

# Chimica quantistica

Loriano Storchi

[loriano@storchi.org](mailto:loriano@storchi.org)

<http://www.storchi.org/>

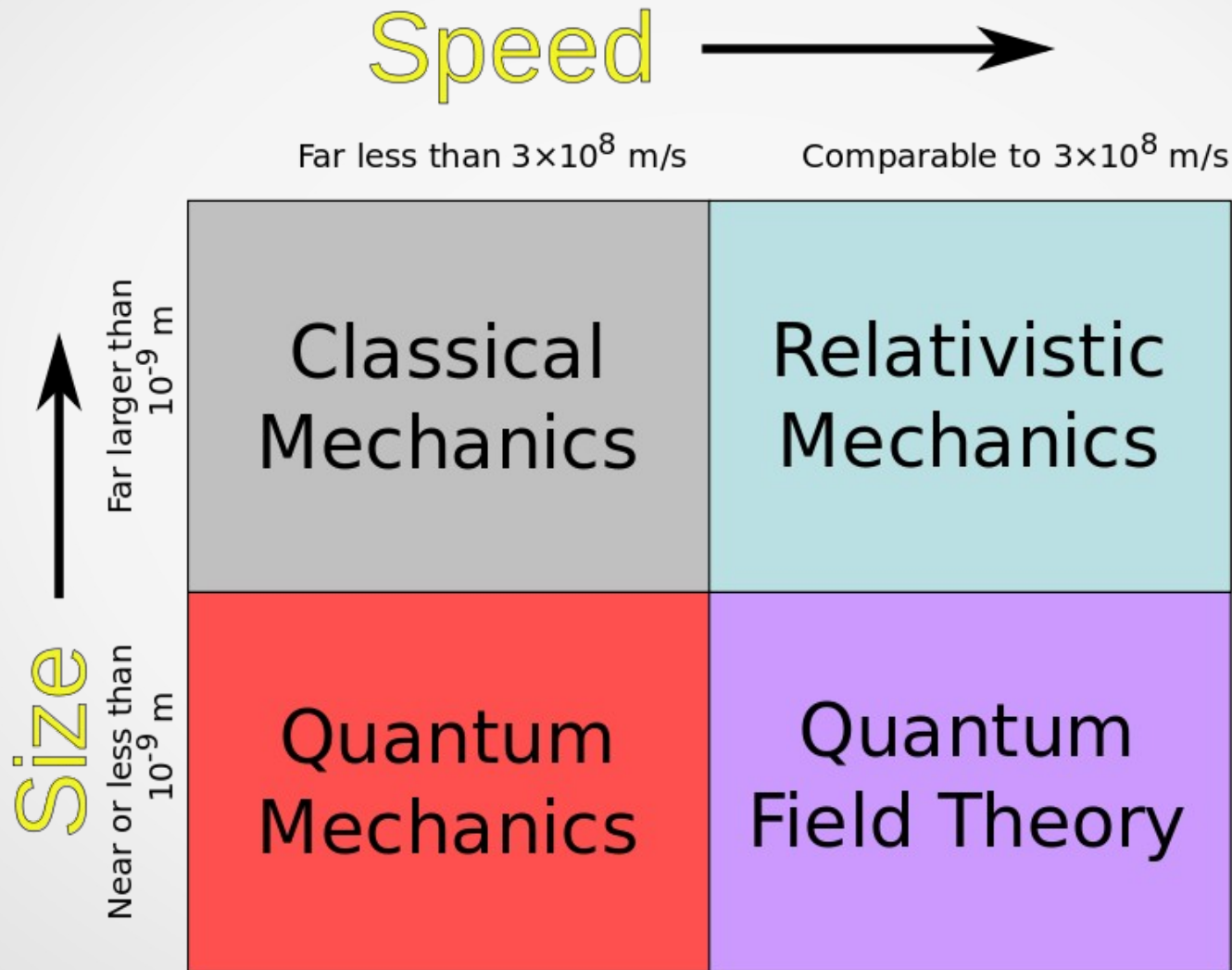


# FISICA CLASSICA

# Meccanica Classica

La meccanica classica descrive il movimento di oggetti macroscopici come veicoli spaziali, pianeti, stelle e galassie. La meccanica classica (nota come meccanica newtoniana) fornisce risultati estremamente precisi purché il **dominio dello studio sia limitato a oggetti di grandi dimensioni e le velocità coinvolte non si avvicinino alla velocità della luce**. Le teorie classiche sono semplici, ma questo ramo della meccanica non può essere applicato a particelle estremamente piccole che si muovono a velocità molto elevata.

# Meccanica Classica

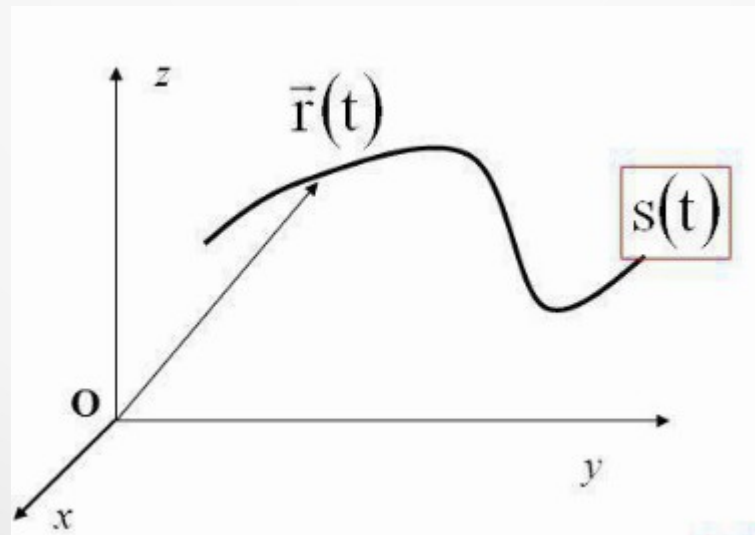


# Meccanica Classica

- Secondo principio della dinamica e relazione fra Energia potenziale e forza:

$$F_x = m\ddot{x} = m\frac{d^2x}{dt^2} = m\frac{dv}{dt}$$

$$\mathbf{F}(x, y, z) = -\nabla U(x, y, z)$$






# TEORIA QUANTISTICA ED EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

# Energia di un sistema di particelle

- **L'equazione di Schrödinger gioca il ruolo delle leggi di Newton e della conservazione dell'energia nella meccanica classica**, predice dunque il comportamento futuro di un sistema dinamico. È un'equazione d'onda in termini di funzione d'onda che predice analiticamente e precisamente la probabilità di eventi o risultati. Il risultato dettagliato non è strettamente determinato, ma dato un gran numero di eventi, **l'equazione di Schrödinger predice la distribuzione dei risultati.**

# Equazione di Schrödinger

- Meccanica quantistica
- 1926 equazione di Schrödinger


$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

- Dove compare la funzione d'onda

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$



# Equazione di Schrödinger

- Come scrivo l'espressione dell'operatore, **questo ci permette di capire bene alcuni termini dell'equazione**
- Si parte dall'**espressione Classica dell'energia di una particella espressa in funzione della quantità di moto  $p = mv$  e della posizione  $x$**
- **L'energia classica così espressa si chiama hamiltoniana:**

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

# Equazione di Schrödinger

- L'energia classica si **“trasforma”** nell'**operatore hamiltoniano** , **semplicemente mediante due sostituzioni:**

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$
$$x \rightarrow x$$

- **Quindi:**

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \rightarrow -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \hat{H}$$

# Equazione di Schrödinger

- La soluzione dell'equazione sarà una funzione d'onda che dipende sia dallo spazio che dal tempo:

$$\psi(x, t)$$

- Tuttavia **se il potenziale non dipende dal tempo**, ad esempio **un atomo od una molecola isolata** allora e' abbastanza ovvio che la soluzione possa essere scritta come prodotto di due funzioni:

$$\psi(x, t) = \psi(x) \phi(t)$$

- Si parla allora di **stato Stazionario**:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

# Equazione di Schrödinger

- **Stato Stazionario:**  $\psi(x,t) = \psi(x)\phi(t)$
- In **generale lo stato stazionario indica una condizione di equilibrio dinamico**. Un sistema che si trovi allo stato stazionario tende a mantenere il proprio comportamento col trascorrere del tempo.
- Stato stazionario è un **autostato di un'hamiltoniana, o in altre parole, uno stato a energia fissata**. Il sistema, in assenza di perturbazioni esterne, permane indefinitamente nello stato. Un sistema che si trovi su uno stato stazionario, non è soggetto a cambiamento o a decadimento verso altri stati. L'energia del sistema è conservata in assenza di perturbazioni esterne.

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

# Equazione di Schrödinger

- $\Psi$  e' la **funzione d'onda** che descrive completamente il sistema che stiamo studiando è **l'ampiezza di probabilità di trovare una particella in un dato punto nello spazio ad un dato tempo**. Ricordiamoci che il quadrato (complessa il prodotto della funzione per la complessa coniugata) ha le dimensioni di una densita' di probabilita'.
- L'equazione vista e' un classico esempio di **equazione agli autovalori**. Le funzioni soluzione dell'equazione (autofunzioni) sono tali se "trattate" dall'operatore ritornano se stesse moltiplicate per uno scalare

# Equazione di Schrödinger

- $E$  = energia totale del sistema quindi l'energia corrisponde alla formazione di una molecola a partire dai singoli elementi che la costituiscono (nuclei, elettroni) inizialmente considerati a distanza infinita.
- $H$  = operatore hamiltoniano, descrive in pratica le varie componenti dell'energia del sistema, e dunque parte cinetica e parte potenziale. Quindi in un sistema molecolare sarà caratterizzato da quattro componenti: energia cinetica elettronica, energia cinetica nucleare, potenziale interazione nucleo elettrone, potenziale interazione nucleo nucleo, repulsione elettrone elettrone.

# Equazione di Schrödinger

- Nel caso appunto di nostro interesse, quindi molecole, nuclei più elettroni

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_k \sum_{l>k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

- Dove i e j sono indici elettronici e k ed l nucleari. Vediamo i vari contributi

# Equazione di Schrödinger

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$$

Questa e' la parte dell'operatore relativa all'energia cinetica degli elettroni

$$-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2$$

Energia cinetica dei nuclei

$$-\sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

Questa e' la parte dell'operatore che riguarda l'energia potenziale, attrazione elettroni-nuclei

$$\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Questa e' la parte che riguarda la repulsione fra gli elettroni

$$\sum_k \sum_{l>k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

Questa in fine repulsione fra nuclei



# Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

- **Risolvere l'equazione sopra scritta e' impossibile, quindi si e' costretti a ricorrere ad alcune approssimazioni. La prima e' l'approssimazione di **Born-Oppenheimer****
- **L'interazione fra le particelle e' la parte che rende impossibile la soluzione dell'equazione (correlazione). Visto pero' che i nuclei sono molto piu' pesanti degli elettroni (un protone od un neutrone sono circa 1800 volte piu' pesanti di un'elettrone), posso allora considerare i nuclei fissi e risolvere l'equazione solo considerando il moto degli elettroni**

$$\mathbf{H}_{\text{elec}}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \Psi_{\text{elec}}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E_{\text{elec}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{elec}}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$$

$$\mathbf{H}_{\text{elec}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn}$$

# Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

Energia cinetica elettronica

$$\mathbf{T}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

Interazione elettrone-nucleo

$$\mathbf{V}_{en} = -\sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{x}_i|}$$

Repulsione elettrone-elettrone

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

Repulsione nucleo-nucleo

$$\mathbf{V}_{nn} = \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

**I nuclei sono considerati fissi , quindi ho solo un contributo fisso all'energia dovuto alla repulsione di cariche positive (i nuclei) che sono pero' immobili. Scompare dunque il termine dell'operatore dovuto all'energia cinetica nucleare**

# Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

Come detto i nuclei sono considerati fissi , quindi ho solo un contributo fisso all'energia dovuto alla repulsione di cariche positive (i nuclei) che sono pero' immobili. Scompare dunque il termine dell'operatore dovuto all'energia cinetica nucleare.  
**Devo risolvere questa equazione**

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

$$H_{el} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ed in fine **l'energia sara' data da** :  $E_{tot} = E_{el} + E_{nucl}$  (dove  $E_{nucl}$  e' appunto il contributo dovuto alla repulsione dei nuclei che pero' sono considerati fissi.

# Equazione di Schrödinger – Approssimazione di Born- Oppenheimer

La soluzione e' una funziona d'onda che dipende dalle coordinate di tutti gli elettroni

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2 \nabla_{r_i}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi (q_1, q_2, \dots, q_n) = E \Psi (q_1, q_2, \dots, q_n)$$

Impossibile da trattare analiticamente in modo esatto

# Equazione di Schrödinger – Approssimazione elettroni indipendenti

- Per quanto la soluzione dell'equazione sia decisamente semplificata adesso ancora c'è un termine **correla** le particelle, in particolare gli elettroni, fra di loro: il termine di repulsione interelettronica.
- Nel caso di un **sistema monoelettronico** ovviamente questo termine scompare

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

- Posso allora in prima approssimazione considerare un sistema di N elettroni non interagenti (indipendenti) dunque banalmente:  $H_{el} = \sum h_i$ . La funzione d'onda è il prodotto di N funzioni monoelettroniche (se non consideriamo il principio di esclusione di Pauli)

# Equazione di Schrödinger – Operatore di Fock

- Chiaramente se procedessimo considerando gli **elettroni indipendenti avremmo soluzione semplici ma fisicamente non corrette. Dobbiamo quindi reintrodurre la repulsione tra gli elettroni, consideriamo quindi questi operatori “monoelettronici” operatori di Fock:**

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[ J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

- Questi operatori sono alla base del metodo così detto **Hartree-Fock** (metodo HF) . **Rispetto ai semplici hamiltoniani monoelettronici si vede che questo operatore contiene due contributi aggiuntivi.**



METODO HF

# Metodo HF

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[ J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

- **J e' l'operatore coulombiano**, abbiamo visto che dipende dal quadrato delle funzione d'onda monoelettroniche e quindi **dipendono dalle densita' monoelettroniche degli altri elettroni**. Si considera dunque **un'interazione media (approssimazione del campo medio)**
- **K e' l'operatore di scambio**. Dove si vede che compare la dipendenza dalla parte di spin. **In pratica il potenziale di repulsione fra due elettroni che stanno su orbitali diversi e' ridotta se questi hanno stesso spin (ricordate la regola di Hund ? )**



# Metodo HF

- Nel caso dell'approssimazione elettroni indipendenti l'operatore hamiltoniano e' dato dalla somma dei singoli  $h_i$  devo risolvere N equazioni "indipendenti"
- Nel caso invece del metodo HF l'operatore hamiltoniano non e' la somma diretta dei singoli  $f_i$  visti prima
- **Ma ad ogni operatore  $f_i$  monoelettronico e' possibile associare una funzione d'onda ed un'energia. Che sono appunto i noti orbitali molecolari (MO) con le relative energie orbitaliche:**

$$f_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

# Metodo HF

- L'energia orbitalica dell'*i*-esimo elettrone e' la somma di diversi contributi: **energia cinetica dell'elettrone, interazione nuclei elettrone, repulsione media fra elettrone *i*-esimo e tutti gli altri.** I primi due termini erano presenti anche nel caso dell'approssimazione elettroni indipendenti, **l'ultimo invece e' il risultato dell'operatore coulombiano e di scambio**
- L'energia elettronica totale sara' dunque (dove **il fattore 1/2 serve ad evitare di contare doppiamente le repulsioni tra gli elettroni**):

$$E_{el} = \sum_i \varepsilon^{ind}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varepsilon^{rep}_{ij}$$

$$E_{el} = \varepsilon^{ind}_1 + \varepsilon^{ind}_2 + \frac{1}{2} (\varepsilon^{rep}_{12} + \varepsilon^{rep}_{21})$$

# Metodo HF

- L'**energia totale** del sistema sara' dunque il risultato della somma dell'energia elettronica  $E_{el}$  vista prima, e della repulsione nucleare  $V_N$  :  $E_{tot} = E_{el} + V_N$
- **Invece la funzione d'onda elettronica complessiva del sistema sara' una combinazione lineare degli orbitali molecolari, combinazione lineare che si ottiene mediante il determinate di Slater, aggiungendo pero' le autofunzioni di spin** (lo spin in questo caso e' in pratica un'etichetta vedi Dirac):

$$S_z s = (m_s \hbar) s$$

Equazione agli autovalori le soluzioni sono le autofunzioni di spin  $m_s$  e' il numero di spin

$$S_z \alpha = (+\frac{1}{2}\hbar) \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = (-\frac{1}{2}\hbar) \beta$$

# Metodo HF

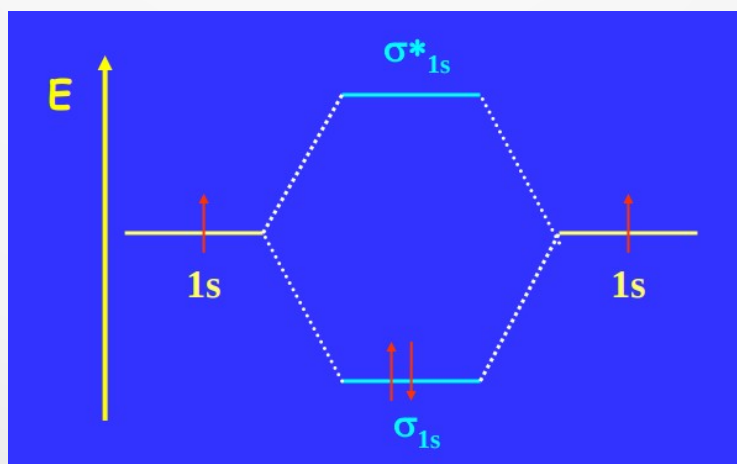
- Il determinante di Slater, assieme alle funzioni di spin garantiscono che la funzione d'onda sia antisimmetrica (principio di Pauli), quindi che cambi di segno quando le coordinate degli elettroni vengono scambiate. Nel determinante compaiono dunque gli **spin-orbitali**, prodotto di un orbitale molecolare e di una autofunzione di spin ( $\alpha$  oppure  $\beta$ ):

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_1(n) & \cdot & \cdot & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

# Esempio molecola di H<sub>2</sub>

- Nel caso semplice di una molecola di idrogeno, come ricorderete dal corso di Chimica Generale, abbiamo due elettroni con spin antiparallelo nell'orbitale  $\sigma$  :

$$\Psi_{HH} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{\circ}\alpha(1) & \psi_{\circ}\beta(1) \\ \psi_{\circ}\alpha(2) & \psi_{\circ}\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\circ}\alpha(1)\psi_{\circ}\beta(2) - \psi_{\circ}\alpha(2)\psi_{\circ}\beta(1)]$$





# METODO HF Self-Consistent Field

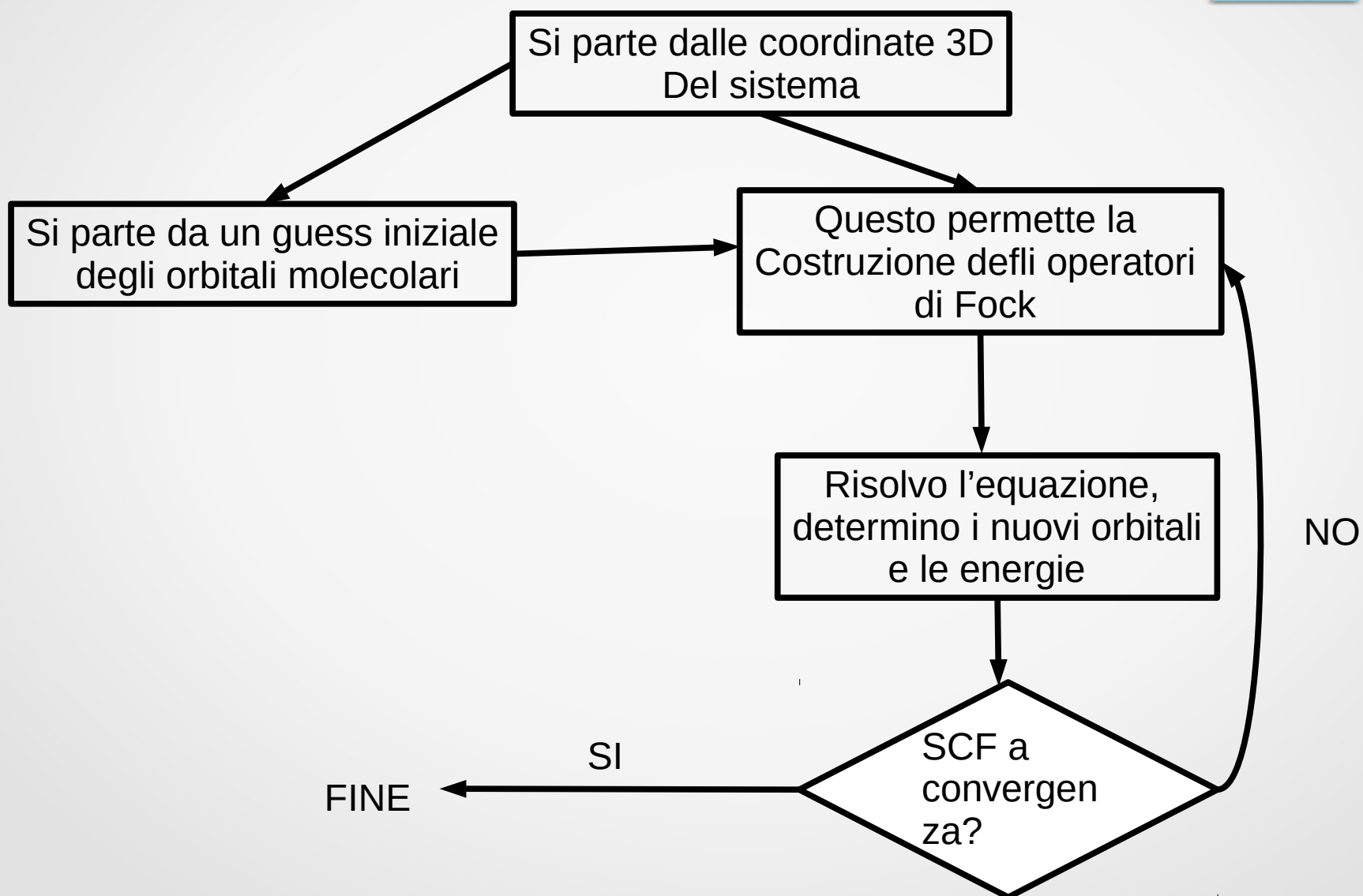
# Metodo HF SCF

- Se ricordate l'operatore di Fock, e' chiaro che nella parte coulombiana e di scambio compaiono gli orbitali molecolari stessi:

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[ J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

- In altre parole **ho un'autoequazione** (o un sistema di ...) **il cui operatore dipende dalle soluzioni stesse.**
- Come posso dunque procedere ? La soluzione venne in mente ad Hartree agli inizi del 900, **la procedura SCF**

# Metodo HF SCF



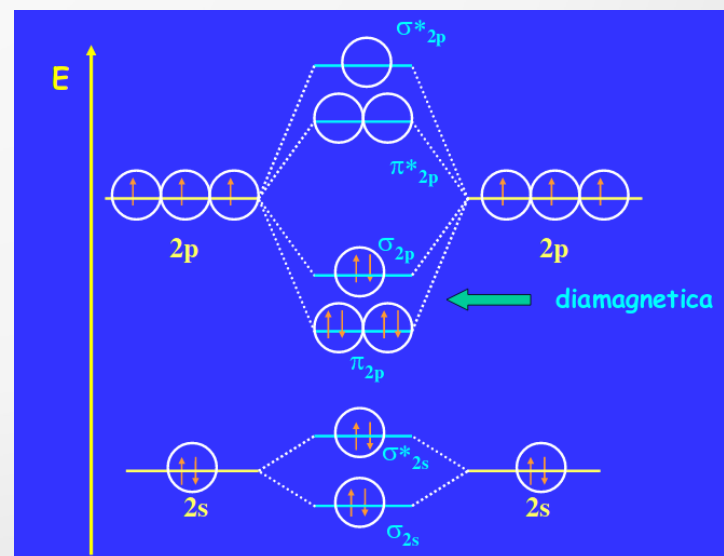




UHF, RHF, ROHF

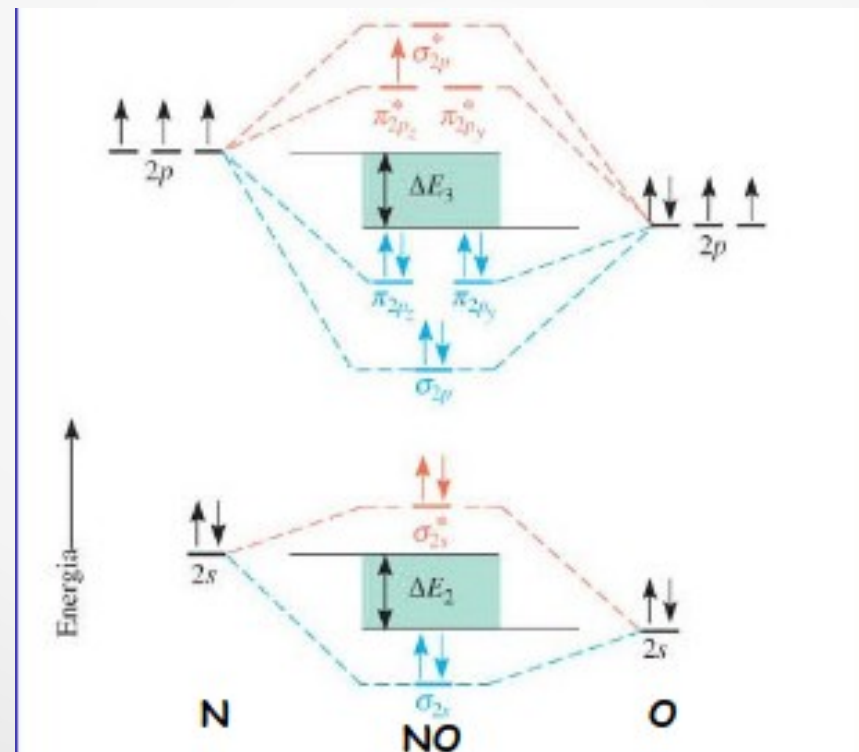
# RHF, UHF, ROHF

- Restricted , Unrestricted, Restricted-Open HF
- La **molteplicita'** di una data molecola (o di una data configurazione elettronica) e' data da  $2S + 1$  dove  $S = \sum m_s$
- ***Nel caso ad esempio di una configurazione in cui tutti gli elettroni sono appaiati e' chiaro che  $S = 0$  e quindi  $2S+1 = 1$  stato di singoletto***



# RHF, UHF, ROHF

- Nel caso ad esempio di una configurazione c'e' un solo elettrone spaiato, ad esempio NO, avremo  $S = \frac{1}{2}$  e quindi  $2S+1 = 2$  stato di doppietto. E cosi' via***



# RHF, UHF, ROHF

- Nel caso di sistemi che si trovano su stati di **singoletto** si usa il metodo **Restricted HF** . In pratica viene considerato un **solo orbitale molecolare per ogni coppia di elettroni**
- Nel caso invece di sistemi con **molteplicita' maggiore** si deve considerare il metodo **Unrestricted HF**. In cui quindi si considera un **orbitale diverso per ogni elettrone**
- Dovrebbe risultare chiare che un calcolo **UHF** e' computazionalmente piu' oneroso di un calcolo **RHF**. E' chiaro infatti che avro' banalmente un numero maggiore di orbitali molecolari da considerare (matrici piu' grandi)

# RHF, UHF, ROHF

- E' possibile adottare una via di mezzo il metodo **Restricted-Open HF**
- Nel metodo ROHF in pratica tutti gli elettroni appaiati (quelli dei gusci piu' interni) sono trattati come nel metodo RHF (1 orbitale ogni coppia di elettroni), il solo elettrone spaiato invece verra' posizionato da solo su un dato orbitale.
- Questo approccio ha dei vantaggi computazionali, ma non tiene ovviamente conto dell'energia di scambio tra elettroni spaiati e non
- Metodo **UHF** descrive anche effetti di **spin polarization**. Ma effetti di **spin contamination** (non e' detto che il metodo UHF converga alla corretta molteplicita' )

# Meccanica Quantistica

Non ci si può sottrarre all'impressione che queste formule matematiche abbiano un'esistenza indipendente e un'intelligenza propria, e che ne sappiano più di noi e persino più dei loro scopritori, e che noi ne traiamo di più di ciò che fu messo in origine in esse.

HEINRICH HERTZ, a proposito delle equazioni di Maxwell sull'elettromagnetismo