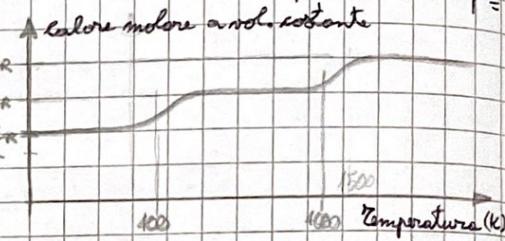


• Fisica molecolare: introduzione

- Da questo momento cercheremo di spiegare perché gli atomi si legano per formare molecole stabili mediante legami covalenti e legami ionici, avvicinando gli atomi (non troppo) da cui abbassarsi l'energia.
- Un altro oggetto di studio saranno le oscillazioni degli atomi attorno alle posizioni d'equilibrio, un esempio importante è la molecola H_2 :

Classicamente, il calore moleare di H_2 dovrebbe essere $\frac{7}{2}R$ perché poniamo

3 deg. d. fr. translazionali e per la distribuzione di
2 deg. d. fr. rotazionali Boltzmann dovrebbe essere
2 deg. d. fr. vibrazionali $\frac{7}{2}R + T$ (tutti i d. f. attivi)



La presenza di gradi di libertà "congelati" è data dal fatto che esiste un'energia minima per accedere al livello energetico successivo, mentre in meccanica classica non esiste il concetto di quanto di energia, adesso lo stato fondamentale è separato da un salto degli stati a energia.

Classicamente la distrib. è $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ sia la prob., ma in quant. ΔE è discreto, se E è compresa tra 2 livelli non posso accedere oltre

- Come intrasigire la radiazione e.m. con una molecola? Vi sono diverse possibili eccitazioni: elettronica, vibrazionale, rotazionale.

Effetto serre: l'atmosfera è fatta per il 99% da molecole diatomiche senza dipolo che assorbono solo per transizioni elettroniche oltre il visibile.

Durante la giornata, la luce del sole (soprattutto visibile) viene assorbita dalla Terra; se l'atmosfera fosse fatta solo da N_2 , O_2 , Ar , allora di notte la temperatura scenderebbe rapidamente sotto 0 per emissione circa di corpo nero.

Ma l'atmosfera contiene molecole che per eccitazioni rotovibrazionali ri-irradiano calore in tutte le direzioni, mantenendo la vita sulla Terra.

Ioni molecolare H_2^+

Hamiltoniana della molecola H_2^+

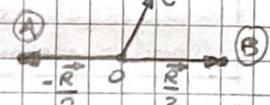
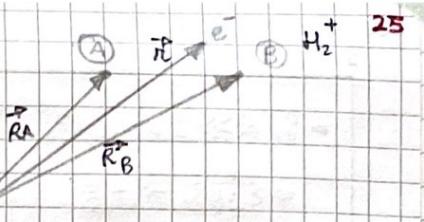
Lo ione molecolare H_2^+ è costituito da due protoni e un elettrone, la coordinata relativa tra i protoni è $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$, $m_e \ll M_A, M_B$

$$\Rightarrow \vec{r}_{cm} \approx \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B} \quad (M_A = M_B = m_p = 1836 \text{ a.u.}), M_{\text{rot}} = 2m_p, \mu = \frac{M_A M_B}{M_{\text{rot}}} = \frac{m_p}{2} \Rightarrow \vec{r}_{cm} = \frac{\vec{R}}{2}$$

Cambiiamo sistema di riferimento in modo tale che $O \equiv \text{C.M.}$ perché l'hamilt è separabile

$$\Rightarrow \hat{H} = -\frac{1}{4\mu} \nabla_{R_{cm}}^2 - \frac{1}{\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{1}{R}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = -\frac{1}{m_p} \nabla_R^2 \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} \right] + \frac{1}{R} = \text{En. kin. nucleo} + [\text{hamilt elettr.}] + \text{En. pot. nucleare}$$



Approssimazione di Born-Oppenheimer

L'ham. di H_2^+ è $\hat{H} = -\frac{1}{M} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{1}{R} = \hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$, hamiltoniana esatta

$\hat{H} | \Phi_{e,N} \rangle_{eN} = E_e | \Phi_{e,N} \rangle_{eN}$; $| \Phi_{e,N} \rangle_{eN}$ ed E_e sono s.o.s. ed e.v. esatti, \uparrow numero quantico degli autostati esatti

$$\text{fissi } \hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|}, \hat{h} | i \rangle_{e,N} = E_i^e(R) | i \rangle_{e,N}$$

\hat{h} è l'hamiltoniana elettronica a nuclei fissi, $| i \rangle_{e,N}$ ed $E_i^e(R)$ sono e.v. ed e.v. esatti che dipendono da R e non da \vec{R} , $(e; N)$ significa coordinata elettronica con parametra le coordinate nucleare

Quali sono i numeri quantici elettronici? Limitandosi a quelli orbitali:

$$i = m_i, \lambda_i ; | i \rangle_{e,N} = | m_i, \lambda_i \rangle_{e,N}; E_i^e(R) = E_{m_i, \lambda_i}^e(R)$$

dipende solo da R

$$\text{Per ogni stato elettronico } i, \hat{H}_i^{BO} := -\frac{1}{\mu} \nabla_R^2 + E_i^e(R) + \frac{1}{R} = -\frac{1}{\mu} \nabla_R^2 + V_i(R)$$

$$\hat{H}_i^{BO} | i \rangle_N^{BO} = E_i^{BO} | i \rangle_N^{BO}$$

Per ogni i vi è un diverso set di s.o. $| i \rangle_N^{BO}$ ed e.v. E_i^{BO} , dove V sono i numeri quantici nucleari

Poiché $E_i^e(R)$ dipende da R e non da \vec{R} , per ciascuna delle \hat{H}_i^{BO} si conserva il momento angolare, ovvero λ_i è un buon numero quantico e l'eq. di Schr si separa in parte angolare (armoeniche sferiche di \vec{R}) e radiale, i cui autostati sono etichettati dal numero quantico radiale m_λ : $\lambda = m_\lambda, \lambda_R, m_R$ e, mentre le e.v. dipendono da m_R e λ , gli autovectori dipendono solo da m_λ e λ .

Ricapitolando, $i \rangle = m_i, \lambda_i, m_\lambda | i \rangle_N^{BO}$

$$\hat{H}_i^{BO} | m_i, \lambda_i, m_\lambda \rangle_N^{BO} = E_{m_i, \lambda_i, m_\lambda}^{BO} | m_i, \lambda_i, m_\lambda \rangle_N^{BO}$$

26

$$\text{Andamento di } V_0(R) = E_0^e(R) + \frac{1}{R}$$

Se $R \gg 1$ a.u., $E_0^e(R)$ è l'energia di un atomo di idrogeno neutro (che tocca la molecola)

$$\Rightarrow E_0^e(R) \rightarrow -\frac{1}{2} \text{ (Stato fondamentale di H)}$$

$$\Delta V_0(R)$$

Se $R \ll 1$ a.u. è come se i nuclei si attaccassero $\Rightarrow {}^2\text{He}^+$ con

$$\text{energia di R. fond. } E_0^e(R) \rightarrow -\frac{Z^2}{2} = -2 \text{ a.u.}$$

Unito al fatto che per $R \ll 1$, $\frac{1}{R} \rightarrow +\infty$, si può immaginare l'andamento di $V_0(R)$ che possiede un minimo

autostato come
osc. arm.

Funzioni d'onda

$$\hat{H}_i^{BO} |i\rangle_N^{BO} = E_i^{BO} |i\rangle_N^{BO}$$

$$F_{i,r}^N(\vec{R}) = \langle \vec{R}^* | i \rangle_N^{BO} = \frac{1}{R} X_{i,m_l m_q}^N(R) Y_{l,m_q}^N(R)$$

$$\text{con } \begin{cases} \langle \vec{R} | i \rangle_N^{BO} = Y_{l,m_q}^N(\vec{R}) \\ \langle R | i \rangle_N^{BO} = \frac{1}{R} X_{i,r}^N(R) \end{cases}$$

$$\text{Dove } \left[-\frac{1}{M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{MR^2} + V_i(R) \right] X_{i,r}^N(R) = E_{i,r}^{BO} X_{i,r}^N(R) ;$$

$$\psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) = \langle \vec{R}, \vec{R} | i \rangle_{e,N}$$

N.B.: Sin ora solo definizioni e nessuna approssimazione

Facile difficile

Si può creare un set ortonormale e completo (una base) $|i\rangle_N^{BO}$ nello sp. di Hilb. delle due variabili \vec{R} ed \vec{r} moltiplicando ciascun autostato nucleare BO per il corrisp. stato elettronico:

$$|i\rangle_N^{BO} := |i\rangle_{e,N} |i\rangle_N^{BO}$$

$$\langle \vec{r}, \vec{R} | i \rangle_{e,N} = \phi_{i,r}(\vec{r}, \vec{R}) = F_{i,r}^N(\vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R})$$

Inoltre $|i\rangle_N^{BO} = |m_l m_q\rangle_N^{BO}$

Essendo $|i\rangle_N^{BO}$ una base possiamo sviluppare $|\phi_{i,r}\rangle_{e,N} = \sum_{i',r'} a_{i',r'}^{*} |i'\rangle_N^{BO}$ formalmente ancora eretta

Il cui sviluppo in serie trasforma il problema differenziale $\hat{H}^e \psi = E \psi$ in

$$\sum_{i',r'} \langle i' | \hat{H}^e | i' \rangle_{e,N} a_{i',r'}^{*} = E a_{i,r}^{*} \text{ problema recolare, ovvero}$$

$$\det \left[\langle i, r | \hat{H}^e | i', r' \rangle_{e,N} - E a_{i',r'}^{*} \delta_{i,i'} \delta_{r,r'} \right] = 0 \quad \text{dal quale si stengono gli autovettori} \\ E_0 < E_1 < E_2 < \dots \text{ e autovettori} \\ a_{i,r}, a_{i,r}^*, a_{i,r}^{**}, \dots$$

Il passaggio da un problema all'altro avviene applicando il principio variazionale e la soluzione si ottiene diagonalizzando $\langle i, r | \hat{H}^e | i', r' \rangle_{e,N}$; prima di diagonalizzare conviene valutare gli elementi di matrice.

Elementi di matrice di \hat{H}^e

$$\hat{H}^e |i\rangle_{eN} = \left[-\frac{1}{M} \nabla_R^2 + \hat{h}^e(\vec{r}, \vec{R}) + \frac{1}{R} \right] |i\rangle_{e,N}^{BO}$$

$$\text{ma } \hat{h}^e(\vec{r}, \vec{R}) |i\rangle_{e,N}^{BO} |i\rangle_{e,N} = |i\rangle_{e,N}^{BO} [\varepsilon_i(R) |i\rangle_{e,N}] = \varepsilon_i^e(R) |i\rangle_{eN}, \text{ pertanto}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^e |i\rangle_{eN} &= \left[-\frac{1}{M} \nabla_R^2 |i\rangle_{e,N}^{BO} \right] |i\rangle_{e,N} - \frac{2}{M} \nabla_R |i\rangle_N^{BO} \nabla_R |i\rangle_{e,N} - \frac{1}{M} |i\rangle_N^{BO} \nabla_R^2 |i\rangle_{e,N} + \\ &\quad + \left[\varepsilon_i^e(R) + \frac{1}{R} \right] |i\rangle_{e,N}^{BO} = \end{aligned}$$

$$= \left[\hat{H}_i^{BO} |i\rangle_{e,N}^{BO} \right] |i\rangle_{e,N} - \frac{1}{M} \left[|i\rangle_N^{BO} \nabla_R^2 |i\rangle_{e,N} + 2 \nabla_R |i\rangle_N^{BO} \cdot \nabla_R |i\rangle_{e,N} \right] =$$

$$= \left[\varepsilon_{i\nu}^{BO} |i\rangle_{e,N}^{BO} \right] |i\rangle_{e,N} - \frac{1}{M} [\dots] = \varepsilon_{i\nu}^{BO} |i\rangle_{eN} - \frac{1}{M} [\dots]$$

$$\Rightarrow \hat{H}^e |i'\nu' \rangle_{eN} = \varepsilon_{i'\nu'}^{BO} |i'\nu' \rangle_{eN} - \frac{1}{M} \left[(\nabla_R^2 |i\rangle_{e,N}) |i'\nu' \rangle_N + 2 (\nabla_R |i\rangle_{e,N}^{BO}) \cdot (\nabla_R |i'\nu' \rangle_N) \right]$$

$$|i'\nu| \langle i'\nu' | \hat{H}^e |i'\nu' \rangle_{eN} = \varepsilon_{i'\nu'}^{BO} S_{i'i} S_{\nu\nu'} - \frac{1}{M} \langle i'\nu | \left[(\nabla_R^2 |i\rangle_{e,N}) |i'\nu' \rangle_N + 2 (\nabla_R |i\rangle_{e,N}^{BO}) \cdot (\nabla_R |i'\nu' \rangle_N) \right] =$$

$$= \underbrace{\varepsilon_{i'\nu'}^{BO} S_{i'i} S_{\nu\nu'}}_{\text{Parte diagonale}} - \frac{1}{M} \underbrace{\left[\Delta_{i\nu, i'\nu'}^{(1)} + \Delta_{i\nu, i'\nu'}^{(2)} \right]}_{\text{Parte non diagonale}}$$

$$\begin{matrix} \varepsilon_1^{BO} & \frac{1}{M} \Delta \\ \frac{1}{M} \Delta & \varepsilon_2^{BO} \end{matrix}$$

..

Aproximazione BO e sua validità

In genere $M \sim 10^3$, così chiede se il termine diagonale conta molto, se forse trascurabile allora ripetibile cancellare e la matrice sarebbe diagonale, è l'opp di BO.

$$\Rightarrow |\phi_\alpha \rangle_{eN} \approx |i\rangle_{eN} = |i\rangle_N^{BO} |i\rangle_{e,N}; \quad \phi_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \approx \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = F_i^e(\vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}); \quad \varepsilon \approx \varepsilon_{i\nu}^{BO}$$

In queste circostanze la dinamica nucleare non merela diversi stati elettronici: una volta stabilito lo stato elettronico i , la dinamica dipende solo da $V_i(R)$

Esistono però casi in cui l'appr. BO non è valida, capita quando i $V_i(R)$ sono vicini tra loro e possono sovrapporsi livelli con ν diversi

In definitiva, l'appr di BO vale se

$$|\varepsilon_{i'\nu'}^{BO} - \varepsilon_{i\nu}^{BO}| \gg \frac{1}{M} |\Delta_{i\nu, i'\nu'}^{(1)} + \Delta_{i\nu, i'\nu'}^{(2)}|$$

Il caso $i=i'$ non è un problema perché gli elementi di matrice non merelano stati elettronici diversi

 $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$

Per esempio, quindi possiamo dire che vale per:

- lo stato fondamentale dell'hamiltoniana elettronica;
- lo stato fond. e gli stati nucleari eccitati più bassi dell'hamilt. BO;
- i casi in cui lo st. fond. elettr. è ben separato in energia dal 1° stato eccitato elettr.;

Ci SONO ALTRE CONDIZIONI CHE SONO DISCUSSE IN SEGUITO ★

• Vibrazioni e rotazioni nucleari

Supponendo un potenziale efficace $V_i(R) = E_i^e(R) + \frac{1}{R}$ che dipende dal modulo di R , la funzione d'onda nucleare si può fattorizzare nel prodotto di una parte angolare (armonica sferica), che ha i numeri quantici del mom. angolare nucleare l_{nuc} , e una parte radiale, che ha numero quantico nucleare radiale m_R e dipende anche da R :

$$F_{i, l_{\text{nuc}}}^N(R) = f_{i, m_R}^{\text{radiale}}(R) Y_{l_{\text{nuc}} m_R}(\hat{R}) = \left[\frac{1}{R} X_{i, m_R} \right] Y_{l_{\text{nuc}} m_R}(\hat{R}) \star$$

Si può così passare all'eq. di Schrödinger radiale (unidimensionale) ∇l_R :

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2\mu} \frac{l_R(l_R+1)}{R^2} + V_i(R) \right] X_{i, m_R}(R) = E_{i, l_{\text{nuc}}, m_R} X_{i, m_R}(R)$$

Il generico numero quantico ν riassume, quindi i numeri quantici m_R

• Approssimazione BO e momento angolare

Gli elementi di matrice con $i=i'$ non ne contengono stati elettronici diversi

^{pag 27}
Se in \star si sostituisce \star per $i=i'$

► $\Delta_{i, i'}^{(2)}, i \neq i'$ = 0 perché le ψ_i sono normalizzate ∇R : $\langle \psi_i | \psi_i \rangle_{\text{GN}} = S_{ii} \nabla R$

► $\Delta_{i, i'}^{(1)}$ accoppia stati con $m_R \neq m'_R$, in generale non è nullo e potrebbe essere non trascurabile rispetto alle corrispondenti coppie di elementi diagonali.

$\Rightarrow m_R$ e l_R , buoni numeri quant. per H_2^+ in appr. BO, possono non essere buoni per H_2^+ vera.

Due stati con $i=i'$ e m_R diverso differiscono in energia molto più di due stati di diverso l_R e la condizione $\#$ vale sempre.

Con m_R non ci sono problemi, ci sono con l_R

L'ham. vera conserva il momento angolare totale, l'ham. h conserva la proiezione del mom. angolare elettronico λ_i lungo \vec{R} , l'ham. nucleare, invece, conserva il mom. angolare nucleare rispetto al centro di massa della molecola (m_R, l_R)

C'è un solo caso in cui, in una molecola biamica, conservare il momento angolare totale equivale a conservare il momento angolare solo nucleare, ovvero quando $\lambda_i = 0$: in tal caso, infatti, la parte angolare delle funz. d'onda totale è data dal prodotto delle funz. angolare elettronica con $\lambda = 0$ per una funz. ang. nucleare con la m_R qualunque.

Per fortuna, nella maggior parte delle molecole biamiche, lo stato fondamentale è ben separato energeticamente dal primo stato eccitato (così vale $\#$ per $i \neq i'$), inoltre $\lambda = 0 \Rightarrow$ il mom. angolare totale si riduce a quello nucleare e l'app. BO è rispettata anche dal punto di vista angolare

• Approssimazione armonica

Se per qualche i il pot. eff. $V_i(R)$ ha un minimo (che per $i=0$ per H_2^+ , dc $i=0,1,2$ per altre molecole), si può approssimare il potenziale:

$$V_i(R) \approx V_i(R_0) + \frac{1}{2} k_i (R - R_0)^2, \text{ con } k_i = \left(\frac{d^2 V_i}{d R^2} \right)_{R=R_0}$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d R^2} + \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar^2 (l_a + 1)}{R^2} + V_i(R_0) + \frac{1}{2} k_i (R - R_0)^2 \right] \chi_{i,m_a}(R) = E_{i,m_a} \chi_{i,m_a}(R)$$

Classicamente abbiamo in R_0 un p.t. si eq. stabile attorno al quale il vrt fa piccole oscill., quantitativamente, in opportune condizioni legate a massa e curvatura del potenziale nei pressi del minimo, gli stati più bassi in energia differiscono di poco da quelli dell'osc. arm.

• Approssimazione di rotatore rigido

Se la frequenza di rotazione è molto minore della frequenza di vibrazione, $\omega_0 \ll \omega$ allora si può approssimare la distanza internucleare con $R \approx R_0$

$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d R^2} + \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar^2 (l_a + 1)}{R_0^2} + V_i(R_0) + \frac{1}{2} k_i (R - R_0)^2 \right] \chi_{i,m_a}(R) = E_{i,m_a} \chi_{i,m_a}(R)$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d R^2} + \frac{1}{2} k_i (R - R_0)^2 \right] \chi_{i,m_a}(R) = \left[E_{i,m_a} - \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar^2 (l_a + 1)}{R_0^2} - V_i(R_0) \right] \chi_{i,m_a}(R)$$

$$\Rightarrow E_{i,l_a m_a} = V_i(R_0) + \frac{1}{2\mu} \frac{\hbar^2 (l_a + 1)}{R_0^2} + \lambda_{i,m_a}, \text{ dove } \lambda_{i,m_a} \text{ sono gli e.v. dell'equazione}$$

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d R^2} + \frac{1}{2} k_i (R - R_0)^2 \right] \chi_{i,m_a}(R) = \lambda_{i,m_a} \chi_{i,m_a}(R)$$

$$\Rightarrow E_{i,m_a} = V_i(R_0) + \omega_0 (m_a + \frac{1}{2}) + B \hbar \omega (l_a + 1); \omega_0 = \sqrt{\frac{k_i}{\mu}}, B = \frac{1}{2\mu R_0^2}$$

• Livelli energetici rotato-vibrazionali

Per lo ione H_2^+ , un'appr. abbastanza accurata del potenziale efficace che agisce sui nuclei nello stato fondamentale elettronico è

$$\Rightarrow R_0 = 2.49, V_0(R_0) = -0.565$$

$$V_0(R) = E_0(R) + \frac{1}{R} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} + (1-\frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1+(1+R+\frac{1}{3}R^2)e^{-R}}$$

$$k_0 = 0.0625, B = 8.85 \times 10^{-5}$$

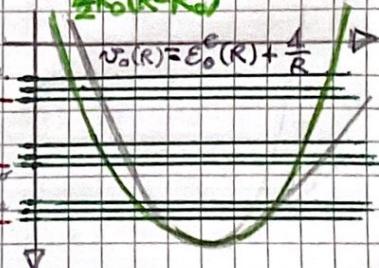
$$\omega_0 = 8.25 \times 10^{-3}$$

\Rightarrow le scale di energia elettronica, vibrazionale e rotazionale sono ben separate
 \Rightarrow le transizioni elettroniche fanno luogo a spettri nel visibile, quelle vibrazionali nell'infrarosso e le rotazionali nelle microonde

$$V_0(R) = E_0(R) + \frac{1}{R}$$

I livelli "—" corrispondono ai livelli vibr.
i livelli "—" corrispondono ai livelli rot.
associati ai livelli vibr.

\Rightarrow l'appr. armonica + rot. rigido funziona bene per gli stati più bassi, a temperature alte, dato che $V_0(R)$ è simmetrico, varia l'energia media.



30

• Potenziale di Morse

È un'approximazione migliore dell'armonica, $V(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$

a tale potenziale corrispondono gli autovalori energetici

$$-D_e + \frac{\hbar^2}{2} \omega_0 \left[\left(n_R + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(n_R + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \alpha l_R (l_R + 1) \left(n_R + \frac{1}{R} \right) + B l_R (l_R + 1) - b l_R^2 (l_R + 1)^2$$

$$\text{Con } K = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{R_0} = 2\alpha^2 D_e; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\mu}{\mu}}; \quad \beta = \frac{\hbar \omega_0}{4 D_e}; \quad \alpha = \frac{3 \hbar^3 \omega_0}{4 \mu \alpha R_0^3 D_e} \left(1 - \frac{1}{\alpha R_0} \right);$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2 \mu R_0^2} = \frac{\hbar^2}{2 I_0}; \quad b = \frac{\hbar^4}{4 \mu^2 \alpha^2 R_0^6 D_e}$$

• Interazione luce-molecola: modello a 3 cariche

• Modello di molecola bitemonucleare ad 1 elettrone

Sia una molecola bitemonica con 1 elettrone e due nuclei diversi (uno per Z)

$$\Rightarrow \hat{H}_L = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2} \nabla_{R'}^2 - \frac{Z_1}{|R - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{Z_2}{|R + \frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{Z_1 Z_2}{R}; \quad \hat{\psi}(\phi) = \mathcal{E}(\phi)$$

$$\text{Sia } \hat{h}^e := -\frac{1}{2} \nabla_{R'}^2 - \frac{Z_2}{|R + \frac{\vec{R}}{2}|}; \quad \hat{h}^e |i\rangle_{e,N} = \mathcal{E}_i^e(R) |i\rangle_{e,N}$$

$$\text{Sia } \hat{H}_{i,i}^{BO} := -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_i^e(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R}; \quad \hat{H}_{i,i}^{BO} |i\rangle_N = \mathcal{E}_{i,i}^{BO} |i\rangle_N$$

$$\Rightarrow \text{Secondo l'appross. BO } |\phi\rangle \approx |\phi\rangle^{BO} = |i\rangle_N = |i\rangle_{e,N} |i\rangle_N^{BO}; \quad \mathcal{E} \approx \mathcal{E}_{i,i}^{BO}$$

• Dipolo elettrico e suo elem. di matrice fra due liberi stati di BB

Il dipolo elettrico è calcolato sommando le cariche per la posizione rispetto all'origine (in questo caso l'origine è il centro della molecola)

$$\begin{aligned} \vec{D}_{i,i',i''} &:= \langle i | \vec{r} | i' \rangle Z_1 \left(-\frac{\vec{R}}{2} \right) + Z_2 \left(\frac{\vec{R}}{2} \right) - \vec{r} | i' \rangle = \langle i | \vec{r} | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} - \vec{r} | i' \rangle_{e,N} \\ &= \langle i | \vec{r} | e_N \langle i' | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} - \vec{r} | i' \rangle_{e,N} | i' \rangle_N \end{aligned}$$

Gli elettroni sono molto più veloci dei nuclei, va valutato prima l'elemento di matrice tra $|i\rangle_{e,N}$ e $|i'\rangle_{e,N}$ tenendo una fissa delle coordinate nucleari, si calcola l'elem. di matrice tra gli stati nucleari.

$$\begin{aligned} \vec{D}_{i,i',i''} &= \langle i | \vec{r} | e_N \langle i' | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} | i'' \rangle_{e,N} - \langle i | \vec{r} | i'' \rangle_{e,N} | i'' \rangle_N = \left[\vec{R} \text{ è una const. per } |i\rangle_{e,N} \right] = \\ &= \langle i | \vec{r} | e_N \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} \delta_{i,i'} - \langle i | \vec{r} | i'' \rangle_{e,N} | i'' \rangle_N = \\ &= \begin{cases} \langle i | \vec{r} | \frac{Z_2 - Z_1}{2} \vec{R} - \langle i | \vec{r} | i'' \rangle_{e,N} | i'' \rangle_N & \text{se } i = i'' \quad (i) \\ \langle i | \vec{r} | & \text{se } i \neq i' \quad (ii) \end{cases} \end{aligned}$$

(i): Si sta calcolando l'elemento di matrice dell'operatore di momento di dipolo interno della molecola neutra, nomina del dipolo nucleare e del valor medio del dipolo elettronico preso quando i nuclei sono fermi a distanza R .

In una molecola omonucleare questo dipolo è nullo per simmetria, il che forbisce transiz. rotto-vibrazionali sullo stesso stato elettronico; se la molecola è eteronucleare, il dipolo istantaneo della molecola neutra non è zero e le transizioni rotto-vibrazionali sullo stesso stato elettronico sono permesse.

$$\boxed{\vec{D}_i(R) = \frac{1}{2} (Z_2 - Z_1) \vec{R} - e_{e,N} \langle i | \vec{r} | i \rangle_{e,N} = D_i(R) \vec{R}}$$

Nelle molecole biameriche la direzione del dipolo istantaneo coincide con l'asse molecolare e determina la parte angolare (versore) dell'elemento di matrice che dà luogo alla regola di selezione $\Delta\alpha = \pm 1$

$$\begin{aligned} \langle i | \vec{\alpha} | i' \rangle &= \\ &= \int_{\text{dipoli}} \vec{\alpha} | \vec{r}|^2 = 0 \end{aligned}$$

Nelle molecole biameriche mononucleari, $D_i(R)$ è 0 per simmetria $\forall R$.

Nelle biameriche eteronucleari, $D_i(R) \neq 0$ per simmetria $\forall R$.

$$D_i(R) = D_i(R_i) + \frac{\partial D_i}{\partial R} \Big|_{R=R_i} (R - R_i) + \dots$$

Il primo termine dello sviluppo dà il dipolo della molecola neutra allo distanza di equilibrio moltiplicato per uno deltà di Kronecker fra i due stati vibrazionali coinvolti, il che equivale alla regola di selezione $\Delta m_R = 0$;

Il secondo termine dello sviluppo dà luogo alla regola di selezione $\Delta m_R = \pm 1$, si ricava dagli operatori di abbassamento e abbassamento dell'osc. arm.

Quindi, se uno stato è stato elettronico $i=i'$, per la parte vibrazionale della transiz. rotto-vibrazionale vale la regola di selezione $\Delta m_R = 0, \pm 1$, $\Delta\alpha = \pm 1$ se eteronucleare

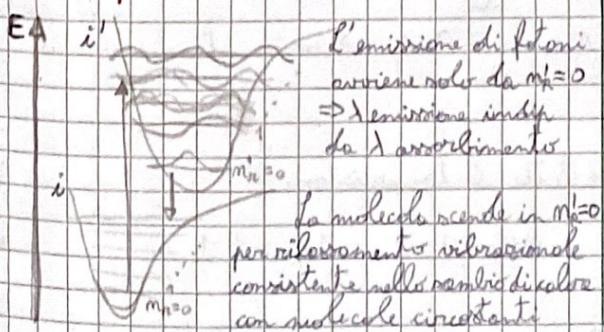
$$\text{(ii)} : \vec{D}_{iv, ii'} = - \langle i | \vec{\alpha} | i' \rangle_{e; N} \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e; N} \langle i' | \vec{v} | i' \rangle_N = - \langle i | \vec{\alpha} | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \rangle_N = - \langle i | \vec{\alpha} | M_{ii'}(R) \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \rangle_N = \\ = - \langle i | m_R | M_{ii'}(R) | i' \rangle_N \cdot \langle i | \vec{r} | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \rangle_N \simeq \left[\text{Approssimo } M_{ii'}(R) \text{ con il valore di equil.} \right] \\ \simeq - M_{ii'}(R_i) \cdot \langle i | m_R | i' \rangle_N \cdot \langle i | \vec{r} | \hat{M}_{ii'}(\hat{R}) | i' \rangle_N$$

Non è una S perché prodotto tra s. r. di osc. arm. diversi con diverse parti d'equilibrio

Nel caso $i \neq i'$ una transiz. elettronica-rotto-vibrazionale è permessa se è nullo l'elemento di matrice $\hat{M}_{ii'}(\hat{R}) = \langle i | \vec{r} | i' \rangle_{e; N}$ che non dipende dall'origine perché per due stati elettronici $i \neq i'$.

Affinché l'intensità della transizione non sia troppo piccola, deve essere anche non troppo piccolo il prodotto scalare $\langle i | m_R | i' \rangle_N$ (stato nucleare di partenza e d'arrivo), ciò accade quasi solo per transizioni "verticali" interpretabili come salti elettronici così veloci che, durante il salto, i nuclei restano quasi fermi, perché l'oscillatore arm. quant. ha il max di prob. agli estremi dell'oscillazione, come l'osc. arm. classico

Principio di Franck e Condon (1926)



Numeri quantici:

Si implica un numero quant. principale, angolare Λ e di spin. Λ_R è un buon # quant. solo quando $\Lambda = 0$, se ciò vale per stato nucleare di partenza e arrivo, (stati: Σ) le regole di selezione (per la natura vettoriale di $M_{ii'}(\hat{R})$) sono $\Delta\Lambda_R = \pm 1$ ($\epsilon \Delta S = 0$).

Per le iononucleari serve che gli stati elettronici abbiano parità opposta.

Se $\Lambda \neq 0$, Λ_R non è un buon numero quant. e le regole di selezione sono $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$

$$\text{Stato fond di partenza: } E_{e, 0}^0 = -D_e + \frac{1}{2} \hbar \omega_0, \text{ Stato d'arrivo: } E_{e, 1}^+ = E_1 - D_{e, 1} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_1 + 2B_1$$

$$\Delta E = E_1 - D_{e, 1} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_1 + 2B_1 - \left(-D_e + \frac{1}{2} \hbar \omega_0\right)$$

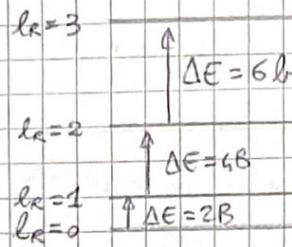
$$\text{Transiz. verticale: } \frac{1}{2} K (R_1 - R_0)^2 = \frac{1}{2} \mu \omega_1^2 (R_1 - R_0)^2 = \left(n^* + \frac{1}{2}\right) \omega_1$$

34. Riepilogo con grafici

Se $i = i'$

► Transizioni puramente rotazionali

$$\Delta m_R = 0, \Delta l_R = \pm 1$$



► Transizioni roto-vibrationali

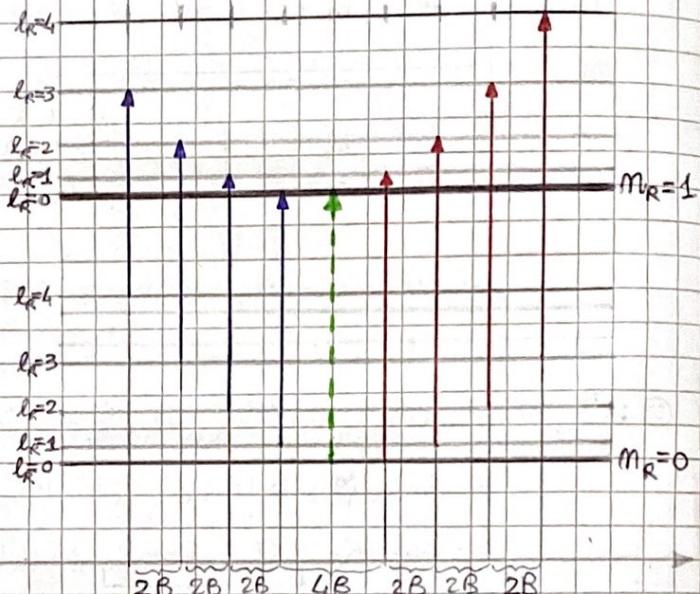
$$\Delta m_R = \pm 1, \Delta l_R = \pm 1$$

Branca Q: $\Delta l_R = 0$ non si vede perché per $\Delta = 0$ la regola di selezione è sempre $\Delta l_R = \pm 1$

Branca P: $\Delta l_R = -1$

Branca R: $\Delta l_R = +1$

Le transizioni vibrazionali sono sempre accompagnate da un salto rotazionale



Se $i \neq i'$ $\Delta J = \pm 1, 0 ; \Delta \Lambda = 0, \pm 1$

• Spettro rotovibrazionale del carbonio

5 picchi non equispaziati, tranne i due centrali separati il doppio perché manca la trans. vibrat. pura.

È rotovibroz. perché transiz. rotazionali hanno energie $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, mentre qui le en. di trans. sono $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$

Allo zero assoluto sarebbe occupato solo $m_R, l_R = 0, 0 \Rightarrow$ unica transizione.

$$m_R = 0, l_R = 0 \rightarrow m_R = 1, l_R = 1$$

L'immagine è proiettata a 300 K \Rightarrow ci sono tutte le transizioni

$$E(m_R, l_R) = h\nu_0 \cdot (m_R + \frac{1}{2}) + B l_R (l_R + 1), \quad \Delta m_R = 0, \pm 1 ; \Delta l_R = \pm 1$$

deg. dello stato

$P_{lR} \propto (2l_R + 1) e^{-Bl_R(l_R+1)k_B T}$ è la prob. di occupazione dello stato, perciò dato il Bolzmann lo spettro di assorbimento di CO ha due massimi.

Dallo spettro si può ricavare $h\nu_0$, $B = \frac{1}{2\pi R_0} \Rightarrow R_0$, $\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow$ otengo k

Hamiltoniana elettronica ai nuclei fissi

- Principio variazionale associato all'eq. di Schrödinger

L'eq. di Schrödinger è $\hat{h}^e |\psi\rangle = E |\psi\rangle$, ad essa è associato il principio variazionale

$$S[\langle \psi | \hat{h}^e | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle] = 0 \quad \forall \text{ e.n. } |\psi\rangle$$

Si può sviluppare $|\psi\rangle$ con una base completa: $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |i\rangle$ (eretta)

Il principio variazionale diventa $\frac{\partial}{\partial c_i} [\langle \psi | \hat{h}^e | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle] = 0 \quad \forall i$

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^{\infty} [c_i \hat{h}^e |j\rangle - \lambda c_i |j\rangle] = 0 \quad \forall i \quad ("problema secolare") \quad \infty \times \infty$$

Fin qui la trattazione è eretta, ora si tronca la base, $i=1, \dots, M$

(gli M stati più bassi in energia)

- Problema agli autovettori generalizzato per base 2×2 non ortogonale

$$i=1 : |A\rangle, \quad i=2 : |B\rangle; \quad \langle A | \hat{h}^e | A \rangle = E_A, \quad \langle B | \hat{h}^e | B \rangle = E_B; \quad \langle A | B \rangle = S, \quad \langle B | A \rangle = S$$

$$\langle A | A \rangle = 1, \quad \langle B | B \rangle = 1; \quad \langle A | \hat{h}^e | B \rangle = -t, \quad \langle B | \hat{h}^e | A \rangle = -t$$

$$\Rightarrow \text{Il problema agli e.v. generalizzato è} \quad \begin{bmatrix} E_A - \lambda & -t - \lambda S \\ -t - \lambda S & E_B - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Quando $S=0$, si riduce al problema agli autovettori di una base ortonomale.

H_2^+ e molecole omonucleari

• Approssimazione LCAO

Sin ora abbiamo avuto il formalismo dei legami molecolari, per capire l'origine affrontiamo il prob. di Schrödinger elettr. nel pot. dei nuclei fissi.

$$\hat{h}^e(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} ; \hat{h}^e(\vec{r}, \vec{R}) \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R}) = E_i^e(R) \psi_i^e(\vec{r}, \vec{R})$$

Come primo appross. supponiamo di sviluppare lo stato fond. $|1\rangle$ e il 1° st. eccitato $|1'\rangle$ di \hat{h}^e nella più piccola base di autostati elettronici:
lo stato $|1\rangle$ relativo all'atomo di H isolato con nucleo in R_A
lo stato $|1'\rangle$ relativo all'atomo di H isolato con nucleo in R_B

$$\begin{cases} \langle \vec{r} | 1 \rangle = \psi_{10}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_A|} \\ \langle \vec{r} | 1' \rangle = \psi_{10}(\vec{r} - \vec{R}_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_B|} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \text{L'app. LCAO consiste nell'approssimare} \quad \begin{cases} |1\rangle \approx |1\rangle = C_A^0 |1\rangle + C_B^0 |1' \rangle \\ |1'\rangle \approx |1'\rangle = C_A^1 |1\rangle + C_B^1 |1' \rangle \end{cases}$$

Appross.
LCAO
(Linear Combi-
nation of Atomic
Orbitals)

La base utilizzata è detta "minima", un orbitale $1s$ per ogni atomo è il minimo possibile per rappresentare la molecola.

• Base né ortogonale né completa

I due stati atomici di base minima sono normalizzati ma non ortogonali perché sono autostati di atomi in posizioni diverse e il prodotto scalare S dipende dalla distanza internucleare R , $|1\rangle \equiv |1'\rangle$ se $R=0$ e $S=1$, invece se $R \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$

$$\langle A | \hat{h}^e | 1 \rangle = \langle B | \hat{h}^e | 1' \rangle = E(R) \leq -\frac{1}{2}$$

Infatti, $E(R) = -\frac{1}{2}$ se $R=\infty$ perché diventano H separati, in genere è $< -\frac{1}{2}$

$$\text{perché } \hat{h}^e = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} = \hat{h}_A^e - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} = h(\text{atomo isolato A}) - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|}$$

$$\text{oppure } \hat{h}^e = \hat{h}_B^e - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}_B|} = h(\text{atomo isolato B}) - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}_B|}$$

$$\text{Calcoliamo, ad esempio, } \langle A | \hat{h}^e | 1 \rangle = \langle A | \hat{h}_A^e | 1 \rangle - \langle A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} | 1 \rangle = -\frac{1}{2} - \int d^3 r \psi_{10}^2(\vec{r} + \vec{R}_A) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} = -\frac{1}{2} - (\text{positivo}) < -\frac{1}{2}$$

$$\text{Se } R \rightarrow 0 \Rightarrow \langle A | \hat{h}^e | 1 \rangle \rightarrow -\frac{1}{2} \quad (\text{ground state dell'elio})$$

$$\langle A | \hat{h}^e | 1' \rangle = \langle B | \hat{h}^e | 1 \rangle = -t(R) \leq 0$$

$$\text{Infatti: } \langle A | \hat{h}^e | 1' \rangle = \langle A | \hat{h}_B^e | 1' \rangle - \langle A | \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}_B|} | 1' \rangle = \left(-\frac{1}{2}\right) \langle A | 1' \rangle - \int d^3 r \psi_{10}^2(\vec{r} - \vec{R}_B) \frac{\psi_{10}(\vec{r} + \vec{R}_B)}{|\vec{r} + \vec{R}_B|} < 0$$

$\langle A|A \rangle = \langle B|B \rangle = 1$ perché sono stati normalizzati di due atomi di H

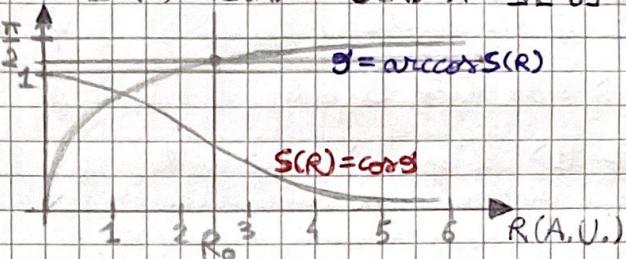
$$0 < \langle A|B \rangle = \langle B|A \rangle = S(R) < 1$$

\Rightarrow l'eq. nucleare generalizzata è

$$\begin{bmatrix} E(R) - \lambda & -t(R) - \lambda S(R) \\ -t(R) - \lambda S(R) & E(R) - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

E, t, S dipendono da R ,

$$S(R) = (1 + R + \frac{1}{3} R^2) e^{-R}$$



Si potrebbe risolvere il problema $2 \times 2 \forall R$, si può procedere in altro modo.

• Uso della simmetria per molecole omonucleari

Nel caso di H_2^+ (e delle molecole biameriche mononucleari), scambiare A e B lascia l'hamiltoniana invariata: spostando l'origine nel centro della molecola, lo scambio dei nuclei equivale ad applicare l'operatore parità alla coordinata elettronica.

Dunque le s.f. di \hat{P} sono le e.f. di \hat{P} con autovalori ± 1

Con due autof. 1s dell'idrogeno si possono fare solo una combinazione pari e una dispari, $|g\rangle$ e $|u\rangle$.
È stato lo simmetria rotta \hat{P} , avendo solo due flussi di base, non abbiamo coeff. da varicare \Rightarrow le comb. $|u\rangle$ e $|g\rangle$ sono le migliori appross. dei primi due e.s. della molecola H_2^+ .

$$\begin{cases} |g\rangle = |A\rangle + |B\rangle = |g\rangle \\ |1\rangle = |A\rangle - |B\rangle = |u\rangle \end{cases}$$

Va però determinato il rapporto fra i suoi coefficienti (che saranno 1 e -1), questi stati non sono ancora normalizzati ma sono ortogonali per simmetria.

$$\text{La normalizzazione è quindi data da } C_A^0 = C_A^g = \frac{1}{\sqrt{2+2S(R)}} ; C_B^0 = C_B^g = \frac{1}{\sqrt{2+2S(R)}}$$

$$C_A^1 = C_A^u = \frac{1}{\sqrt{2-2S(R)}} ; C_B^1 = C_B^u = \frac{1}{\sqrt{2-2S(R)}}$$

oppure si possono non normalizzare e confrontare i valori medi che dipendono da R

$$E_g(R) = \frac{\langle g | \hat{h} | g \rangle}{\langle g | g \rangle} ; E_u(R) = \frac{\langle u | \hat{h} | u \rangle}{\langle u | u \rangle}$$

$$\Rightarrow V_{g,u}(R) = E_{g,u}(R) + \frac{1}{R} = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} + (1-\frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 + (1+R+\frac{1}{3}R^2)e^{-R}}$$

$$\text{con: } U_0 \leq U_u \forall R \\ \Rightarrow |g\rangle = |g\rangle \text{ n.t. fond} \\ \text{e } |1\rangle = |u\rangle$$

Si trova aggiungendo all'energia media elettronica $E_{g,u}(R)$ la repulsione internucleare $\frac{1}{R}$ è una buona appross. per lo stato fondamentale, la diff di energia è bassa e non si sposta molto il minimo

• Stato legante e antilegante

Sarà avendo una luce minima di un solo orbitale per atomo, è buono per lo stato fondamentale.

Per lo st. leg. esiste un minimo di energia minore dell'energia di atomo isolato implica che, in H_2^+ , H_2^+ sia legato

$\Rightarrow |1g\rangle = |g\rangle$ è lo stato legante

Per lo stato $|1u\rangle$, l'oppo è quasi esatto perché $|1u\rangle$ i diversi e nel centro della molecola $|1u\rangle$ e l'oppo LCAO coincidono poiché entrambi nulli, un vincolo in più da rispettare.

Un è sempre maggiore dello stato fondamentale e dell'energia di atomo isolato (0 del grafico) ed è monotono decrescente, quindi non ha un minimo.

Quindi nello stato $|u\rangle$ la molecola non è legata, se lo molecole passasse da $|g\rangle$ a $|u\rangle$ per assorbimento di un fotone, la molecola si dissocierebbe in $P + H$

Le funzioni d'onda legante e antilegante sono

$$\psi_g^e(\vec{r}) = \phi_g(\vec{r}) = \langle \vec{r} | g \rangle, \quad \psi_u^e(\vec{r}) = \phi_u(\vec{r}) = \langle \vec{r} | u \rangle$$

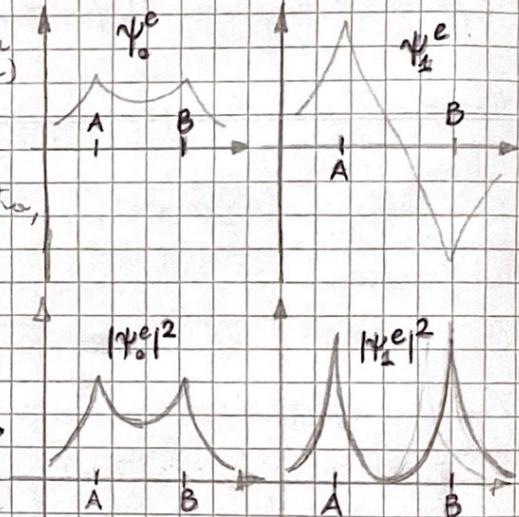
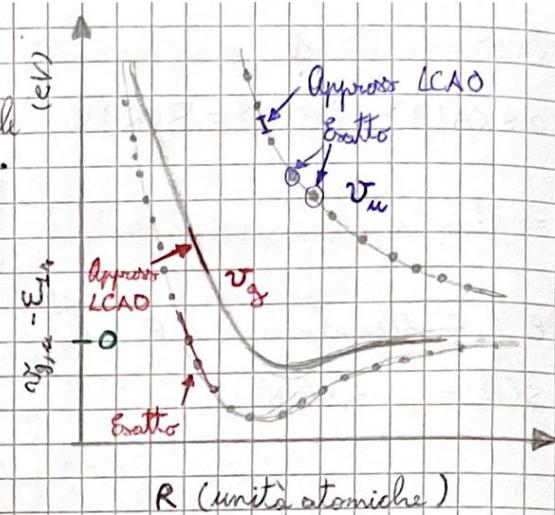
Nello stato legante la densità di probabilità è tutta dello stesso segno e la prob. di trovare l'elettrone in mezzo ai due nuclei è più alta rispetto a quella di trovarlo fuori.

Nell'antileg. la dens. di prob. cambia segno e la prob. di trovare l'elettrone è maggiore fuori.

L'addensamento delle cariche in mezzo ai nuclei (tipico di legame covalente) è alla base della stabilità della molecola, e quindi della formaz. del legame.

E due stati studiati hanno simmetria cilindrica, nelle molecole biatomiche, ma è la presen. del mom. ang. elettronico lungo l'asse molecolare, si corrisponde a questi stati moleculari è attribuita la nomenclatura $\sigma, \pi, \delta, \dots$

E due stati costruiti con gli orbit. σ hanno $m_c = 0 \Rightarrow$ stati σ_g e σ_u / δ_g e δ_u



- Passaggio da una base non ortonormale a una ortonormale

Consideriamo i due orbitali $|A\rangle, |B\rangle$ non ortogonali

$$\langle A|B \rangle = S(R), \quad \langle A|\hat{h}^e|A \rangle = \langle B|\hat{h}^e|B \rangle = E_{1s} + J(R) = E(R).$$

$$\langle A|\hat{h}^e|B \rangle = \langle B|\hat{h}^e|A \rangle = E_{1s} S(R) - (1+R) \bar{e}^R = -t(R) < 0$$

Il problema associato ad \hat{h}^e è

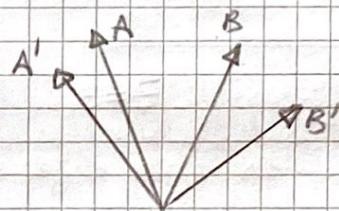
$$\begin{vmatrix} E-\lambda & -t-\lambda S \\ -t+\lambda S & E-\lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda_{\pm} = E_{g,u}(R) = \frac{E(R) \mp t(R)}{1 \mp S(R)}$$

$$J(R) = -\langle A|\frac{1}{|r-R_B|}|A \rangle = -\langle B|\frac{1}{|r-R_A|}|B \rangle = \frac{1}{R} ((1+R) \bar{e}^{-2R} - 1) < 0$$

Ortogonalizzazione di Löwdin: maximizza lo sovrappos.

tra orbitali di partenza e arrivo

$$\begin{cases} |A'\rangle = \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |A\rangle - \frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |B\rangle \\ |B'\rangle = -\frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |A\rangle + \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} |B\rangle \end{cases}$$



Che tendono ad $|A\rangle$ e $|B\rangle$ per $R \rightarrow \infty$ ($S \rightarrow 0$), per $R \rightarrow 0$ ($S \rightarrow 1$) gli atomi si sovrappongono e la transorm. è singolare

Con i nuovi orbitali $E'(R) = \frac{E(R) + S(R)t(R)}{1 - S^2(R)}$; $t'(R) = \frac{t(R) + S(R)E(R)}{1 - S^2(R)}$

$\Rightarrow E$ dunque, essendo $\langle A'|B' \rangle = 0$, diagonalizzando \hat{h}^e si ottiene

$$E_{g,u}(R) = E'(R) \mp t'(R); \quad \begin{cases} |g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A'\rangle + |B'\rangle) \\ |u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A'\rangle - |B'\rangle) \end{cases}; \quad E'(R) \mp t'(R) = \frac{E(R) \mp t(R)}{1 \pm S(R)}$$

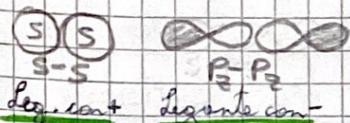
- Stati con $\lambda > 0$

Fino alla molecola H_2 si possono usare solo orbitali s , quindi $\lambda = 0$ sempre, ma se si vogliono rappresentare molecole come B_2, C_2 , ho bisogno di includere nella base l'CAO degli orbitali $2p$, dunque $\lambda > 0$

- Tipi di legame: 5

Gli stati molecolari possono essere descritti in termini della proiez. del momento elettronico lungo l'asse molecolare \Rightarrow Stati $g, u, \sigma, \pi, \delta, \dots$. Gli stati con $\lambda > 0$ sono sempre doppi perché hanno proiezione ± 1 .

Quali stati in una molecola mononucleare possono fare un legame 5?



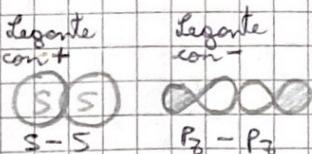
Sono gli unici legami 5 in una molecola mononucleare.

In base a + o - nello somma crea leg. e antilegante

40

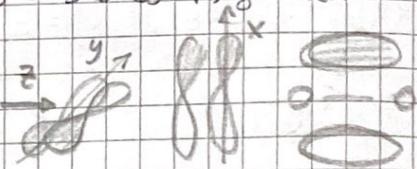
Ligami G e π

Nelle molec. mononuc. gli unici legami G si possono ottenere con S-S e $P_z - P_z$



Nel caso $P_z - P_z$ il legante è col-, unghiale, nel caso S-S è col+, gerade.

Il legame π si può formare con la somma di due orbitali $P_x - P_x$, $P_x = Re(P_{m=1})$ o $P_y - P_y$, $P_y = Re(P_{m=-1})$



Il legame π è meno forte del legame G perché la densità è nella zona in cui il potenziale è meno attrattivo.

$$P_{2n} = P_{m=0} = \cos\theta, \quad P_{m=\pm 1} = \sin\theta \text{ e } i\theta$$

Diagramma di Li_2

Il litio possiede $Z=3$ ed Li_2 neutro è ben descritto dalla base minima formata da orbitali $1s$ e $2s$ degli atomi isolati.

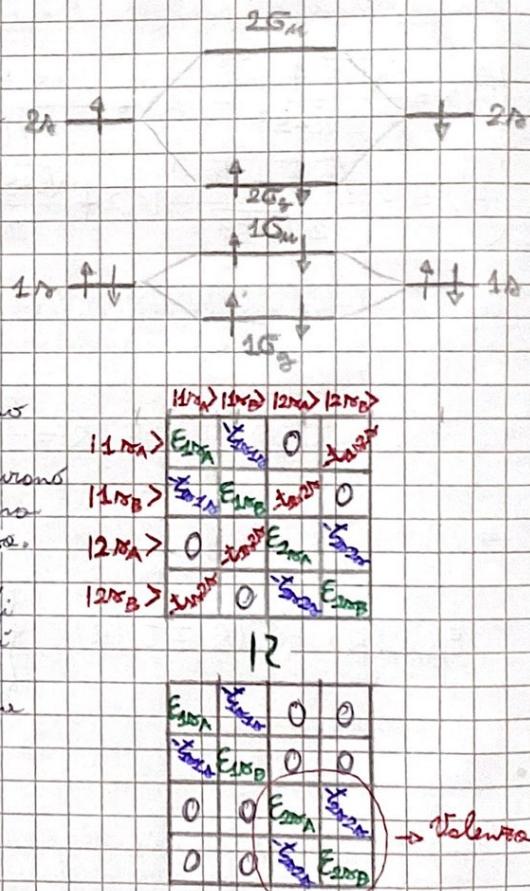
Per arrivare a tale diagramma impieghiamo due passaggi

► (Anche per molecole itronucleari)

Sfruttando la grande dist. in energia (e quindi la diversa localizzazione vicino ai rispettivi nuclei) fra gli stati del core ($1s$) e di valenza ($2s$), si trascurano gli elementi di matrice dell'hamiltoniano off-diagonali fra stati di core e valenza.

Fra gli stati di core di A e B gli elem. di matrice off-diagonali sono piccoli e gli stati di core sono comp. occupati

⇒ Il contrib. degli stati di core al legame chimico è trascurabile e costituisce solo gli stati di valenza.



► Solo per molecole mononucleari:

Sfruttando la simmetria di h_c (invariante sotto scambio di nuclei, quindi autovalori pari o dispari) si ottiene:

$$\begin{array}{c} E_{1s} - t_{1s1s} \quad 0 \quad 0 \\ t_{1s1s} \quad E_{1s} \quad 0 \quad 0 \\ 0 \quad 0 \quad E_{2s} - t_{2s2s} \\ 0 \quad 0 \quad t_{2s2s} \quad E_{2s} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} & 1s\sigma_g & 1s\sigma_u & 1s\sigma_g & 1s\sigma_u \\ 1s\sigma_g & E_{1s} - t_{1s1s} & 0 & 0 & 0 \\ 1s\sigma_u & 0 & E_{1s} + t_{1s1s} & 0 & 0 \\ 1s\sigma_g & 0 & 0 & E_{2s} - t_{2s2s} & 0 \\ 1s\sigma_u & 0 & 0 & 0 & E_{2s} + t_{2s2s} \end{array}$$

Valenza

• Modello di molecola biatomico eteronucleare

Nel caso di molecola eteronucleare, $E_A = \langle A | \hat{h}^e | A \rangle \neq E_B = \langle B | \hat{h}^e | B \rangle$,

WLOG sia $E_A < E_B$, consideriamo E_A, E_B, t come parametri

Supponiamo per semp. che i due orbitali siano ortogonali $\Rightarrow S(R) = 0$

\Rightarrow Il modello della molecola biat eteronuc. corrisp a $\begin{bmatrix} E_A - \lambda & -t \\ -t & E_B - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ che viene dal principio variazionale

$$\Rightarrow \begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{E_A + E_B}{2} - t \sqrt{1 + \left| \frac{E_A - E_B}{2t} \right|^2} = E_0 & ; \quad \frac{C_0^0}{C_A^0} &= \frac{E_A - E_B}{2t} + \sqrt{1 + \left| \frac{E_A - E_B}{2t} \right|^2} \\ \lambda_1 &= \frac{E_A + E_B}{2} + t \sqrt{1 + \left| \frac{E_A - E_B}{2t} \right|^2} = E_1 & ; \quad \frac{C_1^1}{C_A^1} &= \frac{E_A - E_B}{2t} - \sqrt{1 + \left| \frac{E_A - E_B}{2t} \right|^2} \end{aligned}$$

$$\Delta E = \lambda_1 - \lambda_0 = 2t \sqrt{1 + \left| \frac{E_A - E_B}{2t} \right|^2}$$

L'ortogonalità $S=0$ non fa perdere generalità perché si può già partire da stati ortogonali, altrimenti avremmo t invece che t senza cambiamenti

Si è ottenuto uno stato legante con $\lambda_0 < E_A$, coefficienti di stesso segno e $|C_A^0| > |C_B^0|$, uno stato antilegante con $\lambda_1 > E_B$, coeff. di segno opposto e $|C_A^1| > |C_B^1|$

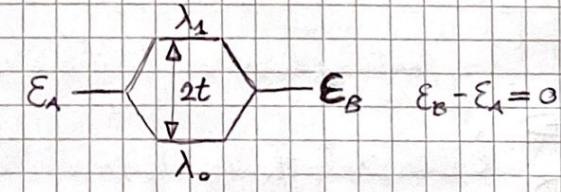
Se $t \rightarrow 0$, quindi gli atomi sono molto distanti (o si sovrappongono poco le funzioni d'onda), non ci crea il legame e la soluzione dà i due atomi isolati. In questo caso, t deve essere piccolo rispetto a $|E_A - E_B|$, ovvero $|E_A - E_B| \gg 2t$

Se $\Delta E \approx 2t$ o minore, il legame è fortemente covalente, se invece $|E_A - E_B| \gg 2t$, i livelli legante e antilegante sono molto distanti e si riconoscono i due atomi isolati con una perturbazione dovuta a t , la situazione è di tipo ionico.

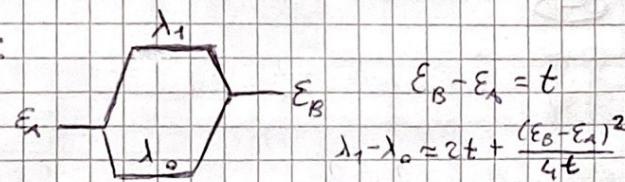
\Rightarrow La formazione di due stati diversi da quelli di pertinenza dipende dal

$$\text{rapporto } \left| \frac{t}{E_B - E_A} \right|$$

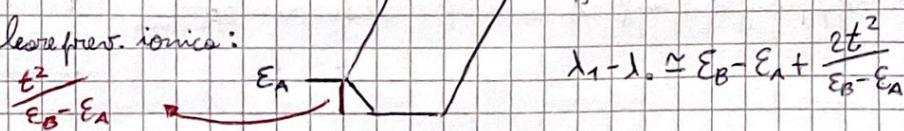
▪ Molecola mononucleare covalente: $E_A \xrightarrow{\Delta} E_B \quad E_B - E_A = 0$



▪ Molecola eteronucleare prevalent. covalente:



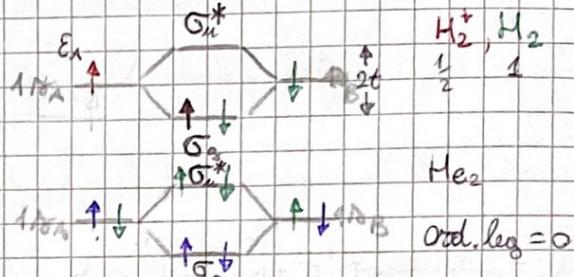
▪ Molecola eteronucleare prev. ionica:



• Modello a più elettroni

Per elaborare un modello a più elettroni si utilizza il metodo di Hartree applicato a una molecola LCAO: campo medio e riempimento degli orbitali secondo Pauli.

Sfruttando il riempimento allo Pauli, si può elaborare il concetto di **ordine di legame**, mediante il quale si osserva che H_2^+ è più legato di H_2 e invece H_2^- non si forma.



Per gli atomi della II riga non basta un orbitale $1s$ per atomo, ad esempio per il litio servono gli orbitali $2s$.

Finché al litio gli orbitali sono σ \Rightarrow la proiez. del mom. angolare lungo l'asse molecolare è 0 , ma può accadere che $\Lambda \neq 0$ se verranno utilizzati gli orbitali $2p$.

In Na_2 i $3p$ sono vuoti, i $2p$ sono pieni, per cui la situazione è simile al litio.

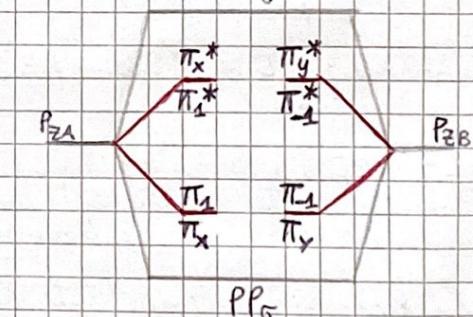
• Legami p-p e p-p*

Supponiamo che gli orbitali p siano ben separati dagli orbitali s , in tal caso si possono formare due tipi di legami:

■ $PP\sigma$ e $PP\sigma^*$

Si forma a partire dagli orbitali p_z , i due p_z possono essere combinati in due modi:

- $P_{zA} - P_{zB}$  $\Rightarrow PP\sigma$ forte
- $P_{zA} + P_{zB}$  $\Rightarrow PP\sigma^*$ debole



■ $PP\pi$ e $PP\pi^*$

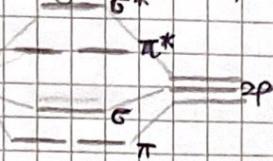
Si formano a partire dagli orbitali x e y :

►  È l'orbitale π_x legante, meno legante del σ

►  È l'orbit. π_x^* antilegante

► Altri due orbitali uguali si formano a partire degli orbit. p_y

In genere però gli s influenzano i p e viceversa



• Orbitali ibridi

Se non si pretende di avere e.r. di l ed l_2 , si ottengono e.r. di $\hat{J}L$ combinazioni di e.r. di l e l_2 , conviene usare c.l. di orbitali

$$|P_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|P_{m=-1}\rangle - |P_{m=1}\rangle)$$

$$|P_y\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} (|P_{m=-1}\rangle + |P_{m=1}\rangle)$$

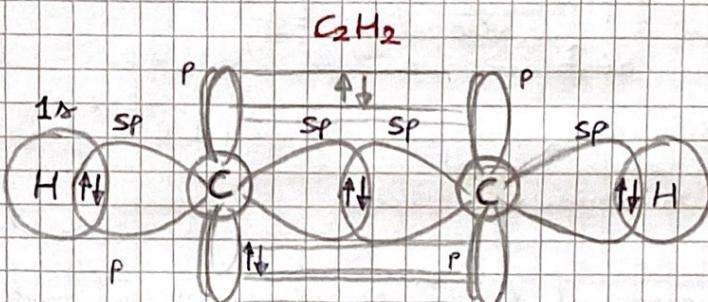
$$|P_z\rangle = |P_{m=0}\rangle$$

■ SP (C_2H_2)

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle + |P_z\rangle)$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle - |P_z\rangle)$$

$|P_x\rangle$, $|P_y\rangle$ invariati



■ SP_2 (C_6H_6 , grafite)

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |P_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |P_y\rangle$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |P_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |P_y\rangle$$

$$|\gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |P_y\rangle$$

$$|P\rangle = |P_z\rangle$$

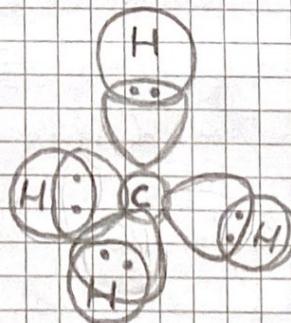
■ SP_3 (CH_4 , diamante)

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |P_x\rangle + |P_y\rangle + |P_z\rangle)$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle - |P_x\rangle - |P_y\rangle + |P_z\rangle)$$

$$|\gamma\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + |P_x\rangle - |P_y\rangle - |P_z\rangle)$$

$$|\delta\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle - |P_x\rangle + |P_y\rangle - |P_z\rangle)$$



- Ordine di legame: (<# eltr leganti - # eltr antileganti>) $\frac{1}{2}$

Molecole poliatomiche cicliche

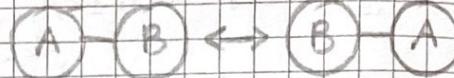
• Dimero mononucleare

L'ham. \hat{h} è invariante sotto rot. gli e.v. di \hat{h} sono anche autost. della rot.

\Rightarrow gli e.v. sono le radici dell'unità ± 1

\Rightarrow e.v. di \hat{h} pari o dispari

$\Rightarrow \hat{h}$ si divide in DUE blocchi



Autost. $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \pm |2\rangle)$ con e.v. $E \mp t$

• Trimero mononucleare

L'ham. \hat{h} è inv. sotto rot. di $\frac{1}{3}2\pi$

gli e.v. di \hat{h} sono e.v. dello rotor. di $\frac{2}{3}\pi$

\Rightarrow gli e.v. sono le radici dell'unità $1, e^{\pm \frac{2}{3}\pi i}$

\Rightarrow gli e.v. di \hat{h} appartengono a quei 3 e.v.

$\Rightarrow \hat{h}$ si divide in 3 blocchi



Nel caso part. di H_3^{++} , se sviluppo gli stati molecolari in una base minima di 3 stati atomici, questa simmetria è sufficiente a determinare i coefficienti:

Autostati $\frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle)$, $\frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + e^{\frac{2}{3}\pi i}|2\rangle + e^{-\frac{2}{3}\pi i}|3\rangle)$; $\frac{1}{\sqrt{3}}(|1\rangle + e^{-\frac{2}{3}\pi i}|2\rangle + e^{\frac{2}{3}\pi i}|3\rangle)$

con e.v.

$E - 2t$

$E + t$

$E + t$

• Catena mononucleare di N atomi

L'ham. \hat{h} è invariante sotto rot. di $\frac{2}{N}\pi$; $\hat{R}_{\frac{2}{N}\pi}|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle$; $\hat{R}_{\frac{2}{N}\pi}^N = 1$

$\lambda = e^{\frac{2m\pi i}{N}}$, $m = -\frac{N-1}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N-1}{2}$ (N dispari)

Si ottengono N st. ortog. di Hilbert ortog. non comuni da elem. di matrice hamiltoniana.

Gli autostati dell'ham. sono classificabili con il numero quantico $\lambda = e^{\frac{2m\pi i}{N}}$

Se (SE!) uso una base di N st. atomici $|1\rangle, \dots, |N\rangle$, la simmetria

determina compl. gli autostati:

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{\frac{2\pi i}{N}mn} |n\rangle, \quad m = -\frac{N-1}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N-1}{2}$$

$n \in \{0, 1, \dots, N-1\}$

autov. : $E - 2t \cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right) - 2t' \cos\left(\frac{4\pi m}{N}\right) - 2t'' \cos\left(\frac{6\pi m}{N}\right) - \dots, m = \frac{N-1}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N-1}{2}$

Approssimazione di "tight binding" a primi vicini: $t \neq 0, t' = t'' = \dots = 0$

\Rightarrow Autov. $E - 2t \cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right); m = -\frac{N-1}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N-1}{2}$; se N pari, $m = -\left(\frac{N}{2}-1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N}{2}$

• Matrice hamiltoniana e e.v. per $N=3$

$$\begin{bmatrix} \epsilon & -t & -t \\ -t & \epsilon & -t \\ -t & -t & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{3}} \\ e^{-\frac{2\pi i m\pi}{3}} \end{bmatrix} = \left(\epsilon - 2t \cos \frac{2m\pi}{3} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{3}} \\ e^{-\frac{2\pi i m\pi}{3}} \end{bmatrix}$$

Altro modo per scrivere: $\hat{H} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{3}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{3}} \end{bmatrix} = \left(\epsilon - 2t \cos \frac{2m\pi}{3} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{3}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{3}} \end{bmatrix}$

• Matrice hamiltoniana e e.v. per $N=4$

$$\begin{bmatrix} \epsilon & -t & -t' & -t \\ -t & \epsilon & -t & -t' \\ -t' & -t & \epsilon & -t \\ -t & -t' & -t & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{6\pi i m\pi}{4}} \end{bmatrix} = \left(\epsilon - 2t \cos \frac{2m\pi}{4} - 2t' \cos \frac{4m\pi}{4} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{6\pi i m\pi}{4}} \end{bmatrix}$$

L'opposto di tight binding avviene se si trascura t'

Aprossimando

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon & -t & 0 & -t \\ -t & \epsilon & -t & 0 \\ 0 & -t & \epsilon & -t \\ -t & 0 & -t & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{6\pi i m\pi}{4}} \end{bmatrix} = \left(\epsilon - 2t \cos \frac{2m\pi}{4} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{4}} \\ e^{\frac{6\pi i m\pi}{4}} \end{bmatrix}$$

• Matr. ham. e.e.v. per N generico + opposto di tight binding a primi vicini

$$\begin{bmatrix} \epsilon & -t & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -t \\ -t & \epsilon & -t & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -t & \epsilon & -t & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots \\ -t & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -t & \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{N}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{N}} \\ \cdots \\ e^{\frac{2(N-1)\pi i m\pi}{N}} \end{bmatrix} = \left(\epsilon - 2t \cos \frac{2m\pi}{N} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ e^{\frac{2\pi i m\pi}{N}} \\ e^{\frac{4\pi i m\pi}{N}} \\ \cdots \\ e^{\frac{2(N-1)\pi i m\pi}{N}} \end{bmatrix}$$

OSS: Salvo $m=0$, gli stati sono tutti degeneri a coppie.

Se avessimo $N_{orb} > 1$ per atomo invece che 1 orb./at., m sarebbe ancora un buon numero quantico, ma il # tot di stati elettronici della catena di N atomi sarebbe $N \times N_{orb}$ (con N), e avremmo N_{orb} diversi e.r. ed e.v. di che da determinare diagonalizzando una matrice $N_{orb} \times N_{orb}$ (con N stato solo e una sola energia determinata dalla sola simmetria di rot. discreta dell'hamiltoniano).

46

• Benzeno

■ Un orbitale per nito

Explicitiamo gli orbitali molecolari per $N=6$:

$$|\alpha_{m=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle);$$

$$|\alpha_{m=+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|1\rangle + e^{i\frac{\pi}{3}}|2\rangle + e^{2i\frac{\pi}{3}}|3\rangle - |4\rangle + e^{4i\frac{\pi}{3}}|5\rangle + e^{5i\frac{\pi}{3}}|6\rangle);$$

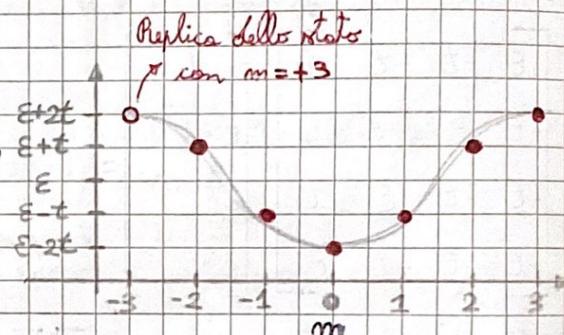
$$|\alpha_{m=-1}\rangle = |\alpha_{m=1}\rangle^*$$

$$|\alpha_{m=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|1\rangle + e^{2i\frac{\pi}{3}}|2\rangle + e^{4i\frac{\pi}{3}}|3\rangle + |4\rangle + e^{8i\frac{\pi}{3}}|5\rangle + e^{10i\frac{\pi}{3}}|6\rangle);$$

$$|\alpha_{m=-2}\rangle = |\alpha_{m=2}\rangle^*$$

$$|\alpha_{m=3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|1\rangle - |2\rangle + |3\rangle - |4\rangle + |5\rangle - |6\rangle)$$

In approssimazione di primi vicini, i livelli energetici si dispongono sulla funzione coseno nell'intervallo $[\varepsilon - 2t, \varepsilon + 2t]$, ciò vale \forall valore di N

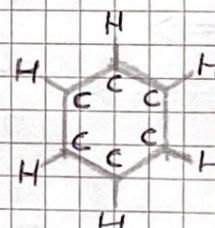


■ Più orbitali per nito

Sinora abbiamo considerato un solo atomo per vertice, un orbitale per atomo e un elettrone per orbitale.

Il benzene, in realtà, è costituito da 12 atomi.

Supponiamo che il core $1s$ non partecipi agli stati molecolari, allora una base minima di orbitali atomici deve includere, per ogni unità CH , gli orbitali di valenza del carbonio (1 orb. $2s$ e 3 orb. $2p$) e l'orb. $1s$ dell'idrogeno $\Rightarrow 5$ orbitali \forall unità CH .



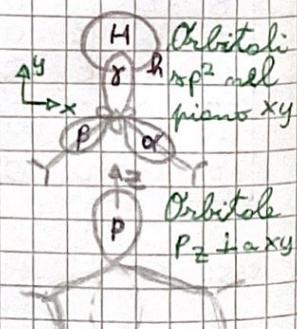
Al posto dei 4 orbitali $2s, 2p$ del carbonio, si usano i 3 orbitali ibridi sp^2 .

Abbiamo in tutto 30 orbitali atomici

$\&$ 30 orb. molecolari che diagonalizzano l'ham. elettronica saranno c.l. dei 30 orb. atomici, ogni orbitale sarà doppianente degenero e potrà ospitare 2 elettroni.

Vogliamo poi diagonalizzare l'ham elettr. (allo Hartree) basandosi sull'appross a elettroni indipendenti, riempire 15 orbitali molecolari più bassi in energia e lasciare vuoti i 15 più alti.

Obliamo diagonalizzare uno 30×30 , la simmetria semplifica il problema ma non lo risolve completamente.



■ Risoluzione del problema

Si combinano, nei due volte, gli orbitali atomici dello stesso tipo di ogni "angolo", formando per tutti i 5 tipi di orbitali, degli orbitali molecolari "intermedi" $|M\rangle$, essi sono simmetrici e e.g. della simmetria esagonale ma non dell'hamiltoniana, ma lo rendono diagonale a blocchi:

$$|M_\alpha(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2}{6}mn\pi i} |\alpha_n\rangle$$

$$|M_\beta(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2}{6}mn\pi i} |\beta_n\rangle$$

$$|M_\gamma(mv)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2}{6}mn\pi i} |\gamma_n\rangle$$

$$|M_\delta(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2}{6}mn\pi i} |\delta_n\rangle$$

$$|M_h(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{\frac{2}{6}mn\pi i} |h_n\rangle$$

In ciascuna delle equazioni, un orbitale $|M_\alpha(m)\rangle$ ne rappresenta se dello stesso tipo, tanto quanti i valori di m ($0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$)

Gli orbitali sono e.g. delle rotaz. multiple di $\frac{2\pi}{6}$, due di essi con m diverso sono ortogonali e non hanno elem. di matrice di \hat{h}

$$\Rightarrow \langle M_I(m) | M_J(m) \rangle = S_{mm} S_{IJ}(m)$$

$$\langle M_I(m) | \hat{h}^\dagger | M_J(m') \rangle = S_{mm'} H_{IJ}(m')$$

Dove I e J possono assumere i valori $\alpha, \beta, \gamma, \delta, h$

$$S_{IJ}(m) = \sum_{n=1}^6 \langle I_n | J_m \rangle e^{\frac{2}{6}m(n-1)\pi i}$$

$$H_{IJ}(m) = \sum_{n=1}^6 \langle I_n | \hat{h}^\dagger | J_m \rangle e^{\frac{2}{6}m(n-1)\pi i}$$

Valgono, quindi, le relazioni

che si ottengono sfruttando il fatto che sull'anello gli interi sono definiti moduli 6 e gli elem. di matrice fra orb. localizzati dipendono solo dalla pos. relativa degli atomi coinvolti:

$$H_{IJ}(m) = \langle M_I(m) | \hat{h}^\dagger | M_J(m) \rangle = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \sum_{n'=1}^6 \langle I_n | \hat{h}^\dagger | J_{n'} \rangle e^{\frac{2}{6}m(n'-n)\pi i} = \boxed{\text{FUNZIONA}} =$$

$$= \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \sum_{p=1}^6 \langle I_n | \hat{h}^\dagger | J_{n+p-1} \rangle e^{\frac{2}{6}m(p-1)\pi i} = \boxed{\text{CREDICI}}$$

$$= \sum_{p=1}^6 \langle I_1 | \hat{h}^\dagger | J_{m+p-1} \rangle e^{\frac{2}{6}m(p-1)\pi i} = \sum_{p=1}^6 \langle I_1 | \hat{h}^\dagger | J_p \rangle e^{\frac{2}{6}m(p-1)\pi i}$$

\Rightarrow Il problema 30×30 mi è ridotto in 6 problemi 5×5

È ragionevole prendere tutti gli orbitali atomici normalizzati e ortogonali fra loro, esclusi gli elementi di matrice di sovrapposizione $S_{\alpha\beta} = \langle \alpha_1 | \beta_1 \rangle$ ed equivalenti e gli elementi $S_{gh} = \langle \delta_1 | h_1 \rangle$ ed equivalenti.

Per l'ham., oltre agli elem. diagonali $E_I = \langle I_n | \hat{h}^\dagger | I_n \rangle$, ha senso prendere diversi da 0 solo gli elem. corrisp. agli elem. che abbiamo assunto non nulli

della matrice di sovrapp., cioè $M_{\alpha\beta} = \langle \alpha_1 | \hat{h}^\dagger | \beta_1 \rangle = -t_{CC_6}$, $H_{\delta\delta} = \langle \delta_1 | \hat{h}^\dagger | \delta_1 \rangle = -t_{CH_6}$ ed equivalenti

48

vanno inoltre presi diversi da 0 gli integr. a primi vicini degli orbitali p_z ,

$$H_{pp} = \langle p_1 | \hat{h}^e | p_2 \rangle = -t_{pp\pi} \text{ ed equiv.} \quad \text{Dove valere } t_{CH} > t_{CC} \gg t_{pp\pi} > 0$$

P	α	β	γ	δ	P	α	β	γ	δ
P	1	0	0	0	0	$E_p - 2t_{pp\pi} \cos(2\pi \frac{m}{6})$	0	0	0
α	0	1	S_α	0	0	0	$E_{p\alpha} - t_{CC}$	0	0
β	0	S_α	1	0	0	0	$-t_{CC} E_{p\alpha}$	0	0
γ	0	0	0	1	$S_{\delta\gamma}$	0	0	$E_{p\gamma} + t_{CH}$	0
δ	0	0	0	$S_{\delta\gamma}$	1	0	0	0	$-t_{CH} E_\delta$

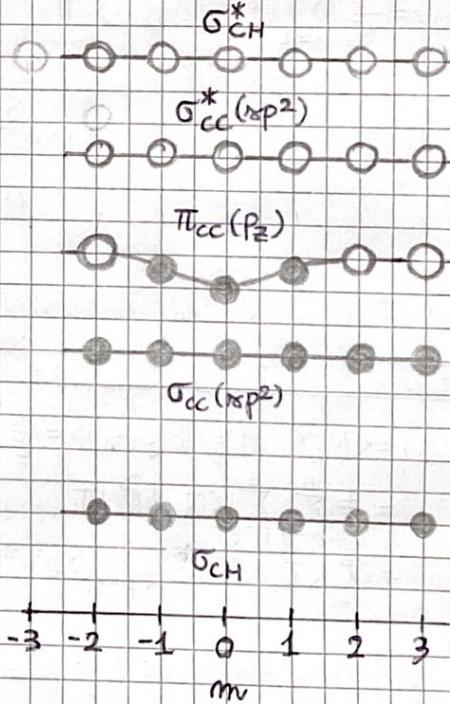
Da ciò derivano le energie degli orb. molec., i legami σ_{CC} e σ_{CH} sono legami tra primi vicini e covalenti.

Il legame π_{CC} coinvolge i sei atomi del carbonio, dendo luogo ad uno stato delocalizzato su tutto l'anello del benzene.

Riempiendo i 15 orb. più bassi, gli ultimi 6 elettroni riempiono i tre stati più bassi fra i 6 stati π_{CC} derivanti dagli orbitali p_z del carbonio ($m = -1, 0, 1$).

Le uniche energie che dipendono da m sono quelle degli orb. molecolari π derivanti dai legami π carb-carb e quindi dagli orb. p_z del carb.

Dei 6 stati π , solo i tre più bassi in energia ($m = -1, 0, 1$) sono occupati



Ovvero, in una catena lineare periodica si passa a, la f.d. d'onda di un elettrone, nello spaz. x della catena, si scrive sempre come il prodotto tra un'onda piana e^{ikx} di # d'onda $k e(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ e una funz. periodica $u_{m,k}$ tale che $u_{m,k}(x+a, y, z) = u_{m,k}(x, y, z)$

- Limite per N che tende a infinito

Se N cresce conviene introdurre un passo reticolare "a" e un numero d'onda $K_m = \frac{2\pi m}{Na}$

Ci sono N valori int. di $m \Rightarrow K_m = \frac{2\pi m}{Na} \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$, prima zona di Brillouin, il # di K int. (nella prima zona di Br.) è uguale a N .

Ad ogni numero quant. m è anche associato la lunghezza d'onda $\lambda_m = \frac{2\pi}{K_m}$

- Teorema di Bloch

Se una ham. \hat{h} commuta con $\hat{R}_{2\pi/N}$, gli e.v. di \hat{h} sono e.v. di $\hat{R}_{2\pi/N}$; gli e.v. di $\hat{R}_{2\pi/N}$ sono le radici dell'unità $e^{\frac{2\pi i m}{N}}$, quindi gli e.v. di \hat{h} sono classificati dal #quant. m che individua N sottosp. ortogonali.

- Corollario 1

Negli N sottosp. identificati da m esistono infiniti e.v. di \hat{h} che possono essere ordinati in ordine crescente di energia con un altro #quant., n .

$$\hat{h}|m,m\rangle = E_{n,m}|m,m\rangle; \hat{R}_{2\pi/N}|m,m\rangle = e^{2\pi i m \frac{\pi}{N}}|m,m\rangle \text{ con } E_{1,m} < E_{2,m} < E_{3,m} \dots$$

- Corollario 2

i) Sia \hat{h} l'ham. di un elettr. soggetto a N nuclei d' M posti ai vertici di un poligono regolare

ii) Se usi per lo sviluppo di \hat{h} una base di N atomi ψ

\Rightarrow la simmetria di rot. dell'ham. determina compl. gli e.v. di \hat{h}

iii) Se invece gli atomi non sono d'idrogeno e la base minima richiede $N_{orb} > 1$ orbitali / vertice, la simm. semplifica il problema ma bisogna diagonalizzare N matrici $N_{orb} \times N_{orb}$, una / m .

Gli N_{orb} e.v. ed e.v. saranno le migliori appross. di $|m,m\rangle$ e $E_{n,m}$ (le N_{orb} più basse in energia)

- Corollario 3

Sia N grande, $K = K(m) = \frac{2\pi m}{Na} \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ (praticam. continuo)

$$\Rightarrow \hat{h}|m,k\rangle = E_{n,k}|m,k\rangle; \hat{T}_a|m,k\rangle = e^{ika}|m,k\rangle, \text{ dove } \hat{T}_a \text{ è l'op. che trasla la}$$

costanza di un passo a . Se $\vec{r} = (x, y, z)$ è la posiz. dell'elettrone, $\langle \vec{r} | \hat{T}_a | m, k \rangle = \Psi_{n,k}(\vec{r})$

è la f. d'onda; vale $\langle \vec{r} | \hat{T}_a | m, k \rangle = \Psi_{n,k}(x+a, y, z)$

$$\Rightarrow \hat{h}|\Psi_{n,k}(\vec{r})\rangle = E_{n,k}\Psi_{n,k}(\vec{r}); \Psi_{n,k}(x+a, y, z) = e^{ika}\Psi_{n,k}(x, y, z)$$

$$\Rightarrow \frac{\Psi_{n,k}(x+a, y, z)}{e^{ika}} = \frac{\Psi_{n,k}(x, y, z)}{e^{ika}} = \mu_{n,k}(x, y, z) \quad \begin{matrix} \text{è una funz. spazial. periodica} \\ \text{per cui vale } \mu_{n,k}(x+a, y, z) = \mu_{n,k}(x, y, z) \end{matrix}$$