



# TRAIETTORIA QUANTISTICA MOLECOLARE

***La possibilità di caratterizzare la posizione dei nuclei delle molecole è essenziale per descrivere l'evoluzione temporale della geometria molecolare. Questo livello di informazione è fornito solamente dalla meccanica classica, nonostante la natura quantistica delle molecole. Definiamo perciò la Traiettorie Quantistica Molecolare che stabilisce la posizione dei nuclei senza contraddire la meccanica quantistica, a differenza della traiettoria classica.***

I sistemi materiali ordinari sono composti di molecole. Questa semplice affermazione poggia sulla possibilità di identificare univocamente le molecole come un insieme di atomi (nuclei) con una specifica configurazione/posizione nello spazio. Per esempio, ogni molecola d'acqua in un volume macroscopico d'acqua può essere riconosciuta da tutte le altre solo se ogni nucleo di ossigeno è più vicino a due specifici nuclei di idrogeno rispetto a tutti gli altri. Inoltre, una precisa identificazione della posizione istantanea dei nuclei, che evolvendo nel tempo definisce una traiettoria, è essenziale per descrivere i moti molecolari che giocano un ruolo fondamentale in una moltitudine di fenomeni incluse le reazioni chimiche. Per questi motivi la meccanica classica è ampiamente usata in ambito chimico, dato che consente di identificare univocamente la posizione dei nuclei e di descriverne la dinamica impiegando una traiettoria, a differenza della meccanica quantistica che può fornire previsioni di natura unicamente probabilistica sulla base della sola funzione d'onda. Tuttavia, data la natura quantistica dei sistemi molecolari, sono preferibili metodologie come la dinamica molecolare *ab initio* proposta per la prima volta da Car e Parrinello [1] o formulazioni semiclassiche [2-4] che tengono in considerazione anche effetti quantistici quando non possono essere trascurati. Ad esempio la fotoisomerizzazione dell'azobenzene può essere considerata un prototipo di questo tipo di processi, dove non ci può esimere dal caratterizzare precisamente la posizione dei nuclei per descrivere la dinamica conformazionale tenendo conto però anche

degli effetti quantistici, come riportato in alcuni articoli riguardanti il ruolo del *packing* in monostrati autoassemblati di molecole di azobenzene [5-7].

Proprio a causa della natura intrinsecamente quantistica dei sistemi molecolari, ci si può domandare se le molecole e i loro moti possano essere descritti i) utilizzando una teoria puramente quantistica (cioè senza fare affidamento sulla meccanica classica) e ii) senza rinunciare ad una precisa identificazione della posizione dei nuclei degli atomi. In altre parole, invece di correggere convenientemente una traiettoria classica, è possibile definire una traiettoria quantistica molecolare? Questa traiettoria dovrebbe poter fornire la posizione nel tempo delle particelle quantistiche senza contraddire le previsioni della meccanica quantistica. Nonostante questa proposta possa a prima vista sembrare in completa contraddizione con la meccanica quantistica a causa del principio di indeterminazione, una definizione della traiettoria quantistica molecolare è stata proposta recentemente dall'autore e dal prof. G.J. Moro dell'Università degli Studi Padova [8-11] e viene brevemente presentata di seguito.

Si può dimostrare che la traiettoria quantistica molecolare corrisponde ad una singola traiettoria di Bohm. La teoria di Bohm [12, 13] è una formulazione alternativa della meccanica quantistica che descrive lo stato di un sistema quantistico attraverso la funzione d'onda e da un insieme di tutte le possibili configurazioni spaziali delle particelle quantistiche. Ogni configurazione evolve nel tempo lungo una traiettoria, la cosiddetta traiettoria di Bohm, che è in generale

diversa dalla corrispondente traiettoria classica. La dinamica quantistica è quindi descritta dalla funzione d'onda e dall'insieme delle traiettorie associate a tutte le configurazioni. Le previsioni della meccanica quantistica vengono riprodotte dalle proprietà medie di questo insieme di traiettorie e, conseguentemente, la teoria di Bohm è esattamente equivalente alla meccanica quantistica. Questa equivalenza è stata utilizzata in ambito chimico-fisico per lo sviluppo di algoritmi per risolvere l'equazione di Schrödinger e per derivare approssimazioni semiclassiche [14-16].

Volendo caratterizzare quantisticamente i moti molecolari, la teoria di Bohm offre un punto di vista vantaggioso: definisce "l'oggetto" traiettoria all'interno di un contesto puramente quantistico. Tuttavia una descrizione quantistica della dinamica molecolare richiede l'utilizzo di una singola traiettoria dato che solo in questo modo le posizioni dei nuclei sono univocamente definite, mentre la teoria di Bohm prevede l'impiego di un insieme di traiettorie per stabilire l'equivalenza con la meccanica quantistica. Questo è il principale ostacolo nell'utilizzare una singola traiettoria di Bohm come traiettoria quantistica molecolare. Questa difficoltà è stata però superata stabilendo una connessione tra le proprietà statistiche di una singola traiettoria di Bohm e la meccanica quantistica [9]. Adattando delle metodologie della meccanica statistica classica [17], è stato dimostrato che le previsioni della meccanica quantistica possono essere interpretate come valori medi di un processo dinamico descritto da una singola traiettoria di Bohm. Per esempio, il valore di attesa di una grandezza osservabile previsto attraverso la sola funzione d'onda corrisponde alla media temporale della grandezza stessa lungo la traiettoria di Bohm. Questa connessione è soddisfatta solo se le osservabili perdono correlazione ("memoria") durante l'evoluzione temporale. Questo vincolo è tuttavia facilmente soddisfatto per sistemi molecolari a causa dell'elevata caoticità della traiettoria di Bohm. Per esempio in [18] è stato considerato un sistema modello di sei gradi di libertà rotazionali in presenza di un potenziale confinante e si è verificata la perdita di correlazione lungo la traiettoria percorsa da ogni grado di libertà, come mostrato in Fig. 1. È perciò ragionevole aspettarsi che per sistemi molecolari composti da un numero molto più elevato di particelle, questa condizione sia soddisfatta.

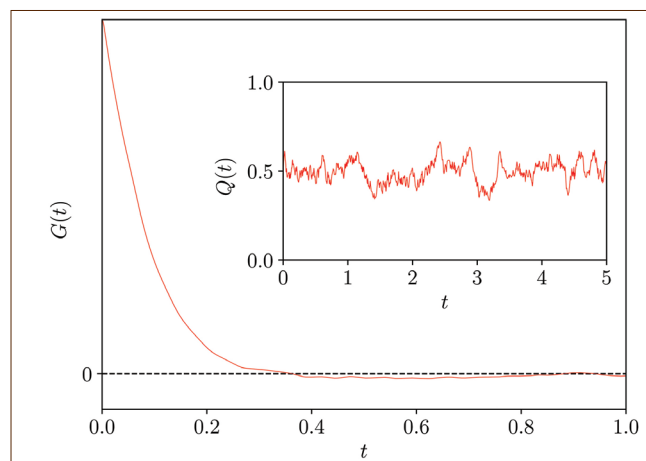


Fig. 1 - Funzione di correlazione per un grado di libertà rotazionale del modello discusso in [18]. Nell'inserito si mostra la corrispondente traiettoria. Tutte le grandezze sono adimensionali perché scalate rispetto ai parametri del modello

Da un punto di vista teorico, l'indiscutibile vantaggio di poter utilizzare una singola traiettoria di Bohm come traiettoria quantistica molecolare è quello di poter rappresentare molecole e moti molecolari in un contesto puramente quantistico. Tuttavia, da un punto di vista computazionale, il calcolo della traiettoria di Bohm è estremamente impegnativo: richiede di risolvere *a priori* l'equazione di Schrödinger per il sistema isolato. Questo limita fortemente l'utilizzo della metodologia a sistemi composti da pochissimi gradi di libertà. Per ovviare a questa difficoltà, sono stati derivati dei metodi stocastici per descrivere solo alcuni gradi di libertà di interesse, sfruttando una tecnica matematica chiamata Operatori di Proiezione [19-21]. Ripensando all'esempio del volume macroscopico d'acqua, se si fosse interessati a studiare lo scambio di un protone tra un sotto insieme di molecole, le equazioni stocastiche potrebbero essere utilizzate per studiare la dinamica dei soli gradi di libertà che caratterizzano lo scambio protonico, cioè il sistema aperto, trascurando gli altri gradi di libertà, cioè l'ambiente. A questo scopo sono state derivate due diverse metodologie stocastiche che sono in grado rappresentare rispettivamente la dinamica del sistema aperto in equilibrio e fuori equilibrio con l'ambiente [10, 11]. Per esempio in Fig. 2 si confronta la traiettoria quantistica molecolare esatta per un grado di libertà vibrazionale durante una dinamica di rilassamento a causa dell'interazione con l'ambiente e la corrispondente traiettoria stoca-

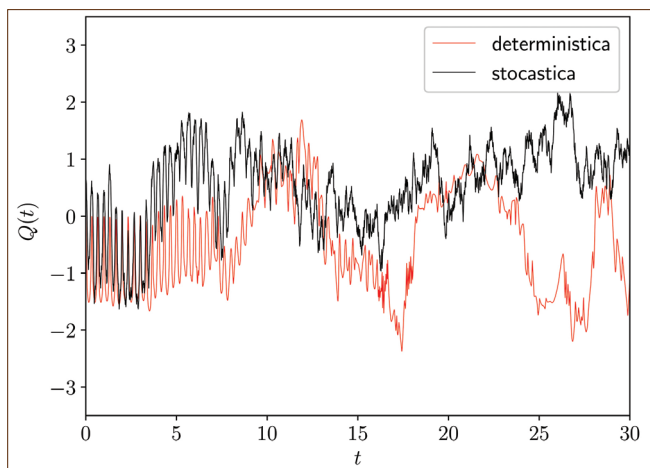


Fig. 2 - Traiettorie quantistica molecolare deterministica e stocastica per un grado di libertà vibrazionale durante la dinamica di rilassamento allo stato fondamentale studiata per il sistema modello discusso in [11]. Tutte le grandezze sono adimensionali perché scalate rispetto ai parametri del modello

stica. Nonostante le due traiettorie non coincidano puntualmente, dato che nelle descrizioni stocastiche gli effetti dell'ambiente vengono rappresentati anche come rumore, esse condividono le stesse proprietà statistiche a conferma dell'efficacia dei metodi stocastici derivati.

In conclusione, una singola traiettoria di Bohm può essere utilizzata come traiettoria quantistica molecolare dato che le previsioni della meccanica quantistica possono essere spiegate in termini di proprietà statistiche della traiettoria stessa. Questo consente la descrizione dei moti molecolari all'interno di un contesto puramente quantistico. Per ovviare all'elevato costo computazionale necessario al calcolo della traiettoria quantistica molecolare per un sistema isolato, si possono utilizzare delle procedure stocastiche che caratterizzano la dinamica di un sistema molecolare aperto sia che esso si trovi in equilibrio che fuori equilibrio con l'ambiente. In sviluppi futuri, questo approccio potrebbe essere efficacemente impiegato per lo studio di un'ampia serie di processi in cui i moti molecolari svolgono un ruolo chiave come ad esempio cambi di conformazione fotoindotti, trasferimenti protonici attraverso l'effetto tunnel e processi cinetici guidati.

## BIBLIOGRAFIA

[1] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.

- [2] H. Wang *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9726.  
[3] J. Cao, G.A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5106.  
[4] S. Jang, G.A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 2371.  
[5] E. Benassi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 5962.  
[6] E. Titov *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 3591.  
[7] V. Cantatore *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 4027.  
[8] F. Avanzini, Ph.D. Thesis [online], <http://paduaresearch.cab.unipd.it/9996/>, 2017.  
[9] F. Avanzini, G.J. Moro, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 5352.  
[10] F. Avanzini, G.J. Moro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 165.  
[11] F. Avanzini, G.J. Moro, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 2751.  
[12] D. Bohm, *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 166.  
[13] D. Bohm, *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 180.  
[14] C.L. Lopreore, R.E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 5190.  
[15] E. Gindensperger *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9369.  
[16] S. Garashchuk, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 234107.  
[17] A. Khinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York, 1949.  
[18] F. Avanzini *et al.*, *Found. Phys.*, 2016, **46**, 575.  
[19] S. Nakajima, *Prog. Theor. Phys.*, 1958, **20**, 948.  
[20] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1338.  
[21] R. Zwanzig, *Physica*, 1964, **30**, 1109.

## Quantum Molecular Trajectory

The characterization of the spatial position of the nuclei in the molecules is fundamental for describing the time evolution of the molecular geometry. Only classical mechanics supplies this kind of representation, despite the quantum nature of molecules. Therefore, we define the Quantum Molecular Trajectory that specifies the nuclear position and guarantees the conservation of all quantum mechanics predictions unlike the classical trajectory.