

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

Programma dell'insegnamento: Chimica Fisica II

Docente Titolare del corso: Prof. Camilla Minichino

Corso di Laurea : Corso di laurea triennale in Chimica

Denominazione insegnamento in lingua inglese: Physical Chemistry II

Obiettivi formativi generali (risultati di apprendimento previsti e competenze da acquisire):

Conoscere i fondamenti della meccanica quantistica ed i modelli che sono alla base della teoria del legame chimico e della spettroscopia molecolare, comprendere l'importanza dell'uso della simmetria nello studio della struttura elettronica delle molecole, affinare la capacità di descrizione teorica della struttura e proprietà di atomi e molecole attraverso la risoluzione numerica di problemi.

Programma del Corso:

Origine della Teoria Quantistica della Materia

La radiazione del corpo nero, l'ipotesi della quantizzazione di Planck, la dipendenza dei calori specifici dei solidi dalla temperatura, l'effetto fotoelettrico, gli spettri degli atomi e la formula di Rydberg, il modello dell'atomo di Bohr, l'effetto Compton, l'ipotesi ondulatoria di de Broglie, esperimento della doppia fenditura e principio di sovrapposizione, il principio di indeterminazione di Heisenberg, equazione di Schrödinger e funzione d'onda di una particella, interpretazione probabilistica della funzione d'onda.

Alcuni postulati e principi fondamentali della meccanica quantistica (nella rappresentazione delle coordinate)

Descrizioni dello stato fisico di un sistema, variabili dinamiche classiche e operatori, regole di quantizzazione e costruzione di operatori nella rappresentazione delle coordinate, grandezze osservabili e autovalori di operatori hermitiani, autostati e loro proprietà, valori medi di variabili dinamiche, il processo di misura, commutatori e grandezze fisiche corrispondenti ad operatori che commutano, evoluzione temporale dello stato di un sistema, equazione di Schrödinger indipendente dal tempo e stati stazionari.

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per sistemi monodimensionali a potenziale costante

Considerazioni generali. La particella libera e pacchetti d'onda, livelli dell'energia ed autostati di una particella contenuta in una scatola a pareti infinite, uso della particella nella scatola come modello nell'interpretazione dello spettro UV di polieni, separabilità dell'equazione di Schrödinger per gradi di libertà (o particelle) indipendenti, estensione bi- e tri-dimensionale del

modello di una particella in una scatola, livelli energetici degeneri, particella in una buca finita, esempi di nanostrutture. Particella in una barriera di potenziale, effetto tunnel e sua rilevanza in chimica e nelle nanotecnologie.

L'oscillatore armonico e modelli per le vibrazioni molecolari

Separazione del moto del centro di massa in un sistema a due (o più) particelle. L'oscillatore armonico unidimensionale: autovalori ed autostati dell'Hamiltoniano. Panoramica sui principi generali della spettroscopia, il modello dell'oscillatore armonico per la descrizione delle vibrazioni di una molecola biatomica, il momento di dipolo elettrico e le regole di selezione vibrazionali, l'oscillatore anarmonico, lo spettro infrarosso di una molecola biatomica, moti vibrazionali armonici delle molecole poliatomiche.

Il momento angolare orbitale ed il modello spettroscopico del rotatore rigido

Il momento angolare orbitale ed il moto di una particella su una superficie e su una sfera: autostati e autofunzioni. Il rotatore rigido e la descrizione del moto rotazionale nelle molecole biatomiche, regole di selezione rotazionali. Tensore d'inerzia, assi principali di inerzia e classificazione dei rotatori rigidi per molecole non lineari.

Atomi idrogenoidi

Moto di una particella in un potenziale centrale, l'equazione di Schrödinger per gli atomi idrogenoidi: spettro dell'energia, degenerazione, gli orbitali idrogenoidi, densità di probabilità, funzione di distribuzione radiale, rappresentazioni grafiche degli orbitali. Spettro degli atomi idrogenoidi e regole di selezione.

Cenni sulla formulazione di Dirac della meccanica quantistica.

Momento angolare in meccanica quantistica

Definizione di un generico operatore di momento angolare J , relazioni algebriche caratteristiche, operatori J^2 e J_z , autostati del momento angolare. Momento magnetico orbitale. Evidenza sperimentale dello spin dell'elettrone, descrizione di una particella con spin $1/2$, momento magnetico di spin, inclusione dello spin nella formulazione non relativistica della meccanica quantistica, il momento angolare nei sistemi composti, rappresentazione accoppiata e disaccoppiata.

Metodi di approssimazione

Il principio variazionale, parametri non lineari, parametri lineari e il metodo di Ritz, radici dell'equazione secolare. Metodo perturbativo indipendente dal tempo. Accoppiamento spin-orbita e struttura fine degli spettri di atomi idrogenoidi.

Sistemi contenenti più particelle identiche.

Impossibilità di misure che implicino la distinzione tra particelle dello stesso tipo, particelle identiche e postulato di simmetrizzazione/antisimmetrizzazione, bosoni e fermioni, operatori di simmetrizzazione ed antisimmetrizzazione, determinante di Slater per funzioni d'onda polielettroniche e principio di esclusione di Pauli.

Atomi polielettronici

Unità atomiche. Applicazione del metodo variazionale e perturbativo all'atomo di elio. Separabilità e approssimazione orbitalica, stima delle energie degli orbitali atomici in base ai concetti di penetrazione e schermo, la configurazione elettronica. Operatori che "quasi" commutano con hamiltoniano polielettronico, schema di accoppiamento LS, determinazione

dei termini, spin-orbita e livelli elettronici, le regole di Hund e l'energia relativa dei termini e livelli elettronici, schema di accoppiamento jj, le transizioni negli atomi polielettronici, effetto Zeeman. Metodo di Hartree ed i campi auto coerenti, spin orbitali, metodo di Hartree-Fock.

Simmetria molecolare e gruppi di simmetria

Elementi ed operazioni di simmetria, prodotti di operazioni di simmetria, elementi di simmetria ed atomi equivalenti, relazioni generali tra gli elementi e le operazioni di simmetria. La definizione di gruppo, le tavole di moltiplicazione del gruppo, gruppi puntuali di simmetria, classificazione delle molecole secondo la loro simmetria, basi e rappresentazione dei gruppi, il carattere delle rappresentazioni, le rappresentazioni irriducibili, le tavole dei caratteri. Le basi prodotto ed i gruppi prodotto. Simmetria ed integrali che si annullano.

Introduzione alla struttura molecolare

Separazione dei moti nucleari dai moti elettronici, superfici di energia potenziale, simmetria e commutazione con hamiltoniano elettronico e nucleare. La molecola ione idrogeno: risoluzione esatta ed approssimata mediante orbitali molecolari espressi come combinazione lineare di orbitali atomici. Simmetria ed orbitali molecolari. Teoria del legame di valenza e dell'orbitale molecolare per la molecola di idrogeno.

Molecole biatomiche: classificazione degli orbitali molecolari, costruzione qualitativa degli orbitali molecolari, configurazioni elettroniche, stati elettronici e simboli di termine molecolari, diagrammi di correlazione.

Molecole poliatomiche: classificazione degli orbitali molecolari, gli operatori di proiezione e le basi adattate per simmetria, gli orbitali ibridi, costruzione qualitativa degli orbitali molecolari, stati elettronici e simboli di termine molecolari, regole di selezione elettroniche, il metodo di Huckel per la descrizione approssimata di sistemi π coniugati.

Cenni sul calcolo della struttura elettronica delle molecole

Metodo di Hartree-Fock ristretto e equazioni di Roothaan, la scelta degli insiemi di base, relazione tra energie orbitaliche ed energia elettronica, teorema di Koopman per stimare energia di ionizzazione ed affinità elettronica, la densità di probabilità elettronica, proprietà molecolari ricavabili da calcoli di struttura elettronica. Metodi semiempirici. La correlazione elettronica e panoramica dei metodi oltre HF. La teoria del funzionale della densità.

Argomenti supplementari: formulazione lagrangiana ed hamiltoniana della meccanica classica, definizione di funzioni, operatori, funzionali, delta di Kronecker e di Dirac. Richiami su numeri complessi, coordinate sferiche, operatori differenziali, equazione delle onde in meccanica classica, probabilità e statistica, algebra lineare.

Testi di riferimento:

P. W. Atkins e R. S. Friedman, Meccanica Quantistica Molecolare. Zanichelli (2000).

Presentazioni e dispense del corso.

TESTI PER APPROFONDIMENTI

L. Piela, Ideas of Quantum Chemistry. Elsevier (2007).

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloe, Quantum Mechanics (vol. I e vol. II). J. Wiley & Sons (1977).

R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, La fisica di Feynman (vol III). Zanichelli (2007).

Propedeuticità consigliate:

Chimica Generale, Matematica I e II, Fisica I e II

Esame integrato

☐ SI

☒ NO

Modalità d'esame
orale

☐ Prova scritta

☒ Prova orale

☐ Prova scritta e