



UNIVERSITÀ DI PISA

CHIMICA QUANTISTICA E MODELLISTICA MOLECOLARE

MAURIZIO PERSICO

Academic year 2018/19
Course CHIMICA
Code 190CC
Credits 6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
CHIMICA QUANTISTICA E MODELLISTICA MOLECOLARE	CHIM/02	LEZIONI	48	MAURIZIO PERSICO

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Al termine del corso lo studente avrà acquisito conoscenze su teoria e metodi di calcolo per la struttura e proprietà di sistemi molecolari, da semplici campi di forze a metodi di chimica quantistica.

Modalità di verifica delle conoscenze

L'accertamento delle conoscenze acquisite avverrà tramite l'esame finale.

Capacità

Al termine del corso lo studente sarà in grado di

- discutere e approfondire autonomamente gli argomenti del corso;
 - valutare l'applicabilità dei diversi metodi di calcolo oggetto del corso a problemi chimici specifici;
 - progettare calcoli di struttura e altre proprietà molecolari.
-

Modalità di verifica delle capacità

L'accertamento delle capacità acquisite avverrà tramite l'esame finale.

Comportamenti

Lo studente dovrebbe abituarsi a considerare gli strumenti computazionali come un importante complemento dell'attività sperimentale.

Modalità di verifica dei comportamenti

L'interesse degli studenti verso le tematiche del corso è stimolato e in minor misura verificato da domande e proposte di discussione del docente.

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Conoscenze di base di matematica (analisi e algebra lineare), fisica classica e quantistica, chimica fisica.

Indicazioni metodologiche

L'insegnamento consiste di lezioni frontali con uso della lavagna e raramente di tabelle o figure proiettate. Sono fornite note delle lezioni del docente che coprono solo alcuni argomenti specifici.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Separazione dei moti in meccanica quantistica. Approssimazione di Born-Oppenheimer. Superfici di energia potenziale e loro esplorazione. Sistemi di coordinate. Algoritmi per la ricerca di estremi nelle



UNIVERSITÀ DI PISA

superfici di energia potenziale. Stati di transizione. Modi normali e stati vibrazionali.

Teorema variazionale. Espansione in basi ortonormali. Trattamento variazionale di stati eccitati.

Teoria delle perturbazioni. Interazioni intermolecolari: multipoli e interazioni elettrostatiche; interazioni induttive e polarizzabilità, interazioni di dispersione.

Campi di forze molecolari (Molecular Mechanics): termini di stretch, bend, torsione, repulsione-dispersione ed elettrostatici. Termochimica. Funzioni d'onda elettroniche. Hamiltoniano elettrostatico.

Principio di antisimmetria. Determinanti di Slater. Orbitali e spin-orbitali. Autostati di spin. Correlazione elettronica: buca di Fermi e buca di Coulomb.

Metodo restricted Hartree-Fock (guscio chiuso). Espressione dell'energia per un singolo determinante.

Orbitali canonici. Equazioni di Roothaan. Matrice densità e algoritmo iterativo SCF. Significato degli orbitali molecolari. Energie di ionizzazione (Koopmans) ed affinità elettroniche. Energie di singola eccitazione, differenza tripletto-singoletto. Teorema di Brillouin. Restricted HF per gusci aperti.

Unrestricted HF. Calcolo degli integrali e altri aspetti tecnici, SCF diretto.

Basi di funzioni atomiche; Slater, gaussiane primitive e contratte. Tipi di basi e loro ottimizzazione.

Funzioni diffuse e di polarizzazione. Errore di sovrapposizione di basi. Potenziali efficaci di core.

Energia di correlazione elettronica. Size-extensivity e size-consistency. Interazione di configurazioni (CI) col metodo variazionale. Confronto delle descrizioni MO, VB e CI di un legame chimico. Correlazione statica e dinamica. Importanza della base atomica. Full CI. Troncamento dello spazio configurazionale: classi di eccitazione, orbitali attivi, complete active space (CAS), selezione dei determinanti. Multi Configurational SCF, CAS-CI e CAS-SCF, state average MC-SCF. Interazione di configurazioni con metodi perturbativi. Metodi Møller-Plesset.

Teoremi fondamentali della density functional theory (DFT). Hohenberg-Kohn e Levy. Energia elettronica come funzionale della densità. Metodo di Kohn-Sham. Potenziale di scambio e correlazione. Derivazione teorica e determinazione numerica dei potenziali di scambio e correlazione. Vantaggi e limitazioni dei metodi DFT.

Calcolo di osservabili molecolari e di descrittori della funzione d'onda elettronica e della distribuzione di carica. Cariche di Mulliken. Cariche atomiche derivate dal potenziale elettrostatico. Analisi della densità di carica secondo Bader ("atoms in molecules").

Bibliografia e materiale didattico

I. N. Levine, Quantum Chemistry

F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry

Note delle lezioni del docente.

Modalità d'esame

L'esame consiste in una prova orale che dura orientativamente un'ora e prende solitamente spunto da un semplice problema di determinazione computazionale di proprietà molecolari.

Pagina web del corso

<https://polo3.elearning.unipi.it/course/view.php?id=2816>

Ultimo aggiornamento 10/11/2018 11:41