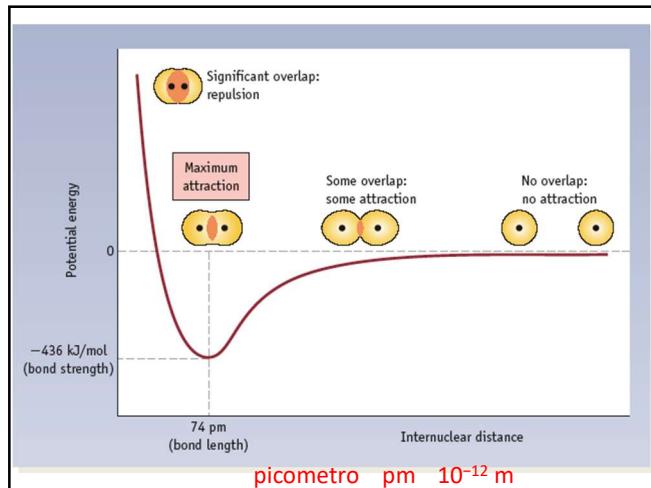
18

In una molecola biatomica, ad es., servirà un solo parametro (la distanza internucleare) per specificare la geometria della molecola.

r_e : la distanza internucleare di equilibrio;
 D_e : l'energia corrispondente al minimo della curva.
 D_0 : l'energia di dissociazione del legame.

Risolta l'equazione di Schrödinger per gli elettroni, si considera il moto dei nuclei. Quando i nuclei cambiano la loro configurazione, gli elettroni immediatamente riaggiustano le loro energia. Gli elettroni si comportano come una molla che connette i nuclei: al variare della distanza internucleare cambia l'energia immagazzinata nella molla (vedi oscillatore armonico).





Abbiamo risolto l'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

per ottenere l'energia elettronica E_e (Q_1, \dots, Q_N) dipendente dalle coordinate nucleari.

E_e viene utilizzata come funzione energia potenziale nell'equazione Schrödinger per il movimento nucleare:

$$(\hat{K}_N + E_e) \Psi_N \equiv \hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N$$

$$(\hat{K}_N + E_e) \Psi_N \equiv \hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (3)$$

H_N Hamiltoniano per il movimento dei nuclei è uguale all'operatore di energia cinetica nucleare più la funzione di energia elettronica **E_e**. Quindi **E** nella eq. (3) include sia le energie elettroniche che nucleari ed è l'energia totale della molecola.

La funzione d'onda nucleare Ψ_N è funzione delle 3N coordinate spaziali dei nuclei.

E_e : energia potenziale per la vibrazione dei nuclei. Quando i nuclei vibrano, gli elettroni che si muovono rapidamente regolano quasi istantaneamente la loro funzione d'onda Ψ_e e l'energia E_e per seguire il movimento nucleare. Gli elettroni agiscono in qualche modo come molle che collegano i nuclei. Come cambiano le distanze internucleari, cambia l'energia immagazzinata nelle "molle" (nei movimenti elettronici).

27

- Approssimazione di Born-Oppenheimer o adiabatica

Approssimazione adiabatica in quanto si trascurano i termini che controllano l'intensità di accoppiamento fra il sistema elettronico ed il sistema dei nuclei e quindi controllano il trasferimento di energia fra questi due sistemi. L'approssimazione adiabatica è tanto migliore quanto maggiore è la separazione in energia tra i diversi stati elettronici. Se la separazione fra livelli energetici elettronici è dell'ordine della separazione in energia associata alle oscillazioni dei nuclei allora è possibile un trasferimento di energia dagli stati elettronici ai moti vibrazionali o roto-vibrazionali dei nuclei (e viceversa) e pertanto il moto di questi ultimi e quello degli elettroni non possono essere disaccoppiati

Trovato come l'energia elettronica varia in funzione della configurazione nucleare, si utilizza questa funzione di energia elettronica come funzione dell'energia potenziale in un'equazione di Schrödinger per il movimento nucleare, ottenendo così i livelli di energia molecolare vibrazionale e rotazionale per un dato dato stato elettronico.

\hat{K}_N

The nuclear kinetic-energy operator K_N involves vibrational, rotational, and translational kinetic energies.

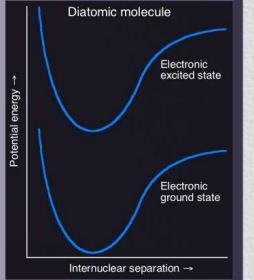
Rotational and translational motions do not change the electronic energy E_e .

The Born–Oppenheimer treatment shows that the complete molecular wave function Ψ is to a very good approximation equal to the product of electronic and nuclear wave functions:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_N$$

25

Born–Oppenheimer Approximation...



....è così abbiamo ottenuto **curve della energia potenziale molecolare** (molecole biameriche) e **superfici** (molecole poliameriche) per studiare il movimento degli atomi

L'autofunzione totale può essere scritta come prodotto di due funzioni che dipendono separatamente dalle coordinate elettroniche e nucleari $\Psi(q, Q) = \Psi_e(q) \Psi_N(Q)$

$\Psi(q, Q) = \Psi_e(q) \Psi_N(Q)$.

- L'equazione di Schrödinger è il prodotto di due equazioni:
 - $\Psi_e(q)$ dalla quale si ottengono gli stati elettronici in corrispondenza ad una determinata configurazione dei nuclei, supposti fissi; le coordinate dei nuclei compaiono come parametri.
 - $\Psi_N(Q)$ dalla quale, in corrispondenza di ciascun stato elettronico *e* si ottiene un insieme di configurazioni nucleari (vibrazioni e rotazioni).
- Osservazioni analoghe possono ripetersi per i moti vibrazionali e quelli rotazionali: questi ultimi sono sicuramente più lenti dei primi e la loro energia totale è molto minore.

La funzione d'onda può essere scritta in maniera approssimata come **prodotto** di una parte elettronica, una vibrazionale ed una rotazionale

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

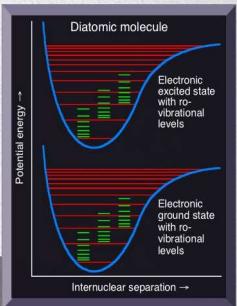
l'energia totale si esprime come **somma** delle energie associate a ciascun tipo di moto

$$E = E_e + E_v + E_r$$

- Si ottengono tre equazioni di Schrödinger fra loro indipendenti che permettono di calcolare, almeno in linea di principio, i livelli energetici rotazionali, vibrazionali ed elettronici della molecola.

Born-Oppenheimer Approximation...

... allows us to **uncouple** electronic energy and wavefunction from vibrational and rotational dynamics such that the total **E** and **Ψ** of a molecular state are:

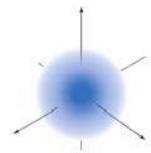


$$E_{\text{total}} \approx E_{\text{el}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$$

$$\Psi_{\text{total}} \approx \Psi_{\text{el}} \times \Psi_{\text{vibr}} \times \Psi_{\text{rot}}$$

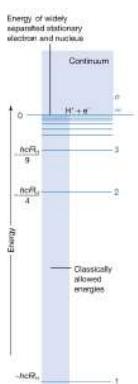
Energia Elettronica

Atomo di idrogeno



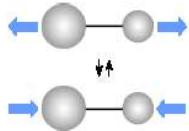
$$E_n = \frac{\hbar c R_H}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$: principal quantum number



Energia Vibrazionale

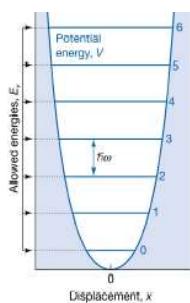
Oscillatore armonico



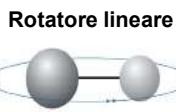
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(v + \frac{1}{2}\right) h c \tilde{\nu}$$

$v = 0, 1, 2, \dots$: vibrational quantum number

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \omega$$



Energia rotazionale



$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1) h c B$$

$J = 0, 1, 2, \dots$: rotational quantum number

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

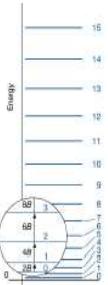
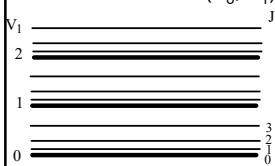


Diagramma dei livelli energetici di una molecola. Sono riportati due livelli elettronici (E_0 , E_1): a ciascuno di essi vanno associati i



E_1 Primo stato elettronico eccitato con i livelli vibrazionali (V) e rotazionali (J) associati

livelli vibrazionali individuati con v_0 per E_0 e v_1 per E_1 ;

Infine a ciascun livello vibrazionale di ognuno degli stati elettronici va associato l'insieme dei livelli rotazionali individuati dai numeri quantici J_0 e J_1 .

E_0 Stato elettronico fondamentale con i livelli vibrazionali (V) e rotazionali (J) associati