

h

Chimica Fisica Magistrale

Docente
Silvia Orlandi

Appunti di lezione

Redattore:
Alessandro Suprani
alessandro.suprani@studio.unibo.it

Indice

I	Orlandi	2
1	Modellazione Molecolare: Introduzione e Concetti Fondamentali	2
1.1	Componenti della Modellazione Molecolare	2
1.1.1	Scelta del Modello e della Tecnica Computazionale	2
2	Forze Intermolecolari	2
2.1	Interazioni Elettrostatiche e Distribuzione di Carica	3
2.2	Interazione carica-carica	3
2.3	Momento di Dipolo e Polarizzabilità	3
2.3.1	Interazione di Keesom (Dipolo permanente - Dipolo permanente)	4
2.4	Induzione di Debye (Dipolo Permanente - Dipolo indotto)	5
2.5	Interazioni di London (Dipolo indotto-Dipolo indotto)	5
2.6	Le interazioni di Van del Waals	5
II	Spettroscopia	7
1	Primo	7

Parte I

Orlandi

1 Modellazione Molecolare: Introduzione e Concetti Fondamentali

La modellazione molecolare è uno strumento fondamentale per calcolare le proprietà di molecole troppo complesse per essere analizzate manualmente. Sebbene sia possibile teorizzare le interazioni molecolari, l'esperimento rimane il riferimento finale, poiché non possiamo sempre essere certi se un eventuale errore risieda nella teoria, nell'esperimento stesso, o in entrambi. Per questo motivo, è cruciale disporre di un metodo che consenta di simulare molecole e le loro interazioni, poiché le simulazioni fungono da ponte tra i modelli teorici e i dati sperimentali.

Le simulazioni molecolari possono dimostrare l'inadeguatezza di un modello oppure testare l'affidabilità di una teoria. Si rivelano particolarmente utili quando le condizioni sperimentali sono difficili da replicare o quando l'esperimento reale non è facilmente attuabile. Nelle teorie scientifiche, le simulazioni permettono di valutare la bontà della teoria stessa.

1.1 Componenti della Modellazione Molecolare

La modellazione molecolare si compone di due elementi fondamentali: il **modello molecolare** e la **tecnica computazionale** utilizzata. È importante notare che non studiamo il sistema reale, ma un suo modello. Pertanto, la scelta di un modello adeguato è essenziale: un modello è valido finché riesce a riprodurre fedelmente il comportamento del sistema reale.

Un **modello** è una descrizione idealizzata di un sistema, espressa attraverso strumenti matematici, che diventa la base per comprendere, calcolare e prevedere il comportamento del sistema stesso. In generale, i modelli molecolari si dividono in:

- **Modelli atomistici:** rappresentano con dettaglio elevato tutti gli atomi coinvolti.
- **Modelli a grana grossa:** condensano i dettagli atomistici in gruppi (ad esempio, cilindri o altre forme semplificate) caratterizzati da proprietà fondamentali come carica, polarità e dimensioni.

Esiste anche una terza categoria, i **modelli quantomeccanici**, che offrono un livello di dettaglio ancora più elevato, considerando esplicitamente anche gli elettroni.

1.1.1 Scelta del Modello e della Tecnica Computazionale

I modelli a grana grossa sono spesso preferiti per la loro minore complessità computazionale, ma se realizzati correttamente possono comunque fornire informazioni utili. In questi modelli, ogni molecola è rappresentata da una particella rigida con una forma semplice, utile per comprendere il *packing* molecolare (come le molecole si organizzano nello spazio).

La scelta della tecnica computazionale dipende dalla scala temporale e dalla dimensione del sistema in esame. Se l'interesse è rivolto a fenomeni che si sviluppano su tempi lunghi (secondi o decimi di secondo) e coinvolgono sistemi di grandi dimensioni, si ricorre spesso a modelli a grana grossa e tecniche come il **Monte Carlo**. Per fenomeni che avvengono su scale temporali più brevi e sistemi più piccoli, si utilizzano invece metodi come la **dinamica molecolare**. Quando si considerano scale ancora più ristrette, si applicano modelli **quantomeccanici**.

2 Forze Intermolecolari

La scelta del modello si basa principalmente sulla comprensione delle forze intermolecolari. Queste forze sono deboli nei gas, rilevanti nei liquidi e molto forti nei solidi. Le principali interazioni intermolecolari sono:

1. **Interazioni repulsive** (principio di Pauli).
2. **Interazioni coulombiane** (tra cariche di segno opposto).

3. **Forze di Van der Waals** (interazioni tra dipoli).

4. **Legami a idrogeno** (interazioni dipolo-dipolo).

Ogni interazione ha un *range di effetto* differente: le interazioni repulsive, ad esempio, hanno un raggio d'azione molto limitato, mentre quelle di Van der Waals si estendono su un raggio più ampio.

2.1 Interazioni Elettrostatiche e Distribuzione di Carica

Le interazioni intermolecolari sono influenzate dalla distribuzione della carica elettrica nelle molecole. Le molecole possono essere descritte come distribuzioni di cariche positive (nuclei) e negative (elettroni), la cui densità di carica può essere calcolata attraverso metodi quantistici, tecniche di diffrazione a raggi X o microscopi a forza atomica (AFM).

La densità elettronica di una molecola A può essere calcolata elevando alla seconda la funzione della onda elettronica:

$$\rho_{\text{el}}^A(\mathbf{r}) = n_A \int |\Phi_0^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{n_A})|^2 d\mathbf{r}'_2 \dots d\mathbf{r}'_{n_A}$$

Aggiungendo la carica puntuale nucleare Z_α , la densità di carica della molecola A risulta essere

$$\rho_{\text{tot}}^A(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) - \rho_{\text{el}}^A(\mathbf{r})$$

Con \mathbf{r} coordinata generica e \mathbf{R}_{α} coordinata del nucleo. Quindi l'interazione elettrostatica tra due entità A e B è:

$$U = \int \int \rho_{\text{tot}}^A(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_{\text{tot}}^B(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

L'interazione elettrostatica tra due atomi può essere espressa come una sommatoria di termini coulombiani, dove ogni termine rappresenta la differenza tra densità nucleare ed elettronica attorno all'atomo.

$$\sum_i \sum_j \frac{Q_i^A Q_j^B}{D_{iA,jB}}$$

2.2 Interazione carica-carica

Le forze intermolecolari si basano sull'interazione elettrostatica tra cariche. Si segue la legge di Coulomb e quindi l'energia potenziale tra due cariche Q_1 e Q_2 a distanza D è:

$$U = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D}$$

risulta chiaro che se le cariche hanno segno opposto, l'energia potenziale è negativa e diminuisce man mano che si avvicinano. In un mezzo con costante dielettrica $\epsilon > 1$, la forza elettrostatica è ridotta.

2.3 Momento di Dipolo e Polarizzabilità

La proprietà che caratterizza molte interazioni intermolecolari è il **momento di dipolo**, misurato in Coulomb-metro o Debye. Questo momento descrive la separazione delle cariche all'interno di una molecola.

$$\mu = Qd$$

Ma se più di due cariche sono presenti bisogna integrare la densità di carica ρ su tutto il volume della molecola, dando così la definizione di **momento di dipolo**

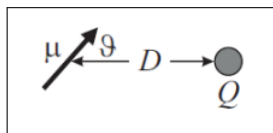
$$\vec{\mu} = \int \rho_e(\vec{r}) \vec{r} dV$$

Interazione Carica - Dipolo fisso

L'energia potenziale di una carica con un momento di dipolo è

$$U = -\frac{Q\mu\cos\delta}{4\pi\epsilon_0 D^2}$$

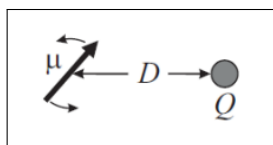
con δ angolo di avvicinamento della carica e μ direzione della carica come riportato in **Figura 2.3**.



Interazione Carica - Dipolo mobile

Una molecola con dipolo è di norma parecchio mobile. Se il dipolo è libero di ruotare ed è vicino ad una carica positiva, tende a ruotare fino a orientare il suo polo negativo verso la carica positiva, contemporaneamente le fluttuazioni termiche lo allontanano da un orientamento perfetto. Quindi in media, rimane un orientamento preferenziale netto e il dipolo viene attratto dalla carica, ma il raggio delle interazioni si riduce. L'energia potenziale media risulta essere quindi:

$$U = \frac{Q^2\mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^4}$$



2.3.1 Interazione di Keesom (Dipolo permanente - Dipolo permanente)

Due dipoli liberi di ruotare si attraggono dato che preferiscono orientarsi in modo da avere le cariche opposte dirimpetto

$$U = -\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^6}$$

L'interazione di Keesom diminuisce all'aumentare della temperatura, dato che i movimenti termicamente indotti dei dipoli permanenti disordinano il loro allineamento reciproco. Notare la dipendenza della distanza alla 6 (D^6)

Interazione Carica - molecola non polare

Quando una carica si avvicina a una molecola priva di un momento dipolare induce uno spostamento di carica nella molecola non polare, creando così un momento dipolare **indotto** che interagisce con la carica.

$$U = -\frac{Q^2\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 D^4}$$

Dobbiamo quindi definire la polarizzabilità. La **polarizzabilità** (α) misura la facilità con cui una molecola può essere distorta elettricamente e dipende dalla sua dimensione. Più un atomo è grande, meno sono trattenuti saldamente gli elettroni esterni e più facilmente il guscio elettronico può essere distorto da un campo elettrico. Si misura in $C^2 m^2 J^{-1}$.

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

Dove E è l'intensità del campo elettrico creato dalla carica. In molti casi, si utilizza il **volume di polarizzabilità**, che è paragonabile al volume della molecola.

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

2.4 Induzione di Debye (Dipolo Permanente - Dipolo indotto)

Una molecola polare (con un dipolo permanente μ) può interagire con una molecola polarizzabile (con una polarizzabilità α). Questo succede perchè il dipolo permanente può indurre un momento di dipolo nella molecola polarizzabile. Il dipolo indotto segue poi il cambiamento di orientamento del dipolo permanente. Il dipolo indotto interagisce con il dipolo permanente della prima molecola e se è libero di ruotare, l'energia libera di Helmholtz risulta essere

$$U = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6}$$

Nota come **Interazione/induzione di Debye**. E' una interazione sempre attrattiva e non dipende dalla T. Notare la dipendenza dalla distanza alla sesta (D^6).

2.5 Interazioni di London (Dipolo indotto-Dipolo indotto)

Le molecole non polari interagiscono principalmente attraverso le **forze di dispersione** (o forze di London), che derivano da fluttuazioni istantanee della distribuzione di carica. Anche se queste fluttuazioni sono di breve durata, producono comunque interazioni attrattive significative. Avendo due molecole con energia di ionizzazione I_1 e I_2 le dispersioni di London possono essere approssimate a

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

Le interazioni di dispersione crescono in funzione della polarizzabilità delle molecole coinvolte. Queste interazioni si verificano tra tutti gli atomi e le molecole, incluse quelle non polari. Poiché sono attrattive a qualsiasi distanza, le interazioni di dispersione contribuiscono alla stabilizzazione delle molecole rispetto ai loro atomi costitutivi, favorendo le fasi condensate rispetto a quelle gassose e, in generale, promuovendo la formazione di strutture e materiali più densi. Notare la dipendenza dalla distanza alla sesta (D^6).

2.6 Le interazioni di Van der Waals

La somma aritmetica delle interazioni di Keesom, Debye e London è nota come **interazione di Van der Waals**, che ha un range d'azione limitato (dovuto alla dipendenza dalla distanza alla sesta (D^6) per tutti e tre i caratteri) ed è **sempre attrattiva**. In genere le forze di London risultano essere quelle più dominanti.

	Dipole moment ↑ μ (D)	polarizability ↑ $\alpha/4\pi\epsilon_0$ (10^{-30}m^3)	ionization energies ↑ $h\nu$ (eV)	C_{orient} Keesom	C_{ind} Debye	C_{disp} London	C_{total}	C_{exp}
He	0	0.2	24.6	0	0	1.2	1.2	0.86
Ne	0	0.40	21.6	0	0	4.1	4.1	3.6
Ar	0	1.64	15.8	0	0	50.9	50.9	45.3
CH ₄	0	2.59	12.5	0	0	101.1	101.1	103.3
HCl	1.04	2.7	12.8	9.5	5.8	111.7	127.0	156.8
HBr	0.79	3.61	11.7	3.2	4.5	182.6	190.2	207.4
HI	0.45	5.4	10.4	0.3	2.2	364.0	366.5	349.2
CHCl ₃	1.04	8.8	11.4	9.5	19.0	1058	1086	1632
CH ₃ OH	1.69	3.2	10.9	66.2	18.3	133.5	217.9	651.0
NH ₃	1.46	2.3	10.2	36.9	9.8	64.6	111.2	163.7
H ₂ O	1.85	1.46	12.6	95.8	10.0	32.3	138.2	176.2
CO	0.11	1.95	14.0	0.0012	0.047	64.0	64.1	60.7
CO ₂	0	2.91	13.8	0	0	140.1	140.1	163.6
N ₂	0	1.74	15.6	0	0	56.7	56.7	55.3
O ₂	0	1.58	12.1	0	0	36.2	36.2	46.0

L'espressione per le interazioni di van der Waals risulta essere quindi:

$$U_{vdW} = - \left[\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \right] \left[\frac{3\alpha_1\alpha_2\hbar v_1 v_2}{2(v_1 + v_2)} + \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + (\mu_1^2 + \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) \right]$$

Dove $\frac{3\alpha_1\alpha_2\hbar v_1 v_2}{2(v_1 + v_2)}$ è il contributo di London, $\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT}$ è il contributo di Keesom (notare la dipendenza dalla T), e $\alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1$ è il contributo di Debye. La costante di dispersione di London è correlabile ai parametri dell'equazione di stato di van der Waals (a e b)

$$(P + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

per la seguente equazione

$$C_{disp} = \frac{9}{4} \frac{ab}{4\pi^2 N_A^3}$$

Con N_A numero di Avogadro.

Un effetto particolare delle forze di London è l'**effetto di ritardo**, che si verifica quando le molecole sono a distanze superiori a 10 nm, causando un decadimento più rapido dell'energia di dispersione rispetto a quanto previsto dal classico modello di D^6 .

Parte II

Spettroscopia

1 Primo

Placeholder per quando inizieremo Spettroscopia ..