

# Introduzione alla chimica computazionale

Fulvio Ciriaco

## Hamiltoniana molecolare e requisiti sulla funzione d'onda

L'hamiltoniana del sistema di nuclei ed elettroni che alle energie ordinarie costituisce la materia e che, in accordo con la meccanica quantistica, ne definisce completamente la dinamica, può essere scritta nella forma:

$$H = \sum_a \underbrace{\left( -\frac{\nabla_{r_a}^2}{2} + v(r) - \sum_m \frac{z_m}{|R_m - r_a|} \right)}_{h(r_a)} + \sum_{a < b} \underbrace{\frac{1}{|r_a - r_b|}}_{g_{ab}} + \sum_{m < n} \underbrace{\frac{z_m z_n}{|R_m - R_n|}}_C + \sum_m \left( -\frac{\nabla_{R_m}^2}{2M_m} + V_m(R_m) \right)$$

trascurando piccoli termini dovuti ad effetti relativistici ed elettrodinamici.  $m, n$  sono indici correnti sui nuclei,  $R$  le coordinate nucleari,  $a, b$  indici correnti sulle coordinate elettroniche  $r$ ,

$h(r)$  sono la somma in forma operatoriale dell'energia cinetica degli elettroni  $-\frac{\nabla_r^2}{2}$ , dell'interazione degli elettroni con campi esterni  $v(r)$  e dell'interazione coulombiana con i nuclei  $\frac{z}{|R-r|}$ . Sono detti termini monoelettronici in quanto dipendono da una sola coordinata elettronica per volta.

$g_{ab}$  è l'interazione fra elettroni di coordinate  $r_a$  e  $r_b$ , è l'unico termine bielettronico.

$C$  è il termine di interazione repulsiva coulombiana fra i nuclei.

$-\frac{\nabla_R^2}{2M} + V(\mathbf{R})$  è il termine per l'energia cinetica del nucleo e per l'interazione con campi statici esterni.

La massa nucleare è superiore di un fattore  $10^3 \div 10^5$  alla massa degli elettroni e pertanto la dinamica nucleare è caratterizzata da scale temporali molto più lunghe di quelle della dinamica elettronica.

Possiamo in generale scrivere la funzione d'onda nella forma:

$$\psi(R, r) = X(R)\Phi(R, r)$$

Se  $\Phi$  risolve l'equazione

$$\left( \sum_a h(r_a) + C + \sum_{a < b} \frac{1}{|r_a - r_b|} \right) \Phi(R, r) = \epsilon(R)\Phi(R, r) \quad (1)$$

corrispondente alla soluzione stazionaria del moto elettronico fissati i nuclei, e  $X(R)$  risolve l'equazione:

$$\left( \sum_m \left( -\frac{\nabla_{R_m}^2}{2M_m} + V_m(R_m) \right) + \epsilon(R) \right) X(R) = EX(R)$$

allora:

$$HX(R)\Phi(R, r) = EX(R)\Phi(R, r) + \underbrace{X(R) \sum_m \frac{\nabla_{R_m}^2}{2M_m} \Phi(R, r)}_A$$

quindi  $X(R)\Phi(R, r)$  risolve il problema della dinamica di un sistema di nuclei ed elettroni eccetto per il termine che abbiamo designato  $A$ . Tale approssimazione è detta Born-Oppenheimer.

Non discuteremo qui l'entità di tale termine e quindi la validità della Born-Oppenheimer limitandoci qui a rilevare come il termine  $A$  giochi un ruolo essenziale nel determinare la dinamica del sistema quando le superfici  $\epsilon(R)$  si intersecano o sono vicine fra loro, consentendo il passaggio del sistema nucleare da una superficie all'altra.

La soluzione dell'equazione 1 è tuttavia ancora un problema di notevole complessità.

Prima di tutto, la soluzione del problema è sottoposta al vincolo della statistica dei fermioni, la funzione d'onda  $\Phi$  deve cioè essere antisimmetrica rispetto allo scambio di due variabili elettroniche:

$$\Phi(x) = -P_{a \leftrightarrow b} \Phi(x)$$

dove  $P_{a \leftrightarrow b}$  cambia di posto  $x_a$  ed  $x_b$ . Abbiamo qui introdotto per comodità la variabile  $x = (r, s)$  che tiene conto dello spin dell'elettrone insieme alla posizione.

Ricordiamo che ogni operatore di permutazione di  $N$  oggetti può essere scritto come prodotto di scambi, ad esempio

$$P_{(1,2,3) \rightarrow (2,3,1)} = P_{23}P_{12} = P_{12}P_{13}$$

Tale fattorizzazione non è unica, come mostrato nell'esempio, tuttavia se una fattorizzazione è costituita di un numero pari di fattori tutte le altre lo sono.

Definiamo un operatore  $A$ :

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P \sigma_P P$$

dove abbiamo indicato con  $\sigma_P$  la segnatura di  $P$ , pari ad 1 se  $P$  può essere ottenuto con un numero pari di permutazioni di coppia,  $-1$  altrimenti.

L'operatore  $A$  è detto di antisimmetrizzazione, infatti gode della proprietà:

$$P_{ab}Af(x) = -Af(bfx)$$

pertanto, data una qualunque funzione  $f(x)$ , la funzione  $Af(x)$  è antisimmetrica.

L'operatore  $A$  è anche idempotente, cioè  $AA = A$ , infatti considerato un qualunque operatore di permutazione  $Q$  avremo

$$QA = \frac{1}{N!} \sum_P \sigma_P QP = \frac{\sigma_Q}{N!} \sum_P P = \sigma_Q A \quad (2)$$

$$AA = \frac{1}{N!} \sum_Q \sigma_Q \sigma_Q A = A \quad (3)$$

E' possibile applicare l'operatore  $A$  a qualunque funzione di  $N$  variabili. Una funzione vantaggiosa è il prodotto di funzioni di singola particella:  $\Phi(x) = \prod_a \phi_a(x_a)$ . L'applicazione di  $A$  a questo tipo di funzione porta ad  $N!$  prodotti ed è equivalente all'espansione del determinante di Slater:

$$A \prod_a \phi_i(x_i) = \frac{1}{N!} \det Z \quad (4)$$

$$Z_{ij} = \phi_i(x_j) \quad (5)$$

Vedremo come il formalismo ci avvantaggi consentendoci di non esplicitare gli  $N!$  termini.

**ex. 1:** *Mostrare che se due funzioni qualunque  $\phi_a$  e  $\phi_b$  del prodotto  $\Phi$  sono uguali allora  $A\Phi$  è nullo.*

*Mostrare che se una qualunque delle funzioni  $\phi_a$  che compongono il prodotto è combinazione lineare delle altre allora  $A\Phi$  è nullo.*

Nel seguito, assumeremo che la base di funzioni di singola particella  $\phi_i$  sia ortonormale, ovvero  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

Esemplifichiamo l'applicazione esplicita dell'operatore  $A$  nei casi più elementari.

Per un sistema a due particelle ci sono due operatori di permutazione:  $I$  e  $P_{12}$ , pertanto  $A = I - P_{12}$ . Applichiamo  $A$  ad un prodotto di funzioni di singola particella, con la convenzione che le variabili compaiono sempre nell'ordine naturale:

$$\begin{aligned}\phi_1\phi_2 &\equiv \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \\ A\phi_1\phi_2 &= \phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1\end{aligned}$$

Per un sistema a tre particelle ci sono 6 possibili permutazioni:

|       |          |          |          |                 |                 |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
| I     | $P_{12}$ | $P_{13}$ | $P_{23}$ | $P_{12} P_{23}$ | $P_{23} P_{12}$ |
| 1     | -1       | -1       | -1       | 1               | 1               |
| ① ② ③ | ② ① ③    | ③ ② ①    | ① ③ ②    | ③ ① ②           | ② ③ ①           |

e pertanto la funzione d'onda avrà la forma:

$$\phi_1\phi_2\phi_3 - \phi_2\phi_1\phi_3 - \phi_3\phi_2\phi_1 - \phi_1\phi_3\phi_2 + \phi_3\phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_3\phi_1$$

## 1 Funzioni densità ed hamiltoniana HF

La funzione

$$\rho_1(y) = \int \Phi^*(x) \Phi(x) \sum_a \delta(y - x_a) dx$$

rappresenta la somma delle probabilità di trovare ciascuno degli elettroni nella posizione  $y$  e pertanto corrisponde al concetto di densità elettronica del sistema.

**ex. 2:** *Mostrare che nel caso di una singola particella la densità elettronica così definita restituisce la consueta interpretazione probabilistica della funzione d'onda.*

Dato un operatore moltiplicativo, il suo valore di aspettazione sulla funzione  $\Phi$  può essere scritto in termini della sola densità elettronica:

$$\int \Phi^*(x) \sum_a V(x_a) \Phi(x) dx = \int V(x) \rho_1(x) dx$$

Si può estendere il concetto di densità elettronica in modo da ottenere il valore di aspettazione di operatori più complessi.

$$\rho_2(y_1, y_2) = \int \Phi(x) \Phi(x) \sum_{a,b} \delta(x_a - y_1) \delta(x_b - y_2) dx$$

Tutti gli operatori moltiplicativi dipendenti da due coordinate possono essere calcolati sulla base della densità  $\rho_2$ . Per esempio, per l'operatore  $\frac{1}{|r_a - r_b|}$  vale

$$\int \Phi(x) \sum_{a,b} \frac{1}{|r_a - r_b|} \Phi(x) = \int \rho_2(y_1, y_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} dy_1 dy_2$$

tale funzione rappresenta la probabilità di trovare contemporaneamente un elettrone in  $y_1$  ed uno in  $y_2$ .

Per tenere conto dell'esistenza di operatori non moltiplicativi introduciamo la funzione

$$\rho_1(y, y') = \int \Phi(x) \Phi(x') \sum_a \delta(x_a - y) \delta(x'_a - y') d(x = x')$$

dove con la notazione  $d(x = x')$  abbiamo voluto indicare che l'integrazione va fatta dopo aver posto  $x = x'$  ovvero:

$$d(x = x') = \prod_a \delta(x_a - x'_a) dx dx'$$

Ad esempio, per l'operatore  $h(x)$  che contiene l'operatore differenziale  $\nabla_r^2$  abbiamo

$$\int \Phi(x) \sum_a h(x_a) \Phi(x) dx = \int h(x') \rho_1(x, x') d(x = x')$$

L'hamiltoniana da noi introdotta nell'eq. 1 non contiene operatori che dipendano da più di due coordinate, ragion per cui, conoscendo le funzioni densità sopra descritte possiamo in principio calcolarne il valore di aspettazione dell'energia.

Calcoliamo le funzioni densità per le funzioni  $\Phi(x)$  monodeterminantali, ovvero che si possono esprimere in termini di un solo determinante di Slater. Innanzitutto il fattore di normalizzazione:

$$\int (A \prod_a \phi_a(x_a)) (A \prod_a \phi_a(x_a)) dx = \int (\prod_a \phi_a(x_a)) (A \prod_a \phi_a(x_a)) dx =$$

$$\frac{1}{N!} \int (\prod_a \phi_a(x_a)) \sum_P (\sigma_P P \prod_a \phi_a(x_a)) dx \quad (6)$$

ma

$$\int (\prod_a \phi_a(x_a)) P(\prod_a \phi_a(x_a)) = \begin{cases} 1 & \text{se } P = I \\ 0 & \text{se } P \neq I \end{cases}$$

Ragion per cui il fattore di normalizzazione vale  $\sqrt{N!}$ . Calcoliamo ora  $\rho_1(x)$ , procedendo come sopra avremo:

$$\rho_1(y) = N! \int (\prod_a \phi_a(x_a)) (A \prod_a \phi_a(x_a)) \sum_a \delta(y - x_a) dx$$

ma

$$\int (\prod_a \phi_a(x_a)) P(\prod_a \phi_a(x_a)) \delta(y - x_b) = \begin{cases} \phi_b(x_b) \phi_b(x_b) & \text{se } P = I \\ 0 & \text{se } P \neq I \end{cases}$$

ragion per cui

$$\rho_1(x) = \sum_a \phi_a(x) \phi_a(x).$$

Come si vede, pertanto, l'espressione di  $\rho_1$  contiene solo  $N$  termini. Possiamo passare al calcolo di  $\rho_2(y_1, y_2)$ , tenendo in mente che:

$$\int (\prod_a \phi_a(x_a)) P(\prod_a \phi_a(x_a)) \delta(y_1 - x_b) \delta(y_2 - x_c) = \begin{cases} \phi_b(x_b) \phi_b(x_b) \phi_c(x_c) \phi_c(x_c) & \text{se } P = I \\ \phi_b(x_c) \phi_c(x_b) & \text{se } P = P_{bc} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

abbiamo

$$\rho_2(x_1, x_2) = \sum_{a,b} \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) - \phi_b(x_1)\phi_a(x_2)$$

Ancora avremo:

$$\rho_1(x, x') = \sum_a \phi_a(x)\phi_a(x')$$

Inoltre, nel caso specifico di una funzione d'onda monodeterminantale valgono le relazioni:

$$\int \rho_1(x, x'')\rho_1(x'', x')dx'' = \sum_{a,b} \phi_a(x) \langle \phi_a(x'') | \phi_b(x'') \rangle \phi_b(x') = \rho_1(x, x')$$

e

$$\rho_2(x_1, x_2) = \rho_1(x_1, x_1)\rho_1(x_2, x_2) - \rho_1(x_1, x_2)\rho_1(x_2, x_1)$$

la prima essendo ancora una volta una condizione di idempotenza su  $\rho_1$  vista come operatore.

Pertanto, quando  $\Phi$  è ristretta ad una forma monodeterminantale, l'energia associata è data da:

$$\begin{aligned} E(\phi) &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum'_{m,n} \frac{z_m z_n}{|R_m - R_n|} + \sum_a \langle \phi_a | h | \phi_a \rangle - \sum_{m,a} \left\langle \phi_a \left| \frac{z_m}{R_m - r} \right| \phi_a \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b} \left( \left\langle \phi_a(r)\phi_b(r') \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \phi_a(r)\phi_b(r') \right\rangle - \left\langle \phi_a(r)\phi_b(r') \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \phi_b(r)\phi_a(r') \right\rangle \right) \end{aligned}$$

Applicando il principio variazionale, si deve minimizzare il valore di  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$  con il vincolo  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ . Si può tradurre il vincolo su  $\Phi$  in un vincolo di ortonormalità sugli orbitali occupati:  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ . L'applicazione del vincolo di normalità attraverso il metodo dei moltiplicatori di Lagrange porta immediatamente ad un set di equazioni, note come equazioni Hartree-Fock interessanti sia sotto l'aspetto del calcolo che interpretativo.

$$L(\phi) = E(\phi) - \sum_a \epsilon_a \langle \phi_a | \phi_a \rangle$$

Derivando adesso rispetto alla variabile  $\langle \phi_a |$ :

$$(h + V + G + K)\phi_a = \sum_b \epsilon_{ab}\phi_b$$

dove abbiamo denotato con  $G$  e  $K$  le interazioni bieletttroniche:

$$\begin{aligned} K\phi_a &= \sum_b \left\langle \phi_b(r') \left| \frac{1}{|r-r'|} \right| \phi_a(r') \right\rangle \phi_b(r) \quad \text{scambio} \\ G\phi_a &= \sum_b \left\langle \phi_b(r') \left| \frac{1}{|r-r'|} \right| \phi_b(r') \right\rangle \phi_a(r) \quad \text{coulombiano} \end{aligned}$$

Tenendo conto dell'invarianza della funzione d'onda per trasformazioni unitarie degli orbitali occupati  $\phi_b$ , è sempre possibile effettuare una tale trasformazione in modo da rendere  $\epsilon_{ab}$  diagonale e riscrivere le equazioni HF nella forma consueta:

$$(h + V + G + K)\phi_a = \epsilon_a\phi_a$$

che ha la forma di una equazione di Shrödinger per l'elettrone in cui compare una interazione effettiva con gli altri  $N - 1$  elettroni. L'interazione che abbiamo denominato coulombiana è proprio l'energia potenziale prevista per un elettrone che si muove nel campo della densità elettronica del sistema. Il termine di scambio è invece peculiare dei sistemi fermionici, reinterpreta cioè la simmetria della funzione d'onda in termini di interazioni nelle equazioni di singola particella.

La forma sopra proposta per le equazioni di HF è inadatta all'uso per il calcolo computerizzato. La forma usata per il calcolo si ottiene espandendo gli orbitali  $\phi_a$  su una base orbitalica  $e_b$  tramite la consueta espressione

$$\phi_a = \sum_i e_i \mathbf{C}_i^a$$

dove le colonne di  $\mathbf{C}$ :  $\mathbf{C}_i^a = \langle \phi_a | e_i \rangle$  sono appunto i coefficienti dell'espansione. Tale base è per necessità troncata e pertanto l'espansione è solo un sottinsieme dei valori che  $\phi$  può fisicamente assumere.

E' possibile riesprimere tutti gli operatori che abbiamo incontrato sotto forma matriciale:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{ij} &= \langle e_i | h | e_j \rangle \\ \mathbf{V}_{ij} &= \langle e_i | V | e_j \rangle \\ \mathbf{B}_{ijkl} &= \left\langle e_i e_j \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| e_k e_l \right\rangle \end{aligned}$$

e i valori di aspettazione delle componenti dell'hamiltoniana sotto forma di prodotti matriciali:

$$\begin{aligned}\langle \phi_a | h | \phi_a \rangle &= \sum_{ij} \mathbf{C}_i^a \mathbf{h}_{ij} \mathbf{C}_j^a \\ \langle \phi_a | V | \phi_b \rangle &= \sum_{ij} \mathbf{C}_i^a \mathbf{V}_{ij} \mathbf{C}_j^a \\ \left\langle \phi_a \phi_b \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_a \phi_b \right\rangle &= \sum_{ijkl} \mathbf{C}_i^a \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_k^a \mathbf{C}_l^b \\ \left\langle \phi_a \phi_b \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_b \phi_a \right\rangle &= \sum_{ijkl} \mathbf{C}_i^a \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_k^b \mathbf{C}_l^a\end{aligned}$$

come prima, possiamo ridenominare:

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{ik} &= \sum_{jl} \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_l^b \\ \mathbf{K}_{il} &= \sum_{jk} \mathbf{C}_j^b \mathbf{B}_{ijkl} \mathbf{C}_k^b\end{aligned}$$

e ridurre il valore di aspettazione dell'hamiltoniana all'espressione

$$E(\phi) = E(\mathbf{C}) = \sum_a \sum_{ij} \mathbf{C}_i^a (\mathbf{h}_{ij} + \mathbf{V}_{ij} + \mathbf{G}_{ij} + \mathbf{K}_{ij}) \mathbf{C}_j^a$$

Come prima la minimizzazione dell'energia porta ad orbitali, cioè funzioni di singola particella determinate da una equazione agli autovalori, ma questa volta in forma matriciale

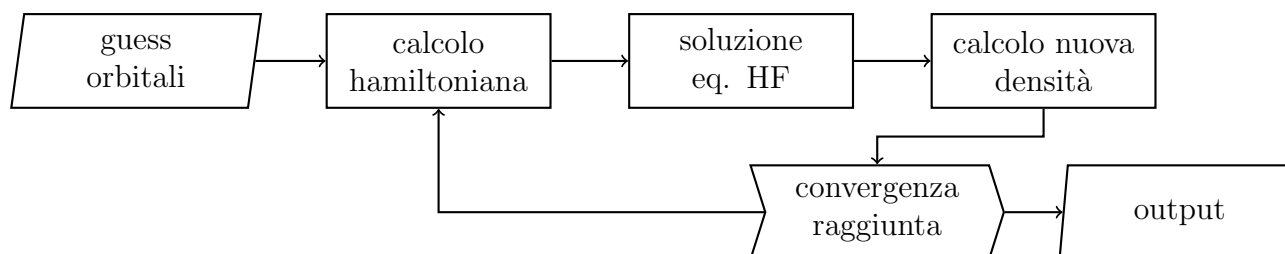
$$(\mathbf{h} + \mathbf{V} + \mathbf{G} + \mathbf{K}) \mathbf{C}^a = \epsilon_a \mathbf{C}^a$$

e quindi risolubile con i consueti metodi dell'algebra lineare.

E' necessario notare che le matrici  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{K}$  sono espresse in termini di interazione tra orbitali, quindi in relazione alle soluzioni medesime. Per questo la soluzione delle equazioni HF passa attraverso un metodo iterativo fino ad autoconsistenza. Questo consiste nell'iniziare il calcolo con un guess, cioè da funzioni orbitaliche dettate da prescrizioni di natura fisica. In base al guess, vengono iterativamente costruiti l'hamiltoniana di singola particella e le soluzioni derivanti fino a convergenza, cioè fino a quando la soluzione non muta apprezzabilmente tra una iterazione e la successiva.

## 2 Set di base

La scelta della base per la rappresentazione degli orbitali è un ingrediente fondamentale del calcolo della struttura elettronica. Qui citeremo solo le basi più comuni:



**STO** Gli Slater Type Orbitals sono funzioni di base nucleocentriche della forma  $e^{-\alpha|r|}P(x,y,z)$ . Corrispondono nella forma agli orbitali dell'atomo idrogenoide.

**GTO** I Gaussian Type Orbitals sono gaussiane generalizzate nella forma  $e^{-\alpha r^2}P(x,y,z)$ . Corrispondono a soluzioni dell'oscillatore armonico tridimensionale. Esse decadono troppo rapidamente rispetto agli orbitali atomici corretti, che sono meglio rappresentati asintoticamente dai STO. Tuttavia la valutazione dei valori di aspettazioni coinvolti nel calcolo dell'energia del sistema è più efficiente e semplice in questa base, soprattutto per quanto riguarda i termini bielettronici, che sono i più numerosi.

**PW** Le onde piane (Plane Waves) sono funzioni d'onda estese in tutto lo spazio di forma  $e^{-ikr}$ . Essendo estese in tutto lo spazio, non possono essere normalizzate eccetto che in un dominio limitato di spazio. Per la loro periodicità esse sono adatte a rappresentare sistemi dotati di simmetria traslazionale ma vengono adattate anche all'uso con sistemi molecolari. Ci sono programmi per il calcolo della struttura elettronica che lavorano esclusivamente in onde piane come ABINIT, un programma di pubblico dominio. Le onde piane descrivono con la stessa accuratezza la funzione d'onda in tutto lo spazio. Le funzioni nucleocentriche presentano invece delle lacune descrittive lontano dai nuclei.

Molto spesso le funzioni nucleocentriche vengono usate contratte, cioè composte linearmente fra loro con coefficienti fissati. L'uso di questi set di base richiede una conoscenza generale della notazione usata. Questa è della forma CVPTp, per esempio **631+G\***

**T** è il tipo delle funzioni che contribuiscono alla contrazione, G per gaussiane come nell'esempio, S per Slater

**C** è il numero di funzioni che concorrono all'espansione degli orbitali di core, nell'esempio 6. Per un atomo di zolfo gli orbitali di core sono di tipo 1s, 2s e 2p e ciascuno di questi è descritto pertanto da 6 coefficienti  $\alpha$  di estinzione e 6 coefficienti  $C_i$  di espansione.

**V** sono uno o più numeri che rappresentano l'espansione degli orbitali del guscio di valenza, nell'esempio 3,1 per un atomo di zolfo significano che gli orbitali s e p hanno una rappresentazione che consiste di 3 gaussiane contratte e 1 libera per un totale di 8 funzioni di base

**P** rappresenta la presenza di funzioni di polarizzazione, indicate con uno o più segni + caratterizzate da coefficienti di estinzione molto bassi; le funzioni di polarizzazione infatti servono alla descrizione dell'atomo lontano dal nucleo, quindi appunto alla descrizione di atomi polarizzati.

**p** indica la presenza di funzioni di polarizzazione caratterizzate da un più alto numero quantico orbitale, per esempio orbitali d per l'atomo di S.

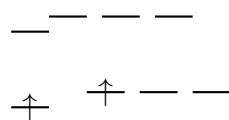
### 3 Correlazione

La differenza tra l'energia del sistema per funzioni d'onda con rappresentazione completa e l'energia del sistema sotto l'assunzione che la funzione d'onda abbia una rappresentazione monodeterminantale è detta energia di correlazione. Tale energia rappresenta una frazione pari circa a 0.1 dell'energia di legame complessiva in sistemi a guscio chiuso, cioè per i quali ogni orbitale è occupato da due elettroni, ragion per cui, in questi casi, l'energia del calcolo HF costituisce una buona approssimazione. Così non è invece per sistemi a guscio aperto, per esempio in vicinanza di transizioni nella struttura chimica del sistema.

#### 3.1 Interazione di configurazione

Per piccoli sistemi si può effettuare un calcolo della struttura elettronica del sistema espandendo la funzione d'onda in più determinanti, ricordiamo tuttavia che il numero di determinanti di  $N$  particelle che si possono formare a partire da  $n$  funzioni di base è pari a  $\binom{n}{N}$  e pertanto cresce assai rapidamente con le dimensioni del sistema. Per esempio per 10 elettroni in 20 orbitali si hanno 184756 determinanti, un numero proibitivo per la maggior parte dei calcolatori.

La rappresentazione multideterminantale della funzione d'onda è basata sui concetti di funzione di singola particella (orbitale/spinorbitale) e di numero di occupazione; tutti i determinanti utilizzano lo stesso insieme di orbitali, classificati sulla base dell'autovalore dell'hamiltoniana HF, variandone solo l'occupazione. Potendo i numeri di occupazione assumere solo valori 0 ed 1, Un comodo modo di rappresentare i determinanti è pertanto inserire nel ket proprio questi numeri, per esempio lo schema di tripletto seguente che potrebbe essere di un atomo di berillio



verrebbe rappresentato  $|1, 1, 1, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\rangle$  o più sinteticamente  $|1, 1, 1, 0, 1\rangle$  dove per convenzione una

successione ininterrotta di 0 viene elisa.

Dovendo scremare un gran numero delle configurazioni possibili, in via del tutto generale è possibile classificarle sulla base del valore di aspettazione dell'energia  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$  o sulla base del numero minimo di eccitazioni (scambi orbitalici) che sono necessarie per attuare quella configurazione a partire da una di riferimento, in genere quella di più bassa energia. Infatti il contributo di una configurazione all'espansione generale  $\Psi = \sum_i a_i \Phi_i$  è legato al rapporto tra i termini fuori diagonale  $\langle \Phi_0 | H | \Phi_i \rangle$  e la differenza tra i termini diagonali  $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$  e  $\langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle$ .

E' possibile intuire le motivazioni di ciò restringendo lo spazio configurazionale a due soli determinanti, in tal caso le soluzioni dell'equazione agli autovalori  $H\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i$  risulta nell'equivalente matriciale:

$$\begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} \\ H_{10} = H_{01} & H_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \epsilon \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix}$$

o mettendo insieme le due soluzioni:

$$\begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} \\ H_{01} & H_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{00} & a_{01} \\ a_{10} & a_{11} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{00} & a_{10} \\ a_{10} & a_{11} \end{bmatrix}$$

che evidenzia come gli autovettori  $[a_{0i}, a_{1i}]$  siano le colonne della trasformazione di diagonalizzazione  $a$ . Gli autovalori  $\epsilon_i$  sono gli zeri del polinomio caratteristico

$$\det \begin{bmatrix} H_{00} - \epsilon & H_{01} \\ H_{01} & H_{11} - \epsilon \end{bmatrix} = \epsilon^2 + H_{00}H_{11} - \epsilon(H_{00} + H_{11}) - H_{01}^2$$

che ha soluzioni

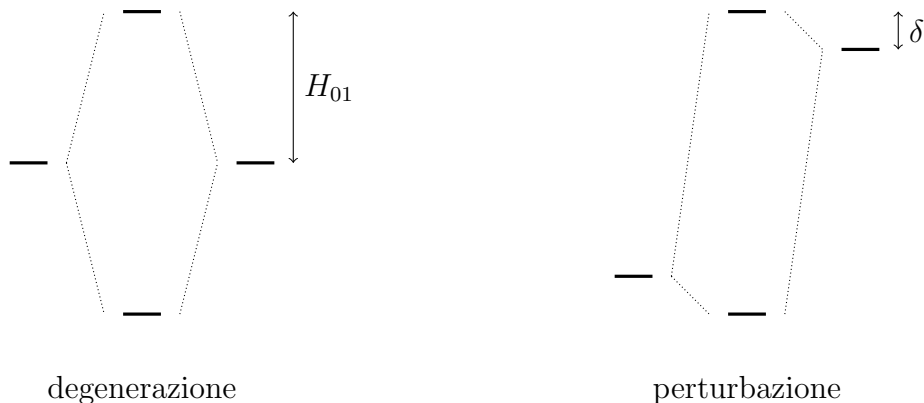
$$\epsilon = \frac{H_{00} + H_{11} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{00})^2 + 4H_{01}^2}}{2}.$$

Se  $H_{01} \gg H_{11} - H_{00}$  allora le due configurazioni sono degeneri o quasi degeneri e il loro accoppiamento in virtù di  $H_{01}$  produce uno splitting dei livelli del valore  $H_{01}$  e due autofunzioni  $\Psi = \Phi_0 \pm \Phi_1$ .

Se al contrario  $H_{01} \ll H_{11} - H_{00}$  allora  $H_{01}$  fornisce solo una perturbazione degli stati originari, con autovalori

$$\epsilon = \frac{H_{00} + H_{11}}{2} \pm \frac{H_{11} - H_{00}}{2} \sqrt{1 + 4 \frac{H_{01}^2}{(H_{11} - H_{00})^2}} \approx \begin{cases} H_{00} - \delta \\ H_{11} + \delta \end{cases}$$

dove  $\delta = \frac{H_{01}^2}{(H_{11}-H_{00})}$  e i due autovettori saranno approssimativamente  $\Psi_0 = \Phi_0 + \delta\Phi_1$  e  $\Psi_1 = \Phi_1 - \delta\Phi_0$ . La situazione è riassunta nello schema seguente.



Come si vede, pertanto ci sono due motivi per cui una configurazione può contribuire poco all'espansione: ha un'energia molto diversa da quella dello stato di riferimento oppure è scarsamente accoppiata.

Pertanto le seguenti strategie sono comuni:

1. eliminare dallo spazio attivo tutti gli orbitali che hanno energie al di sopra di un certo cutoff e gli orbitali di core, infatti configurazioni caratterizzate da occupazione degli ultimi virtuali o da core vuoti automaticamente sono dotate di un grande valore di aspettazione dell'energia
2. formare solo configurazioni che richiedono un certo numero di eccitazioni, per esempio la notazione SD indica uno schema in cui vengono formate tutte le configurazioni ottenibili da quella di riferimento tramite singole e doppie eccitazioni nello spazio attivo.

L'interazione di configurazione viene applicata essenzialmente con due modalità:

1. post HF: gli orbitali di riferimento sono fissati e sono le soluzioni di un calcolo HF.
2. MCSCF: un calcolo self-consistent multiconfigurazione concettualmente e spesso anche nell'implementazione consiste di una serie di iterazioni in cui vengono ottimizzati alternativamente gli orbitali molecolari e i coefficienti di espansione della funzione d'onda nelle sue componenti monodeterminanti; viene spesso usata quando diverse configurazioni hanno pesi simili come capita nel calcolo di sistemi con metalli pesanti caratterizzati da alto valore di  $S_z$  laddove l'HF non può fornire risposte significative.

### 3.2 Altri approcci

Mentre l'interazione di configurazione come l'abbiamo descritta è un metodo variazionale, metodi efficienti per tenere conto della correlazione elettronica dinamica sono essenzialmente perturbativi, i principali sono il metodo CC (coupled cluster) e MP (Møller-Plesset).

Il metodo MP è basato su una partizione ad hoc dell'hamiltoniana elettronica in

$$H = \underbrace{F + \langle \Phi_0 | H - F | \Phi_0 \rangle}_{H^0} + \underbrace{H - F - \langle \Phi_0 | H - F | \Phi_0 \rangle}_V$$

e sull'espansione perturbativa delle soluzioni di  $(H^0 + \lambda V)\Psi(\lambda) = \epsilon(\lambda)\Psi(\lambda)$  in potenze di  $\lambda$ . Al livello MP2, il più comune, la funzione d'onda è espansa in termini di  $\Phi_0$  e delle configurazioni di doppia eccitazione, con i coefficienti espressi come funzione di  $\lambda$ . L'assunzione base del metodo MP è che  $\Phi_0$  sia una autofunzione di  $F$ , pertanto l'MPx non può nella sua formulazione originaria essere applicato a funzioni ROHF e in molte implementazioni è limitato a soluzioni RHF.

Il metodo CC non ha queste limitazioni. La funzione d'onda corretta viene definita nella forma  $\Psi = e^T \Phi_0$ , dove

$$T = T_S + T_D + T_T + \dots$$

$$T_S = \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{virt}} t_{ij} U_{ij}$$

$$T_D = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{k < l}^{\text{virt}} t_{ikjl} U_{ik} U_{jl}$$

...

e  $U_{ij}$  sono gli operatori di eccitazione da  $i$  a  $j$ . A seconda del troncamento dell'espansione di  $T$ , ciò origina le approssimazioni CCSD, CCSDT, CCSDTQ. Anche l'espressione  $e^{-T} H e^T$  alla base della soluzione della relazione  $H\Psi = H e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0$  viene approssimata per espansione in termini polinomiali. La soluzione nei parametri  $t$  è iterativa. Il metodo CC è dotato di proprietà che lo rendono adatto per la determinazione di curve dissociative a costi molto inferiori a quelli di una full CI. Le risorse richieste crescono però rapidamente con l'ordine di espansione.

## 4 Il funzionale densità

La teoria del funzionale densità, DFT, offre un'alternativa ai metodi multideterminanti per la determinazione dell'energia di correlazione. Come vedremo il DFT offre anche la possibilità di stimare diversamente l'energia di scambio del sistema e apre la strada a metodi che scalano

linearmente con le dimensioni del sistema, essenziali per lo studio di molecole di grandi dimensioni.

Il DFT è fondato sui teoremi di Hohenberg e Kohn.

**teorema 1:** *la densità elettronica dello stato fondamentale definisce completamente l'hamiltoniana del sistema di riferimento. Due hamiltoniane diverse non possono condurre alla stessa densità. Pertanto anche l'energia del sistema è determinata univocamente dalla densità,  $E[\rho] = F[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr$  anche se  $F$  non è a priori nota.*

Questo teorema assume che l'hamiltoniana abbia la forma

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{U^N} + \sum_i V(r_i) \quad (7)$$

che include in particolare l'hamiltoniana molecolare da noi introdotta e la possibilità di potenziali esterni. La parte  $U^N$  è in comune a tutti i sistemi che hanno lo stesso numero di elettroni  $N$ .

Pertanto consideriamo due diversi sistemi e ipotizziamo che il loro stato fondamentale condivida la stessa  $\rho$ :

$$\begin{aligned} H^1 &= U^N + \sum_i V^1(r_i) & H^1 \Psi_0^1 &= \epsilon_1 \Psi_0^1 & \langle \Psi_0^1 | \hat{d}(r) | \Psi_0^1 \rangle &= \rho(r) \\ H^2 &= U^N + \sum_i V^2(r_i) & H^2 \Psi_0^2 &= \epsilon_2 \Psi_0^2 & \langle \Psi_0^2 | \hat{d}(r) | \Psi_0^2 \rangle &= \rho(r) \end{aligned}$$

Applicando la proprietà variazionale dello stato fondamentale, però si ha:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0^2 | U^N | \Psi_0^2 \rangle + \cancel{\int \rho V^1 dr} &> \langle \Psi_0^1 | U^N | \Psi_0^1 \rangle + \cancel{\int \rho V^1 dr} \\ \langle \Psi_0^1 | U^N | \Psi_0^1 \rangle + \cancel{\int \rho V^2 dr} &> \langle \Psi_0^2 | U^N | \Psi_0^2 \rangle + \cancel{\int \rho V^2 dr} \end{aligned}$$

ma le due disequazioni sono in contraddizione.

**teorema 2:** *E' possibile determinare  $\rho$  tramite una ricerca variazionale su  $E[\rho] = F[\rho] + \int V\rho dr$ . Tale ricerca deve essere condotta sullo spazio delle funzioni  $\rho$  che sono densità di una qualche funzione  $\Psi$ , questa condizione è detta v-rappresentabilità.*

Fatta salva la condizione di v-rappresentabilità, il teorema discende dalla relazione biunivoca fra  $\rho$  e  $\Psi$  sopra dimostrata. Infatti nell'espressione  $E[\rho] = F[\rho] + \int V\rho dr$ , abbiamo che  $F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | U \Psi[\rho] \rangle$ , per cui  $\rho$  ereda la proprietà variazionale dalla relazione  $\Psi[\rho]$ .

Il metodo più importante di applicazione del DFT è la formulazione Kohn-Sham basata sugli orbitali.

Nella formulazione Kohn-Sham si considera un sistema di elettroni non correlato come viene descritto da una funzione d'onda monodeterminantale con il requisito che la sua densità coincida con quella della soluzione esatta del problema. Pertanto, rispetto al sistema modello si scrive l'energia nella forma:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] \quad (8)$$

dove  $T_S[\rho]$  è l'energia cinetica del sistema senza interazioni, che è possibile calcolare esattamente, per esempio nella forma:  $T_S = \sum_i \langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle$ , il secondo termine è l'energia classica coulombiana e il terzo,  $E_{XC}$ , dove XC sta per scambio+correlazione, in realtà contiene tutta la differenza tra sistema reale e modello, in particolare la correzione  $T - T_S$  all'energia cinetica del sistema di elettroni non interagenti.

Pur differendo nella forma dell'hamiltoniana, il DFT nella formulazione KS è sempre basato su una forma monodeterminantale in cui gli orbitali possono essere ottenuti tramite un approccio autoconsistente come in HF. Tuttavia la convergenza è generalmente più difficoltosa in DFT.

In generale gli autovalori e gli orbitali del calcolo KS non sono dotati delle proprietà della loro controparte HF, in particolare non soddisfano il teorema di Koopmans. Nonostante ciò, le energie KS sono usate senza molti scrupoli per valutare l'energia di prima ionizzazione, di affinità elettronica e la struttura di banda elettronica nei solidi.

## 4.1 I funzionali densità

Il numero e la varietà dei funzionali densità crescono continuamente. In ordine di complessità crescente possiamo classificare i funzionali in:

- LDA (local density approximation). Questi funzionali sono della forma  $F[\rho] = \int f(\rho(r)) dr$ , e si dicono appunto locali perchè sommano su contributi puntuali. Essi sono insufficienti per l'applicazione alla predizione delle proprietà di legame.
- GGA (generalized gradient approximation). Strettamente anche questi funzionali sono locali ma l'integrando è della forma  $F[\rho] = \int f(\rho(r)) + g(\nabla\rho(r)) dr$ . Questi sono i funzionali più presenti in letteratura per un'ampia gamma di applicazioni, fra questi citiamo il PBE e le sue recenti revisioni.
- ibridi. Sono funzionali che contengono oltre una frazione di GGA anche una di scambio HF. Nell'approccio KS lo scambio HF è sempre disponibile nel calcolo in base atomocentrica ma non sempre in onde piane per motivi di efficienza. Per questo motivo i funzionali ibridi spesso non sono disponibili sul codice basato sull'espansione in onde piane. I funzionali ibridi sono più onerosi di quelli puri ed hanno proprietà di convergenza diverse. Fra di essi spicca per l'ampio successo applicativo il funzionale B3LYP, che in realtà esiste in diverse formulazioni.

- meta. Sono funzionali che contengono un termine che dipende dalla densità di energia cinetica  $T_S = -\sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle$ . Sono funzionali moderni e richiedono un ulteriore sforzo computazionale ma inferiore a quello richiesto dal calcolo dello scambio. Fra questi citiamo M06 e TPSSH.