

TORTUGA
Publisher

Appunti di Chimica Fisica

Per il quarto anno del corso di Laurea in Fisica

Draft Edition, Giugno 2002

Alberto Maggi

[219,915]

55 via Lopez, 57010 Guasticce (LI)

0586 984 980

Sommario

I	I metodi della chimica quantistica	7
I.1	Hamiltoniana molecolare	7
I.1.1	Descrizione della hamiltoniana molecolare	7
I.1.2	Approssimazione di Born-Oppenheimer	8
I.1.3	Correzioni al primo ordine nell'approssimazione BO	9
I.2	Metodi variazionali dell'analisi spettrale	11
I.2.1	La hamiltoniana elettronica	11
I.2.2	Il metodo variazionale	11
I.3	Struttura elettronica molecolare	14
I.3.1	Funzioni d'onda	14
I.3.2	Approssimazione di Hartree-Fock e interazione di configurazione	16
I.3.3	Un esempio: la molecola di H ₂	18
I.3.4	Calcolo di elementi di matrice	19
I.3.5	Sistemi a guscio chiuso	25
I.3.6	Configurazioni di spin	27
II	L'approssimazione di Hartree-Fock	31
II.1	Le equazioni di Hartree-Fock	31
II.1.1	Derivazione delle equazioni di Hartree-Fock	31
II.1.2	Forma canonica delle equazioni di Hartree-Fock	33
II.2	Interpretazione delle equazioni di Hartree-Fock	35
II.2.1	Il teorema di Koopmans	35
II.2.2	Il teorema di Brillouin	37
II.2.3	Hamiltoniana Hartree-Fock	37
II.3	Le equazioni di Roothan	38
II.3.1	Hartree-Fock ristretto per sistemi a guscio chiuso	39
II.3.2	Le equazioni di Roothan	40

II.3.3	Matrice densità di carica	41
II.3.4	Espressione per la matrice di Fock	42
II.3.5	Ortogonalizzazione della base	43
II.3.6	Il metodo del campo autoconsistente (SCF)	44
II.3.7	Calcolo di osservabili	45
II.3.8	Analisi della popolazione elettronica	47
II.4	Modelli di calcolo sulle molecole H_2 e HeH^+	48
II.4.1	STO, GTO e STO- nG	48
II.4.2	STO-3G H_2	49
II.4.3	STO-3G HeH^+	51
II.5	Set di base poliatomici	52
II.6	Esempi di sistemi a guscio chiuso	53
II.6.1	Energie totali	53
II.6.2	Potenziali di ionizzazione	54
II.6.3	Momenti di dipolo	54
II.7	Hartree-Fock non ristretto (UHF)	55
II.7.1	Spin orbitali non ristretti	55
II.7.2	Equazioni di Pople-Nesbet	56
II.7.3	Matrici densità di carica	57
II.7.4	Espressione per gli elementi della matrice di Fock	58
II.7.5	Esempi di uso del formalismo UHF	58
II.7.6	Il problema della dissociazione della molecola di idrogeno	59
III	Interazione di configurazione	63
III.1	Il metodo dell'interazione di configurazione	63
III.1.1	Idee della CI e matrice full CI	63
III.1.2	Espressione per l'energia di correlazione	64
III.1.3	CI troncata	66
III.1.4	Esempi	67
III.2	Limiti del metodo CI	68

IV	Teoria delle perturbazioni	71
IV.1	Teoria di Rayleigh-Schrödinger delle perturbazioni	71
	IV.1.1 Formalismo generale della PT	71
	IV.1.2 PT per sistemi a hamiltoniana separata	73
IV.2	Applicazioni della PT	74
	IV.2.1 Energia di correlazione	74
	IV.2.2 Consistenza dimensionale della PT	77
	IV.2.3 Momenti di dipolo	78
V	Funzioni di Green	81
V.1	Il formalismo delle funzioni di Green	81
V.2	Applicazioni del formalismo della funzione di Green	83
	V.2.1 Funzioni di Green per l'operatore di Fock	83
	V.2.2 L'autoenergia	83
	V.2.3 La molecola di idrogeno	84
	V.2.4 La molecola HeH^+	86
	V.2.5 Altri esempi	87
VI	Osservabili molecolari	89
VI.1	Proprietà elettriche delle molecole	89
	VI.1.1 Il teorema di Hellmann-Feynman	89
	VI.1.2 Molecola in campo elettrico uniforme	89
	VI.1.3 Proprietà elettriche dinamiche	92
VI.2	Proprietà magnetiche delle molecole	94
	VI.2.1 La suscettività magnetica	94
	VI.2.2 Costante di schermo	96
	VI.2.3 Esempi	97
	Bibliografia	99

I metodi della chimica quantistica

In questo capitolo introduttivo raccogliamo i metodi fisico-matematici più rilevanti nella chimica fisica. In primo luogo studiamo la hamiltoniana molecolare, allo scopo di separare il moto elettronico da quello nucleare ed ottenere l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Quest'ultima è di capitale importanza, perché ci consente di impostare il problema della struttura elettronica, oggetto dell'intera trattazione.

Quindi, stabiliamo il metodo variazionale per la determinazione approssimata degli autovalori di un operatore.

Infine, ci occupiamo del formalismo dei sistemi elettronici, derivando semplici regole di calcolo di elementi di matrice.

Il materiale e i risultati qui stabiliti faranno da sostrato all'intero corso, essi sono in larga parte già noti al lettore (specie quelli esposti nelle prime due sezioni) e sono riportati anche allo scopo di fissare le notazioni che verranno utilizzate nel seguito.

I.1 Hamiltoniana molecolare

In questa sezione, stabiliamo l'approssimazione di Born-Oppenheimer, andando a determinare la hamiltoniana elettronica, sulla quale verte l'intero edificio della chimica fisica.

I.1.1 Descrizione della hamiltoniana molecolare

Hamiltoniana molecolare

Consideriamo una molecola che sia formata da M nuclei e che contenga N elettroni. In rappresentazione delle coordinate, la hamiltoniana della molecola si scrive

$$\mathfrak{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{I.1})$$

dove si sono usate le seguenti convenzioni (le ultime tre stabiliscono il sistema di unità naturali per quello che è il problema che intendiamo studiare):

- (i) i pedici minuscoli greci indicizzano i nuclei; i pedici minuscoli latini indicizzano gli elettroni;
- (ii) Z_{α} è la carica dell' α -esimo nucleo, M_{α} è la sua massa;
- (iii) \mathbf{R}_{α} è la posizione dell' α -esimo nucleo, \mathbf{r}_i , dell' i -esimo elettrone;
- (iv) si pone

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta} &\equiv |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|; \\ r_{ij} &\equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|; \end{aligned}$$

- (v) posizione e impulso sono misurate in unità tali che $\hbar = 1$;
- (vi) le masse sono in unità della massa dell'elettrone, $m_e = 1$;
- (vii) le cariche sono in unità della carica elementare dell'elettrone, $e = 1$.

Andiamo a vedere il significato della equazione (I.1). Il primo termine in \mathfrak{H} rappresenta l'energia cinetica dei nuclei, mentre il secondo, quella degli elettroni. Gli addendi successivi tengono conto dell'interazione coulombiana. Nel terzo termine abbiamo la repulsione dei nuclei, come nel quarto, quella elettronica; nel quinto termine, invece, riportiamo l'attrazione tra nuclei ed elettroni che è la responsabile della formazione del legame interatomico.

I.1.2 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Chiaramente la possibilità di risolvere analiticamente l'equazione di Schrödinger,

$$\mathfrak{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

è nulla, perciò si impongono delle approssimazioni.

Anzitutto, si deve notare che

$$M_\alpha \approx Am_p \approx 2000A \gg 1$$

dove $A \geq 1$ è il numero atomico. Si ha dunque che il moto dei nuclei è molto più lento rispetto a quello degli elettroni, perciò, qualitativamente, possiamo immaginare che gli elettroni trovino il loro stato stazionario prima che i nuclei comincino a muoversi in modo notevole. Cerchiamo di rendere in modo preciso l'idea esposta.

Quanto detto, suggerisce di separare il moto elettronico da quello nucleare. A questo scopo, riscriviamo la hamiltoniana, dividendo il termine cinetico nucleare da tutti gli altri:

$$\mathfrak{H} = H_\infty - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

Come si noterà, H_∞ si ottiene da \mathfrak{H} passando al limite per $M_\alpha \rightarrow +\infty$.

Metodo di Born-Oppenheimer

L'idea, adesso, è di trattare le posizioni dei nuclei in H_∞ come parametri e di determinare gli autovalori $E_n(\mathbf{R})$ di H_∞ al variare delle configurazioni nucleari $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_\alpha\}$.

Ricavate le funzioni $E_n(\mathbf{R})$, passiamo a riguardarle come potenziali per i nuclei, sicché andiamo a risolvere l'equazione agli autovalori per la hamiltoniana nucleare

$$H_n^{\text{nuc}} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_n(\mathbf{R}).$$

Il fatto che gli elettroni forniscano un potenziale per i nuclei è ragionevole, dal punto di vista classico. Nel loro moto caotico, infatti, gli elettroni saranno visti dai lenti nuclei come una nube carica negativamente capace di tenerli assieme.

L'approssimazione di Born-Oppenheimer consiste nel sostituire gli autovalori di \mathfrak{H} con gli autovalori E_{nj} di H_n^{nuc} .

Validità della Born-Oppenheimer

Una prima interessante analisi della validità della Born-Oppenheimer procede, sulla linea di Thirring, come segue. Sia E_1 il livello fondamentale di \mathfrak{H} . Poiché $H_\infty \geq E_1(\mathbf{R})$, abbiamo

$$\mathfrak{H} \geq E_1(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 = H_1^{\text{nuc}} \geq E_{11},$$

prendendo il valor medio sul fondamentale di \mathfrak{H} , abbiamo

$$E_1 \geq E_{11},$$

sicché la Born-Oppenheimer consiste in una approssimazione per difetto. Determiniamo un limite superiore. Sia $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ l'autovettore di H_∞ all'autovalore $E_1(\mathbf{R})$, mentre sia $\Phi(\mathbf{R})$ l'autovettore di H_1^{nuc} all'autovalore E_{11} . Usando $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R})$ come funzione di prova, troviamo

$$\begin{aligned} E_1 &\leq \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \Phi^*(\mathbf{R}) (H_\infty + T_n) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R})|^2 \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) H_\infty \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \\ &\quad + \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} |\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2 \Phi^*(\mathbf{R}) T_n \Phi(\mathbf{R}) + \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R})|^2 \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) T_n \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ &= \int d\mathbf{R} \left[|\Phi(\mathbf{R})|^2 E_1(\mathbf{R}) + \Phi^*(\mathbf{R}) T_n \Phi(\mathbf{R}) \right] - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R})|^2 \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \nabla_\alpha^2 \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \end{aligned}$$

$$= E_{11} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R}) \nabla_{\alpha} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2$$

Infine,

$$E_{11} \leq E_1 \leq E_{11} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R}) \nabla_{\alpha} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2$$

sicché l'accuratezza della Born-Oppenheimer è ordine

$$O\left(\max_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}}\right).$$

**Un'altra
visualizzazione
della BO**

Un altro modo per ottenere la Born-Oppenheimer è descritto di seguito. Riscriviamo per comodità la \mathfrak{H} raggruppando alcuni addendi. Con ovvie notazioni

$$\mathfrak{H} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} = H_n + H_e$$

dove

$$\begin{aligned} H_n &= T_n + V_{nn} \\ H_e &= T_e + V_{ne} + V_{ee} \end{aligned}$$

Pensiamo di aver risolto in qualche modo l'equazione agli autovalori per H_e al variare di $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_{\alpha}\}$, cioè di aver trovato le funzioni d'onda $\psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e gli autovalori $E_e^{\varepsilon}(\mathbf{R})$ tali che

$$H_e \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e^{\varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Consideriamo una funzione d'onda del tipo

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

abbiamo

$$\mathfrak{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_n(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

sostituendo

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}\psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_e(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ &= H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) H_e(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ &= H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + E_e^{\varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned}$$

Sicché ci troviamo a dover risolvere

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ [H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + E_e^{\varepsilon}(\mathbf{R})] \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) &= E\psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (I.2)$$

dove l'approssimazione è consistita nello scrivere

$$H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) = \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R})]$$

che si identifica come **approssimazione di Born-Oppenheimer**.

La condizione necessaria affinché l'approssimazione di Born-Oppenheimer sia ritenuta valida è che la quantità

$$[H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}), \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R}) = [T_n, \psi_e^{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi_n^{\nu, \varepsilon}(\mathbf{R})$$

sia trascurabile.

Concludendo, la hamiltoniana per il moto nucleare in approssimazione di Born-Oppenheimer è data da

$$H_n^{\varepsilon} \equiv H_n(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + E_e^{\varepsilon}(\mathbf{R})$$

e perciò $E_e^{\varepsilon}(\mathbf{R})$ fornisce un termine di attrazione dei due nuclei dovuto alla presenza degli elettroni, che corregge la tendenza all'allontanamento codificata in H_n .

I.1.3 Correzioni al primo ordine nell'approssimazione BO

Ammettiamo di aver determinato un insieme completo di autovettori per H_e , $\{\psi_e^{\varepsilon}\}$, e conseguentemente di aver trovato un s.o.n.c. di autovettori per H_n^{ε} al variare di ε .

Cioè, supponiamo di avere prodotto il seguente sistema ortonormale completo $\{\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon}\}$ di autovettori per H_n^ε , sia $E_n^{\varepsilon,\nu}$ l'autovalore di H_n^ε relativo all'autovettore $\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon}$.

Correzione al primo ordine

Nell'equazione esatta agli autovalori,

$$\mathfrak{H}\psi = E\psi,$$

invece di porre

$$\psi = \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon}$$

e di accontentarci di avere una soluzione per $H_n^\varepsilon \approx \mathfrak{H}$, sicché $E \approx E_n^{\varepsilon,\nu}$, andiamo a fare l'espansione

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} + \psi_{e,n}^{(2)} + \dots \\ E &= E_n^{\varepsilon,\nu} + E_{e,n}^{(1)} + \dots\end{aligned}$$

avendo imposto

$$H \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} + \psi_{e,n}^{(2)} + \dots \right) = \left(E_n^{\varepsilon,\nu} + E_{e,n}^{(1)} + \dots \right) \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} + \psi_{e,n}^{(2)} + \dots \right)$$

che è ovviamente sempre possibile. Studiamo le correzioni al primo ordine, perciò limitiamoci a considerare una sola aggiunta a $\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon}$. Si ha

$$H \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} \right) = \left(E_n^{\varepsilon,\nu} + E_{e,n}^{(1)} \right) \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} \right)$$

ed espandiamo $\psi_{e,n}^{(1)}$:

$$\psi_{e,n}^{(1)} = \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon}$$

Dunque,

$$\begin{aligned}H \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} \right) &= \left(E_n^{\varepsilon,\nu} + E_{e,n}^{(1)} \right) \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \psi_{e,n}^{(1)} \right) = \\ &\approx E_n^{\varepsilon,\nu} \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + E_{e,n}^{(1)} \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + E_n^{\varepsilon,\nu} \psi_{e,n}^{(1)}\end{aligned}$$

ed utilizzando lo sviluppo di $\psi_{e,n}^{(1)}$, abbiamo, al primo ordine,

$$H \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} H \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} = E_n^{\varepsilon,\nu} \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + E_{e,n}^{(1)} \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + E_n^{\varepsilon,\nu} \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon}$$

Determinazione di $E_{e,n}^{(1)}$

Per quanto visto nella sezione precedente, abbiamo, per ogni ε' ,

$$H \psi_e^{\varepsilon'} = \psi_e^{\varepsilon'} H_n^{\varepsilon'} + [T_n, \psi_e^{\varepsilon'}]$$

perciò

$$[T_n, \psi_e^\varepsilon] \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} H \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} = E_{e,n}^{(1)} \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + E_n^{\varepsilon,\nu} \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon}$$

riscriviamo il secondo addendo del primo membro

$$\begin{aligned}\sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} H \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} &= \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} \psi_e^{\varepsilon'} H_n^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} [T_n, \psi_e^{\varepsilon'}] \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} = \\ &= \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} E_n^{\varepsilon',\nu'} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} [T_n, \psi_e^{\varepsilon'}] \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon}\end{aligned}$$

sempre al primo ordine, abbiamo

$$\sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} H \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} = \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} E_n^{\varepsilon',\nu'} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon}$$

Andiamo a sostituire

$$[T_n, \psi_e^\varepsilon] \psi_n^{\nu,\varepsilon} + \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} E_n^{\varepsilon',\nu'} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} = E_{e,n}^{(1)} \psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon} + E_n^{\varepsilon,\nu} \sum_{\varepsilon',\nu'} a_{\varepsilon',\nu'}^{(1)} \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon}$$

A questo punto, andiamo a fare il prodotto scalare di ambo i membri con $\psi_e^{\varepsilon''} \psi_n^{\nu,\varepsilon}$, ne ricaviamo

$$\begin{aligned} \left(\psi_e^{\varepsilon''} \psi_n^{\nu,\varepsilon}, [T_n, \psi_e^\varepsilon] \psi_n^{\nu,\varepsilon} \right) + \sum_{\varepsilon', \nu'} a_{\varepsilon', \nu'}^{(1)} E_n^{\varepsilon', \nu'} \left(\psi_e^{\varepsilon''} \psi_n^{\nu,\varepsilon}, \psi_e^{\varepsilon'} \psi_n^{\nu,\varepsilon} \right) &= E_{e,n}^{(1)} + E_n^{\varepsilon, \nu} a_{\varepsilon'', \nu''}^{(1)} \\ \left(\psi_e^{\varepsilon''} \psi_n^{\nu,\varepsilon}, [T_n, \psi_e^\varepsilon] \psi_n^{\nu,\varepsilon} \right) + a_{\varepsilon'', \nu''}^{(1)} E_n^{\varepsilon'', \nu''} &= E_{e,n}^{(1)} + E_n^{\varepsilon, \nu} a_{\varepsilon'', \nu''}^{(1)} \delta_{\varepsilon\varepsilon''} \delta_{\nu\nu''} \end{aligned}$$

perciò, la correzione al primo ordine cercata vale

$$\begin{aligned} E_{e,n}^{(1)} &= \left(\psi_e^\varepsilon \psi_n^{\nu,\varepsilon}, [T_n, \psi_e^\varepsilon] \psi_n^{\nu,\varepsilon} \right) \\ a_{\varepsilon'', \nu''}^{(1)} &= \frac{\left(\psi_e^{\varepsilon''} \psi_n^{\nu,\varepsilon}, [T_n, \psi_e^\varepsilon] \psi_n^{\nu,\varepsilon} \right)}{E_n^{\varepsilon, \nu} - E_n^{\varepsilon'', \nu''}} \end{aligned}$$

Quando si hanno energie quasi degeneri, allora $a_{\varepsilon'', \nu''}^{(1)}$ è grande e l'approssimazione di Born-Oppenheimer non va più bene.

I.2 Metodi variazionali dell'analisi spettrale

Per uno studio rigoroso dei metodi variazionali dell'analisi spettrale si rimanda a *Metodi matematici delle teorie quantistiche*, citato nella bibliografia.

I.2.1 La hamiltoniana elettronica

Complessità dell'hamiltoniana elettronica

Lo scopo dell'intero corso di chimica fisica è quello di studiare lo spettro della hamiltoniana elettronica così come individuata in approssimazione di Born-Oppenheimer. Essa è data dalla somma di una hamiltoniana separata in hamiltoniane eguali di singola variabile, alla quale si aggiunge il termine repulsivo:

$$H_e = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{jk}} = \sum_{i=1}^N H_i^e + V_{ee}$$

Si noti come l'hamiltoniana H_e si riduca alla ben nota hamiltoniana atomica nel caso in cui $M = 1$. Questo osservazione, già di per sé, mostra come, anche a questo grado di approssimazione, la risoluzione del problema agli autovalori risulti difficoltosa. Per gli atomi, infatti, il meglio che si può fare è trattare qualitativamente o con approssimazioni iterative il termine V_{ee} . Questo è tanto rilevante che la teoria perturbativa non è applicabile.

Esigenza di algoritmi per l'approssimazione degli autovalori

Per studiare il problema degli autovalori e autovettori di H_e non possiamo, come detto, semplificare ulteriormente la forma di H_e che è fissata dall'approssimazione di Born-Oppenheimer. Dobbiamo allora sviluppare metodi di approssimazione che coinvolgano proprio autovalori e autovettori. Nelle prossime sottosezioni ci occuperemo di presentare il metodo variazionale.

I.2.2 Il metodo variazionale

Principio variazionale

Supponiamo di dover risolvere il problema agli autovalori per una qualsiasi hamiltoniana \mathfrak{H} ,

$$\mathfrak{H} |\phi\rangle = \mathcal{E} |\phi\rangle$$

Sia $\{|\phi_\alpha\rangle\}_{\alpha \geq 0}$ un set completo di autovettori per \mathfrak{H} , con $|\phi_\alpha\rangle$ corrispondente all'autovalore \mathcal{E}_α . Ordiniamo gli \mathcal{E}_α in senso crescente. Sia $|\psi\rangle$ un vettore normalizzato dello spazio di Hilbert, allora possiamo scrivere

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\phi_\alpha\rangle \langle \phi_\alpha | \psi \rangle$$

La normalizzazione di $|\psi\rangle$ impone

$$\sum_{\alpha} |\langle \phi_\alpha | \psi \rangle|^2 = 1.$$

Andiamo adesso a calcolare il valor medio di \mathfrak{H} su $|\psi\rangle$, otteniamo

$$\begin{aligned}\langle\psi|\mathfrak{H}|\psi\rangle &= \sum_{\alpha,\beta}\langle\psi|\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha|\mathfrak{H}|\phi_\beta\rangle\langle\phi_\beta|\psi\rangle = \\ &= \sum_{\alpha,\beta}\langle\psi|\phi_\alpha\rangle\mathcal{E}_\alpha\delta_{\alpha\beta}\langle\phi_\beta|\psi\rangle = \sum_\alpha\mathcal{E}_\alpha|\langle\psi|\phi_\alpha\rangle|^2\end{aligned}$$

ne viene che

$$\langle\psi|\mathfrak{H}|\psi\rangle \geq \mathcal{E}_0 \sum_\alpha |\langle\psi|\phi_\alpha\rangle|^2 = \mathcal{E}_0$$

Cioè il valor medio di \mathfrak{H} su $|\psi\rangle$ fornisce una stima dall'alto del fondamentale di \mathfrak{H} . Abbiamo dimostrato la seguente

Proposizione I.1 (Principio del minimo)

L'energia dello stato fondamentale di una hamiltoniana è il minimo dei suoi valori medi.

L'applicazione più immediata della proposizione precedente consiste nell'assumere come stima per il fondamentale il minimo dei valori medi di \mathfrak{H} su una famiglia di ket di prova al variare di determinati parametri che indicizzano la famiglia.

Esempio I.1 (buca δ)

Cominciamo da un caso risolubile in modo analitico, la buca δ . La hamiltoniana è, in rappresentazione delle coordinate,

$$\mathfrak{H} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} - \delta(x)$$

Scegliamo come famiglia di prova la

$$\psi_\alpha \equiv M e^{-\alpha x^2},$$

normalizzando

$$|M|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = |M|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} = 1 \implies M = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4}.$$

Visto che

$$\psi'_\alpha(x) = -2\alpha x M e^{-\alpha x^2}$$

calcoliamo il valor medio dell'energia cinetica,

$$\frac{1}{2}\langle\psi_\alpha|p^2|\psi_\alpha\rangle = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi'_\alpha|^2 dx = 2\alpha^2 M^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha} 2\alpha^2 = \frac{\alpha}{2}$$

Passiamo al valor medio del potenziale,

$$\langle\psi_\alpha|V(x)|\psi_\alpha\rangle = -\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) |\psi(x)|^2 dx = -\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

sicché

$$E(\alpha) \equiv \langle\psi_\alpha|\mathfrak{H}|\psi_\alpha\rangle = \frac{\alpha}{2} - \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

Si tratta adesso di minimizzare $E(\alpha)$, abbiamo

$$E'(\alpha) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{\alpha\pi}} = 0 \implies \alpha = \frac{2}{\pi}$$

sicché

$$E = \frac{1}{\pi} - \frac{2}{\pi} = -\frac{1}{\pi}.$$

■

Sottospazio di dimensione finita come famiglia di prova

La cosa più facile da fare è allora quella di scegliere come famiglia un sottospazio di dimensione finita nello spazio dei ket, sceglierne una base e considerare come parametri i coefficienti dello sviluppo sulla base fissata. Ad esempio, passando in rappresentazione di Schrödinger, considerando una hamiltoniana dipendente soltanto dalle variabili orbitali (per semplicità),

scelta una famiglia $\{\chi_i(\mathbf{r})\}_{i \in J_N}$ di funzioni d'onda ben determinate (ad esempio gaussiane) normalizzate e ortogonali, si considerano come funzioni di prova

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\mathbf{r})$$

Passiamo a determinare il minimo di $\langle \psi | \mathfrak{H} | \psi \rangle$, col vincolo di normalizzazione

$$\sum_{i=1}^N |c_i|^2 = 1.$$

Andiamo ad esprimere il valor medio esplicitamente. Posto

$$H_{ij} \equiv \langle \chi_i | \mathfrak{H} | \chi_j \rangle$$

abbiamo che \mathbb{H} , talché $[\mathbb{H}]_{ij} \equiv H_{ij}$, è una matrice hermitiana, cioè $\mathbb{H} \in \mathcal{M}(N, N; \mathbb{C})$ e risulta $\mathbb{H}^\dagger = \mathbb{H}$. Ne viene che

$$\langle \psi | \mathfrak{H} | \psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \chi_i | \mathfrak{H} | \chi_j \rangle = \sum_{i,j} c_i^* H_{ij} c_j = \mathbf{c}^\dagger \mathbb{H} \mathbf{c}.$$

Determinazione della stima per il fondamentale

Ripetiamo, allora, che si tratta di calcolare il minimo di $\mathbf{c}^\dagger \mathbb{H} \mathbf{c}$ col vincolo $|\mathbf{c}| = 1$. Al lettore è probabilmente noto che il minimo cercato è, in effetti, l'autovalore minimo di $\mathbf{c}^\dagger \mathbb{H} \mathbf{c}$. Dimostriamolo. \mathbb{H} è hermitiana perciò per il teorema spettrale è diagonalizzabile. Cioè, esiste \mathbb{U} unitaria per cui

$$\mathbb{U}^\dagger \mathbb{H} \mathbb{U} = \text{diag}(E_0, \dots, E_{N-1}) \equiv \mathbb{E}$$

dove qualche E_i può essere eventualmente ripetuto. Ora,

$$\min_{|\mathbf{c}|=1} \mathbf{c}^\dagger \mathbb{H} \mathbf{c} = \min_{|\mathbb{U}\mathbf{c}|=1} \left((\mathbb{U}\mathbf{c})^\dagger \mathbb{H} \mathbb{U} \mathbf{c} \right) = \min_{|\mathbf{c}|=1} \left((\mathbb{U}\mathbf{c})^\dagger \mathbb{H} \mathbb{U} \mathbf{c} \right),$$

il primo passaggio vale poiché \mathbb{U} è suriettivo sulla sfera unitaria (in realtà è addirittura biunivoco), il secondo perché $|\mathbb{U}\mathbf{c}| = 1$ se e solo se $|\mathbf{c}| = 1$. Sicché

$$\min_{|\mathbf{c}|=1} \mathbf{c}^\dagger \mathbb{H} \mathbf{c} = \min_{|\mathbf{c}|=1} \left(\mathbf{c}^\dagger \mathbb{U}^\dagger \mathbb{H} \mathbb{U} \mathbf{c} \right) = \min_{|\mathbf{c}|=1} \left\{ E_\alpha |\mathbf{c}|^2 \right\}_{\alpha=0, \dots, N-1} = E_0.$$

Ne viene che il nostro problema variazionale, si riduce a un problema agli autovalori in dimensione finita. Supponiamo allora di aver determinato gli autovettori normalizzati \mathbf{c}_α della matrice \mathbb{H} . Notiamo che tali autovettori sono ortogonali e che, ovviamente, gli autovalori sono reali.

Notazione matriciale

Consideriamo, infine, la matrice \mathbb{C} avente come colonne i vettori \mathbf{c}_α , \mathbb{C} è unitaria e inoltre

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{C}\mathbb{E}$$

che è la riscrittura matriciale del nostro problema. Si noti che $\mathbb{C} = \mathbb{U}$.

Significato degli altri autovalori di \mathbb{H}

Adesso vogliamo indagare il significato degli altri autovalori della matrice \mathbb{H} . Consideriamo le funzioni d'onda

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha \chi_i(\mathbf{r})$$

ottenute utilizzando gli autovettori \mathbf{c}_α di \mathbb{H} . Abbiamo

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle &= \sum_{i=1}^N c_i^{\alpha*} \sum_{j=1}^N c_j^\beta \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \sum_{i=1}^N c_i^{\alpha*} \sum_{j=1}^N c_j^\beta \delta_{ij} = \sum_{i=1}^N c_i^{\alpha*} c_i^\beta = \mathbf{c}_\alpha^\dagger \mathbf{c}_\beta = \delta_{\alpha\beta}, \\ \langle \psi_\alpha | \mathfrak{H} | \psi_\beta \rangle &= \sum_{i=1}^N c_i^{\alpha*} \sum_{j=1}^N c_j^\beta \langle \chi_i | \mathfrak{H} | \chi_j \rangle = \sum_{i=1}^N c_i^{\alpha*} \sum_{j=1}^N c_j^\beta H_{ij} = \mathbf{c}_\alpha^\dagger \mathbb{H} \mathbf{c}_\beta = \mathbf{c}_\alpha^\dagger E_\beta \mathbf{c}_\beta = E_\beta \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Ricordando che con ϕ_0 abbiamo denotato l'autofunzione esatta per il fondamentale di \mathfrak{H} ,

$$\mathfrak{H} |\phi_0\rangle = \mathcal{E}_0 |\phi_0\rangle$$

prendiamo ψ' talché

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = 1, \quad \langle \psi' | \phi_0 \rangle = 0.$$

Allora

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi' | \psi' \rangle = \sum_{\alpha \geq 0} \langle \psi' | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \psi' \rangle = \sum_{\alpha \geq 1} |\langle \psi' | \phi_\alpha \rangle|^2, \\ \langle \psi' | \mathfrak{H} | \psi' \rangle &= \sum_{\alpha \geq 0, \beta \geq 0} \langle \psi' | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \mathfrak{H} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | \psi' \rangle = \sum_{\alpha \geq 1} |\langle \psi' | \phi_\alpha \rangle|^2 \mathcal{E}_\alpha \geq \\ &\geq \mathcal{E}_1 \sum_{\alpha \geq 1} |\langle \psi' | \phi_\alpha \rangle|^2 = \mathcal{E}_1. \end{aligned}$$

Dunque, nell'ipotesi che ψ' sia normalizzato e ortogonale al fondamentale, concludiamo

$$\mathcal{E}_1 \leq \langle \psi' | \mathfrak{H} | \psi' \rangle.$$

Tornando al nostro problema, prendiamo, per $x, y \in \mathbb{R}$

$$|\psi'\rangle \equiv x |\psi_0\rangle + y |\psi_1\rangle.$$

La normalizzazione di ψ' , impone $x^2 + y^2 = 1$. Allora, tenendo conto delle equazioni determinate sopra per gli elementi di matrice di ψ_α e ψ_β ,

$$\langle \psi' | \mathfrak{H} | \psi' \rangle = x^2 E_0 + y^2 E_1 = x^2 E_0 + (1 - x^2) E_1 = E_1 - x^2 (E_1 - E_0),$$

essendo $E_1 \geq E_0$, abbiamo

$$\mathcal{E}_1 \leq E_1 - x^2 (E_1 - E_0) \leq E_1,$$

dove la prima disuguaglianza vale se

$$\langle \phi_0 | \psi' \rangle = 0,$$

la qual cosa è garantita per qualche x , visto che si deve risolvere il sistema

$$\begin{cases} x \langle \phi_0 | \psi_0 \rangle + y \langle \phi_0 | \psi_1 \rangle = 0 \\ x^2 + y^2 = 1 \end{cases}.$$

Procedendo induttivamente, si ha che $\mathcal{E}_\alpha \leq E_\alpha$.

I.3 Struttura elettronica molecolare

In questa sezione completiamo l'introduzione, parlando del formalismo per sistemi a molti elettroni. Ricordiamo che il nostro scopo è rivolto allo studio della hamiltoniana H_e . D'ora in poi, considerandoci sempre in approssimazione di Born-Oppenheimer, ed essendo interessati solo alla struttura elettronica, scriveremo \mathfrak{H} in luogo di H_e .

I.3.1 Funzioni d'onda

Funzione d'onda monoelettronica

Una funzione d'onda per un sistema monoelettronico è fattorizzata in una parte orbitale, $\psi(\mathbf{r}) \in L^2(\mathbb{R}^3)$, e in una parte di spin, $v \in \mathbb{C}^2$. Per trattare lo spin, conviene introdurre la misura $d\omega \equiv \{1, 1\}$ sullo spazio finito $\Omega \equiv \{-1, 1\}$. Poiché $L^2(\Omega, d\omega)$ è isomorfo a \mathbb{C}^2 , il vettore \mathbf{e}_1 corrisponde a $\alpha \equiv \chi_{\{1\}}$ e il vettore \mathbf{e}_2 a $\beta \equiv \chi_{\{-1\}}$, possiamo assumere che lo spin sia descritto da una funzione $f(\omega) \in L^2(\Omega, d\omega)$. Infine, la funzione d'onda monoelettronica è data da

$$\chi(\mathbf{x}) \equiv \psi(\mathbf{r}) f(\omega)$$

dove $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, \omega)$ e $\chi \in L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\Omega, d\omega)$. La funzione α sarà detta di **spin up**, la β di **spin down**.

Funzione d'onda multielettronica e principio di identità

In generale, un sistema multielettronico sarà descritto dal prodotto tensore degli spazi di Hilbert di singolo elettrone costruiti sopra. Poiché la hamiltoniana molecolare (e dunque quella elettronica) non contengono operatori di spin, sarà possibile diagonalizzarla simultaneamente allo spin.

Per esempio, per un sistema monoelettronico, ogni autovettore $\psi(\mathbf{r})$ ha degenerazione

raddoppiata dallo spin e a esso si associano gli autovettori sull'intero spazio di Hilbert $\psi(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ e $\psi(\mathbf{r})\beta(\omega)$.

Per un sistema a N elettroni la funzione d'onda

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N),$$

per descrivere uno stato fisicamente realizzabile, deve soddisfare il principio di spin e statistica: poiché descrive particelle identiche di spin $1/2$, deve essere antisimmetrica, cioè, sotto permutazione deve cambiare segno, in altri termini, nella rappresentazione in cui siamo,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N).$$

**Orbitali
molecolari e
spin orbitali**

Una funzione d'onda spaziale di singolo elettrone, $\psi(\mathbf{r})$, si dice **orbitale molecolare**. La funzione d'onda che contiene anche il termine di spin, $\chi(\mathbf{x})$, prende il nome di **spin orbitale**. Per ogni orbitale spaziale $\psi(\mathbf{r})$ esistono due spin orbitali indipendenti, $\psi(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ e $\psi(\mathbf{r})\beta(\omega)$.

**Prodotti
di Hartree**

Se la hamiltoniana del sistema multielettronico fosse separata nella somma di hamiltoniane di singola particella, cioè se fosse

$$\mathfrak{H} = \sum_{i=1}^N h(i),$$

con ciascun $h(i)$ eguale in forma a $h(1)$, potremmo diagonalizzare $h(1)$,

$$h(1)\chi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}),$$

e ottenere una base di autovettori di \mathfrak{H} formata dagli spin orbitali del tipo

$$\Phi_{i_1, \dots, i_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \dots \chi_{i_N}(\mathbf{x}_N)$$

in modo che

$$\mathfrak{H}\Phi_{i_1, \dots, i_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \left(\sum_{j=1}^N \varepsilon_{i_j} \right) \Phi_{i_1, \dots, i_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N).$$

Le funzioni Φ_{i_1, \dots, i_N} si dicono **prodotti di Hartree**.

Ora, poiché dobbiamo tener conto del principio di spin e statistica, dobbiamo antisimmetrizzare ciascun prodotto di Hartree. Il modo per fare questo è quello di passare al determinante di Slater ottenuto a partire dagli spin orbitali χ_{i_j} . Si deve cioè considerare

$$|\chi_{i_1} \dots \chi_{i_N}\rangle \equiv \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \varepsilon(\sigma) \chi_{i_{\sigma(1)}} \dots \chi_{i_{\sigma(N)}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_{i_1}(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_{i_N}(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{i_1}(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}.$$

L'ultimo membro è un modo per indicare l'antisimmetrizzazione sotto forma di determinante (determinate di Slater, appunto). $|\chi_{i_1} \dots \chi_{i_N}\rangle$ ci dice che gli N elettroni occupano gli spin orbitali $\chi_{i_1}, \dots, \chi_{i_N}$ senza indicare quale elettrone occupa quale spin orbitale. Si deve notare che gli spin orbitali devono essere tutti differenti, coerentemente con il principio di Pauli (ogni spin orbitale è uno stato, due elettroni non possono occupare il medesimo stato). Le righe della matrice che reca al determinante di Slater sono etichettate dagli elettroni, le colonne dagli spin orbitali.

**Insufficienza
dei prodotti
di Hartree**

I prodotti di Hartree e i determinanti di Slater costruiti con essi sono chiaramente molto facili da usare, ma non possono risolvere esattamente il problema. La hamiltoniana elettronica, non è infatti separata, perché contiene termini rilevanti di interazione tra gli elettroni (si pensi alla sola repulsione coulombiana).

Vediamo che, irrealisticamente, i prodotti di Hartree descrivono elettroni scorrelati: la probabilità di trovare il sistema in $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ vale

$$\begin{aligned} P(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N &= |\Phi_{i_1, \dots, i_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= |\chi_{i_1}(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots |\chi_{i_N}(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N = \\ &= p_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \dots p_N(\mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

Anche passando ai determinanti di Slater, non si introducono correlazioni significative, anzi

la probabilità di trovare due elettroni (con spin diversi) nella stessa posizione è non nulla, la qual cosa è assurda.

A titolo di esempio consideriamo un sistema bieletronico descritto dagli spin orbitali

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_2(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{r})\beta(\omega)\end{aligned}$$

allora

$$\begin{aligned}|\chi_1\chi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)\} \\ P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int d\omega_1 d\omega_2 ||\chi_1\chi_2\rangle|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\end{aligned}$$

che è ancora una descrizione a elettroni scorrelati e, in particolare,

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) > 0,$$

la qual cosa è assurda.

Ripetendo il calcolo per

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_2(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{r})\alpha(\omega)\end{aligned}$$

otteniamo

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 - 2 \operatorname{Re} [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)] \right\}$$

sicché è presente la cosiddetta **correlazione di scambio** e si conclude

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$$

in accordo con il principio di Pauli.

1.3.2 Approssimazione di Hartree-Fock e interazione di configurazione

**Le idee del
metodo di
Hartree-Fock**

Il problema della chimica fisica è quello di calcolare e descrivere soluzioni approssimate per l'equazione di Schrödinger elettronica. Eccetto che per la molecola H_2^+ , si tratta di risolvere un problema a molti elettroni. Il metodo di base per la soluzione delle questioni dette è quello di Hartree-Fock che verrà affrontato in dettaglio nel corso del prossimo capitolo. In questa sede, vogliamo considerare alcune delle idee linea alla base dell'approssimazione di Hartree-Fock. La funzione d'onda più semplice (perché fattorizzata) che può descrivere lo stato fondamentale per un sistema a N elettroni è un singolo determinante di Slater

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N\rangle.$$

Il principio variazionale ci dice che la migliore funzione d'onda di questo tipo è quella che minimizza il valore di E_0 dato da

$$E_0 \equiv \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle.$$

Come detto, essa non descriverà che una soluzione approssimata, dal momento che è fattorizzata.

**Metodo
del campo
autoconsistente
(SCF)**

Minimizzando E_0 al variare degli spin orbitali si ottiene un'equazione, detta equazione di Hartree-Fock, che individua E_0 e gli spin orbitali stessi. L'equazione di Hartree-Fock è del tipo

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i)$$

dove $f(i)$ è un operatore efficace di singolo elettrone dato da

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + V^{\text{HF}}(i)$$

dove $V^{\text{HF}}(i)$, potenziale di Hartree-Fock, rappresenta il campo medio risentito dall'elettrone

i -esimo per effetto della presenza degli altri elettroni. Come si vede, il succo della Hartree-Fock è quello di sostituire in un problema a molti corpi con problemi a singolo corpo in campo esterno. Poiché V^{HF} dipende dagli elettroni, è facile rendersi conto che esso, e dunque $f(i)$, dipenderà dagli orbitali stessi, sicché l'equazione di Hartree-Fock non è una semplice equazione agli autovalori e deve essere risolta iterativamente. La procedura che si utilizza per risolvere la HF si dice metodo del **campo autoconsistente** (self-consistent-field, SCF).

Il metodo SCF è molto semplice. Inizialmente si fa un guess sui possibili spin orbitali che risolvono il problema e con essi si costruisce il campo medio, cioè V^{HF} . Si risolve l'equazione agli autovalori derivando nuovi spin orbitali. Tramite essi si costruisce un nuovo campo medio e si prosegue induttivamente.

La soluzione dell'equazione Hartree-Fock porta a un insieme di spin orbitali ortonormali $\{\chi_k\}$ alle energie $\{\varepsilon_k\}$. Gli N -spin orbitali alle energie più basse sono detti **occupati**, gli altri, **virtuali**. Per denotare gli spin orbitali occupati useremo gli indici a, b, c, \dots , per denotare gli spin orbitali virtuali, r, s, t, \dots .

In linea di principio, avremo una infinità di spin orbitali soluzioni dell'equazione di Hartree-Fock, ma, nella pratica, l'equazione di Hartree-Fock sarà risolta introducendo una base finita di funzioni ortonormali

$$\{\phi_\mu(\mathbf{r}) \mid \mu \in J_K\},$$

sicché l'equazione di Hartree-Fock sarà ridotta a un'equazione matriciale. Usando una base di K funzioni, dalla HF, si ottengono in tutto $2K$ spin orbitali, N dei quali occupati, gli altri $2K - N$ virtuali.

Tramite gli N spin orbitali $\{\chi_a\}$ si costruisce il determinante di Slater $|\psi_0\rangle$ che si dice stato **Hartree-Fock** fondamentale.

Limite Hartree-Fock

Più grande e ricco è l'insieme delle funzioni di base che si usano, più accurato è il risultato per E_0 . Ingrandendo sempre più la base si abbassa E_0 andando a tendere al cosiddetto **limite Hartree-Fock**.

Determinanti eccitati

Avendo a disposizione i $2K$ spin orbitali prodotti dalla procedura Hartree-Fock, oltre al fondamentale Hartree-Fock, $|\psi_0\rangle$, possiamo costruire un alto numero di determinanti di Slater. Chiaramente, il numero di determinanti possibili vale

$$\binom{2K}{N}.$$

Un modo conveniente di pensare a questi determinanti è quello di considerare il fondamentale come riferimento e classificare i determinanti in base alle differenze dal fondamentale, cioè in base a quali spin orbitali occupati sono stati sostituiti con spin orbitali virtuali. I nuovi determinanti possono essere considerati come approssimazioni per gli stati eccitati.

Un determinante **singolarmente eccitato** si ottiene sostituendo lo spin orbitale χ_a con lo spin orbitale virtuale χ_r ,

$$|\psi_a^r\rangle = |\chi_1 \dots \chi_r \chi_b \dots \chi_N\rangle.$$

Un determinante doppiamente eccitato vede pure la sostituzione di χ_b con χ_s ed è del tipo

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1 \dots \chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle.$$

In questo modo classifichiamo tutti i determinanti di Slater ottenibili a partire dai $2K$ spin orbitali di HF.

I determinanti eccitati non sono molto utili come approssimazione degli stati eccitati, ma sono importanti come funzioni di base sullo spazio di Hilbert del sistema a N elettroni per una espansione dell'esatto stato a N elettroni.

Interazione di configurazione

Data una base ortonormale $\{\chi_i\}$ di spin orbitali, in termini dei χ_i possiamo sviluppare tutte le funzioni per un singolo elettrone. Come noto, una base per lo spazio a N particelle (prodotto tensore N volte dello spazio di singola particella), ha per base i prodotti $\{\chi_{i_1} \dots \chi_{i_N}\}$. Passando agli antisimmetrizzati, abbiamo così che lo spazio degli stati per un sistema a N elettroni è dato dall'insieme di tutti i determinanti di Slater che si possono formare a partire dai $\{\chi_i\}$, cioè $\{|\chi_{i_1} \dots \chi_{i_N}\rangle\}$.

Con la classificazione introdotta sopra ogni funzione d'onda Φ può essere espansa come

$$|\Phi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

Dunque, una base del nostro spazio è $\{|\psi_0\rangle, |\psi_a^r\rangle, |\psi_{ab}^{rs}\rangle, |\psi_{abc}^{rst}\rangle, \dots\}$. Le energie esatte del livello fondamentale e degli eccitati sono date dagli autovalori della matrice calcolata con $\mathfrak{H} \equiv H_e$ sulla base detta. Poiché ogni elemento della base si specifica in termini della *configurazione degli spin orbitali*, la procedura descritta si dice **interazione di configurazione** (CI) e sarà oggetto del terzo capitolo. Il più basso autovalore della matrice ottenuta in CI è proprio \mathcal{E}_0 , in approssimazione di Born-Oppenheimer. Se E_0 è il limite Hartree-Fock, abbiamo $E_0 \neq \mathcal{E}_0$, infatti per trovare E_0 non si diagonalizza \mathfrak{H} sulla base completa, ma si sceglie semplicemente il minimo degli elementi di matrice di \mathfrak{H} su tutti i determinanti di Slater, in pratica trascurando gli elementi fuori diagonale, ossia considerando \mathfrak{H} diagonale sulla base, la qual cosa è assurda perché gli elementi della base sono correlati solo per scambio. Più precisamente, il limite Hartree-Fock è tale che $E_0 \geq \mathcal{E}_0$. Il gap tra limite Hartree-Fock e risultato esatto può essere imputato alla correlazione che non è considerata debitamente nella approssimazione Hartree-Fock. Per questo motivo si definisce **energia di correlazione**

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_0.$$

Full CI, limite Hartree Fock e risultati esatti

La determinazione del risultato esatto, o anche del limite Hartree-Fock, comporterebbe l'uso di un numero infinito di elementi di base che è irrealizzabile nella pratica. Se lavoriamo con un numero finito, K , di spin orbitali, costruiamo al più una base di

$$\binom{2K}{N}$$

determinanti di Slater, che pur non fornendo una base completa per lo spazio a N -elettroni, formano comunque un alto numero di elementi sul quale diagonalizzare \mathfrak{H} (che ricordiamo è H_e in approssimazione di Born-Oppenheimer, come sempre supporremo). La procedura di diagonalizzazione sui $\binom{2K}{N}$ determinanti, si dice **full CI**. Incrementando K e passando sempre alla full CI si ottiene il risultato esatto per \mathcal{E}_0 .

1.3.3 Un esempio: la molecola di H_2

Come esempio di quanto discusso nella sottosezione precedente consideriamo la molecola di idrogeno, H_2 .

STO e GTO

Possiamo considerare come funzioni di base gli orbitali atomici 1s,

$$\phi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}|},$$

che si dicono **orbitale di tipo Slater**, STO, oppure le funzioni gaussiane, GTO,

$$\phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2}.$$

Le funzioni di Slater sono chiaramente più adatte per la fisica del problema, ma sono più difficili da trattare rispetto alle gaussiane, perciò si preferisce solitamente usare basi GTO. Il problema della gaussiane è che partono con derivata nulla e decadono troppo in fretta, d'altra parte la valutazione degli integrali gaussiani è pressoché immediata ed è per questo che vengono preferite alle funzioni di Slater.

Quali che siano le funzioni che si considerano, sia $\phi_1(\mathbf{r})$ centrata sul nucleo in \mathbf{R}_1 e sia ϕ_2 la corrispondente centrata sul nucleo in \mathbf{R}_2 .

Limitandoci alle due funzioni ϕ_1 e ϕ_2 ($K = 2$), abbiamo che esse non sono ortogonali, ammettendo un integrale di sovrapposizione

$$S_{12} \equiv \int d\mathbf{r} \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$$

non nullo. S_{12} dipenderà da $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$.

Simmetrie Passando alle combinazioni lineari di ϕ_1 e ϕ_2 possiamo ottenere delle funzioni orbitali delocalizzate. Poniamo

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1\phi_1(\mathbf{r}) + c_2\phi_2(\mathbf{r}),$$

richiedendo la normalizzazione di ψ abbiamo, siccome le ϕ sono reali, scegliendo $c \in \mathbb{R}$,

$$1 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}.$$

La molecola di idrogeno è biatomica omonucleare. Poiché il sistema è simmetrico per inversione rispetto al punto medio del segmento che unisce i due nuclei, ponendo ivi l'origine delle coordinate, le autofunzioni dovranno essere pari (**gerade**) o dispari (**ungerade**) rispetto all'inversione spaziale, perciò $c_1 = \pm c_2$. Su c_1 e c_2 abbiamo dunque due vincoli, sicché non abbiamo parametri variazionali e il calcolo HF si riduce al calcolo di un valore medio.

Determinazione degli orbitali molecolari

Dalla prima equazione troviamo

$$\begin{aligned} c_1^2(1 + S_{12}) &= \frac{1}{2} \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}, \\ c_1^2(1 - S_{12}) &= \frac{1}{2} \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}, \end{aligned}$$

Infine, abbiamo gli orbitali spaziali

$$\begin{aligned} \psi_1(\mathbf{r}) &= \frac{\phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r})}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \\ \psi_2(\mathbf{r}) &= \frac{\phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r})}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} \end{aligned}$$

il primo gerade e il secondo ungerade.

Spin orbitali HF

Date le due funzioni d'onda spaziali, ne ricaviamo quattro spin orbitali

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \psi_1\alpha \equiv \psi_1, & \chi_2 &= \psi_1\beta \equiv \bar{\psi}_1 \\ \chi_3 &= \psi_2\alpha \equiv \psi_2, & \chi_4 &= \psi_2\beta \equiv \bar{\psi}_2. \end{aligned}$$

Poiché il fondamentale deve essere pari, otteniamo che, in approssimazione HF, lo stato fondamentale della molecola di idrogeno è descritto come

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2\rangle \equiv |1 \bar{1}\rangle$$

Con i quattro spin orbitali costruiti, possiamo passare facilmente a una full CI. Poiché dobbiamo espandere una funzione d'onda pari sulla base formata da tutti i sei determinanti di Slater, possiamo usare solo i determinanti di Slater pari (gerade), cioè $|\chi_1 \chi_2\rangle$ e $|\chi_3 \chi_4\rangle \equiv |2 \bar{2}\rangle$. Una volta ottenuta la matrice di \mathfrak{H} su questa base di due elementi, il valore del suo autovalore minimo sarà il risultato di una full CI sulla base minimale introdotta per lo studio di questo problema.

Fondamentale HF e CI

Il valore del fondamentale in approssimazione di Hartree-Fock è

$$E_0 = \langle 1 \bar{1} | \mathfrak{H} | 1 \bar{1} \rangle,$$

la matrice da diagonalizzare per ottenere una full CI è invece

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \langle 1 \bar{1} | \mathfrak{H} | 1 \bar{1} \rangle & \langle 1 \bar{1} | \mathfrak{H} | 2 \bar{2} \rangle \\ \langle 2 \bar{2} | \mathfrak{H} | 1 \bar{1} \rangle & \langle 2 \bar{2} | \mathfrak{H} | 2 \bar{2} \rangle \end{pmatrix}.$$

I.3.4 Calcolo di elementi di matrice

L'esempio della molecola di idrogeno

Cominciamo con il calcolare gli elementi di matrice che occorrono per la full CI di cui nella sottosezione precedente. La hamiltoniana del sistema (al solito, in approssimazione di Born-Oppenheimer) vale

$$\mathfrak{H} = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{2\alpha}} \right) + \frac{1}{r_{12}} = h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

dove $h(1)$ e $h(2)$ sono operatore di singola particella eguali in forma sotto scambio di elettroni.

Poniamo $\mathcal{O}_1 = h(1) + h(2)$ e $\mathcal{O}_2 = r_{12}^{-1}$, sicché

$$\mathfrak{H} = \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2$$

e calcoliamo gli elementi di matrice dei due addendi.

Elementi di matrice di \mathcal{O}_1

Anzitutto, notando che l'integrazione in \mathbf{x}_2 di $\chi_1^* \chi_2$ reca zero (si ha uno spin up per uno spin down),

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | h(1) | \psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)]^* h(1) \cdot \\ &\quad \cdot [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)] = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int d\mathbf{x}_1 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{x}_1) + \int d\mathbf{x}_1 \chi_2^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_2(\mathbf{x}_1) \right\} \end{aligned}$$

Poiché sotto scambio degli elettroni (\mathbf{x}_1 in \mathbf{x}_2 e viceversa) $h(1)$ va in $h(2)$ mentre $|\psi_0\rangle$ va in meno se stesso, abbiamo

$$\langle \psi_0 | h(1) | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | h(2) | \psi_0 \rangle,$$

infine,

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_1 | \psi_0 \rangle = \int d\mathbf{x} \chi_1^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{r}) \chi_1(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x} \chi_2^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{r}) \chi_2(\mathbf{x}).$$

Gli integrali che compaiono nell'espressione di sopra si dicono integrali a un elettrone. Introducendo la notazione

$$\langle i | h | j \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle \equiv \int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{x}),$$

abbiamo

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_1 | \psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle.$$

Procedendo allo stesso modo, abbiamo

$$\langle \psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_1 | \psi_{12}^{34} \rangle = \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle.$$

Ancora riguardo a \mathcal{O}_1 , poiché esso è un operatore monoelettronico, i suoi elementi di matrice tra stati che differiscono per almeno due spin orbitali sono nulli, sicché

$$\langle \psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_1 | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \mathcal{O}_1 | \psi_{12}^{34} \rangle = 0,$$

come si vede notando che i vettori sono prodotti tensore. In modo analogo, un operatore bieletronico avrà elementi di matrice nulla tra vettori che differiscono per almeno tre spin orbitali. Dunque, \mathfrak{H} ha elementi di matrice nulli tra vettori che differiscono per almeno tre spin orbitali.

Elementi di matrice di \mathcal{O}_2

Tornando al nostro problema, calcoliamo gli elementi di matrice di \mathcal{O}_2 : essi saranno tutti non nulli. Abbiamo

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathcal{O}_2 | \psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)]^* \frac{1}{r_{12}} \cdot \\ &\quad \cdot [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)] = \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) + \\ &\quad - \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1) - \chi_1^*(\mathbf{x}_2) \chi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) + \\ &\quad + \chi_1^*(\mathbf{x}_2) \chi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1) \end{aligned}$$

come si vede, scambiando \mathbf{x}_1 con \mathbf{x}_2 nell'integrale, il secondo e il terzo addendo, come il primo e il quarto, sono eguali, sicché

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathcal{O}_2 | \psi_0 \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) + \\ &\quad - \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1) \end{aligned}$$

Denotiamo

$$\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \equiv \left\langle \chi_1 \chi_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1 \chi_2 \right\rangle \equiv \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle$$

$$\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1) \equiv \left\langle \chi_1 \chi_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2 \chi_1 \right\rangle \equiv \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle$$

dove nel bra e nel ket, il primo spin orbitale è integrato in \mathbf{x}_1 , il secondo in \mathbf{x}_2 . Nella **notazione dei chimici**, si pone

$$[11|22] \equiv \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle \equiv \langle 12 | 12 \rangle$$

$$[12|21] \equiv \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle \equiv \langle 12 | 12 \rangle$$

sicché, nella notazione dei chimici si indicano da una parte gli spin orbitali integrati nella variabile \mathbf{x}_1 , dall'altra quelli integrati in \mathbf{x}_2 . In generale, dunque

$$[i k | j l] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) = \langle i j | k l \rangle.$$

Se le funzioni spaziali sono reali

$$[i k | j l] = [k i | j l] = [i k | l j] = [k i | l j]$$

$$= [j l | i k] = [l j | i k] = [j l | k i] = [l j | k i]$$

di modo che con un integrale se ne calcolano otto.

Infine,

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_2 | \psi_0 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle;$$

$$\langle \psi_{12}^{34} | \mathcal{O}_2 | \psi_{12}^{34} \rangle = \langle 34 | 34 \rangle - \langle 34 | 43 \rangle.$$

Per gli elementi fuori diagonale,

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_2 | \psi_{12}^{34} \rangle =$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathcal{O}_2 | \psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)]^* \frac{1}{r_{12}} \cdot \\ &\quad \cdot [\chi_3(\mathbf{x}_1) \chi_4(\mathbf{x}_2) - \chi_3(\mathbf{x}_2) \chi_4(\mathbf{x}_1)] = \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_3(\mathbf{x}_1) \chi_4(\mathbf{x}_2) + \\ &\quad - \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_3(\mathbf{x}_2) \chi_4(\mathbf{x}_1) - \chi_1^*(\mathbf{x}_2) \chi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_3(\mathbf{x}_1) \chi_4(\mathbf{x}_2) + \\ &\quad + \chi_1^*(\mathbf{x}_2) \chi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_3(\mathbf{x}_2) \chi_4(\mathbf{x}_1) = \\ &= \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle \end{aligned}$$

**Fondamentale
HF e CI**

Dunque,

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle,$$

mentre per la full CI,

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle & \langle 12 | 34 \rangle - \langle 12 | 43 \rangle \\ \langle 34 | 12 \rangle - \langle 34 | 21 \rangle & \langle 3 | h | 3 \rangle + \langle 4 | h | 4 \rangle + \langle 34 | 34 \rangle - \langle 34 | 43 \rangle \end{pmatrix}.$$

**Elementi di
matrice nel
caso generale**

In generale,

$$\mathfrak{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \equiv \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2$$

dove \mathcal{O}_1 è una somma di operatori monoelettronici, laddove \mathcal{O}_2 , bielettronici.

Parte
monoelettronica

Siano $|K\rangle$ e $|L\rangle$ due determinanti di Slater a N elettroni, allora

$$\langle K|h(i)|L\rangle = \langle K|h(j)|L\rangle,$$

infatti, se P_{ij} è l'operatore che scambia le coordinate \mathbf{x}_i con le \mathbf{x}_j , abbiamo

$$\begin{aligned} P_{ij}|K\rangle &= -|K\rangle, \\ P_{ij}^\dagger h(i) P_{ij} &= h(j), \end{aligned}$$

da cui

$$\langle K|h(i)|L\rangle = \langle P_{ij}K|h(i)|P_{ij}L\rangle = \langle K|P_{ij}^\dagger h(i) P_{ij}|L\rangle = \langle K|h(j)|L\rangle,$$

Ne viene che

$$\langle K|\mathcal{O}_1|L\rangle = N\langle K|h(1)|L\rangle.$$

Ora, se $L = K$, abbiamo

$$\begin{aligned} \langle \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} | h(1) | \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \sum_{\tau \in \mathcal{S}_N} (-1)^{|\sigma||\tau|} \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N [\chi_{i_1}^*(\mathbf{x}_{\sigma(1)}) \cdots \chi_{i_N}^*(\mathbf{x}_{\sigma(N)})] h(1) \\ &\quad [\chi_{i_1}(\mathbf{x}_{\tau(1)}) \cdots \chi_{i_N}(\mathbf{x}_{\tau(N)})] \end{aligned}$$

equivalentemente, anziché permutare le coordinate, possiamo permutare gli spin orbitali, cioè

$$\begin{aligned} \langle \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} | h(1) | \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \sum_{\tau \in \mathcal{S}_N} (-1)^{|\sigma||\tau|} \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N [\chi_{i_{\sigma(1)}}^*(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_{i_{\sigma(N)}}^*(\mathbf{x}_N)] h(1) \\ &\quad [\chi_{i_{\tau(1)}}(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_{i_{\tau(N)}}(\mathbf{x}_N)] = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \sum_{\tau \in \mathcal{S}_N} (-1)^{|\sigma||\tau|} \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_{\sigma(1)}}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{i_{\tau(1)}}(\mathbf{x}_1) \delta_{i_{\sigma(2)}i_{\tau(2)}} \cdots \delta_{i_{\sigma(N)}i_{\tau(N)}} \end{aligned}$$

poiché gli spin orbitali sono tutti ortogonali, affinché gli addendi della sommatoria non siano nulli, occorre che $\sigma(j) = \tau(j)$, per ogni $j \geq 2$, dunque, anche $\sigma(1) = \tau(1)$ e, infine, $\sigma = \tau$,

$$\begin{aligned} \langle \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} | h(1) | \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_{\sigma(1)}}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{i_{\sigma(1)}}(\mathbf{x}_1) = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{m=1}^N \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_{N-1}} \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_m}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{i_m}(\mathbf{x}_1) = \\ &= \frac{1}{N!} (N-1)! \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_m}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{i_m}(\mathbf{x}_1). \end{aligned}$$

Elemento
di matrice
 $\langle K|\mathcal{O}_1|K\rangle$

Infine,

$$\langle K|\mathcal{O}_1|K\rangle = \sum_{m=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_m}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{i_m}(\mathbf{x}_1) = \sum_{m=1}^N \langle i_m | h(1) | i_m \rangle.$$

Vediamo che succede se $K \neq L$. Abbiamo

$$\begin{aligned} \langle \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} | h(1) | \chi_{j_1} \cdots \chi_{j_N} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \sum_{\tau \in \mathcal{S}_N} (-1)^{|\sigma||\tau|} \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N [\chi_{i_1}^*(\mathbf{x}_{\sigma(1)}) \cdots \chi_{i_N}^*(\mathbf{x}_{\sigma(N)})] h(1) \\ &\quad [\chi_{j_1}(\mathbf{x}_{\tau(1)}) \cdots \chi_{j_N}(\mathbf{x}_{\tau(N)})] \end{aligned}$$

Ora, se K e L differiscono per almeno due spin orbitali, ciascun addendo della doppia sommatoria sarà nullo, perché conterrà sempre il prodotto scalare di due spin orbitali diversi. Se K e L differiscono per un solo spin orbitale, ogni volta che $h(1)$ connette spin orbitali eguali, l'addendo si annulla, perciò gli unici addendi che non sono zero, sono quelli in cui $h(1)$

connette i due spin orbitali diversi e $\sigma = \tau$ (cioè $\sigma(1) = 1 = \tau(1)$, $\sigma = \tau$):

$$\begin{aligned} \langle \chi_{i_1} \cdots \chi_{i_N} | h(1) | \chi_{j_1} \chi_{i_2} \cdots \chi_{i_N} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_N} \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_1}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{j_1}(\mathbf{x}_1) = \\ &= \int d\mathbf{x}_1 \chi_{i_1}^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_{j_1}(\mathbf{x}_1) = \langle \chi_{i_1} | h(1) | \chi_{j_1} \rangle. \end{aligned}$$

**Elemento
di matrice
 $\langle K | \mathcal{O}_1 | L \rangle$**

Infine, se K e L differiscono per un solo spin orbitale, $K \ni \chi_k \neq \chi_l \in L$, allora

$$\langle K | \mathcal{O}_1 | L \rangle = \langle \chi_k | h(1) | \chi_l \rangle = \langle k | h(1) | l \rangle.$$

Viceversa, se K e L differiscono per almeno due spin orbitali,

$$\langle K | \mathcal{O}_1 | L \rangle = 0.$$

**Parte
bielettronica**

Veniamo a trattare la parte bielettronica. Abbiamo

$$\begin{aligned} \langle K | \mathcal{O}_2 | L \rangle &= \sum_{i>j} \left\langle K \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| L \right\rangle = \sum_{i>j} \left\langle K \left| P_{ij}^{12\dagger} \frac{1}{r_{ij}} P_{ij}^{12} \right| L \right\rangle = \\ &= \sum_{i>j} \left\langle K \left| \frac{1}{r_{12}} \right| L \right\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle K \left| \frac{1}{r_{12}} \right| L \right\rangle. \end{aligned}$$

Andiamo dunque a calcolare l'elemento di matrice di $1/r_{12}$. Visto che r_{12} coinvolge solo le coordinate 1 e 2, "dell'elettrone 1 e dell'elettrone 2", occorre che le permutazioni su K e L siano tali che gli elettroni da 3 in poi occupino gli stessi spin orbitali, affinché i corrispondenti addendi siano non nulli. Ne viene tra l'altro che se K e L differiscono per più di due spin orbitali (almeno tre), l'elemento di matrice di \mathcal{O}_2 è nullo.

Poniamo allora che K e L differiscano al massimo per due spin orbitali. Entrambi gli spin orbitali diversi, diciamo $\chi_{k_1}, \chi_{k_2} \in K$ e $\chi_{l_1}, \chi_{l_2} \in L$, debbono allora essere connessi da $1/r_{12}$, mentre $\sigma(i) = \tau(i)$ per $i \geq 3$. Dunque,

$$\begin{aligned} \left\langle K \left| \frac{1}{r_{12}} \right| L \right\rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_{N-2}} \sum_{\tau \in \mathcal{S}_{N-2}} (-1)^{|\sigma||\tau|} \cdot \\ &\cdot \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_{k_1}^*(1) \chi_{k_2}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{l_1}(1) \chi_{l_2}(2) - \chi_{k_1}^*(2) \chi_{k_2}^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{l_1}(1) \chi_{l_2}(2) + \\ &- \chi_{k_1}^*(1) \chi_{k_2}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{l_1}(2) \chi_{l_2}(1) + \chi_{k_1}^*(2) \chi_{k_2}^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{l_1}(2) \chi_{l_2}(1) \\ &\cdot \delta_{\sigma(3)\tau(3)} \cdots \delta_{\sigma(N)\tau(N)} = \\ &= \frac{2}{N!} (N-2)! [\langle k_1 k_2 | l_1 l_2 \rangle - \langle k_1 k_2 | l_2 l_1 \rangle]. \end{aligned}$$

Dunque, per due spin orbitali diversi, abbiamo

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | L \rangle = \langle k_1 k_2 | l_1 l_2 \rangle - \langle k_1 k_2 | l_2 l_1 \rangle.$$

Vediamo che succede se abbiamo un solo spin orbitale diverso. Gli spin orbitali per cui differiscono K e L , diciamo χ_k e χ_l , devono essere connessi da $1/r_{12}$. Tutti gli elettroni non connessi da $1/r_{12}$ devono occupare lo stesso spin orbitale, sicché anche gli altri due elettroni connessi da $1/r_{12}$ dovranno occupare lo stesso spin orbitale:

$$\begin{aligned} \left\langle K \left| \frac{1}{r_{12}} \right| L \right\rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{m=1}^N \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_{N-2}} \sum_{\tau \in \mathcal{S}_{N-2}} (-1)^{|\sigma||\tau|} \cdot \\ &\cdot \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_k^*(1) \chi_m^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_l(1) \chi_m(2) - \chi_k^*(2) \chi_m^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_l(1) \chi_m(2) + \\ &- \chi_k^*(1) \chi_m^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_l(2) \chi_m(1) + \chi_k^*(2) \chi_m^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_l(2) \chi_m(1) \\ &\cdot \delta_{\sigma(3)\tau(3)} \cdots \delta_{\sigma(N)\tau(N)} = \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{N!} (N-2)! \sum_{m=1}^N [\langle k m | l m \rangle - \langle k m | m l \rangle],$$

cioè

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | L \rangle = \sum_{m=1}^N [\langle k m | l m \rangle - \langle k m | m l \rangle].$$

Infine, occupiamoci del caso in cui $L = K$. Con gli stessi ragionamenti di sopra, se $m \neq n$ sono gli spin orbitali connessi da $1/r_{12}$ a $p \neq q$ dovrà essere $m = p$ e $n = q$, affinché non compaiano prodotti scalari nulli:

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{m \neq n} [\langle m n | m n \rangle - \langle m n | n m \rangle],$$

poiché se $m = n$, $\langle m n | m n \rangle - \langle m n | n m \rangle = 0$, abbiamo

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n} [\langle m n | m n \rangle - \langle m n | n m \rangle]$$

Elemento di matrice
 $\langle K | \mathcal{O}_2 | L \rangle$

Se K e L differiscono per almeno tre spin orbitali, recano un elemento di matrice nullo su \mathcal{O}_2 . Se K e L differiscono per gli spin orbitali k_1, k_2 e l_1, l_2 , allora

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | L \rangle = \langle k_1 k_2 | l_1 l_2 \rangle - \langle k_1 k_2 | l_2 l_1 \rangle;$$

se differiscono per gli spin orbitali k e l , allora

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | L \rangle = \sum_{m=1}^N [\langle k m | l m \rangle - \langle k m | m l \rangle];$$

infine,

$$\langle K | \mathcal{O}_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n} [\langle m n | m n \rangle - \langle m n | n m \rangle]$$

Fondamentale HF

Il fondamentale HF si calcola dunque come

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = \sum_{m=1}^N \langle m | h(1) | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n} [\langle m n | m n \rangle - \langle m n | n m \rangle] = \\ &= \sum_{m=1}^N \langle m | h(1) | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \langle m n | m n \rangle \end{aligned}$$

Prima di concludere, allo scopo di fissare le idee consideriamo un semplice esercizio

Esempio I.2

Calcoliamo, in tutti i casi possibili, il valore di

$$\langle \psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \psi_b^s \rangle.$$

Se $a \neq b$ e $r \neq s$, abbiamo

$$\begin{aligned} |\psi_a^r \rangle &= |\chi_r \chi_b \dots \rangle \\ |\psi_b^s \rangle &= |\chi_a \chi_s \dots \rangle \end{aligned}$$

poiché i due determinanti differiscono per due spin orbitali, l'elemento di matrice è nullo. Se $a = b$, ma $r \neq s$, allora

$$\begin{aligned} |\psi_a^r \rangle &= |\chi_r \chi_b \dots \rangle \\ |\psi_a^s \rangle &= |\chi_s \chi_b \dots \rangle \end{aligned}$$

perciò

$$\langle \psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \psi_b^s \rangle = \langle r | h | s \rangle.$$

Se $a \neq b$, e $r = s$,

$$\begin{aligned} |\psi_a^r\rangle &= |\chi_r \chi_b \dots\rangle \\ |\psi_b^r\rangle &= |\chi_a \chi_r \dots\rangle = -|\chi_r \chi_a \dots\rangle \end{aligned}$$

perciò

$$\langle \psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \psi_b^s \rangle = -\langle b | h | a \rangle.$$

Se $a = b$, e $r = s$,

$$|\psi_a^r\rangle = |\chi_r \chi_b \dots\rangle$$

perciò

$$\langle \psi_a^r | \mathcal{O}_1 | \psi_b^s \rangle = \sum_c \langle c | h | c \rangle - \langle a | h | a \rangle + \langle r | h | r \rangle.$$

■

I.3.5 Sistemi a guscio chiuso

Ancora la molecola di idrogeno

Nell'esempio della molecola di idrogeno, vogliamo passare dagli integrali sugli spin orbitali, all'integrazione sugli orbitali spaziali. Consideriamo, nella notazione dei chimici, il valore del fondamentale HF,

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle + \langle 1 2 | 1 2 \rangle - \langle 1 2 | 2 1 \rangle = \\ &= [1 | h | 1] + [2 | h | 2] + [1 1 | 2 2] - [1 2 | 2 1] = \\ &= [\psi_1 | h | \psi_1] + [\bar{\psi}_1 | h | \bar{\psi}_1] + [\psi_1 \psi_1 | \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_1] - [\psi_1 \bar{\psi}_1 | \bar{\psi}_1 \psi_1] \end{aligned}$$

Ora, si ha subito che

$$\begin{aligned} [\psi_1 | h | \psi_1] &= \int d\mathbf{r}_1 \psi_1^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) \equiv (\psi_1 | h | \psi_1) \\ [\bar{\psi}_1 | h | \bar{\psi}_1] &= \int d\mathbf{r}_1 \bar{\psi}_1^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \bar{\psi}_1(\mathbf{r}_1) \equiv (\bar{\psi}_1 | h | \bar{\psi}_1) \end{aligned}$$

In generale,

$$\begin{aligned} [\psi_i | h | \psi_j] &= [\bar{\psi}_i | h | \bar{\psi}_j] = (\psi_i | h | \psi_j) \\ [\psi_i | h | \bar{\psi}_j] &= [\bar{\psi}_i | h | \psi_j] = 0. \end{aligned}$$

Per quanto concerne, gli operatori bielettronici

$$\begin{aligned} [\psi_i \psi_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_1 d\omega_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \alpha^*(\omega_1) \beta^*(\omega_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2) \alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) = \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2) \equiv (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l) \end{aligned}$$

A causa della ortogonalità degli spin, se appare solo una singola barra, l'integrale si annulla. La stessa cosa accade se appare una singola barra per lato.

Dunque, le uniche combinazioni non nulle sono

$$[\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l] = [\psi_i \psi_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] = [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \psi_k \psi_l] = [\bar{\psi}_i \bar{\psi}_j | \bar{\psi}_k \bar{\psi}_l] = (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l).$$

Infine, per la molecola di H_2

$$E_0 = 2(\psi_1 | h | \psi_1) + (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) = 2(1 | h | 1) + (1 1 | 1 1)$$

Generalizzazione

Consideriamo un sistema a N elettroni, con N pari, $N = 2N'$. Per un sistema di questo tipo, l'analogo della funzione d'onda $|1 \bar{1}\rangle$ per la molecola di idrogeno è dato dalla funzione d'onda a **guscio chiuso HF ristretta**:

$$|\psi_0\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_{N'} \bar{\psi}_{N'}\rangle.$$

L'aggettivo *ristretto* sta a indicare la richiesta che spin up e down condividano lo stesso orbitale spaziale, di modo che ogni orbitale spaziale viene a essere occupato da due elettroni. Andiamo

a calcolare il fondamentale HF per questa funzione d'onda

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle &= \sum_{a=1}^{N'} \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle + \sum_{a=1}^{N'} \langle \bar{\psi}_a | h | \bar{\psi}_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ \langle \psi_a \psi_b | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a \rangle \} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ \langle \psi_a \bar{\psi}_b | \psi_a \bar{\psi}_b \rangle - \langle \psi_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_b \psi_a \rangle \} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ \langle \bar{\psi}_a \psi_b | \bar{\psi}_a \psi_b \rangle - \langle \bar{\psi}_a \psi_b | \psi_b \bar{\psi}_a \rangle \} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ \langle \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b \rangle - \langle \bar{\psi}_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_b \bar{\psi}_a \rangle \} \end{aligned}$$

nelle notazioni dei chimici

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle &= \sum_{a=1}^{N'} [\psi_a | h | \psi_a] + \sum_{a=1}^{N'} [\bar{\psi}_a | h | \bar{\psi}_a] + \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ [\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b] - [\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a] \} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ [\psi_a \psi_a | \bar{\psi}_b \bar{\psi}_b] - [\psi_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_b \psi_a] \} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ [\bar{\psi}_a \bar{\psi}_a | \psi_b \psi_b] - [\bar{\psi}_a \psi_b | \psi_b \bar{\psi}_a] \} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ [\bar{\psi}_a \bar{\psi}_a | \bar{\psi}_b \bar{\psi}_b] - [\bar{\psi}_a \bar{\psi}_b | \bar{\psi}_b \bar{\psi}_a] \} = \\ &= 2 \sum_{a=1}^{N'} (\psi_a | h | \psi_a) + \frac{1}{2} \sum_{a,b \in J_{N'}} \{ 4 (\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b) - 2 (\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a) \}. \end{aligned}$$

**Fondamentale
RHF guscio
chiuso**

In definitiva,

$$\langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = 2 \sum_{a=1}^{N'} (\psi_a | h | \psi_a) + \sum_{a,b \in J_{N'}} 2 (\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b) - \sum_{a,b \in J_{N'}} (\psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a).$$

**Integrale di
Coulomb**

Definiamo l'**integrale di Coulomb** come

$$\begin{aligned} J_{ik} &\equiv (\psi_i \psi_i | \psi_k \psi_k) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) = \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

che, dal punto di vista classico, quantifica la repulsione tra due densità di carica date da $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ e $|\psi_k(\mathbf{r})|^2$. Chiaramente $J_{ik} \geq 0$.

**Integrale
di scambio**

Definiamo l'**integrale di scambio**

$$\begin{aligned} K_{ik} &= (\psi_i \psi_k | \psi_k \psi_i) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) = \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Si noti che

$$J_{ik} = \langle i k | i k \rangle \quad K_{ik} = \langle i k | k i \rangle.$$

Anche l'integrale di scambio è positivo: infatti K_{ik} è la norma in $L^2(\mathbb{R}^3 \otimes \mathbb{R}^3)$ della funzione

$$\psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{r_{12}}}.$$

Posto

$$h_{ii} \equiv (i | h | i),$$

concludiamo

$$E_0 = 2 \sum_a h_{aa} + \sum_{ab} \{2J_{ab} - K_{ab}\}.$$

Veniamo a una qualsiasi configurazione elettronica (ristretta, per cui a ogni orbitale si associano due spin) e andiamo a calcolare E_0 . Usiamo la formula

$$E_0 = \sum_{a=1}^N [\chi_a | h | \chi_a] + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \{[\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]\}.$$

A questo scopo notiamo che

$$\begin{aligned} J_{ii} &= K_{ii} \\ J_{ij}^* &= J_{ij}, \quad K_{ij}^* = K_{ij} \\ J_{ij} &= J_{ji}, \quad K_{ij} = K_{ji} \end{aligned}$$

Regole di calcolo Il primo addendo porta l'ovvio contributo

$$\sum_{a=1}^N h_{aa}.$$

Il secondo addendo è molto più complicato. Ogni elettrone non dà contributo su se stesso. Per due elettroni nello stesso livello a -esimo, abbiamo

$$\frac{1}{2} \{[a a | \bar{a} \bar{a}] - [a \bar{a} | \bar{a} a] + [\bar{a} \bar{a} | a a] - [\bar{a} a | a \bar{a}]\} = J_{aa}.$$

Per due elettroni su livelli diversi, con spin concorde (poniamo up),

$$\frac{1}{2} \{[a a | b b] - [a b | b a] + [b b | a a] - [b a | a b]\} = J_{ab} - K_{ab}.$$

Per due elettroni su livelli diversi, con spin discorde

$$\frac{1}{2} \{[a a | \bar{b} \bar{b}] - [a \bar{b} | \bar{b} a] + [\bar{b} \bar{b} | a a] - [\bar{b} a | a \bar{b}]\} = J_{ab}.$$

Riassumendo, ogni coppia di elettroni sui livelli orbitali i, j , contribuisce con un termine J_{ij} . Inoltre, le coppie di elettroni con spin paralleli recano anche un termine $-K_{ij}$.

Esempio I.3 Vediamo qualche esempio. Cominciamo dalla configurazione elettronica in cui si hanno due elettroni con spin concorde su due livelli diversi, 1 e 2,

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}.$$

Due elettroni nei livelli 1 e 2 ma con spin discordi,

$$E_0 = h_{11} + h_{22} + J_{12}.$$

Tre elettroni: due nel livello 1, uno nel livello 2:

$$E_0 = 2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}.$$

Quattro elettroni su due livelli:

$$\begin{aligned} E_0 &= 2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 2(J_{12} + J_{12} - K_{12}) = \\ &= 2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12} \end{aligned}$$

Quattro elettroni su tre livelli, due nel livello intermedio, i due spaiati con spin concordi:

$$\begin{aligned} E_0 &= h_{11} + 2h_{22} + h_{33} + 2J_{12} - K_{12} + J_{13} - K_{13} + J_{22} + 2J_{23} - K_{23} = \\ &= h_{11} + 2h_{22} + h_{33} + 2J_{12} + 2J_{23} + J_{13} + J_{22} - K_{12} - K_{13} - K_{23} \end{aligned}$$

■

I.3.6 Configurazioni di spin

Finora abbiamo trattato determinanti di Slater ristretti, cioè ottenuti a partire da spin orbitali

le cui funzioni orbitali fossero eguali per spin up e spin down. Più avanti nel corso di questa sottosezione introdurremo il formalismo non ristretto (**unrestricted**).

Spin I determinanti di Slater ristretti, in generale, non sono autofunzioni dello spin totale

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i$$

dove \mathbf{s}_i è l'operatore di spin per l'elettrone i -esimo.

Come sappiamo è possibile diagonalizzare simultaneamente \mathbf{S}^2 e una componente di \mathbf{S} , di solito si sceglie S_z . Nell'approssimazione non relativistica nella quale stiamo trattando la dinamica elettronica molecolare, la hamiltoniana non dipende dallo spin,

$$[\mathfrak{H}, \mathbf{S}] = 0,$$

perciò è possibile diagonalizzare simultaneamente \mathfrak{H} , \mathbf{S}^2 e S_z . Introdotti gli operatori di salita e discesa

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y$$

che alzano o abbassano l'autovalore di S_z mappando autostati a S'_z in autostati a $S'_z \pm 1$, abbiamo

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 &= S_+ S_- - S_z + S_z^2 \\ &= S_- S_+ + S_z + S_z^2. \end{aligned}$$

Spin e permutazioni Se σ implementa la permutazione σ nel gruppo simmetrico, sappiamo che σ è unitario e che se B_i è un operatore relativo all'elettrone i allora

$$\sigma B_i \sigma^\dagger = B_{\sigma(i)},$$

perciò

$$\begin{aligned} \sigma s_{iz} \sigma^\dagger &= s_{\sigma(i)z} \\ \sigma s_{i\pm} \sigma^\dagger &= s_{\sigma(i)\pm} \end{aligned}$$

da cui

$$\sigma S_z \sigma^\dagger = S_z, \quad \sigma S_{\pm} \sigma^\dagger = S_{\pm}, \quad \sigma \mathbf{S}^2 \sigma^\dagger = \mathbf{S}^2.$$

Dunque, σ commuta con gli operatori di spin totale e così anche l'antisimmetrizzatore \mathcal{A} che è una combinazione lineare di permutazioni.

Spin lungo z Vediamo subito alcune interessanti conseguenze di quanto dimostrato. Anzitutto, il fatto che i determinanti di Slater sono autovettori dello spin lungo z :

$$\begin{aligned} S_z |\chi_1 \chi_2 \dots\rangle &= S_z \mathcal{A} |\chi_1\rangle |\chi_2\rangle \dots = \mathcal{A} S_z |\chi_1\rangle |\chi_2\rangle \dots = \frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \mathcal{A} |\chi_1\rangle |\chi_2\rangle \dots = \\ &= \frac{N_\alpha - N_\beta}{2} |\chi_1 \chi_2 \dots\rangle \end{aligned}$$

dove $N_{\alpha,\beta}$ è il numero di spin orbitali con spin up (down) nella configurazione elettronica.

Guscio chiuso Come detto i determinanti di Slater, in generale, non sono autovettori dello spin totale \mathbf{S}^2 , d'altra parte, questo non è vero per i gusci chiusi che hanno spin totale nullo. Infatti, sui gusci chiusi S_z si annulla e così fa l'operatore di salita:

$$\begin{aligned} S_+ |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots\rangle &= S_+ \mathcal{A} |\psi_1\rangle |\bar{\psi}_1\rangle |\psi_2\rangle |\bar{\psi}_2\rangle \dots = \mathcal{A} S_+ |\psi_1\rangle |\bar{\psi}_1\rangle |\psi_2\rangle |\bar{\psi}_2\rangle \dots = \\ &= \mathcal{A} (|\bar{\psi}_1\rangle |\bar{\psi}_1\rangle |\psi_2\rangle |\bar{\psi}_2\rangle \dots + |\psi_1\rangle |\bar{\psi}_1\rangle |\bar{\psi}_2\rangle |\bar{\psi}_2\rangle \dots + \dots) = \\ &= 0. \end{aligned}$$

perché ciascun addendo è prodotto di Hartree di vettori con almeno due componenti eguali e dunque ha antisimmetrizzato nullo.

Configurazione a guscio aperto Lo spin totale di una configurazione elettronica a guscio aperto deriva allora interamente dallo spin totale degli elettroni spaiati e, chiaramente, non è detto che la configurazione elettronica con elettroni spaiati sia autovettore di \mathbf{S}^2 . Consideriamo, ad esempio, nella molecola di H_2 ,

la configurazione

$$|2\bar{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle |\bar{1}\rangle - |\bar{1}\rangle |2\rangle)$$

che ha $S_z = 0$. Abbiamo

$$\begin{aligned} S_- |2\bar{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\bar{2}\rangle |\bar{1}\rangle - |\bar{1}\rangle |\bar{2}\rangle) \\ S_+ S_- |2\bar{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle |\bar{1}\rangle - |1\rangle |\bar{2}\rangle + |\bar{2}\rangle |1\rangle - |\bar{1}\rangle |2\rangle) = \\ &= |2\bar{1}\rangle + |\bar{2}1\rangle \end{aligned}$$

di modo che,

$$\mathbf{S}^2 |2\bar{1}\rangle = (S_+ S_- - S_z + S_z^2) |2\bar{1}\rangle = |2\bar{1}\rangle + |\bar{2}1\rangle,$$

e $|2\bar{1}\rangle$ non è autostato di \mathbf{S}^2 .

**Elettroni
spaiati paralleli**

Viceversa, se gli elettroni spaiati sono tutti allinati allora la configurazione elettronica è autostato di \mathbf{S}^2

$$\mathbf{S}^2 \mathcal{A} |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \dots |\uparrow\rangle |\dots\rangle = \mathcal{A} \mathbf{S}^2 |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \dots |\uparrow\rangle |\dots\rangle$$

Poiché

$$\begin{aligned} S_z |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \dots |\uparrow\rangle |\dots\rangle &= \frac{n}{2} \\ S_+ |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \dots |\uparrow\rangle |\dots\rangle &= 0 \end{aligned}$$

si conclude

$$\mathbf{S}^2 \mathcal{A} |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \dots |\uparrow\rangle |\dots\rangle = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \mathcal{A} |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle \dots |\uparrow\rangle |\dots\rangle$$

perciò lo spin totale è $n/2$.

**Determinanti
non ristretti**

Consideriamo una configurazione elettronica ristretta in cui due elettroni si trovino sul primo livello e un terzo sul secondo livello. Guardando solo gli elettroni su livelli diversi, abbiamo i due con spin concorde interagiscono per scambio, a differenza dei due con spin discorde. Poiché l'elettrone con spin diverso sperimenta un potenziale effettivo diverso dagli altri due, è ragionevole ritenere che la sua funzione d'onda orbitale sia diversa. Omettendo la richiesta di funzioni orbitali eguali per i due spin indipendenti, aumentiamo il numero dei parametri variazionali e ci aspettiamo che l'energia HF diminuisca.

Il formalismo in cui si considerano funzioni orbitali diverse per spin up e down, $\{\psi_i^\alpha\}$, $\{\psi_i^\beta\}$, si dice **non ristretto** e il metodo Hartree-Fock corrispondente si dice **unrestricted Hartree-Fock** (UHF).

Nel formalismo non ristretto si considerano due sistemi ortonormali diversi, ψ_i^α e ψ_i^β , e si definiscono gli integrali di scambio

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle.$$

Chiaramente il sistema di spin orbitali che ne deriva è ortonormale, grazie all'ortogonalità degli spin.

Per la piccola differenza in energia tra orbitali a spin diversi, sistemi con $N_\alpha = N_\beta$ hanno spin totale approssimativamente nullo, cioè, approssimativamente si comportano come singoletti. Se $N_\alpha = N_\beta + 1$, allora il sistema è approssimativamente un doppietto e così via. Un sistema che è approssimativamente un $(2n+1)$ -upletto ha spin lungo z intero e pari a n , perciò si può espandere in serie di $(2m+1)$ -upletti con $m \geq n$ (perché solo essi contengono spin lungo z pari a n e tutti gli altri spin lungo z hanno prodotto scalare nullo col nostro sistema).

In generale, il valor medio dello spin totale su determinanti non ristretti (in cui tutti gli spin spaiati siano allineati) vale

$$\langle \mathbf{S}^2 \rangle_{\text{UHF}} = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \right) \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1 \right) + N_\beta - \sum_{i,j} |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2.$$

Verifichiamo questa formula in un caso semplice: $|K\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta\rangle$ con

$$S_{11}^{\alpha\beta} = \langle \psi_1^\alpha | \psi_1^\beta \rangle.$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} \langle K | \mathbf{S}^2 | K \rangle &= \langle \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta | \mathbf{S}^2 | \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta \rangle = \langle \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta | S_- S_+ | \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta \rangle + \\ &\quad + \frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \right)^2 \\ &= \langle \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta | S_- S_+ | \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta \rangle. \end{aligned}$$

Andiamo allora a calcolare

$$\begin{aligned} \langle \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta | S_- S_+ | \psi_1^\alpha \alpha; \psi_1^\beta \beta \rangle &= \langle \psi_1^\alpha | \langle \alpha | \langle \psi_1^\beta | \langle \beta | \mathcal{A}^* S_- S_+ \mathcal{A} | \psi_1^\alpha \rangle | \alpha \rangle | \psi_1^\beta \rangle | \beta \rangle = \\ &= \langle \psi_1^\alpha | \langle \alpha | \langle \psi_1^\beta | \langle \beta | S_- S_+ \mathcal{A}^2 | \psi_1^\alpha \rangle | \alpha \rangle | \psi_1^\beta \rangle | \beta \rangle = \\ &= \left(\langle \psi_1^\alpha | \langle \alpha | \langle \psi_1^\beta | \langle \beta | S_+ \right) S_- \mathcal{A}^2 | \psi_1^\alpha \rangle | \alpha \rangle | \psi_1^\beta \rangle | \beta \rangle = \\ &= \langle \psi_1^\alpha | \langle \alpha | \langle \psi_1^\beta | \langle \alpha | \{ | \psi_1^\alpha \rangle | \alpha \rangle | \psi_1^\beta \rangle | \alpha \rangle - | \psi_1^\beta \rangle | \alpha \rangle | \psi_1^\alpha \rangle | \alpha \rangle \} \\ &= 1 - |S_{11}^{\alpha\beta}|^2 \end{aligned}$$

infine,

$$\langle K | \mathbf{S}^2 | K \rangle = 1 - |S_{11}^{\alpha\beta}|^2.$$

Uso del formalismo non ristretto

L'uso del formalismo UHF è molto utile quando si considerano molecole che dissociano in sistemi a guscio aperto. Si consideri ad esempio la molecola di idrogeno con i nuclei a distanze molto grandi (cioè la sua dissociazione): in questa situazione avremo realmente gli elettroni intorno ai due diversi nuclei e non potranno certo essere descritti dalla stessa funzione d'onda spaziale! Dunque, a distanze di legame molto grande l'energia HF è abbassata (correttamente) nel formalismo non ristretto.

L'approssimazione di Hartree-Fock

In questo capitolo ci occupiamo in dettaglio dell'approssimazione Hartree-Fock il cui contenuto è stato anticipato nel capitolo introduttivo. Dopo aver ricavato le equazioni nel formalismo ristretto, vediamo alcune applicazioni e introduciamo basi di funzioni orbitali utili nello studio delle molecole degli elementi dei primi due periodi.

II.1 Le equazioni di Hartree-Fock

II.1.1 Derivazione delle equazioni di Hartree-Fock

Metodo
variazionale
e vincoli

Dato un singolo determinante di Slater $|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$ l'energia

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle$$

risulta un funzionale degli spin orbitali $\{\chi_a\}$. La migliore approssimazione al fondamentale che possiamo dare usando determinanti singoli si ottiene minimizzando $E_0[\{\chi_a\}]$ con il vincolo di ortonormalità

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [a|b] = \langle a|b\rangle = \delta_{ab},$$

cioè

$$\langle a|b\rangle - \delta_{ab} = 0.$$

Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, andiamo a considerare il funzionale reale (come E_0)

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} (\langle a|b\rangle - \delta_{ab}).$$

La realtà di \mathcal{L} impone

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\{\chi_a\}] &= \mathcal{L}^*[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba}^* (\langle b|a\rangle - \delta_{ab}) = \\ &= E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a,b} \varepsilon_{ab}^* (\langle a|b\rangle - \delta_{ab}) \end{aligned}$$

perciò

$$\varepsilon_{ab}^* = \varepsilon_{ba}.$$

Minimizzazione
di \mathcal{L}

La minimizzazione di \mathcal{L} si ottiene eguagliando a zero la prima variazione in \mathcal{L} per effetto della variazione

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a.$$

Abbiamo

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} (\delta\langle a|b\rangle - \delta_{ab}),$$

tuttavia

$$\delta \langle a | b \rangle = \langle \chi_a + \delta \chi_a | \chi_b + \delta \chi_b \rangle - \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle,$$

mentre, essendo

$$E_0 = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle]$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= \sum_a \{ \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle \} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} [\langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \\ &+ \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \delta \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + \\ &- \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta \chi_a \rangle] = \\ &= \sum_a \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \\ &- \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + \text{c.c.} \end{aligned}$$

Ora,

$$\sum_{a,b} \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \sum_{a,b} \langle \delta \chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle = \sum_{b,a} \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle$$

infine,

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= \sum_a \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \} + \text{c.c.} = \\ &= \sum_a \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \{ [\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] \} \end{aligned}$$

Visto che

$$\begin{aligned} \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \delta \langle a | b \rangle &= \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle = \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_b | \chi_a \rangle^* = \\ &= \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{a,b} \varepsilon_{ab}^* \langle \delta \chi_b | \chi_a \rangle^* = \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{a,b} \varepsilon_{ba}^* \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle^* = \\ &= \sum_{a,b} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{c.c.} \end{aligned}$$

**Operatore
coulombiano
ed operatore
di scambio**

Ne abbiamo che

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} &= \sum_a \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \{ [\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] - \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle \} + \text{c.c.} = \\ &= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta \chi_a^*(1) \left\{ h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \left[\chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1) \chi_a(2) \right] + \right. \\ &\quad \left. - \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right\} + \text{c.c.} \end{aligned}$$

Definiamo l'**operatore coulombiano** come il seguente moltiplicatore

$$\mathfrak{J}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}}$$

che è una sorta di potenziale dovuto alla distribuzione di carica $|\chi_b(2)|^2$. Inoltre, introduciamo l'**operatore di scambio** dato da

$$\mathfrak{K}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1).$$

Si noti come i valori medi degli operatori definiti coincidano con gli integrali coulombiano e di

scambio introdotti nel capitolo precedente

$$\begin{aligned}\langle \chi_a | \mathfrak{J}_b | \chi_a \rangle &= [a a | b b]; \\ \langle \chi_a | \mathfrak{K}_b | \chi_a \rangle &= [a b | b a].\end{aligned}$$

Equazioni di Hartree-Fock

Allora

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta \chi_a^*(1) \left\{ h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\mathfrak{J}_b(1) - \mathfrak{K}_b(1)) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right\} + \text{c.c.}$$

Poiché le variazioni sono arbitrarie sia $\delta \chi_a$ diversa da zero, allora indicando con A il contenuto della parentesi graffa

$$\begin{aligned}\delta \chi_a^* A + \delta \chi_a A^* &= 0 \\ \delta (i \chi_a)^* A + \delta (i \chi_a) A^* &= 0\end{aligned}$$

dalla seconda equazione ricaviamo

$$-\delta \chi_a^* A + \delta \chi_a A^* = 0$$

sottraendo dalla prima si ha $A = 0$. Infine, per ogni $a \in J_N$

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N \mathfrak{J}_b(1) - \mathfrak{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1).$$

Introdotta l'operatore di Fock

$$f(1) \equiv h(1) + \sum_{b=1}^N \mathfrak{J}_b(1) - \mathfrak{K}_b(1)$$

concludiamo

$$f(1) |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle$$

e questa è l'equazione di Hartree-Fock.

II.1.2 Forma canonica delle equazioni di Hartree-Fock

Cambiamento unitario

Vogliamo scrivere le equazioni di Hartree-Fock sotto forma di pseudo-problema agli autovalori. A questo scopo cambiamo gli spin orbitali, passando a una loro combinazione lineare. Consideriamo cioè

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}$$

dove $U_{ba} \equiv [\mathbb{U}]_{ba}$ con \mathbb{U} trasformazione unitaria $N \times N$:

$$\mathbb{U}^\dagger \mathbb{U} = \mathbb{U} \mathbb{U}^\dagger = \mathbb{I}.$$

In questo modo il set $\{\chi'_a\}$ è ancora ortonormale essendo

$$\langle \chi'_a | \chi'_b \rangle = \sum_{c,d} \int d\mathbf{x}_1 \chi_c^*(1) U_{ca}^* U_{db} \chi_d(1) = \sum_{c,d} U_{ca}^* U_{db} \delta_{cd} = \sum_c [\mathbb{U}^\dagger]_{ac} [\mathbb{U}]_{cb} = \delta_{ab}.$$

Definita la matrice

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix},$$

abbiamo

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \mathbb{A}.$$

Come si vede subito eseguendo il prodotto righe per colonne il determinante di Slater $|\psi'_0\rangle$

costruito a partire dagli spin orbitali $\{\chi'_a\}$ è descritto dalla matrice

$$\mathbb{A}' = \mathbb{A}\mathbb{U}$$

perciò

$$|\psi'_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \mathbb{A}\mathbb{U} = \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{N!}} \det \mathbb{A} = e^{i\varphi} |\psi_0\rangle$$

e i due determinanti di Slater rappresentano esattamente lo stesso stato del sistema, perciò definiscono il medesimo valore per il fondamentale HF E_0 , sicché possiamo usare $|\psi'_0\rangle$ anziché $|\psi_0\rangle$.

Riscrittura delle equazioni di HF

Sfruttiamo la proprietà determinata per rendere più semplice il sistema di equazioni di HF. Invertendo la relazione che definisce gli spin orbitali χ'_c abbiamo

$$\chi_a = \sum_c \chi'_c U_{ca}^\dagger$$

Per ogni $a \in J_N$ abbiamo

$$\begin{aligned} & \sum_c h(1) \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger + \sum_{b,c,f,l} \int d\mathbf{x}_2 \left[\chi'_c{}^* U_{bc} \chi'_f U_{fb}^\dagger \frac{1}{r_{12}} \chi'_l(1) U_{la}^\dagger - \chi'_c{}^* U_{bc} \frac{1}{r_{12}} \chi'_f U_{fb}^\dagger(1) \chi'_l U_{la}^\dagger \right] \\ &= \sum_{b,c} \varepsilon_{ba} U_{cb}^\dagger \chi'_c(1) \end{aligned}$$

dunque,

$$\begin{aligned} & \sum_c h(1) \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger + \sum_{c,f,l} \int d\mathbf{x}_2 \left[\chi'_c{}^* \delta_{cf} \chi'_f \frac{1}{r_{12}} \chi'_l(1) U_{la}^\dagger - \chi'_c{}^* \frac{1}{r_{12}} \chi'_f(1) \chi'_l U_{la}^\dagger \right] \\ &= \sum_{b,c} \varepsilon_{ba} U_{cb}^\dagger \chi'_c(1) \\ & \sum_c h(1) \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger + \sum_{c,l} \int d\mathbf{x}_2 \left[\chi'_c{}^* \chi'_c \frac{1}{r_{12}} \chi'_l U_{la}^\dagger - \chi'_c{}^* \frac{1}{r_{12}} \chi'_c(1) \chi'_l U_{la}^\dagger \right] \\ &= \sum_{b,c} \varepsilon_{ba} U_{cb}^\dagger \chi'_c(1) \end{aligned}$$

perciò,

$$\begin{aligned} & \sum_c h(1) \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger + \sum_c \sum_l \left[\int d\mathbf{x}_2 |\chi'_l(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right] \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger - \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi'_l{}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi'_l(1) \chi'_c(2) \right] U_{ca}^\dagger \\ &= \sum_{b,c} \varepsilon_{ba} U_{cb}^\dagger \chi'_c(1) \end{aligned}$$

Infine, le equazioni di Fock divengono, per ogni $a \in J_N$

$$\sum_c \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}'_b(1) - \mathfrak{K}'_b(1) \right] \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger = \sum_{b,c} \varepsilon_{ba} U_{cb}^\dagger \chi'_c(1)$$

A questo punto moltiplichiamo ambo i membri per U_{ad} e sommiamo ambo i membri su a :

$$\begin{aligned} \sum_{a,c} \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}'_b(1) - \mathfrak{K}'_b(1) \right] \chi'_c(1) U_{ca}^\dagger U_{ad} &= \sum_{a,b,c} U_{cb}^\dagger \varepsilon_{ba} U_{ad} \chi'_c(1) \\ \sum_c \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}'_b(1) - \mathfrak{K}'_b(1) \right] \chi'_c(1) \delta_{cd} &= \sum_c [\mathbb{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \mathbb{U}]_{cd} \chi'_c(1) \\ \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}'_b(1) - \mathfrak{K}'_b(1) \right] \chi'_d(1) &= \sum_c [\mathbb{U}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon} \mathbb{U}]_{cd} \chi'_c(1) \end{aligned}$$

Poiché, come dimostrato, $\boldsymbol{\varepsilon}$ è una matrice hermitiana essa è diagonalizzabile unitariamente,

perciò esiste \mathbb{U} di modo che

$$\mathbb{U}^\dagger \varepsilon \mathbb{U} = \text{diag}(\varepsilon'_1, \dots, \varepsilon'_N)$$

sicché

$$\begin{aligned} \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}'_b(1) - \mathfrak{K}'_b(1) \right] \chi'_d(1) &= \sum_c \varepsilon'_c \delta_{cd} \chi'_c(1) \\ \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}'_b(1) - \mathfrak{K}'_b(1) \right] \chi'_d(1) &= \varepsilon'_d \chi'_d(1) \end{aligned}$$

Forma canonica delle equazioni di HF

Tirando via gli apici, otteniamo le equazioni di Hartree-Fock in forma canonica

$$\begin{aligned} \left[h(1) + \sum_b \mathfrak{J}_b(1) - \mathfrak{K}_b(1) \right] |\chi_a\rangle &= \varepsilon_a |\chi_a\rangle \\ f(1) |\chi_a\rangle &= \varepsilon_a |\chi_a\rangle \end{aligned}$$

In questo modo le equazioni di Hartree-Fock assumono la consueta forma di un pseudo-problema agli autovalori.

Determinato un set di spin orbitali, come abbiamo visto, si può produrre un'infinità di set equivalenti, semplicemente usando trasformazioni unitarie.

II.2 Interpretazione delle equazioni di Hartree-Fock

II.2.1 Il teorema di Koopmans

Soluzione delle HF e operatore di Fock

Il calcolo variazionale porta alle equazioni di Hartree-Fock nelle quali l'operatore di Fock è non lineare presentando una dipendenza funzionale. L'equazione consente di determinare N spin orbitali χ_a i quali formano lo stato fondamentale HF $|\psi_0\rangle$ che è la migliore approssimazione fattorizzata dell'energia dello stato fondamentale del sistema.

Una volta determinati gli spin orbitali detti e sostituiti negli operatori integrali e di scambio, f diviene proprio un operatore lineare e possiamo passare a considerarne l'equazione agli autovalori propriamente detta

$$f |\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle.$$

Per costruzione i primi N autovettori di f sono i χ_a di cui sopra, così come i primi N autovalori sono gli ε_a . In questa sottosezione vogliamo interpretare il significato di autovalori e autovettori dell'operatore di Fock ottenuto tramite le soluzioni dell'equazione HF.

Calcolo degli autovalori dell'operatore di Fock

Siano $|\chi_i\rangle$ le soluzioni delle equazioni HF, allora

$$\langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \varepsilon_i,$$

perciò

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \left\langle \chi_i \left| h + \sum_b \mathfrak{J}_b - \mathfrak{K}_b \right| \chi_i \right\rangle = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b \langle \chi_i | \mathfrak{J}_b | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \mathfrak{K}_b | \chi_i \rangle = \\ &= \langle i | h | i \rangle + \sum_b \langle i b | i b \rangle - \langle i b | b i \rangle \end{aligned}$$

In particolare,

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b \neq a} \langle a b | a b \rangle - \langle a b | b a \rangle$$

dove abbiamo aggiunto $b \neq a$ perché per $b = a$ scambio e interazione coulombiana si semplificano. Per uno spin orbitale virtuale invece

$$\varepsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle r b | r b \rangle - \langle r b | b r \rangle$$

dove la somma corre su b ed è come se il sistema contenesse $N + 1$ elettroni.

Un altro aspetto interessante riguardo alle energie ε_i si ha notando che

$$\sum_{a=1}^N \varepsilon_a = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a\rangle + \sum_{a,b} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle,$$

laddove

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle$$

perciò E_0 non è dato dalla mera somma degli ε_a perché quest'ultima conta due volte le interazioni coulombiana e di scambio tra gli elettroni.

Ionizzazione Consideriamo il sistema iniziale al quale sia stato tolto l'elettrone nello spin orbitale c . Possiamo pensare che lo stato finale, al termine dell'estrazione, sia

$$|^{N-1}\psi_c\rangle \equiv |\chi_1 \dots \chi_{c-1} \chi_{c+1} \dots \chi_N\rangle$$

Se, appunto, assumiamo che lo stato del sistema ionizzato sia ben descritto da $|^{N-1}\psi_c\rangle$ (la qual cosa è veramente poco realistica, non essendo sensato che gli spin orbitali del sistema ionizzato coincidano con quelli del sistema iniziale), allora il **potenziale di ionizzazione** (IP) vale

$$\text{IP} = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0.$$

Tuttavia

$$\begin{aligned} {}^{N-1}E_c &= \langle {}^{N-1}\psi_c | \mathfrak{H} | {}^{N-1}\psi_c \rangle \\ {}^N E_0 &= \langle {}^N\psi_0 | \mathfrak{H} | {}^N\psi_0 \rangle \end{aligned}$$

Ora, come dimostrato nel corso del primo capitolo

$$\langle K | \mathfrak{H} | K \rangle = \sum_{i \text{ occupati}} \langle i|h|i\rangle + \sum_{i,j \text{ occupati}} \langle ij||ij\rangle,$$

perciò

$$\begin{aligned} {}^N E_0 &= \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \\ {}^{N-1}E_c &= \sum_{a \neq c} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \sum_{b \neq c} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle = \\ &= {}^N E_0 - \langle c|h|c\rangle - \frac{1}{2} \sum_{a \neq c} \langle ac||ac\rangle - \frac{1}{2} \sum_{b \neq c} \langle cb||cb\rangle = \\ &= {}^N E_0 - \langle c|h|c\rangle - \frac{1}{2} \sum_{b \neq c} \langle bc||bc\rangle - \frac{1}{2} \sum_{b \neq c} \langle cb||cb\rangle = \\ &= {}^N E_0 - \langle c|h|c\rangle - \sum_{b \neq c} \langle bc||bc\rangle = {}^N E_0 - \varepsilon_c \end{aligned}$$

Infine, nell'approssimazione in cui gli spin orbitali sono *congelati* nella ionizzazione, il potenziale di ionizzazione vale

$$\text{IP} = -\varepsilon_c.$$

Affinità elettronica Consideriamo il caso in cui al sistema si aggiunga un elettrone nello spin orbitale χ_r . Poniamo che al termine dell'operazione lo stato del sistema sia

$$|^{N+1}\psi^r\rangle \equiv |\chi_1 \dots \chi_N \chi_r\rangle$$

L'affinità elettronica (EA) per questo processo è

$$\text{EA} = {}^N E_0 - {}^{N+1}E^r.$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} {}^{N+1}E^r &= \sum_a \langle a|h|a\rangle + \langle r|h|r\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_b \langle rb|rb\rangle - \langle rb|br\rangle + \frac{1}{2} \sum_b \langle ar|ar\rangle - \langle ar|ra\rangle \\ &= {}^N E_0 + \langle r|h|r\rangle + \sum_b \langle rb|rb\rangle = {}^N E_0 + \varepsilon_r, \end{aligned}$$

infine,

$$EA = -\varepsilon_r.$$

Teorema di Koopmans

Teorema II.1 (di Koopmans)

Valgono le equazioni

$$\begin{aligned} {}^{N-1}E_c - {}^N E_0 &= -\varepsilon_c; \\ {}^N E_0 - {}^{N+1}E^r &= -\varepsilon_r. \end{aligned}$$

Dunque, nelle approssimazioni dette, $-\varepsilon_c$ è l'energia che bisogna dare al sistema per prelevare l'elettrone nello spin orbitale χ_c , mentre ε_r è l'energia da fornire per aggiungere un elettrone nell'orbitale χ_r .

Errori nel metodo alla Koopmans

Come detto, la supposizione secondo la quale i sistemi finali condividano gli stessi orbitali di quelli iniziali è del tutto irrealistica. Passando a una nuova HF per i sistemi nello stato finale, abbassiamo il valore della loro energia. In questo modo, il teorema di Koopmans fornisce una stima per eccesso del potenziale di ionizzazione e per difetto dell'affinità elettronica.

L'errore rispetto al valore effettivo nella stima alla Koopmans è dato, oltre che dall'energia data dal rilassamento degli spin orbitali non più considerati congelati (**energia di rilassamento**), anche dall'energia di correlazione di cui non si tiene conto nel formalismo HF. Poiché l'energia di correlazione è più grande per sistemi con più alto numero di elettroni, nel calcolo alla Koopmans dell'IP si ha una compensazione degli errori (di rilassamento e correlazione), mentre nel calcolo dell'AE gli errori si accumulano, perciò il risultato per l'affinità elettronica è quasi sempre inattendibile.

II.2.2 Il teorema di Brillouin

Se si considerano i determinanti singolarmente eccitati costruiti con il metodo Hartree-Fock troviamo una proprietà importante che è data dal seguente

Teorema II.2 (di Brillouin)

Se \mathfrak{H} è la hamiltoniana elettronica, allora

$$\langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_a^r \rangle = 0.$$

Dimostrazione

Infatti,

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_a^r \rangle &= \langle a|h|r\rangle + \sum_b \langle \chi_a \chi_b | \chi_r \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_r \rangle = \\ &= \langle a|h|r\rangle + \sum_b \langle \chi_a | \mathfrak{J}_b - \mathfrak{K}_b | \chi_r \rangle = \\ &= \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle = \varepsilon_r \langle \chi_a | \chi_r \rangle = 0. \end{aligned}$$

(c.v.d.)

II.2.3 Hamiltoniana Hartree-Fock

Hamiltoniana HF Una volta risolto il problema della determinazione dei $\{\chi_a\}$ e quindi definito l'operatore di Fock $f(i)$, possiamo introdurre la cosiddetta **hamiltoniana Hartree-Fock**:

$$\mathfrak{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^N f(i).$$

Con questa definizione abbiamo

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_0 |\chi_1 \dots \chi_N\rangle &= \mathfrak{H}_0 \mathcal{A} |\chi_1\rangle \dots |\chi_N\rangle = \mathcal{A} \mathfrak{H}_0 |\chi_1\rangle \dots |\chi_N\rangle = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) \mathcal{A} |\chi_1\rangle \dots |\chi_N\rangle = \\ &= \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) |\chi_1 \dots \chi_N\rangle, \end{aligned}$$

sicché tutti i determinanti di Slater costruiti a partire dal set di autovettore di f divengono autovettori dell'hamiltoniana di Fock.

Potenziale HF Introdotto il potenziale di Hartree-Fock

$$V^{\text{HF}}(i) \equiv \sum_{b=1}^N (\mathfrak{J}_b(i) - \mathfrak{K}_b(i))$$

abbiamo

$$\mathfrak{H}_0 = \sum_{i=1}^N h(i) + V^{\text{HF}}(i),$$

mentre

$$\mathfrak{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Posto

$$V \equiv \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0 = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V^{\text{HF}}(i)$$

è ragionevole ritenere di poter trattare V come una perturbazione di \mathfrak{H}_0 .

Teoria delle perturbazioni (PT) In questo modo il fondamentale esatto viene a essere espresso come

$$\mathcal{E}_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + \dots$$

dove $E_0^{(0)}$ è il livello più basso della hamiltoniana imperturbata, cioè

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a.$$

Fondamentale HF e PT Come si vede il fondamentale HF è già corretto rispetto alla teoria delle perturbazioni (PT) all'ordine zero. Dimostriamo che, in effetti, il fondamentale HF, $E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle$, è corretto al primo ordine in PT, cioè

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}.$$

Infatti, come dimostreremo nel corso del capitolo IV,

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle,$$

perciò

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \mathfrak{H}_0 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}.$$

La PT può correggere il fondamentale HF al più al secondo ordine.

II.3 Le equazioni di Roothan

In questa sezione ci occuperemo del livello fondamentale per un sistema a guscio chiuso, che

contenga, cioè, un numero pari $N = 2N'$ di elettroni. Useremo il formalismo ristretto.

II.3.1 Hartree-Fock ristretto per sistemi a guscio chiuso

Il primo compito che vogliamo assolvere in questa sottosezione è quello di ottenere delle equazioni equivalenti alle HF, ma contenenti solo termini orbitali.

Equazioni di HF per sistemi a guscio chiuso

Sia $\chi_j(\mathbf{x}_1) = \psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)$ (analogo ragionamento si può seguire per lo spin β). Abbiamo

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1) &= \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_1), \\ f(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) &= \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \end{aligned}$$

interghiamo ambo i membri nello spin dopo aver moltiplicato a sinistra per $\alpha^*(\omega_1)$,

$$\begin{aligned} \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \\ f(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

avendo definito l'**operatore di Fock a guscio chiuso**

$$f(\mathbf{r}_1) \equiv \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1).$$

Ora,

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2)$$

dove P_{12} è l'operatore di scambio delle variabili \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 . Dunque,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \\ &+ \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \\ &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \\ &- \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \\ &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \\ &- \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2). \end{aligned}$$

Poiché il sistema è a guscio chiuso,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^{N'} \int d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_2) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha(\omega_2) \psi_c(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \\ &+ \sum_{c=1}^{N'} \int d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \beta^*(\omega_2) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \beta(\omega_2) \psi_c(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \\ &- \sum_{c=1}^{N'} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \alpha^*(\omega_2) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha(\omega_1) \psi_c(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \\ &- \sum_{c=1}^{N'} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \beta^*(\omega_2) \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \beta(\omega_1) \psi_c(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \\ &= h(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^{N'} 2 \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

$$- \sum_{c=1}^{N'} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_c(\mathbf{r}_1)$$

definiti gli operatori coulombiano e di scambio a guscio chiuso come

$$J_b \equiv \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c(\mathbf{r}_2)$$

$$K_b \psi_j = \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_c(\mathbf{r}_1)$$

concludiamo

$$f(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^{N'} (2J_c - K_c) \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

Conclusioni Infine, abbiamo le equazioni di Hartree-Fock nel formalismo ristretto a guscio chiuso

$$h(\mathbf{r}_1) \psi_j(1) + \sum_{c=1}^{N'} (2J_c - K_c) \psi_j(1) = \varepsilon_j \psi_j(1).$$

II.3.2 Le equazioni di Roothan

Linee guida del metodo di Roothan

Le equazioni di Roothan mirano a ridurre (con una approssimazione) le equazioni HF a equazioni algebriche, solubili in modo standard. L'approssimazione è dovuta all'espansione delle soluzioni delle equazioni HF su una base **finita** di funzioni. Per procedere in questa direzione, ci riferiamo ovviamente alle equazioni nella loro forma orbitale valida per sistemi a guscio chiuso.

Introduzione di una base finita

Consideriamo il set di K funzioni di base $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}_{\mu \in J_K}$ ed espandiamo su di esso gli incogniti orbitali molecolari ψ_j . Poniamo

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu$$

forzando così le soluzione del nostro problema ad appartenere allo spazio generato dalle ϕ_μ . Così facendo il nostro problema diviene quello di determinare i numeri $C_{\mu i}$.

Si tratta di risolvere

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu.$$

Moltiplicando ambo i membri per ϕ_μ^* e integrando in \mathbf{r}_1 troviamo

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1).$$

Matrice di sovrapposizione

Ammettendo pure che le ϕ_μ possano non essere ortogonali (ma supponendo che siano normalizzate e linearmente indipendenti) definiamo la matrice $K \times K$ hermitiana

$$[\mathbb{S}]_{\mu\nu} \equiv S_{\mu\nu} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1)$$

che si dice **matrice di sovrapposizione**. Chiaramente, essendo le funzioni normalizzate $|S_{\mu\nu}| \leq 1$ e $S_{\mu\mu} = 1$. Come matrice, \mathbb{S} è strettamente positiva, come si verifica immediatamente ($\mathbf{c}^\dagger \mathbb{S} \mathbf{c}$ è un prodotto scalare in L^2 , perciò se è nullo $c_\mu \phi_\mu = 0$, cioè $\mathbf{c} = 0$). Dunque, poiché hermitiana, \mathbb{S} potrà essere diagonalizzata unitariamente e avrà autovalori strettamente positivi.

Matrice di Fock

La **matrice di Fock** è data da

$$[\mathbb{F}]_{\mu\nu} \equiv F_{\mu\nu} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1)$$

di modo che \mathbb{F} viene a essere una matrice $K \times K$ hermitiana.

Equazioni di Roothan

Con le posizioni fatte,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}.$$

Definita la matrice $\varepsilon = \text{diag}(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N)$, cioè

$$[\varepsilon]_{\mu\nu} = \varepsilon_{\mu} \delta_{\mu\nu}$$

abbiamo

$$[\mathbb{F}\mathbb{C}]_{\mu i} = [\mathbb{S}\mathbb{C}]_{\mu i} \varepsilon_i = \sum_{\nu} [\mathbb{S}\mathbb{C}]_{\mu i} \varepsilon_{\nu} \delta_{\nu i} = \sum_{\nu} [\mathbb{S}\mathbb{C}]_{\mu\nu} [\varepsilon]_{\nu i}$$

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\varepsilon$$

dove

$$[\mathbb{C}]_{\mu\nu} \equiv C_{\mu\nu}.$$

Notiamo che

$$\mathbb{C}^{\dagger} \mathbb{S} \mathbb{C} = \mathbb{I}$$

infatti,

$$C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j} = C_{\mu i}^* C_{\nu j} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) = \delta_{ij}$$

sicché

$$\mathbb{C}^{\dagger} \mathbb{F} \mathbb{C} = \varepsilon$$

perciò si tratta di diagonalizzare la matrice \mathbb{F} .

II.3.3 Matrice densità di carica

Per un sistema a guscio chiuso descritto da un singolo determinante di Slater la densità di carica vale

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N'} |\psi_a(\mathbf{r})|^2.$$

Chiaramente l'integrale di $\rho(\mathbf{r})$ reca N . Allora

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{a=1}^{N'} \sum_{\mu,\nu} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) C_{\nu a}^* C_{\mu a} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,\nu} \left[2 \sum_{a=1}^{N'} C_{\nu a}^* C_{\mu a} \right] \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

avendo definito la **matrice densità di carica** come

$$[\mathbb{P}]_{\mu\nu} \equiv P_{\mu\nu} \equiv 2 \sum_{a=1}^{N'} C_{\nu a}^* C_{\mu a}$$

Osserviamo che

$$\begin{aligned} [\mathbb{PSP}]_{\mu\nu} &= 4 \sum_{\lambda,\sigma \in J_K} \sum_{a=1}^{N'} \sum_{b=1}^{N'} C_{\lambda a}^* C_{\mu a} S_{\lambda\sigma} C_{\nu b}^* C_{\sigma b} = \\ &= 4 \sum_{a=1}^{N'} \sum_{b=1}^{N'} C_{\mu a} C_{\nu b}^* \sum_{\lambda,\sigma \in J_K} C_{a\lambda}^{\dagger} S_{\lambda\sigma} C_{\sigma b} = \\ &= 4 \sum_{a=1}^{N'} \sum_{b=1}^{N'} C_{\mu a} C_{\nu b}^* \delta_{ab} = 4 \sum_{a=1}^{N'} C_{\mu a} C_{\nu a}^* = 2 [\mathbb{P}]_{\mu\nu} \\ \mathbb{PSP} &= 2\mathbb{P} \end{aligned}$$

perciò se la base fosse ortonormale $\mathbb{P}/2$ sarebbe idempotente e, essendo hermitiano, sarebbe

un proiettore ortogonale.

Andiamo a scrivere l'operatore di Fock orbitale

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1) + \sum_{b=1}^{N'} \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (2 - P_{12}) \psi_b(\mathbf{r}_2) = \\
&= h(\mathbf{r}_1) + \sum_{b=1}^{N'} \sum_{\mu,\nu} \int d\mathbf{r}_2 C_{\mu b}^* \phi_\mu^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (2 - P_{12}) C_{\nu b} \phi_\nu(\mathbf{r}_2) = \\
&= h(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} 2 \sum_{b=1}^{N'} C_{\mu b}^* C_{\nu b} \int d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (2 - P_{12}) \phi_\nu(\mathbf{r}_2) = \\
&= h(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu} \int d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (2 - P_{12}) \phi_\nu(\mathbf{r}_2).
\end{aligned}$$

II.3.4 Espressione per la matrice di Fock

Hamiltoniana di core

Indicando il prodotto scalare L^2 con (\cdot, \cdot) ,

$$F_{\nu\mu} = (\phi_\nu, f\phi_\mu) = (\phi_\nu, h\phi_\mu) + 2 \sum_{b=1}^{N'} (\phi_\nu, (2J_b - K_b) \phi_\mu).$$

Definiamo il primo addendo come $H_{\nu\mu}^{\text{core}}$ elemento di matrice della matrice hamiltoniana di core:

$$[\mathbb{H}^{\text{core}}]_{\nu\mu} = H_{\nu\mu}^{\text{core}}.$$

Naturalmente

$$H_{\nu\mu}^{\text{core}} = T_{\nu\mu} + V_{\nu\mu}^{\text{nuc}}$$

dove

$$\begin{aligned}
T_{\nu\mu} &\equiv -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\nu^*(1) \nabla_1^2 \phi_\mu(1) \\
V_{\nu\mu}^{\text{nuc}} &\equiv -\sum_{\alpha} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\nu^*(1) \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} \phi_\mu(1)
\end{aligned}$$

Infine, con ovvie notazioni,

$$\mathbb{H}^{\text{core}} = \mathbb{T} + \mathbb{V}^{\text{nuc}}.$$

Matrice di Fock

Detto questo, andiamo a calcolare \mathbb{F} , abbiamo

$$\begin{aligned}
F_{\nu\mu} &= H_{\nu\mu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (2 - P_{12}) \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) = \\
&= H_{\nu\mu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \left\{ (\nu\mu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\nu\sigma|\lambda\mu) \right\}
\end{aligned}$$

Introdotta la matrice \mathbb{G} i cui elementi di matrice siano

$$G_{\nu\mu} \equiv \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \left\{ (\nu\mu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\nu\sigma|\lambda\mu) \right\}$$

concludiamo

$$\mathbb{F} = \mathbb{H}^{\text{core}} + \mathbb{G}.$$

Come si vede, l'unica parte fissata una volta fissata la base è la hamiltoniana di core, visto che in \mathbb{G} compare la matrice densità di carica che è incognita. In altre parole, a fissata base si ha $\mathbb{F} = \mathbb{F}(\mathbb{P})$ o, equivalentemente, $\mathbb{F} = \mathbb{F}(\mathbb{C})$.

II.3.5 Ortogonalizzazione della base

La risoluzione delle equazioni di Roothan,

$$\mathbb{F}(\mathbb{C})\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\mathcal{E}$$

si semplifica se scegliamo le funzioni di base in modo che \mathbb{S} sia diagonale. Per ortonormalizzare il set $\{\phi_\mu\}$ si utilizza una matrice \mathbb{X} (invertibile, di modo che il set finale sia ancora indipendente) per definire

$$\phi'_\mu \equiv \sum_\nu X_{\nu\mu}\phi_\nu,$$

e si richiede che

$$\int d\mathbf{r}_1 \phi'^*_\mu(\mathbf{r}_1)\phi'_\nu(\mathbf{r}_1) = \delta_{\mu\nu},$$

cioè

$$\delta_{\mu\nu} = \sum_{\lambda,\sigma} \int d\mathbf{r}_1 X_{\lambda\mu}^* X_{\sigma\nu} \phi^*_\lambda(\mathbf{r}_1)\phi_\sigma(\mathbf{r}_1) = \sum_{\lambda,\sigma} X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = [\mathbb{X}^\dagger \mathbb{S} \mathbb{X}]_{\mu\nu}$$

perciò deve essere

$$\mathbb{X}^\dagger \mathbb{S} \mathbb{X} = \mathbb{I}.$$

Poiché \mathbb{S} è hermitiana, esiste una matrice \mathbb{U} unitaria talché, se $\mathbb{S}' \equiv \text{diag}(s_1, \dots, s_K)$ è la matrice degli autovalori di \mathbb{S} , allora

$$\mathbb{U}^\dagger \mathbb{S} \mathbb{U} = \mathbb{S}'.$$

Ora, per ortogonalizzare \mathbb{S} esistono due modi: la diagonalizzazione simmetrica e la diagonalizzazione canonica.

Ortogonalizzazione simmetrica

L'ortogonalizzazione simmetrica consiste nel porre

$$\mathbb{X} \equiv \mathbb{S}^{-1/2} = \mathbb{U}\mathbb{S}'^{-1/2}\mathbb{U}^\dagger$$

dove il secondo membro è ben definito, perché, come detto, \mathbb{S} è positiva, cioè $s_i > 0$, sicché

$$\mathbb{S}'^{1/2} \equiv \text{diag}(1/\sqrt{s_1}, \dots, 1/\sqrt{s_K}).$$

Poiché $\mathbb{S}'^{-1/2}$ è invertibile, così è pure $\mathbb{S}^{-1/2}$ e siccome questa è hermitiana, concludiamo

$$\mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{S} \mathbb{S}^{-1/2} = \mathbb{S}'^{1/2} \mathbb{S}'^{-1/2} = \mathbb{I}.$$

Ortogonalizzazione canonica

Un'altra possibile ortogonalizzazione è quella canonica che consiste nel porre

$$\begin{aligned} \mathbb{X} &= \mathbb{U}\mathbb{S}'^{-1/2} \\ X_{ij} &= \frac{U_{ij}}{s_j^{1/2}} \end{aligned}$$

In questo modo,

$$\mathbb{S}'^{-1/2} \mathbb{U}^\dagger \mathbb{S} \mathbb{U} \mathbb{S}'^{-1/2} = \mathbb{S}'^{-1/2} \mathbb{S}' \mathbb{S}'^{-1/2} = \mathbb{I}.$$

Dal punto di vista numerico le due ortogonalizzazioni proposte possono avere problemi se si incontrano autovalori della matrice metrica molto piccoli. In questo caso, la base si avvicina a essere linearmente dipendente (si parla di base **ridondante**) e si può scegliere di troncarla, in modo da eliminare gli autovalori bassi. Se per esempio gli ultimi m autovalori sono al di sotto di un dato standard di ridondanza δ si può decidere di eliminarli usando la matrice

$$\mathbb{X}' \equiv \begin{pmatrix} U_{11}/s_1^2 & \dots & U_{1K-m}/s_{K-m}^2 \\ \vdots & \dots & \vdots \\ U_{K1}/s_1^2 & \dots & U_{KK-m}/s_{K-m}^2 \end{pmatrix}$$

di modo che si finisce con l'usare una base a $K - m$ funzioni.

Riscrittura delle equazioni di Roothan

Comunque si proceda alla ortogonalizzazione della base, cioè comunque si scelga \mathbb{X} , poniamo

$$\mathbb{C} \equiv \mathbb{X}\mathbb{C}'$$

$$\mathbb{C}' \equiv \mathbb{X}^{-1}\mathbb{C}$$

sicché le equazioni di Roothan divengono

$$\begin{aligned}\mathbb{F}\mathbb{X}\mathbb{C}' &= \mathbb{S}\mathbb{X}\mathbb{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \\ \mathbb{X}^\dagger\mathbb{F}\mathbb{X}\mathbb{C}' &= \mathbb{X}^\dagger\mathbb{S}\mathbb{X}\mathbb{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \\ \mathbb{X}^\dagger\mathbb{F}\mathbb{X}\mathbb{C}' &= \mathbb{C}'\boldsymbol{\varepsilon}.\end{aligned}$$

Mostriamo che

$$\mathbb{X}^\dagger\mathbb{F}\mathbb{X} = \mathbb{F}'$$

dove \mathbb{F}' è la matrice ottenuta a partire dalle funzioni ortonormali ϕ'_μ e dove

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C'_{\mu i} \phi'_\mu.$$

Infatti,

$$\sum_{\lambda,\sigma} \int d\mathbf{r}_1 X_{\lambda\mu}^* \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_1) f(1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_1) X_{\sigma\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu'^*(\mathbf{r}_1) f(1) \phi_\nu'(\mathbf{r}_1)$$

e

$$\sum_{\mu=1}^K C'_{\mu i} \phi'_\mu = \sum_{\mu,\nu} C'_{\mu i} X_{\nu\mu} \phi_\nu = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu = \psi_i$$

In definitiva, si tratta di risolvere

$$\mathbb{F}'\mathbb{C}' = \mathbb{C}'\boldsymbol{\varepsilon},$$

poi, per avere \mathbb{C} , basta calcolare

$$\mathbb{C} = \mathbb{X}\mathbb{C}'.$$

II.3.6 Il metodo del campo autoconsistente (SCF)

Descrizione del metodo SCF

Per risolvere le equazioni di Roothan si deve ricorrere a un metodo iterativo. La più semplice procedura che si possa immaginare è quella del campo autoconsistente (o SCF, self-consistent-field):

1. scegliamo la geometria molecolare $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ e una base di K funzioni ϕ_μ ;
2. calcoliamo le matrici \mathbb{S} e \mathbb{H}^{core} ; calcoliamo gli integrali $(\mu\nu|\lambda\sigma)$;
3. diagonalizziamo la matrice \mathbb{S} e calcoliamo \mathbb{X} avendo scelto una ortogonalizzazione;
4. scegliamo una matrice densità \mathbb{P} tentativo (ad esempio, $\mathbb{P} = 0$, non è detto che questa sia la scelta migliore);
5. calcoliamo la parte bieletronica della matrice di Fock e dunque \mathbb{F} ;
6. calcoliamo $\mathbb{F}' = \mathbb{X}^\dagger\mathbb{F}\mathbb{X}$;
7. diagonalizziamo \mathbb{F}' ottenendo $\boldsymbol{\varepsilon}$ e \mathbb{C}' ;
8. calcoliamo $\mathbb{C} = \mathbb{X}\mathbb{C}'$;
9. calcoliamo \mathbb{P} ;
10. controlliamo se il processo è giunto a convergenza (il metodo migliore è confrontare i valori per l'energia e richiedere che essi siano entro una determinata soglia, di solito si sceglie 10^{-6} in unità naturali);
11. se non si ha convergenza si torna al punto 5 usando la \mathbb{P} trovata.

**Energia del
fondamentale**

Il fondamentale HF che si trova a ogni passo è dato da

$$E_0 = 2 \sum_{a=1}^{N'} h_{aa} + \sum_{a,b} 2J_{ab} - K_{ab},$$

ma

$$\varepsilon_a = f_{aa} = \sum_{a=1}^{N'} h_{aa} + \sum_{b=1}^{N'} 2J_{ab} - K_{ab},$$

perciò

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N'} (h_{aa} + \varepsilon_a)$$

Ora,

$$\begin{aligned} h_{aa} &= \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \langle \phi_\mu | h | \phi_\nu \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu a}^* C_{\nu a} H_{\mu\nu}^{\text{core}} \\ \varepsilon_a &= \langle \psi_a | f | \psi_a \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \langle \phi_\mu | f | \phi_\nu \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu a}^* C_{\nu a} F_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Infine,

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{\text{core}} + F_{\mu\nu}).$$

II.3.7 Calcolo di osservabili

**Valori medi
di operatori
monoelettronici**

Come abbiamo dimostrato nel primo capitolo, il valor medio di un operatore somma di operatori monoelettronici,

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{i=1}^N O(i)$$

è dato da

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | O(i) | \chi_a \rangle.$$

Se $O(1)$ è indipendente dallo spin e il sistema è a guscio chiuso, allora

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_1 | \psi_0 \rangle = 2 \sum_{a=1}^{N'} \langle \psi_a | O(i) | \psi_a \rangle.$$

Se ψ_0 deriva dalla soluzione delle equazioni di Roothan, abbiamo

$$\langle \psi_0 | \mathcal{O}_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^{N'} P_{\nu\mu} \langle \phi_\mu | O(1) | \phi_\nu \rangle.$$

**Momento
di dipolo**

Il momento di dipolo della molecola nella fissata configurazione $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ dei nuclei vale

$$\boldsymbol{\mu} \equiv - \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right| \psi_0 \right\rangle + \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha \mathbf{R}_\alpha,$$

poiché si ha a che fare con operatori monoelettronici,

$$- \sum_{a=1}^{N'} P_{\nu\mu} \langle \phi_\mu | \mathbf{r}_1 | \phi_\nu \rangle + \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha \mathbf{R}_\alpha.$$

Densità di carica
e potenziale
generato

Come abbiamo visto la densità di carica elettronica è data da

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N'} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mu, \nu \in J_K} P_{\nu\mu} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}).$$

Vogliamo qui occuparci degli aspetti quantitativi dell'analisi di ρ . Calcoliamo ad esempio il potenziale statico che essa genera a grandi distanze. Sia $P \notin \text{supp } \rho$ dato dal vettore \mathbf{R} , allora il potenziale in P vale

$$V(\mathbf{R}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r}$$

Tuttavia,

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} &= \left\{ (x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2 \right\}^{-1/2} \approx \frac{1}{|\mathbf{R}|} + \sum_l r_l \frac{\partial}{\partial r_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} r_l r_k \frac{\partial^2}{\partial r_l \partial r_k} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \dots \end{aligned}$$

visto che

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} &= -\frac{1}{2} 2(r_l - R_l) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-3} = -(r_l - R_l) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-3} \\ \frac{\partial}{\partial r_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} &= \frac{R_l}{|\mathbf{R}|^3} \\ \frac{\partial^2}{\partial r_k \partial r_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} &= -\delta_{lk} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-3} + 3(r_l - R_l)(r_k - R_k) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-5} = \\ \frac{\partial^2}{\partial r_k \partial r_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} &= \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \end{aligned}$$

Infine,

$$V(\mathbf{R}) \approx \frac{N}{|\mathbf{R}|} + \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|^3} \cdot \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) r_l r_k$$

Nel primo addendo compare il dipolo elettrico

$$\int d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N'} \int d\mathbf{r} \psi_a^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_a(\mathbf{r}) = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$$

dove $\boldsymbol{\mu}$ è l'operatore somma delle posizioni.

Quadrupolo
elettrico

Nel secondo addendo dell'espressione compare il quadrupolo abbiamo

$$\begin{aligned} 2^\circ \text{ addendo} &= \frac{1}{3} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{3}{2} r_l r_k \\ &= \frac{1}{3} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{3}{2} r_l r_k - \frac{1}{3} \sum_l \frac{3R_l^2 - |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{|\mathbf{r}|^2}{2} = \\ &= \frac{1}{3} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{3}{2} r_l r_k - \frac{1}{3} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{|\mathbf{r}|^2}{2} \delta_{lk} = \\ &= \frac{1}{3} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{3r_l r_k - \delta_{lk} |\mathbf{r}|^2}{2} \end{aligned}$$

definito l'operatore di quadrupolo elettrico come

$$\theta_{lk} \equiv \frac{3r_l r_k - \delta_{lk} |\mathbf{r}|^2}{2}$$

abbiamo

$$V(\mathbf{R}) \approx \frac{N}{|\mathbf{R}|} + \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|^3} \cdot \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \frac{1}{3} \sum_{l,k} \frac{3R_l R_k - \delta_{lk} |\mathbf{R}|^2}{|\mathbf{R}|^5} \langle \theta_{lk} \rangle.$$

II.3.8 Analisi della popolazione elettronica

Analisi alla Mulliken

Poiché il numero di elettroni è l'integrale della densità elettronica

$$N = 2 \sum_{a=1}^{N'} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{a=1}^{N'} \int d\mathbf{r} C_{\nu a}^* C_{\mu a} \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \text{Tr } \mathbb{P}\mathbb{S}.$$

Se prendiamo le funzioni di base centrate sugli M nuclei abbiamo

$$N = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\nu \in \alpha} [\mathbb{P}\mathbb{S}]_{\nu\nu} = \sum_{\alpha=1}^M Q_{\alpha}$$

dove $\nu \in \alpha$ indica la somma sulle funzioni centrate sul nucleo α -esimo. Dunque, possiamo interpretare Q_{α} come il numero di elettroni localizzati sul nucleo α . L'analisi delle popolazioni alla Mulliken consiste nel porre eguale a

$$q_{\alpha} \equiv Z_{\alpha} - Q_{\alpha}$$

la carica netta sul nucleo α -esimo.

In generale, questo tipo di analisi è fortemente dipendente dal tipo di funzioni di base che si usano.

Indici di legame

L'indice di legame (ci dice se il legame è singolo, doppio, ecc.) ha diverse definizioni a seconda del set di funzioni di base che si usa:

(i) base ortonormale:

(a) una sola funzione per atomo:

$$p_{AB} \equiv P_{\mu\nu}$$

dove ϕ_{μ} è la funzione centrata sul nucleo dell'atomo A e ϕ_{ν} è quella su B ;

(b) più funzioni per atomo:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2,$$

indice di legame di Weber.

(ii) base non ortonormale:

$$b_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [\mathbb{P}\mathbb{S}]_{\mu\nu} [\mathbb{P}\mathbb{S}]_{\nu\mu}.$$

La valenza dell'atomo A nella molecola data si definisce come

$$\sum_B b_{AB}.$$

Esempio II.1

Preso un set di funzioni minimale e andando a considerare le molecole di etano (C₂H₆), C₂H₄ e HCN, troviamo che l'indice di legame b carbonio-carbonio nelle prime due vale 1.01 e 2.01; l'indice di legame C – H vale 0.98 nelle prime due molecole e 0.97 nella terza. Infine, nell'acido cianidrico, l'indice b per il legame triplo carbonio azoto vale 2.99.

Nella prime due molecole il carbonio ha valenza 3.97, nella terza, 3.96, mentre per l'idrogeno

- troviamo 1.00 e 0.98. La valenza dell'azoto risulta 3.00.

II.4 Modelli di calcolo sulle molecole H_2 e HeH^+

In questa sezione vogliamo applicare il formalismo Hartree-Fock a due semplici molecole che servono come modello per molecole diatomiche omonucleari ed eteronucleari: H_2 e HeH^+ . Prima di procedere, introduciamo i set di funzioni di base che useremo.

II.4.1 STO, GTO e STO- nG

STO e GTO Fissato il sistema molecolare, una base deve contenere almeno una funzione orbitale ogni due elettroni. Come in parte anticipato nel primo capitolo, una base minimale fisicamente conveniente è data dalla scelta per ogni orbitale atomico nlm (al variare degli atomi nella molecola) di una funzione di tipo Slater nlm ,

$$\phi_{nlm}^{STO}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \mathcal{N}_{nlm} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^{n-1} e^{-\zeta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \mathcal{P}_l^{|m|}(\theta_\alpha) \cdot \begin{cases} \cos m\varphi_\alpha, & m \geq 0 \\ \sin m\varphi_\alpha, & m \leq 0 \end{cases}$$

dove \mathcal{N}_{nlm} è la costante di normalizzazione:

$$\mathcal{N}_{nlm} = \left[\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!} \frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{1}{2^{\delta_{lm}}} \right]^{1/2}.$$

Alternativamente si possono usare le *Gaussian Type Orbitals* (GTO), di cui diamo due esempi

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{GTO}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) &= \mathcal{N} e^{-\lambda|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^2} \\ \mathcal{N} &= \left(\frac{2\lambda}{\pi} \right)^{3/4} \\ \phi_{2p_z}^{GTO}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) &= \mathcal{N} (z - Z_\alpha) e^{-\lambda|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^2} \end{aligned}$$

Le funzioni di Slater sono migliori perché descrivono il giusto andamento degli orbitali molecolari sia a piccole distanze, sia, soprattutto, a grandi distanze, dove le GTO decadono troppo rapidamente. Inoltre, le STO rappresentano gli orbitali corretti per l'atomo di idrogeno.

**Integrazione
delle STO e
delle GTO**

La ragione per cui si preferisce usare le gaussiane sta nel fatto che in una procedura SCF compaiono integrali del tipo $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ in numero pari a

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} K(K+1) \right) \left(\frac{1}{2} K(K+1) + 1 \right) \simeq \frac{K^4}{8}.$$

Si tratta, dunque, di valutare un enorme numero di integrali del tipo

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^{A*}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_C) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_D),$$

che, in generale, arrivano a coinvolgere quattro centri diversi.

Ora, mentre il prodotto di due gaussiane su centri diversi è, a parte una costante, una gaussiana su un terzo centro, il trasferimento di centro di funzioni che contengono potenze di $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ (alcune delle GTO, ma tutte le Slater) comporta la comparsa di serie negli integrali con tutte le conseguenze drammatiche che ne derivano a livello di gestione numerica.

In effetti, vale la formula

$$\phi_{1s}^{GTO}(\lambda; \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) \phi_{1s}^{GTO}(\lambda'; \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{GTO}(p; \mathbf{r} - \mathbf{R}_P)$$

con

$$\begin{aligned} K_{AB} &= \left(\frac{2\lambda\lambda'}{\pi(\lambda + \lambda')} \right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\lambda\lambda'}{\lambda + \lambda'} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right); \\ p &= \lambda + \lambda'; \\ \mathbf{R}_P &= \frac{\lambda\mathbf{R}_A + \lambda'\mathbf{R}_B}{\lambda + \lambda'}. \end{aligned}$$

Ricapitolando, le STO offrono risultati migliori, perché approssimano convenientemente l'andamento delle funzioni orbitali reali, mentre le GTO consentono di lavorare più rapidamente e facilmente da un punto di vista computazionale.

STO- nG Un modo per risolvere la questione è quella di approssimare ogni funzione di Slater con una

combinazione lineare di un certo numero di funzioni di tipo gaussiano, cioè a dato ζ cerchiamo d_i e λ_i affinché la differenza in norma tra $\phi_{1s}^{\text{STO}}(\mathbf{r})$ e

$$\sum_{i=1}^n d_i \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\lambda_i; \mathbf{r})$$

sia minima. Si tratta cioè di determinare

$$\min_{\lambda_i, d_i} \int \left| \phi_{1s}^{\text{STO}}(\zeta, \mathbf{r}) - \sum_{i=1}^n d_i \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\lambda_i; \mathbf{r}) \right|^2 d\mathbf{r},$$

o, equivalentemente, se le due funzioni sono assunte normalizzate,

$$\max_{\lambda_i, d_i} \sum_{i=1}^n d_i \int \phi_{1s}^{\text{STO}}(\zeta, \mathbf{r}) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\lambda_i; \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Notiamo che con il cambio di variabile $\mathbf{r}' = \zeta \mathbf{r}$ si ottiene

$$\begin{aligned} \max_{\lambda_i, d_i} \sum_{i=1}^n d_i \int \phi_{1s}^{\text{STO}}(\zeta, \mathbf{r}) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\lambda_i; \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \max_{\lambda_i, d_i} \sum_{i=1}^n d_i \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2\lambda_i}{\pi} \right)^{3/4} \int e^{-\zeta r} e^{-\lambda_i r^2} d\mathbf{r} = \\ &= \max_{\lambda_i, d_i} \sum_{i=1}^n d_i \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2\lambda_i}{\pi \zeta^2} \right)^{3/4} \int e^{-r} e^{-\lambda_i / \zeta^2 r^2} d\mathbf{r} = \\ &= \max_{\lambda_i, d_i} \sum_{i=1}^n d_i \int \phi_{1s}^{\text{STO}}(1, \mathbf{r}) \phi_{1s}^{\text{GTO}}\left(\frac{\lambda_i}{\zeta^2}; \mathbf{r}\right) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

per cui i coefficienti d_i non dipendono da ζ e i λ_i corrispondono $\zeta^2 \lambda_i$ ($\zeta = 0$).

La base così ottenuta si dice **STO- n G** e, riassumendo, è fatta da una combinazione lineare di n GTO per ogni STO della base minimale.

Nel seguito applicheremo il metodo SCF alle molecole di H₂ e HeH⁺ utilizzando basi minimali di tipo 1s STO-3G.

II.4.2 STO-3G H₂

Base minimale

Nel corso del primo capitolo abbiamo introdotto il modello in base minimale per la molecola di H₂. I vincoli di simmetria e normalizzazione (due) esaurivano i parametri variazionali, sicché date le due funzioni di base, si ottenevano immediatamente i due orbitali molecolari, uno occupato, l'altro virtuale.

In questa sezione intendiamo usare due funzioni STO-3G come base minimale per la molecola di idrogeno e ricavarne i valori per l'energia HF, per il potenziale di ionizzazione e per l'affinità elettronica alla Koopmans.

Scelta della geometria e della base

Per prima cosa fissiamo $R = |\mathbf{R}_{12}| = 1.4$ unità atomiche (distanza di equilibrio dei due nuclei di idrogeno). A questo punto, introduciamo la nostra base andando a prendere due Slater di tipo 1s centrate sui due nuclei con $\zeta = 1.24$ (nell'atomo di idrogeno $\zeta = 1$, perciò si ha una contrazione rispetto all'atomo isolato dovuta al fatto che una parte di carica è libera a causa del legame). Fissate le due funzioni di Slater, andiamo a considerare le due corrispondenti STO-3G. Denotiamo le due funzioni ottenute con ϕ_1 e ϕ_2 .

Calcolo degli elementi di matrice

Scelta la base calcoliamo la matrice di sovrapposizione, ottenendo

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0.6593 \\ 0.6593 & 1 \end{pmatrix}$$

Per la hamiltoniana di core, suddividiamo il calcolo nell'energia cinetica (\mathbb{T}), il potenziale dovuto al primo nucleo (\mathbb{V}_1) e il potenziale dovuto al secondo nucleo (\mathbb{V}_2), abbiamo

$$\begin{aligned} \mathbb{T} &= \begin{pmatrix} 0.7600 & 0.2345 \\ 0.2345 & 0.7600 \end{pmatrix} \\ \mathbb{V}_1 &= \begin{pmatrix} -1.2266 & -0.5974 \\ -0.5974 & -0.6538 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\mathbb{V}_1 = \begin{pmatrix} -0.6538 & -0.5974 \\ -0.5974 & -1.2266 \end{pmatrix}$$

L'energia per un singolo atomo è

$$T_{11} + V_{11}^1 = 0.7600 - 1.2266 = -0.4666$$

che è diversa dall'energia dell'atomo di idrogeno (-0.5) perché $\zeta = 1.24$ anziché $\zeta = 1$ (ma dobbiamo riferirci a basi eguali per confrontare in modo significativo i valori ottenuti).

Calcolo di valori osservabili

Come avevamo ottenuto nel primo capitolo, il calcolo SCF (si esegue un solo passo, perché non ci sono parametri variazionali), reca

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\phi_1 + \phi_2) = C_{11}\phi_1 + C_{21}\phi_2 \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} (\phi_1 - \phi_2) = C_{12}\phi_1 + C_{22}\phi_2 \end{aligned}$$

per cui la matrice \mathbb{C} risulta

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2(1+S_{12})} & 1/\sqrt{2(1-S_{12})} \\ 1/\sqrt{2(1+S_{12})} & -1/\sqrt{2(1-S_{12})} \end{pmatrix}$$

da cui

$$P_{\mu\nu} = 2 [\mathbb{C}\mathbb{C}^\dagger]_{\mu\nu} = 2 \sum_{a=1}^{N'} C_{\mu a} C_{\nu a}^* = 2C_{\mu 1} C_{\nu 1}$$

infine

$$\mathbb{P} = \begin{pmatrix} 1/(1+S_{12}) & 1/(1+S_{12}) \\ 1/(1+S_{12}) & 1/(1+S_{12}) \end{pmatrix} = \frac{1}{1+S_{12}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Veniamo al calcolo dell'energia HF, abbiamo, in unità atomiche

$$\begin{aligned} E_0 &= 2(1|h|1) + (11|11) = -1.8310 \\ E_{\text{tot}} &= E_0 + \frac{1}{R} = -1.1167 \end{aligned}$$

di contro a un dato sperimentale per l'energia totale pari a

$$E_{\text{sp}} = -1.17314.$$

Poiché

$$\varepsilon_a = h_{aa} + \sum_{b \neq a} 2J_{ab} - K_{ab}$$

dal teorema di Koopmans abbiamo

$$\begin{aligned} -\text{IP} &\approx \varepsilon_1 = (1|h|1) + (11|11) = -0.5872 \\ -\text{EA} &\approx \varepsilon_2 = (2|h|2) + 2(11|22) - (12|21) = 0.6703 \end{aligned}$$

contro il valore sperimentale

$$\text{IP} = 0.584.$$

Il problema della dissociazione

L'energia di dissociazione è invece

$$E(\text{H}_2) - 2E(\text{H}) = -1.1167 + 2 \times 0.4666 = 0.1833 = 4.99 \text{ eV}$$

contro il valore sperimentale pari a 4.75 eV.

Il risultato per l'energia di dissociazione è buono perché gli errori su $E(\text{H})$ e su $E(\text{H}_2)$ rispetto ai dati sperimentali (quello dell'idrogeno dovuto all'uso di $\zeta = 1.24$) si compensano.

Il formalismo HF ristretto presenta diversi problemi se si va a studiare il comportamento del sistema a grandi R , cioè se ci occupiamo proprio della dissociazione. Il fatto è che per $R \rightarrow +\infty$ deve essere

$$E(\text{H}_2) \rightarrow 2E(\text{H}),$$

mentre il nostro apparato prevede

$$E(\text{H}_2) - 2E(\text{H}) \rightarrow c \neq 0$$

Il punto è che per $R \rightarrow +\infty$ si ottengono due sistemi a guscio aperto, mentre nella HF ristretta si continuano a porre gli elettroni su un solo orbitale (combinazione degli orbitali centrati sui due nuclei a distanza infinita) perciò si continua a supporre il sistema a guscio chiuso, introducendo delle interazioni tra gli elettroni (che appunto stanno sul solito orbitale) che fisicamente non ci sono. In altre parole, anziché considerare la dissociazione in due atomi di idrogeno si considerano come prodotti della dissociazione anche gli ioni H⁻ e H⁺.

Vediamo l'andamento all'infinito di $E(\text{H}_2)$

$$E(\text{H}_2) = \lim_{R \rightarrow \infty} [2(\varphi_1 | h | \varphi_1) + (\varphi_1 \varphi_1 | \varphi_1 \varphi_1)]$$

dove $\varphi_1 = (\phi_1 + \phi_2) / \sqrt{2}$ per $R \rightarrow +\infty$ dal momento che $S_{12} \rightarrow 0$. Allora

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2) &= 2 \frac{1}{2} [(\phi_1 | h | \phi_1) + (\phi_1 | h | \phi_2) + (\phi_2 | h | \phi_1) + (\phi_2 | h | \phi_2)] + \\ &\quad + \frac{1}{4} [(\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) + (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_2) + (\phi_1 \phi_1 | \phi_2 \phi_1) + \dots] \\ &= 2(\phi_1 | h | \phi_1) + \frac{1}{4} [(\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) + (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_2) + \dots] \end{aligned}$$

ora, i termini entro parentesi in cui compaiono centri diversi si annullano, perché non nulli in regioni diverse (tipo $(\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_2)$) o per la presenza del termine $1/r_{12}$ (tipo $(\phi_1 \phi_1 | \phi_2 \phi_2)$), perciò

$$E(\text{H}_2) = 2(\phi_1 | h | \phi_1) + \frac{1}{2} (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1) = 2E(\text{H}) + \frac{1}{2} (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1)$$

sicché, come detto, per $R \rightarrow +\infty$

$$E(\text{H}_2) \neq 2E(\text{H}).$$

L'integrale $(\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1)$ è l'energia dovuta alla repulsione di due elettroni nell'orbitale ϕ_1 ed è perciò parte del contributo dello ione H⁻.

Il problema della dissociazione sarà risolto con l'uso del formalismo non ristretto.

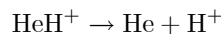
II.4.3 STO-3G HeH⁺

Anche la molecola di HeH⁺ è bieletronica e perciò necessita di una base minimale a due funzioni, ciascuna centrata su un nucleo, tuttavia, essendo eteronucleare, essa non presenta simmetria per inversione e perciò è presente un parametro variazionale. Ne viene che in questo esempio possiamo applicare effettivamente la procedura SCF.

Calcoli molto accurati recano la seguente tabella

Specie	Energia (a.u.)
H ⁺	0.0
H	-0.5
He ⁺	-2.0
He	-2.90372
HeH ⁺	-2.97867

Osservando la tabella si nota che la dissociazione dello ione avviene nel modo seguente



Dunque, essendo i sistemi finali a guscio chiuso, ci aspettiamo che la trattazione ristretta della dissociazione dia risultati almeno qualitativamente buoni, al contrario di quanto accadeva nel caso della molecola di idrogeno.

Scelta delle funzioni di base

Sui due nuclei poniamo due funzioni di Slater 1s. Poiché il calcolo variazionale sull'atomo di elio recherebbe un'esponente $\zeta = 27/16$, scegliamo $\zeta_1 = 1.24 \times 27/16 = 2.0925$, per ϕ_1 , funzione su He; per la funzione centrata sull'idrogeno, ϕ_2 , poniamo ancora $\zeta_2 = 1.24$.

L'ultima scelta che dobbiamo fare è quella della geometria molecolare. A questo proposito, poniamo $R = 1.4362$ a.u.

Procedimento SCF Poniamo $\mathbb{P} = 0$ e iniziamo il processo iterativo SCF. Quello che si ottiene per l'energia del fondamentale HF è la seguente successione

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= -4.14683 \\ E_0^{(2)} &= -4.226492 \\ E_0^{(3)} &= -4.227523 \\ E_0^{(4)} &= -4.227529 \\ E_0^{(5)} &= -4.227529 \end{aligned}$$

e qui si può ragionevolmente interrompere l'algoritmo. Un'energia precisa alla sesta cifra, comporta una funzione d'onda precisa alla terza cifra, perciò è utile proseguire il conto per migliorare la funzione d'onda.

Si ottengono poi i seguenti valori approssimanti il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= -1.5975 \\ \varepsilon_2 &= -0.0617 \end{aligned}$$

Energie di dissociazione

Il calcolo SCF descritto reca i seguenti risultati

Specie	Energia calcolata	Energia esatta
H ⁺	0.0	0.0
H	-0.4666	-0.5
He ⁺	-1.9755	-2.0
He	-2.64388	-2.90372
HeH ⁺	-2.860662	-2.97867

L'energia di dissociazione risulta allora

$$\Delta E = -2.64388 + 2.860662 = 0.21676 = 5.90 \text{ eV}$$

che è più grande del valore sperimentale 2.04 eV. Questo perché il valore dell'esponente per la funzione di Slater centrata sull'elio dopo la dissociazione è troppo grande.

Si può mostrare che l'andamento dell'energia all'infinito è quello corretto e cioè che

$$E(\text{HeH}^+) - E(\text{He}) \rightarrow 0$$

per $R \rightarrow +\infty$, come ci aspettavamo per il fatto che tutti i sistemi considerati sono a guscio chiuso.

II.5 Set di base poliatomici

Basi minimali Abbiamo introdotto i set di base minimali come composti da una funzione ogni due elettroni. Il modo in cui si scelgono tali funzioni di base è quello di prendere una STO centrata sull'atomo A (al variare di A) per ogni orbitale atomico orbitale occupato nell'atomo A . Ad esempio, per l'idrogeno e l'elio occorre una funzione descrivente l'orbitale $1s$; per gli atomi da litio a neon, servono cinque funzioni, $1s$, $2s$ e $2p$; per gli atomi da sodio ad argo, nove funzioni, $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ e $3p$.

Contrazione di gaussiane e STO-3G

Poiché le STO sono scomode da usare per i noti difetti computazionali, si usano quelle funzioni di tipo gaussiano che hanno centro trasferibile senza serie (ϕ_{1s}^{GTO} , ϕ_{2p}^{GTO} , ϕ_{3d}^{GTO}) per approssimare in norma L^2 le funzioni STO richieste nella base minimale.

Un modo per far questo è quello di espandere ogni STO della base minimale con la contrazione di tre gaussiane. Quella che si ottiene in questo modo è una base STO-3G.

Ottimizzazione di ζ

Il problema di una base minima è che l'esponente ζ posto nelle STO (per esempio 1.24 per l'idrogeno) non è un parametro variazionale, ma viene scelto in partenza secondo una ottimizzazione standard.

Basi doppia zeta

Una possibilità per evitare questo problema è considerare basi **doppia zeta** ottenute raddoppiando il numero di funzioni per ogni orbitale. In altre parole, per ogni STO, si

introducono due funzioni con due ζ (zeta) diversi: una funzione ha ζ maggiore dell'esponente ottimizzato, l'altra ha ζ minore. Così facendo si ha un parametro variazionale lineare in più, la qual cosa è ragionevolmente equivalente ad agire su ζ .

Basi doppia zeta per gli orbitali di valenza

Nelle basi che discuteremo noi, più convenientemente si decide di raddoppiare le funzioni STO relative agli orbitali di valenza. Così, per l'idrogeno e l'elio adesso occorrono due funzioni; da litio a neon servono $1 + 2 + 6 = 9$ funzioni; da sodio ad argo, $1 + 1 + 3 + 2 + 6 = 13$ funzioni.

Basi 4-31G e 6-31G

La base 4-31G si ottiene raddoppiando le STO di valenza, espandendole rispettivamente su tre e una gaussiana (31G), e rappresentando ogni STO interna con quattro gaussiane.

La base 6-31G differisce solo nel fatto che le STO interne sono espanso in sei gaussiane. I risultati circa le osservabili chimiche (quali momenti elettrici, potenziale di ionizzazione, affinità elettronica...) sono quasi eguali per basi 4-31G e basi 6-31G. Poiché gli orbitali interni sono migliorati nella base 6-31G, l'energia HF è migliore nella seconda base.

Basi polarizzate: 6-31G*, 6-31G**

La scelta di usare nella base solo gli orbitali atomici occupati per ogni atomo che compare nella molecola è troppo restrittiva per molti scopi.

Consideriamo un atomo di idrogeno in campo elettrico. La sua funzione d'onda esatta, la $1s$, si deforma a causa della presenza del campo e , all'ordine più basso, sarà contaminata da un orbitale di tipo p , cioè sarà polarizzata.

Ora, gli atomi in una molecola risentono del campo elettrico dovuto agli altri nuclei perciò non è sensato ritenere che i loro orbitali risentano dell'intorno solo contraendosi o dilatandosi. Per questo motivo si preferisce aggiungere orbitali di tipo d agli atomi pesanti (dalla prima riga in poi) e orbitali di tipo p agli atomi leggeri (l'idrogeno). Le basi che si ottengono si dicono **polarizzate**. L'aggiunta degli orbitali di tipo d agli atomi pesanti reca alla base 6-31G*, l'aggiunta di orbitali di tipo p per l'idrogeno e di tipo d per gli atomi pesanti reca alla base 6-31G**.

La gerarchia delle basi introdotte è chiaramente la seguente STO-3G, 4-31G, 6-31G (*,**). I risultati migliorano passando poi a basi tripla zeta ecc. e aggiungendo orbitali di polarizzazione. Noi ci limiteremo a queste base e a molecole delle prime due righe.

II.6 Esempi di sistemi a guscio chiuso

In questa sezione non facciamo altro che vedere una serie di dati che scaturiscono dall'applicazione del metodo SCF su un calcolo Hartree-Fock applicato ad alcune semplici molecole in approssimazione non relativistica, di Born-Oppenheimer, usando le basi indicate nella sezione precedente. I dati dovranno essere confrontati con quelli che ricaveremo adoperando tecniche che superano la HF, come la CI o la PT.

Esamineremo le molecole H_2 , CO, N_2 e la serie a dieci elettroni CH_4 , NH_3 , H_2O , FH, con le loro geometrie standard (distanza di legame e angolo di legame).

Come al solito, tutte le quantità (salvo avviso contrario) sono espresse in unità atomiche (unità naturali per il nostro problema).

II.6.1 Energie totali

In primo luogo andiamo a vedere i valori delle energie totali date dalla somma del fondamentale HF e delle repulsioni nucleari.

Idrogeno: H_2

Base	Energia totale
STO-3G	-1.117
4-31G	-1.127
6-31G**	-1.131
limite HF	-1.134
risultato esatto	-1.17

Molecole a 8 elettroni: N_2 , CO

Base	Energia totale N ₂	Energia totale CO
STO-3G	-107.496	-111.225
4-31G	-108.754	-112.552
6-31G*	-108.942	-112.737
limite HF	-108.997	-112.791

Molecole a 10
elettroni: CH₄,
NH₃, H₂O, FH

Base	Energia CH ₄	Energia NH ₃	Energia H ₂ O	Energia FH
STO-3G	-39.727	-55.454	-74.963	- 98.571
4-31G	-40.140	-56.102	-75.907	- 99.887
6-31G*	-40.195	-56.184	-76.011	-100.003
6-31G**	-40.202	-56.195	-76.023	-100.011
limite HF	-40.225	-56.225	-76.065	-100.071

II.6.2 Potenziali di ionizzazione

Per i potenziali di ionizzazione calcolati alla Koopmans i risultati non sono troppo in disaccordo coi dati sperimentali grazie a una sorta di compensazione degli errori. Tale compensazione è evidente nella ionizzazione dell'idrogeno. Il calcolo dell'energia dell'idrogeno, H₂, non tiene conto della correlazione, la quale non compare nell'H₂⁺, per il quale trascuriamo invece l'energia di rilassamento che si cancella quasi esattamente con l'energia di correlazione della molecola H₂.

Come vedremo il calcolo HF non va invece bene per il potenziale di ionizzazione della molecola di N₂. Dovremo superare l'HF per ottenere un risultato migliore.

Idrogeno: H₂

Base	IP
STO-3G	0.576
4-31G	0.596
6-31G**	0.595
sperimentale	0.584

CO

Base	IP
STO-3G	0.446
4-31G	0.549
6-31G*	0.548
sperimentale	0.510

N₂

Base	IP (σ)	IP (π)
STO-3G	0.540	0.573
4-31G	0.629	0.621
6-31G*	0.630	0.612
sperimentale	0.573	0.624

Nella molecola di azoto, migliorando la base si peggiora pure il rapporto tra i due potenziali di ionizzazione rispetto al valore sperimentale.

II.6.3 Momenti di dipolo

Infine, possiamo andare a calcolare i momenti di dipolo. Vediamo i valori per la serie delle molecole a dieci elettroni e per il monossido di carbonio.

**Momenti
di dipolo**

Base	NH ₃	H ₂ O	FH	CO
STO-3G	0.703	0.679	0.507	0.066
4-31G	0.905	1.026	0.897	-0.237
6-31G*	0.768	0.876	0.780	-0.131
6-31G**	0.744	0.860	0.776	
sperimentale	0.579	0.728	0.716	0.044

Come si vede il dato più interessante è quello del monossido di carbonio, per il quale basi accurate quali le doppio zeta danno segno sbagliato. Vedremo che introducendo i termini di correlazione si recupera almeno il segno, cioè l'andamento qualitativo.

II.7 Hartree-Fock non ristretto (UHF)

Sebbene il formalismo ristretto (RHF) sia applicabile anche nel caso di guscio aperto (numero dispari di elettroni) richiedendo che solo l'elettrone spaiato occupi solitariamente uno spin orbitale (di modo che la funzione d'onda RHF è autovettore dello spin totale S^2), noi ci concentreremo sulle tecniche dell'Hartree-Fock non ristretto, UHF, per descrivere correttamente i sistemi a guscio aperto.

Come anticipato, nell'UHF si hanno due serie di orbitali molecolari distinte, una che si accoppia agli spin up, ψ_i^α , e una che si applica agli spin down, $\psi_i^\beta \rightarrow \bar{\psi}_i^\beta$.

I nostri problemi sono due: introdurre degli spin orbitali in modo da ridurci a un operatore di Fock spaziale, introdurre una base finita e passare a un problema algebrico (ottenendo l'analogo delle equazioni di Roothan, le equazioni di Pople-Nesbet).

II.7.1 Spin orbitali non ristretti

Equazioni di Hartree-Fock

In generale, le equazioni di HF sono del tipo

$$f(1) \chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1),$$

quello che vogliamo fare è introdurre una forma (non ristretta) specifica per gli spin orbitali χ_i in modo da passare a equazioni che coinvolgano solo le variabili spaziali.

Poniamo $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_j^\alpha(\mathbf{r}) \alpha(\omega)$ oppure $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_j^\beta(\mathbf{r}) \beta(\omega)$. Consideriamo l'equazione per lo spin orbitale di tipo α (per simmetria si ottengono i risultati per lo spin β), abbiamo

$$f(1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) = \varepsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1)$$

moltiplichiamo ambo i membri per $\alpha^*(\omega_1)$ e integriamo in ω_1 :

$$f^\alpha(1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1)$$

dove

$$f^\alpha(\mathbf{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\mathbf{r}_1, \omega_1) \alpha(\omega_1).$$

Troviamo, dunque,

$$\begin{aligned} f^\alpha(1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \\ f^\beta(1) \psi_j^\beta(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_j^\beta \psi_j^\beta(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

che è un sistema di equazioni accoppiate dal momento che in f^α e f^β compaiono ψ_k^α e ψ_k^β .

Espressioni per f_α e f_β

Ora,

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2)$$

dove P_{12} è l'operatore di scambio delle variabili \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 . Dunque,

$$\begin{aligned} f^\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\ &+ \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= h(\mathbf{r}_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\
&\quad - \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \\
&= h(\mathbf{r}_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\
&\quad - \sum_{c=1}^N \int d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1).
\end{aligned}$$

Se N_α è il numero di spin orbitali ψ^α occupati e N_β il numero di spin orbitali ψ^β occupati, allora

$$\begin{aligned}
f^\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^{N_\alpha} \int d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_2) \psi_c^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha(\omega_2) \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\
&\quad + \sum_{c=1}^{N_\beta} \int d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \beta^*(\omega_2) \psi_c^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \beta(\omega_2) \psi_c^\beta(\mathbf{r}_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\
&\quad - \sum_{c=1}^{N_\alpha} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \alpha^*(\omega_2) \psi_c^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \alpha(\omega_1) \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \\
&\quad - \sum_{c=1}^{N_\beta} \int d\omega_1 d\omega_2 d\mathbf{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \beta^*(\omega_2) \psi_c^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \beta(\omega_1) \psi_c^\beta(\mathbf{r}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \\
&= h(\mathbf{r}_1) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \sum_{c=1}^{N_\alpha} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) + \\
&\quad + \sum_{c=1}^{N_\beta} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c^\beta(\mathbf{r}_2) \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) - \sum_{c=1}^{N_\alpha} \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_1)
\end{aligned}$$

definiti gli operatori coulombiano e di scambio come

$$\begin{aligned}
J_c^\alpha &\equiv \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_2) \\
K_c^\alpha \psi_j^\alpha &= \int d\mathbf{r}_2 \psi_c^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) \psi_c^\alpha(\mathbf{r}_1)
\end{aligned}$$

concludiamo

$$\begin{aligned}
f^\alpha &= h + \sum_{c=1}^{N_\alpha} (J_c^\alpha - K_c^\alpha) + \sum_{c=1}^{N_\beta} J_c^\beta \\
f^\beta &= h + \sum_{c=1}^{N_\beta} (J_c^\beta - K_c^\beta) + \sum_{c=1}^{N_\alpha} J_c^\alpha
\end{aligned}$$

Come si vede ogni elettrone interagisce coulombianamente con ogni altro e per scambio solo con gli elettroni di spin concorde, la qual cosa consente di scrivere in modo immediato le espressioni per f^α e f^β .

II.7.2 Equazioni di Pople-Nesbet

Introduzione di una base

Come nel caso ristretto introduciamo una base di funzioni $\{\phi_\mu\}_{\mu \in J_K}$ e andiamo a proiettare su tale base le equazioni di Hartree-Fock spaziali.

Vincoliamo le nostre soluzioni ad appartenere allo spazio generato dai vettori di base ponendo

$$\psi_j^\alpha(1) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\alpha \phi_\mu(1)$$

$$\psi_j^\beta(1) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\beta \phi_\mu(1)$$

in questo modo abbiamo

$$\begin{aligned} f^\alpha(1) \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\alpha \phi_\mu(1) &= \varepsilon_j^\alpha \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\alpha \phi_\mu(1), \\ f^\beta(1) \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\beta \phi_\mu(1) &= \varepsilon_j^\beta \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\beta \phi_\mu(1), \end{aligned}$$

moltiplichiamo ambo i membri scalarmente ϕ_ν , sicché

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\alpha \int d\mathbf{r}_1 \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) f^\alpha(1) \phi_\mu(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_j^\alpha \sum_{\mu=1}^K C_{\mu j}^\alpha \int d\mathbf{r}_1 \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\mu(\mathbf{r}_1), \\ \sum_{\mu=1}^K F_{\nu\mu}^\alpha C_{\mu j}^\alpha &= \varepsilon_j^\alpha \sum_{\mu=1}^K S_{\nu\mu} C_{\mu j}^\alpha \\ \mathbb{F}^\alpha \cdot [\mathbb{C}^\alpha]_j &= \varepsilon_j^\alpha \mathbb{S} \cdot [\mathbb{C}^\alpha]_j \end{aligned}$$

Equazioni di Pople-Nesbet

Introdotte, al solito, le matrici degli autovalori ε^α ed ε^β , ne abbiamo

$$\begin{aligned} \mathbb{F}^\alpha \mathbb{C}^\alpha &= \mathbb{S} \mathbb{C}^\alpha \varepsilon^\alpha \\ \mathbb{F}^\beta \mathbb{C}^\beta &= \mathbb{S} \mathbb{C}^\beta \varepsilon^\beta \end{aligned}$$

dove le matrici \mathbb{F}^α e \mathbb{F}^β non sono indipendenti. Le equazioni trovate si dicono **equazioni di Pople-Nesbet**.

II.7.3 Matrici densità di carica

La densità di carica del sistema descritto dagli spin orbitali introdotti e soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock nel formalismo di Pople-Nesbet è data da

$$\rho^T(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^{N_\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_{a=1}^{N_\beta} |\psi_a^\beta(\mathbf{r})|^2 = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}).$$

Definiamo poi la **densità di carica di spin** come

$$\rho^S(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}).$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} \rho^\alpha(\mathbf{r}) &= \sum_{a=1}^{N_\alpha} \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K C_{\mu a}^* C_{\nu a} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K \left(\sum_{a=1}^{N_\alpha} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \right) \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\nu\mu}^\alpha \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

avendo definito la matrice densità di carica per gli spin up

$$[\mathbb{P}^\alpha]_{\nu\mu} = \sum_{a=1}^{N_\alpha} C_{\mu a}^* C_{\nu a}.$$

Posta una definizione analoga per gli spin β poniamo

$$\begin{aligned} \mathbb{P}^T &= \mathbb{P}^\alpha + \mathbb{P}^\beta \\ \mathbb{P}^S &= \mathbb{P}^\alpha - \mathbb{P}^\beta \end{aligned}$$

di modo che

$$\rho^{T,S} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu}^{T,S} \phi_\mu^* \phi_\nu.$$

II.7.4 Espressione per gli elementi della matrice di Fock

Espressione per $\mathbb{F}^{\alpha,\beta}$

Andiamo a derivare un'espressione compatta per gli elementi di matrice della \mathbb{F}^α (analogamente si procede e si conclude per β). Dalla definizione stessa otteniamo

$$\begin{aligned} [\mathbb{F}^\alpha]_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) f^\alpha \phi_\nu(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) + \\ &+ \sum_{a=1}^{N_\alpha} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \psi_a^\alpha(\mathbf{r}_2) + \\ &+ \sum_{a=1}^{N_\beta} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \psi_a^\beta(\mathbf{r}_2) + \\ &- \sum_{a=1}^{N_\alpha} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \psi_a^\alpha(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_a^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \phi_\nu(\mathbf{r}_2) = \\ &= (\mu|h|\nu) + \sum_{a=1}^{N_\alpha} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\lambda a}^{\alpha*} C_{\sigma a}^\alpha (\mu\nu|\lambda\sigma) + \\ &\quad \sum_{a=1}^{N_\beta} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\lambda a}^{\beta*} C_{\sigma a}^\beta (\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{a=1}^{N_\alpha} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\lambda a}^{\alpha*} C_{\sigma a}^\alpha (\mu\sigma|\lambda\nu) \end{aligned}$$

Adesso introduciamo le densità di carica per ottenere

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^\alpha &= (\mu|h|\nu) + \sum_{\lambda,\sigma} \left(P_{\sigma\lambda}^\alpha + P_{\sigma\lambda}^\beta \right) (\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda}^\alpha (\mu\sigma|\lambda\nu) = \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda}^\alpha (\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda}^\alpha (\mu\sigma|\lambda\nu) \\ &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda}^\alpha \{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu) \} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda}^\beta (\mu\nu|\lambda\sigma) \end{aligned}$$

scambiando α e β si ottiene l'espressione per \mathbb{F}^β .

SCF La procedura SCF per la risoluzione delle equazioni di Pople-Nesbet è la stessa di quella per la soluzione delle equazioni di Roothan. Si tratta di inserire nell'espressione per \mathbb{F}^α e \mathbb{F}^β due densità di carica \mathbb{P}^α e \mathbb{P}^β di prova. Con queste si calcolano gli autovettori di \mathbb{F}^α e \mathbb{F}^β da cui si derivano le nuove matrici densità e si procede iterativamente.

Quando si considerano molecole in cui $N_\alpha = N_\beta$, può accadere che esistano due diverse soluzioni alle equazioni di Pople-Nesbet. Una delle due è data da $\mathbb{P}^\alpha = \mathbb{P}^\beta$ e rappresenta la stessa soluzione che si otterrebbe usando le equazioni di Roothan.

In una procedura SCF si ottiene la soluzione ristretta partendo da $\mathbb{P}^\alpha = \mathbb{P}^\beta$, mentre non è detto che se si scelgono due densità diverse, non si finisca nuovamente nella soluzione ristretta.

II.7.5 Esempi di uso del formalismo UHF

Radicale metile: CH₃

Se consideriamo la molecola di CH₃ abbiamo chiaramente che gli elettroni di legame si dispongono su orbitali a simmetria cilindrica (derivano dalla sovrapposizione di orbitali s e p lungo l'asse internucleare), cioè di tipo σ , così come tutti gli elettroni interni. Resta un elettrone di valenza spaiato sul carbonio e questo giace su un orbitale p_z , dunque, di tipo π (antisimmetrici rispetto alla riflessione sul piano molecolare).

Nel formalismo ristretto, tutti gli elettroni di tipo σ sono accoppiati, perciò dividono (a coppie) gli stessi orbitali molecolari, sicché non contribuiscono alla densità di spin. Dunque, se ψ_π è la funzione d'onda che descrive l'orbitale dell'elettrone spaiato concludiamo

$$\rho^S(\mathbf{r}) = |\psi_\pi(\mathbf{r})|^2.$$

Poiché un'orbitale di tipo π è dispari per riflessione rispetto al piano molecolare, si conclude che sul piano molecolare $\rho^S = 0$.

Sperimentalmente (dallo studio dell'ESR) si rinviene invece che $\rho^S(\mathbf{R}_H) < 0$ e $\rho^S(\mathbf{R}_C) > 0$. Questo significa che il formalismo ristretto è inadeguato alla descrizione del fenomeno in esame. Ovviamente, il formalismo non ristretto non presenta questo problema, perché spin up e down hanno orbitali molecolari diversi di modo che la ρ^S non è data solo dal contributo dell'elettrone spaiato. Sebbene nell'UHF non si abbia accordo quantitativo (a causa del fatto che si usano funzioni gaussiane per andare a misurare quantità vicine ai nuclei e li sarebbero più indicate le funzioni di Slater), si riscontrano proprio le disequaglianze $\rho^S(\mathbf{R}_H) < 0$ e $\rho^S(\mathbf{R}_C) > 0$:

Base	$\rho^S(\mathbf{R}_H)$	$\rho^S(\mathbf{R}_C)$
STO-3G	-0.0340	0.2480
4-31G	-0.0339	0.2343
6-31G*	-0.0303	0.1989
631G**	-0.0296	0.1960
sperimentale	-0.0145	0.095

Potenziali di ionizzazione della molecola di azoto

Avevamo visto che nel formalismo ristretto, diversamente dal monossido di carbonio e dell'idrogeno, la molecola di azoto presentava potenziali di ionizzazione anche qualitativamente diversi dai valori sperimentali.

Dal punto di vista chimico, la molecola di azoto si forma tramite la sovrapposizione degli orbitali $2p$ (legame triplo, come testimonia la formula di Lewis). Ne viene che gli elettroni di valenza (i sei che occupano gli orbitali $2p$ nei due atomi) si dispongono su tre orbitali molecolari: due di tipo π (dovuti alla sovrapposizione degli orbitali p_y e p_z) e uno di tipo σ (dovuto alla sovrapposizione degli orbitali p_x). Nel calcolo ristretto, a parte il fortunato caso della base STO-3G, si ottiene che l'orbitale di tipo σ ha energia minore degli orbitali di tipo π . Da questo seguirebbe, contrariamente al dato sperimentale, che il potenziale di ionizzazione per rimuovere l'elettrone nell'orbitale di tipo σ è più grande del potenziale di ionizzazione per rimuovere l'elettrone nell'orbitale di tipo π .

Ora, togliendo l'elettrone dall'orbitale di tipo σ , si ottiene uno ione N_2^+ nello stato $^2\Sigma_g$ (2 è la molteplicità di spin, Σ sta per la simmetria dell'orbitale molecolare e g per la sua parità). Invece, togliendo l'elettrone dall'orbitale di tipo π , si ottiene lo ione N_2^+ nello stato di doppietto $^2\Pi_u$.

Rilasciando l'approssimazione di Koopmans, abbiamo

$$\begin{aligned} \text{IP}(\sigma) &= E_0(N_2^+(^2\Sigma_g)) - E_0(N_2) \\ \text{IP}(\pi) &= E_0(N_2^+(^2\Pi_u)) - E_0(N_2) \end{aligned}$$

da cui, nel formalismo ristretto abbiamo che $E_0(N_2^+(^2\Sigma_g)) < E_0(N_2^+(^2\Pi_u))$. Nel formalismo ristretto trascuriamo sia l'energia di correlazione che l'energia di rilassamento (cioè adoperiamo per i sistemi nello stato finale gli stessi orbitali dei sistemi iniziali). Nel formalismo non ristretto si procede a ricalcolare daccapo i valori di $E_0(N_2^+(^2\Sigma_g))$ e $E_0(N_2^+(^2\Pi_u))$, sicché si elimina l'errore dovuto al rilassamento, ma non quello dovuto alla correlazione. In quest'esempio, la correlazione è rilevante, infatti, anche il calcolo non ristretto porta all'erronea previsione

$$E_0(N_2^+(^2\Sigma_g)) = -108.36 > E_0(N_2^+(^2\Sigma_g)) = -108.37855$$

ossia

$$\text{IP}(\sigma) = 0.576 > \text{IP}(\pi) = 0.564$$

contro il dato sperimentale

$$\text{IP}(\sigma) = 0.573 < \text{IP}(\pi) = 0.624.$$

Tutti i dati sono stati calcolati usando una base 6-31G*.

Ossigeno

La nostra teoria spiega pure il perché l'ossigeno è paramagnetico, pur avendo un numero pari di elettroni. Si ottiene in effetti che gli ultimi due elettroni devono disporsi su due orbitali degeneri in energia di tipo π con spin concordi, in modo da formare un tripletto di spin.

II.7.6 Il problema della dissociazione della molecola di idrogeno

Abbiamo visto che il formalismo ristretto non rende conto in modo corretto della dissociazione

della molecola di idrogeno. Infatti, per distanze di legame molto grandi è irrealistico pensare che i due elettroni continuino ad occupare il medesimo orbitale molecolare, visto che il prodotto della dissociazione della molecola H_2 è dato da due atomi di idrogeno.

Formalismo ristretto

Scelta la base minimale per il problema dell'idrogeno (due funzioni STO-3G di tipo $1s$ centrate sui due nuclei), ϕ_1 e ϕ_2 , nel formalismo ristretto la soluzione HF per gli orbitali molecolari è la seguente

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2)\end{aligned}$$

con lo stato fondamentale che è dato dal determinante di Slater $|\psi_0\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1\rangle$.

Per $R \rightarrow +\infty$, l'integrale di sovrapposizione $S \rightarrow 0$, perciò ambedue gli elettroni vengono ad occupare l'orbitale molecolare

$$\frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2}},$$

la qual cosa è assurda. In effetti, una teoria corretta dovrebbe prevedere un determinante di Slater del tipo $|\phi_1 \bar{\phi}_2\rangle$.

Formalismo non ristretto

Risolviamo il problema HF nel formalismo non ristretto utilizzando la base minimale ϕ_1, ϕ_2 . Possiamo esprimere i due orbitali molecolari soluzione del problema per ogni spin, $\psi_i^\alpha, \psi_i^\beta$, $i \in J_2$, come combinazioni lineari di ψ_1 e ψ_2 anziché di ϕ_1 e ϕ_2 . Visto che vogliamo che per $R \rightarrow +\infty$ sia $\psi_1^\alpha = \phi_1$ e $\psi_1^\beta = \phi_2$, imponiamo che $\psi_1^\alpha(-\mathbf{r}) = \psi_1^\beta(\mathbf{r})$, legando il parametro variazionale per il problema di spin α al parametro per il problema di spin β .

Calcolo variazionale dell'energia

In definitiva, ci resta un unico parametro libero ed abbiamo, per $\theta \in [0, \pi/4]$

$$\begin{aligned}\psi_1^\alpha(\mathbf{r}) &= \cos\theta\psi_1(\mathbf{r}) + \sin\theta\psi_2(\mathbf{r}) \\ \psi_1^\beta(\mathbf{r}) &= \cos\theta\psi_1(\mathbf{r}) - \sin\theta\psi_2(\mathbf{r})\end{aligned}$$

sicché, l'ortonormalità reca

$$\begin{aligned}\psi_2^\alpha(\mathbf{r}) &= -\sin\theta\psi_1(\mathbf{r}) + \cos\theta\psi_2(\mathbf{r}) \\ \psi_2^\beta(\mathbf{r}) &= \sin\theta\psi_1(\mathbf{r}) + \cos\theta\psi_2(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Se vogliamo ottenere l'espansione in termini di ϕ_1 e ϕ_2 abbiamo

$$\begin{aligned}\psi_1^\alpha &= \frac{\cos\theta}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_1 + \phi_2) + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_1 - \phi_2) = \\ &= \left(\frac{\cos\theta}{\sqrt{2(1+S)}} + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2(1-S)}} \right) \phi_1 + \left(\frac{\cos\theta}{\sqrt{2(1+S)}} - \frac{\sin\theta}{\sqrt{2(1-S)}} \right) \phi_2 \\ \psi_1^\beta &= \left(\frac{\cos\theta}{\sqrt{2(1+S)}} - \frac{\sin\theta}{\sqrt{2(1-S)}} \right) \phi_1 + \left(\frac{\cos\theta}{\sqrt{2(1+S)}} + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2(1-S)}} \right) \phi_2\end{aligned}$$

Se $\theta = 0$ si ricade nella RHF. Per $R \rightarrow +\infty$ ci aspettiamo $\theta \rightarrow \pi/4$ visto che $S \rightarrow 0$.

Andiamo a calcolare E_0 su $\psi_0 = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta\rangle$, poiché si hanno solo due spin discordi, non compaiono integrali di scambio e si ha

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta + \left(\psi_1^\alpha \psi_1^\alpha \middle| \psi_1^\beta \psi_1^\beta \right).$$

Poiché l'operatore h è pari, connette solo elementi con eguale parità perciò

$$\begin{aligned}h_{11}^\alpha &= (\cos\theta\psi_1 + \sin\theta\psi_2 | h | \cos\theta\psi_1 + \sin\theta\psi_2) = \cos^2\theta(\psi_1 | h | \psi_1) + \sin^2\theta(\psi_1 | h | \psi_1) \\ h_{11}^\beta &= (\cos\theta\psi_1 - \sin\theta\psi_2 | h | \cos\theta\psi_1 - \sin\theta\psi_2) = \cos^2\theta(\psi_1 | h | \psi_1) + \sin^2\theta(\psi_1 | h | \psi_1) \\ h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta &= 2\cos^2\theta h_{11} + 2\sin^2\theta h_{22}.\end{aligned}$$

Passiamo a calcolare

$$\begin{aligned}
\left(\psi_1^\alpha \psi_1^\alpha \left| \psi_1^\beta \psi_1^\beta \right. \right) &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\cos \theta \psi_1(\mathbf{r}_1) + \sin \theta \psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\cos \theta \psi_1(\mathbf{r}_2) - \sin \theta \psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 = \\
&= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\cos^2 \theta \psi_1^2(\mathbf{r}_1) + 2 \cos \theta \sin \theta \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_1) + \sin^2 \theta \psi_2^2(\mathbf{r}_1) \right) \frac{1}{r_{12}} \cdot \\
&\quad \left(\cos^2 \theta \psi_1^2(\mathbf{r}_2) - 2 \cos \theta \sin \theta \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_2) + \sin^2 \theta \psi_2^2(\mathbf{r}_2) \right) \\
&= \cos^4 \theta (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) + \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\psi_1 \psi_1 | \psi_2 \psi_2) \\
&\quad - 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\psi_1 \psi_2 | \psi_1 \psi_2) + \cos^2 \theta \sin^2 \theta (\psi_2 \psi_2 | \psi_1 \psi_1) \\
&\quad + \sin^4 \theta (\psi_2 \psi_2 | \psi_2 \psi_2)
\end{aligned}$$

dove i termini del tipo $(\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_2)$ non compaiono perché integrali a integrande dispari. Ne viene che

$$\begin{aligned}
\left(\psi_1^\alpha \psi_1^\alpha \left| \psi_1^\beta \psi_1^\beta \right. \right) &= \cos^4 \theta J_{11} + \sin^4 \theta J_{22} - 4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta K_{12} + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta J_{12} = \\
&= \cos^4 \theta J_{11} + \sin^4 \theta J_{22} + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (J_{12} - 2K_{12})
\end{aligned}$$

Infine,

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = 2 \cos^2 \theta h_{11} + 2 \sin^2 \theta h_{22} + \cos^4 \theta J_{11} + \sin^4 \theta J_{22} + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta (J_{12} - 2K_{12}).$$

**Calcolo
dell'energia
minima in θ**

Per $\theta = 0$ abbiamo correttamente il valore ristretto

$$E_0 = 2h_{11} + J_{11}.$$

Vogliamo vedere quale è il valore minimo di E_0 . Derivando in θ abbiamo

$$\begin{aligned}
\frac{dE_0}{d\theta} &= -2 \sin \theta \cos \theta h_{11} + 2 \sin \theta \cos \theta h_{22} - 4 \sin \theta \cos^3 \theta J_{11} + \\
&\quad + (4 \sin \theta \cos^3 \theta - 4 \sin^3 \theta \cos \theta) (J_{12} - 2K_{12}) + 4 \sin^3 \theta \cos \theta J_{22} \\
&= \sin(2\theta) \{ h_{22} - h_{11} - 2 \cos^2 \theta J_{11} + 2 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (J_{12} - 2K_{12}) + 2 \sin^2 \theta J_{22} \}
\end{aligned}$$

L'espressione si annulla certamente per $\theta = 0$. L'altra soluzione reca

$$h_{22} - h_{11} - 2 \cos^2 \theta J_{11} + 2 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (J_{12} - 2K_{12}) + 2J_{22} - 2 \cos^2 \theta J_{22} = 0$$

cioè

$$\begin{aligned}
-2 \cos^2 \theta J_{11} + 4 \cos^2 \theta (J_{12} - 2K_{12}) - 2 \cos^2 \theta J_{22} &= h_{11} - h_{22} - 2J_{22} + 2(J_{12} - 2K_{12}) \\
\cos^2 \theta &= -\frac{1}{2} \frac{h_{11} - h_{22} - 2J_{22} + 2(J_{12} - 2K_{12})}{J_{11} - 2(J_{12} - 2K_{12}) + J_{22}}
\end{aligned}$$

Se esiste $\bar{\theta}$ che risolve l'ultima equazione esso può essere un massimo oppure un minimo. Ebbene, esiste R_0 , distanza internucleare, tale che per $R < R_0$, $\bar{\theta}$ non esiste neppure e la soluzione è la RHF, $\theta = 0$; per $R > R_0$, invece, $\bar{\theta}$ esiste ed è un minimo, sicché l'energia è $E_0(\bar{\theta})$.

**Andamento
a $R \rightarrow +\infty$**

Per $R \rightarrow +\infty$, $\cos^2 \bar{\theta} = 1/2$, da cui $\theta = \pi/4$, sicché $\psi_1^\alpha \rightarrow \phi_1$ e $\psi_1^\beta \rightarrow \phi_2$, dunque

$$E_0 = (\phi_1 | h | \phi_1) + (\phi_2 | h | \phi_2) = 2E(\text{H})$$

come doveva. Il fatto che $\cos^2 \bar{\theta} \rightarrow 1/2$ è dovuto al fatto che ϕ_1 e ϕ_2 hanno supporti diversi e che h è locale, perciò

$$\begin{aligned}
(\phi_1 \pm \phi_2 | h | \phi_1 \pm \phi_2) &= (\phi_1 | h | \phi_1) + (\phi_2 | h | \phi_2) \Rightarrow h_{11} = h_{22} \\
J_{12} &\rightarrow 0, \quad K_{12} \rightarrow 0,
\end{aligned}$$

infine, visto che i doppi prodotti si annullano, $J_{22} = J_{11}$.

L'unico problema che resta è che la funzione d'onda predetta dalla UHF per $R \rightarrow +\infty$, $|\phi_1 \bar{\phi}_2\rangle$ non è un singoletto di spin.

Interazione di configurazione

In questo come nei due seguenti capitoli ci occupiamo di metodi che partendo dalla procedura Hartree-Fock ne migliorano i risultati. In primo luogo, esaminiamo l'interazione di configurazione (CI) che consiste nell'approssimare la funzione d'onda con un certo numero determinanti di Slater, anziché riguardarla come singolo determinante come si fa nella determinazione del fondamentale HF. L'energia del fondamentale che si ottiene con il metodo CI è, dunque, minore di quella HF. L'introduzione di funzioni d'onda a più determinanti introduce termini di correlazione tra gli elettroni.

III.1 Il metodo dell'interazione di configurazione

III.1.1 Idee della CI e matrice full CI

Energia di correlazione

La filosofia della CI è quella di considerare un'espansione sui determinanti di Slater eccitati prodotti dall'HF della funzione d'onda reale dello stato fondamentale della hamiltoniana elettronica. Quello che si ottiene è una funzione d'onda a multiconfigurazione nella quale gli elettroni sono correlati. Dunque, la correzione che si ottiene al fondamentale HF E_0 considerando funzioni d'onda a multiconfigurazione tiene conto della correlazione elettronica e si dice allora **energia di correlazione**. Se \mathcal{E}_0 è il valore esatto del fondamentale, definiamo l'energia di correlazione come

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_0 < 0,$$

la CI consente di dare una stima (per difetto, in modulo) dell'energia di correlazione.

Espansione del fondamentale sui determinanti HF

Risolve le equazioni di Hartree-Fock su una base di K funzioni, otteniamo $2K$ spin orbitali indipendenti coi quali possiamo costruire

$$\binom{2K}{N}$$

determinanti di Slater indipendenti. Abbiamo imparato a classificare tali determinanti in base al numero di spin orbitali eccitati che vi compaiono. Se $|\Phi_0\rangle$ è il fondamentale esatto per la hamiltoniana elettronica \mathfrak{H} , abbiamo

$$\mathfrak{H}|\Phi_0\rangle = \mathcal{E}_0|\Phi_0\rangle$$

e possiamo provare a espandere $|\Phi_0\rangle$ sui determinanti di Slater di cui sopra. Abbiamo

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_a \sum_r c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots,$$

se con $|S\rangle$, $|D\rangle$, $|T\rangle$... indichiamo i determinanti singolarmente, doppiamente, triplamente... eccitati, abbiamo

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\psi_0\rangle + |S\rangle + |D\rangle + |T\rangle + |Q\rangle + \dots$$

Il numero di determinanti singolarmente eccitati che compaiono nell'espansione si calcola come segue: possiamo sostituire ogni χ_a , $a \in J_N$, con $2K - N$ determinanti, perciò abbiamo

$N(2K - N)$ termini in $|S\rangle$. Per ognuna delle

$$\binom{N}{2}$$

coppie $a < b \in J_N$, possiamo scegliere una delle

$$\binom{2K - N}{2}$$

coppie $N < r < s$, sicché in $|D\rangle$ compaiono

$$\binom{N}{2} \binom{2K - N}{2}$$

addendi.

In generale, il termine $|n\rangle$ include

$$\binom{N}{n} \binom{2K - N}{n}$$

determinanti n -eccitati.

Matrice full CI

Una full CI consiste nel calcolo variazionale dell'energia sull'espansione di $|\Phi_0\rangle$ estesa a tutti i $\binom{2K}{N}$ determinanti costruibili a seguito di una HF. Il calcolo variazionale, come dimostrato, è equivalente al calcolo dell'autovalore minimo della matrice calcolata con \mathfrak{H} sulla base di tutti i determinanti di Slater detti. Anche dal punto di vista computazionale una full CI è spesso impensabile: si pensi a una molecola semplice quale l'acqua descritta in una base minimale: $K = 7$, $N = 10$ perciò una full CI corrisponde a un calcolo su una matrice 1001×1001 .

La matrice calcolata con \mathfrak{H} sulla base dei determinanti di Slater provenienti da un HF si dice **matrice full CI**. Si tratta di una matrice sparsa, in cui cioè compaiono molti zeri (purtroppo non abbastanza!).

Per il calcolo della matrice full CI dobbiamo ricordare che ψ_0 non è connesso a $|S\rangle$ grazie al teorema di Brillouin. Inoltre \mathfrak{H} connette solo elementi che non differiscano per più di due determinanti di Slater (e questo spiega la presenza dei tanti elementi nulli). ψ_0 interagisce (ha elementi di matrice non nulli) solo con $|D\rangle$ perciò possiamo aspettarci che il contributo dominante all'energia CI venga da $|D\rangle$. Tuttavia, gli altri termini interagiscono indirettamente con ψ_0 e sono molto importanti per la funzione d'onda e per il calcolo delle varie osservabili.

III.1.2 Espressione per l'energia di correlazione

Normalizzazione intermedia

Anziché normalizzare a 1 il vettore Φ_0 scegliamo la cosiddetta **normalizzazione intermedia** che consiste nel porre

$$\langle \Phi_0 | \psi_0 \rangle = 1$$

cioè $c_0 = 1$. In questo modo,

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{a,r} |c_a^r|^2 + \dots \geq 1.$$

Un'espressione per E_{corr}

Abbiamo

$$(\mathfrak{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = (\mathcal{E}_0 - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{\text{corr}} |\Phi_0\rangle.$$

Dunque, grazie alla normalizzazione intermedia

$$\langle \psi_0 | \mathfrak{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}}.$$

Ne abbiamo, usando le regole di selezione ben note e il teorema di Brillouin

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &= \langle \psi_0 | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_0 \rangle + \sum_a \sum_r c_a^r \langle \psi_0 | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_a^r \rangle + \sum_{a < b} \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \\ &= \sum_{a < b} \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle \end{aligned}$$

sicché, apparentemente, E_{corr} dipende solo dai determinanti doppiamente eccitati, il che non

è vero, dal momento che i c_{ab}^{rs} sono incogniti!

Per mostrare che c_{ab}^{rs} dipendono anche dagli altri determinanti, calcoliamo

$$\langle \psi_d^u | \mathfrak{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}} \langle \psi_d^u | \Phi_0 \rangle = E_{\text{corr}} c_d^u$$

da cui

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} c_d^u &= \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_0 \rangle + \sum_{a,r} c_a^r \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_a^r \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle + \\ &+ \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{abc}^{rst} \rangle \\ E_{\text{corr}} c_d^u &= \sum_{a,r} c_a^r \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_a^r \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \langle \psi_d^u | \mathfrak{H} | \psi_{abc}^{rst} \rangle \end{aligned}$$

e andando avanti di questo passo costruiamo un sistema di equazioni per i coefficienti dello sviluppo e per E_{corr} che, come si vede, non dipende solo dalle configurazioni doppiamente eccitate.

**L'esempio
della molecola
di idrogeno**

Già nel corso del primo capitolo abbiamo scritto la matrice full CI per la molecola di idrogeno in seguito a un calcolo HF su una base minimale. Torniamo a fare questo conto, però usando un metodo diverso. Poiché lo stato fondamentale esatto è un singoletto di spin, possiamo espanderlo in termini di configurazioni spin adattate di spin totale nullo. $|1 \bar{1}\rangle$ e $|2 \bar{2}\rangle$ sono già a spin nullo, per quanto concerne gli stati singolarmente eccitati dobbiamo passare alla combinazione lineare

$$|{}^1\psi_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 \bar{2}\rangle + |2 \bar{1}\rangle).$$

Allora

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_0\rangle + c |{}^1\psi_1^2\rangle + \gamma |2 \bar{2}\rangle.$$

Poiché $|\Phi_0\rangle$ ha simmetria gerade e $|{}^1\psi_1^2\rangle$ ungerade, si conclude $c = 0$, dunque

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_0\rangle + \gamma |2 \bar{2}\rangle.$$

Moltiplicando scalarmente per ψ_0 e $|2 \bar{2}\rangle$ l'equazione

$$\begin{aligned} (\mathfrak{H} - E_0) |\Phi_0\rangle &= E_{\text{corr}} |\Phi_0\rangle \\ (\mathfrak{H} - E_0) (|\psi_0\rangle + \gamma |2 \bar{2}\rangle) &= E_{\text{corr}} (|\psi_0\rangle + \gamma |2 \bar{2}\rangle) \end{aligned}$$

troviamo

$$\begin{cases} \gamma \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | 2 \bar{2} \rangle = E_{\text{corr}} \\ \langle 2 \bar{2} | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle + \gamma \langle 2 \bar{2} | \mathfrak{H} - E_0 | 2 \bar{2} \rangle = \gamma E_{\text{corr}} \end{cases}.$$

Ora, usando le regole di cui nel primo capitolo

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | 2 \bar{2} \rangle &= \langle 1 \bar{1} | 2 \bar{2} \rangle = \langle 1 \bar{1} | 2 \bar{2} \rangle - \langle 1 \bar{1} | \bar{2} 2 \rangle = \\ &= [1 2 | \bar{1} \bar{2}] - [1 \bar{2} | \bar{1} 2] = [1 2 | \bar{1} \bar{2}] = \\ &= (1 2 | 1 2) = K_{12}; \\ \langle 2 \bar{2} | \mathfrak{H} - E_0 | 2 \bar{2} \rangle &= 2h_{22} + J_{22} - E_0 = 2(h_{22} - h_{11}) + J_{22} - J_{11} \end{aligned}$$

sicché

$$\begin{cases} \gamma K_{12} = E_{\text{corr}} \\ K_{12} + 2\gamma(h_{22} - h_{11}) + \gamma(J_{22} - J_{11}) = \gamma E_{\text{corr}} \end{cases}$$

da cui

$$\begin{aligned} K_{12} + \frac{E_{\text{corr}}}{K_{12}} [2(h_{22} - h_{11}) + (J_{22} - J_{11})] - \frac{E_{\text{corr}}^2}{K_{12}} &= 0 \\ E_{\text{corr}}^2 - E_{\text{corr}} [2(h_{22} - h_{11}) + (J_{22} - J_{11})] - K_{12}^2 &= 0 \\ E_{\text{corr}}^2 - 2aE_{\text{corr}} - K_{12}^2 &= 0 \end{aligned}$$

cioè

$$E_{\text{corr}} = a \pm \sqrt{a^2 + K_{12}^2}.$$

Poiché $\mathcal{E}_0 = E_{\text{corr}} + E_0$ l'energia del fondamentale dovrà essere il valore più piccolo tra i due trovati, cioè

$$E_{\text{corr}} = a - \sqrt{a^2 + K_{12}^2}.$$

Per $R \rightarrow +\infty$ $a \rightarrow 0$ e $E_{\text{corr}} \rightarrow -K_{12}$. Visto che $\psi_1 \rightarrow (\phi_1 + \phi_2)/\sqrt{2}$ e $\psi_2 \rightarrow (\phi_1 - \phi_2)/\sqrt{2}$ abbiamo

$$K_{12} = \frac{1}{4} \int (\phi_1^2(\mathbf{r}_1) - \phi_2^2(\mathbf{r}_1)) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (\phi_1^2(\mathbf{r}_2) - \phi_2^2(\mathbf{r}_2)) \rightarrow \frac{1}{2} (\phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1)$$

sicché

$$E_0 + E_{\text{corr}} \rightarrow 2E(\text{H}).$$

Dunque, la full CI applicata ai risultati di un HF ristretto reca il giusto risultato per la dissociazione.

III.1.3 CI troncata

Come detto è praticamente impossibile operare full CI, perché anche con molecole semplici si finisce con l'aver matrici a milioni di entrate. Occorre allora troncare la CI agli stati m -eccitati.

SDCI e DCI Un modo è quello di considerare l'espansione di Φ_0 sugli stati singolarmente e doppiamente eccitati, SDCI, oppure sui soli doppiamente eccitati, DCI, essendo il contributo all'energia di correlazione (ma non alla densità di carica) degli stati singolarmente eccitati molto piccolo.

DCI Andiamo, dunque, a vedere come si procede per ottenere una DCI. La funzione di prova con normalizzazione intermedia risulta

$$|\Phi_{\text{DCI}}\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\psi_{cd}^{tu}\rangle.$$

Abbiamo

$$(\mathfrak{H} - E_0) \left(|\psi_0\rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\psi_{cd}^{tu}\rangle \right) = E_{\text{corr}} \left(|\psi_0\rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} |\psi_{cd}^{tu}\rangle \right)$$

da cui, moltiplicando scalarmente per i vettori che compaiono nell'equazione

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_{cd}^{tu} \rangle &= E_{\text{corr}} \\ \langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} c_{cd}^{tu} \langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle &= c_{ab}^{rs} E_{\text{corr}} \end{aligned}$$

Introduciamo il vettore

$$\mathbb{B}_{ab}^{rs} \equiv \langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle$$

che rappresenta la colonna corrispondente a ψ_0 della matrice \mathfrak{H} nella DCI. Introduciamo anche la matrice

$$\mathbb{D}_{abcd}^{rstu} \equiv \langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle$$

che rappresenta il blocco della matrice $\mathfrak{H} - E_0$ DCI tra gli elementi doppiamente eccitati. In questo modo, definito pure il vettore

$$\mathbb{C}_{ab}^{rs} = c_{ab}^{rs},$$

otteniamo

$$\mathbb{B}^\dagger \mathbb{C} = E_{\text{corr}}$$

$$\mathbb{B} + \mathbb{D}\mathbb{C} = E_{\text{corr}}\mathbb{C}$$

sicché

$$\begin{aligned} (\mathbb{D} - E_{\text{corr}}\mathbb{I})\mathbb{C} &= -\mathbb{B} \\ \mathbb{C} &= -(\mathbb{D} - E_{\text{corr}}\mathbb{I})^{-1}\mathbb{B}, \end{aligned}$$

infine

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &= -\mathbb{B}^\dagger (\mathbb{D} - E_{\text{corr}}\mathbb{I})^{-1} \mathbb{B} \\ &= -\sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} B_{ab}^{rs*} (\mathbb{D} - E_{\text{corr}}\mathbb{I})^{-1}{}^{rs\,tu} B_{cd}^{tu} \end{aligned}$$

che si risolve iterativamente, partendo da $E_{\text{corr}}^{(0)} = 0$.

Ulteriore approssimazione per E_{corr}

Supponendo che nella \mathbb{D} gli elementi fuori diagonale siano trascurabili,

$$(\mathbb{D})_{abcd}^{-1rs\,tu} = \frac{\delta_{ac}\delta_{bd}\delta_{rt}\delta_{su}}{\langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle}$$

in questo modo

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &\approx -\sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} B_{ab}^{rs*} \frac{\delta_{ac}\delta_{bd}\delta_{rt}\delta_{su}}{\langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{cd}^{tu} \rangle} B_{cd}^{tu} = \\ &= -\sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_{ab}^{rs} | \mathfrak{H} - E_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle}. \end{aligned}$$

III.1.4 Esempi

Vediamo alcuni dati che si ricavano usando l'interazione di configurazione.

Energia di correlazione per la molecola di idrogeno

Cominciamo dall'energia di correlazione della molecola di idrogeno

Base	E_{corr} (DCI)	E_{corr} (SDCI)
STO-3G	-0.02056	-0.02056
4-31G	-0.02487	-0.02494
6-31G**	-0.03373	-0.03387
40 funzioni	-0.03954	-0.03959
$E_{\text{sper}} - E_0$ (lim HF)	-0.04009	

Ovviamente DCI e SDCI coincidono nella base minimale STO-3G (e coincidono con la full CI), perché i determinanti singolarmente eccitati, essendo dispari, non contribuiscono. Poiché l'idrogeno è un sistema a due elettroni la SDCI coincide con la full CI.

Acqua Usando una base 39-STO, 5s (5), 4p (12), 2d (10) sull'ossigeno e 3s (3 × 2), 1p (3 × 2) sull'idrogeno (totale 39 funzioni) per descrivere l'acqua otteniamo

	E_{corr}
DCI	-0.02740
SDCI	-0.2756
Full CI stimata	-0.296
$E_{\text{sper}} - E_0$ (lim HF)	-0.37

Molecola di azoto

La CI, pur non dando ancora risultati numericamente buoni, riesce finalmente a ristabilire il giusto ordine dei potenziali di ionizzazione per la molecola di azoto

IP	Koopmans'	SDCI	sperimentale
σ	0.635	0.580	0.573
π	0.615	0.610	0.624

Momenti di dipolo e importanza delle singolarmente eccitate

Come detto i determinanti singolarmente eccitati sono importanti nella distribuzione di carica come si vede esaminando questa tabella per il momento di dipolo del monossido di carbonio

	μ	Energia
SCF	-0.108	-112.788
SCF+138DCI	-0.068	-113.016
SCF+200DCI	-0.072	-113.034
SCF+62SCI+138DCI	0.030	-113.18
sperimentale	0.040	

III.2 Limiti del metodo CI

Uno degli scopi per i quali si usano i modelli approssimati fin qui discussi è quello di calcolare le energie che si liberano durante una reazione chimica $A + B \rightarrow C$. Allo scopo di avere un risultato coerente per lo studio dell'energia della reazione, è necessario che i metodi approssimativi usati sui reagenti abbiano la stessa accuratezza di quelli usati sui prodotti.

Size consistency

In altre parole, un requisito essenziale per un metodi di approssimazione è quello di soddisfare la cosiddetta **size consistency** cioè dare la medesima accuratezza al variare del numero di elettroni che compaiono nel sistema.

Una definizione formale della size consistency è la seguente: poniamo di voler calcolare l'energia di una supermolecola (dimero) fatta da due molecole non interagenti (monomero), ebbene il metodo che usiamo è **size consistent** se e solo se l'energia della supermolecola è eguale alla somma delle energie dei monomeri calcolate usando ancora il metodo di approssimazione in questione.

Una definizione più generale di metodo size consistent richiede che per numero di costituenti elementari N che tende a infinito, l'energia totale scali come N .

CI e size consistency

Il metodo Hartree-Fock rispetta il criterio della size consistency se la supermolecola è composta da due molecole a guscio chiuso (per i sistemi a guscio aperto, si pensi all'idrogeno, bisogna passare al formalismo non ristretto). Anche l'approccio full CI rispetta il criterio della size consistency, ma altrettanto non si può dire per una CI troncata. Consideriamo ad esempio la tecnica DCI su un sistema di due molecole di idrogeno. Nelle energie dei due monomeri compaiono i contributi dalla situazione in cui entrambi sono doppiamente eccitati. Nella DCI sul dimero questo contributo non viene considerato, perché, per il dimero esso rappresenta uno stato quadruplamente eccitato. Il problema della size consistency è la limitazione maggiore di cui è affetto il metodo CI.

Supermolecola di idrogeno

Consideriamo l'esempio del dimero formato da due molecole di idrogeno a distanza infinita e studiamone gli aspetti quantitativa.

Il metodo HF in base minimale porta a considerare due funzioni, ψ_1 e ψ_2 per ciascuna molecola, di modo che il fondamentale HF è $|\psi_0\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle$. L'energia della supermolecola vale, come si ottiene subito dalle regole di cui nel primo capitolo,

$$E_0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle = 4h_{11} + 2J_{11} = 2E(\text{H}_2)$$

e come si vede l'HF rispetta il criterio della size consistency.

Vediamo che succede se passiamo a un DCI. Come sappiamo

$$E_{\text{corr}} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle$$

d'altra parte non tutti gli stati doppiamente eccitati hanno elemento di matrice non nullo, anzi, gli unici stati connessi a ψ_0 da \mathfrak{H} sono

$$|2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle, \quad |1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2\rangle$$

infatti, stati del tipo

$$|1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle$$

sono centrati nelle variabili \mathbf{r}_3 e \mathbf{r}_4 su una molecola, \mathfrak{H} è locale e non ne cambia il supporto, e

sono integrati su stati che hanno supporto in \mathbf{r}_3 e \mathbf{r}_4 sull'altra molecola; stati del tipo

$$|1_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{2}_2\rangle$$

portano contributo nullo per il teorema di Brillouin, dal momento che la hamiltoniana è separata. Dunque, considerando solo gli autostati di spin lungo z nullo, quale è Φ_0 ,

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &= c_1 \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 \rangle + c_2 \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle = \\ &= c_1 \langle 1_1 \bar{1}_1 | 2_1 \bar{2}_1 \rangle + c_2 \langle 1_2 \bar{1}_2 | 2_2 \bar{2}_2 \rangle = \\ &= (c_1 + c_2) \langle 1 \bar{1} | 2 \bar{2} \rangle = (c_1 + c_2) \{ [1 2 | \bar{1} \bar{2}] - [1 \bar{1} | 2 \bar{2}] \} = \\ &= (c_1 + c_2) (1 2 | 1 2) = (c_1 + c_2) (1 2 | 2 1) = (c_1 + c_2) K_{12} \end{aligned}$$

Per trovare c_1 e c_2 moltiplichiamo scalarmente per i due stati eccitati l'equazione

$$(\mathfrak{H} - E_0) |\psi_0\rangle + c_1 (\mathfrak{H} - E_0) \left| \psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} \right\rangle + c_2 (\mathfrak{H} - E_0) \left| \psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \right\rangle = E_{\text{corr}} \left\{ |\psi_0\rangle + c_1 \left| \psi_{1_1 \bar{1}_1}^{2_1 \bar{2}_1} \right\rangle + c_2 \left| \psi_{1_2 \bar{1}_2}^{2_2 \bar{2}_2} \right\rangle \right\}$$

troviamo, poiché i determinanti eccitati non sono connessi essendo formati da determinanti con quattro spin orbitali diversi,

$$\begin{aligned} c_1 E_{\text{corr}} &= K_{12} + c_1 (2h_{22} + J_{22} + 2h_{11} + J_{11} - E_0) \\ c_2 E_{\text{corr}} &= K_{12} + c_2 (2h_{22} + J_{22} + 2h_{11} + J_{11} - E_0) \end{aligned}$$

cioè, essendo $E_0 = 4h_{11} + 2J_{11}$,

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &= (c_1 + c_2) K_{12} \\ c_1 E_{\text{corr}} &= K_{12} + c_1 (2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} - J_{11}) \\ c_2 E_{\text{corr}} &= K_{12} + c_2 (2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} - J_{11}) \end{aligned}$$

introdotto $2a \equiv 2h_{22} + J_{22} - 2h_{11} - J_{11}$, abbiamo

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{K_{12}}{E_{\text{corr}} - 2a} = c_2 \\ E_{\text{corr}}^2 - 2a E_{\text{corr}} - 2K_{12}^2 &= 0 \end{aligned}$$

sicché

$${}^2 E_{\text{corr}} = a - \sqrt{a^2 + 2K_{12}^2}$$

contro il risultato per la singola molecola che non è la metà

$${}^1 E_{\text{corr}} = a - \sqrt{a^2 + K_{12}^2}.$$

Se si passa a considerare N molecole otteniamo

$${}^N E_{\text{corr}} = a - \sqrt{a^2 + NK_{12}^2}$$

e

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{{}^N E_{\text{corr}}}{N} = 0 \neq {}^1 E_{\text{corr}}.$$

Se si tiene tronca alle interazioni quadruple, si possono ottenere CI adeguate per sistemi fino a 50 elettroni.

Teoria delle perturbazioni

In questo capitolo richiamiamo brevemente la teoria delle perturbazioni dello spettro di un operatore e poi ne vediamo le maggiori applicazioni alla chimica quantistica.

IV.1 Teoria di Rayleigh-Schrödinger delle perturbazioni

IV.1.1 Formalismo generale della PT

Hamiltoniana perturbata

Data una hamiltoniana \mathfrak{H} sia possibile scriverla come

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + V$$

con V piccolo (nel senso di Kato) rispetto ad \mathfrak{H}_0 . Supponiamo inoltre che lo spettro e gli autovettori di \mathfrak{H}_0 siano esattamente noti. Riguardiamo V come una perturbazione e andiamo a vedere che succede agli autovalori di \mathfrak{H} . Sia

$$\mathfrak{H}_0 = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$$

e poniamo

$$1 = \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle, \quad |\psi_n^0\rangle \equiv |n\rangle.$$

Supponiamo sia

$$\mathfrak{H} |\phi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\phi_i\rangle$$

con autovalori e autovettori incogniti.

Riconoscimento degli ordini di perturbazione

Moltiplichiamo la perturbazione V per λ , $\lambda \in [0, 1]$, alla fine porremo $\lambda = 1$, e supponiamo (si può dimostrare) che gli autovalori e gli autovettori di \mathfrak{H}_0 siano analitici in λ , allora

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_i &= E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots \\ |\phi_i\rangle &= |i\rangle + \lambda |\psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\psi_i^2\rangle + \dots \end{aligned}$$

Per i ϕ_i fissiamo la normalizzazione intermedia,

$$\langle i | \phi_i \rangle = 1$$

cioè

$$\begin{aligned} 1 + \lambda \langle i | \psi_i^1 \rangle + \lambda^2 \langle i | \psi_i^2 \rangle + \lambda^3 \langle i | \psi_i^3 \rangle + \dots &= 1 \\ \langle i | \psi_i^1 \rangle + \lambda \langle i | \psi_i^2 \rangle + \lambda^2 \langle i | \psi_i^3 \rangle + \dots &= 0 \end{aligned}$$

per ogni λ , infine,

$$\langle i | \psi_i^k \rangle = 0.$$

Abbiamo

$$(\mathfrak{H}_0 + \lambda V) [|i\rangle + \lambda |\psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\psi_i^2\rangle + \dots] = (E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots) [|i\rangle + \lambda |\psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\psi_i^2\rangle + \dots],$$

da cui, eguagliando gli ordini in λ

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}_0 |i\rangle &= E_i^0 |i\rangle \\ \mathfrak{H}_0 |\psi_i^1\rangle + V |i\rangle &= E_i^0 |\psi_i^1\rangle + E_i^1 |i\rangle \\ \mathfrak{H}_0 |\psi_i^2\rangle + V |\psi_i^1\rangle &= E_i^0 |\psi_i^2\rangle + E_i^1 |\psi_i^1\rangle + E_i^2 |i\rangle \\ \mathfrak{H}_0 |\psi_i^3\rangle + V |\psi_i^2\rangle &= E_i^0 |\psi_i^3\rangle + E_i^1 |\psi_i^2\rangle + E_i^2 |\psi_i^1\rangle + E_i^3 |i\rangle\end{aligned}$$

Primo ordine Moltiplichiamo scalarmente per $|i\rangle$ la seconda equazione,

$$\begin{aligned}\langle i | \mathfrak{H}_0 |\psi_i^1\rangle + \langle i | V |i\rangle &= E_i^1 \\ E_i^0 \langle i | \psi_i^1\rangle + \langle i | V |i\rangle &= E_i^1\end{aligned}$$

infine, il primo ordine è dato da

$$E_i^1 = \langle i | V |i\rangle.$$

Prendiamo la terza equazione e moltiplichiamola scalarmente per $|i\rangle$

$$\begin{aligned}\langle i | \mathfrak{H}_0 |\psi_i^2\rangle + \langle i | V |\psi_i^1\rangle &= E_i^2, \\ \langle i | V |\psi_i^1\rangle &= E_i^2\end{aligned}$$

se facciamo lo stesso con la quarta,

$$\langle i | V |\psi_i^2\rangle = E_i^3.$$

In generale, per $n \geq 1$,

$$\langle i | V |\psi_i^{n-1}\rangle = E_i^n.$$

Secondo ordine Ora, tornando alla seconda equazione

$$(E_i^0 - \mathfrak{H}_0) |\psi_i^1\rangle = (V - E_i^1) |i\rangle,$$

d'altra parte,

$$|\psi_i^1\rangle = \sum_n a_{ni}^1 |n\rangle$$

sicch 

$$\sum_n a_{ni}^1 (E_i^0 - E_n^0) |n\rangle = (V - E_i^1) |i\rangle,$$

moltiplichiamo scalarmente ambo i membri per $|m\rangle$ con $m \neq i$

$$a_{mi}^1 (E_i^0 - E_m^0) = \langle m | V |i\rangle,$$

l'equazione per $m = i$ riporta ancora al risultato per l'energia al primo ordine.

Dunque,

$$|\psi_i^1\rangle = \sum_{n \neq i} |n\rangle \frac{\langle n | V |i\rangle}{E_i^0 - E_n^0}.$$

Sostituendo nell'equazione per il secondo ordine dell'energia

$$E_i^2 = \langle i | V |\psi_i^1\rangle = \sum_{n \neq i} \frac{\langle i | V |n\rangle \langle n | V |i\rangle}{E_i^0 - E_n^0}.$$

Come si vede la correzione al secondo ordine dello stato fondamentale   negativa.

Terzo ordine Torniamo alla terza equazione,

$$(E_i^0 - \mathfrak{H}_0) |\psi_i^2\rangle = (V - E_i^1) |\psi_i^1\rangle - E_i^2 |i\rangle,$$

posto

$$|\psi_i^2\rangle = \sum_n a_{ni}^2 |n\rangle,$$

abbiamo

$$\sum_n a_{ni}^2 (E_i^0 - \mathfrak{H}_0) |n\rangle = (V - E_i^1) |\psi_i^1\rangle - E_i^2 |i\rangle,$$

moltiplicando scalarmente per $|n\rangle$, $n \neq i$

$$a_{ni}^2 (E_i^0 - E_n^0) = \langle n | V - E_i^1 | \psi_i^1 \rangle$$

da cui

$$\begin{aligned} |\psi_i^2\rangle &= \sum_{n \neq i} |n\rangle \frac{\langle n | V - E_i^1 | \psi_i^1 \rangle}{E_i^0 - E_n^0} = \sum_{n \neq i} \sum_{m \neq i} \frac{|n\rangle \langle n | V | m \rangle \langle m | \psi_i^1 \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)(E_i^0 - E_m^0)} - E_i^1 \sum_{n \neq i} \frac{|n\rangle \langle n | V | i \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \\ &= \sum_{n \neq i} \sum_{m \neq i} \frac{|n\rangle \langle n | V | m \rangle \langle m | V | i \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)(E_i^0 - E_m^0)} - \langle i | V | i \rangle \sum_{n \neq i} \frac{|n\rangle \langle n | V | i \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)^2}. \end{aligned}$$

Alla fine, abbiamo il terzo ordine nella energia

$$E_i^3 = \langle i | V | \psi_i^2 \rangle = \sum_{n \neq i} \sum_{m \neq i} \frac{\langle i | V | n \rangle \langle n | V | m \rangle \langle m | V | i \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)(E_i^0 - E_m^0)} - \sum_{n \neq i} \frac{\langle i | V | i \rangle \langle i | V | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)^2}.$$

IV.1.2 PT per sistemi a hamiltoniana separata

Consideriamo un sistema a N corpi descritto da una hamiltoniana separata del tipo

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + V$$

con

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_0 &= \sum_i h(i). \\ V &= \sum_i v(i). \end{aligned}$$

Se

$$h\varphi_i^0 = \varepsilon_i^0 \varphi_i^0,$$

allora il fondamentale di \mathfrak{H}_0 è dato da

$$\mathfrak{H}_0 |\psi_0\rangle = E_0^0 |\psi_0\rangle$$

con

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= |\varphi_1^0 \dots \varphi_N^0\rangle \\ E_0^0 &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^0 \end{aligned}$$

Applicando la teoria delle perturbazioni a $h' = h + v$ abbiamo

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^1 &= \langle \varphi_i^0 | v | \varphi_i^0 \rangle \\ \varepsilon_i^2 &= - \sum_{n \neq i} \frac{\langle \varphi_i^0 | v | \varphi_n^0 \rangle \langle \varphi_n^0 | v | \varphi_i^0 \rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0} = - \sum_{n \neq i} \frac{v_{in} v_{ni}}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0} \end{aligned}$$

Tornando agli autovalori di \mathfrak{H} abbiamo, per il fondamentale,

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + \dots \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^0 + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^1 + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 + \dots \end{aligned}$$

e

$$E_0^1 = \sum_{a=1}^N v_{aa}$$

$$E_0^2 = - \sum_{a=1}^N \sum_{n \neq a} \frac{v_{an} v_{na}}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_a^0} = - \sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a} \frac{v_{ab} v_{ba}}{\varepsilon_b^0 - \varepsilon_a^0} - \sum_{a=1}^N \sum_r \frac{v_{ar} v_{ra}}{\varepsilon_r^0 - \varepsilon_a^0}$$

Come si vede il secondo addendo è negativo essendo $\varepsilon_r^0 \geq \varepsilon_a^0$. Il primo addendo, invece, è nullo, essendo

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a} \frac{v_{ab} v_{ba}}{\varepsilon_b^0 - \varepsilon_a^0} = \sum_{b=1}^N \sum_{a \neq b} \frac{v_{ba} v_{ab}}{\varepsilon_a^0 - \varepsilon_b^0} = - \sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a} \frac{v_{ab} v_{ba}}{\varepsilon_b^0 - \varepsilon_a^0}.$$

Infine,

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a^0 + \sum_{a=1}^N v_{aa} + \sum_{a=1}^N \sum_r \frac{v_{ar} v_{ra}}{\varepsilon_a^0 - \varepsilon_r^0} + \dots$$

IV.2 Applicazioni della PT

In questa sezione vediamo le applicazioni della PT ai problemi di chimica quantistica trattati nei capitoli precedenti.

IV.2.1 Energia di correlazione

Come avevamo in parte visto nel secondo capitolo, possiamo riscrivere la hamiltoniana elettronica come

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + V$$

dove \mathfrak{H}_0 è la hamiltoniana di Fock data dalla somma degli operatori di Fock e i cui autovettori sono i determinanti di Slater $|\chi_a \chi_b \dots\rangle$, mentre

$$V = \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0 = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i h(i) - \sum_i V^{\text{HF}}(i) = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V^{\text{HF}}(i).$$

Abbiamo, come dimostrato,

$$\sum_{i < j} \langle \psi_0 | r_{ij}^{-1} | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle a b || r s \rangle = \langle a b | r s \rangle - \langle a b | s r \rangle$$

e

$$V^{\text{HF}}(1) \chi_j(\mathbf{x}_1) = \sum_b \langle b | r_{12}^{-1} | b \rangle \chi_j(\mathbf{x}_1) - \sum_b \langle b | r_{12}^{-1} | j \rangle \chi_b(\mathbf{x}_1)$$

sicché

$$\langle i | V^{\text{HF}} | j \rangle = V_{ij}^{\text{HF}} = \sum_b \langle i b | j b \rangle - \sum_b \langle i b | b j \rangle = \sum_b \langle i b || j b \rangle.$$

Primo ordine $|\psi_0\rangle$ è autovettore di \mathfrak{H}_0 all'autovalore

$$E_0^0 = \sum_a \varepsilon_a.$$

La correzione al primo ordine vale

$$\begin{aligned} E_0^1 &= \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \sum_{i < j} \langle \psi_0 | r_{ij}^{-1} | \psi_0 \rangle - \sum_{i=1}^N \langle \psi_0 | V^{\text{HF}}(i) | \psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a b} \langle a b || a b \rangle - \sum_a \langle a | V^{\text{HF}} | a \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a b} \langle a b || a b \rangle - \sum_{a b} \langle a b || a b \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a b} \langle a b || a b \rangle \end{aligned}$$

di modo che

$$E_0^0 + E_0^1 = E_0^{\text{HF}},$$

perciò l'energia HF è corretta al primo ordine. Un altro modo per vederlo è il seguente

$$E_0^1 = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0 | \psi_0 \rangle = E_0^{\text{HF}} - E_0^0.$$

Secondo ordine Passiamo a calcolare il secondo ordine, prima correzione perturbativa al fondamentale HF. Abbiamo

$$E_0^2 = \sum_{n>0} \frac{|\langle 0 | V | n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0}$$

dove $|0\rangle = |\psi_0\rangle$ e $|n\rangle$ sono le configurazioni eccitate. Abbiamo subito che le configurazioni triplamente eccitate non contribuiscono essendo V al più bielettronico. Per quanto riguarda le singolarmente eccitate,

$$\langle \psi_0 | \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0 | \psi_a^b \rangle = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_a^b \rangle - \langle \psi_0 | \mathfrak{H}_0 | \psi_a^b \rangle = 0$$

il primo addendo si annulla per il teorema di Brillouin, il secondo perché ψ_0 e ψ_a^b sono autovettori ortogonali di \mathfrak{H}_0 .

Nella somma per E_0^2 compaiono, allora, solamente le configurazioni doppiamente eccitate. Poiché

$$\mathfrak{H}_0 | \psi_{ab}^{rs} \rangle = (E_0^0 - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s) | \psi_{ab}^{rs} \rangle$$

e infine

$$E_0^2 = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

Poiché V^{HF} è monoelettronico

$$\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \sum_{i<j} \langle \psi_0 | r_{ij}^{-1} | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle,$$

e l'energia al secondo ordine diviene

$$E_0^2 = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}$$

Riscriviamo E_0^2 . Notiamo che per $r = s$ $\langle ab || rs \rangle = 0$, poiché $|\langle ab || rs \rangle|^2 = |\langle rs || ab \rangle|^2$, concludiamo che per $a = b$ l'addendo nella sommatoria si annulla, perciò

$$E_0^2 = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}.$$

Gli addendi nella somma sono invariati per scambio di a con b e di r con s , perciò

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ba || sr \rangle|^2}{\varepsilon_b + \varepsilon_a - \varepsilon_s - \varepsilon_r} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \end{aligned}$$

gli addendi delle due sommatorie restano immutati per scambio di r con s , sicché

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{a<b \\ r>s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\substack{a>b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{a b r s} \frac{|\langle a b | r s \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}.$$

Dal momento che

$$|\langle a b | r s \rangle|^2 = \langle a b | r s \rangle \langle r s | a b \rangle - \langle a b | r s \rangle \langle s r | a b \rangle - \langle a b | s r \rangle \langle r s | a b \rangle + \langle a b | s r \rangle \langle s r | a b \rangle$$

sicché, con semplici ridenomiazioni degli indici nelle quattro sommatorie

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \frac{1}{2} \sum_{a b r s} \frac{\langle a b | r s \rangle \langle r s | a b \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{a b r s} \frac{\langle a b | r s \rangle \langle s r | a b \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a b r s} \frac{\langle a b | r s \rangle \langle r s | a b \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{a b r s} \frac{\langle a b | r s \rangle \langle r s | b a \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \end{aligned}$$

Terzo ordine In conclusione, andiamo a calcolare il contributo dovuto al terzo ordine. Come abbiamo dimostrato

$$E_0^3 = A_0^3 - E_0^1 B_0^3$$

con

$$\begin{aligned} &\sum_{n \neq i} \sum_{m \neq i} \frac{\langle i | V | n \rangle \langle n | V | m \rangle \langle m | V | i \rangle}{(E_0^0 - E_n^0)(E_i^0 - E_m^0)} - \sum_{n \neq i} \frac{\langle i | V | i \rangle \langle i | V | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{(E_0^0 - E_n^0)^2} \\ A_0^3 &= \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | V | n \rangle \langle n | V | m \rangle \langle m | V | 0 \rangle}{(E_0^0 - E_n^0)(E_0^0 - E_m^0)} \\ B_0^3 &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | V | n \rangle \langle n | V | 0 \rangle}{(E_0^0 - E_n^0)^2} \end{aligned}$$

a causa della presenza dei termini $\langle 0 | V | n \rangle$ e $\langle m | V | 0 \rangle$, n e m devono rappresentare soltanto configurazioni doppiamente eccitate, come arguito sopra.

Dunque,

$$\begin{aligned} A_0^3 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | V | \psi_{cd}^{tu} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | V | \psi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_t - \varepsilon_u)} \\ B_0^3 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | V | \psi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)^2} \end{aligned}$$

con molti addendi ancora nulli perché V connette solo determinanti che differiscano per al massimo due spin orbitali.

Molecola di idrogeno

Torniamo a testare la teoria sulla molecola di idrogeno. Risolto il problema su una base minimale STO-3G nel formalismo ristretto, possiamo andare a calcolare la prima correzione perturbativa al fondamentale HF. Abbiamo, ricordando che gli operatori monoelettronici in V non contribuiscono,

$$E_0^2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} = \frac{|\langle 1 \bar{1} | r_{12}^{-1} | 2 \bar{2} \rangle|^2}{2\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}$$

visto che

$$\langle 1 \bar{1} | r_{12}^{-1} | 2 \bar{2} \rangle = \langle 1 \bar{1} | 2 \bar{2} \rangle - \langle 1 \bar{1} | \bar{2} 2 \rangle = [1 2 | \bar{1} \bar{2}] = (1 2 | 1 2) = K_{12},$$

concludiamo

$$E_0^2 = \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}.$$

Notiamo che per $R \rightarrow +\infty$, $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_2$, mentre $K_{12} \neq 0$, perciò E_0^2 diverge. La stessa cosa avviene per E_0^3 . Questo inconveniente non si verifica partendo da una UHF.

Vediamo quanto detto per il terzo ordine. Applicando le formule trovate sopra, $E_0^3 =$

$A_0^3 - E_0^1 B_0^3$ con

$$A_0^3 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \sum_{\substack{c < d \\ t < u}} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | V | \psi_{cd}^{tu} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | V | \psi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_t - \varepsilon_u)}$$

$$B_0^3 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \psi_{ab}^{rs} | V | \psi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)^2}$$

dunque

$$B_0^3 = \frac{|\langle 1 \bar{1} | r_{12}^{-1} | 2 \bar{2} \rangle|^2}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} = \frac{K_{12}^2}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2},$$

e

$$A_0^3 = \frac{\langle 1 \bar{1} | V | 2 \bar{2} \rangle \langle 2 \bar{2} | V | 2 \bar{2} \rangle \langle 2 \bar{2} | V | 1 \bar{1} \rangle}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2},$$

d'altra parte

$$\begin{aligned} \langle 2 \bar{2} | V | 2 \bar{2} \rangle &= \langle 2 \bar{2} | r_{12}^{-1} | 2 \bar{2} \rangle - \langle 2 \bar{2} | V^{\text{HF}} | 2 \bar{2} \rangle = \langle 2 \bar{2} | 2 \bar{2} \rangle - \langle 2 | V^{\text{HF}}(1) | 2 \rangle - \langle \bar{2} | V^{\text{HF}}(1) | \bar{2} \rangle = \\ &= \langle 2 \bar{2} | 2 \bar{2} \rangle - 2 \sum_b \langle 2 b | 2 b \rangle \end{aligned}$$

ma

$$\begin{aligned} \langle 2 \bar{2} | 2 \bar{2} \rangle &= \langle 2 \bar{2} | 2 \bar{2} \rangle - \langle 2 \bar{2} | \bar{2} 2 \rangle = [2 2 | \bar{2} \bar{2}] = J_{22} \\ \sum_b \langle 2 b | 2 b \rangle &= \langle 2 1 | 2 1 \rangle + \langle 2 \bar{1} | 2 \bar{1} \rangle = \langle 2 1 | 2 1 \rangle - \langle 2 1 | 1 2 \rangle + \langle 2 \bar{1} | 2 \bar{1} \rangle \\ &= 2J_{12} - K_{12} \end{aligned}$$

infine,

$$A_0^3 = \frac{K_{12}^2 (J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12})}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2},$$

poiché

$$E_0^1 = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle = -\frac{1}{2} 2J_{11} = -J_{11}$$

abbiamo

$$E_0^3 = \frac{K_{12}^2 (J_{22} + J_{11} - 4J_{12} + 2K_{12})}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}.$$

IV.2.2 Consistenza dimensionale della PT

Consideriamo una supermolecola costituita da N molecole non interagenti di idrogeno. La funzione d'onda per il fondamentale HF è

$$|\psi_0\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2 \dots 1_N \bar{1}_N\rangle.$$

Se \mathfrak{H}_0 è la hamiltoniana HF, ricordando che essa, come \mathfrak{H} , è separata nella somma di hamiltoniane di singola molecola, abbiamo

$$E_0^0 = \langle \psi_0 | \mathfrak{H}_0 | \psi_0 \rangle = 2 \sum_{i=1}^N \langle 1_i | f | 1_i \rangle = 2N\varepsilon_1$$

$$E_0^1 = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \mathfrak{H} | \psi_0 \rangle - 2N\varepsilon_1 = N(E_0 - 2\varepsilon_1) = N(2\varepsilon_1 - J_{11} - 2\varepsilon_1) = -NJ_{11}$$

dove si è usato il fatto che, data la separazione delle hamiltoniane e perciò di V ,

$$\langle \chi_{i_1} \chi_{j_1} \dots \chi_{i_N} \chi_{j_N} | V | \chi_{k_1} \chi_{l_1} \dots \chi_{k_N} \chi_{l_N} \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle \chi_{i_\alpha} \chi_{j_\alpha} | V_\alpha | \chi_{k_\alpha} \chi_{l_\alpha} \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} \langle \chi_{i_\beta} \chi_{j_\beta} | \chi_{k_\beta} \chi_{l_\beta} \rangle$$

essendo V_α la differenza tra la hamiltoniana α -esatta e quella HF per la α -esima molecola.

Notiamo che se $\chi_{i\beta}$ è centrata su una molecola diversa da quella su cui è centrata $\chi_{k\beta}$ (analogaente per j e l),

$$\langle \chi_{i\beta} \chi_{j\beta} | \chi_{k\beta} \chi_{l\beta} \rangle = 0.$$

Se vogliamo il secondo ordine, dobbiamo considerare eccitazioni degli orbitali su una molecola con orbitali sulla medesima molecola, altrimenti otteniamo un contributo nullo, perciò

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\varepsilon'_a + \varepsilon'_b - \varepsilon'_r - \varepsilon'_s} = \sum_{i=1}^N \frac{|\langle 1_i \bar{1}_i | V | 2_i \bar{2}_i \rangle|^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \\ &= N \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \end{aligned}$$

e, ancora, va correttamente come N .

Infine, vediamo l'ordine tre:

$$\begin{aligned} -E_0^1 B_0^3 &= \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} = \sum_{i=1}^N \frac{|\langle 1_i \bar{1}_i | V | 2_i \bar{2}_i \rangle|^2}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} = \frac{N^2 J_{11} K_{12}^2}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} \\ A_0^3 &= \sum_{i=1}^N \frac{K_{12}^2 \langle \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} | V | \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2} \end{aligned}$$

Ora,

$$\langle \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} | \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0 | \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle = -2\varepsilon_2 - 2(N-1)\varepsilon_1 + 2h_{22} + 2(N-1)h_{11} + J_{22} + (N-1)J_{11}$$

siccome

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= h_{11} + J_{11} \\ \varepsilon_2 &= h_{22} + 2J_{12} - K_{12} \end{aligned}$$

abbiamo

$$\langle \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} | V | \psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle = -NJ_{11} + J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12}.$$

Quindi

$$E_0^3 = N \frac{K_{12}^2 (J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12})}{4(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}$$

anche il terzo ordine scala nel modo giusto.

Esempio:
la molecola
di acqua

Il secondo ordine in PT è superiore al metodo SDCI come si può vedere per l'energia di correlazione dell'acqua con calcoli eseguiti su una base 39-STO

E_0^2	-0.2818
$E_0^2 + E_0^3$	-0.2850
SDCI	-0.2756
Full CI stimata	-0.298
sperimentale	-0.37

IV.2.3 Momenti di dipolo

Applichiamo la PT al calcolo dei momenti di dipolo. A questo scopo, usiamo il **metodo del campo finito**.

Si tratta di calcolare l'energia HF della molecola in presenza di campo elettrico uniforme \mathbf{F} . La hamiltoniana del sistema diviene

$$\mathfrak{H}(\mathbf{F}) = \sum h(i) + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} = \mathfrak{H}(0) - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}$$

essendo

$$\boldsymbol{\mu} = - \sum_i \mathbf{r}_i.$$

Ora, noto che sia il fondamentale in funzione del campo elettrico, la sua derivata in \mathbf{F} vale

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} E_0(\mathbf{F}) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \langle \psi_0(\mathbf{F}) | \mathfrak{H}(\mathbf{F}) | \psi_0(\mathbf{F}) \rangle = \left\langle \psi_0(\mathbf{F}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \mathfrak{H}(\mathbf{F}) \right| \psi_0(\mathbf{F}) \right\rangle + \\ &+ E_0(\mathbf{F}) \left\{ \left\langle \psi_0(\mathbf{F}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \psi_0(\mathbf{F}) \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \psi_0(\mathbf{F}) \left| \psi_0(\mathbf{F}) \right\rangle \right\} \\ &= - \langle \psi_0(\mathbf{F}) | \boldsymbol{\mu} | \psi_0(\mathbf{F}) \rangle + E_0(\mathbf{F}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \langle \psi_0(\mathbf{F}) | \psi_0(\mathbf{F}) \rangle = \\ &= - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \end{aligned}$$

Dunque,

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} E_0(\mathbf{F}) \right|_{\mathbf{F}=0} = - \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$$

Il metodo del campo finito consiste nel campionare il fondamentale $E_0(\mathbf{F})$ per vari valori di \mathbf{F} e calcolarne la derivata numerica per ottenere l'opposto del momento di dipolo molecolare.

Esempi Vediamo degli esempi di calcolo di $\boldsymbol{\mu}$ al variare dei metodi per l'ottenimento della funzione $E_0(\mathbf{F})$ (HF oppure HF più PT al secondo ordine)

base	NH ₃		H ₂ O		FH	
	SCF	E_0^2	SCF	E_0^2	SCF	E_0^2
STO-3G	0.703	0.692	0.679	0.652	0.507	0.477
4-31G	0.905	0.891	1.026	0.994	0.897	0.861
6-31G*	0.768	0.773	0.876	0.859	0.780	0.747
6-31G**	0.744	0.733	0.860	0.825	0.776	0.728
sperimentale	0.579		0.723		0.719	

Come si vede il calcolo al secondo ordine va sempre nella giusta direzione, tuttavia, a parte l'acido fluoridrico non c'è buon accordo tra valore calcolato e risultato sperimentale.

Veniamo al monossido di carbonio per il quale avevamo risultati HF sbagliati anche dal punto di vista qualitativo. Se un valore positivo ha da essere interpretato come C⁻O⁺ abbiamo

base	SCF	E_0^2
STO-3G	0.066	0.510
4-31G	-0.237	0.165
6-31G*	-0.131	0.167
sperimentale	0.044	

Il fatto che il calcolo al secondo ordine rechi al segno giusto è sorprendente. Avevamo, infatti, visto in CI che il segno giusto era dovuto alle eccitazioni singole (una DCI non dà il segno corretto, a differenza di una SDCI) le quali in PT al secondo ordine non compaiono grazie al teorema di Brillouin. Si può dimostrare (è un fatto molto complicato) che è la procedura di calcolo numerico a reintrodurre, di fatto, termini singolarmente eccitati i quali contribuiscono a riprodurre il segno corretto.

Il fatto che il momento di dipolo ci dica che la carica negativa è sul carbonio, anziché sull'ossigeno come l'elettronegatività suggerirebbe si spiega in questi termini: il momento di dipolo è dato da un contributo negativo dovuto all'elettronegatività maggiore dell'ossigeno e da un contributo positivo dato dal fatto che sul carbonio (dall'altra parte rispetto all'ossigeno) è localizzato un doppietto libero. Questo ragionamento fa capire anche qual è il motivo per cui $\boldsymbol{\mu}$ del CO risulta così piccolo.

Funzioni di Green

V.1 Il formalismo delle funzioni di Green

Caso matriciale Supponiamo di voler risolvere la seguente equazione per il vettore \mathbf{a}

$$(E\mathbb{I} - \mathbb{H}_0) \mathbf{a} = \mathbf{b},$$

per \mathbb{H}_0 matrice $N \times N$ hermitiana. Se E non è un autovalore di \mathbb{H}_0 abbiamo

$$\mathbf{a} = (E\mathbb{I} - \mathbb{H}_0)^{-1} \mathbf{b} = \mathbb{G}_0(E) \mathbf{b}$$

dove

$$\mathbb{G}_0(E) \equiv (E\mathbb{I} - \mathbb{H}_0)^{-1}.$$

Ora, se \mathbb{E}_0 è la matrice degli autovalori di \mathbb{H}_0 e se \mathbb{C} è la matrice ottenuta prendendo come colonne gli autovettori di \mathbb{H}_0 abbiamo

$$\mathbb{H}_0 \mathbb{C} = \mathbb{C} \mathbb{E}_0$$

perciò

$$\mathbb{H}_0 = \mathbb{C} \mathbb{E}_0 \mathbb{C}^\dagger$$

sicché

$$\mathbb{G}_0(E) \equiv \mathbb{C} (E\mathbb{I} - \mathbb{E}_0)^{-1} \mathbb{C}^\dagger$$

ossia

$$[\mathbb{G}_0(E)]_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_{i\alpha} C_{j\alpha}^*}{E - E_0^\alpha}.$$

Come si \mathbb{G}_0 ha un polo ogni qualvolta $E = E_0^\alpha$, cioè ogni qualvolta E è un autovalore di \mathbb{H}_0 . \mathbb{G}_0 si dice anche funzione di Green per l'operatore \mathbb{H}_0 .

Cenni al caso operatoriale

Dal punto di vista – più generale – degli operatori autoaggiunti sugli spazi di Hilbert, $\mathfrak{G}_0 = (E\mathbb{I} - \mathfrak{H}_0)^{-1}$ si dice anche risolvete di \mathfrak{H}_0 ed è una funzione analitica del piano complesso escluso lo spettro di \mathfrak{H}_0 . I poli di \mathfrak{G}_0 sono le singolarità isolate, cioè i punti dello spettro discreto di \mathfrak{H}_0 . In altre parole, i poli di \mathfrak{G}_0 sono gli autovalori a degenerazione finita dell'operatore \mathfrak{H}_0 (per una trattazione matematicamente adeguata e una dimostrazione delle affermazioni qui fatte, si rimanda a **A. Maggi**, *Metodi matematici delle teorie quantistiche*, citato nella bibliografia).

Perturbazione: caso matriciale

Supponiamo adesso di conoscere la funzione di Green \mathbb{G}_0 per la matrice \mathbb{H}_0 e si voglia calcolare la funzione di Green \mathbb{G} per la matrice \mathbb{H} hermitiana data da

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_0 + \mathbb{V}.$$

Chiaramente abbiamo

$$\mathbb{G}(E) = (E\mathbb{I} - \mathbb{H}_0 - \mathbb{V})^{-1}.$$

Ora,

$$\begin{aligned}(E\mathbb{I} - \mathbb{H}_0 - \mathbb{V})\mathbb{G}(E) &= \mathbb{I} \\ (\mathbb{G}_0^{-1}(E) - \mathbb{V})\mathbb{G}(E) &= \mathbb{I} \\ \mathbb{G}_0^{-1}(E)\mathbb{G}(E) &= \mathbb{I} + \mathbb{V}\mathbb{G}(E)\end{aligned}$$

da cui otteniamo l'equazione

$$\mathbb{G}(E) = \mathbb{G}_0(E) + \mathbb{G}_0(E)\mathbb{V}\mathbb{G}(E)$$

o, equivalentemente,

$$\mathbb{G}(E) = (\mathbb{I} - \mathbb{G}_0(E)\mathbb{V})^{-1}\mathbb{G}_0(E)$$

perciò, noto \mathbb{G}_0 otteniamo \mathbb{G} .

Caso differenziale

Vogliamo introdurre il concetto di funzione di Green anche per il caso operatoriale su L^2 . Sia \mathfrak{H}_0 un'operatore autoaggiunto in cui compaiono derivate e moltiplicatori. Supponiamo di voler risolvere l'equazione differenziale

$$(E - \mathfrak{H}_0)a(x) = b(x)$$

e supponiamo sia

$$\mathfrak{H}_0\psi_\alpha(x) = E_\alpha^0\psi_\alpha(x)$$

Sviluppiamo a e b sulla base delle autofunzioni di \mathfrak{H}_0 :

$$\begin{aligned}a(x) &= \sum_{\alpha} a_{\alpha}\psi_{\alpha}(x) \\ b(x) &= \sum_{\alpha} b_{\alpha}\psi_{\alpha}(x)\end{aligned}$$

abbiamo

$$(E - E_{\alpha})a_{\alpha} = b_{\alpha}$$

cioè

$$a_{\alpha} = \frac{b_{\alpha}}{E - E_{\alpha}^0},$$

ossia

$$a(x) = \sum_{\alpha} \frac{b_{\alpha}}{E - E_{\alpha}^0}\psi_{\alpha}(x) = \sum_{\alpha} \int dx' \frac{\psi_{\alpha}^*(x')b(x')\psi_{\alpha}(x)}{E - E_{\alpha}^0},$$

definita la **funzione di Green**

$$G_0(E; x, x') \equiv \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}^*(x')\psi_{\alpha}(x)}{E - E_{\alpha}^0}$$

abbiamo

$$a(x) = \int dx' G_0(E; x, x')b(x')$$

Come si vede G_0 presenta dei poli negli autovalori di \mathfrak{H}_0 .

Caratterizzazione di G_0

Prendiamo adesso $b(x) = \delta(x - y)$, allora

$$a(x) = \int dx' G_0(E; x, x')\delta(x' - y) = G_0(E; x, y)$$

sicché G_0 è tale che

$$(E - \mathfrak{H}_0)G_0(E; x, x') = \delta(x - x').$$

Perturbazione: caso differenziale

Passiamo a considerare l'operatore differenziale $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + V$ con V moltiplicatore. Abbiamo

$$\begin{aligned}(E - \mathfrak{H})G(E; x, x') &= \delta(x - x') \\ (E - \mathfrak{H}_0 - V)G(E; x, x') &= \delta(x - x') \\ (E - \mathfrak{H}_0)G(E; x, x') &= \delta(x - x') + VG(E; x, x')\end{aligned}$$

dunque,

$$G(E; x, x') = \int dx'' G_0(E; x, x'') [\delta(x'' - x') + V(x'') G(E; x'', x')] =$$

$$G(E; x, x') = G_0(E; x, x') + \int dx'' G_0(E; x, x'') G(E; x'', x') V(x'')$$

V.2 Applicazioni del formalismo della funzione di Green

V.2.1 Funzioni di Green per l'operatore di Fock

Funzione di Green per f

Vogliamo applicare il formalismo della funzione di Green all'operatore di Fock $f(1)$. Determinati gli spin orbitali χ_i autovettori di f agli autovalori ε_i , abbiamo che la funzione di Green G_0 associata a f è

$$G_0(E; \mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_i \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}') \chi_i(\mathbf{x})}{E - \varepsilon_i} = \sum_{a=1}^N \frac{\chi_a^*(\mathbf{x}') \chi_a(\mathbf{x})}{E - \varepsilon_a} + \sum_{r=N+1}^{\infty} \frac{\chi_r^*(\mathbf{x}') \chi_r(\mathbf{x})}{E - \varepsilon_r}$$

la cui rappresentazione matriciale sulla base $\{\chi_i\}$ è

$$[\mathbb{G}_0(E)]_{ij} = \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \chi_i^*(\mathbf{x}) \sum_k \frac{\chi_k^*(\mathbf{x}') \chi_k(\mathbf{x})}{E - \varepsilon_k} \chi_j(\mathbf{x}') = \sum_k \frac{\delta_{ik} \delta_{jk}}{E - \varepsilon_k} = \frac{\delta_{ij}}{E - \varepsilon_i}$$

$$\mathbb{G}_0(E) = (E\mathbb{I} - \boldsymbol{\varepsilon})^{-1}.$$

Ancora, \mathbb{G}_0 ammette i poli sugli autovalori di f .

Potenziale di ionizzazione e affinità elettronica

Grazie al teorema di Koopmans, abbiamo visto che gli autovalori di f hanno come interpretazione il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica, perciò i poli di \mathbb{G}_0 sono approssimazioni per i IP e EA.

Se $|\psi_0\rangle$ è l'HF per il fondamentale e $|\psi_c\rangle$ è ottenuto dal primo vettore per rimozione dello spin orbitale c , il teorema di Koopmans dice

$$\varepsilon_c = \langle {}^N\psi_0 | \mathfrak{H} | {}^N\psi_0 \rangle - \langle {}^{N-1}\psi_c | \mathfrak{H} | {}^{N-1}\psi_c \rangle,$$

similmente

$$\varepsilon_r = \langle {}^{N+1}\psi_r | \mathfrak{H} | {}^{N+1}\psi_r \rangle - \langle {}^N\psi_0 | \mathfrak{H} | {}^N\psi_0 \rangle.$$

Assunto che $|\psi_c\rangle$ sia una buona approssimazione per il fondamentale del sistema ionizzato concludiamo

$$\varepsilon_c = -\text{IP}$$

$$\varepsilon_r = -\text{EA}$$

L'errore che si compie nelle eguaglianze di sopra è duplice: in primo luogo si trascura l'energia di rilassamento supponendo che gli spin orbitali del sistema finale non siano modificati, in secondo luogo si trascura l'energia di correlazione. Cioè

$${}^N\mathcal{E}_0 = {}^N E_0 + {}^N E_{\text{corr}}$$

$${}^{N-1}\mathcal{E}_0(c) = {}^{N-1} E_0(c) + {}^{N-1} E_{\text{rel}}(c) + {}^{N-1} E_{\text{corr}}(c)$$

dunque

$$\text{IP} = ({}^{N-1} E_0(c) - {}^N E_0) + {}^{N-1} E_{\text{rel}}(c) + {}^{N-1} E_{\text{corr}}(c) - {}^N E_{\text{corr}}$$

$$= -\varepsilon_c + {}^{N-1} E_{\text{rel}}(c) + {}^{N-1} E_{\text{corr}}(c) - {}^N E_{\text{corr}}$$

Ci proponiamo di determinare una funzione di Green i cui poli diano una migliore approssimazione, rispetto a ε_c , dell'opposto del potenziale di ionizzazione (o dell'affinità elettronica). Questo compito sarà assolto nella prossima sottosezione,

V.2.2 L'autoenergia

Equazione di Dyson

L'ottenimento di una funzione di Green \mathbb{G} i cui autovalori rappresentino la differenza in

energia per sistemi a N e $N + 1$ particelle si deve a Dyson, che introdotta la matrice di autoenergia, Σ , ha dimostrato che la funzione di Green \mathbb{G} deve soddisfare l'equazione

$$\mathbb{G}(E) = \mathbb{G}_0(E) + \mathbb{G}_0(E) \Sigma(E) \mathbb{G}(E).$$

Se conoscessimo esattamente Σ , potremmo determinare \mathbb{G} e, dall'analisi dei suoi poli, avremmo i potenziali di ionizzazione e le affinità elettroniche cercate.

D'altra parte, con tecniche perturbative si riesce a ottenere che

$$\Sigma(E) = \Sigma^2(E) + \Sigma^3(E) + \dots$$

con

$$[\Sigma^2(E)]_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{rs} \frac{\langle rs || ia \rangle \langle ja || rs \rangle}{E + \varepsilon_a - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \sum_r \frac{\langle ab || ir \rangle \langle jr || ab \rangle}{E + \varepsilon_r - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

Per un sistema a guscio chiuso e considerando integrali **spaziali** vale la formula

$$[\Sigma^2(E)]_{ij} = \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{rs} \frac{\langle rs || ia \rangle (2 \langle ja || rs \rangle - \langle aj || rs \rangle)}{E + \varepsilon_a - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} \sum_r \frac{\langle ab || ir \rangle (2 \langle jr || ab \rangle - \langle rj || ab \rangle)}{E + \varepsilon_r - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

**Soluzioni
dell'equazione
di Dyson**

Per ottenere i potenziali di ionizzazione e le affinità elettroniche dobbiamo risolvere l'equazione di Dyson e poi individuare i poli di $\mathbb{G}(E)$. Moltiplicando l'equazione di Dyson per \mathbb{G}_0^{-1} da sinistra e per \mathbb{G}^{-1} da destra abbiamo

$$\mathbb{G}_0^{-1}(E) \mathbb{G}(E) = \mathbb{G}^{-1}(E) + \Sigma(E),$$

da cui

$$\mathbb{G}(E) = (\mathbb{G}_0^{-1}(E) - \Sigma(E))^{-1} = (E\mathbb{I} - \varepsilon - \Sigma(E))^{-1}$$

I poli di $\mathbb{G}(E)$ corrispondono allora a quei valori di E per cui l'operatore $E\mathbb{I} - \varepsilon - \Sigma(E)$ è non invertibile, cioè siamo ridotti a cercare quelle energie per cui

$$\det(E\mathbb{I} - \varepsilon - \Sigma(E)) = 0.$$

Come si vede, quando $\Sigma = 0$ (ed è così fino al primo ordine) i poli di \mathbb{G} sono i poli di \mathbb{G}_0 cioè gli autovalori dell'hamiltoniano di Fock.

Per determinare la correzione all'ordine più basso per i poli forniti dall'operatore di Fock (cioè la correzione ai risultati del teorema di Koopmans), immaginiamo di poter trascurare i termini fuori diagonale che compaiono nella matrice Σ , di modo che la condizione su E diviene

$$\prod_i (E - \varepsilon_i - \Sigma_{ii}(E)) = 0$$

ossia cerchiamo gli E tali che per qualche i

$$E - \varepsilon_i - \Sigma_{ii}(E) = 0.$$

Un modo per risolvere l'equazione di sopra è quello di procedere iterativamente usando il sistema dinamico

$$\begin{cases} E^{(0)} = \varepsilon_i \\ E^{(n+1)} = \varepsilon_i + \Sigma_{ii}(E^{(n+1)}) \end{cases}.$$

In questo modo si introducono due approssimazioni che si aggiungono al fatto che la Σ non è esatta: la prima dovuta al troncamento del processo iterativo, la seconda derivante dall'aver trascurato i termini fuori diagonale per la matrice Σ .

V.2.3 La molecola di idrogeno

Vediamo come lavora il formalismo approntato nel caso di alcuni semplici esempi già discussi nel corso di questi appunti.

**Potenziale di
ionizzazione
per la molecola
di idrogeno**

Cominciamo dalla molecola di idrogeno trattata in una STO-3G. In questo caso, non si apprezza il contributo dovuto all'energia di rilassamento.

Gli orbitali molecolari HF hanno energia

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11}$$

$$\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}$$

l'energia HF risulta

$${}^N E_0 = 2h_{11} + J_{11} = 2\varepsilon_1 - J_{11}$$

mentre l'energia di correlazione (determinata da una full CI a partire dalla base minimale) vale

$${}^N E_{\text{corr}} = a - \sqrt{a^2 + K_{12}^2},$$

con

$$a = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - 2J_{12} + J_{12}.$$

Come anticipato l'energia di rilassamento è nulla. Procediamo infatti a un HF per lo ione H_2^+ . La funzione d'onda per lo ione può essere scritta come

$$\psi'_0 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

la hamiltoniana del sistema è h , che non connette ψ_1 e ψ_2 in quanto a parità diversa. Infine, la funzione d'onda ψ_1 per lo ione è già ottimizzata!

Ne abbiamo

$$\begin{aligned} {}^N \mathcal{E}_0 &= {}^N E_0 + {}^N E_{\text{corr}} \\ {}^{N-1} \mathcal{E}_0 &= {}^{N-1} E_0 = h_{11} \end{aligned}$$

L'energia per lo ione nello stato eccitato è invece

$${}^{N-1} \mathcal{E}_1 = h_{22}.$$

Abbiamo allora

$$\begin{aligned} \text{IP} &= {}^{N-1} \mathcal{E}_0 - {}^N \mathcal{E}_0 = h_{11} - 2h_{11} + J_{11} - {}^N E_{\text{corr}} = J_{11} - h_{11} - {}^N E_{\text{corr}} = \\ &= -\varepsilon_1 - {}^N E_{\text{corr}}. \end{aligned}$$

Il potenziale di ionizzazione per il processo che ha come stato finale lo ione eccitato ha potenziale di ionizzazione

$$\text{IP}' = {}^{N-1} \mathcal{E}_0 - {}^N \mathcal{E}_0 = h_{22} - 2h_{11} + J_{11} - {}^N E_{\text{corr}} = \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1 - (2J_{12} - J_{11} - K_{12}) - {}^N E_{\text{corr}}.$$

**Calcolo tramite
il formalismo
delle funzioni
di Green**

Vediamo che succede se applichiamo la teoria di Dyson. Utilizzando per Σ la sua espansione al secondo ordine

$$\Sigma_{11} = \langle 22|11 \rangle \frac{2\langle 11|22 \rangle - \langle 11|22 \rangle}{E + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2} + \langle 11|12 \rangle \frac{2\langle 12|11 \rangle - \langle 21|11 \rangle}{E + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}$$

per parità il fattore davanti al secondo membro si annulla e abbiamo

$$\begin{aligned} \Sigma_{11} &= \frac{K_{12}^2}{E + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2} \\ \Sigma_{22} &= \frac{K_{12}^2}{E + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1} \end{aligned}$$

sempre per parità

$$\Sigma_{12} = 0$$

perciò Σ è proprio diagonale.

Infine, i poli per Σ sono determinati dalle equazioni

$$\begin{aligned} E - \varepsilon_1 - \Sigma_{11} &= 0 \\ E - \varepsilon_2 - \Sigma_{22} &= 0 \end{aligned}$$

Abbiamo, dunque

$$E = \varepsilon_1 + \frac{K_{12}^2}{E + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}.$$

Prima di risolvere esattamente l'equazione vediamone il primo ordine, che si ottiene sostituendo

$E = \varepsilon_1$ a secondo membro,

$$E^{(1)} = \varepsilon_1 + \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = \varepsilon_1 + {}^N E_{\text{corr}}^{(2)}$$

avendo riconosciuto che il secondo addendo è proprio la correzione all'energia di correlazione al secondo ordine. Ne viene che usando il formalismo della funzione di Green all'ordine più basso riproduciamo la correzione al secondo ordine in teoria delle perturbazioni!

Adesso calcoliamo la soluzione esatta. L'equazione che ricaviamo è

$$E^2 - 2\varepsilon_2 E - \varepsilon_1^2 + 2\varepsilon_1 \varepsilon_2 - K_{12}^2 = 0$$

allora

$$E = \varepsilon_2 \pm \sqrt{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 + K_{12}^2} = \varepsilon_2 \pm (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sqrt{1 + \frac{K_{12}^2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}}.$$

Abbiamo allora due soluzioni per ciascuna delle due equazioni. In totale, abbiamo quattro valori per E . Andiamo a vedere quale significato fisico hanno.

Per cominciare espandiamo la radice in serie di Taylor, $(1+x)^{1/2} \approx 1 + x/2 - x^2/8$

$$E \approx \varepsilon_2 \pm (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \left[1 + \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2} - \frac{K_{12}^4}{8(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^4} \right]$$

da cui

$$E^+ \approx 2\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - \frac{K_{12}^4}{8(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^3}$$

$$E^- \approx \varepsilon_1 + \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} - \frac{K_{12}^4}{8(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^3}$$

Si nota subito che E^- è la correzione all'opposto del primo potenziale di ionizzazione. E^+ è invece un'approssimazione per

$${}^{N+1}\mathcal{E}_1 - {}^N\mathcal{E}_0 = 2\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_1 + \dots$$

La seconda equazione reca a due altre soluzioni: una è l'affinità elettronica canonica, l'altra il secondo potenziale di ionizzazione.

V.2.4 La molecola HeH^+

Calcolo
dell'energia di
rilassamento

Come abbiamo visto più volte

$$\begin{aligned} {}^N\mathcal{E}_0 &= {}^N E_0 + {}^N E_{\text{corr}} \\ {}^{N-1}\mathcal{E}_c &= {}^{N-1} E_c + {}^{N-1} E_{c,\text{corr}} + {}^N E_{c,\text{rel}} \\ -\text{IP} &= {}^N\mathcal{E}_0 - {}^{N-1}\mathcal{E}_c = \varepsilon_c + ({}^N E_{\text{corr}} - {}^{N-1} E_{c,\text{corr}}) - {}^N E_{c,\text{rel}} \end{aligned}$$

Per la molecola di HeH^+ , il primo potenziale di ionizzazione vale

$$-\text{IP} = \varepsilon_1 + {}^N E_{\text{corr}} - {}^N E_{\text{rel}}$$

essendo il sistema ionizzato a un solo elettrone.

Per stimare l'energia di rilassamento, dobbiamo determinare l'autovalore minimo della matrice \mathfrak{H} calcolata sulla base ψ_1, ψ_2 . Cioè, in normalizzazione intermedia,

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{12} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = {}^{N-1}\mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}$$

Risolvendo l'equazione per l'autovalore più basso

$${}^{N-1}\mathcal{E}_0 = \frac{h_{11} + h_{22}}{2} - \frac{h_{22} - h_{11}}{2} \sqrt{1 + \frac{4h_{12}^2}{(h_{22} - h_{11})^2}}$$

Poiché

$$0 = \langle 1 | f | 2 \rangle = h_{12} + \langle 11 | 12 \rangle$$

$$h_{12} = -\langle 11|12 \rangle$$

cioè

$$\begin{aligned} {}^{N-1}\mathcal{E}_0 &\approx h_{11} - \frac{h_{12}^2}{h_{22} - h_{11}} \\ {}^{N-1}E_{\text{rel}} &\approx -\frac{h_{12}^2}{h_{22} - h_{11}} \end{aligned}$$

Visto che

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= h_{11} + J_{11} \\ \varepsilon_2 &= h_{22} + 2J_{12} - K_{12} \end{aligned}$$

possiamo porre la seguente ulteriore approssimazione, $h_{22} - h_{11} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, sicché

$${}^{N-1}E'_{\text{rel}} \approx -\frac{h_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}.$$

Formalismo di Green

Vediamo che l'equazione di Dyson, oltre all'energia di correlazione, fornisce una correzione per l'energia di rilassamento.

Trascurando gli elementi fuori diagonale e usando il procedimento iterativo, essendo

$$\Sigma_{11}^{(2)} = \frac{K_{12}^2}{E + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2} + \frac{|\langle 11|12 \rangle|^2}{E + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1}$$

abbiamo

$$-\text{IP} \approx \varepsilon'_1 = \varepsilon_1 + \frac{K_{12}^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} + \frac{h_{12}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \varepsilon_1 + {}^N E_{\text{corr}}^{(2)} - {}^{N-1} E'_{\text{rel}},$$

dunque l'equazione al secondo ordine di Dyson dà correzioni sia per l'energia di correlazione, sia per l'energia di rilassamento.

V.2.5 Altri esempi

Idrogeno

Per apprezzare il metodo GF vediamo alcuni esempi numerici per i potenziali di ionizzazione. Per l'idrogeno troviamo

Base	Koopmans	$\Sigma^{(2)}$	Full CI
STO-3G	0.578	0.591	0.599
4-31G	0.596	0.593	0.595
6-31G**	0.595	0.598	0.600
sperimentale	0.584		

Molecole a dieci elettroni

Vediamo la serie delle molecole a dieci elettroni

		STO-3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	sperimentale
CH ₄	Koopmans	0.518	0.543	0.545	0.543	0.519
	$\Sigma^{(2)}$	0.493	0.502	0.507	0.510	
NH ₃	Koopmans	0.353	0.414	0.421	0.421	0.400
	$\Sigma^{(2)}$	0.275	0.331	0.352	0.353	
H ₂ O	Koopmans	0.391	0.500	0.498	0.497	0.463
	$\Sigma^{(2)}$	0.299	0.388	0.394	0.397	
FH	Koopmans	0.464	0.628	0.628	0.627	0.581
	$\Sigma^{(2)}$	0.396	0.507	0.509	0.509	

Azoto

Infine, veniamo alla solita problematica molecola di azoto

VI Osservabili molecolari

Base	σ		π	
	Koopmans	$\Sigma^{(2)}$	Koopmans	$\Sigma^{(2)}$
STO-3G	0.540	0.463	0.573	0.620
4-31G	0.629	0.517	0.621	0.643
6.31G*	0.630	0.534	0.612	0.627
sperimentale	0.573		0.624	

Un calcolo GF senza trascurare gli elementi fuori diagonale porta $IP(\sigma) = 0.546$ e $IP(\pi) = 0.626$, con l'autoenergia al terzo ordine, invece, $IP(\sigma) = 0.584$ e $IP(\pi) = 0.613$.

Osservabili molecolari

In questo capitolo andiamo ad indagare le proprietà elettriche e magnetiche delle molecole con particolare attenzione alla risposta lineare delle stesse quando sottoposte a campi esterni.

VI.1 Proprietà elettriche delle molecole

VI.1.1 Il teorema di Hellmann-Feynman

Riprendiamo brevemente il contenuto del teorema di Hellmann-Feynman già usato e applicato nello studio del momento di dipolo elettrico.

Teorema di Hellmann-Feynman e sua dimostrazione

Sia $\mathfrak{H}(p)$ una hamiltoniana dipendente da un parametro variabile dall'esterno p . L'equazione agli autovalori recherà

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}(p)\psi(p) &= \mathcal{E}(p)\psi(p) \\ \langle \psi(p) | \psi(p) \rangle &= 1\end{aligned}$$

Abbiamo

$$\mathcal{E}(p) = \langle \psi(p) | \mathfrak{H}(p) | \psi(p) \rangle$$

di modo che

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p} \langle \psi(p) | \mathfrak{H}(p) | \psi(p) \rangle = \left\langle \psi(p) \left| \frac{\partial}{\partial p} \mathfrak{H}(p) \right| \psi(p) \right\rangle + \\ &+ \mathcal{E}(p) \left[\left\langle \psi(p) \left| \frac{\partial}{\partial p} \psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial p} \psi \left| \psi(p) \right\rangle \right] = \\ &= \left\langle \psi(p) \left| \frac{\partial}{\partial p} \mathfrak{H}(p) \right| \psi(p) \right\rangle + \mathcal{E}(p) \frac{\partial}{\partial p} \langle \psi(p) | \psi(p) \rangle = \\ &= \left\langle \psi(p) \left| \frac{\partial}{\partial p} \mathfrak{H}(p) \right| \psi(p) \right\rangle.\end{aligned}$$

L'equazione

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p} = \left\langle \psi(p) \left| \frac{\partial}{\partial p} \mathfrak{H}(p) \right| \psi(p) \right\rangle$$

è il **teorema di Hellmann-Feynman**.

VI.1.2 Molecola in campo elettrico uniforme

Momento di dipolo

Nel caso di un sistema molecolare immerso in campo elettrico uniforme \mathbf{E} abbiamo che la hamiltoniana elettronica vale

$$\mathfrak{H}(\mathbf{E}) = \mathfrak{H} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$$

perciò, se $\psi(\mathbf{E})$ è l'autostato fondamentale per il sistema in campo \mathbf{E} , abbiamo

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{E}} = \left\langle \psi(\mathbf{E}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \mathfrak{H}(\mathbf{E}) \right| \psi(\mathbf{E}) \right\rangle = - \langle \psi(\mathbf{E}) | \boldsymbol{\mu} | \psi(\mathbf{E}) \rangle$$

da cui

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{E}}\right)_0 = -\langle \boldsymbol{\mu} \rangle_0$$

dove il valor medio è calcolato sul fondamentale a campo nullo, cioè su ψ_0 .

Polarizzabilità Sviluppriamo $\mathcal{E}(\mathbf{E})$ in serie di Taylor attorno al campo nullo, abbiamo

$$\mathcal{E}(\mathbf{E}) = \mathcal{E}(0) + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{E}}\right)_0 \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} E_i \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j}\right)_0 E_j + O(|\mathbf{E}|^3)$$

Definiamo la polarizzabilità della molecola come il tensore simmetrico

$$\alpha_{ij} \equiv - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial E_i \partial E_j}\right)_{\mathbf{E}=0}.$$

Risposta lineare al campo Abbiamo dunque

$$-\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{E}} = -\langle \boldsymbol{\mu} \rangle_0 - \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E} + \dots$$

da cui il tensore $\boldsymbol{\alpha}$ è la risposta lineare della molecola al campo elettrico. In definitiva, il momento di dipolo elettrico è dato, al primo ordine nel campo, dalla somma della risposta lineare e del momento di dipolo permanente.

Preso l'asse z lungo la direzione del campo elettrico, abbiamo $\mathbf{E} = Ez$ e

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle_0 + \alpha_{zz} E + \dots$$

i termini successivi si dicono iperpolarizzabilità.

In ogni caso, essendo $\boldsymbol{\alpha}$ simmetrico, quindi diagonalizzabile ortogonalmente, possiamo sempre pensare di lavorare sulla base degli autovettori di $\boldsymbol{\alpha}$ di modo che per un campo qualsiasi uniforme

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle_0 - \alpha_{xx} E_x - \alpha_{yy} E_y - \alpha_{zz} E_z + \dots$$

PT e determinazione di α

Nel proseguo il nostro problema sarà quello di determinare la polarizzabilità. Se possiamo determinare l'espansione in potenze dell'energia rispetto al campo usando la teoria delle perturbazioni, avremo un modo di identificare la polarizzabilità.

Il punto è che l'espansione perturbativa dell'energia è proprio una serie di potenze in E , essendo il perturbatore V proporzionale a E (che fa le funzioni del parametro d'ordine λ). Dalla PT, ricordando che $V = -\mu_z E$, abbiamo

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0(E) &= \mathcal{E}_0 - E \langle \psi_0 | \mu_z | \psi_0 \rangle + E^2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} + \dots \\ &= \mathcal{E}_0 - E \langle \mu_z \rangle_0 + E^2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} + \dots \end{aligned}$$

da cui

$$\alpha_{zz} = -2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} = -2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{\Delta_{n0}}$$

avendo definito

$$\Delta_{n0} = \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0$$

La formula

$$\alpha_{zz} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2}{\Delta_{n0}}$$

si dice **regola di somma sugli stati** (Sum On States, SOS).

**Polarizzabilità
media**

Sperimentalmente si misura la polarizzabilità media

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Tr } \boldsymbol{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) = \frac{2}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle|^2}{\Delta_{n0}}$$

Il calcolo effettivo può essere svolto valutando i Δ_{n0} in CI e sostituendo agli autovettori $|n\rangle$ le loro espansioni in termini delle funzioni di base. Chiaramente il conto che si deve eseguire è molto complicato.

Un modo sbrigativo per svolgerlo è quello di scegliere un valore Δ in modo da approssimare le differenze in energia, in tal modo

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &\approx \frac{2}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle|^2}{\Delta} = \frac{2}{3\Delta} \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle - |\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle|^2 \right) = \\ &= \frac{2}{3\Delta} \left(\langle 0 | |\boldsymbol{\mu}|^2 | 0 \rangle - |\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle|^2 \right) = \frac{2}{3} \frac{\langle |\boldsymbol{\mu}|^2 \rangle - |\langle \boldsymbol{\mu} \rangle|^2}{\Delta} = \frac{2}{3} \frac{(\delta\boldsymbol{\mu})^2}{\Delta} \end{aligned}$$

perciò la polarizzabilità viene a dipendere dalla varianza del momento di dipolo elettrico.

Per un idrogenoide, $\delta\boldsymbol{\mu} = \delta R$, raggio quadratico medio. Per un atomo qualsiasi, preso R_a raggio medio, R_a^2 valor medio di r_i^2 ,

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{3\Delta} N R_a^2.$$

Maggiore è il raggio medio, minore è il controllo che il nucleo ha sugli elettroni, perciò maggiore è la possibilità per un campo di distorcere la distribuzione di carica, dunque, maggiore è la polarizzabilità.

Una quantità che si misura sperimentalmente è la **forza di oscillatore**

$$f_{n0} = \frac{2}{3} (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0) |\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle|^2$$

la quale è proporzionale all'assorbanza del picco spettroscopico. In termini delle forze di oscillatore

$$\bar{\alpha} = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{n0}}{\Delta_{n0}^2}.$$

Nel caso si possa sostituire $\Delta = \Delta_{n0}^2$, abbiamo

$$\bar{\alpha} \approx \frac{1}{\Delta^2} \sum_{n \neq 0} f_{n0} = \frac{1}{\Delta^2} \sum_n f_{n0}.$$

Tuttavia, vale la regola di somma di **Thomas-Reiche-Kuhn**

$$\sum_n f_{n0} = N$$

sicché

$$\bar{\alpha} \approx \frac{N}{\Delta^2}.$$

**Dimostrazione
della Thomas-
Reiche-Kuhn**

Dimostriamo la regola di somma detta

$$\begin{aligned} \sum_n f_{n0} &= \sum_n \frac{2}{3} (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0) |\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle|^2 = \frac{1}{3} \sum_n \langle 0 | \boldsymbol{\mu} (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0) | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle + \\ &+ \frac{1}{3} \sum_n \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\mu} (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{3} \sum_n \{ \langle 0 | [\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}] | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle - \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | n \rangle \langle n | [\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}] | 0 \rangle \} = \\ &= \frac{1}{3} \{ \langle 0 | [\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}] \cdot \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle - \langle 0 | \boldsymbol{\mu} \cdot [\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}] | 0 \rangle \} = \frac{1}{3} \langle 0 | [[\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}], \boldsymbol{\mu}] | 0 \rangle \end{aligned}$$

Ora,

$$\begin{aligned} [\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}] &= [\boldsymbol{\mu}, T] = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_k^2] = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N [\mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k^2] = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N [\mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k] \cdot \mathbf{p}_k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \cdot [\mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k] = -i \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \end{aligned}$$

perciò

$$[[\boldsymbol{\mu}, \mathfrak{H}], \boldsymbol{\mu}] = -i \sum_{k=1}^N [\mathbf{p}_k, \boldsymbol{\mu}] = i \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_j] = i \sum_{k=1}^N [\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k] = 3N$$

Infine,

$$\sum_n f_{n0} = N.$$

Indice di rifrazione

Per un bulk di materia si procede a una descrizione statistica. Per molecole apolari, cioè che non abbiano un momento di dipolo proprio, abbiamo che la permittività relativa risulta

$$\varepsilon_r = \frac{1 + 2\alpha\mathcal{N}/3\varepsilon_0}{1 - \alpha\mathcal{N}/3\varepsilon_0}$$

dove \mathcal{N} è il numero di molecole per unità di volume.

L'indice di rifrazione del mezzo vale

$$n = \varepsilon_r^{1/2} \approx 1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha\mathcal{N}}{3\varepsilon_0} = 1 + \frac{\alpha\mathcal{N}}{2\varepsilon_0}.$$

Nel caso di molecole polari con momento di dipolo permanente μ_0 ,

$$\varepsilon_r = \frac{1 + 2(\alpha + \mu_0^2/3kT)\mathcal{N}/3\varepsilon_0}{1 - (\alpha + \mu_0^2/3kT)\mathcal{N}/3\varepsilon_0}$$

VI.1.3 Proprietà elettriche dinamiche

Vogliamo adesso vedere la risposta di una molecola a un campo oscillante per derivarne le proprietà dinamiche. A questo scopo, ci occorre una teoria perturbativa dipendente dal tempo che svilupperemo brevemente nei prossimi paragrafi

PT dipendente dal tempo

Supponiamo di sottoporre il nostro sistema a un campo elettrico oscillante

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos(\omega t)$$

di modo che il perturbatore vale adesso, approssimativamente,

$$V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) = -\mu_z E \cos(\omega t).$$

L'equazione di Schrodinger dipendente dal tempo è

$$\mathfrak{H}(t) \psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t).$$

Poniamo poi

$$\mathfrak{H}_0 \varphi_n = E_n \varphi_n$$

con $\{\varphi_n\}$ base ortonormale. Definiamo

$$\phi_n \equiv \varphi_n e^{-itE_n}.$$

Sviluppiamo su ϕ_n il vettore ψ ,

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) e^{-itE_n} \varphi_n$$

e andiamo a sostituire nell'equazione di Schrödinger

$$(\mathfrak{H}_0 + V(t)) \sum_n a_n(t) e^{-itE_n} \varphi_n = i \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-itE_n} \varphi_n + \sum_n a_n(t) E_n e^{-itE_n} \varphi_n$$

da cui

$$\begin{aligned} \sum_n a_n(t) E_n e^{-itE_n} \varphi_n + \sum_n a_n(t) e^{-itE_n} V(t) \varphi_n &= i \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-itE_n} \varphi_n + \sum_n a_n(t) E_n e^{-itE_n} \varphi_n \\ \sum_n a_n(t) e^{-itE_n} V(t) \varphi_n &= i \sum_n \dot{a}_n(t) e^{-itE_n} \varphi_n \end{aligned}$$

Moltiplicando scalarmente per φ_k ,

$$\sum_n \{ a_n(t) e^{-itE_n} \langle \varphi_k | V(t) | \varphi_n \rangle - i \dot{a}_k(t) e^{-itE_k} \delta_{nk} \} = 0,$$

dunque,

$$\begin{aligned} \dot{a}_k(t) &= -i \sum_n a_n(t) e^{-it(E_n - E_k)} \langle \varphi_k | V(t) | \varphi_n \rangle = \\ &= -i \sum_n a_n(t) e^{-it\omega_{nk}} V_{kn} \end{aligned}$$

dove

$$\begin{aligned} \omega_{nk} &\equiv E_n - E_k \\ V_{kn} &\equiv \langle \varphi_k | V(t) | \varphi_n \rangle \end{aligned}$$

Primo ordine Integrando,

$$a_k(t) - a_k(0) = -i \sum_n \int_0^t dt' a_n(t') e^{-it'\omega_{nk}} V_{kn}$$

Come dato iniziale abbiamo

$$\begin{aligned} a_0(0) &= 1, \\ a_n(0) &= 0, \quad n \neq 0 \end{aligned}$$

Per risolvere il nostro problema, procediamo al solito iterativamente. Al primo ordine, ponendo a secondo membro $a_i(t) = a_i(0)$,

$$\begin{aligned} a_0(t) &= 1 \\ a_k(t) &= -i \int_0^t dt' e^{it'\omega_{k0}} V_{k0} \end{aligned}$$

Momento di dipolo Abbiamo

$$\psi(t) = e^{-itE_0} \varphi_0 + \sum_{n \neq 0} a_n(t) e^{-itE_n} \varphi_n$$

di modo che

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle(t) &= \langle \varphi_0 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} a_n(t) e^{-it\omega_{n0}} \langle \varphi_0 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_n \rangle + \sum_{n \neq 0} a_n^*(t) e^{it\omega_{n0}} \langle \varphi_n | \boldsymbol{\mu} | \varphi_0 \rangle = \\ &= \langle \boldsymbol{\mu} \rangle_0 + \sum_{n \neq 0} a_n(t) e^{-it\omega_{n0}} \langle \varphi_0 | \boldsymbol{\mu} | \varphi_n \rangle + \sum_{n \neq 0} a_n^*(t) e^{it\omega_{n0}} \langle \varphi_n | \boldsymbol{\mu} | \varphi_0 \rangle. \end{aligned}$$

dove ci siamo limitati al **primo ordine** in E , visto che in $a_n^* a_m$ compaiono termini in E^2 .

Accensione adiabatica

Consideriamo una accensione adiabatica del campo, perciò

$$E_z(t) = E \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \cos \omega t$$

e andiamo a studiare il sistema per $t \gg \tau$.

Troviamo

$$\begin{aligned} a_k(t) &= iE \langle k | \mu_z | 0 \rangle \int_0^t dt' e^{it'\omega_{k0}} \frac{e^{it'\omega} + e^{-it'\omega}}{2} \left(1 - e^{-t'/\tau} \right) = \\ &= iE \langle k | \mu_z | 0 \rangle \int_0^t dt' \frac{e^{it'(\omega - \omega_{0k})} + e^{-it'(\omega + \omega_{0k})}}{2} \left(1 - e^{-t'/\tau} \right) = \end{aligned}$$

$$= \frac{iE}{2} \langle k | \mu_z | 0 \rangle \int_0^t dt' F(\omega, \omega_{0k}; t') - e^{-t'/\tau} F(\omega, \omega_{0k}; t')$$

avendo definito

$$F(\omega, \omega_{0k}; t') = e^{it'(\omega - \omega_{0k})} + e^{-it'(\omega + \omega_{0k})}$$

Integrando e prendendo $t \gg \tau$ abbiamo

$$a_k(t) = \frac{E}{2} \langle k | \mu_z | 0 \rangle \left[\frac{e^{i(\omega - \omega_{0k})t}}{\omega - \omega_{0k}} - \frac{e^{-i(\omega + \omega_{0k})t}}{\omega + \omega_{0k}} \right].$$

**Polarizzabilità
dinamica**

Sostituendo nell'espressione per il momento di dipolo dipendente dal tempo

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle(t) &= \langle \mu_z \rangle_0 + \sum_{n \neq 0} a_n(t) e^{it\omega_{0n}} \langle 0 | \mu_z | n \rangle + \sum_{n \neq 0} a_n^*(t) e^{-it\omega_{0n}} \langle n | \mu_z | 0 \rangle = \\ &= \langle \mu_z \rangle_0 + \frac{E}{2} \sum_{n \neq 0} e^{it\omega_{0n}} \langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle \left[\frac{e^{i(\omega - \omega_{0n})t}}{\omega - \omega_{0n}} - \frac{e^{-i(\omega + \omega_{0n})t}}{\omega + \omega_{0n}} \right] + \text{c.c.} = \\ &= \langle \mu_z \rangle_0 + \frac{E}{2} \sum_{n \neq 0} \langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle \left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega - \omega_{0n}} - \frac{e^{-i\omega t}}{\omega + \omega_{0n}} \right] + \text{c.c.} = \\ &= \langle \mu_z \rangle_0 + E \cos(\omega t) \sum_{n \neq 0} \langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle \left[\frac{1}{\omega - \omega_{0n}} - \frac{1}{\omega + \omega_{0n}} \right] = \\ &= \langle \mu_z \rangle_0 + 2E \cos(\omega t) \sum_{n \neq 0} |\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2 \frac{\omega_{0n}}{\omega^2 - \omega_{0n}^2} \end{aligned}$$

In questo modo otteniamo la cosiddetta **polarizzabilità dinamica**

$$\alpha_{zz}(\omega) = 2 \sum_{n \neq 0} |\langle 0 | \mu_z | n \rangle|^2 \frac{\omega_{0n}}{\omega^2 - \omega_{0n}^2}$$

Notiamo che la polarizzabilità tende a zero, per $\omega \rightarrow +\infty$ coerentemente col fatto che un campo troppo rapido non può essere seguito dagli elettroni.

L'espressione per α_{zz} non è in realtà corretta perché presente poli in corrispondenza delle frequenze ω_{0n} . Questo perché in quelle zone la teoria perturbativa non è valida.

VI.2 Proprietà magnetiche delle molecole

Abbiamo visto come un campo elettrico su una molecola ne distorce la distribuzione di carica generando un momento di dipolo (aggiuntivo) μ .

L'azione di un campo magnetico su una molecola è più complessa. Esso genera nella molecola delle correnti indotte, le quali danno luogo a un nuovo campo che tende ad aumentare o diminuire il campo esterno. Lo studio del campo locale dato dalle molecole si effettua in termini di **suscettività magnetica** e di **costante di schermo**.

VI.2.1 La suscettività magnetica

**Hamiltoniana
del sistema
in campo
magnetico**

Cominciamo con il considerare una molecola immersa in un campo magnetico uniforme. La descrizione del campo magnetico \mathbf{B} può essere fatta tramite il potenziale vettore \mathbf{A} , di modo che $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. La libertà di gauge ci consente di porre $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. In queste condizioni, abbiamo

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}.$$

La hamiltoniana \mathfrak{H} del sistema si ottiene dalla hamiltoniana in assenza di campo magnetico, \mathfrak{H}_0 , sostituendo a ciascun \mathbf{p}_i l'operatore

$$\mathbf{p}_i + \frac{1}{c} \mathbf{A}_i.$$

In questo modo abbiamo

$$\begin{aligned}\mathfrak{H} &= \frac{1}{2} \sum_j \left[\left(\mathbf{p}_j + \frac{1}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{\mathbf{R}_{\alpha j}} \right] + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \left[\mathbf{p}_j^2 + \frac{1}{c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j) + \frac{2}{c} \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{\mathbf{R}_{\alpha j}} \right] + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \\ &= \mathfrak{H}_0 + \sum_j \frac{1}{2c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j) + \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)\end{aligned}$$

dove si è usato il fatto che

$$\sum_{k=1}^3 [A_k(\mathbf{r}_j), p_{jk}] = i \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_k} A_k(\mathbf{r}_j) = i \nabla \cdot \mathbf{A} = 0.$$

Abbiamo

$$\begin{aligned}\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \\ \mathbf{A}^2(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4} |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2\end{aligned}$$

di modo che

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \frac{1}{2c} \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{8c^2} \sum_{j=1}^N |\mathbf{B} \times \mathbf{r}_j|^2$$

Scegliamo per comodità l'asse z orientato come il campo magnetico, cioè sia $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$, allora

$$\begin{aligned}\mathbf{B} \times \mathbf{r} &= B\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{r} = B(x\hat{\mathbf{y}} - y\hat{\mathbf{x}}) \\ |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2 &= B^2(x^2 + y^2)\end{aligned}$$

sicché

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \sum_{j=1}^N \frac{B}{2c} L_{zj} + \sum_{j=1}^N \frac{B^2}{8c^2} (x_j^2 + y_j^2) \equiv \mathfrak{H}_0 + B\mathfrak{H}^{(1,0)} + B^2\mathfrak{H}^{(2,0)}.$$

**Suscettività
magnetica**

Per il fondamentale abbiamo

$$\mathcal{E}(B) = \mathcal{E}(0) + B\mathcal{E}'(0) + \frac{B^2}{2}\mathcal{E}''(0) + \dots$$

da un'espansione perturbativa

$$\mathcal{E}(B) = \mathcal{E}(0) + B\mathcal{E}^{(1)} + B^2\mathcal{E}^{(2)} + \dots$$

dove $\mathcal{E}^{(n)}$ è la correzione all'ordine n in B dell'energia. Definisci la **suscettività magnetica** come

$$\chi_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial B_i \partial B_j} \right)_{\mathbf{B}=0}$$

abbiamo

$$\chi_{zz} = -2\mathcal{E}^{(2)}.$$

Dalla PT abbiamo

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^{(2)} &= \langle \psi_0 | \mathfrak{H}^{(2,0)} | \psi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathfrak{H}^{(1,0)} | n \rangle \langle n | \mathfrak{H}^{(1,0)} | 0 \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} = \\ &= \frac{1}{8c^2} \sum_i \langle \psi_0 | x_i^2 + y_i^2 | \psi_0 \rangle + \frac{1}{4c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}\end{aligned}$$

dove L_z è la componente z del momento angolare totale degli elettroni.

Infine,

$$\chi_{zz} = -\frac{1}{4c^2} \sum_i \langle \psi_0 | x_i^2 + y_i^2 | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0}$$

La polarizzabilità media risulta

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} \text{Tr } \chi = -\frac{1}{6c^2} \sum_i \langle \psi_0 | \mathbf{r}_i^2 | \psi_0 \rangle + \frac{1}{6c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mathbf{L} | n \rangle|^2}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0}$$

I singoli addendi non sono gauge invarianti (perché dipendono dall'origine del riferimento), ma l'insieme dei due deve essere gauge-invariante se si usano tutte le funzioni d'onda e gli autovalori esatti.

Paramagnetismo e diamagnetismo

Si nota che $\bar{\chi}$ è dato da due addendi, il primo negativo, responsabile del **diamagnetismo**, e il secondo, positivo, responsabile del **paramagnetismo**.

Se $\bar{\chi} < 0$, il sistema è diamagnetico (prevale il primo addendo) e produce un campo magnetico locale opposto al campo esterno. Viceversa, il sistema è paramagnetico e il campo totale è più grande del campo esterno.

In un atomo isolato (il fondamentale ha momento angolare nullo) il secondo addendo è nullo, perciò un atomo isolato è diamagnetico. Poiché un sistema a guscio chiuso ha fondamentale con momento angolare nullo, nell'approssimazione HF, sono paramagnetiche solo le molecole con elettroni spaiati.

VI.2.2 Costante di schermo

Costante di schermo

La costante di schermo fornisce una misura del campo magnetico \mathbf{B}_{loc} in prossimità di un nucleo di una molecola sottoposta a un campo esterno uniforme \mathbf{B} . \mathbf{B}_{loc} è diverso da \mathbf{B} a causa dell'intorno molecolare. Ragionevolmente (e ovviamente all'ordine più basso) \mathbf{B}_{loc} dipenderà linearmente da \mathbf{B} , perciò si definisce **costante di schermo** (di shielding) σ tale che

$$\mathbf{B}_{\text{loc}} = (1 - \sigma) \mathbf{B}.$$

In questa sezione vogliamo determinare σ .

Un nucleo dotato di uno spin \mathbf{I} ha un momento di dipolo

$$\mathbf{m} = \gamma_N \mathbf{I}$$

dove γ_N è il momento di dipolo nucleare ed è pari a $g_N \mu_N$ dove μ_N è il magnetone nucleare e g_N è il fattore giromagnetico.

L'interazione di un campo esterno \mathbf{B} con un momento di dipolo \mathbf{m} è descritta dal termine hamiltoniano

$$\mathcal{H}^{(0)} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$$

che produce uno shift nell'energia pari a

$$\Delta \mathcal{E} = \gamma_N |\mathbf{B}|.$$

La misura di $\Delta \mathcal{E}$ si effettua in NMR (risonanza magnetica nucleare) in cui si misura la frequenza di assorbimento, $\hbar \omega = \Delta \mathcal{E}$. Nuclei eguali, ma in molecole diverse assorbono a frequenze diverse a causa del diverso intorno molecolare che si riflette in \mathbf{B}_{loc} diversi (si noti che nella formula per $\Delta \mathcal{E}$ si deve inserire il campo sul nucleo, perciò \mathbf{B}_{loc}).

Per quanto detto, appare ragionevole (noi non lo dimostreremo) che

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{m}, \mathbf{B})}{\partial m_i \partial B_j} \right)_{\substack{\mathbf{m}=0 \\ \mathbf{B}=0}}.$$

Hamiltoniana in presenza di campo magnetico

Stavolta $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\text{ext}} + \mathbf{A}_{\text{nuc}}$ dove \mathbf{A}_{ext} è quello di prima e \mathbf{A}_{nuc} è il potenziale vettore (in gauge di Coulomb) di un campo di dipolo magnetico,

$$\mathbf{A}_{\text{nuc}} = \frac{\mathbf{m}_c \times \mathbf{r}_c}{r_c^3}$$

dove c identifica il nucleo con spin non nullo e \mathbf{r}_c è la posizione rispetto al nucleo stesso.

La hamiltoniana del sistema diviene, scelto B lungo z come nella sottosezione precedente

(includendo B nelle definizioni di $\mathfrak{H}^{(1,0)}$ etc.)

$$\begin{aligned}\mathfrak{H} &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}^{(1,0)} + \mathfrak{H}^{(2,0)} + \frac{1}{2c^2} \sum_i \mathbf{A}_{\text{nuc}}^2(\mathbf{r}_{c,i}) + \frac{1}{c} \sum_i \mathbf{A}_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_{c,i}) \cdot \mathbf{p}_i + \\ &\quad + \frac{1}{c^2} \sum_i \mathbf{A}_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_{c,i}) \cdot \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \\ &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}^{(1,0)} + \mathfrak{H}^{(2,0)} + \mathfrak{H}^{(0,2)} + \mathfrak{H}^{(0,1)} + \mathfrak{H}^{(1,1)}\end{aligned}$$

Calcolo della
costante di
shielding

Abbiamo

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{m}_c \times \mathbf{r}_c}{r_c^3} &= \frac{1}{r_c^3} \{(m_{cy}z_{ci} - m_{cz}y_{ci}) \hat{\mathbf{x}} + (m_{cz}x_{ci} - m_{cx}z_{ci}) \hat{\mathbf{y}} + (m_{cx}y_{ci} - m_{cy}x_{ci}) \hat{\mathbf{z}}\} \\ \mathfrak{H}^{(1,1)} &= \frac{1}{2c^2} \sum_i \frac{\mathbf{m}_c \times \mathbf{r}_{ci}}{r_{ci}^3} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{r}_i = \frac{1}{2c^2} B \sum_i \{-y_i (m_{cy}z_{ci} - m_{cz}y_{ci}) + x_i (m_{cz}x_{ci} - m_{cx}z_{ci})\} \\ \mathfrak{H}^{(0,1)} &= \frac{1}{c} \sum_i \frac{1}{r_{ic}^3} \{(m_{cy}z_{ci} - m_{cz}y_{ci}) p_{ix} + (m_{cz}x_{ci} - m_{cx}z_{ci}) p_{iy} + (m_{cx}y_{ci} - m_{cy}x_{ci}) p_{iz}\}\end{aligned}$$

Per calcolare la costante di schermo ci occorre il primo ordine in $\mathfrak{H}^{(1,1)}$ e il termine in croce nel secondo ordine di $\mathfrak{H}^{(1,0)} + \mathfrak{H}^{(0,1)}$ (gli altri non possono essere presi che al primo ordine e non contribuiscono una volta derivati). Dunque,

$$\begin{aligned}\sigma_{zz} &= \langle 0 | \mathfrak{H}^{(1,1)} | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathfrak{H}^{(1,0)} | n \rangle \langle n | \mathfrak{H}^{(0,1)} | 0 \rangle + \text{c.c.}}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} \\ &= \frac{1}{2c^2} \left\langle 0 \left| \sum_i \frac{x_i x_{ci} + y_i y_{ci}}{r_{ic}^3} \right| 0 \right\rangle - \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \sum_i L_{zi} | n \rangle \langle n | \sum_i L_{zi}^c / r_{ic}^3 | 0 \rangle + \text{c.c.}}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}\end{aligned}$$

abbiamo ancora la somma di due termini di segno opposto. Posta l'origine delle coordinate sul nucleo con momento magnetico,

$$\sigma_{zz} = \frac{1}{2c^2} \left\langle 0 \left| \sum_i \frac{x_i^2 + y_i^2}{r_i^3} \right| 0 \right\rangle - \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \sum_i L_{zi} | n \rangle \langle n | \sum_i L_{zi} / r_i | 0 \rangle + \text{c.c.}}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}$$

Per sistemi diamagnetici

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}^d = \frac{1}{3c^2} \left\langle 0 \left| \sum_i \frac{1}{r_i} \right| 0 \right\rangle.$$

VI.2.3 Esempi

Gauge
invarianza

Riportiamo alcuni esempi numerici. Lo * indica dove è stata posta l'origine del riferimento. Si noti che su $\bar{\chi}$ la gauge invarianza è abbastanza ben verificata,

	$\bar{\chi}^d$	$\bar{\chi}^p$	$\bar{\chi}$
Li*H	-20.47	12.83	-7.64
LiH*	-23.81	15.85	-7.96
F*H	-10.98	0.58	-10.40
FH*	-32.08	21.18	-10.90
B*H	-18.02	36.77	18.75
BH*	-37.78	56.30	18.52

Costante
di schermo

La costante di schermo in ppm (10^{-6}) per la molecola F_2 vale -276 se calcolata con origine su un nucleo e $\sigma = -200$ se calcolata con origine nel CM. Il valore misurato è -210 .

Bibliografia

- [1] Szabo, A., Ostlund, N. (1982), *Modern Quantum Chemistry*, Mac Millan Publishing Co.;
- [2] Atkins, P. W. (1983), *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press;
- [3] Ditchfield, R., in Physical Chemistry, Series One, Volume 2, *Molecular Structure and Properties*;
- [4] Thirring, W. (1983), *A course in Mathematical Physics 3: Quantum Mechanics of Atoms and Molecules*, Springer-Verlag;
- [5] Picasso, L. E. (2001), *Lezioni di meccanica quantistica*, ETS Pisa;
- [6] Maggi, A. (2002), *Metodi matematici delle teorie quantistiche*, Appunti.