



Molecole

OBIETTIVI:

- Acquisire conoscenza della Teoria degli orbitali molecolari (**MO Theory**).
- Comprensione dei principi fisici alla base dei legami
- Identificare importanti proprietà delle molecole a partire dai diagrammi energetici

SOMMARIO

- ▶ Lo ione-molecola idrogeno
- ▶ Diagrammi MO
- ▶ Orbitali sigma e pi
- ▶ Molecole eteronucleari
- ▶ Molecole poliatomiche
- ▶ Molecole Coniugate
- ▶ Moti rotazionali nelle molecole
- ▶ Moti vibrazionali
- ▶ Transizioni elettroniche

Bibliografia

Capitolo 5 del libro Alonso-Finn
“Fundamental University Physics. III
Quantum and Statistical Physics”



Cosa è una molecola?

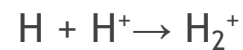
- ▶ Un gruppo di atomi legati insieme da qualche tipo di interazione
- ▶ Un gruppo di nuclei circondati da elettroni che rispettano le leggi quantomeccaniche

Entrambe le definizioni sono vere!

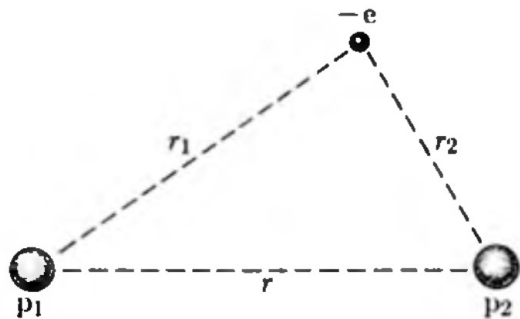
Quando due atomi sono combinati formando una molecola, gli elettroni più interni di ogni atomo sono praticamente inerti; solo quelli più esterni, detti di valenza, nelle sfere incomplete sono implicati nella formazione del legame chimico.

Lo ione-molecola Idrogeno H_2^+

- ▶ La più semplice delle molecole (due protoni + un elettrone). Si forma per interazione tra un atomo H e un protone:



- ▶ Una volta che la molecola si è formata non si può più assegnare quale era originariamente il protone o l'atomo: la molecola è descritta come un elettrone che si muove nel campo elettrico di 2 protoni separati da una distanza r .



P_1 e P_2 = 2 protoni
 r , r_1 e r_2 = distanze relative
 e^- = electrone

Stati stazionari di H_2^+

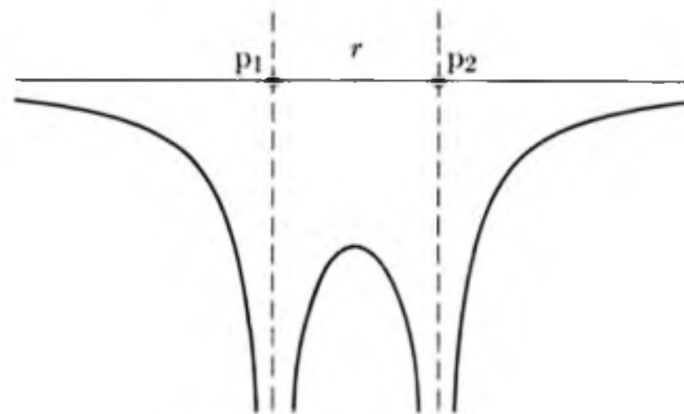
- ▶ Energia potenziale E_p :

Energia potenziale
attrattiva tra elettrone e
protoni

Energia potenziale
repulsiva tra i 2
protoni

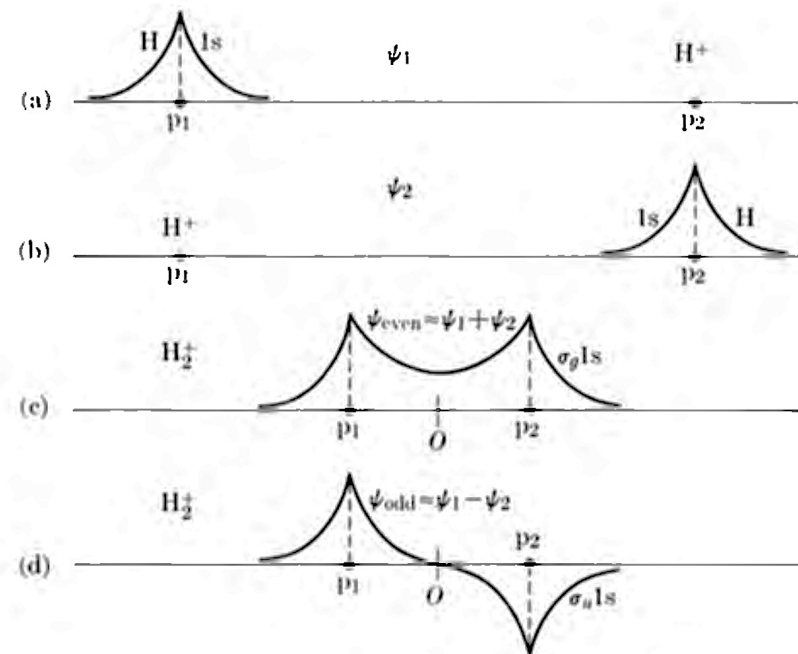
$$E_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\underbrace{-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}_{\text{Attrattiva}} + \frac{1}{r} \right)$$

- ▶ Energia potenziale elettronica lungo la congiungente dei 2 protoni (doppia buca di potenziale)



Funzioni d'onda atomiche e molecolari

- ▶ Caso (a): l'elettrone orbita attorno a P_1 , formando H atomico nello stato fondamentale 1s, e il protone P_2 molto lontano. In questo caso, la funzione d'onda elettronica è praticamente indisturbata da P_2 e coincide con la funzione H-1s function.
- ▶ Caso (b): l'elettrone orbita intorno a P_2 . Funzione d'onda H-1s attorno a P_2 .
- ▶ Al diminuire della distanza tra P_1 e P_2 , si forma la molecola e la funzione d'onda dell'elettrone è affetta dalla presenza dell'altro protone nelle vicinanze.
- ▶ La simmetria dell'energia potenziale elettronica suggerisce che la distribuzione di probabilità elettronica sarà anch'essa simmetrica.
- ▶ Considerando la condizione sulla simmetria, 2 possibili funzioni d'onda possono esistere: (c) e (d)



Funzioni d'onda di (a) H, H^+ , (b) H^+ , H, (c) e (d) della molecola H_2^+

Teoria dell'Orbitale Molecolare

- ▶ Per capire come due atomi formino una molecola, è essenziale conoscere la variazione spaziale della distribuzione di probabilità corrispondente a ciascuno stato del momento angolare elettronico.
- ▶ Teoria dell'orbitale molecolare descrive la struttura elettronica delle molecole considerando gli elettroni come distribuiti su orbitali molecolari (OM) che si estendono su tutta la molecola, anziché legati tra due specifici atomi. Questi OM si formano dalla combinazione lineare di orbitali atomici (LCAO), creando un orbitale di legame a bassa energia (stabilizzante) e un orbitale di antilegame a più alta energia (destabilizzante) per ogni coppia di orbitali atomici che si combinano.
- ▶ Questo metodo ci dice se una molecola è stabile o no:
 - Perché He_2 non è stabile?
- ▶ Ci permette anche di predire proprietà importanti delle molecole:
 - Paramagnetismo di O_2
 - Perché CO è un veleno?

Teoria degli orbitali molecolari

$$\Psi^{MO} = \sum_i c_i \psi_i^{AO}$$

- ▶ Sommatoria estesa a tutti gli orbitali atomici che si combinano insieme.
- ▶ I coefficienti c_i sono costanti che determinano il contributo dei singoli orbitali atomici all'orbitale molecolare
- ▶ I coefficienti c_i si determinano dalla condizione di normalizzazione

$$\int |\Psi^{MO}|^2 dr = 1$$

Teoria degli orbitali molecolari

- ▶ Per una molecola A-B

- ▶ Orbitale molecolare di LEGAME:

$$\Psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$$

- ▶ Orbitale molecolare di ANTILEGAME:

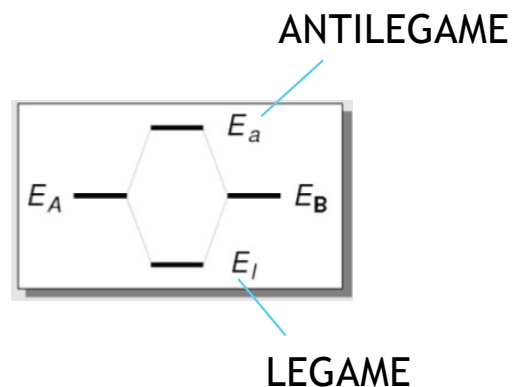
$$\Psi = c_A\psi_A - c_B\psi_B$$

- ▶ Condizioni perchè due OA possano combinarsi tra loro:

- ▶ ψ_A e ψ_B devono essere energeticamente vicini
- ▶ ψ_A e ψ_B devono essere sovrapponibili
- ▶ OA ha la stessa simmetria rispetto all'asse molecolare A-B



Teoria degli orbitali molecolari



1^a condizione: ψ_A e ψ_B devono essere energeticamente vicini

- ▶ Se la differenza $E_A - E_B$ è molto grande i livelli energetici degli OM risultanti coincidono praticamente con quelli degli OA e non si formano OM di legame.
- ▶ Gli OA non combinati costituiscono orbitali di non legame
- ▶ **CONSEGUENZA:** alla formazione degli orbitali molecolari concorrono solo gli orbitali di valenza perchè la differenza energetica con gli orbitali di core è troppo alta.

Teoria degli orbitali molecolari

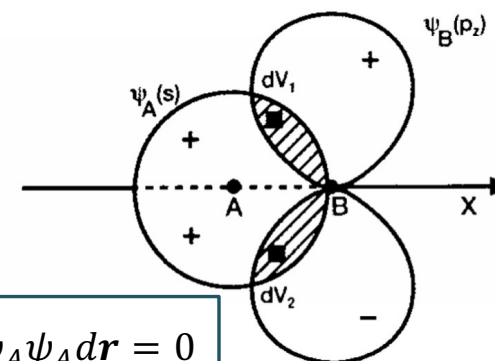
2^a condizione: ψ_A e ψ_B devono essere sovrapponibili

- ▶ I livelli energetici dei due OM risultano distinti da quelli propri degli OA componenti solo se l'integrale di sovrapposizione è diverso da zero

$$S = \int \psi_A \psi_B dr \neq 0$$

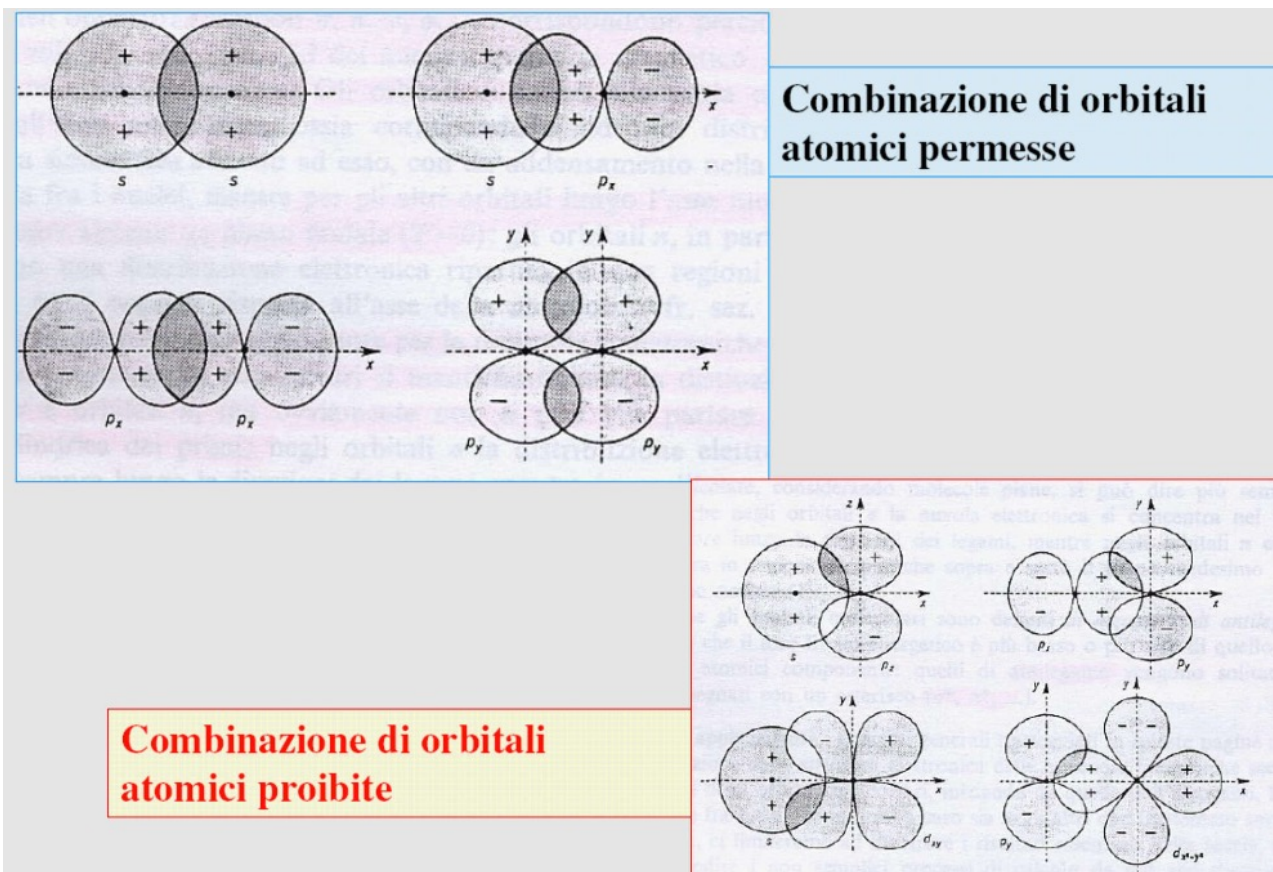
- ▶ Criterio della massima sovrapposizione: i due OA devono sovrapporsi il più possibile per dare OM.
- ▶ CONSEGUENZA: Se i due OA si sovrappongono ma l'integrale è =0 per ragioni di simmetria (3^a condizione) quella combinazione di orbitali atomici sarà proibita.

Integrale di sovrapposizione $S=0$ per $2s-2p_x$ e $2s-2p_z$



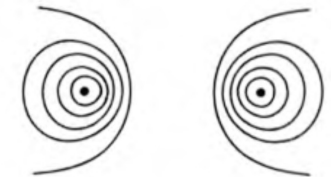
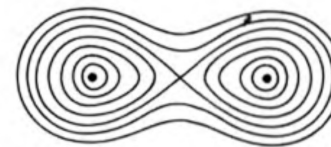
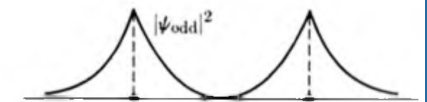
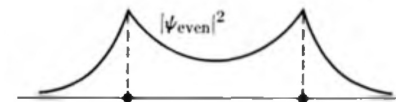
$$S = \int \psi_A \psi_B dr = 0$$

Teoria degli orbitali molecolari



Funzioni d'onda molecolari pari e dispari

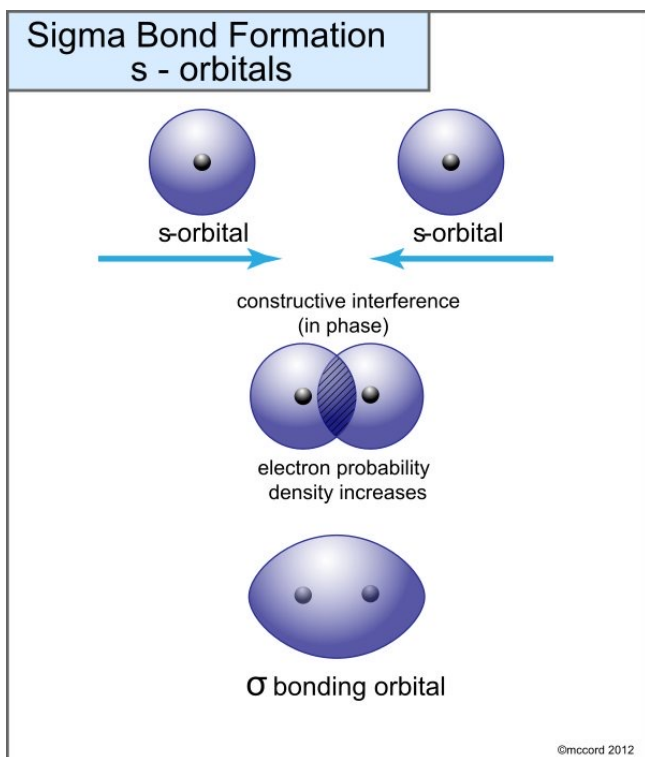
- ▶ La funzione d'onda di legame è pari (even) relativamente al centro della molecola: $\psi(-x) = \psi(x)$
- ▶ La funzione d'onda di antilegame è dispari (odd): $\psi(-x) = -\psi(x)$
- ▶ Nel caso della molecola H_2^+ , gli orbitali molecolari (ottenuti da combinazione di orbitali atomici s) si chiamano sigma: $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$
- ▶ ψ_{even} ha la massima probabilità di trovare l'elettrone nella regione tra i 2 protoni, mentre ψ_{odd} ha probabilità nulla tra i protoni.



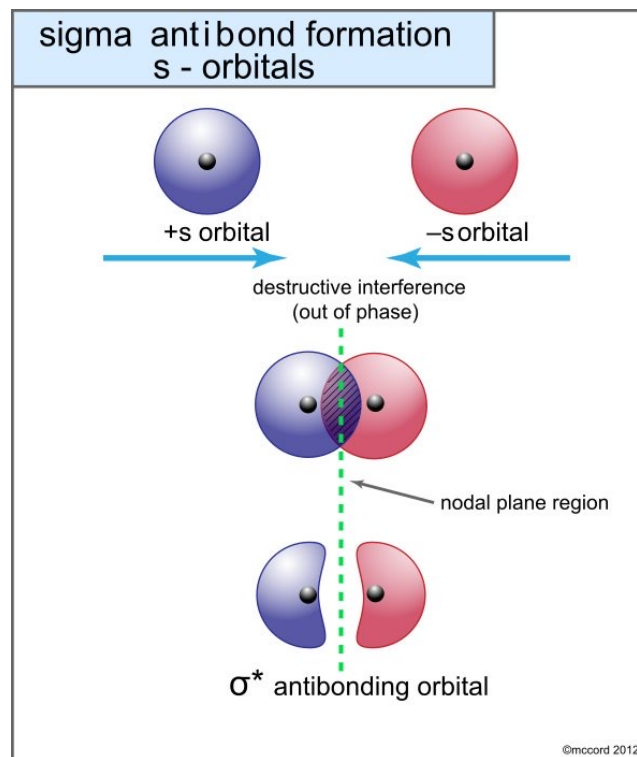
Probability density for even and odd MO of H_2^+ molecule along the lines joining the protons (top) and in a plane containing the two protons.

Orbitali σ e σ^*

Quando l'elettrone è tra i due protoni, li tiene insieme:
LEGAME (σ_g)



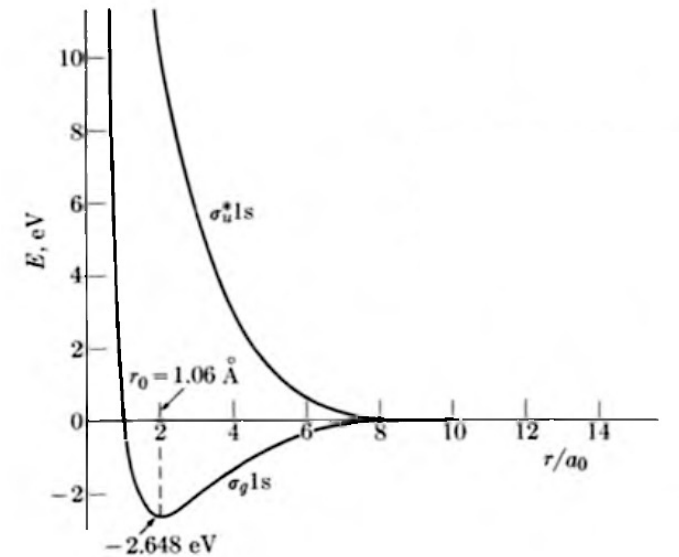
Se l'elettrone non è tra i due protoni:
ANTI-LEGAME (σ_u or σ^*)



L'energia di $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$

Consideriamo il caso dell'atomo di idrogeno e di un protone H^+ a distanza elevata.

- ▶ Siccome a grandi distanze la componente attrattiva e negativa dell'energia potenziale predomina su quella repulsiva, l'energia diminuisce al diminuire della distanza r .
- ▶ Per distanze più piccole della distanza r_0 , i protoni sono così vicini che anche nello stato $\sigma_g 1s$ la componente repulsiva dell'energia potenziale inizia a superare la componente attrattiva. Quindi per distanze più piccole di r_0 l'energia corrispondente allo stato ψ_{even} aumenta al diminuire della distanza.
- ▶ La curva di energia per $\sigma_g 1s$ o ψ_{even} ha un minimo a r_0 , che corrisponde alla separazione di equilibrio tra i due protoni e che rende possibile una configurazione stabile per lo ione molecola H_2^+ .
- ▶ La curva energetica per $\sigma_u 1s$ o ψ_{odd} non ha un minimo; e quindi non descrive nessuna configurazione stabile della molecola.



Esercizio 1:

calcolo dell'energia dello stato fondamentale di H_2^+

Usiamo il principio variazionale, secondo il quale in un sistema isolato, le configurazioni di equilibrio sono quelle e solo quelle per le quali è minima l'energia immagazzinata o dissipata nel sistema stesso.

L'operatore hamiltoniano dell'elettrone (in movimento) più i due protoni (fermi) è:

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

La funzione d'onda dell'orbitale molecolare è: $\Psi_{MO} \approx c_1 1s_A(r) + c_2 1s_B(r)$

Secondo il principio variazionale per trovare c_1 and c_2 bisogna minimizzare l'energia:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau} \quad \frac{\partial E}{\partial c_1^*} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2^*} = 0$$

Calcolo dell'energia dello stato fondamentale di H_2^+

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Integrale di scambio, misura quanto è favorevole la delocalizzazione dell'elettrone tra i due atomi

$$H_{AB} = H_{BA} = V_{AB}$$

Potenziale di scambio < 0

$$H_{AA} = H_{BB} = \varepsilon$$

Energia del 1s atomico, che è negativa per uno stato legato

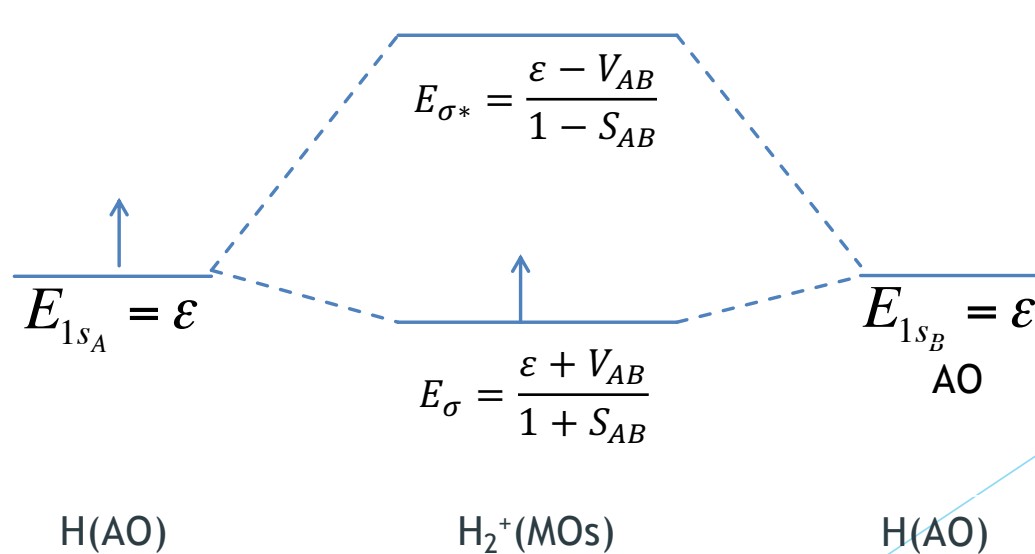
$$S_{AA} = S_{BB} = 1$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & V_{AB} \\ V_{AB} & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{BA} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Calcolo dell'energia dello stato fondamentale di H_2^+

Le soluzioni possibili sono $c_1 = \pm c_2$: $E = \frac{\epsilon \pm V_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$ $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A \pm 1s_B)$

Possiamo incorporare queste energie in un semplice diagramma MO o sequenza di livelli energetici:



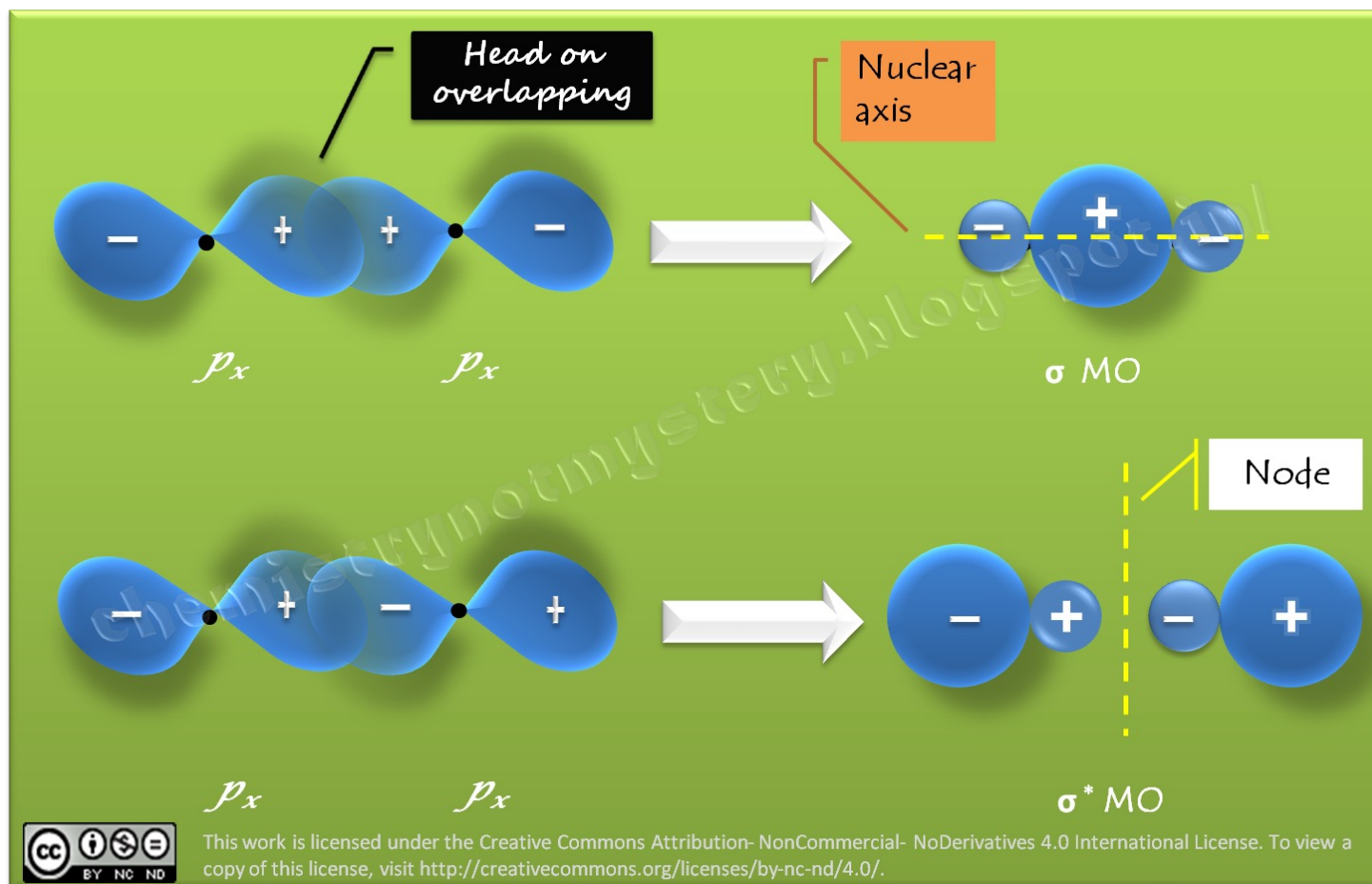
Orbitali molecolari di molecole biatomiche

- ▶ Se c'è più di un elettrone, il principio di esclusione di Pauli ci impone di tener conto dello spin e del moto orbitale dell'elettrone.
- ▶ Considerando che la congiungente dei due nuclei sia sull'asse z, la componente del momento angolare parallela all'asse z ha valori $L_z = m_l \hbar$, con $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Il segno determina il verso di rotazione, ma l'energia è la stessa. A seconda del valore di m_l si definiscono i seguenti orbitali molecolari:

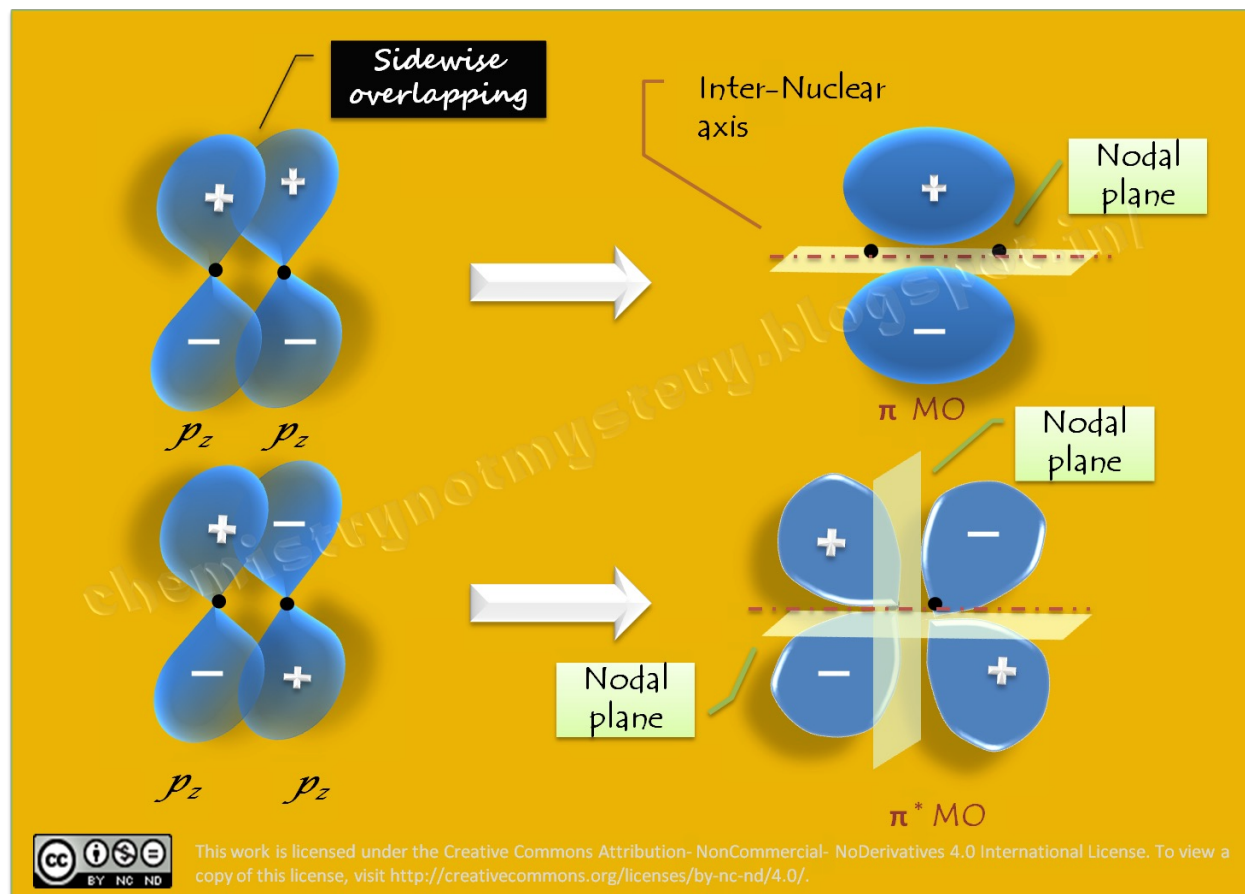
m_l	0	± 1	± 2	± 3
Symbol	σ	π	δ	ϕ

- ▶ In ognuno di questi stati, l'elettrone può avere spin su o giù. Quindi, eccetto per gli stati σ , tutti gli altri stati del momento angolare hanno una doppia degenerazione a causa del segno di m_l .

Combinazione di orbitali p coassiali



Combinazione di orbitali p longitudinali



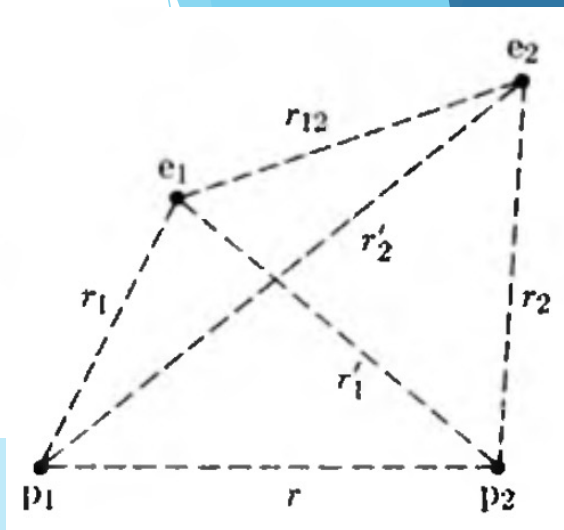
Configurazione elettronica di H_2

- ▶ Energia potenziale:

$$E_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\underbrace{-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_1'} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_2'}}_{\text{Termine attrattivo}} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r}}_{\text{Termine repulsive}} \right)$$

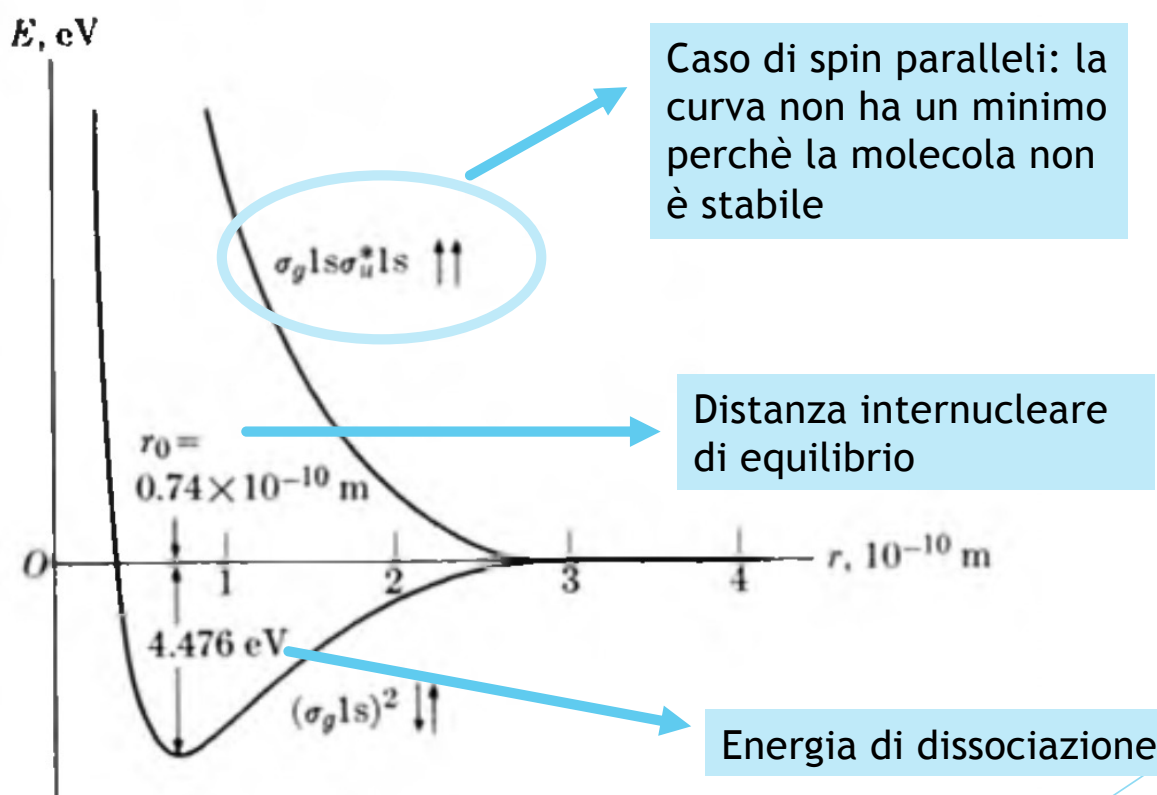
Termine attrattivo
Energia tra elettroni e protoni

Termine repulsive
energia tra i due protoni e i due elettroni




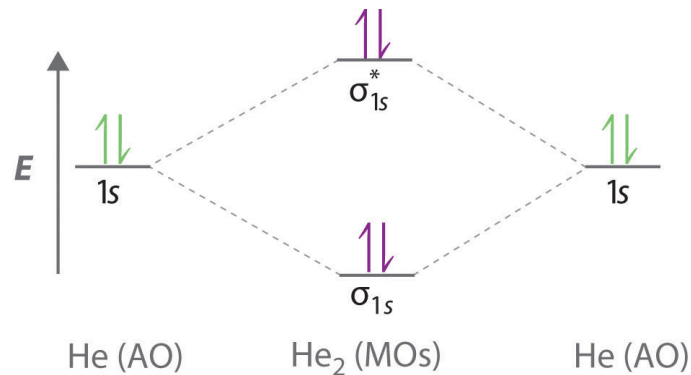
- ▶ Sappiamo dal caso di H_2^+ che lo stato di legame $\sigma_g 1s$ può ospitare due elettroni \Rightarrow MOLECOLA STABILE
- ▶ Per il principio di Pauli, due elettroni sullo stesso orbitale hanno spin diverso.
- ▶ Se lo spin fosse uguale, l'orbitale dev'essere diverso: un elettrone nel $\sigma_g 1s$ e l'altro nel $\sigma_u 1s$. Questo porta a una MOLECOLA INSTABILE

Energia molecolare vs. distanza internucleare (H_2)



Regole per i diagrammi OM

- ▶ I diagrammi OM mostrano la sequenza di livelli energetici in una molecola
- ▶ # MOs = # AOs
- ▶ Principio di Pauli: due elettroni non possono occupare lo stesso stato quantico e se si trovano nello stesso orbitale (stesso n, l, m_l), **devono avere spin opposti**, quindi ogni orbitale può avere max 2 elettroni
- ▶ Principio Aufbau (si comincia a riempire dagli orbitali più bassi)
- ▶ Regola di Hund (elettroni spaiati hanno spin parallelo) 
- ▶ Ordine di legame = (n. elettroni di legame - n. elettroni antilegame) / 2



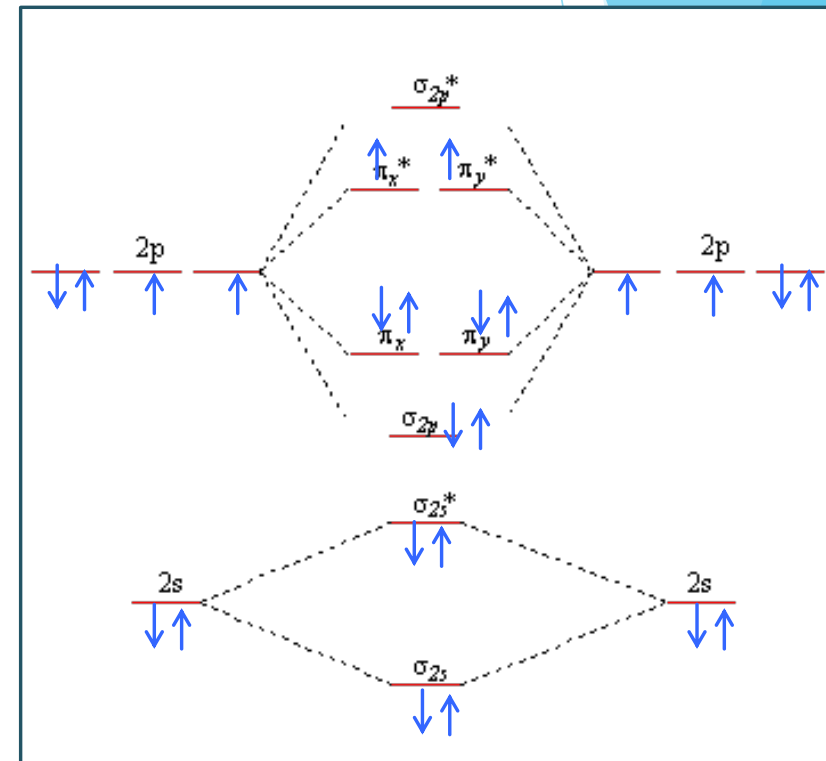
Perché He₂ non è stabile?

Ordine di legame di He₂ = 0

Questo spiega perché He è un gas monoatomico. Tuttavia si può formare una molecola eccitata di He₂ se un elettrone del $\sigma_u 1s$ passa sull'orbitale di legame $\sigma_g 2s$.

Diagramma OM per O₂

- L'orbitale di legame σ ha l'energia minore a causa dell'elevata sovrapposizione degli orbitali atomici
- Ordine di legame = $(8-4)/2 = 2$
- Gli elettroni sono fermioni, quindi la loro funzione d'onda totale (che include parte spaziale e parte di spin) deve essere antisimmetrica per scambio dei due elettroni. A causa della repulsione elettrica, gli elettroni tendono a stare lontani: funzione spaziale antisimmetrica, e quindi (per il principio di esclusione di Pauli) devono avere spin paralleli.
- Siccome il momento di spin risultante è 1 la molecola O₂ ha un dipolo magnetico permanente, per questo è un gas paramagnetico mentre la maggior parte dei gas omonucleari è diamagnetica.



Configurazione elettronica di molecole omonucleari diatomiche

- ▶ Energia di dissociazione e lunghezza di legame nello stato fondamentale
- ▶ La stabilità delle molecole dipende dal numero di elettroni di legame e di antilegame
- ▶ La stabilità di N_2 , O_2 , F_2 , e Ne_2 (misurata dall'energia di dissociazione) diminuisce perchè l'ordine di legame è 3, 2, 1, e 0, rispettivamente.

Molecule	Configuration								Dissociation energy, eV	Bond length, Å	Ground state
	$\sigma_g 1s$	$\sigma_g^* 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_g^* 2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_g 2p$	$\pi_g^* 2p$	$\sigma_u^* 2p$			
H_2^+	\uparrow								2.65	1.06	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$\uparrow\downarrow$								4.48	0.74	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow							3.1	1.08	$^2\Sigma_g^+$
He_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$							Not stable		$^1\Sigma_g^+$
Li_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$						1.63	2.67	$^1\Sigma_g^+$
Be_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					Not stable		$^1\Sigma_g^+$
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$				3.6	1.59	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$				3.6	1.31	$^1\Sigma_g^+$
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			7.37	1.09	$^1\Sigma_g^+$
O_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		5.08	1.21	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$		2.8	1.44	$^1\Sigma_g^+$
Ne_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Not stable		$^1\Sigma_g^+$

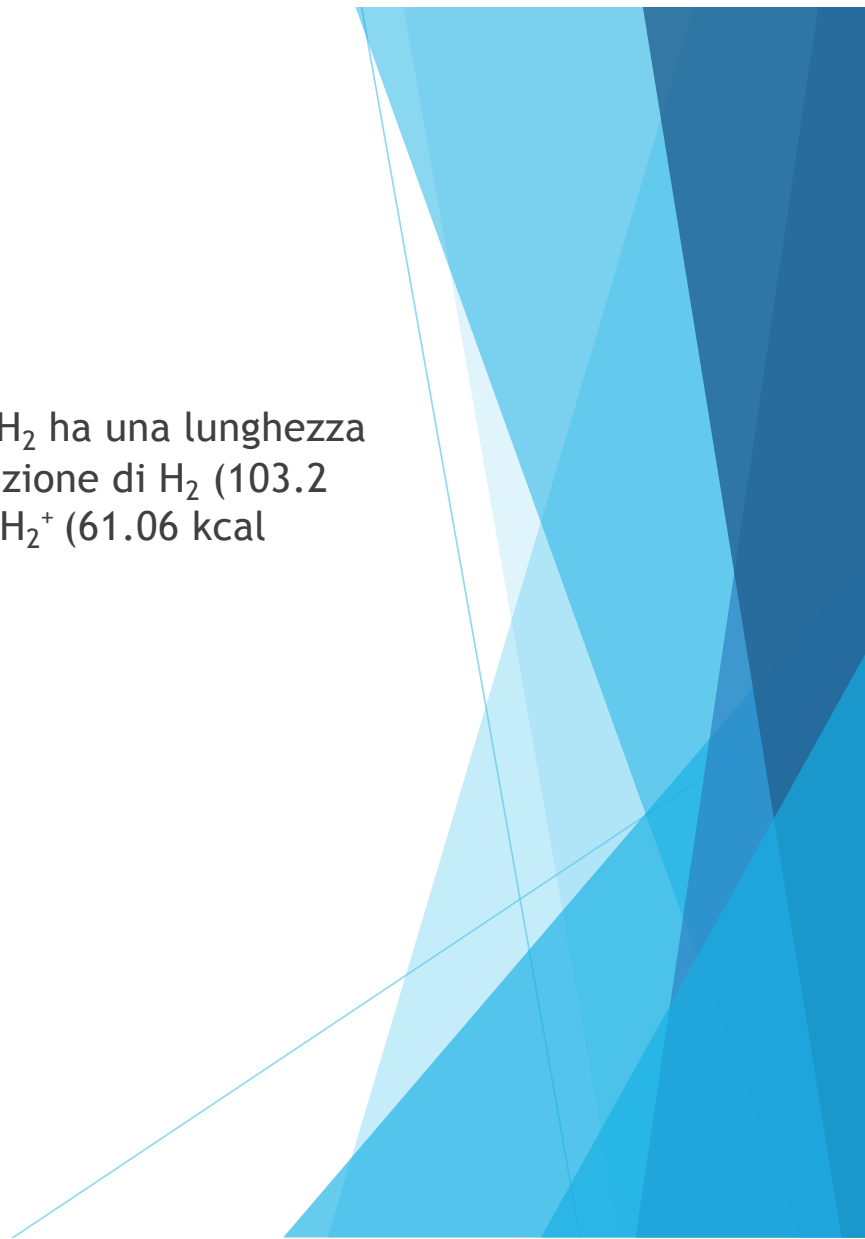
Problema 1

Le energie di dissociazione e ionizzazione sono spesso indicate in kcal mole⁻¹.

- ▶ Mostrare che $1 \text{ kcal mole}^{-1} = 4.338 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$.
- ▶ Esprimere l'energia di dissociazione di H₂ in kcal mole⁻¹.

Problema 2

Spiegare perchè la lunghezza di legame di H_2^+ è 1.06 \AA , mentre H_2 ha una lunghezza di legame più bassa (0.74 \AA). Inoltre perchè l'energia di dissociazione di H_2 ($103.2 \text{ kcal mole}^{-1}$) è molto più elevata dell'energia di dissociazione di H_2^+ ($61.06 \text{ kcal mole}^{-1}$).



Problema 3

Perchè lo ione H_2^- è meno stabile dello ione He_2^+ considerando che entrambi hanno la stessa configurazione elettronica? Quale ione dovrebbe avere la distanza internucleare maggiore?



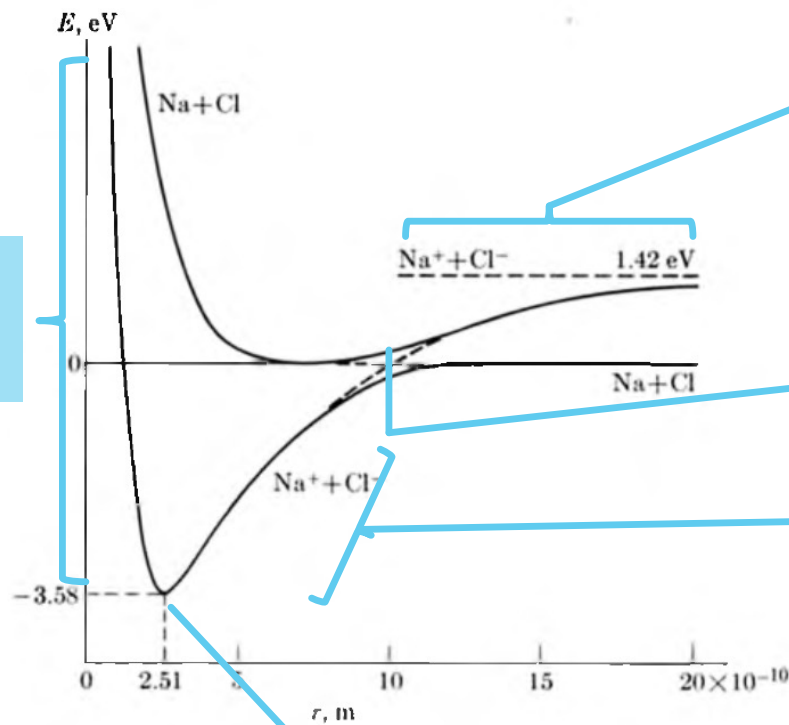
Molecole eteronucleari

- ▶ Molecole con nuclei di elementi chimici diversi
- ▶ In queste molecole, le interazioni Coulombiane di ciascun nucleo con gli elettroni sono diverse e la molecola non ha più un centro di simmetria.
- ▶ Esempio: NaCl. 11 elettroni dall'atomo di Sodio e 17 electrons da quello di Cloro sono soggetti al campo elettrico prodotto dai nuclei di Na e Cl posti alla distanza di equilibrio
- ▶ Per semplificare, assumiamo che gli elettroni negli stati elettronici pieni siano fortemente legati ai rispettivi nuclei e che non siano influenzati dalla presenza del secondo nucleo.
- ▶ Gli elettroni negli stati elettronici parzialmente riempiti ma con spin appaiato non parteciperanno molto alla formazione del legame nella molecola.
- ▶ Solo gli elettroni spaiati: quello nel 3s per Na e quello nel 3p per il Cl avranno un ruolo determinante nella formazione del legame.

Molecola NaCl

- ▶ Una struttura stabile si forma quando due elettroni hanno un'elevata probabilità di trovarsi nello spazio tra i due atomi.
- ▶ Tuttavia, nel caso della molecola NaCl la distribuzione elettronica non è simmetrica: la carica elettronica è localizzata più verso il nucleo di Cl, che attrae fortemente gli elettroni.
- ▶ Una distribuzione di carica non omogenea produce una polarizzazione. Il momento di dipolo elettrico di NaCl nella fase gassosa è circa 3.0×10^{-29} m C.
- ▶ 75% della distribuzione di carica dell'elettrone di valenza di Na è spostato verso l'atomo di Cl così che la molecola può essere paragonata alla situazione di due ioni tenuti insieme da attrazione Coulombiana.
- ▶ **Na⁺Cl⁻ legame ionico**

Energia potenziale del sistema NaCl



Repulsione tra i nuclei e le sfere chiuse dei due ioni

A distanza elevata, i due sistemi interagenti sono gli ioni di Na e Cl atoms. La loro interazione è molto piccola, per cui l'energia potenziale è praticamente costante.

Trasferimento di carica da Na a Cl.

Potenziale Coulombiano attrattivo tra gli ioni Na^+ e Cl^-

Minimo dell'energia potenziale o distanza di equilibrio

Orbitali molecolari di molecole eteronucleari

- ▶ L'orbitale molecolare o funzione d'onda di una molecola eteronucleare non è simmetrico, quindi lo scriviamo come

$$\psi = \psi_A + \lambda\psi_B$$

- ▶ dove ψ_A e ψ_B sono le funzioni d'onda atomiche dell'elettrone in relazione ad ogni nucleo.
- ▶ Il parametro λ si sceglie in modo che l'energia calcolata riproduca il dato sperimentale.
- ▶ A seconda del valore di λ , la distribuzione elettronica è maggiore nella zona tra i due nuclei o verso uno di loro. Nel primo caso il legame ha carattere più covalente, nel secondo più ionico.

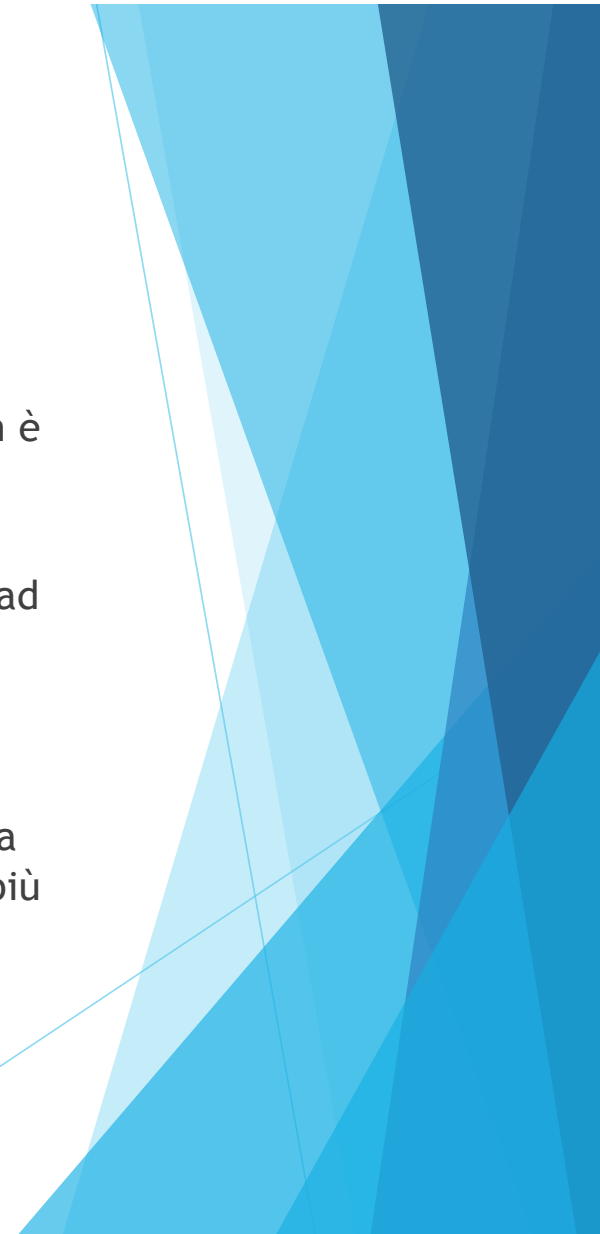
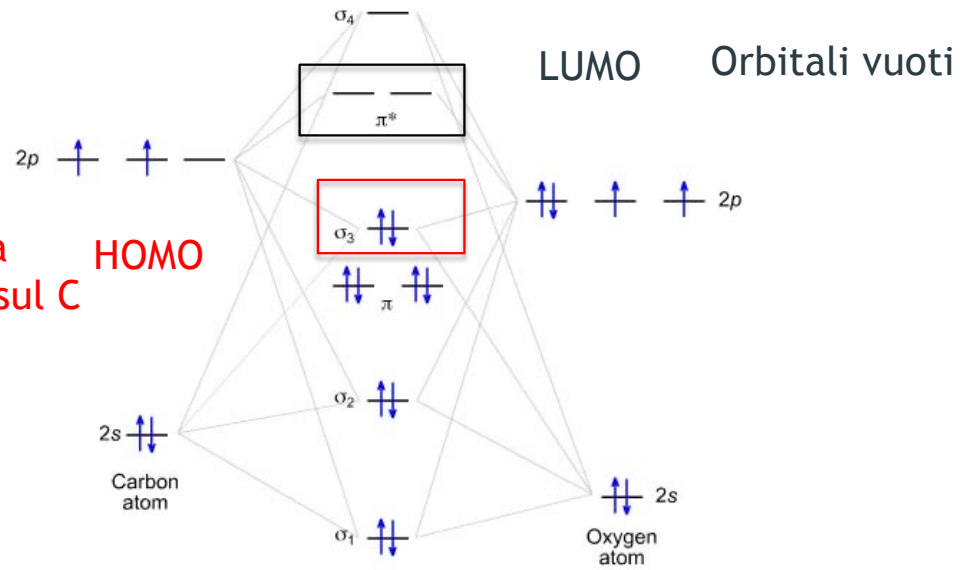


Diagramma MO du CO

Perchè CO è un veleno?

Importante densità elettronica anche sul C



- ▶ Ordine di legame = $\frac{1}{2} (8 - 2) = 3$
- ▶ Nei legami eteronucleari, il diagramma MO è asimmetrico
- ▶ Generalmente, gli orbitali di legame sono più vicini all'atomo più elettronegativo (perchè sono carichi di elettroni)
- ▶ Gli orbitali di antilegame sono più vicini all'atomo meno elettronegativo (C in questo caso)
- ▶ *CO può funzionare sia da donatore di elettroni σ che da accettore di elettroni sugli orbitali π . I metalli (e.g. Fe) hanno anch'essi questa caratteristica. Per questo il CO si può legare alle stesse cose a cui si legano i metallici (e.g. emoglobina)*

Potenziale di Morse

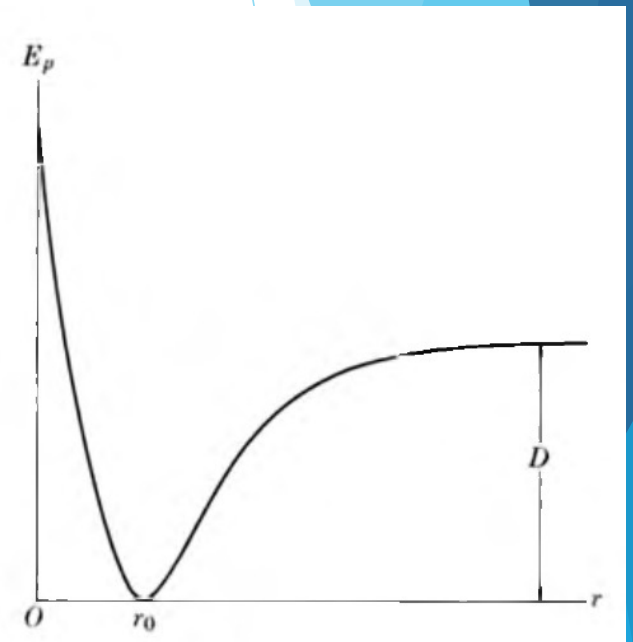
- ▶ L'energia potenziale di uno stato di legame in una molecola diatomica per una specifica configurazione elettronica si può esprimere come un potenziale di Morse :

$$E_p(r) = D[1 - e^{-a(r-r_0)}]^2$$

- ▶ dove le costanti D , a , and r_0 sono parametri caratteristici di ciascuna molecola
- ▶ Il minimo di E_p si ottiene da:

$$\frac{dE_p}{dr} = -2Da e^{-a(r-r_0)} [1 - e^{-a(r-r_0)}] = 0$$

- ▶ La soluzione è $e^{-a(r-r_0)} = 1 \Rightarrow r = r_0$
- ▶ r_0 è la **distanza di equilibrio** tra i due atomi della molecola
- ▶ A distanze elevate, l'esponenziale tende a 0, per cui E_p tende al valore costante di D . Quindi D rappresenta l'energia necessaria per portare i due atomi a distanza infinita cioè dissociare la molecola (**energia di dissociazione**).
- ▶ a rappresenta la **costante di rigidità** della molecola. Determina la forma della buca di potenziale: a grande \Rightarrow buca stretta e ripida, molecola rigida, a piccolo \Rightarrow buca larga e piatta, legame più morbido.



Energie di dissociazione D , Lunghezze di legame r_0 , e momenti di dipole elettrico p di alcune molecole diatomiche

Covalent				Ionic			
Molecole	D , eV	r_0 , Å	p , D	Molecole	D , eV	r_0 , Å	p , D
H ₂	4.48	0.74	0	NaCl	3.58	2.51	8.5
Li ₂	1.03	2.67	0	HCl	4.43	1.27	1.07
O ₂	5.08	1.21	0	LiH	2.5	1.60	5.88
N ₂	7.37	1.09	0	KBr	3.96	2.94	1.29
Cl ₂	2.47	1.99	0	KF	5.9	2.55	8.60
HI	3.06	1.61	0.38	CsCl	3.76	3.06	9.97
CO	11.11	1.13	0.12	KCl	4.92	2.79	8.0
NO	5.3	1.15	0.15	KI	3.0	3.23	9.24

- Il momento di dipolo elettrico è più alto per quelle molecole che hanno una forte asimmetria nella distribuzione elettronica, e.g. quelle caratterizzate da un legame ionico.
- Nella maggior parte delle molecole, il momento di dipolo elettronico è intermedio tra quello di un legame covalente e quello di un legame ionico.

Energia potenziale nel legame ionico

- ▶ Una espressione empirica che descrive abbastanza bene l'energia potenziale nel legame ionico è

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^9}$$

Attrazione Coulombiana tra gli ioni

Repulsione tra i nuclei e le shell chiuse. Siccome c'è una dipendenza da r^{-9} , questo termine decresce rapidamente con la distanza tra i nuclei.

- ▶ Anche in questo caso la distanza di equilibrio si ricava minimizzando E_p :

$$\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{9b}{r_0^{10}} = 0$$

- ▶ E.g.: Per NaCl: $r_0 = 2.51 \times 10^{-10}$ m e $D = 5.12$ eV: energia richiesta per separare la molecola negli ioni Na^+ e Cl^- .

Molecole Poliatomiche

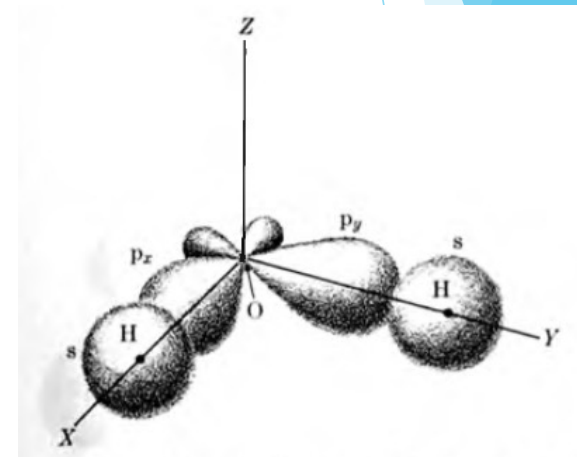
- ▶ Per le molecole contenenti più di due atomi, il moto dell'elettrone è affetto anche dalla disposizione geometrica dei nuclei (detta anche simmetria molecolare).
- ▶ **Il principio di massima sovrapposizione dice che:**

Un legame tra due atomi avrà la direzione in cui le rispettive funzioni d'onda atomiche si sovrappongono. La forza del legame dipende dal grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda atomiche.



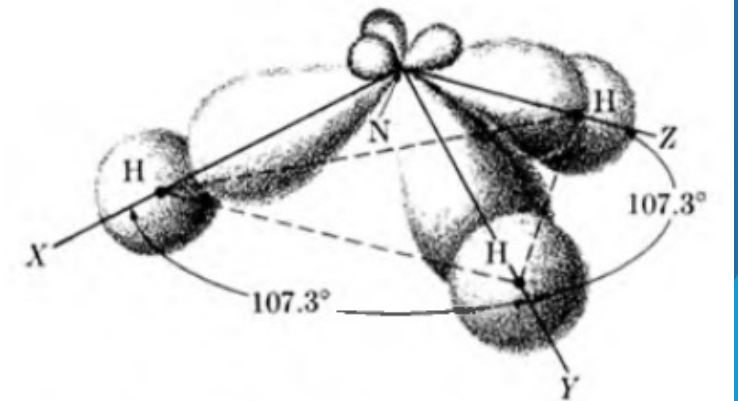
Molecola d'acqua

- ▶ 10 elettroni e 3 nuclei
- ▶ Nell'O possiamo trascurare inizialmente gli elettroni di core e considerare solo i due elettroni spaiati nella shell L.
- ▶ Assumiamo che un elettrone è concentrato lungo l'asse x e l'altro elettrone lungo l'asse y: quindi si trovano sugli orbitali p_x e p_y .
- ▶ I due atomi di H, ognuno con un elettrone 1s sono localizzati lungo le direzioni che danno la massima sovrapposizione con le funzioni d'onda dei due elettroni spaiati dell'O. Quindi saranno localizzati lungo gli assi x e y alla stessa distanza dall'atomo di O.



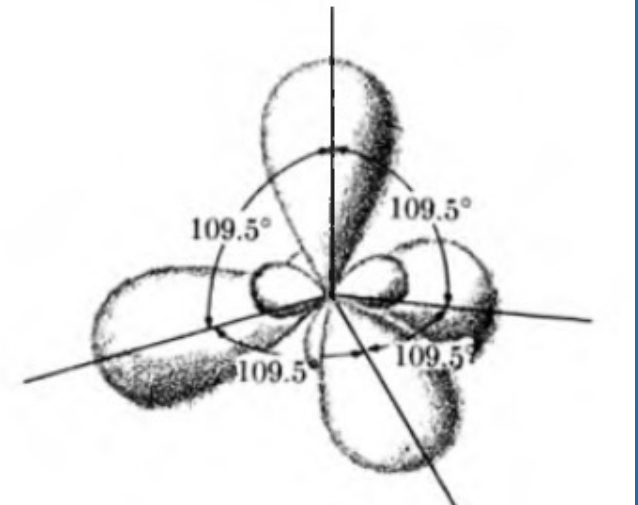
Ammoniaca NH₃

- ▶ Atomo N: tre elettroni 2p spaiati lungo gli assi x, y, z, negli orbitali p_x , p_y , e p_z ,
- ▶ La molecola NH₃ ha una struttura piramidale con N al vertice e i 3 atomi H ai vertici della base.
- ▶ Gli angoli al vertice della piramide sono di 107.3° invece di 90° per la repulsion tra gli atomi H.
- ▶ La struttura piramidale da luogo a un momento di dipole elettrico di 5.0×10^{-30} m C direzionato lungo l'asse della piramide. Se la molecola fosse stata planare il momento sarebbe stato nullo.



L'atomo di C, ibridazione sp^3

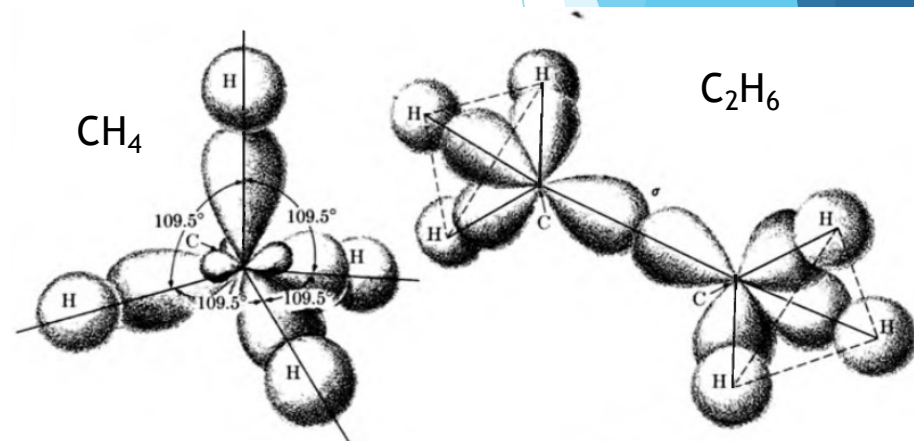
- ▶ Nello stato fondamentale, l'atomo di C ha solo 2 elettroni spaiati. Questo non spiega come possano formarsi diversi dei composti del C.
- ▶ La funzione d'onda 2s e le tre funzioni 2p del Carbonio, non hanno esattamente la stessa energia ma la differenza è minima. Per cui possono essere combinate linearmente.
- ▶ Tale combinazione lineare si chiama **ibridazione delle funzioni d'onda** e porta a nuove funzioni d'onda tutte con la stessa energia.
- ▶ Le quattro funzioni d'onda ibride del C hanno massimi orientate verso i vertici di un tetraedro, i.e. formando angoli di $109,28^\circ$.



$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)\end{aligned}$$

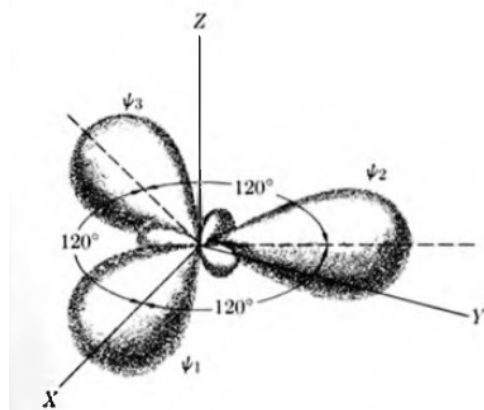
Il metano CH_4 e l'etano C_2H_6

- ▶ La massima forza di legame si ottiene (per il principio di massima sovrapposizione) quando gli elettroni 1s di ogni atomo di H si sovrappongono maggiormente con ognuna delle 4 funzioni d'onda ibride sp^3 del carbonio.
- ▶ Per questo motivo, CH_4 ha geometria tetraedrica
- ▶ Nella molecola C_2H_6 , i due atomi di C sono tenuti insieme da due lobi sp^3 che si sovrappongono.
- ▶ Questi sono tutti legami di tipo σ -bond, anche se non si tratta propriamente di sovrapposizione di orbitali s.



L'atomo di carbonio, ibridazione sp^2

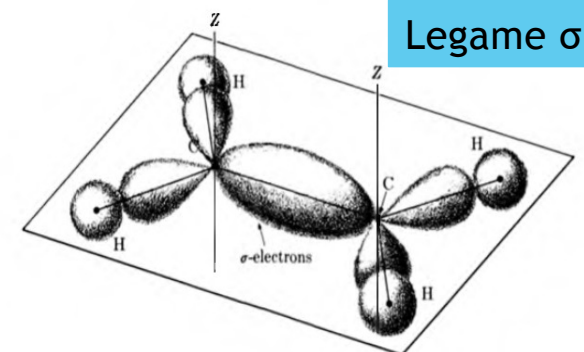
- ▶ Solo tre funzioni d'onda s , p_x , e p_y vengono combinate linearmente a dare tre funzioni d'onda ibride nel piano XY , con massimi lungo direzioni a 120° l'una dall'altra.
- ▶ Questo tipo d'ibridazione si usa per spiegare molecole tipo l'etilene $H_2C = CH_2$



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_x),$$

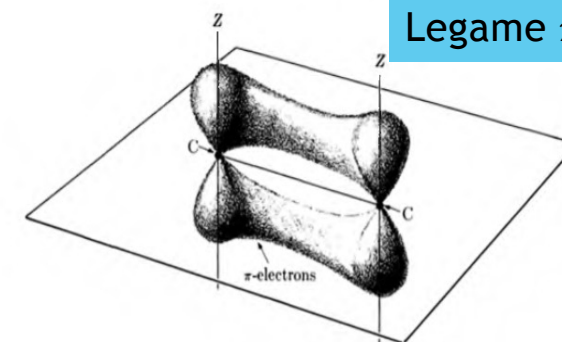
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right).$$



Legame σ

(a)

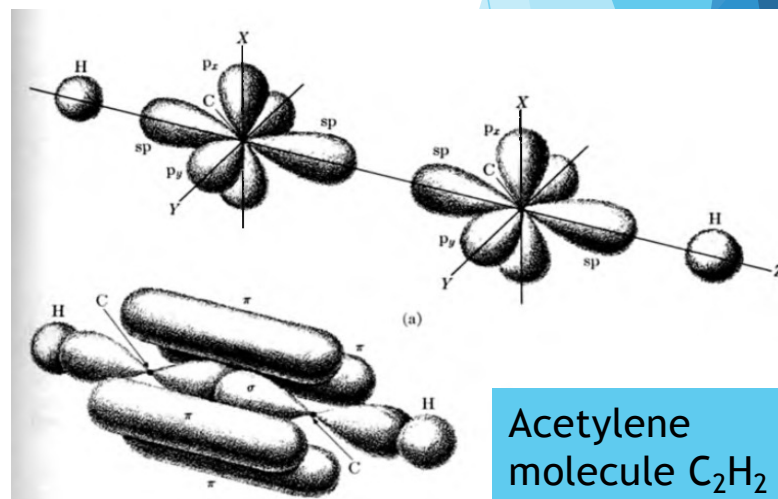
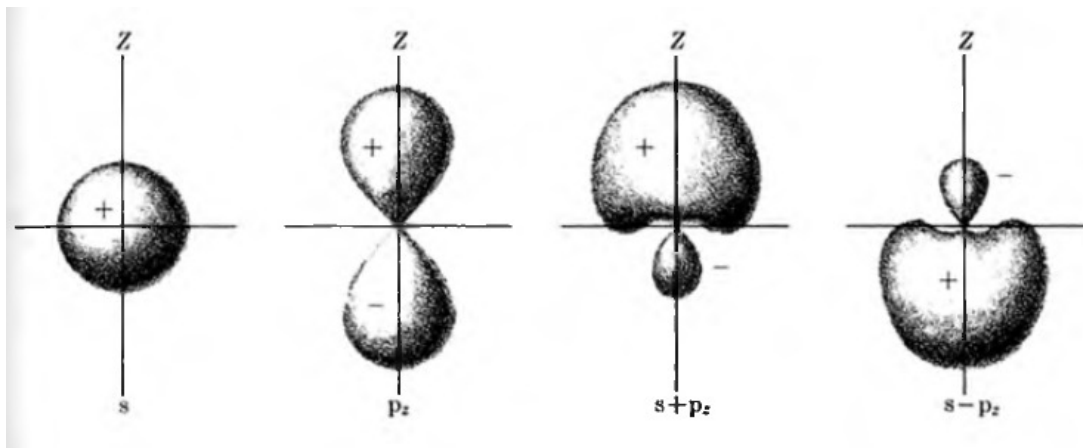


Legame π

(b)

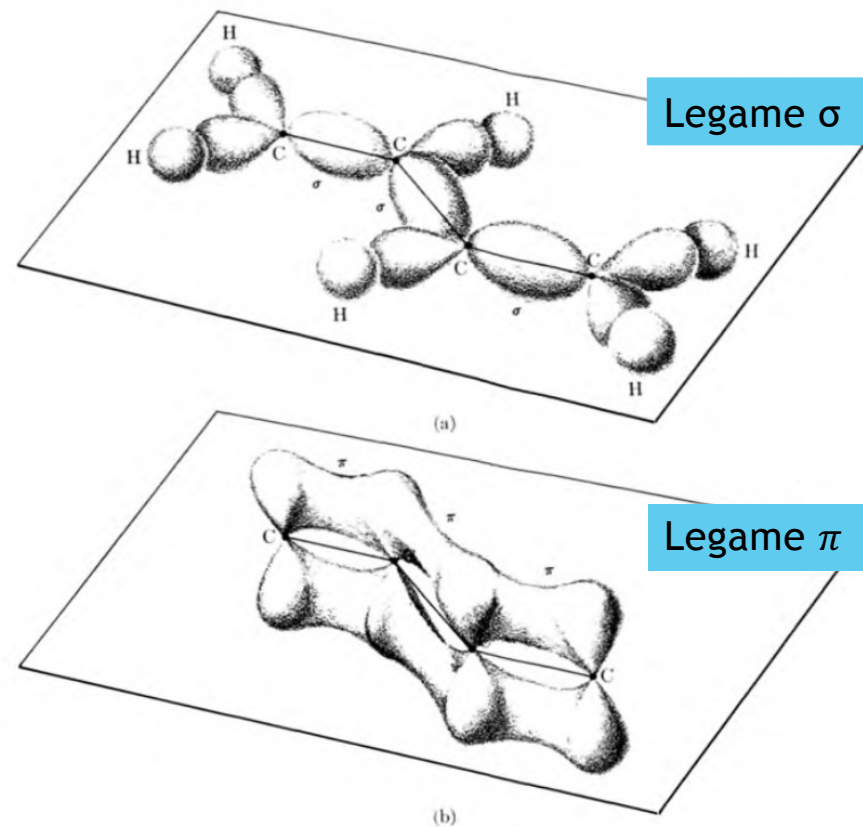
L'atomo di Carbonio, ibridazione sp

- ▶ Corrisponde alla combinazione lineare $s \pm p_z$. Questa produce due funzioni d'onda con i relative massimi orientate nelle direzioni $\pm z$.
- ▶ Le funzioni d'onda ibride sp sono necessarie per spiegare molecole come l'acetilene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$
- ▶ Il legame triplo tra i due atomi di Carbonio si ottiene dalla sovrapposizione di una funzione d'onda ibrida sp da ogni atomo di C (legame σ) e la sovrapposizione delle funzioni d'onda p_x e p_y , che formano i due legami π . Gli atomi di H sono attaccati alle funzioni d'onda ibride sp rimanenti. Il risultato è che l'acetilene è una molecola lineare.



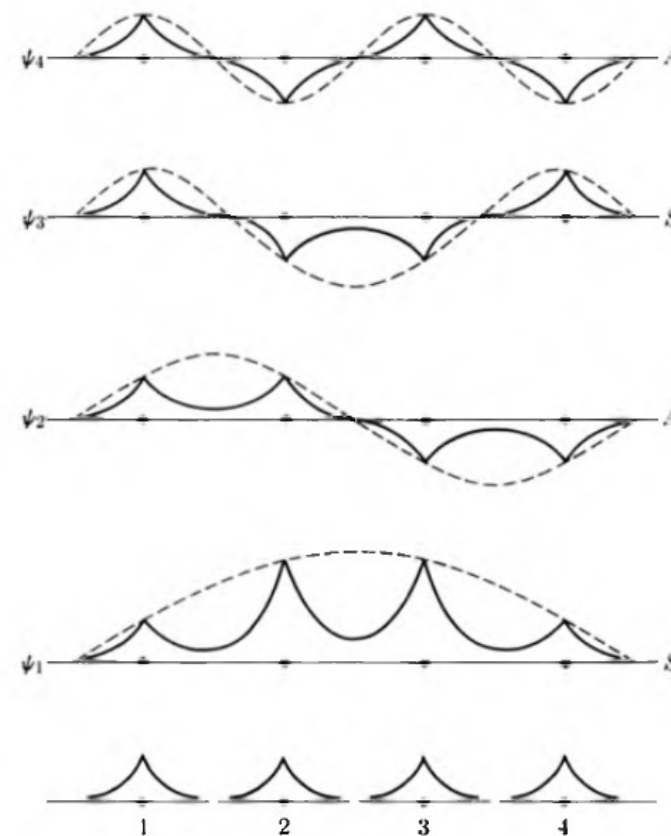
Molecole coniugate

- ▶ Esempio: butadiene C_4H_6
- ▶ Gli atomi di carbonio lungo la catena sono legati da legami σ utilizzando una delle funzioni d'onda ibride sp^2 .
- ▶ Gli atomi di idrogeno sono attaccati all'atomo di carbonio tramite le rimanenti funzioni ibride sp^2 .
- ▶ Gli elettroni p_z dei quattro atomi di carbonio formano i legami π perpendicolarmente al piano della molecola.



Funzioni d'onda Π

- ▶ Nelle molecola coniugate, gli elettroni che formano legami π invece di essere localizzati in regioni particolari della molecola sono più o meno liberi di muoversi lungo la molecola.
- ▶ Le quattro funzioni d'onda degli elettroni π sono indicate come ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 e ψ_4 e si atngono da combinazioni lineari degli orbitali atomici di tipo p longitudinali.
- ▶ Ognuno corrisponde a una energia diversa che aumenta con il numero dei nodi della funzione d'onda.

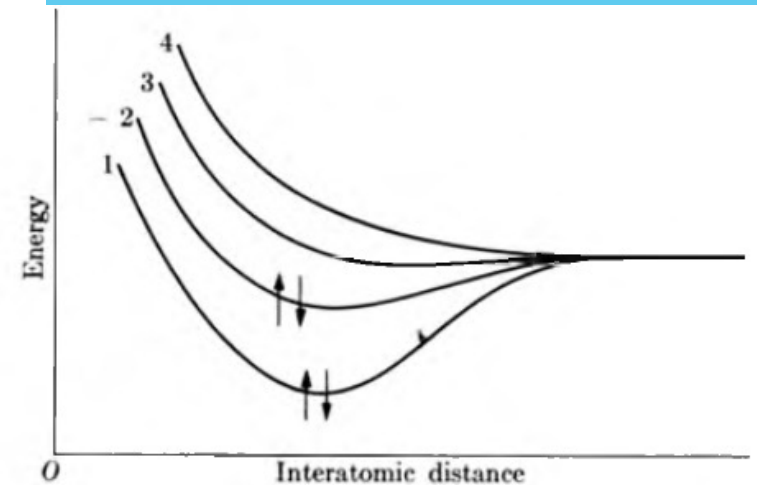


Wave functions or molecular orbitals of the four π -electrons

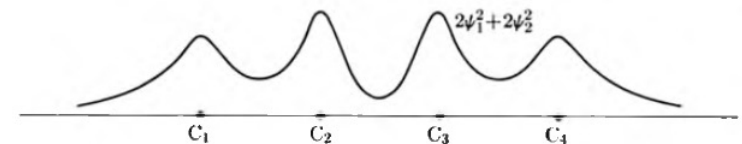
Energia potenziale degli elettroni π

- ▶ L'energia del sistema si divide in 4 livelli vicini.
- ▶ Ogni livello può accettare due elettroni con spin opposto. Quindi nello stato fondamentale del butadiene, i 4 elettroni π occupano gli stati ψ_1 e ψ_2 .
- ▶ Gli ulteriori due stati ψ_3 e ψ_4 sono vuoti.
- ▶ L'orbitale molecolare ψ_1 è un orbitale di legame per ogni coppia di atomi di C, ψ_2 è un orbitale di legame solo per le coppie 1-2 e 3-4 e di antilegame per la coppia 2-3.
- ▶ Per questo motivo, la distribuzione di probabilità ha un minimo al centro della molecola. Di conseguenza, l'energia di legame tra gli atomi di C 2-3 è minore rispetto a quella tra le coppie di C 1-2 e 3-4.
- ▶ Sperimentalmente, la lunghezza del legame 2-3 è $1.46 \cdot 10^{-10}$ m, mentre quella 1-2 e 3-4 è $1.35 \cdot 10^{-10}$ m.

Energia potenziale degli elettroni π nel butadiene in funzione della distanza internucleare



Distribuzione di probabilità totale degli elettroni π nel butadiene

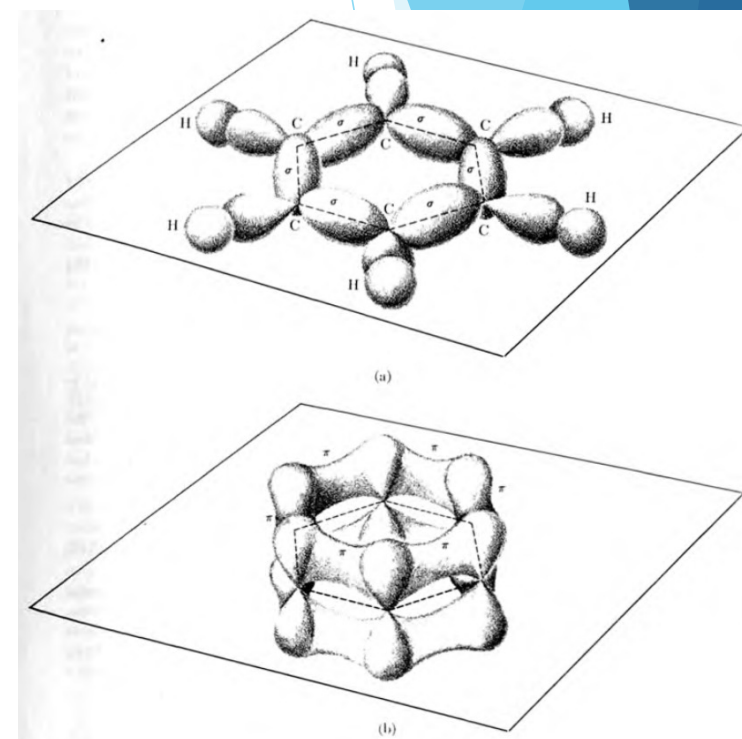


Catene coniugate di $2n$ atomi di Carbonio

- ▶ Le catene coniugate lunghe $2n$ atomi di C contengono $2n$ elettroni π delocalizzati lungo la molecola.
- ▶ $2n$ atomi di C \rightarrow $2n$ livelli energetici disponibili, con la possibilità di accomodare fino a $4n$ elettroni.
- ▶ Ma gli elettroni sono solo $2n$... Di conseguenza, nello stato fondamentale solo la parte inferiore dei livelli energetici è occupata.
- ▶ Il moto elettronico in queste molecole può essere eccitato fornendo bassa energia, visto che i livelli energetici sono vicini. Per questo molte di queste molecole assorbono fotoni nel visibile e appaiono colorate.

Benzene C_6H_6

- ▶ Molecola coniugata ciclica
- ▶ Gli atomi di carbonio sono ai vertici di un esagono regolare e collegati da legami σ utilizzando le funzioni d'onda ibride sp^2
- ▶ Gli atomi di idrogeno sono anch'essi legati agli orbitali sp^2 degli atomi di carbonio.
- ▶ I rimanenti 6 elettroni π , uno per ciascun atomo di C negli orbitali p_z , (dove l'asse z è perpendicolare al piano della molecola) sono liberi di muoversi nell'esagono.



Esercizio 3: *Stima dell'energia di eccitazione al primo livello eccitato di un elettrone π -electron in una molecola coniugata.*

- ▶ Gli elettroni π si muovono indipendentemente dagli altri all'interno della molecola. Questo può essere paragonato al caso dell'elettrone in una scatola le cui dimensioni sono quelle della molecola.

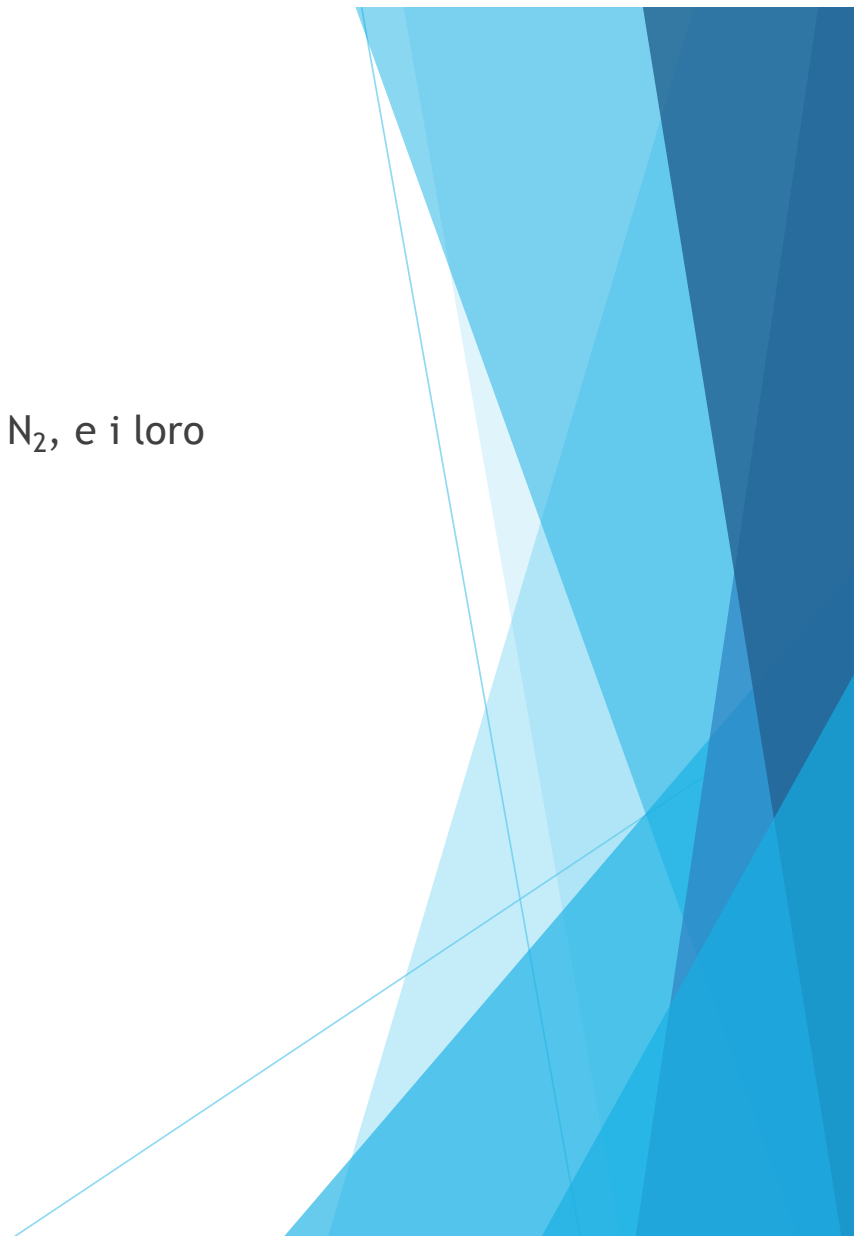
- ▶ La differenza di energia tra i livelli energetici n -esimo ed $(n+1)$ -esimo è :

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n+1)^2}{2ma^2} - \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+1)$$

- ▶ dove a è la lunghezza della regione in cui gli elettroni π -electrons si muovono
- ▶ Per esempio consideriamo il butadiene, la cui catena di atomi di C è lunga $5.6 \cdot 10^{-10}$ m e consideriamo $n = 2$, si ottiene $\Delta E = 5.86$ eV, che corrisponde a una lunghezza d'onda di $2.12 \cdot 10^{-7}$ m.
- ▶ Sperimentalmente, è stato misurato che il butadiene ha un forte assorbimento della radiazione alla lunghezza d'onda di $2.17 \cdot 10^{-7}$ m, questo conferma che l'approssimazione è valida.

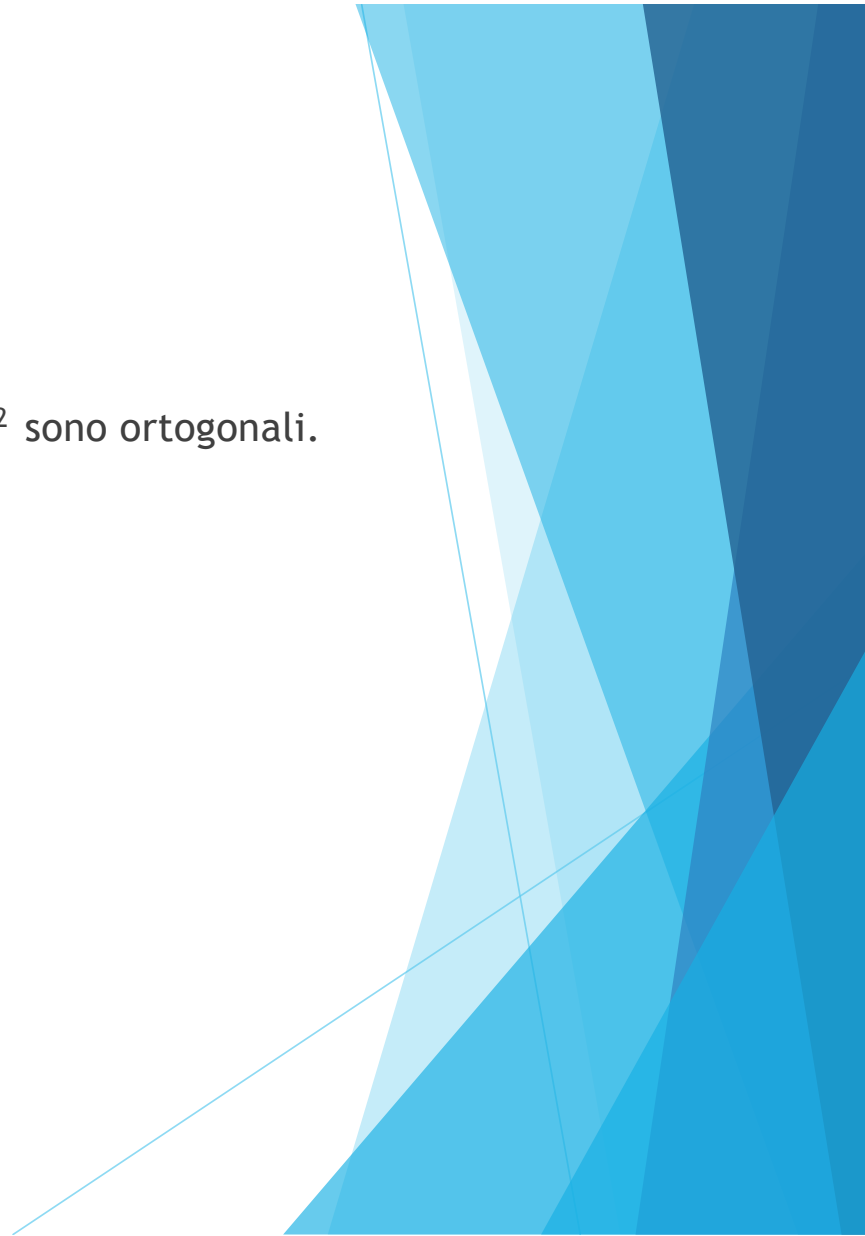
Problema 4

- ▶ Discutere le configurazioni elettroniche delle molecole NO e N₂, e i loro orbitali molecolari. Quale molecola è più stabile?



Problema 5

- ▶ Mostrare che le funzioni d'onda degli orbitali ibridi sp^3 ed sp^2 sono ortogonali.

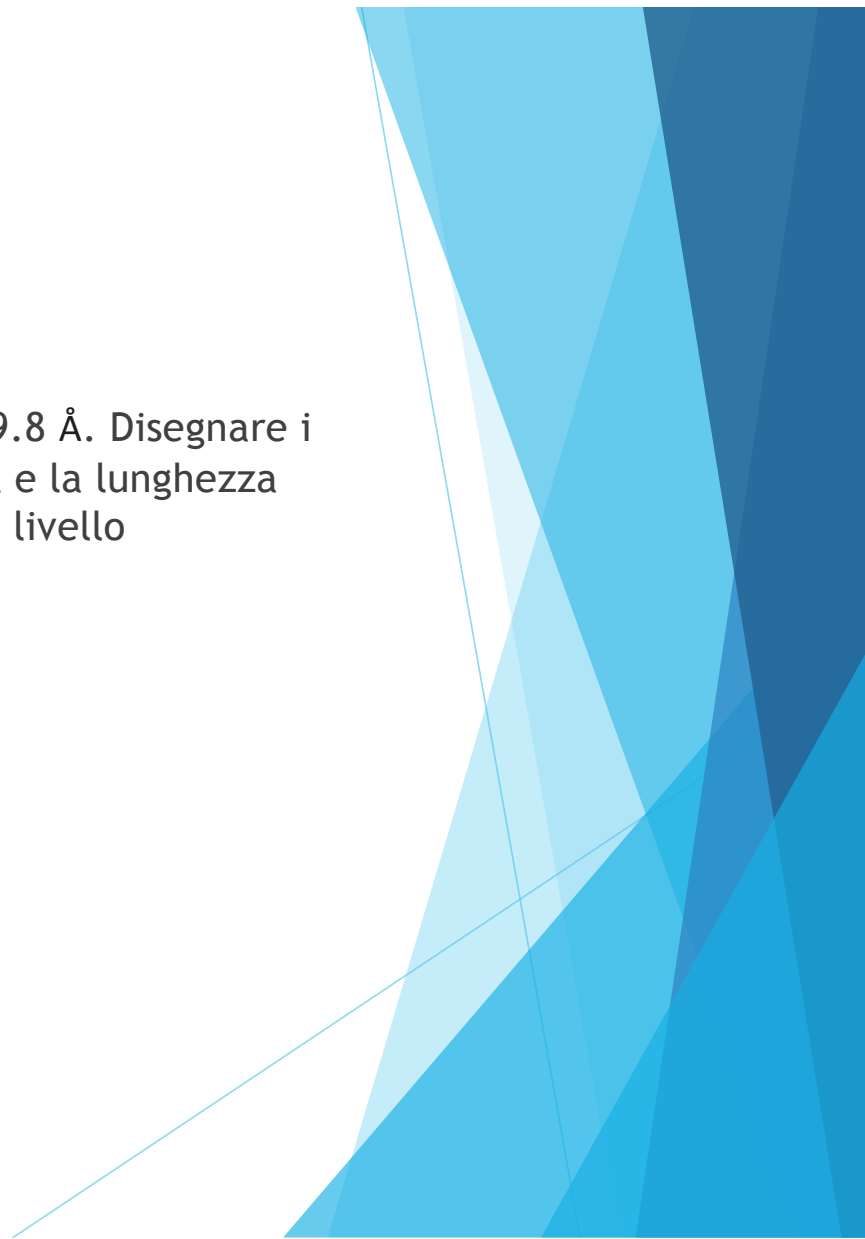


Problema 6

- ▶ Il momento di dipolo elettronico della molecola di H_2O è $6.2 \times 10^{-30} \text{ m C}$. Trovare il momento di dipolo corrispondente a ciascun legame O–H. Considerando che la lunghezza del legame O–H è 0.958 \AA , qual è la frazione elettronica che dall'idrogeno viene trasferita sull'atomo di ossigeno?

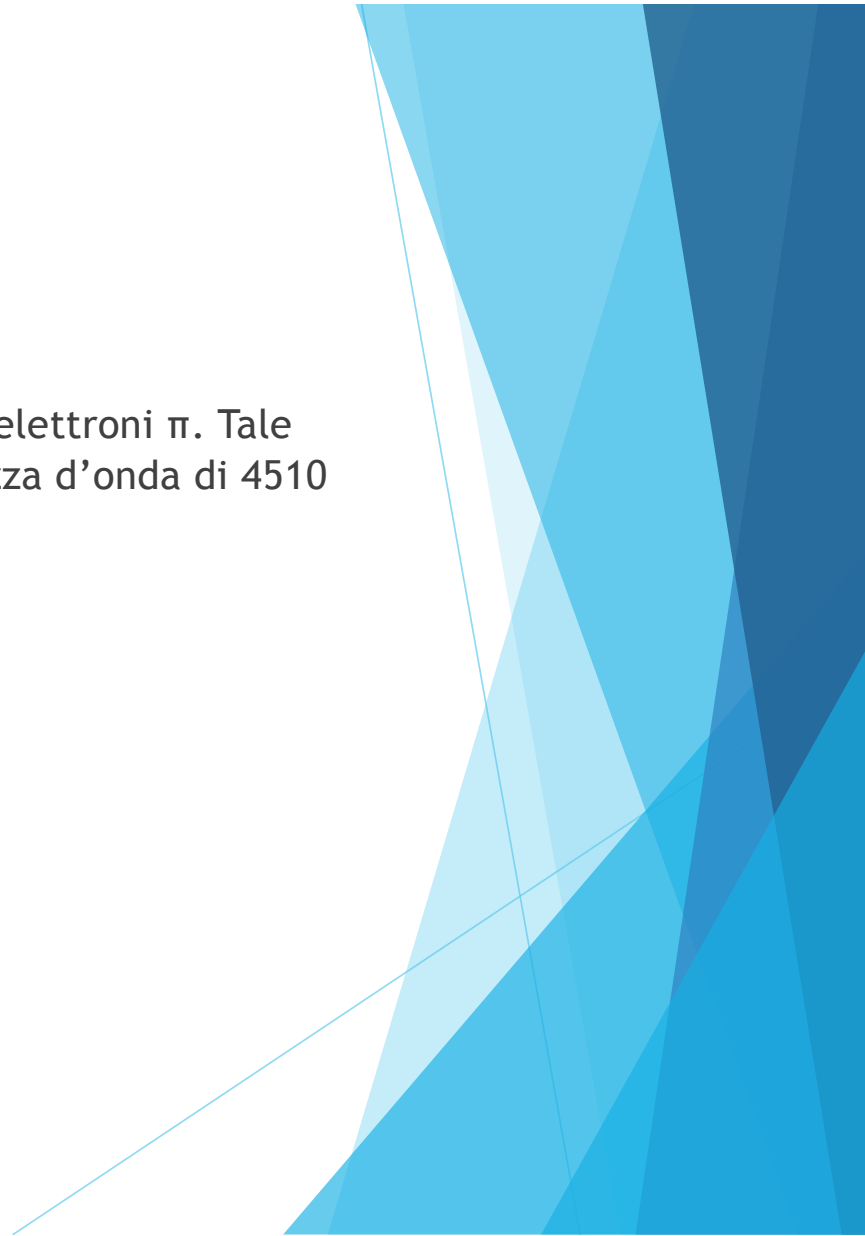
Problema 7

- ▶ La lunghezza effettiva della molecola $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH}-)_4\text{CH}_3$ è 9.8 \AA . Disegnare i livelli energetici occupati dagli elettroni π . Trovare l'energia e la lunghezza d'onda del fotone assorbito quando uno degli elettroni π con livello energetico più elevato viene eccitato.



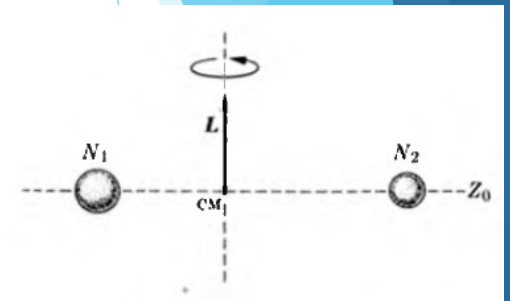
Problema 8

- ▶ La molecola del β -carotene è una molecola coniugata con 22 elettroni π . Tale molecola ha un forte assorbimento di radiazione con lunghezza d'onda di 4510 Å. Stimare la lunghezza della molecola.



Rotazione nelle molecole diatomiche

- ▶ Il moto nucleare di rotazione di una molecola può essere paragonato a quello di un rotore rigido, con rotazione attorno al centro di massa
- ▶ I principali assi di inerzia di una molecola diatomica sono:
 - ▶ La congiungente dei due nuclei, N_1 e N_2 , chiamato asse Z_0 ,
 - ▶ La perpendicolare all'asse Z_0 passante per il centro di massa.
- ▶ Possiamo trascurare il momento di inerzia relative agli elettroni, visto che la loro massa è molto piccola. Per cui il momento d'inerzia della molecola lungo l'asse Z_0 axis è zero.
- ▶ Il momento angolare della molecola per la rotazione lungo l'asse Z_0 è anch'esso zero e il momento angolare totale L è perpendicolare all'asse della molecola.



Rotazione nelle molecole diatomiche

- ▶ Il momento d'inerzia perpendicolare all'asse Z_0 e passante per il centro di massa della molecola è $I = \mu r_0^2$ con r_0 la distanza di equilibrio tra i due nuclei e μ la massa ridotta della molecola

- ▶ L'energia cinetica dovuta alla rotazione è $E = \frac{L^2}{2I}$ con L momento angolare.

- ▶ L è quantizzato: $L^2 = \hbar^2 l(l + 1)$

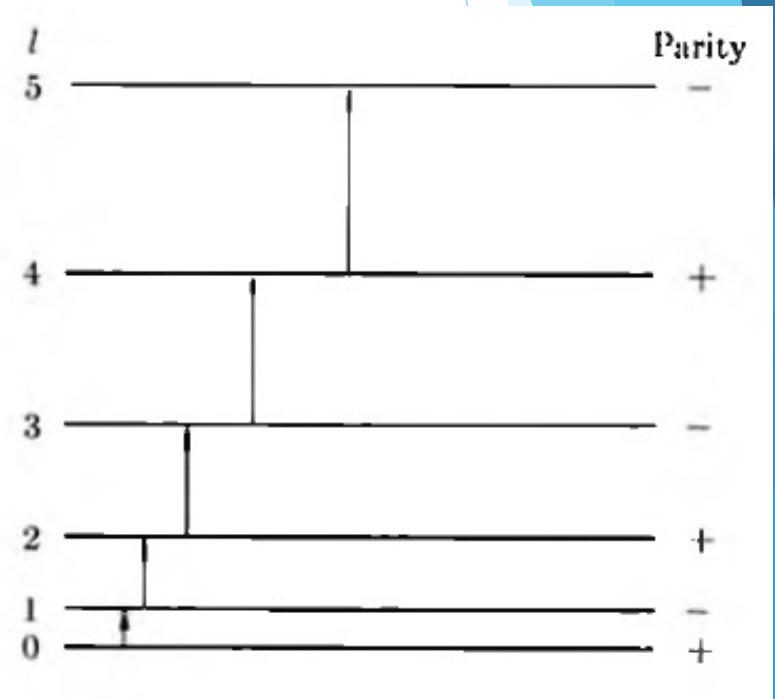
- ▶ Quindi l'energia cinetica di rotazione di una molecola è:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1) = B\hbar c l(l + 1)$$

- ▶ Per i successivi livelli energetici $\Delta E = 2B\hbar c(l + 1)$

Stati rotazionali nelle molecole diatomiche

- ▶ Assegnando dei valori successivi a l , possiamo ottenere i livelli rotazionali della molecola
- ▶ Siccome il valore di $\frac{\hbar^2}{2I}$ ($\sim 10^{-4}$ eV) è basso a confronto con l'energia termica a temperatura ambiente (dell'ordine di $kT = 2.5 \cdot 10^{-2}$ eV), molte molecole sono già in stati rotazionali eccitati a temperatura ambiente.
- ▶ La parità di ogni livello è $(-1)^l$, per cui livelli energetici successivi hanno parità opposta.



Regole di selezione

- ▶ Le regole di selezione definiscono le condizioni per cui la probabilità per una molecola di passare da un livello energetico all'altro non è nulla.
- 1. La molecola deve avere un momento di dipolo permanente**
 - ▶ Nel processo di assorbimento della radiazione, il dipolo elettrico permanente della molecola interagisce con il campo elettrico della radiazione d'onda incidente. Nel processo di emissione, la rotazione del dipolo è responsabile della radiazione.
 - ▶ Molecole diatomiche omonucleari (che non hanno un momento di dipolo elettronico permanente) non hanno uno spettro rotazionale puro.
- 2. Le transizioni permesse sono quelle per cui $\Delta l = \pm 1$**
 - ▶ Quindi le uniche transizioni permesse sono quelle tra livelli successivi.

Spettro rotazionale

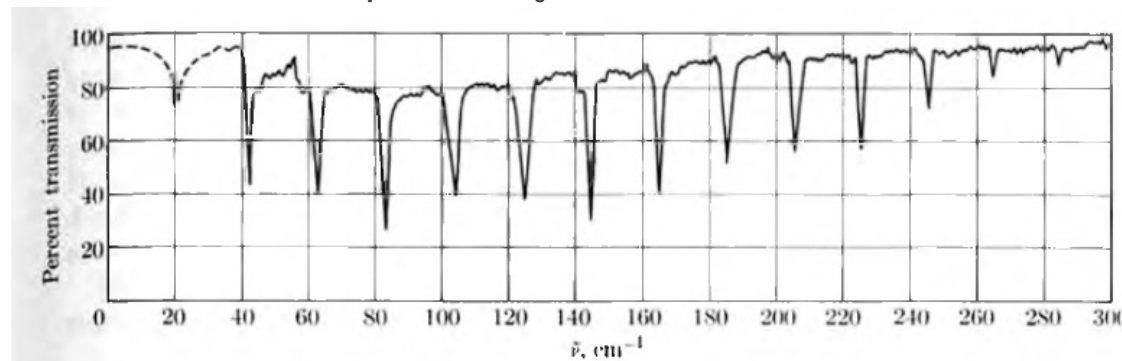
- ▶ Spettri rotazionali puri si trovano nelle regioni spettrali delle microonde e del lontano infrarosso.
- ▶ La frequenza della radiazione assorbita o emessa in una transizione rotazionale è

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 2Bc(l + 1) \text{ or } \tilde{\nu} = 2B(l + 1)$$

dove $\tilde{\nu}$ è il numero d'onda espresso in cm^{-1} .

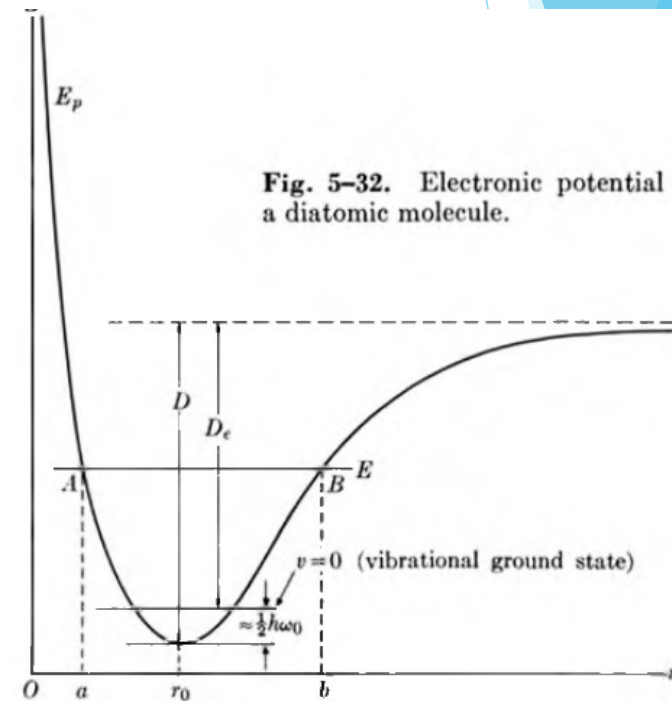
- ▶ Quindi lo spettro rotazionale delle molecole diatomiche consiste in una serie di linee spettrali equispaziate di $\Delta\tilde{\nu} = 2B \text{ cm}^{-1}$
- ▶ Misurando $\Delta\tilde{\nu}$, possiamo calcolare B e il momento d'inerzia, da cui poi si può stimare la separazione nucleare di equilibrio r_0

Spettro rotazionale di HCl in fase gassosa



Moto vibrazionale nelle molecole

- ▶ Consideriamo una molecola diatomica con energia potenziale come quella in figura. Tale energia può essere approssimata con un oscillatore armonico rappresentato dalla parabola $\frac{1}{2}k(r - r_0)^2$
- ▶ La frequenza angolare delle oscillazioni è $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ dove μ è la massa ridotta della molecola
- ▶ L'energia del moto oscillatorio è quantizzata:
$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\omega_0$$
- ▶ dove v è un intero positivo.



Moto vibrazionale nelle molecole

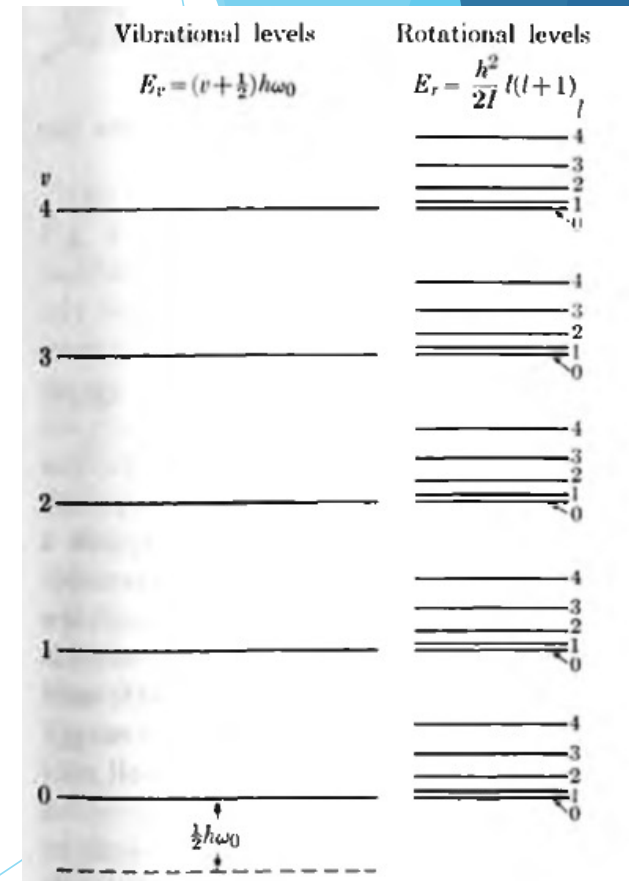
- ▶ I livelli vibrazionali nelle molecole sono equispaziati di $h\omega_0$ ed esiste il punto zero dell'energia vibrazionale di una molecola pari a $\frac{1}{2}h\omega_0$.
- ▶ A causa dell'esistenza di tale punto zero dell'energia vibrazionale, l'energia di dissociazione di una molecola è $D_e = D - \frac{1}{2}h\omega_0$,
- ▶ Affinchè una transizione vibrazionale avvenga, la molecola deve avere un momento di dipolo permanente (1^a regola di selezione)
 - ▶ Molecole omonucleari non hanno uno spettro vibrazionale puro.
- ▶ La 2^a regola di selezione per transizioni di dipolo elettrico tra livelli vibrazionali è $\Delta v = \pm 1$
- ▶ Le frequenze vibrazionali della maggior parte delle molecole biatomiche ricade nella zona dello spettro dell'infrarosso.

Livelli vibrazionali e rotazionali

- ▶ L'energia molecolare dovuta sia ai moti rotazionali che ai moti vibrazionali è

$$E = E_r + E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

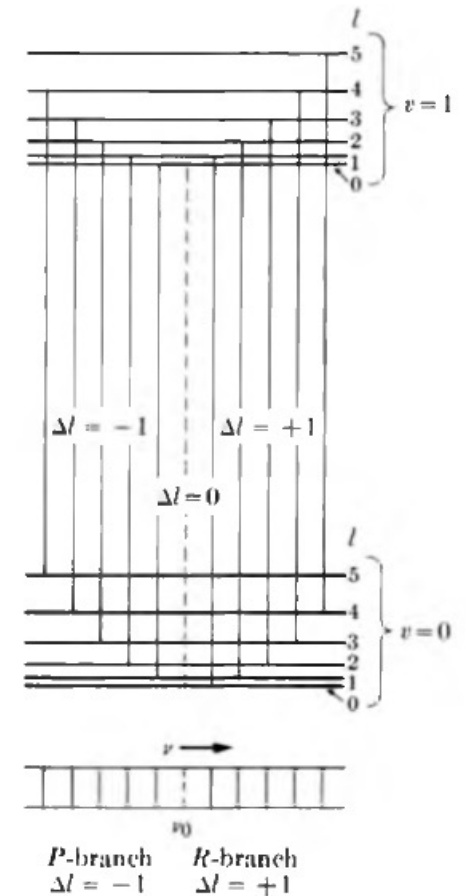
- ▶ La quantità $\frac{\hbar^2}{2I}$ è molto più piccola ($\sim 10^{-4}$ eV) di $h\omega_0$ ($\sim 10^{-1}$ eV), per questo motivo ad ogni livello vibrazionale corrispondono diversi livelli rotazionali.



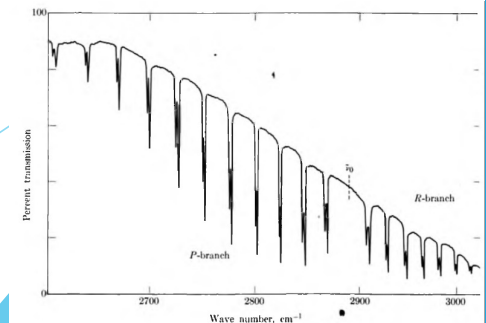
Spettro roto-vibrazionale

- ▶ Le transizioni tra due livelli rotazionali appartenenti a livelli vibrazionali successive avranno frequenza pari a

$$\nu_{v,r} = \nu_0 \pm 2Bc(l + 1)$$
- ▶ Le frequenze sono equispaziate di $2Bc$ su entrambi i lati della frequenza centrale ν_0 .
- ▶ La linea di frequenza ν_0 non è presente nello spettro perchè riguarda una transizione proibita: $\Delta l = 0$
- ▶ Le linee con $\Delta l = + 1$ sono indicate come appartenenti al ramo R dello spettro, mentre le altre con $\Delta l = -1$ sono indicate come appartenenti al ramo P dello spettro.

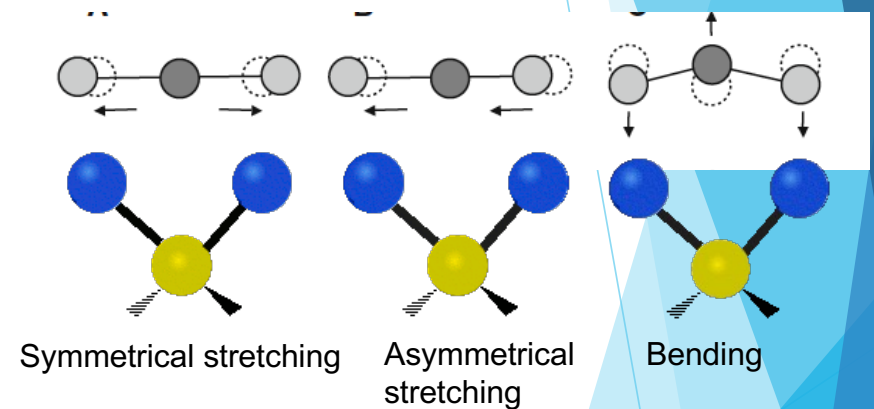


Spettro roto-vibrazionale di assorbimento del HCl



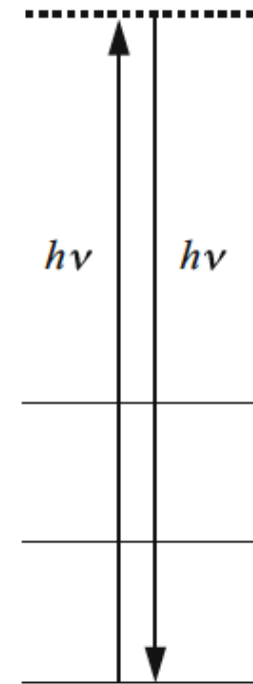
Modi normali nelle molecole triatomiche

- ▶ Un modo di vibrazione normale è un modo di oscillazione in cui tutte le parti di un sistema vibrante si muovono alla stessa frequenza e in modo armonico
- ▶ Ad ogni modo normale corrisponde una frequenza di vibrazione diversa.
- ▶ I modi di bending e stretching simmetrico mantengono inalterata la simmetria di riflessione mentre lo stretching asimmetrico altera la simmetria.
- ▶ Un determinato modo di vibrazione è attivo, se la transizione riguarda una molecola con un momento di dipole elettrico permanente o indotto.



Scattering Rayleigh (elastico)

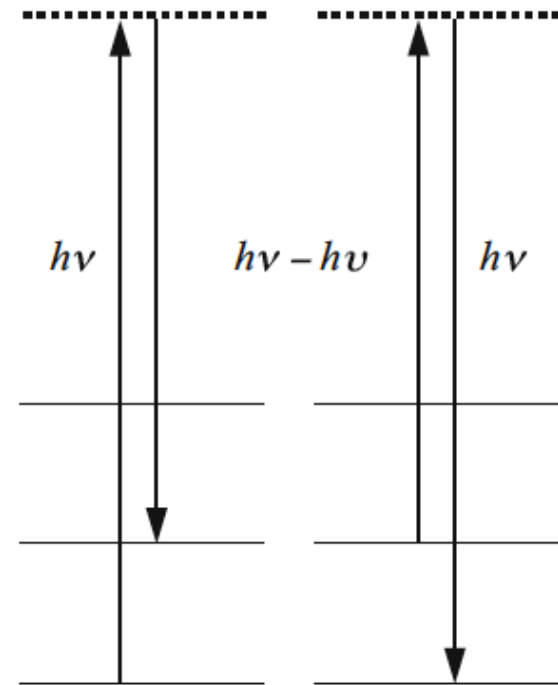
- ▶ Rayleigh scattering: processo di scattering elastic in cui non c'è trasferimento di energia tra la molecola e il campo della radiazione, i.e. i fotoni incidenti ed emessi hanno la stessa energia.



Scattering Raman scattering

- ▶ Raman scattering: transizioni vibrazionali o rotazionali che avvengono quando una molecola scattera radiazione a più elevate frequenze.
- ▶ Raman scattering è un processo inelastico in cui il fotone incidente ed emesso non hanno la stessa energia. La molecola può essere promossa a un livello vibrazionale o rotazionale più alto (Stokes) o più basso (anti-Stokes) dello stato fondamentale.

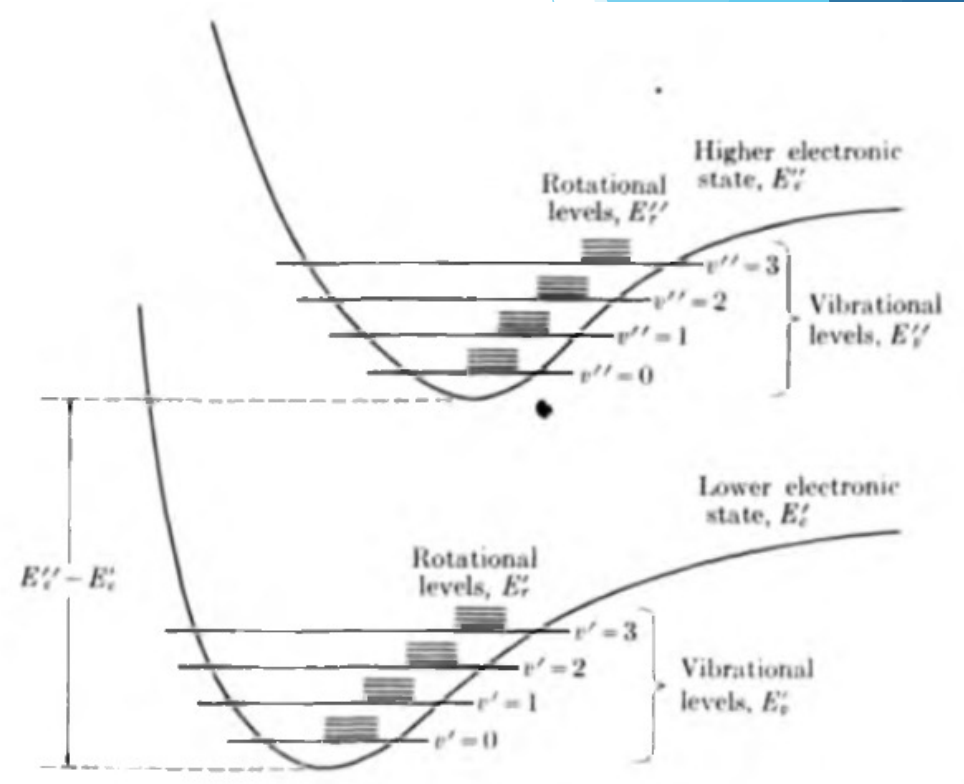
Excited electronic state



Ground electronic state

Transizioni elettroniche nelle molecole

- ▶ Una molecola può avere diverse configurazioni elettroniche o stati stazionari.
- ▶ Consideriamo per semplicità una molecola diatomica. Ad ognuno degli stati elettronici corrisponde una curva di energia potenziale come mostrato in Figura.
- ▶ I due nuclei hanno distanze di equilibrio diverse nello stato eccitato rispetto a quello fondamentale.
- ▶ La separazione di queste curve è dell'ordine di 1 - 10 eV. Quindi la radiazione coinvolta in una transizione elettronica ha energia corrispondente alle regioni del visibile o dell'UV.



Transizioni elettroniche nelle molecole

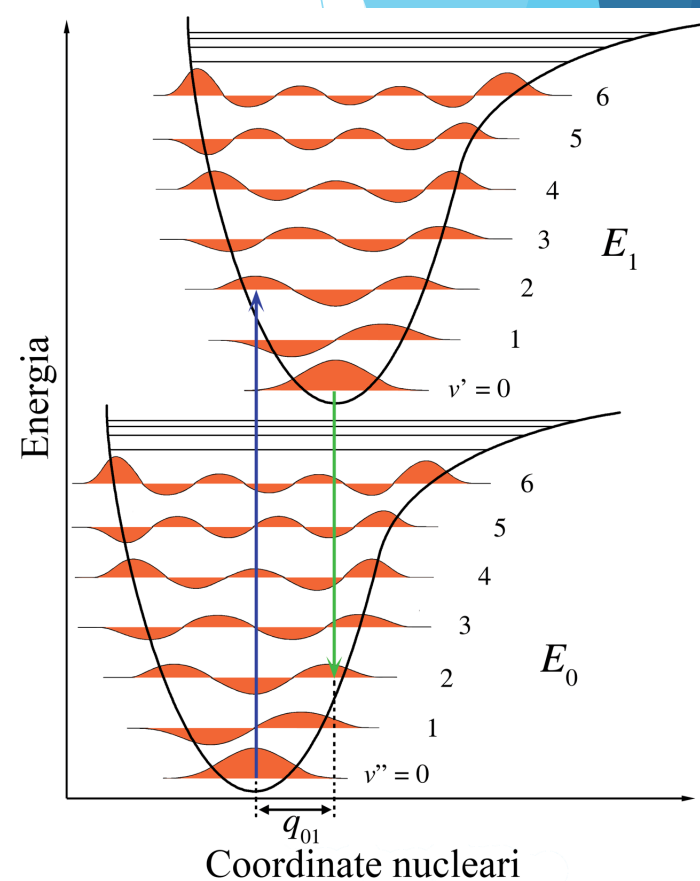
- ▶ Uno stato elettronico corrisponde a molti stati vibrazionali e ogni stato vibrazionale a molti stati rotazionali.
- ▶ In prima approssimazione possiamo scrivere l'energia di una molecola nella forma

$$E = E_e + E_r + E_v = E_e + \left(v + \frac{1}{2}\right) h\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1)$$

- ▶ In una transizione elettronica, tutti e tre gli stati possono cambiare
- ▶ Per una transizione elettronica, gli spettri consistono in una serie di bande. Ogni banda corrisponde a una transizione vibrazionale e diverse rotazionali.
- ▶ Sono permesse solo transizioni verticali

Principio di Franck-Condon

- ▶ Afferma che una transizione elettronica in una molecola avviene così rapidamente (10^{-15} secondi) che le posizioni dei nuclei non cambiano durante la transizione. Di conseguenza, la transizione elettronica è considerata "verticale" su un grafico dell'energia potenziale, il che significa che l'integrale di sovrapposizione tra le funzioni d'onda vibrazionali degli stati iniziali e finali è massimo per le configurazioni in cui la distanza internucleare è la stessa.
- ▶ Questo principio spiega l'intensità delle vibrazioni negli spettri molecolari.
- ▶ Quando la transizione riguarda lo stato vibrazionale più basso (v' o $v'' = 0$), la linea verticale dev'essere tracciata dal centro delle oscillazioni, come le frecce verde e blu in figura, i.e. dal massimo della funzione d'onda nello stato fondamentale



Domande

- Cosa dice la teoria dell'orbitale molecolare?
- Come si possono calcolare gli orbitali molecolari di semplici molecole biatomiche?
- Cosa dice il principio di massima sovrapposizione?
- Come sono gli orbitali molecolari di molecole con elettroni π ?
- In cosa consiste l'ibridazione degli orbitali s e p?
- Quali sono le caratteristiche dei moti rotazionali (vibrazionali) in termini di energia, e spettri in una molecola diatomica?
- Quando sono permesse le transizioni rotazionali (vibrazionali)?
- Cosa dice il principio di Frank-Condon per le transizioni elettroniche?

Problema 9

- ▶ I livelli energetici successivi nello spettro rotazionale di $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ sono separati da una frequenza di $1.12 \cdot 10^{10}$ Hz. Qual è la distanza interatomica di equilibrio di questa molecola?



Problema 10

I livelli rotazionali di una molecola che ha due momenti di inerzia principali sono dati dall'eq

$$E_{rot} = \frac{1}{2I_1} L^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1} \right) L_z^2$$

dove I_1 è orientato lungo gli assi X e Y e I_2 lungo l'asse Z. Inoltre

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \text{ e } L_z = m\hbar$$

Usando queste equazioni, stimare la posizione relativa dei livelli rotazionali di una molecola avente (a) $I_2 = 0.8 I_1$, (b) $I_2 = 1.2 I_1$. Disegnare i livelli come multipli di $\hbar^2 / 2I_1$.

Problema 11

- ▶ Due corpi di massa m_1 e m_2 sono uniti da una molla con costante elastica k . Mostrare che se la molla viene allungata e rilasciata i due corpi oscilleranno ad una frequenza $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$, dove μ è la massa ridotta del sistema.

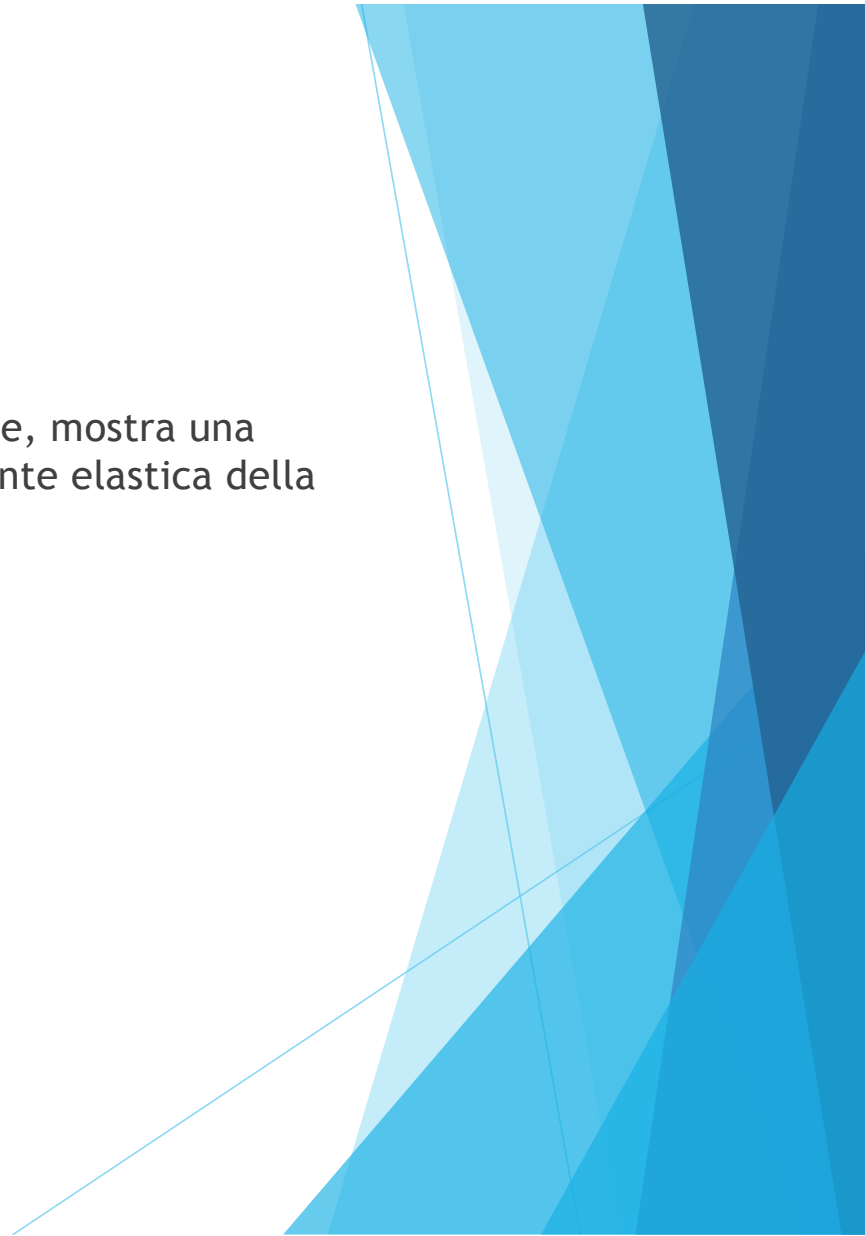
Problema 12

- ▶ Calcolare l'energia dei 3 livelli vibrazionali più bassi della molecola HF, considerando che la costante elastica è $9.7 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$. Trovare il numero d'onda della radiazione assorbita nella transizione $v = 0 \rightarrow v = 1$.



Problema 13

- ▶ Lo spettro infrarosso della molecola di CO, a bassa risoluzione, mostra una banda d'assorbimento centrata a 2170 cm^{-1} . Trovare la costante elastica della molecola.



Problema 14

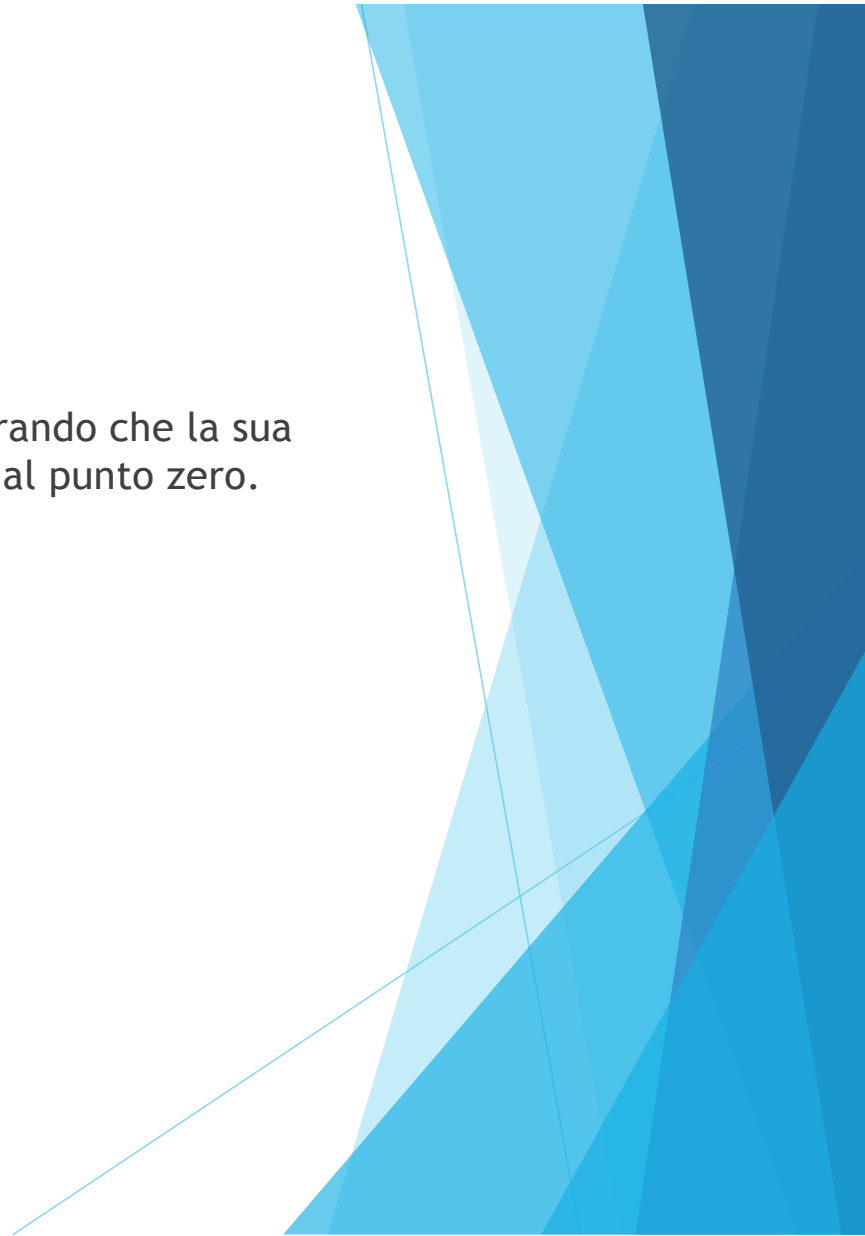
Si consideri una molecola biatomica tenuta insieme da un legame di tipo van der Waals. L'energia potenziale è

$$E_p = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

- ▶ Mostrare che la separazione di equilibrio è $R_0 = 2^{1/6}\sigma$
- ▶ Trovare l'energia di legame nella separazione di equilibrio

Problema 15

- ▶ Calcolare la costante elastica della molecola di HCl, considerando che la sua frequenza di vibrazione è $9 \cdot 10^{13}$ Hz. Trovare anche l'energia al punto zero.



Problema 16

- ▶ La molecola di CO ha una transizione elettronica che produce diverse bande nella regione del visibile (circa a 6000 \AA). Stimare la separazione tra livelli energetici successivi in ciascuna banda.

