

Proprietà molecolari

Struttura elettronica, vibrazionale,
e rotazionale

molecole biatomiche eteronucleari: legame ionico

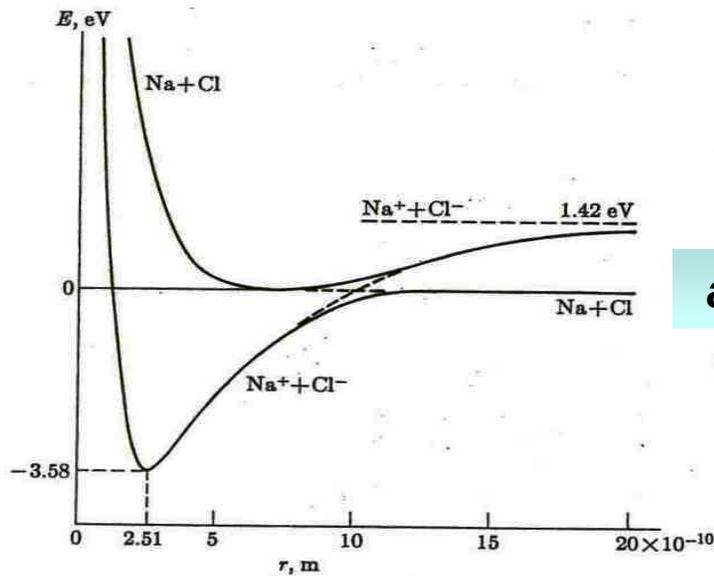


Fig. 5-14. Potential energy curves for NaCl and Na⁺Cl⁻.

attrazione fra gli ioni

repulsione fra i
nuclei e gli elettroni
interni

$$E_p = -\frac{e^2}{R} + \frac{b}{R^9}$$

nel punto di equilibrio

R_0 :

$$\frac{dE_p}{dR} = \frac{e^2}{R^2} - \frac{9b}{R^{10}} = 0$$

→

$$b = \frac{e^2 R_0^8}{9}$$

→

$$E_p = -\frac{e^2}{R} + \frac{e^2 R_0^8}{9R^9}$$

energia nel punto di
minimo:

$$E_m = -\frac{8e^2}{9R_0}$$

per Na Cl, $E_m \approx -5,12$
eV
(togliendo 1,42 eV di
ionizzazione si ottiene
 $\approx -3,7$ eV)

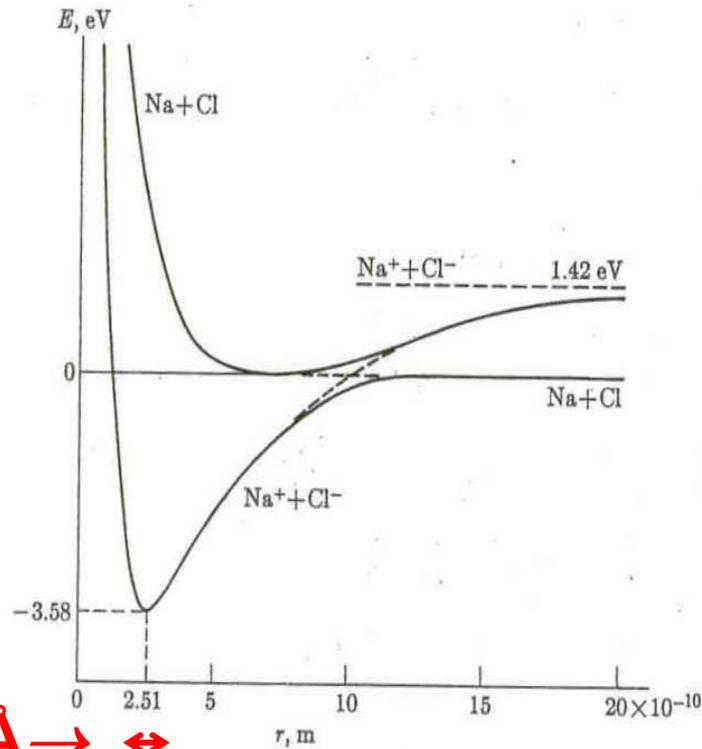
Molecole biatomiche eteronucleari

TABLE 5-2 Dissociation Energies D , Bond Lengths r_0 , and Electric Dipole Moments p of Some Diatomic Molecules*

Covalent				Ionic			
Molecule	D , eV	r_0 , Å	p , D	Molecule	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

* The molecules are grouped according to the dominant character of the bond. Electric dipole moments are expressed in *debyes* (D). One D is 3.3×10^{-30} m C.

oscillazioni intorno alla distanza di equilibrio



0,2 Å → ↔

Fig. 5-14. Potential energy curves for NaCl and Na⁺Cl⁻.

$$\frac{d^2 E}{dR^2} = -\frac{2e^2}{R^3} + \frac{90b}{R^{11}} = \frac{8e^2}{R^3}$$

tenendo conto
che

$$b = \frac{e^2 R_0^8}{9}$$

nel punto di equilibrio
 R_0 :

$$\left(\frac{d^2 E}{dR^2} \right)_{R=R_0} = \frac{8 \cdot \hbar c}{137 \cdot (2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} = \frac{8 \cdot 2 \cdot 10^{-7} \text{ eV m}}{137 \cdot (2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} \approx 8 \cdot 10^{20} \text{ eV m}^{-2} \approx 1,3 \text{ J m}^{-2}$$

$\xi \approx 0,2 \text{ \AA} \rightarrow \delta E_{el} \approx 0,3 \text{ eV}$

← costante elastica della "molla": **$E_{el} = 1/2 \kappa \xi^2$**

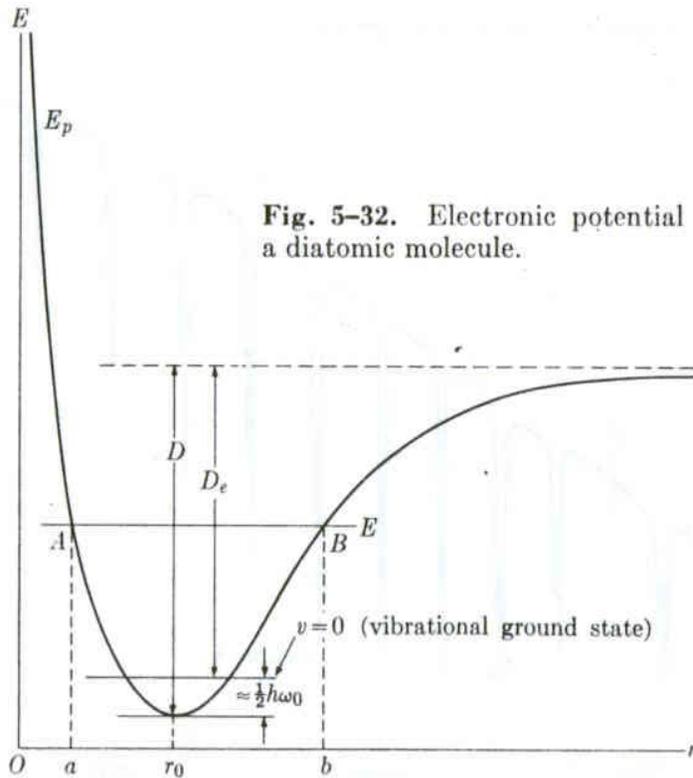


Fig. 5-32. Electronic potential energy in a diatomic molecule.

potenziale di Morse

oscillatore armonico
classico:

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{M}}$$

← massa ridotta

oscillatore armonico
quantistico:

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

potenziale di Morse:

per NaCl → $E_0 \approx 0,04$
eV

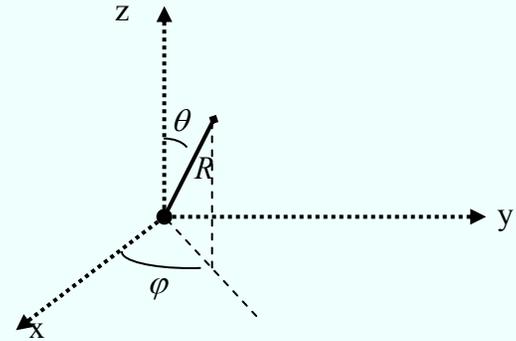
$$E(R) = D \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2 \approx Da^2 (R - R_0)^2 - Da^3 (R - R_0)^3$$

termine
armonico

$$E_v = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + v \right) - \frac{(\hbar \omega)^2}{4D} \left(\frac{1}{2} + v \right)^2$$

termine anarmonico

moti rotazionali



hamiltoniana e funzione d'onda del moto dei nuclei

$$H\psi(R, \vartheta, \varphi) = \left(\frac{p_R^2}{2M} + \frac{L^2}{2MR^2} + E_{el}(R) \right) \psi(R, \vartheta, \varphi) = E\psi(R, \vartheta, \varphi)$$

energia di rotazione

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} l(l+1)$$

Separazione tra i nuclei all'equilibrio

TABLE 5-3 Rotational and Vibrational Constants of Some Diatomic Molecules

Molecule	$\hbar^2/2I, \text{ eV}$	$B = \hbar/4\pi I c \text{ cm}^{-1}$	$\hbar\omega_0, \text{ eV}$	$\bar{\nu}_0, \text{ cm}^{-1}$
H ₂	8.0×10^{-3}	60.809	0.543	4395
Cl ₂	3.1×10^{-5}	0.244	0.0698	565
N ₂	2.48×10^{-4}	2.010	0.292	2360
Li ₂	8.3×10^{-4}	0.673	0.0434	351
O ₂	1.78×10^{-4}	1.446	0.194	1580
CO	2.38×10^{-4}	1.931	0.268	2170
HF	2.48×10^{-3}	20.94	0.510	4138
HCl	1.31×10^{-3}	10.59	0.369	2990
HBr	1.05×10^{-3}	8.47	0.326	2650
BeF	1.84×10^{-4}	1.488	0.151	1266

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} l(l+1)$$

$$B_{rot} = \frac{\hbar^2}{2MR_0^2}$$

spettri rotazionali

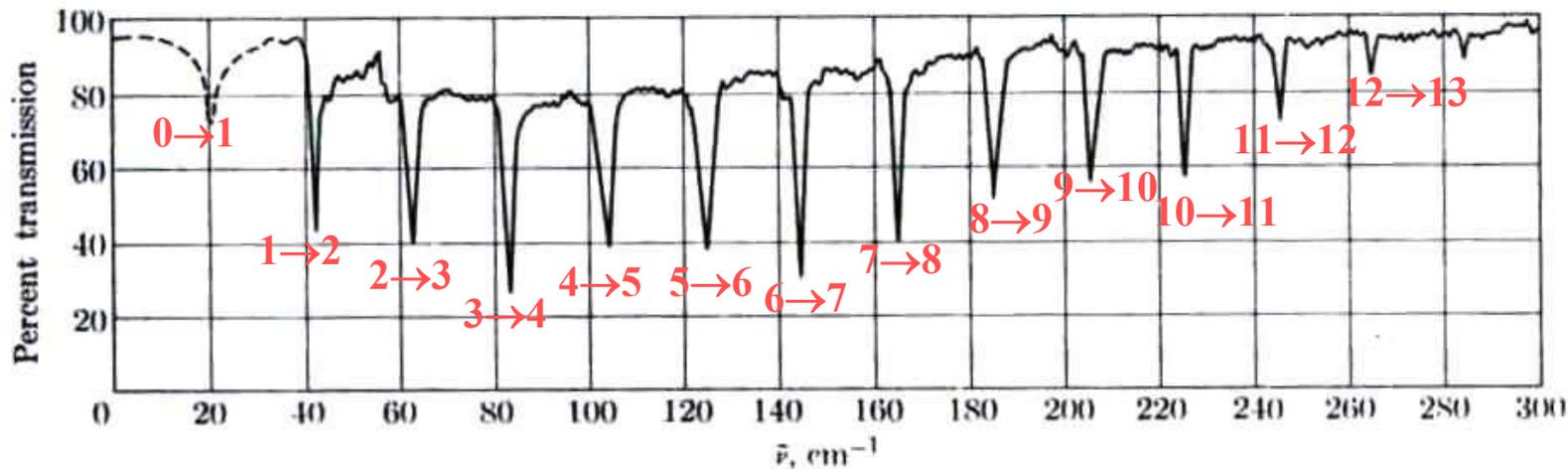


Fig. 5-31. Rotational absorption spectrum of HCl in the gaseous phase.

regola di selezione: $\delta l = \pm 1$

$$\delta l = -1 \rightarrow \delta E_{rot} = B_{rot} [l(l+1) - (l-1)l] = 2lB_{rot}$$

$$\delta l = +1 \rightarrow \delta E_{rot} = B_{rot} [(l+1)(l+2) - l(l+1)] = 2(l+1)B_{rot}$$

Livelli e transizioni rotovibrazionali

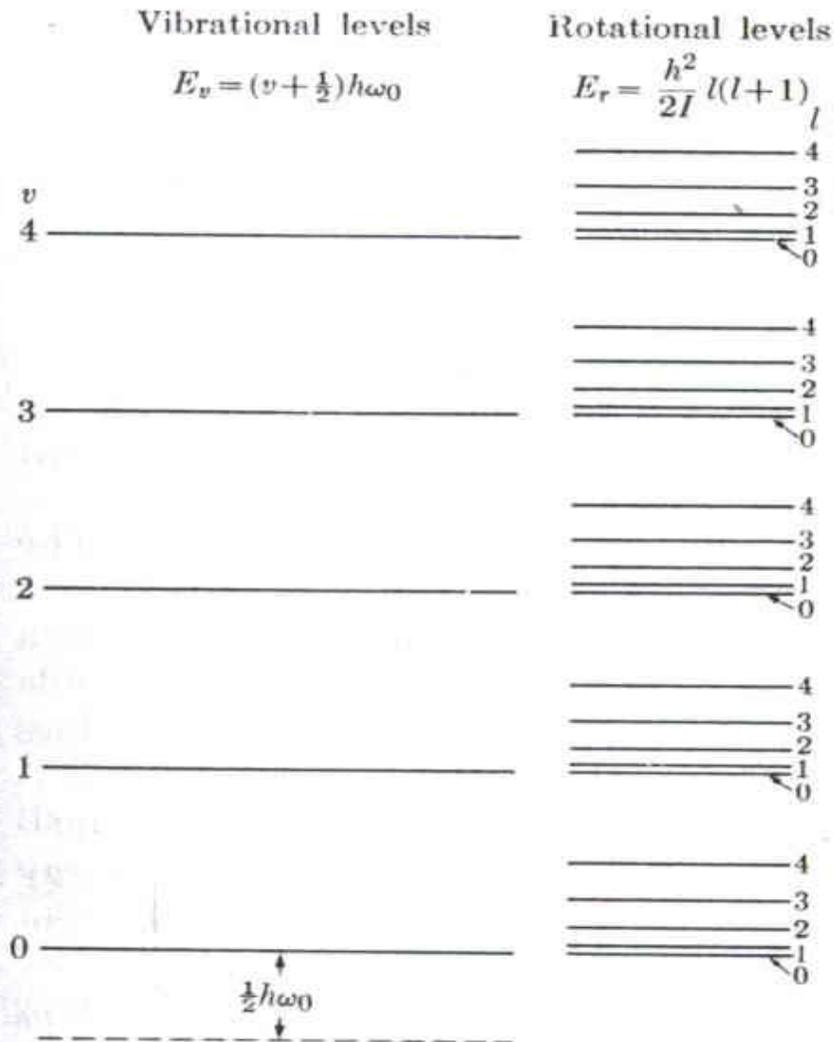


Fig. 5-33. Vibrational and rotational energy levels of a diatomic molecule.

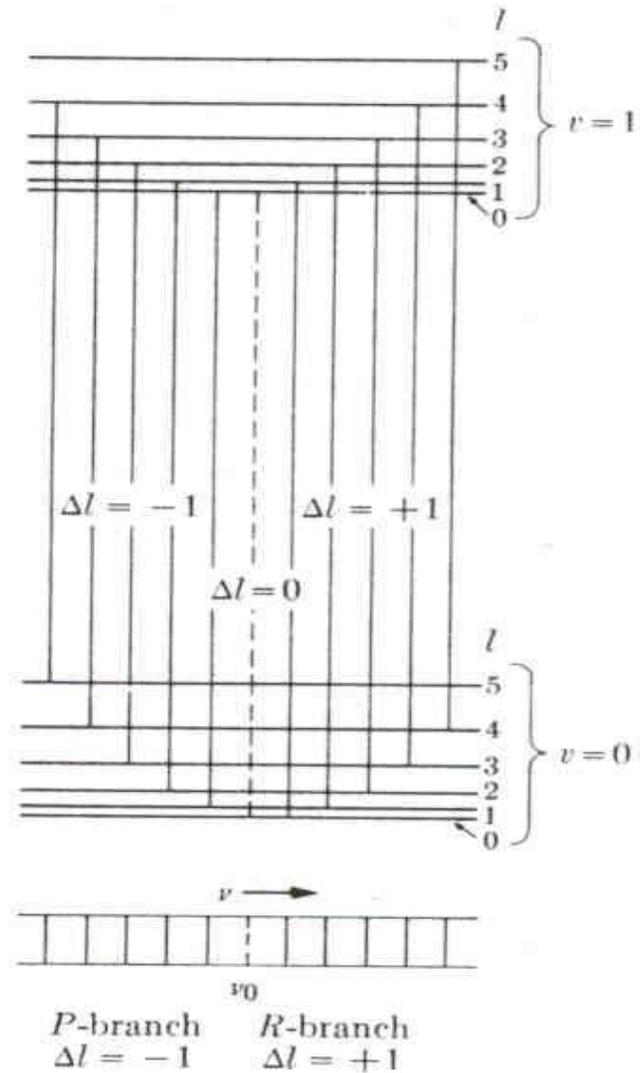


Fig. 5-34. Vibration-rotation transitions in a diatomic molecule.

Spettri rotovibrazionali

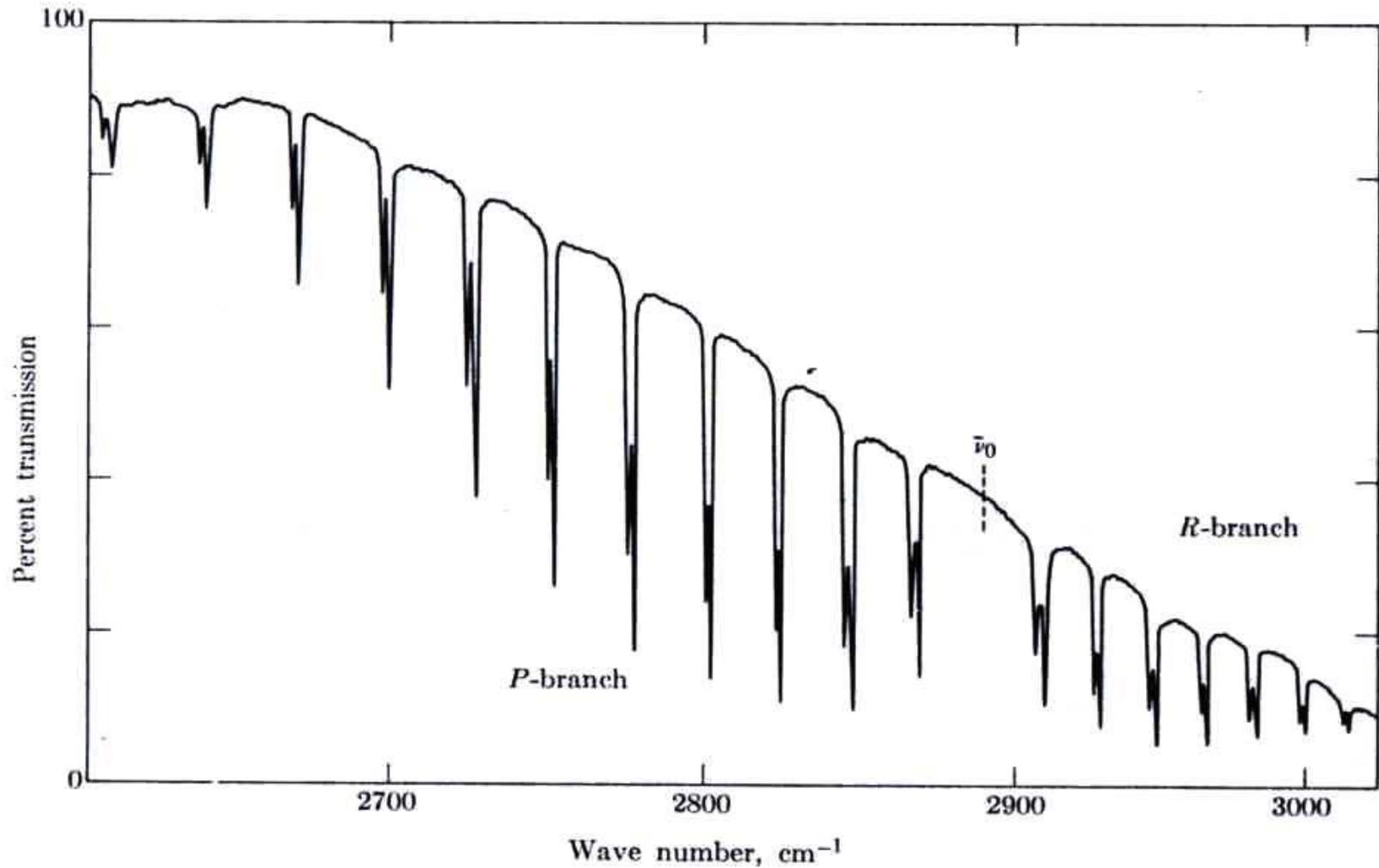
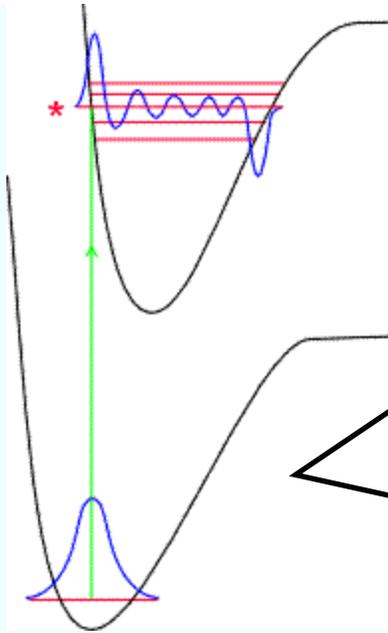
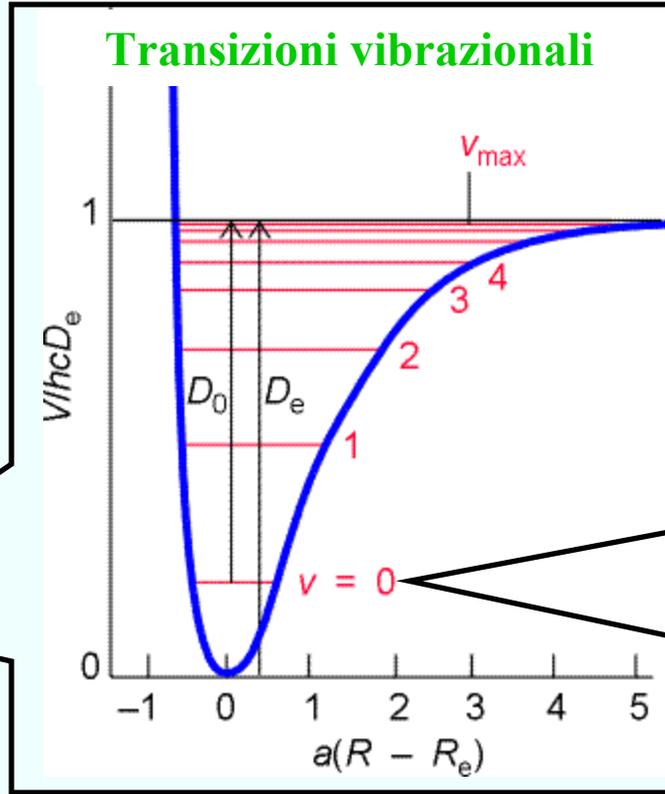


Fig. 5-35. Vibration-rotation absorption spectrum of HCl. The major dips are due to H^{35}Cl and the smaller dips are due to H^{37}Cl .

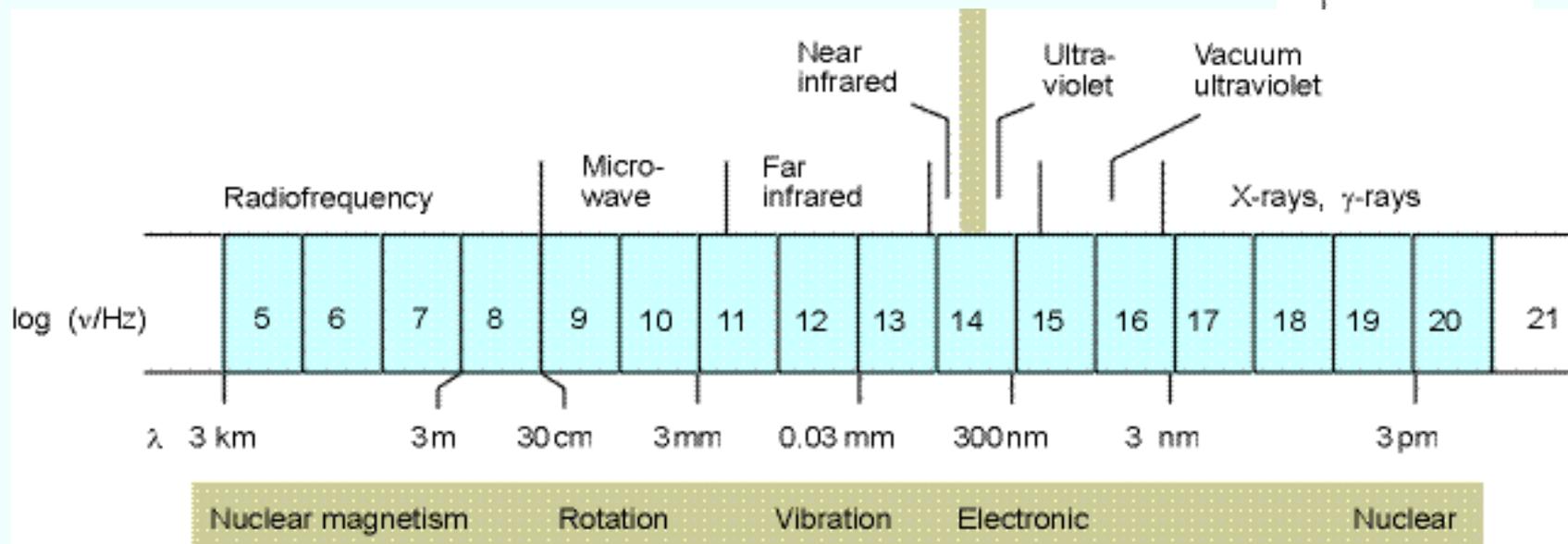
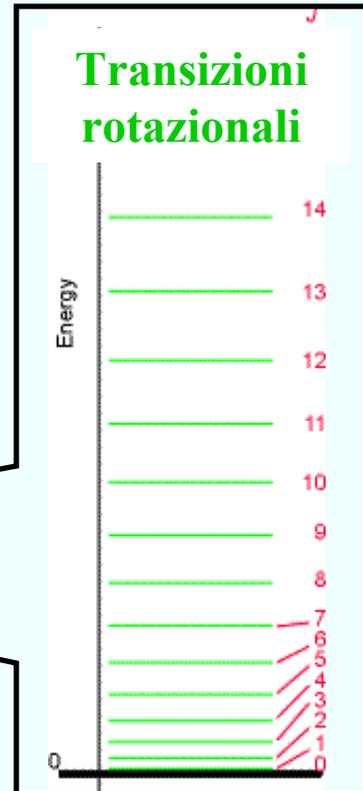
Transizioni elettroniche



Transizioni vibrazionali



Transizioni rotazionali



Transizioni vibroniche: il principio di Franck-Condon

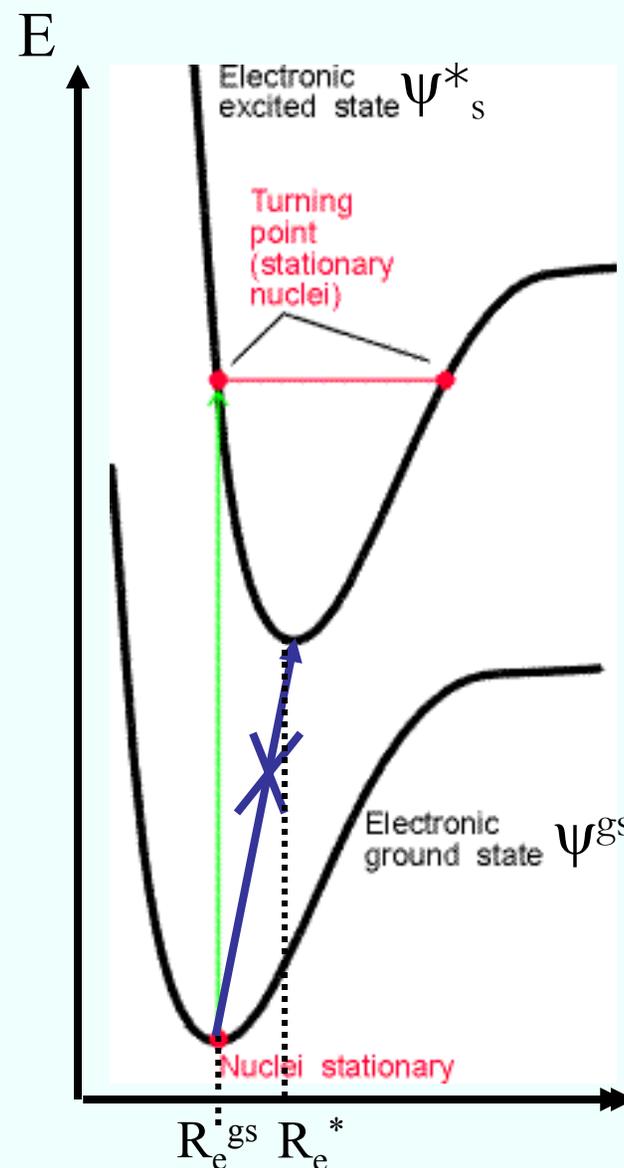
Descrizione classica:

Poichè i nuclei sono più pesanti degli elettroni, una transizione elettronica avviene su tempi più corti rispetto a quelli di risposta dei nuclei.

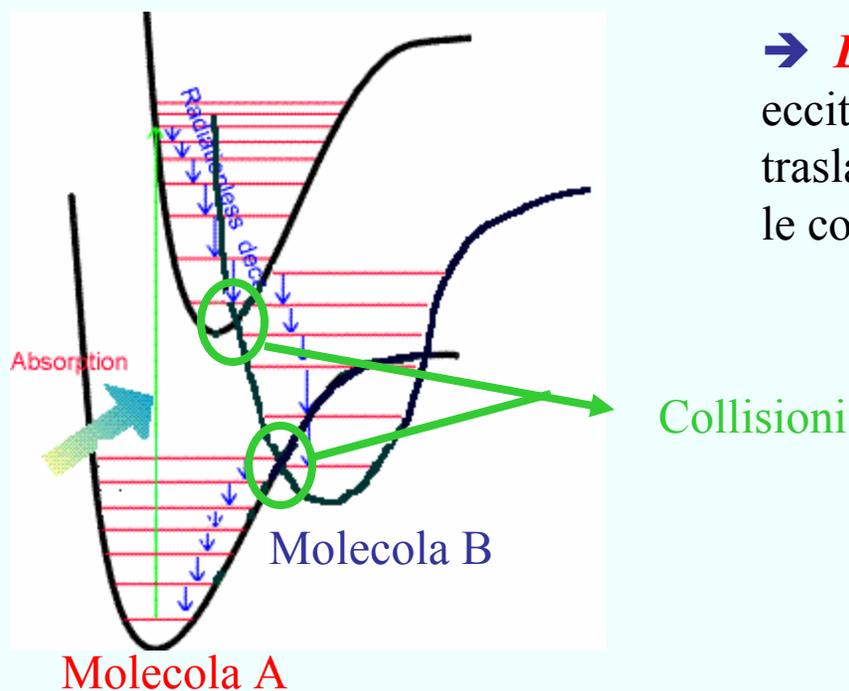
Questo viene rappresentato dalla **linea verde verticale**: durante la transizione elettronica verticale la molecola ha la stessa geometria che prima della

Durante la transizione, la densità elettronica viene ridistribuita in nuove regioni della molecola e rimossa da altre. I nuclei sono quindi soggetti in tempi rapidi ad un nuovo potenziale (curva energetica superiore). Essi rispondono al nuovo potenziale vibrando attorno alle posizioni di equilibrio.

$R_e^* > R_e^{gs}$ poichè uno stato eccitato è caratterizzato da un elettrone in un orbitale anti-legante, che produce uno stiramento di uno, o più, legami nella molecola.



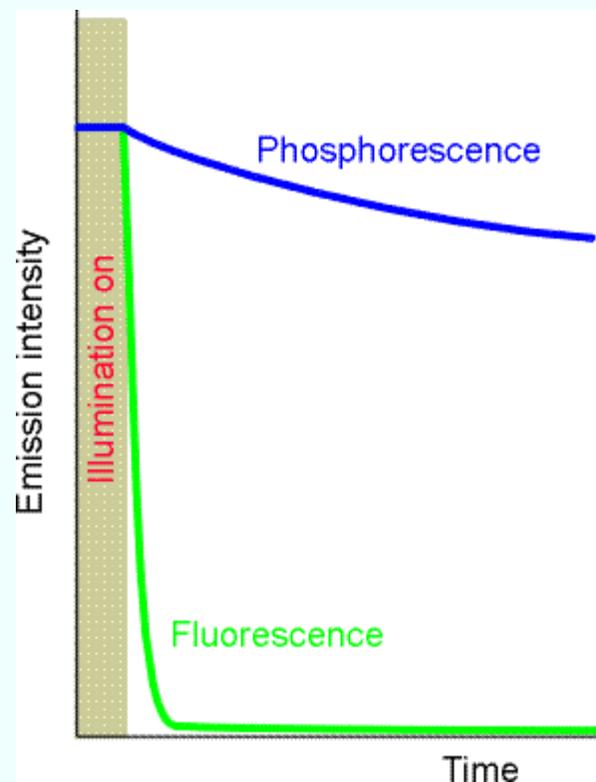
Il “destino” degli stati elettronici eccitati



→ **Decadimento non radiativo** = l'energia di eccitazione è trasferita alle vibrazioni, rotazioni, traslazioni delle molecole circostanti attraverso le collisioni.

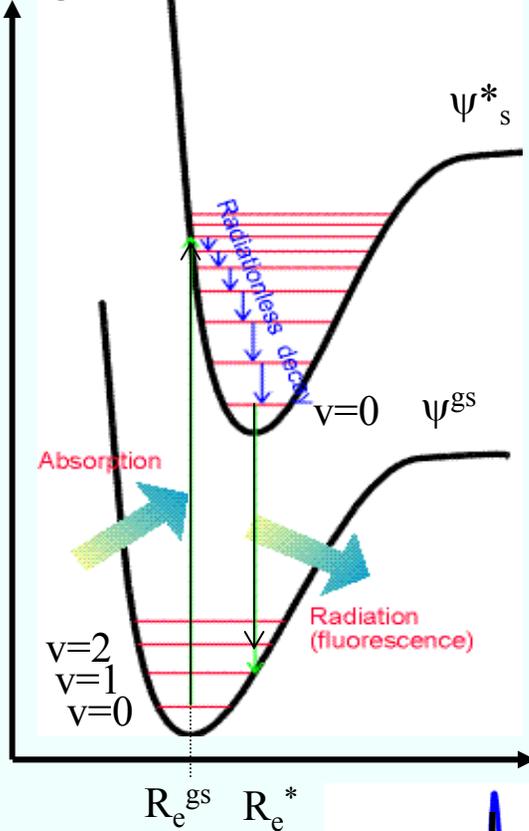
→ **Dissociazione** e reazione chimica

→ **Decadimento radiativo** = l'energia di eccitazione viene riemessa sotto forma di fotoni (fluorescenza, fosforescenza)

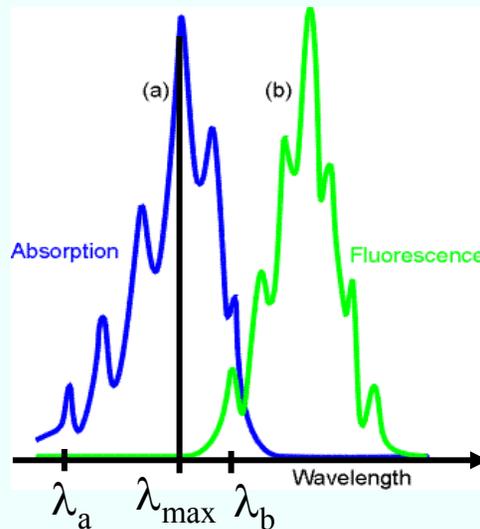


Fluorescenza

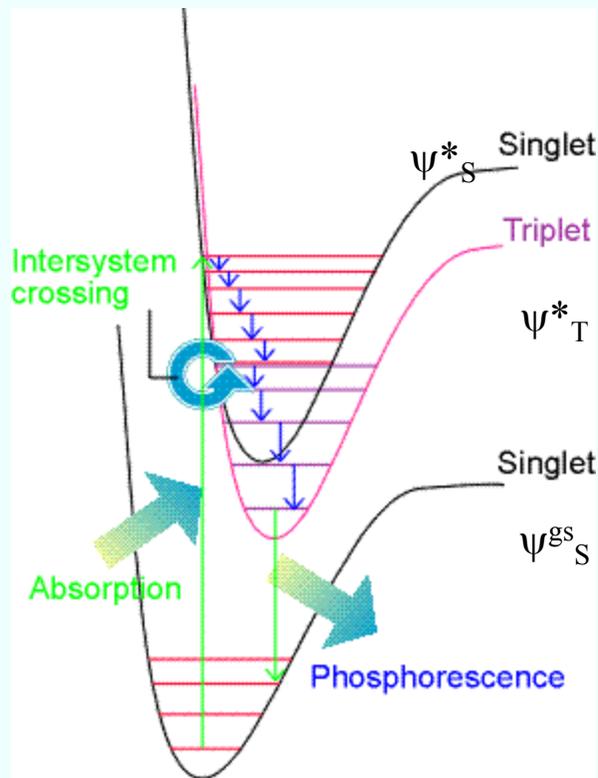
Energia



La molecola eccitata entra in *collisione* con le molecole circostanti e scende in energia lungo la scala dei livelli vibrazionali fino al livello *v=0* di ψ_s^* . Le molecole circostanti possono non essere in grado di assorbire ora l'energia necessaria per passare allo stato elettronico ψ^{gs} . Potrebbe quindi sopravvivere a lungo sino a manifestare una emissione *spontanea*. Di conseguenza, le transizioni nel processo di emissione hanno una energia minore che in assorbimento.



Fosforescenza



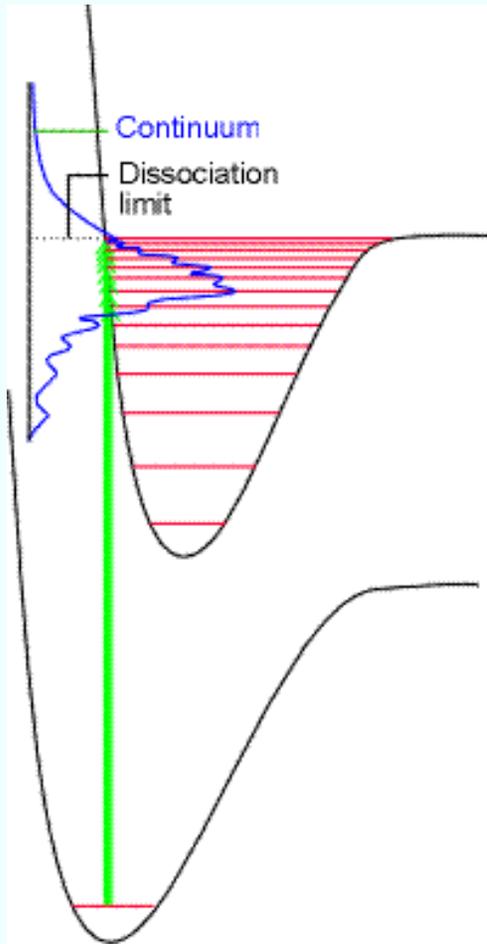
Condizioni:

- 1) Potenziale dello stato eccitato di singoletto (ψ^*_S) prossimo a quello di uno stato di tripletto (ψ^*_T).
- 2) Se esiste un meccanismo di disaccoppiamento degli spin, la molecola può transire nello stato ψ^*_T . (conversione intersistema)

A questo punto la molecola è in uno stato metastabile ψ^*_T , poiché *la transizione verso lo stato* ψ^gs_S è proibita per il diverso spin. Tuttavia, se l'interazione spin-orbita miscela gli stati S e T, la transizione non è rigorosamente proibita.

→ *Debole intensità e tempi di decadimento lunghi (fino ad ore)*

Dissociazione



Una dissociazione è caratterizzata da uno spettro di assorbimento diviso in due parti:

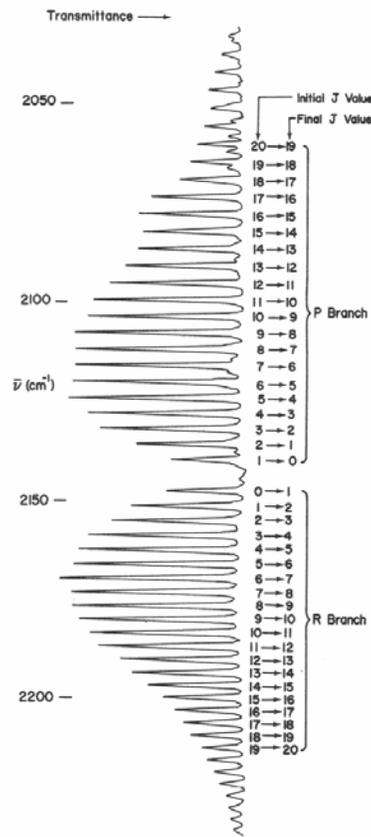
- (i) ***Progressione vibrazionale***
- (ii) ***Assorbimento nel continuo***

Numerosi stati vibrazionali accessibili se la curva di potenziale dello stato eccitato è spostata di molto verso R grandi. Prossimità al limite di dissociazione.

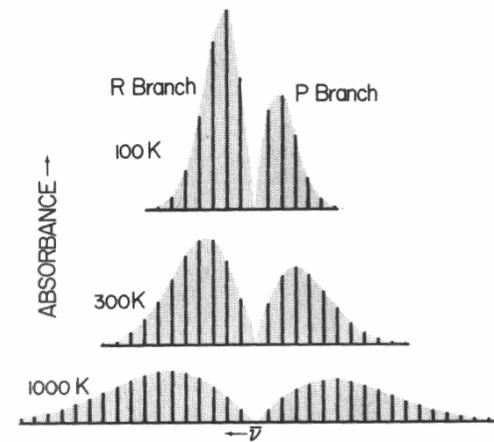
Oltre questo limite l'assorbimento è nel continuo.

L'energia del fotone serve in parte a rompere il legame e per il resto viene trasformata in energia cinetica dei due frammenti.

Stati rotazionali del CO. Effetto della temperatura

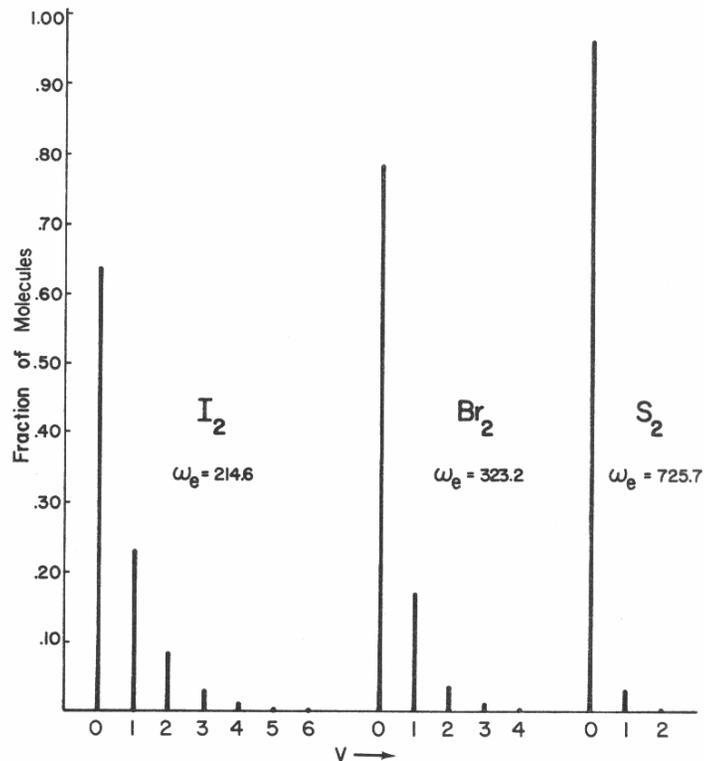


High resolution infrared spectrum of gaseous carbon monoxide.

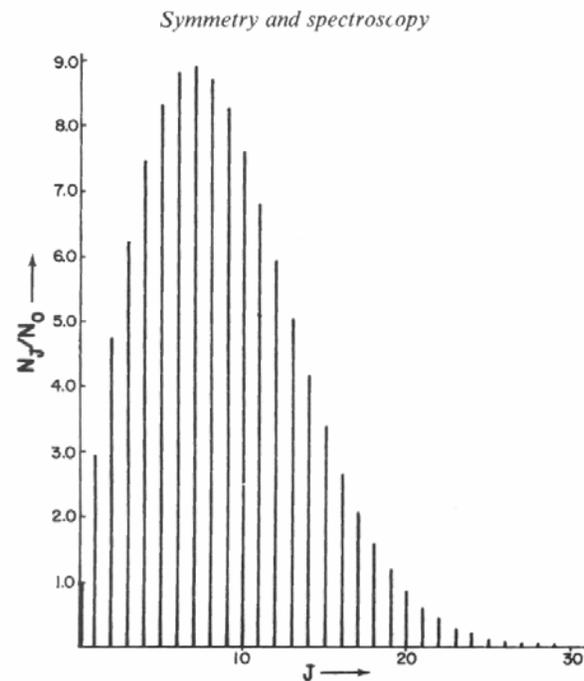


Calculated intensity distribution of the rotation-vibration absorption lines at 100, 300, and 1000 K for $\bar{B} = 10 \text{ cm}^{-1}$

Popolazione dei livelli, degenerazione e statistica



Thermal populations of the vibrational levels of I_2 , Br_2 , and S_2 at 300 K.



Relative thermal populations of the rotational energy levels of CO at 300 K.

Diagrammi di Walsh

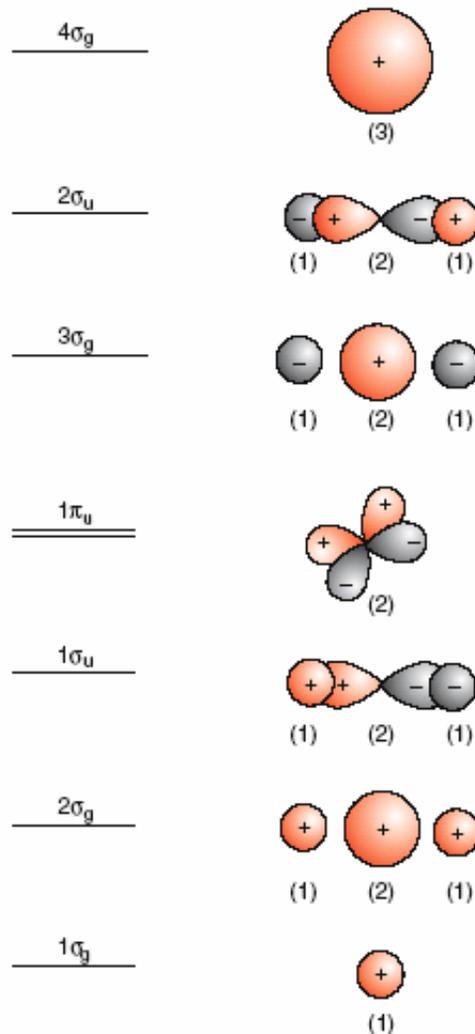


Fig. 10.10. Energy levels and orbitals of the AH₂ molecule

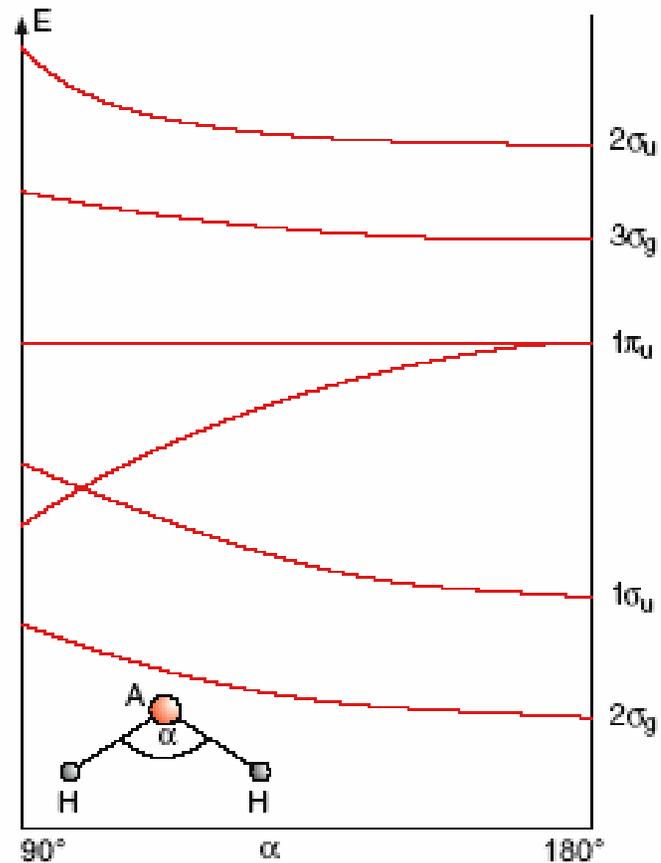


Fig. 10.11. Walsh diagram for AH₂ molecules

Energia dello stato fondamentale

$$E = \sum_i n_i E_i(\alpha)$$

Somma estesa a tutti gli stati occupati con $n_i = 1, 2$
 H₂O: E(α) minima per α=105°