

Moti vibrazionali e rotazionali dei nuclei molecolari

(è utile andarsi a ripassare le piccole oscillazioni attorno a posizioni di equilibrio (modi normali) studiate in meccanica razionale)

Introduzione

Vogliamo studiare il moto di vibrazione e di rotazione dei nuclei delle molecole. Cominceremo studiando la molecola di idrogeno per passare poi (in un altro file) alle molecole più complesse (molecole a molti atomi).

È utile richiamare l'introduzione allo studio delle molecole e il metodo di Born - Oppenheimer (vedi).

In particolare ricordiamo che abbiamo utilizzato l'approssimazione adiabatica.

Questa approssimazione consiste nel supporre che il moto degli elettroni sia talmente più rapido di quello dei nuclei, che si possano studiare i due moti separatamente.

In particolare si può studiare il moto degli elettroni supponendo che istante per istante i nuclei siano fermi.

Con questo approccio ha senso risolvere il moto degli elettroni, ovvero trovare l'energia degli elettroni, risolvendo con un metodo variazionale un'Hamiltoniana in cui i nuclei sono supposti fissi e la distanza internucleare è un 'parametro costante'.

Abbiamo fatto i conti espliciti per la molecola ione idrogeno (vedi), e per la molecola di idrogeno (vedi).

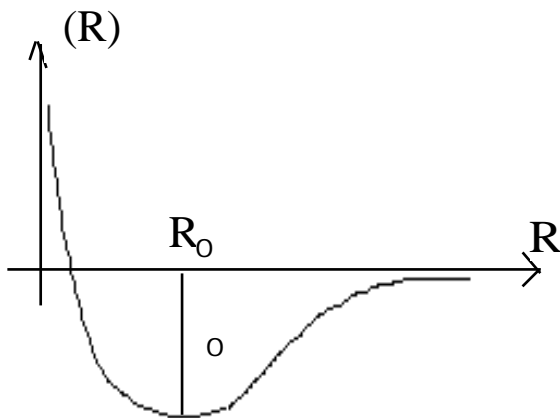
Per queste molecole abbiamo calcolato l'energia di stato fondamentale 1_g^+ , ma si possono trovare anche le energie degli stati eccitati.

Nel seguito ci concentreremo sulle molecole biatomiche.

L'energia di stato fondamentale che abbiamo trovato per la molecola di idrogeno con il metodo di Heitler e London, è l'energia del sistema di elettroni, più l'energia di interazione coulombiana tra i nuclei.

L'andamento di questa energia in funzione della distanza internucleare per lo stato legante (vedi) è simile a quello trovato per l'energia di stato fondamentale della molecola ione idrogeno, ed è simile anche per gli stati eccitati leganti (e per altre molecole).

Graficamente l'andamento è il seguente :



Le caratteristiche salienti sono :

- intorno all'origine è repulsiva (prevale la repulsione coulombiana)
- all'infinito tende come $1/R^6$ (e non esponenzialmente come con il primo metodo) ad un valore asintotico che possiamo scegliere come zero dell'energia.
- ha un minimo, per $R=R_0$, in cui vale 0 .

Ribadiamo che quest'energia dipende solo dalla distanza tra i due protoni.

Possiamo leggere quest'energia (\mathbf{R}) come “energia di interazione” o “potenziale di cui risentono” o “sono immersi” i due nuclei. Infatti abbiamo detto che questa è l'energia del sistema di elettroni, più l'energia di sola interazione coulombiana tra i nuclei.

Allora l'Hamiltoniana che descrive il sistema dei nuclei sarà fatta da due termini di energia cinetica dei due nuclei, più questa funzione di \mathbf{R} come energia potenziale. L'equazione di Schrödinger per gli autostati dell'energia dei nuclei è cioè del tipo :

$$[\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \psi_n(\mathbf{R})] \quad (1,2) = E \quad (1,2)$$

dove $\psi_n(\mathbf{R})$ è la funzione di cui abbiamo visto prima il grafico. Il pedice n c'è perché a seconda degli stati quantici del sistema di elettroni, avremo diverse curve dell'energia degli elettroni.

Invece E è l'energia totale del sistema ‘elettroni più protoni’).

Notiamo che il potenziale elettronico (\mathbf{R}) , rappresentato in un riferimento che ha origine su uno dei due nuclei, è un potenziale centrale (infatti dipende solo dal modulo della distanza internucleare).

Equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei

Vogliamo studiare il moto dei nuclei supponendo di separarlo in moto del CM e moto del sistema nel riferimento del CM.

Dunque questo è un approccio allo studio del moto dei nuclei, alternativo a quello visto nel metodo di Born - Oppenheimer.

In entrambi i metodi si suppongono note le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi. Il metodo di Born - Oppenheimer è più generale, mentre questo vale solo per molecole biatomiche.

Poiché stiamo studiando la molecola come un sistema isolato, il moto del CM è un moto uniforme, e supponiamo di averlo trovato.

Rimane il moto del sistema studiato in un riferimento solidale al CM, in cui quindi questo è fermo.

In questo riferimento ci sarà il moto di vibrazione ‘relativa’ dei nuclei, e di rotazione di questi attorno al CM.

A questo punto ci troviamo di fronte a un problema a due corpi (isolati) (vedi fisica generale), che si risolve facilmente cambiando ulteriormente il riferimento, mettendosi cioè nel riferimento di uno dei due nuclei, e definendo la cosiddetta massa ridotta.

Dunque l'energia cinetica del sistema sarà data dall'energia cinetica dell'altro nucleo (l'unico che si muove in quest'ultimo riferimento scelto), più l'energia del CM (ricordiamo infatti che abbiamo ‘separato’ il moto in ‘moto del CM’ e ‘moto di vibrazione relativa, e di rotazione attorno al CM, dei nuclei’.

Abbiamo poi un termine di energia potenziale, rappresentato dall'energia degli elettroni, che, come abbiamo visto, dipendendo solo da \mathbf{R} , nel sistema di riferimento adottato è un potenziale centrale.

Facciamo alcune posizioni per semplificare la notazione :

$$\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{R}}_1 - \vec{\mathbf{R}}_2 \quad \text{coordinata relativa (nel riferimento del CM)}$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 \quad \text{massa totale}$$

$$\mu = \frac{\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2}{\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2} \quad \text{massa ridotta}$$

$$\vec{\mathbf{R}}_{\text{CM}} = \frac{\mathbf{M}_1 \vec{\mathbf{R}}_1 + \mathbf{M}_2 \vec{\mathbf{R}}_2}{\mathbf{M}} \quad \text{posizione del CM.}$$

Lo spettro dell'energia del sistema viene dunque descritto dalla seguente equazione di Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2\mathbf{M}} + V_n(\mathbf{R}) \right] \psi = E \psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] \psi = \left[E - \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2\mathbf{M}} \right] \psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi + \left[V_n(\mathbf{R}) - \left(E - \frac{\mathbf{P}_{\text{CM}}^2}{2\mathbf{M}} \right) \right] \psi = 0$$

(equazione di Schrödinger per il moto del sistema dei nuclei).

A differenza dell'Hamiltoniana

$$[T_1 + T_2 + V_n(\mathbf{R})] \psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

vista prima, anziché l'energia cinetica dei due nuclei abbiamo un solo termine di energia cinetica 'relativa' (infatti nel riferimento di uno dei due nuclei, quel nucleo è fermo e l'altro si muove, con una massa ridotta μ) più l'energia cinetica del CM.

Notiamo che non abbiamo scritto la parte di **spin**. Infatti abbiamo a che fare con un sistema di due particelle, e quindi è sempre possibile fattorizzare parte spaziale e parte di spin a simmetria definita. Tuttavia nelle formule abbiamo scritto due masse diverse per i due nuclei, in modo da descrivere anche molecole biatomiche eteronucleari.

In questo secondo caso non ci sono particelle identiche, e dunque cade il postulato di simmetrizzazione e la richiesta di antisimmetria della funzione d'onda.

La funzione d'onda

Il CM si muove come una particella libera (moto rettilineo uniforme) con la massa pari alla massa totale del sistema e con energia (solo cinetica) pari a $\mathbf{P}_{\text{CM}}^2/2\mathbf{M}$.

La sua (auto)funzione d'onda è dunque un'onda piana.

(Questa affermazione è più chiara se si pensa ad un metodo di separazione delle variabili, come vedremo tra poco).

La funzione d'onda che descrive il sistema molecola si può quindi fattorizzare in tre pezzi, il primo che contiene la coordinata del CM, e gli altri due che contengono la coordinata relativa (il terzo contiene anche le coordinate degli elettroni) :

$$\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right).$$

Il primo fattore (esponenziale) è l'onda piana che descrive il moto del centro di massa.

Poi c'è la $\left(\vec{R}\right)_n$ che descrive il moto dei nuclei.

Infine le $\left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n$ che rappresentano gli autostati dell'energia degli elettroni (o più precisamente, dell'Hamiltoniana a nuclei fissi, che contiene anche il termine di interazione coulombiana tra i nuclei).

In particolare le $\left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n$ sono le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi che abbiamo trovato con il metodo di Heitler-London (vedi), e cioè sono soluzione della seguente equazione di Schrödinger :

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)\right] \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n = E_n \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n$$

dove :

- T_e è l'energia cinetica degli elettroni
- V è l'interazione coulombiana elettroni-nuclei, nuclei-nuclei ed elettroni-elettroni
- l'indice n identifica i vari autostati del 'sistema degli elettroni' (o più precisamente, dell'Hamiltoniana a nuclei fissi).

In precedenza in effetti abbiamo solo visto lo stato legante e quello antilegante per lo stato fondamentale : 1_g e 3_u . Ma esistono anche altri stati eccitati. Noi siamo interessati solo a quelli leganti, che presentano un minimo nell'energia, e quindi portano a degli stati stabili.

Avremo dunque diverse 'curve dell'energia' di 'tipo legante', individuate dall'indice n .

Tornando all'equazione di Schrödinger generale, avendo fattorizzato la funzione d'onda, proseguiamo nell'applicare il metodo di separazione delle variabili (vedi) (che esprime matematicamente la separazione del moto del CM) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{P_{CM}^2}{2M} + \left(\vec{R}\right)_n\right] e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n = E e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n;$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \left(e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n\right) + \frac{P_{CM}^2}{2M} \left(e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n\right) +$$

$$+ \left(\vec{R}\right)_n \left(e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n\right) = (E_{CM} + E_2 + E_3) e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \left(\vec{R}\right)_n \left(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2\right)_n$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\mathbf{P}_{CM}^2}{2M} e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} &= E_{CM} e^{i \frac{\vec{P}_{CM} \cdot \vec{R}_{CM}}{\hbar}} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] (\vec{R})_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= (E_2 + E_3) (\vec{R})_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned} \right.$$

Concentriamoci sulla seconda equazione.

Nella seconda equazione si possono trascurare le V_n .

prima giustificazione (Rosario P.)

Le autofunzioni ψ_n descrivono il moto degli elettroni. Ma il moto degli elettroni è molto più veloce del moto dei nuclei. Questo significa che il valore di aspettazione della posizione degli elettroni è zero. Infatti basta immaginare che in tempi molto brevi rispetto al moto dei nuclei, gli elettroni ‘fanno molti giri’ intorno ai nuclei, e dunque la loro posizione media è nell’origine.

Detto in altri termini il valore medio delle V_n è nullo (chiarire).

seconda giustificazione (Gianpiero E.)

Se esplicitiamo l’azione dell’operatore laplaciano sulla funzione fattorizzata $(\vec{R})_n(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, applicando la regola di Leibnitz per la derivata di un prodotto si avranno vari termini. Dividiamo poi tutto per ψ_n , e trascuriamo alcuni termini (del tipo derivata di ψ_n fratto ψ_n), nel limite in cui sono molto piccoli.

Dunque, in queste approssimazioni, consideriamo per il moto dei nuclei l’equazione :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] (\vec{R}) = E (\vec{R}).$$

A questo punto, ribadiamo che il termine di energia potenziale è di tipo centrale (dipende solo da R).

Dunque per risolvere questa equazione di Schrödinger ci mettiamo in coordinate sferiche e usiamo di nuovo il metodo di separazione delle variabili, fattorizzando la funzione d’onda in una parte radiale ed un’armonica sferica :

$$(\vec{R}) = S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi).$$

+Nota sul momento angolare dei nuclei+

Attenzione che il numero quantico l_N che compare su queste armoniche sferiche è quello legato al(l’autovalore del quadrato del) momento angolare dei soli nuclei.

(Quando abbiamo studiato il moto degli elettroni, abbiamo avuto a che fare col momento angolare totale degli elettroni. Il prof osserva che le autofunzioni dell’Hamiltoniana degli elettroni erano autofunzioni solo della componente z del momento angolare, e non del quadrato del momento angolare. Il motivo risiede nel fatto che gli elettroni di una molecola biatomica hanno una simmetria cilindrica, e non sferica!)

Procediamo dunque con l’applicazione di questa ‘seconda separazione delle variabili’, che separa la parte radiale dalla parte angolare.

Si dimostra che (in coordinate sferiche) l’operatore laplaciano si può scomporre nella seguente somma (parte radiale e parte angolare) :

$$\nabla_{\vec{R}}^2 = \nabla_R^2 + \frac{\mathbf{L}_N^2}{R^2}$$

dove \mathbf{L}_N è l'operatore 'modulo quadro del momento angolare del secondo nucleo, nel riferimento del primo', e abbiamo posto

$$\nabla_R^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R}.$$

(questo lo si può dimostrare sia esplicitando l'operatore laplaciano in coordinate sferiche (vedi), sia ricorrendo a considerazioni vettoriali (vedi)).

Dunque l'equazione di Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] (\vec{R}) = E (\vec{R})$$

diventa

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\hat{\mathbf{L}}_N^2}{R^2} + V_n(\mathbf{R}) \right] S(\mathbf{R}) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = [E_{\text{rad}} + E_{\text{ang}}] S(\mathbf{R}) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

(Hamiltoniana in cui compare il potenziale centrifugo).

Applicando il metodo di separazione delle variabili si ha (lo scrivo in maniera molto 'dettagliata', per evitare confusione):

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) S(\mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathbf{L}_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) S(\mathbf{R}) = \\ = [E_{\text{rad}} + E_{\text{ang}}] S(\mathbf{R}) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

considerando che il primo operatore 'non altera' il secondo fattore (angolare) della funzione, e il secondo non altera il primo fattore, si ha

$$\begin{aligned} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] S(\mathbf{R}) - S(\mathbf{R}) \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mathbf{L}_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = \\ = [E_{\text{rad}} + E_{\text{ang}}] S(\mathbf{R}) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

dividendo ambo i membri per $S(\mathbf{R}) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$ si ha

$$\frac{1}{S(\mathbf{R})} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] S(\mathbf{R}) - \frac{1}{Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E_{\text{rad}} + E_{\text{ang}}$$

Poiché nel membro di sinistra il primo termine non dipende dagli angoli e il secondo non dipende da \mathbf{R} , poiché si tratta di termini differenziali (anche il secondo, in cui compare l'operatore di momento angolare), affinché siano entrambi contemporaneamente costanti, l'unica possibilità è che siano separatamente costanti entrambi :

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] S(\mathbf{R}) = E_{\text{rad}} S(\mathbf{R}) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E_{\text{ang}} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases}$$

Esplicitiamo l'operatore 'radiale' nella prima equazione :

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 S(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} S(\mathbf{R}) + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} S(\mathbf{R})$$

ponendo

$$S(\mathbf{R}) \equiv \frac{1}{R} P(\mathbf{R})$$

si ha :

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 S(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} \frac{1}{R} P(\mathbf{R}) + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} P(\mathbf{R})$$

e dunque, applicando la regola di Leibnitz

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} P(\mathbf{R}) \right] + \frac{2}{R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \right] P(\mathbf{R}) + \frac{2}{R} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} P(\mathbf{R}) \\ &= \frac{\partial}{\partial R} \left[\left(\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \right) P(\mathbf{R}) + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} P(\mathbf{R}) \right] - \frac{2}{R^3} P(\mathbf{R}) + \frac{2}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} P(\mathbf{R}) \\ &= \left(-\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R^2} \right) P(\mathbf{R}) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} P(\mathbf{R}) + \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \left(\frac{\partial}{\partial R} P(\mathbf{R}) \right) + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(\mathbf{R}) - \\ &\qquad\qquad\qquad - \frac{2}{R^3} P(\mathbf{R}) + \frac{2}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} P(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{R^3} P(R) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} P(R) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} P(R) + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) -$$

$$- \frac{2}{R^3} P(R) + \frac{2}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} P(R)$$

in definitiva

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R).$$

Dunque la parte radiale dell'equazione di Schrödinger per il moto relativo dei nuclei (cioè nel riferimento di uno dei due nuclei) è :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + V_n(R) \frac{1}{R} P(R) = E_{\text{rad}} \frac{1}{R} P(R)$$

e moltiplicando tutto per R

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + V_n(R) P(R) = E_{\text{rad}} P(R).$$

Allora, sostituendo questa espressione nel sistema di due equazioni della 'separazione delle variabili' si ha

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + V_n(R) P(R) = E_{\text{rad}} P(R) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E_{\text{ang}} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases}$$

e, ricordando l'autovalore dell'operatore 'modulo quadro del momento angolare' nella seconda, si ha :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + V_n(R) P(R) = E_{\text{rad}} P(R) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l_N(l_N+1)}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases}$$

Adesso torniamo all'equazione 'globale' per tutto il moto relativo dei nuclei (prima che facessimo la separazione di variabili in parte radiale e parte angolare) :

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_n(R) \right] S(R) - S(R) \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) =$$

$$= [E_{\text{rad}} + E_{\text{ang}}] S(\mathbf{R}) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi).$$

Se in questa equazione sostituiamo quanto ottenuto dalla separazione delle variabili si ha :

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V_n(\mathbf{R}) \right] \frac{P(\mathbf{R})}{R} + \frac{P(\mathbf{R})}{R} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l_N(l_N+1)}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E \frac{P(\mathbf{R})}{R} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

che, dividendo tutto per l'armonica sferica e moltiplicando tutto per R diventa un'equazione solo in P :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} P(\mathbf{R}) + \left[V_n(\mathbf{R}) + \frac{l_N(l_N+1)}{2\mu R^2} \hbar^2 - E \right] P(\mathbf{R}) = 0}$$

(parte radiale dell'equazione di Schrödinger per il moto relativo dei nuclei).

Attenzione al fatto che $P(\mathbf{R})$ è definita solo tra 0 e $+\infty$!

Risoluzione dell'equazione

A questo punto cerchiamo delle soluzioni per questa equazione di Schrödinger.

In essa compare la funzione $V_n(\mathbf{R})$ come potenziale. Di questa funzione è possibile dare un'approssimazione analitica (in cui compaiono degli esponenziali) e tale funzione prende il nome di *potenziale di Morse*. Dunque si può risolvere in maniera diretta l'equazione.

Tuttavia noi utilizzeremo un approccio diverso, che mette in evidenza la possibilità di dividere il moto dei nuclei in un moto rotatorio ed un moto vibrazionale.

Approssimazioni

Detta R_0 la posizione di equilibrio (cioè il valore di R per cui si ha il minimo dell'energia elettronica $V_n(\mathbf{R})$), in un intorno di tale punto possiamo fare la seguente (rozza) approssimazione :

$$V_n \approx -U_0 + \frac{1}{2} U_2 r^2$$

dove :

- si è posto $r = R - R_0$
- $-U_0$ è "l'energia di dissociazione della molecola" :

$$-U_0 \equiv V_n(R_0).$$

Questo è il valore di V_n per $r = 0$, ossia il valore minimo di V_n , che poiché lo zero dell'energia è posto

sull'energia asintotica, è anche la differenza tra valore di minimo e valore asintotico)

- U_2 è la derivata seconda per $R=R_0$, cioè per $R=R_0$, di U_n :

$$U_2 \equiv \left. \frac{\partial^2 U_n}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}$$

(notare che la derivata prima è nulla perché R_0 è un punto di minimo; notare inoltre che U_2 dipende da n).

Possiamo dunque considerare questa approssimazione come uno sviluppo al second'ordine attorno alla posizione di equilibrio (il termine del prim'ordine non c'è perché si tratta di un punto di minimo e la derivata prima è nulla). Graficamente questo consiste nell'approssimare la buca del 'potenziale elettronico' con una parabola.

Altra approssimazione che si introduce è che l'equazione di Schrödinger valga da $-a$ a $+a$ (e non da 0 a $+a$, come deve, essendo un'equazione radiale!).

L'equazione a questo punto è

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} P(R) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2 R^2 + \frac{l_N(l_N+1)}{2\mu R^2} \hbar^2 - E \right] P(R) = 0.$$

Termine centrifugo del potenziale

Ora facciamo un'altra approssimazione, e sostituiamo $R = R_0$ nel termine centrifugo del potenziale.

In questo modo il potenziale centrifugo diventa l'energia cinetica di un rotatore rigido che ha un momento angolare pari a l_N ed un momento d'inerzia pari al prodotto della massa ridotta per la distanza di equilibrio dei due nuclei.

Dunque questo termine di potenziale centrifugo diventa un termine costante, che si può trattare come un termine di energia cinetica di rotazione, e l'Hamiltoniana che rimane è un'Hamiltoniana di oscillatore armonico:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} P(R) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2 R^2 + \frac{l_N(l_N+1)}{2\mu R_0^2} \hbar^2 - E \right] P(R) = 0$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} U_2 R^2 \right] P(R) = \left[U_0 - \frac{l_N(l_N+1)}{2\mu R_0^2} \hbar^2 + E \right] P(R).$$

Poniamo

$$a_n \equiv \sqrt{\frac{U_2}{\mu}} \quad \text{e} \quad B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

(nota: la prima costante dipende da n perché vi dipende U_2 . D'altra parte il prof chiama la seconda costante B_n , ma non vedo perché dovrebbe dipendere da n , quindi io l'ho ribattezzata).

Dunque, ricordando che l'Hamiltoniana di oscillatore armonico è (vedi)

$$H_{OA} = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k d^2 =$$

$$= \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_n^2 d^2$$

possiamo riscrivere :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d^2} + \frac{1}{2} \mu \omega_n^2 d^2 \right] P(d) = [U_0 - B_0 l_N(l_N+1) + E] P(d).$$

I noti autovalori dell'energia di oscillatore armonico (vedi) sono

$$E_{n,} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n \quad (n = 1, 2, 3 \dots),$$

e quindi

$$U_0 - B_0 J(J+1) + E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n.$$

Energia elettronica, vibrazionale e rotazionale

A questo punto possiamo finalmente scrivere l'autovalore dell'Hamiltoniana 'completa' :

$$E_{n, J} = -U_0 + B_0 J(J+1) + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n$$

(energia suddivisa nei tre termini elettronico, vibrazionale e rotazionale)

ossia, esplicitando

$$= E_{n,}(\mathbf{R}_0) + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l_N(l_N+1) + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\left. \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}} \frac{1}{\mu}$$

Questa formula rappresenta la suddivisione dell'energia della molecola in tre termini : energia **elettronica**, e per i nuclei energia **vibrazionale e rotazionale**.

Notare come quest'energia dipende dai tre indici n , J , e l_N che quantizzano appunto i tre tipi di energia, individuando i livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali rispettivamente.

(aggiunta mia)

ad ognuna di queste energie, in linea di principio (salvo degenerazioni) corrisponde un (auto)stato, individuato dai numeri quantici.

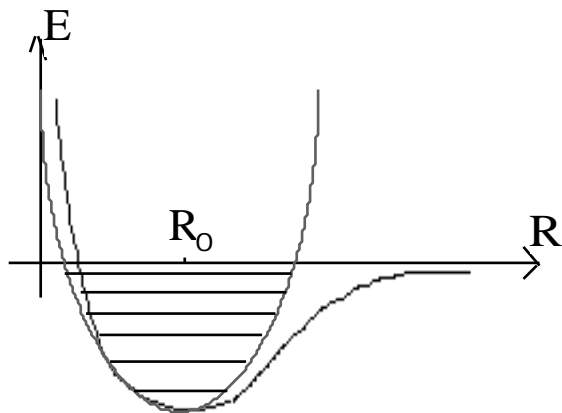
Per dare qualche dato numerico, vediamo che, per la molecola di idrogeno, quando gli elettroni stanno nello stato

fondamentale (dunque per $n = 0$) si ha

$$U_0 = -4.72 \text{ eV} ; \quad \hbar \omega_0 = 0.54 \text{ eV} ; \quad B_0 = 0.0074 \text{ eV}.$$

da questi valori si vede come il contributo rotazionale sia molto più piccolo del contributo vibrazionale.

vediamo come l'energia sia dunque organizzata in livelli, come mostra questa figura :



Fissato il livello elettronico n (uno stato legante la cui energia elettronica abbia un minimo in funzione della distanza internucleare), abbiamo tanti livelli energetici vibrazionali.

Stati vibrazionali non equispaziati

Gli stati vibrazionali sarebbero equispaziati se il potenziale vibrazionale fosse 'di oscillatore armonico' (parabolico). Invece il nostro non lo è. Possiamo adoperare la differenza tra il potenziale vero e quello parabolico di oscillatore armonico per stabilire come sono fatti gli stati, considerando questa differenza come una perturbazione. Vediamo che questa perturbazione è in media attrattiva.

Infatti, osservando il grafico vediamo che a sinistra la parabola sta più giù del potenziale vero, mentre a destra sta più su. Ma il segno (negativo) della differenza a destra 'vince' (la differenza a destra è maggiore, considerando anche la 'coda' per R grandi) e quindi in media la differenza è negativa, e il potenziale è attrattivo.

Quindi a mano a mano che salgo in energia il potenziale 'armonico' è più attrattivo e gli stati si infittiscono.

Di stati vibrazionali (almeno nel caso di stato elettronico fondamentale) ce ne sono una decina, se ricordiamo che $\hbar \omega_0 = 0.54$ mentre $U_0 = -4.72$.

Stati vibrazionali infiniti

Altra differenza con l'oscillatore armonico è che questi livelli energetici vibrazionali non sono infiniti, perché quando si raggiunge l'energia di dissociazione (nel grafico è lo zero dell'energia, ma comunque è il valore asintotico per $R \rightarrow \infty$) non è più possibile approssimare il potenziale (elettronico) con quello parabolico di un oscillatore armonico. Infatti l'energia vibrazionale diventa un continuo : se il sistema ha proprio un'energia pari all'energia di dissociazione, significa che ho i due atomi fermi a distanza reciproca infinita. Dopodiché ho il continuo dell'energia cinetica di particella libera (atomi liberi, ma solo a distanza infinita).

Dunque c'è solo un numero finito di stati vibrazionale, che dipende da quanto è profonda la buca di energia elettronica.

Commento sull'energia di dissociazione

Notiamo come, poiché il livello fondamentale dell'oscillatore armonico non è nullo, ma vale $\hbar \omega_0/2$, l'energia di dissociazione della molecola non è pari a U_0 (minimo dell'energia elettronica), ma ad essa bisogna sottrarre $\hbar \omega_0/2$, e dunque si ha un valore di $-4.72 + (0.54/2) = -4.45$ eV.

Spettro rotazionale

Per ogni livello vibrazionale, c'è poi una 'struttura fine' rotazionale, che però (confronta i valori numerici $\hbar^2 B_0 = 0.54$ e $B_0 = 0.0074$) è di 20 volte più piccola.

Ribadiamo che il fatto che distinguiamo tra spettro vibrazionale e spettro rotazionale è basato e vale solo finché $B_0 \ll \hbar \omega_0$.

Conto più accurato

A questo punto potremmo rifare il conto in maniera più accurata, ma che però fa perdere la distinzione tra spettro vibrazionale e rotazionale.

Per essere più accurati infatti, riguardo al termine 'centrifugo' del potenziale

$$\frac{\hbar^2}{2 \mu R^2} l_N(l_N + 1)$$

anziché sostituire 'brutalmente' R con R_0 , potremmo sviluppare anche questo termine in serie di potenze di intorno a $R = R_0$:

$$\frac{1}{(R_0 + \delta R)^2} =$$

(mettendo in evidenza)

$$= \frac{1}{R_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{\delta R}{R_0}\right)^2} = \frac{1}{R_0^2} \left(1 - \frac{2}{R_0} \delta R + \frac{3}{R_0^2} \delta R^2\right)$$

e dunque l'Hamiltoniana diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2 \mu} \frac{d^2}{d^2} P(\delta R) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2 \delta R^2 + \frac{l_N(l_N + 1)}{2 \mu R_0^2} \hbar^2 \left(1 - \frac{2}{R_0} \delta R + \frac{3}{R_0^2} \delta R^2\right) \right]$$

Ricordiamo che stiamo ancora facendo un'approssimazione, considerando tutte le cose definite da $-a$ a $+a$, mentre la distanza internucleare R è definita positiva!

Osservando il potenziale notiamo che, raggruppando opportunamente e ricordando la posizione

$$B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2 \mu R_0^2}$$

si ha :

$$-U_0 + \frac{1}{2} \left(U_2 + \frac{6 B_0 l_N(l_N+1)}{R_0^2} \right)^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N+1)}{R_0} + B_0 l_N(l_N+1).$$

C'è ancora un termine di oscillatore armonico ed uno di rotatore rigido, ma la frequenza dell'oscillatore armonico questa volta è

$$\omega_{n,J} = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left(U_2 + \frac{6 B_0 l_N(l_N+1)}{R_0^2} \right)}$$

che a differenza del conto precedente dipende oltre che da n (tramite U_2), anche da J .

Questo significa che le frequenze di vibrazione dipendono dai livelli rotazionali!

In particolare, la frequenza aumenta all'aumentare di J .

Inoltre è comparso un altro termine, che dipende linearmente da J .

La presenza di questo termine ha come effetto quello di cambiare il centro delle oscillazioni dei moti vibrazionali.

Infatti, posso 'elaborare' nella maniera seguente i due termini in J del potenziale :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(U_2 + \frac{6 B_0 l_N(l_N+1)}{R_0^2} \right)^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N+1)}{R_0} = \\ & = \frac{1}{2} \mu \frac{1}{\mu} \left(U_2 + \frac{6 B_0 l_N(l_N+1)}{R_0^2} \right)^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N+1)}{R_0} = \\ & = \frac{1}{2} \mu \omega_{n,J}^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N+1)}{R_0} = \end{aligned}$$

posto
$$\omega_0 = \frac{2 l_N(l_N+1) B_0}{\mu R_0^2}$$

$$= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,J}^2 - \mu \omega_0 =$$

(aggiungendo e sottraendo completiamo il quadrato)

$$= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,J}^2 - \mu \omega_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 =$$

$$= \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_0} \right) - \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \frac{1}{R_0^2} =$$

$$= \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \frac{1}{R_0^2}$$

A questo punto il primo di questi due termini è un potenziale di oscillatore armonico centrato in $\frac{1}{R_0}$, mentre l'altro pezzo lo si può inglobare nel termine di rotazione.

Dunque il potenziale dell'Hamiltoniana diventa

$$-U_0 + \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \frac{1}{R_0^2} + B_0 l_N(l_N+1)$$

e risostituendo il valore di $\frac{1}{R_0}$:

$$-U_0 + \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{2 l_N(l_N+1) B_0}{\mu_{nJ}^2 R_0^2} \right)^2 + B_0 l_N(l_N+1) =$$

$$= -U_0 + \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \frac{4 (l_N(l_N+1) B_0)^2}{(\mu_{nJ}^2)^2 R_0^2} + B_0 l_N(l_N+1) =$$

$$= -U_0 + \frac{1}{2} \mu_{nJ}^2 \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0} \right)^2 + B_0 l_N(l_N+1) \left(1 - \frac{2 l_N(l_N+1) B_0}{\mu_{nJ}^2 R_0^2} \right)$$

Dunque, mettendo questo potenziale nell'Hamiltoniana, gli autovalori dell'energia del sistema sono

$$E = -U_0 + \hbar \mu_{nJ} \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_0 l_N(l_N+1) \left(1 - \frac{2 l_N(l_N+1) B_0}{\mu_{nJ}^2 R_0^2} \right)$$

(gli autovalori dell'oscillatore armonico non risentono dello spostamento del centro di oscillazione).

Stretching

Poiché nell'espressione di $\frac{1}{R_0}$ compare J (in particolare $\frac{1}{R_0}$ dipende dal quadrato di J), al crescere del momento angolare (cioè salendo nello spettro rotazionale) il centro di oscillazione del moto vibrazionale si sposta, e l'effetto è che la molecola si deforma (si allunga). Questo fenomeno è denominato stretching, e la deformazione fa variare il momento d'inerzia (aumenta, il momento d'inerzia va come il quadrato della lunghezza), e l'energia cinetica rotazionale diminuisce. Questo è il motivo del segno meno d'avanti al termine in più che compare nel termine del potenziale centrifugo.

Tutti questi effetti correttivi sono piccoli, come si può calcolare con i valori numerici forniti.

Ricapitolando, il conto più accurato ha portato ad un accoppiamento del moto di vibrazione e di rotazione.

Ciò che differenzia lo spettro delle varie molecole non è tanto la distanza internucleare, che è sempre di qualche Ångstrom, ma il valore del minimo dell'energia U_0 (profondità della buca) e quindi il valore dell'energia di dissociazione, cioè della stabilità chimica.

Questo si ripercuote sulla frequenza di vibrazione. Infatti se la distanza di equilibrio è la stessa, mentre la buca è più profonda, deve essere maggiore la curvatura della parabola (derivata seconda, U_2) e quindi maggiore è la frequenza, che ne dipende.

Dunque la frequenza di vibrazione è una funzione crescente della stabilità chimica. Maggiore è l'energia di dissociazione, maggiore è la frequenza di vibrazione.

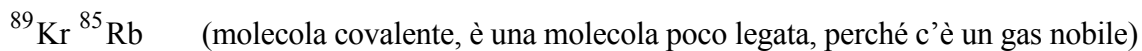
Esempi :

(ad apice ci sono i numeri atomici)

a) bromuro di rubidio



b) ?? di rubidio



le frequenze di vibrazione sono

$$181 \text{ cm}^{-1} \quad \text{per a)}$$

$$13 \text{ cm}^{-1} \quad \text{per b)}$$

(frequenze espresse in cm^{-1} ? forse è legato all'onda elettromagnetica emessa?).

Le masse ridotte delle due molecole sono simili :

$$40.94 \text{ uma per a)}$$

$$42.25 \text{ uma per b).}$$

Dunque la cosa che è molto diversa e provoca la differenza di frequenza è U_2 .

Un'evidenza sperimentale di questi conti è il confronto tra le frequenze di vibrazione di una molecola di deuterio e una molecola di idrogeno.

La differenza tra le due è che la massa del nucleo del deuterio è doppia rispetto all'idrogeno. Dunque la massa ridotta

$$\mu_{\text{H}} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

aumenta di un fattore 2 per il deuterio

$$\mu_D = \frac{2M_1 2M_2}{2M_1 + 2M_2} = \frac{4 M_1 M_2}{2 (M_1 + M_2)} = 2 \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}.$$

L'energia elettronica non cambia (per essa conta solo la carica nucleare).

Ma l'espressione della frequenza di vibrazione che abbiamo trovato è

$$\nu \equiv \sqrt{\frac{U_2}{\mu}}$$

e quindi secondo le previsioni le due frequenze dovrebbero differire per un fattore

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7071067811865475$$

e

$$4401 \times 0.7071067811865475 = 3111.976944001996.$$

Conseguenze della simmetria per scambio dei nuclei

(parità per scambio dei nuclei in molecole biatomiche omonucleari; spin dei nuclei; orto e para stati; è scarsamente probabile una transizione dall'uno all'altro)

Consideriamo una molecola biatomica omonucleare (come la molecola di idrogeno).

Ci deve essere simmetria sia rispetto allo scambio di elettroni che rispetto allo scambio di protoni (nuclei).

Concentriamoci sulla simmetria per scambio dei protoni.

A causa del postulato di simmetrizzazione, la funzione d'onda del sistema presa nel suo insieme di parte spaziale e parte di spin deve essere antisimmetrica per lo scambio dei due nuclei.

Poiché ci stiamo concentrando sui nuclei, separiamo la parte di spin dei nuclei da quella elettronica, e trascuriamo quest'ultima (questa è una mia supposizione, forse sbagliata).

Per la parte di spin dei nuclei avremo lo stato di singoletto quando la parte spaziale sarà simmetrica per scambio dei nuclei, mentre avremo uno stato di tripletto quando la parte spaziale sarà antisimmetrica per scambio dei nuclei.

Ma chi determina la simmetria o antisimmetria, rispetto allo scambio dei nuclei, della parte spaziale?

Il numero quantico J che è comparso prima nelle formule!

Infatti, a seconda che J è pari o dispari la funzione ha lo stesso segno o cambia segni per riflessione rispetto al centro della molecola.

Questa è una proprietà generale dei potenziali centrali (in generale si parla di riflessione rispetto al centro del potenziale).

(Credo che questa proprietà sia legata alle armoniche sferiche).

Ma la riflessione rispetto al centro, per una molecola biatomica omonucleare, equivale a scambiare i nuclei, e dunque la parità di J corrisponde alla parità per scambio di nuclei!

Concludendo, se J è pari, la parte spaziale della funzione d'onda è simmetrica per scambio dei nuclei, e dunque la parte di spin (dei nuclei, se ho capito bene) è di singoletto, e viceversa.

Una conseguenza di ciò, se la molecola sta in un certo stato con una certa parità della parte spaziale e la corrispondente parità della parte di spin, siccome è molto difficile che facendo qualcosa sugli elettroni si modifichi lo stato di spin dei nuclei (nota mia : e questo fatto mi fa supporre che la parte di spin si divida in nucleare ed elettronica) allora succede che è difficile che la molecola cambi parità.

Un para-stato transirà solo in altri para-stati, e così un orto-stato.

Questo comporta anche che nello spettro rotazionale ci sono solo gli stati con J pari o solo quelli con J dispari.

Tutto questo non è vero per molecole (biatomiche) eteronucleari, come per esempio HCl.